



INSTITUTO FEDERAL
Piauí



**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO PIAUÍ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

FERNANDA DA LUZ BARBOSA

**PRODUÇÃO DE ZEÓLITA LTA DERIVADA DE CINZAS DE BAGAÇO DE CANA-
DE-AÇÚCAR**

**TERESINA-PI
2024**

FERNANDA DA LUZ BARBOSA

**PRODUÇÃO DE ZEÓLITA LTA DERIVADA DE CINZAS DE BAGAÇO DE CANA-
DE-AÇÚCAR**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Instituto Federal do Piauí, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Materiais Cerâmicos

Orientador: Prof^a. Dra. Valdeci Bosco dos Santos

Coorientador: Prof. Dr. Gilvan Moreira da Paz

**TERESINA-PI
2024**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD

Barbosa, Fernanda da Luz

B238p Produção de zeólita LTA derivada de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar /
Fernanda da Luz Barbosa. - 2024.
110 f.: il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Instituto Federal de
Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, Campus Teresina Central, 2024.

Orientadora : Profa Dra. Valdeci Bosco dos Santos.

1. Cinza de cana-de-açúcar. 2. Síntese hidrotérmica. 3. Zeólita. I. Título.

CDD - 620.1

Elaborado por Maria Rosismar Farias CRB 3/631

FERNANDA DA LUZ BARBOSA

PRODUÇÃO DE ZEÓLITA LTA DERIVADA DE CINZAS DE BAGAÇO DE CANA DE
AÇÚCAR

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Materiais do Instituto Federal do Piauí,
como parte integrante dos requisitos para a
obtenção do título de Mestre em Engenharia
de Materiais.

Aprovada em: 15/07/2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof^ª. Dra. Valdeci Bosco dos Santos (Orientadora)
Universidade Federal do Piauí (UFPI)

Prof^ª. Dra. Aluska do Nascimento Simões Braga
Universidade Federal de Campina Grande (UFCG)

Prof. Dr. José Milton Elias de Matos
Universidade Federal do Piauí (UFPI)

Dedico esse trabalho aos meus pais, Maria e José, e aos amigos e demais familiares que contribuíram com apoio.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela força a mim concedida nos momentos que mais pensei em desistir dos meus objetivos, pela coragem de seguir em meio aos obstáculos postos ao longo do caminho, e pela alegria de tentar recomeçar sempre.

Agradeço pelas pessoas fundamentais que se fizeram presentes, com carinho, atenção, apoio e companheirismo, sobretudo Idlla Holanda, amiga e companheira de estudo, de quem me orgulho e admiro pela mulher extraordinária que és, e de Kessy Arielly, por todo apoio, atenção, cuidado e ajuda nos momentos finais dessa trilha acadêmica.

Agradeço a orientadora Valdeci Bosco dos Santos, pelo direcionamento do tema, sugestões e correções da escrita, e principalmente por toda a paciência que teve que dispor pelos meus atrasos no cumprimento dos prazos.

Agradeço ao coorientador Gilvan Moreira da Paz, pelas conversas, sugestões e direcionamentos fundamentais para conclusão da pesquisa.

Agradeço ao Prof.º Dr. José Milton Elias de Matos da UFPI por ter disponibilizado por diversas vezes acesso a dispositivo laboratorial aplicável ao trabalho.

Agradeço aos Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe pela disponibilidade da infraestrutura do Condomínio de Laboratórios Multiusuários via projeto(s) de número [055P012026], pelo uso de algumas técnicas de caracterizações, tendo sido viabilizados pela Profª. Dra. Cristiane Xavier Resende.

Agradeço à Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado do Piauí – FAPEPI – pelo apoio financeiro concedido através da bolsa de pesquisa, que foi essencial para a realização deste trabalho, no qual me permitiu a dedicação exclusiva para desenvolvimento do projeto e para a compra de materiais pertinentes para uso no laboratório.

Agradeço ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Instituto Federal do Piauí, por todo o conhecimento repassado ao longo das disciplinas.

Agradeço ao técnico André por toda ajuda nas caracterizações, assim como a aluna Liduína por suas contribuições para realização dos ensaios técnicos.

Agradeço também aos responsáveis pelo laboratório de química do Instituto Federal do Piauí, onde fiz grande parte dos ensaios, ao aluno Léo e ao professor Galber.

“Antes de me organizar, tenho que me desorganizar internamente. Para experimentar o primeiro e passageiro estado primário de liberdade. Da liberdade de errar, cair e levantar-me.”

Clarice Lispector

RESUMO

O setor sucroalcooleiro brasileiro apresenta importância significativa para economia nacional, ao passo que o Brasil é considerado um dos maiores produtores mundiais de cana-de-açúcar. Contudo, o beneficiamento dessa biomassa nas indústrias acarreta impactos ambientais devido a grande quantidade de resíduos gerados. Dessa forma, é imprescindível o desenvolvimento de pesquisas que visam contribuir para a destinação adequada desses resíduos. Por tanto, esse trabalho visa agregar valor as cinzas de bagaço de cana-de-açúcar por meio da sua utilização para a síntese de zeólita LTA. Os resíduos da cana-de-açúcar, bem como o material de síntese, foram caracterizados físico-quimicamente por fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), análise térmica (TG e DTG) e textura (BET). Após caracterizações do material precursor de silicatos, verificou-se que o mais adequado para a síntese de zeólita LTA seria a cinza pesada (CP), por possuir: maior porcentagem de SiO_2 (69,34%), menor concentração de impurezas (5,37 à 6,51%), e maior estabilidade térmica (perda de massa de 9,17%). Posteriormente, a cinza pesada passou por um tratamento ácido antes do processo de síntese, no qual as análises se mostraram relevantes, promovendo a redução das impurezas, maior intensidade dos picos de sílica e acréscimo na área superficial específica. Os resultados das amostras obtidas após a síntese mostraram eficácia do processo hidrotermal, tendo sido utilizadas cinco proporções da mistura reacional (cinza/ $\text{Al}(\text{OH})_3$), apresentando os seguintes resultados: razões de Si/Al entre 1,56 à 1,78; formação da zeólita LTA, juntamente com outras fases de zeólita SOD e aluminossilicato; perdas de massa de 5 à 9,5%; área superficial específica de 4,638, 4,775 e 4,307 m^2/g , com volume dos poros de 0,023, 0,026 e 0,028 cm^3/g (sínteses 1, 3 e 5). Assim, as cinzas provenientes da combustão do bagaço de cana-de-açúcar se mostraram promissoras para utilização na síntese de zeólitas.

Palavras-chave: Cinza de cana-de-açúcar; Síntese hidrotérmica; Zeólita.

ABSTRACT

The Brazilian sugar and alcohol sector is of significant importance to the national economy, while Brazil is considered one of the world's largest producers of sugar cane. However, the processing of this biomass in industries causes environmental impacts due to the large amount of waste generated. Therefore, it is essential to develop research that aims to contribute to the appropriate disposal of this waste. Therefore, this work aims to add value to sugarcane bagasse ash through its use for the synthesis of LTA zeolite. The sugarcane residues, as well as the synthetic material, were characterized physicochemically by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), thermal analysis (TG and DTG) and texture (BET) . After characterizing the silicate precursor material, it was found that the most suitable for the synthesis of LTA zeolite would be heavy ash (CP), as it has: a higher percentage of SiO₂ (69.34%), a lower concentration of impurities (5.37 to 6.51%), and greater thermal stability (mass loss of 9.17%). Subsequently, the heavy ash underwent an acid treatment before the synthesis process, in which the analyzes proved to be relevant, promoting the reduction of impurities, greater intensity of silica peaks and an increase in specific surface area. The results of the samples obtained after the synthesis showed the effectiveness of the hydrothermal process, using five proportions of the reaction mixture (ash/Al(OH)₃), presenting the following results: Si/Al ratios between 1.56 and 1.78 ; formation of LTA zeolite, together with other SOD zeolite and aluminosilicate phases; mass losses of 5 to 9.5%; specific surface area of 4.638, 4.775 and 4.307 m²/g, with pore volumes of 0.023, 0.026 and 0.028 cm³/g (syntheses 1, 3 and 5). Thus, the ash from the combustion of sugarcane bagasse showed promise for use in the synthesis of zeolites.

Keywords: Sugarcane ash; Hydrothermal synthesis; Zeolite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Distribuição percentual da produção de cana-de-açúcar por região brasileira.....	17
Figura 2 – Estrutura física da biomassa da cana-de-açúcar.....	19
Figura 3 – Componentes químicos da cana-de-açúcar.....	19
Figura 4 – Fluxograma do processamento da cana para produção de açúcar e álcool.....	21
Figura 5 – Processo de queima do bagaço de cana-de-açúcar.....	22
Figura 6 – Esquema representativo da estrutura geral das zeólitas, onde X representa o cátion de compensação.....	25
Figura 7 – Unidade de construção secundárias (SBU's) das zeólitas, com frequência de ocorrência entre parênteses.....	26
Figura 8 – Síntese hidrotérmica de zeólitas.....	32
Figura 9 – Evolução da ordem da fase amorfa primária (a) através da fase amorfa secundária (b) para o produto cristalino (c).....	34
Figura 10 – Formação da unidade estrutural da zeólita A.....	41
Figura 11 – Mecanismo de formação da zeólita LTA.....	42
Figura 12 – Bagaço de cana-de-açúcar.....	45
Figura 13 – Cinza pesada.....	46
Figura 14 – Cinza volante.....	46
Figura 15 – Processo de limpeza do BCA por decantação: a) deposição em recipiente, b) imersão em água, agitação e repouso e c) peneiramento, lavagem e deposição em recipiente.....	47
Figura 16 – BCA: a) limpo e seco; b) triturado.....	47
Figura 17 – Fluxograma das etapas de preparo do bagaço de cana-de-açúcar.....	48
Figura 18 – Processo de limpeza da CV: a) deposição em recipiente, b) imersão em água, agitação e repouso e c) peneiramento, lavagem e deposição em recipiente.....	48
Figura 19 – Preparo da CV para moagem: a) cinza, b) esferas para moagem, c) recipiente de moagem.....	49
Figura 20 – Fluxograma das etapas de preparo da cinza volante.....	50
Figura 21 – Fluxograma das etapas de preparo da cinza pesada.....	50
Figura 22 – Tratamento ácido da cinza: a) aquecimento e agitação, b) filtração à vácuo.....	52
Figura 23 – Cinza tratada com ácido: a) antes da calcinação b) após a calcinação.....	53
Figura 24 – Cinza com NaOH: a) antes da fusão alcalina (mistura da cinza com NaOH) e b) após a fusão alcalina.....	53

Figura 25 – Etapas da síntese da zeólita LTA.....	55
Figura 26 – Difratoograma do bagaço de cana-de-açúcar (BCA).....	60
Figura 27 – Difratoograma da cinza volante (CV).....	61
Figura 28 – Difratoograma da cinza pesada (CP).....	62
Figura 29 – Curva de TG e DTG do bagaço de cana-de-açúcar.....	63
Figura 30 – Curva de TG e DTG da cinza volante.....	64
Figura 31 – Curva de TG e DTG da cinza pesada.....	64
Figura 32 – Características físicas das amostras antes e após tratamento térmico: a) cinza volante, b) cinza pesada, c) cinza volante recalcinada, d) cinza pesada recalcinada.....	67
Figura 33 – Difratoograma da cinza volante (CV) após calcinação.....	69
Figura 34 – Comparação do difratograma da cinza volante (CV) antes e após calcinação.....	69
Figura 35 – Difratoograma da cinza pesada após calcinação (CP).....	70
Figura 36 – Difratoograma da cinza pesada após tratamento ácido (CP).....	73
Figura 37 – Difratoograma da cinza pesada tratada com ácido e recalcinada (CP).....	74
Figura 38 – Difratoograma da amostra após fusão alcalina.....	75
Figura 39 – Variação dos percentuais de impurezas em função da razão cinza/ $\text{Al}(\text{OH})_3$	78
Figura 40 – Variação dos percentuais de óxidos em função da razão cinza/ $\text{Al}(\text{OH})_3$: a) SiO_2 , b) Al_2O_3 e c) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	79
Figura 41 – Síntese com razão cinza/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ igual a 1/1.....	80
Figura 42 – Síntese com razão cinza/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ igual a 1/1,5.....	81
Figura 43 – Síntese com razão cinza/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ igual a 1/2.....	81
Figura 44 – Síntese com razão cinza/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ igual a 1/2,5.....	82
Figura 45 – Síntese com razão cinza/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ igual a 1/3.....	82
Figura 46 – Curva de TG e DTG da síntese 1 (cinza/ $\text{Al}(\text{OH})_3 = 1$).....	85
Figura 47 – Curva de TG e DTG da síntese 2 (cinza/ $\text{Al}(\text{OH})_3 = 0,67$).....	85
Figura 48 – Curva de TG e DTG da síntese 3 (cinza/ $\text{Al}(\text{OH})_3 = 0,5$).....	86
Figura 49 – Curva de TG e DTG da síntese 4 (cinza/ $\text{Al}(\text{OH})_3 = 0,4$).....	86
Figura 50 – Curva de TG e DTG da síntese 5 (cinza/ $\text{Al}(\text{OH})_3 = 0,33$).....	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Destinação dos resíduos da indústria sucroalcooleira.....	23
Tabela 2 –	Classificação das zeólitas segundo o tamanho dos poros.....	27
Tabela 3 –	Características das zeólitas.....	29
Tabela 4 –	Quantitativo dos componentes da mistura reacional de cada síntese.....	54
Tabela 5 –	Análise química dos compostos presentes no BCA (bagaço de cana-de-açúcar), CV (cinza volante) e CP (cinza pesada) (em % massa).....	57
Tabela 6 –	Razão Molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e teor de impurezas dos subprodutos derivados da cana de açúcar, determinados por FRX.....	60
Tabela 7 –	Análise química dos compostos presentes nas cinzas volante e pesada após calcinação (em % massa).	66
Tabela 8 –	Área superficial específica e volume dos poros das cinzas.	70
Tabela 9 –	Análise química dos compostos presentes nas cinzas volante e pesada após tratamento ácido (em % massa).....	72
Tabela 10 –	Área superficial específica e volume dos poros da cinza tratada com ácido.....	76
Tabela 11 –	Análise química dos compostos presentes nas zeólitas após tratamento ácido (em % massa).	77
Tabela 12 –	Área superficial específica e volume dos poros das amostras de síntese.....	89

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
1.1	Justificativa.....	15
1.2	Objetivos.....	16
1.2.1	Objetivo geral.....	16
1.2.2	Objetivos específicos.....	16
2	CANA-DE-AÇÚCAR.....	17
2.1	Produção de cana-de-açúcar e seus derivados.....	17
2.2	Origem e composição química da biomassa da cana-de-açúcar.....	18
2.3	Processamento da cana-de-açúcar.....	20
2.3.1	Bagaço de cana-de-açúcar.....	21
3	ZEÓLITA.....	24
3.1	Definição e origem.....	24
3.2	Estrutura.....	25
3.3	Classificação.....	27
3.4	Propriedades e características.....	28
3.5	Aplicações.....	29
3.5.1	Troca iônica.....	29
3.5.2	Adsorção.....	30
3.5.3	Catálise heterogênea.....	30
3.5.4	Demais aplicações.....	31
3.6	Síntese.....	32
3.6.1	Principais fatores que influenciam a síntese de zeólitas.....	34
3.6.1.1	<i>Fontes de silício e alumínio.....</i>	<i>34</i>
3.6.1.2	<i>Razão entre Si e Al.....</i>	<i>35</i>
3.6.1.3	<i>Alcalinidade.....</i>	<i>35</i>
3.6.1.4	<i>Solvente.....</i>	<i>35</i>
3.6.1.5	<i>Tempo e temperatura de cristalização.....</i>	<i>36</i>
3.6.1.6	<i>Envelhecimento.....</i>	<i>36</i>
3.6.1.7	<i>Agitação da mistura reacional.....</i>	<i>37</i>
3.6.1.8	<i>Agente mineralizante.....</i>	<i>37</i>
3.6.1.9	<i>Cátions inorgânicos.....</i>	<i>37</i>
3.6.1.10	<i>Sementes.....</i>	<i>38</i>
3.6.2	Síntese de zeólita a partir de resíduos industriais.....	38
3.6.2.1	<i>Etapas de pré-tratamento e métodos de síntese de zeólitas.....</i>	<i>38</i>

3.6.3	Zeólita LTA.....	40
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
4.1	Resíduos de cana de açúcar.....	45
4.2	Preparo dos resíduos de cana-de-açúcar.....	46
4.2.1	Bagaço de cana-de-açúcar (BCA).....	46
4.2.2	Cinza volante (CV).....	48
4.2.3	Cinza pesada (CP).....	50
4.3	Síntese da zeólita LTA.....	51
4.3.1	4.3.1 Matérias primas.....	51
4.3.2	Preparação da zeólita LTA.....	51
4.3.2.1	<i>Pré-tratamento da cinza.....</i>	<i>51</i>
4.3.3	Síntese hidrotérmica.....	53
4.4	Técnicas de caracterização.....	55
4.4.1	Fluorescência de raios X (FRX).....	55
4.4.2	Difração de raios X (DRX).....	55
4.4.3	Análise termogravimétrica (TG/DTG).....	55
4.4.4	Método de BET e BJH.....	56
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
5.1	Caracterizações dos resíduos sólidos do processamento da cana-de-açúcar.....	57
5.1.1	Composição química.....	57
5.1.2	Composição das fases cristalinas.....	60
5.1.3	Análise térmica.....	62
5.2	Caracterizações das cinzas após calcinação.....	65
5.2.1	Composição química.....	65
5.2.2	Composição das fases cristalinas.....	68
5.2.3	Propriedades texturais.....	70
5.3	Caracterizações das cinzas após tratamento ácido.....	71
5.3.1	Composição química.....	71
5.3.2	Composição das fases cristalinas.....	73
5.3.2.1	<i>Processo de fusão alcalina da cinza.....</i>	<i>75</i>
5.3.3	Propriedades texturais.....	76
5.4	Caracterizações das zeólitas sintetizadas.....	77
5.4.1	Composição química.....	77
5.4.2	Composição das fases cristalinas.....	80
5.4.3	Análise térmica.....	85
5.4.4	Propriedades texturais.....	89

6	CONCLUSÕES.....	91
7	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	93
	REFERÊNCIAS.....	94

1 INTRODUÇÃO

Diante dos problemas ambientais causados pela queima de combustíveis fósseis, utilizados principalmente para a geração de energia e no setor de transportes, a busca por fontes alternativas na matriz energética tem ganhado notoriedade. Nesse contexto, o Brasil possui elevado potencial revolucionário devido a abundância de recursos naturais, como a biomassa vegetal, oriundas do excedente produtivo do agronegócio (BORGES, *et al*, 2017; FIGUEIREDO, 2020). Assim, sabe-se que dentre as fontes renováveis existentes, a cana-de-açúcar é considerada uma das grandes alternativas para o setor de biocombustíveis, sobretudo pela expressiva produtividade da agroindústria sucroalcooleira nacional (CONAB, 2021).

Segundo o Boletim da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2023), estima-se que a produção de cana-de-açúcar, na safra de 2023/2024, seja de 677,6 milhões de toneladas, sendo destinada tanto para produção de etanol e açúcar, como para geração de energia elétrica. Contudo, durante o beneficiamento desse produto agrícola, há a formação de grande quantidade de bagaço, correspondendo a cerca de 26% da cana processada. Além disso, a queima da biomassa também gera o equivalente de 1 à 4% de outro resíduo sólido, as cinzas de cana de açúcar (SCALIANTE *et al.*, 2020). Logo, para a safra de 2023/2024 estima-se que serão produzidas aproximadamente 176,17 milhões de toneladas de bagaço e 16,94 milhões de toneladas de cinza.

Desse modo, embora o setor sucroalcooleiro apresente importância significativa para a economia brasileira, ele é responsável por impactos ambientais causados pela produção de grandes quantidades de resíduos. Estimasse que 90% de todo o bagaço gerado no país é queimado em caldeiras para geração de energia, entretanto, o acúmulo do excedente em estoque causa transtornos quanto a necessidade de grande espaço para armazenamento e custos com transporte (ASSAD, 2017; FIGUEIREDO, 2020). Analogamente, as cinzas provenientes do processo de combustão da biomassa são utilizadas como fertilizantes para o solo ou descartadas em aterros e lixões, e devido à falta de avaliação quanto a sua toxicidade, podem contaminar o meio ambiente (SCALIANTE *et al.*, 2020).

Com isso, inúmeras pesquisas têm sido desenvolvidas, cujo objetivo é contribuir com a destinação e reutilização adequada desses resíduos. Dentre elas, pode-se citar a utilização como material com atividade pozolânica para adição em pavimentações, substituição parcial em matrizes cimentícias e produção de adsorventes de baixo custo (SANTOS, 2020; SILVA, MORAES, MACHADO, 2020; BONASSA, 2017). Além disso, há também a possibilidade de síntese para beneficiamento de novos produtos, como zeólitas (SCALIANTE *et al.*, 2020).

Dentre pesquisas relevantes, podem ser citadas as de Moisés *et al.* (2013, 2022), Jangkorn, Youngme, Praipipat (2022), Oliveira, Cunha, Ruotolo (2019), Amoni *et al.* (2022) que fizeram uso de cinzas volantes e cinzas de bagaço de cana-de-açúcar para síntese de zeólita LTA, cujas aplicações posteriores foram para verificação de atividade antimicrobiana, remoção de metais pesados de solução aquosa e redução de viscosidade de cimento asfáltico.

Dentro desse contexto, este trabalho tem por finalidade a avaliação das características químicas das cinzas provenientes do bagaço de cana de açúcar de uma indústria sucroalcooleira localizada no estado do Piauí, e posterior aplicação para a síntese de zeólita LTA.

1.1 Justificativa

O bagaço de cana-de-açúcar é considerado o maior resíduo da agroindústria nacional, tornando-se imprescindível o conhecimento acerca dos possíveis riscos com o seu manejo. Por exemplo, sabe-se que a sua disposição inadequada no ambiente propicia a fermentação e ação de decompositores, podendo ocasionar o desenvolvimento da bagaçose, uma pneumonia da hipersensibilidade caracterizada por inflamações dos brônquios e alvéolos, que atinge os trabalhadores. Assim, é preciso não só haver um controle rigoroso e planejado no seu armazenamento, como também o desenvolvimento de alternativas viáveis para aplicações que agreguem valor a esse material (PEREIRA *et al.*, 2019; SILVA, GARCIA, SILVA, 2010).

Inicialmente, a síntese de novos produtos a partir dessa matéria-prima, mostra-se bastante promissora. Inúmeras pesquisas estão sendo desenvolvidas utilizando a cinza do bagaço de cana-de-açúcar como fonte de silício na produção de materiais cerâmicos, como por exemplo os porosos. Dentre eles, as zeólitas têm se destacado não só pela grande área específica que apresentam, como principalmente por serem consideradas como um dos materiais porosos mais utilizados na indústria em processos de absorção de gases, catalizador de reações e como peneira molecular (MARTINS *et al.*, 2017). Com isso, especificadamente a zeólita LTA é considerada uma das mais importantes zeólitas sintéticas utilizadas no setor industrial, não só pelo tamanho dos poros e cavidades serem maiores do que os outros tipos sintéticos, como também pela elevada capacidade de troca iônica que lhes permitem serem utilizadas como suporte de fertilizantes, medicamentos e rejeitos radioativos, além do seu potencial promissor como suporte para fotocatalisadores para o tratamento de efluentes (MACHADO, 2016; NÓBREGA, 2015; SILVA, 2019).

Assim, a pesquisa propõe contribuições em três vertentes: científica, aperfeiçoando o

conhecimento acerca das técnicas de síntese de novos produtos provenientes de resíduos industriais; econômica, pela possibilidade de redução de custos com armazenamento e transporte de materiais pelas usinas sucroalcooleiras; sustentável, reduzindo os impactos ambientais ocasionados pelo descarte inadequado de produtos.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Sintetizar zeólita LTA utilizando a cinza do bagaço de cana-de-açúcar como precursora de silicatos.

1.2.2 Objetivos específicos

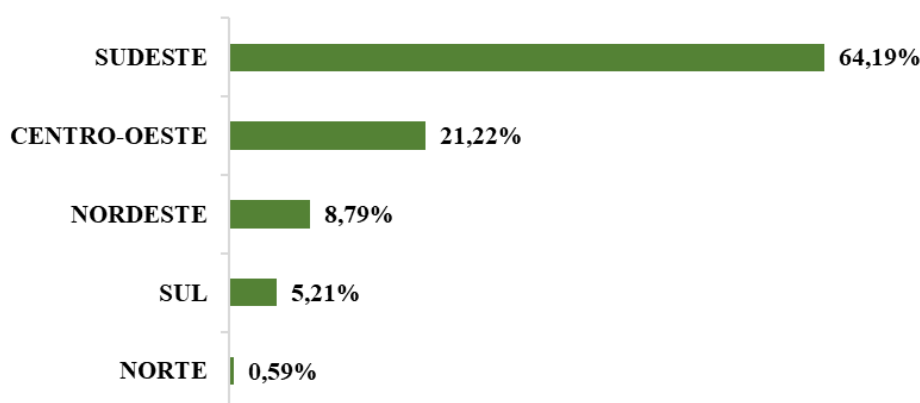
- Coletar o bagaço de cana-de-açúcar e as cinzas na indústria;
- Caracterizar físico-quimicamente as cinzas do bagaço de cana-de-açúcar por fluorescência de raios X, difração de raios X, análise térmica e textural.
- Definir os parâmetros de síntese, reagentes químicos utilizados e quantificação da mistura reacional;
- Realizar a síntese de zeólita A à partir da cinza do bagaço da cana;
- Caracterizar físico-quimicamente o material cerâmico sintetizado por fluorescência de raios X, difração de raios X e análise térmica e textural;

2 CANA-DE-AÇÚCAR

2.1 Produção de cana-de-açúcar e seus derivados

Introduzida no período colonial, a cana-de-açúcar se transformou em uma das principais culturas da economia brasileira. Logo, o Brasil é o maior produtor mundial dessa cultura (SÃO PAULO, 2023), e para safra de 2023/24 foi estimada uma produção de 677,6 milhões de toneladas, cerca de 10,9% a mais do que foi produzido na safra de 2022/2023 (CONAB, 2023). As regiões que mais se destacam em termos de área cultivada e produção são a Sudeste e Centro-Oeste. A Figura 1 apresenta o percentual dessa produção brasileira.

Figura 1 – Distribuição percentual da produção de cana-de-açúcar por região brasileira.



Fonte: CONAB (2023), elaboração da autora (2023).

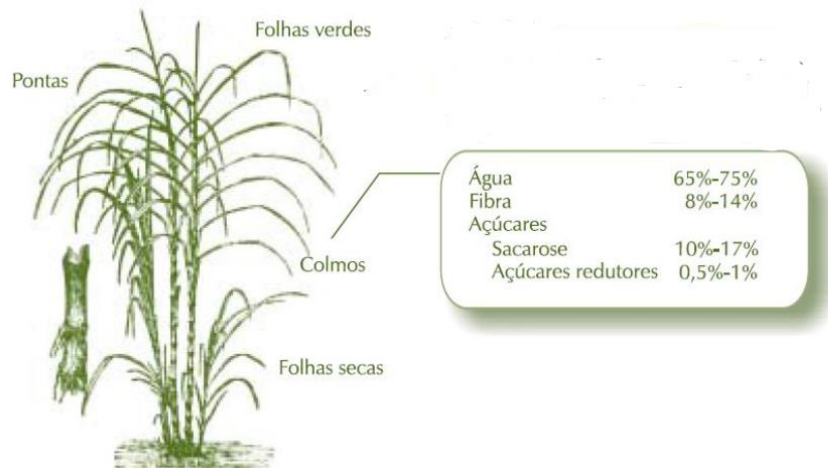
Há uma grande diversidade de produtos que são fabricados a partir da cana-de-açúcar e dos resíduos líquidos e sólidos oriundas do seu processamento. Destacam-se, sobretudo, o açúcar e etanol, para os quais estão estimados uma produção de 46,88 milhões de toneladas e 34,05 bilhões de litros de etanol na safra 2023/24 (CONAB, 2023). Logo, além de ser o maior produtor de plantio da cana, o Brasil também se destaca como o maior produtor e exportador mundial de açúcar, e o segundo maior produtor mundial de etanol. Em relação ao açúcar, de acordo com dados do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos – USDA (2022), o Brasil (safra 2022/23) foi responsável por 20% da produção e 42% do comércio global do produto. Quanto a produção de etanol, nosso país contribuiu com 30,4% do volume global em 2020 (VIDAL, 2021), e de acordo com a OECD/FAO (2021), foi o único país do mundo em que o uso de biocombustíveis superou 10% da demanda de energia para transportes.

Sob outra perspectiva, segundo dados do Balanço Energético Nacional (BEN) para o ano de 2021, a biomassa da cana foi considerada a principal fonte de energia renovável do país, cuja publicação da Empresa de Pesquisa Energética (EPE) mostrou que sua representatividade correspondia a 19,1% da oferta interna de energia ou 39,5% de toda energia renovável utilizada no Brasil (UNICA, 2022). Assim, as unidades de produção têm visado aumentar sua eficiência na cogeração de energia elétrica por meio da combustão do bagaço da cana, auxiliando tanto no aumento da oferta interna como externa, reduzindo os custos e contribuindo para ampliar a sustentabilidade do setor (CONAB, 2021).

2.2 Origem e composição química da biomassa da cana-de-açúcar

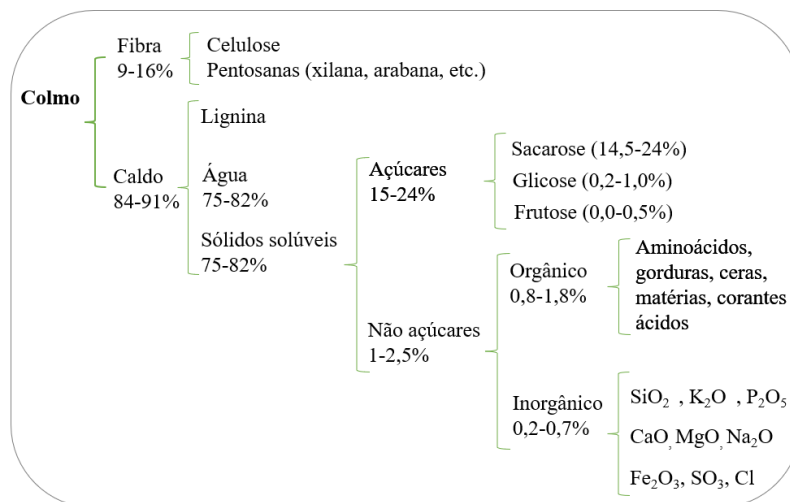
A cana de açúcar é originária das regiões tropicais da Ásia, especialmente da Índia. É uma planta semiperene, mundialmente conhecida por sua alta produtividade e como matéria-prima de alta qualidade para produção de açúcar, além de apresentar um sistema agroindustrial bem estabelecido (VANDENBERGHE *et al.*, 2022; NEGRÃO, DRIEMEIER, 2022). Pertence à família das gramíneas (*Poaceae*) e foi criada há cerca de um século a partir da combinação de espécies poliplóides de *Saccharum*: *S. officinarum*, *S. sinense*, *S. barberi*, *S. edule*, *S. spontaneum* e *S. robustum*. (MARTINS, 2004; ZOIA, 2013; BRAIBANTE, 2013).

A composição química dessa planta varia em função das condições climáticas, das propriedades químicas, físicas e microbiológicas do solo, do tipo de cultivo, da variedade e do estágio de maturação. Sua composição mássica média é composta por: 65-75% de água, 11-18% de açúcares e 8-14% de fibras (CAUNETO, 2013). Essa gramínea possui metabolismo de carboidratos C4 com ciclo de vida perene, podendo se desenvolver em ciclos de três até dez anos dependendo da manutenção do canavial. Além disso, a planta apresenta parte aérea, a qual é formada por colmos, pontas, folhas e, outra parte subterrânea constituída de raízes fasciculadas, na qual cerca de 85% se encontram nos primeiros 0,50 metros de profundidade (VANDENBERGHE *et al.*, 2022). A Figura 2 ilustra a estrutura dessa biomassa.

Figura 2 – Estrutura física da biomassa da cana-de-açúcar.

Fonte: NOGUEIRA *et al.* (2008).

A cana-de-açúcar é representada principalmente pelo colmo, que é constituído de fibra e caldo absoluto. A fibra é definida como o conjunto de substâncias insolúveis em água, constituída de celulose, hemicelulose e lignina. Já o caldo absoluto é uma solução impura e diluída de sacarose, formado por água e sólidos solúveis. Esses sólidos solúveis, por sua vez, são agrupados em açúcares e não-açúcares (orgânicos e inorgânicos). Os açúcares são compostos pela sacarose, glicose e frutose, e os não-açúcares orgânicos constituídos de substâncias nitrogenadas, gorduras, ceras, ácidos e pigmentos. Por último, os não-açúcares inorgânicos, representados pelas cinzas, têm como componentes principais: sílica, potássio, fósforo, cálcio, sódio, magnésio, ferro, cloro, alumínio, enxofre e outros (MARTINS, 2004). A Figura 3 ilustra essa estrutura química.

Figura 3 – Componentes químicos da cana-de-açúcar.

Fonte: LOPES (2009). Adaptado.

2.3 Processamento da cana-de-açúcar

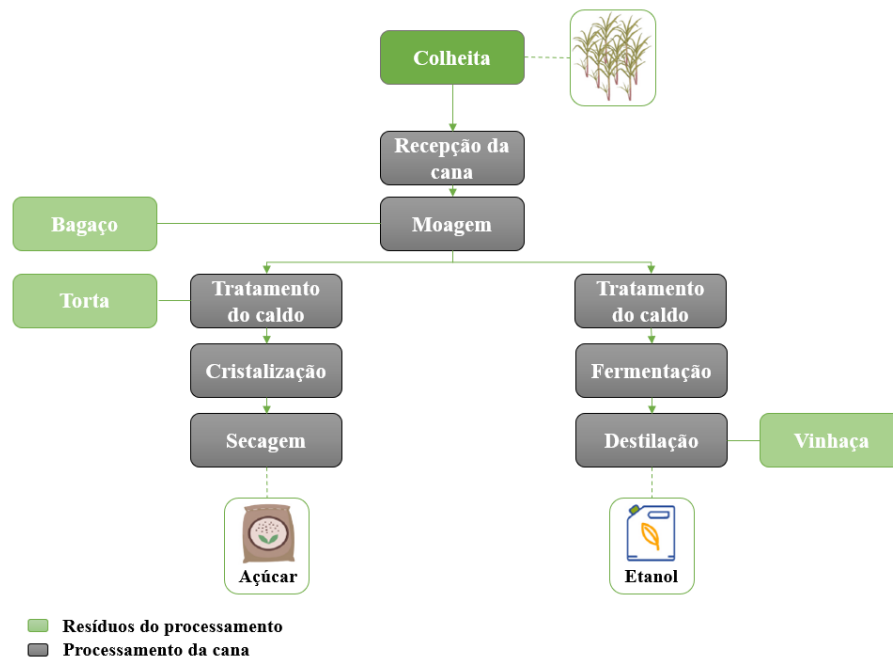
Durante o processamento da cana, há tanto a geração de produtos quanto resíduos oriundos de cada etapa da cadeia produtiva. Acerca dos produtos comercializados, o açúcar e etanol tem maior destaque, uma vez que classifica as empresas desse setor em duas categorias: indústria de extração, referindo-se a usina de produção de açúcar, por esse produto já ser produzido pela natureza através da cana; indústria de transformação, para a usina de produção de álcool, onde a geração desse produto pertence ao processo de fermentação biológica alcoólica (ROSA, MARTINS, 2013).

A respeito dos resíduos, a sua disposição e descarte inadequado no meio ambiente podem contaminar o solo, as águas superficiais e subterrâneas, e os seres humanos. A seguir, são listados os principais resíduos com a descrição de suas origens.

- Torta de filtro: resíduo composto da mistura de bagaço moído e lodo da decantação, sendo proveniente do processo de clarificação do açúcar (NUNES, FINZER, 2020);
- Vinhaça: também conhecido como vinhoto ou restilo, é o líquido derivado da destilação do vinho, que é resultante da fermentação do caldo da cana de açúcar ou melaço (ELIA NETO, 2012);
- Bagaço: é resultante da extração do caldo da cana-de-açúcar. É considerado um subproduto devido a sua utilização como fonte de energia na queima da caldeira, gerando vapor que impulsiona os geradores e resulta na geração de eletricidade (CAVALCANTI *et al.*, 2019; ELIA NETO, 2012).

Na Figura 4, é apresentado um fluxograma simplificado das etapas do processamento da cana-de-açúcar.

Figura 4 – Fluxograma do processamento da cana para produção de açúcar e álcool.



Fonte: Autoria própria (2022).

2.3.1 Bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana-de-açúcar apresenta-se como o mais significativo resíduo sólido gerado na agroindústria, em virtude da quantidade produzida (entre 250 e 260 kg / t de cana). Esse material, resultante do processamento da cana-de-açúcar, é obtido na saída da última moenda, após a extração do caldo. Por se tratar de um produto muito volumoso, sua estocagem, por vezes, acarreta problemas. Esse fato está embasado não só na necessidade de grandes áreas para armazenamento, como também por causa da sua simples deposição ao ar livre que favorece a fermentação, o apodrecimento e a perda de parte de seu valor como combustível (CAUNETO, 2013).

Essa biomassa fibrosa é rica em polissacarídeos (açúcares complexos), como a celulose e a hemicelulose, compostos comumente encontrados nas paredes celulares das células vegetais. Também está contida nessa massa orgânica, a lignina (biomassa lignocelulósica). Esses três materiais, juntos, compõem mais de 75% da biomassa vegetal e conferem resistência mecânica à planta. O restante dos materiais é considerado substâncias não-extrativas, pois compõem as cinzas que restam quando a planta é queimada. Esses compostos são inorgânicos, conhecidos como sais ou minerais, como potássio, sílica, manganês, sódio, cálcio, entre outros. A composição das substâncias não-extrativas depende

das condições de solo, de clima e meio ambiente (SOARES, 2012).

Estimasse que 60 a 90% do bagaço é usado como combustível pelas usinas, para geração de vapor d'água utilizado na produção de açúcar e álcool, e em processo de cogeração de energia, tanto para o consumo da própria indústria, como para a venda do excedente para as concessionárias de energia elétrica. Por sua vez, esse processo de combustão da biomassa gera dois subprodutos, conhecidos como cinza pesada e cinza volante, correspondendo, juntamente, a 2,5% em peso do total de bagaço gerado (ALVARENGA, QUEIROZ, 2009; BARROSO, 2011; FERNANDES FILHO, 2012; ARANTES, 2014).

Parte da cinza gerada, conhecida como cinza pesada, é depositada em um cinzeiro abaixo da grelha da caldeira, sendo semelhante a uma areia fina. Por outro lado, a cinza volante, ou leve, é oriunda da suspensão pelos gases da combustão, passando por um processo de limpeza de gases, antes de ser dispersa na atmosfera pela chaminé, com o objetivo de reduzir a emissão de particulados. Essa última possui granulometria mais fina, semelhante a um pó (CASTRO, MARTINS, 2016; RUDNICK, LOPES, MARTINS, 2019). A Figura 5 resume o processo de geração dos resíduos do bagaço.

Figura 5 – Processo de queima do bagaço de cana-de-açúcar.



Fonte: RUDNICK, LOPES, MARTINS (2019). Adaptado.

Independente do seu processo de produção, as cinzas são compostas por uma grande quantidade de sílica, podendo representar até 98% da massa desse resíduo, além de pequenas proporções de alumina, hematita e outros óxidos (SILVA, ARAÚJO, MELO NETO, 2019). O grande percentual de silício pode estar relacionado tanto a absorção do solo pelas raízes na forma de ácido monossílico, como da areia proveniente da lavoura. Assim, a presença de óxidos de silício nas amostras de cinza de bagaço de cana-de-açúcar pode se dar de forma amorfa ou cristalina (CARVALHO MATOS, *et al.*, 2021).

Posteriormente, parte dessas cinzas, retorna para o solo dos canaviais, sendo utilizada como adubo, apesar de ser um componente pobre em nutrientes e de difícil deterioração. Além disso, algumas delas podem possuir em sua composição metais pesados, podendo contaminar o solo e os lençóis freáticos, trazendo graves problemas sociais e ambientais (FRÍAS, VILLAR, SAVASTANO, 2011; SALES, LIMA, 2010). Por isso, há a necessidade não só de diminuir o descarte dessas cinzas, mas também de haver uma destinação adequada, por meio de depósitos em aterros sanitários ou reutilização para outras finalidades. Seja bagaço ou cinzas de cana de açúcar, além do seu reuso se fazer necessário, pode promover a geração de novos produtos, agregando valor a essas matérias-primas. Uma das alternativas para o reuso destes resíduos é como material zeolítico, por exemplo. A Tabela 1 exemplifica algumas das várias aplicações para as quais os resíduos (bagaço e cinza) gerados na indústria sucroalcooleira podem ser usados.

Tabela 1 – Destinação dos resíduos da indústria sucroalcooleira.

Resíduo	Destino	Referência
Bagaço	Produção de painéis aglomerados	(SOARES <i>et al.</i> , 2017)
	Tratamento de efluentes, para adsorção de corante	(JORGE, TAVARES, SANTOS, 2015)
	Produção de etanol de segunda geração	(MARTINS <i>et al.</i> , 2014)
Cinza	Aplicação em misturas de concreto seco	(FEITOSA <i>et al.</i> , 2022)
	Produção de tijolos ecológicos	(DUARTE <i>et al.</i> , 2022)
	Substituição parcial ao cimento para produção de placas cimentícias sustentáveis	(MORAES FILHO, 2019)
	Síntese de zeólita	(FIGUEIREDO, 2020)

Fonte: Autoria própria (2022).

3 ZEÓLITA

3.1 Definição e origem

Zeólitas são uma classe de minerais descoberta em 1756 pelo mineralogista sueco Freiherr Axel Frederick Cronstedt, o qual observou que um mineral natural (hoje conhecido como estilbita), ao ser aquecido, liberava grande quantidade de vapor de água. Todavia, quando este esfriava, voltava a se hidratar, podendo ser submetido a sucessivos ciclos de hidratação-desidratação. Por apresentar essa característica, seu descobridor resolveu nomear esse material de zeólita, designação derivada das palavras gregas *Zeo* (ferver) e *Lithos* (pedra). Apesar da amostra original de Cronstedt ser amplamente relatada como estilbita, os pesquisadores Colella e Gualtieri concluíram, posteriormente, que a zeólita do mineralogista sueco era predominantemente esterilita misturada com pequenas quantidades de estilbita (ANDRADES, 2018; VICENTE, 2015; GOMES, 2017).

No início do século XX, as zeólitas tiveram seu primeiro uso registrado em escala comercial. Robert Gans, em 1905, utilizou esse mineral para remover a dureza da água. Posteriormente, em 1925, Weigel e Steinhof demonstraram o primeiro efeito de peneira molecular, mostrando que após a remoção da água dos poros, os cristais da zeólita chabazita desidratados poderiam separar seletivamente as moléculas de gás, conforme a sua dimensão molecular. Já a partir da década de 1950, as zeólitas começaram a serem aplicadas como catalizadores em inúmeras reações químicas, e consequentemente, nas décadas seguintes, pesquisas acerca das suas propriedades aumentaram em grandes proporções. Logo, desde a sua descoberta (século XVIII) até os dias atuais, já foram catalogados cerca de 67 zeólitas naturais e mais de 200 zeólitas sintéticas (VICENTE, 2015; IZA, 2022).

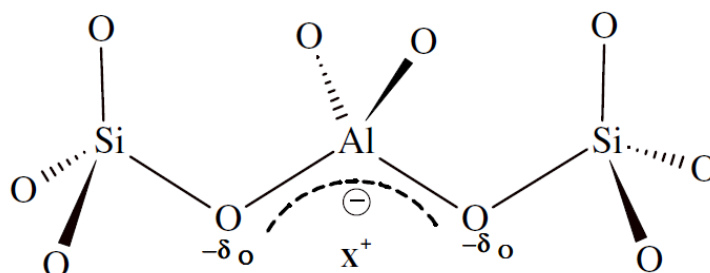
Como primeira definição, as zeólitas foram chamadas de aluminossilicatos cristalinos com estrutura cristalina e aberta. Contudo, essa definição foi expandida para incluir uma vasta classe de materiais que são estruturalmente semelhantes, mas que contemplem em sua composição outros elementos além do Si e Al. No *Atlas of zeolite framework types*, publicado em nome da *Structure Commission of the International Zeolite Association*, diz-se que qualquer estrutura de rede tridimensional composta de átomos tetraedricamente coordenados, unidos entre si por átomos de oxigênio, e com uma densidade estrutural menor que 21 átomos coordenados tetraedricamente (átomos-T) por $1000 \text{ \AA}^3$, podem ser considerados como sendo materiais semelhantes às zeólitas. Diante disso, silicatos puros, aluminofosfatos, silicaluminafosfatos, aluminofosfatos contendo metais, entre outros, são considerados zeólitas

(PETKOWICZ, 2009; BAERLOCHER, McCUSKER, OLSON, 2007). Nessa pesquisa, será abordada apenas zeólitas do tipo aluminossilicatos.

3.2 Estrutura-

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados de metais alcalinos ou alcalino terrosos, pertencentes as famílias dos tectossilicatos. Estruturalmente, são compostas por tetraedros TO_4 ($T = Si, Al$) conectados entre si através do compartilhamento de átomos de oxigênio. Os átomos de silício e alumínio ocupam o centro dos tetraedros, e os de oxigênio os vértices. Como o alumínio apresenta valência (3^+) menor que a do silício (4^+), a estrutura apresenta uma carga negativa para cada átomo de alumínio. Consequentemente, para preservar a neutralidade eletrônica da estrutura, faz-se necessária a presença de cátions extra-estruturais (orgânicos ou inorgânicos), que são chamados de cátions de compensação (normalmente Na^+ , K^+ e Ca^+). Com isso, para cada átomo de Al substituído, será criada uma carga negativa neutralizada por uma carga positiva, fornecida por um cátion de compensação (VICENTE, 2015; SILVA, 2019). Na Figura 6, está representada a estrutura geral das zeólitas de aluminossilicatos.

Figura 6 – Esquema representativo da estrutura geral das zeólitas, onde X representa o cátion de compensação.



Fonte: PETKOWICZ (2009).

As malhas elementares são compostas por subunidades denominadas de células unitárias. Essa célula é um parâmetro que define o número de átomos que formam o ordenamento espacial básico, se repetindo em toda a rede cristalina e representando uma forma geométrica determinada. Desse modo, a composição química de uma zeólita pode ser representada pela fórmula geral da célula unitária (VICENTE, 2015; GOMES, 2017):

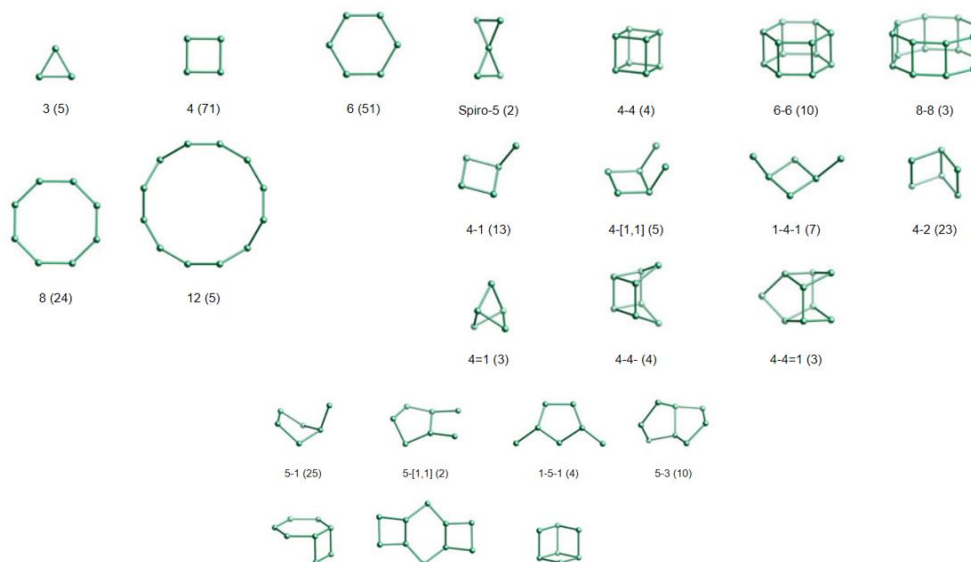
$$M_{x/n}[(AlO_2)_x (SiO_2)_y]wH_2O$$

Onde: M representa o cátion de compensação; n é a valência do cátion M; w o número

de moléculas de água; x e y valores inteiros tal que $y/x > 1$ e representam, respectivamente, os números de Al e Si por célula unitária; y/x está relacionado a razão atômica do Si/Al (que pode variar de 1 até infinito), um parâmetro de extrema importância para descrever as propriedades das zeólitas.

A arquitetura da rede das zeólitas é formada por unidades de construção primárias (tetraedros simples de TO_4), que ao se unirem formam as unidades de construção secundárias (SBU's – *Secondary Building Units*). As SBU's consistem de estruturas de n-anéis, podendo conter até 16 tetraedros, onde cada vértice representa o centro de um tetraedro. Uma célula unitária sempre contém um número inteiro de SBU's. Além disso, as SBU's se organizam para formar uma série de canais interconectados, e a conexão entre anéis de diferentes dimensões podem levar a formação de estruturas tridimensionais diversificadas. Dessa maneira, é possível estabelecer uma relação estrutural entre as distintas zeólitas em função do número de unidades secundárias de construção que as constituem (ANDRADES, 2018; GOMES, 2017; IZA, 2022). De acordo com a *International Zeolite Association (IZA)*(2022), são conhecidos 23 tipos de SBU's, que podem ser observados na Figura 7.

Figura 7 – Unidade de construção secundárias (SBU's) das zeólitas, com frequência de ocorrência entre parênteses.



Fonte: IZA (2022).

3.3 Classificação

Quanto a sua origem, as zeólitas podem ser naturais ou artificiais. As zeólitas naturais são formadas onde rochas e cinzas vulcânicas reagem com água alcalina, ou em ambientes pós-deposicionais que cristalizaram ao longo de milhares de anos em bacias marinhas pouco profundas. As zeólitas sintéticas são obtidas por processos químicos, apresentando composição química, tamanho dos poros e estrutura da rede cristalina mais uniformes. Enquanto as zeólitas naturais possuem propriedades fixas, as sintéticas podem ser modificadas de acordo com seu campo específico de aplicação. Consequentemente, essas custam significativamente mais do que seus equivalentes naturais (apresentam baixa pureza em sua composição), além de serem mais adequadas para determinados fins comerciais (SILVA, 2019; NOVIELLO, 2021).

Conforme Jha e Singh (2011), é possível classificar as zeólitas com base na razão molar (Si/Al), sendo: zeólitas de baixo teor de sílica ($\text{Si/Al} < 2$); zeólitas de sílica intermediária ($2 < \text{Si/Al} < 5$); zeólitas com alto teor de sílica ($\text{Si/Al} > 5$). Outra forma de classificação leva em consideração o tamanho dos poros que dão acesso ao espaço intercristalino. Segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), elas podem ser classificadas em materiais microporosos, mesoporosos e macroporosos, conforme as dimensões descritas na Tabela 2.

Tabela 2 – Classificação das zeólitas segundo o tamanho dos poros.

Nomenclatura	Diâmetro dos poros (nm)
Microporosos	< 2
Mesoporosos	$> 2 \text{ e } \leq 50$
Macroporosos	> 50

Fonte: McCUSKER, LIEBAU, ENGELHARDT (2001).

Além disso, a comissão da IZA revisa e autoriza as designações de códigos para diferenciar os diferentes tipos de estruturas de zeólitas. Esses códigos são compostos por três letras, geralmente derivados dos nomes dos materiais, não incluindo números e caracteres além de letras maiúsculas romanas. Eles apenas descrevem e definem a rede dos átomos da estrutura tetraedricamente coordenada, e os tipos de estrutura são organizados em ordem alfabética conforme o código a ela atribuída (CARVALHO, 2018; IZA, 2022).

A IZA disponibiliza um banco de dados que fornece informações sobre os tipos de estrutura das zeólitas que foram aprovados pela *Structure Commission of the International Zeolite Association* (IZA-SC), onde incluem descrições e desenhos de cada tipo de estrutura, dados cristalográficos e padrões de difração do pó simulados para materiais representativos. Alguns exemplos dessas nomenclaturas são: LTA (zeólita Linde Tipo A), FAU (zeólita Faujazita), SOD (zeólita Sodalita), GIS (zeólita Gismondine), entre outras.

3.4 Propriedades e características

As zeólitas apresentam diversas características e propriedades de acordo com sua composição química e estrutura. Assim, Vicente (2015) e Figueiredo (2020) relacionaram algumas das principais propriedades das zeólitas, que lhe conferem inúmeras aplicações:

- Estrutura microporosa, formando uma rede de canais e cavidades com dimensões de poros uniformes;
- Capacidade de troca catiônica, devido a mobilidade dos cátions de compensação;
- Estrutura cristalina com estabilidade térmica ao sofrer desidratação e exposição à altas temperaturas;
- Elevada área superficial;
- Alta capacidade de adsorção;
- Disponibilidade de criação de sítios catalíticos, com propriedades ácidas ou básicas, cuja força e a concentração podem variar de acordo com a aplicação;
- Uma complexa rede de canais que lhe confere diferentes tipos de seletividade de forma.

Desse modo, Oliveira (2016) relatou os valores pertencentes a essas propriedades (Tabela 3), de forma que englobam as características intrínsecas da maioria das zeólitas.

Tabela 3 – Características das zeólitas.

Propriedades	Dimensões
Diâmetro dos poros	2 à 12 Å
Diâmetro da cavidade	6 à 12 Å
Superfície interna	Centenas de m ² /g
Capacidade de troca catiônica	650 meq/100 g
Capacidade de adsorção	< 0,35 cm ³ /g
Estabilidade térmica	200 até mais de 1000 °C

Fonte: OLIVEIRA (2016). Adaptado.

3.5 Aplicações

A diversidade de aplicação tecnológica das zeólitas deve-se a composição química e estrutura cristalina dessa vasta família de minerais. Sua importância econômica tem estimulado o crescimento de sua produção em laboratório e em grande variedade, facilitando a utilização para as mais variadas aplicações.

3.5.1 Troca iônica

Uma propriedade intrínseca das zeólitas é a elevada capacidade de troca catiônica. Essa propriedade é uma medida do número de cátions, por unidade de peso, disponíveis para troca por outros cátions (RESENDE, MONTE, PAIVA, 2008). Logo, um dos possíveis campos de aplicação é no tratamento de águas para remoção de metais pesados e resíduos radioativos.

Su *et al.* (2021) exploraram a remoção estática e dinâmica de chumbo (Pb) através da zeólita A preparada a partir de metacaulim. O Pb é um tipo de poluente industrial amplamente existente em águas residuais, e com o estudo foi conseguido uma taxa de remoção estática e dinâmica de 99,99% e 74,5%, respectivamente. Assim, pôde-se demonstrar o excelente desempenho de remoção de Pb por meio da zeólita A sintetizada. Além disso, a troca de íons entre Na e Pb foi o principal mecanismo de remoção.

Por outro lado, Fang *et al.* (2017) analisaram a capacidade de purificação de resíduos radioativos como Sr²⁺, Cs⁺ e Co²⁺ em água, pela zeólita 4A. Assim, concluíram que, sob temperatura ambiente e condição neutra, a zeólita absorveu radionuclídeos com uma taxa de absorção de quase 90%. Em condição alcalina, por sua vez, a porcentagem chegou a se aproximar de 98,7%. Esses resultados foram possíveis porque o principal mecanismo de

remoção de radionuclídeos é a troca iônica, pois os cátions da estrutura da zeólita podem trocar com cátions em soluções aquosas.

3.5.2 Adsorção

As zeólitas são excelentes adsorventes em virtude de características como uniformidade do tamanho dos poros e canais, onde esses são ocupados por cátions e moléculas de água com liberdade de movimento. A adsorção refere-se à transferência física de um soluto, num gás ou num líquido para uma superfície sólida, onde ele fica retido em consequência de interações microscópicas com as partículas constitutivas do sólido (SANTOS *et al.*, 2010).

A primeira aplicação de zeólitas em adsorção foi na década de 50, sendo inicialmente utilizadas na secagem e purificação de gás natural e gases refrigerantes, com aplicação em 1959 para a separação de n-isobutano no processo denominado ISOSIV, cuja comercialização foi para separação de parafinas normais e isoparafinas (GOMES, 2017). Desde então, as zeólitas têm sido utilizadas em diversos processos.

Visando a redução de emissão global de CO₂, o uso de materiais adsorventes tem recebido grande atenção devido a seletividade específica e capacidade de adsorção (IGHALO *et al.*, 2022). Nesse contexto, Madhu *et al.* (2022), realizaram a síntese de três zeólitas SOD, LTA e FAU com adsorção máxima de 1,6, 2,12 e 3,7 mmol/g, respectivamente, viabilizando, assim, as aplicações práticas para captura de CO₂.

3.5.3 Catálise heterogênea

As zeólitas são os catalisadores heterogêneos mais importantes em aplicações industriais, com um número de processos catalisados por elas aumentando continuamente (CEJKA *et al.*, 2020). O mecanismo desse catalisador funcionaria como uma pinça molecular, imobilizando cada molécula de substrato na posição apropriada para romper somente a ligação química necessária para formar o produto esperado com altíssima atividade e seletividade absoluta. Portanto, são catalisadores eficientes porque a aproximação forçada entre moléculas reagentes, sob a influência dos fortes potenciais eletrostáticos existentes no interior dos canais e cavidades, provoca o abaixamento da energia de ativação necessário ao fenômeno da catálise. Assim, após a utilização pioneira em 1962 em processos de

craqueamento de petróleo, várias outras aplicações foram sendo exploradas (LUNA, SCHUCHARDT, 2001).

O biodiesel é considerado uma alternativa promissora aos combustíveis fósseis, e como sua produção passa por processos de catálise, há uma demanda pelo desenvolvimento de catalisadores heterogêneos por possuírem vantagens como reutilização, fácil separação do biodiesel do glicerol e menor necessidade de energia (ALISMAEL *et al.*, 2022). Desse modo, Alismael *et al.* (2022) produziram um catalisador zeolítico do tipo FAU de alta pureza a partir de rocha de xisto e modificado como um catalisador heterogêneo eficiente para produção de biodiesel a partir de óleo de girassol. Com isso, o estudo mostrou que os três precursores de base (NaOH, KOH e Ca(OH)_3) foram carregados com sucesso no suporte zeolítico FAU e funcionaram como excelentes catalisadores para a produção de biodiesel.

3.5.4 Demais aplicações

As zeólitas também vem sendo usadas em setores como o da pecuária e agricultura. Nessas áreas, suas contribuições incluem: condicionadores de solo, atuando na retenção de água, armazenamento de nutrientes e aumento da fertilidade; nutrição animal, reduzindo problemas de doença e aumentando as taxas de crescimento e ganho de peso (RESENDE, MONTE, PAIVA, 2008).

Pavlak (2020) avaliou a utilização de zeólita clinoptilolita como melhorador de desempenho em frangos de corte. Para isso, as rações foram formuladas utilizando milho com a inclusão de 4 concentrações de zeólita clinoptilolita, as quais foram responsáveis por melhoras na porcentagem de nutrientes digestivos.

Quanto à agricultura, Szatanik-kloc *et al.* (2021), Sedaghat, Hazrati, Omrani (2022), Rahimi *et al.* (2021) e Wang *et al.* (2021) constataram que o uso da zeólita é capaz de proporcionar uma melhor eficiência do uso da água nas atividades agrícolas, por meio do aumento da capacidade de retenção da água, e também uma maior área superficial específica do solo, contribuindo para aumentar a sorção de compostos orgânicos. Já Ferretti *et al.* (2018), comprovaram que a utilização desse corretivo inorgânico ampliou o teor de ergosterol do solo ao longo do tempo, sugerindo um acréscimo na presença de fungos na biomassa e indicando, assim, uma possível prática positiva para incrementar o sequestro de C do solo.

3.6 Síntese

As zeólitas são comumente sintetizadas em condições hidrotérmicas, a partir de um sol-gel composto por fontes de alumínio e silício, agente mineralizante (OH^- ou F^-), agente direcionador de estrutura (*template*, para zeólitas com alta razão Si/Al) e um solvente, sob alta temperatura ($>100\text{ }^\circ\text{C}$) e alta pressão ($> 1\text{ bar}$) no interior de um recipiente selado, geralmente feito de polipropileno e autoclave de aço revestida de teflon (ANDRADES, 2018; GOMES, 2017). A Figura 8 mostra os materiais de partida e condições necessárias para a síntese de zeólitas.

Figura 8 – Síntese hidrotérmica de zeólitas.



Fonte: VICENTE (2015). Adaptado.

As principais vantagens dessa técnica são: baixo consumo de energia; a alta reatividade de reagentes; fácil manutenção sobre a solução; menor poluição do ar; formação de fases metaestáveis e fases condensadas únicas; temperaturas mais baixas, o que confere simplicidade e custo baixo a esse método em comparação aos outros (KHALEQUE et al., 2020).

Geralmente, a síntese hidrotérmica de zeólitas pode ser resumida nas seguintes etapas (VICENTE, 2015):

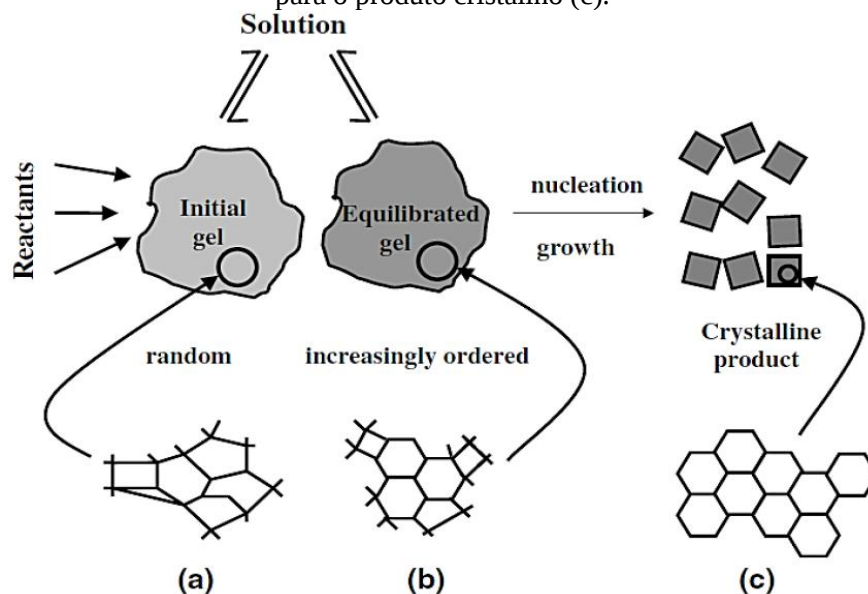
- Precursores amorfos contendo sílica e alumina são misturados juntos com uma fonte de cátions (Na^+ ou K^+ , que tem papel importante para a neutralização da carga da estrutura), normalmente em pH básico elevado;
- A mistura reacional aquosa é aquecida em autoclaves fechadas, com temperaturas superiores a $100\text{ }^\circ\text{C}$;

- Gradualmente, o material amorfo presente na mistura reacional será transformado em zeólitas;
- O sólido obtido é separado, lavado e seco.
- Após um delimitado período de indução, produtos cristalinos das zeólitas podem ser detectados por difração de raios X (DRX);

O mecanismo de formação das zeólitas é bem complexo. Os processos que ocorrem durante a cristalização, os tipos de zeólitas formadas e suas propriedades particulares, dependem de uma variedade de parâmetros. Esses parâmetros podem depender das condições de cristalização (temperatura, agitação, adição de semente) ou da composição (alcalinidade, diluição, razão entre Si e outros elementos que formam tetraedros, concentração do direcionador de estrutura (*template*), concentração iônica, presença de impurezas na cristalização), podendo influenciar na taxa de nucleação e na taxa de crescimento cristalino (PETKOWICZ, 2009).

Além disso, a mistura reacional usada para a síntese de zeólitas sofre alterações devido ao equilíbrio das reações, sendo convertida em um pseudo-estado de equilíbrio, uma fase amorfa secundária. Com o aumento da temperatura, essa fase amorfa é transformada em um produto cristalino (Figura 9). Esse processo ocorre porque, inicialmente, as mudanças na fase amorfa implicam em um aumento na ordenação estrutural, mas sem que se estabeleça o produto cristalino. Com isso, as regiões com ordenação estrutural atingem dimensões críticas, de forma que uma estrutura periódica é capaz de se propagar, ou seja, o crescimento dos cristais pode ser iniciado. Essa propagação é denominada nucleação, e uma vez formado o núcleo (espécie com ordem estrutural suficiente para iniciar a cristalização), os primeiros produtos cristalinos podem ser observados (CUNDY, COX, 2005).

Figura 9 – Evolução da ordem da fase amorfa primária (a) através da fase amorfa secundária (b) para o produto cristalino (c).



Fonte: CUNDY, COX, (2005).

3.6.1 Principais fatores que influenciam a síntese de zeólitas

3.6.1.1 Fontes de silício e alumínio

A escolha das fontes de silício e alumínio é primordial pois esses elementos interferem no tamanho e morfologia das partículas, como também no tipo de fase formada. Precursores com maiores área específica e reatividade no meio reacional, por exemplo, são mais propensos a se dissolver do que os de baixa área específica. Além do mais, os primeiros levam a maior supersaturação e taxa de nucleação em meio básico, enquanto o último favorece a formação de cristais maiores (ANDRADES, 2018).

A natureza da fonte de silício é crucial porque sua dissolução pode favorecer a cristalização de um determinado tipo de zeólita. Assim, as fontes mais comumente empregadas são metassilicato de sódio, sílica coloidal, sílica pirogênica ou alcóxidos de silício (tetraetil ou metil-ortossilicato). Já as fontes de alumínio mais empregadas são sais de aluminato, alcóxidos de alumínio ou alumínio metálico em pó. A presença de espécies de $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ favorece a formação de zeólitas em $\text{pH} > 10$ (ANDRADES, 2018; GOMES, 2017).

Zhang *et al.* (2021) estudaram a síntese de zeólita NaP utilizando diferentes fontes de silício (tetraetoxissilano (TEOS), sol de sílica alcalina, aerosil de sílica pirogênica e silicato de sódio) e alumínio (aluminato de sódio derivado de cinza volante), para adsorção de Rodamina B. Para os padrões de difração de raios X de zeólitas NaP sintetizados com as diferentes

fontes de silício, foram observados que as reflexões características para o aerosil de sílica pirogênica e silicato de sódio exibiram cristalinidade superior (99,12%), enquanto que, para o sol de sílica alcalina e TEOS, poucas reflexões pertenciam à zeólita NaP. Além disso, com a verificação da morfologia das amostras, constatou-se que o sol de sílica alcalina e TEOS não eram adequados para sintetizar a zeólita NaP.

3.6.1.2 Razão entre Si e Al

A razão Si / Al presente no gel reacional impõe uma restrição na composição da estrutura da zeólita a ser produzida. Enquanto o aumento da razão Si / Al melhora a resistência a ácidos e a estabilidade térmica, que são propriedades fundamentais para aplicações catalíticas, a sua diminuição ocasiona o aumento do teor de cátions, produzindo assim um adsorvente hidrofílico (PETKOWICZ, 2009).

Variando-se a razão Si / Al na mistura reacional, é possível obter um produto zeolítico diferente. Por exemplo, zeólitas de baixa razão Si / Al (< 5), como as do tipo A (LTA), X (FAU) e sodalita (SOD), são preparadas a partir de misturas reacionais com alta alcalinidade, enquanto que as zeólitas com alta razão Si / Al (> 5), como a beta (BEA), ZSM-11 (MEL) e ZSM-5 (MFI), são preparadas a partir de géis com baixa alcalinidade ou meio neutro (ANDRADES, 2018).

3.6.1.3 Alcalinidade

A alcalinidade é definida como a razão OH^-/SiO_2 ou $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ para o sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. É um dos parâmetros mais importantes para o controle de cristalização da zeólita, e o pH é usualmente entre 8 e 12. O aumento da alcalinidade não só causa um aumento na velocidade de cristalização, como também aumenta a solubilidade dos precursores de Si e Al, acelerando a polimerização de ânions polissilicatos e aluminatos (CEJKA, 2007; PETKOWICZ, 2009).

3.6.1.4 Solvente

O solvente mais utilizado na síntese de zeólitas é a água, por causa das suas características de não toxicidade, baixo custo, boa estabilidade térmica e condutividade. A água é responsável por promover a ruptura das ligações Si-O-Si, com aumento da reatividade

do sistema e diminuição da viscosidade do meio reacional, causando assim uma maior mobilidade das espécies e a dissolução dos componentes sólidos (GOMES, 2017).

Além disso, as propriedades de transporte na mistura reacional e sua viscosidade variam com a quantidade de água. Assim, uma quantidade elevada de água na mistura reacional ocasiona baixas concentrações de vários componentes (alumínio e silício) na fase líquida, resultando na formação de fases mais instáveis. Diferentemente, uma quantidade menor gera a concentração mais alta dos vários componentes na fase líquida, provocando a formação de fases zeolíticas mais estáveis (PETKOWICZ, 2009).

3.6.1.5 Tempo e temperatura de cristalização

O tempo influencia notavelmente a síntese de zeólitas, ao passo que longos períodos de síntese resultam em maior cristalinidade. Contudo, a regra de Ostwald deve ser levada em consideração ao se trabalhar com o tempo, uma vez que muitas substâncias podem existir sob várias formas polimórficas, mas tendem a cristalizar-se para outras estruturas mais estáveis por transformações sucessivas. Um exemplo de tal fenômeno é a tendência das zeólitas A e X se dissolverem e formarem as fases sodalitas e P para tempos de reações muito longos (ANDRADES, 2018; CEJKA, 2007; PETKOWICZ, 2009).

A temperatura também desempenha papel crucial, pois certas fases zeolíticas só podem ser obtidas em faixas específicas de temperatura. Geralmente, o aumento da temperatura favorece o crescimento de cristais em detrimento da nucleação, levando a formação de cristais maiores. Todavia, a temperatura afeta também a morfologia dos cristais, podendo alterar a razão do aspecto (comprimento/largura) das partículas (ANDRADES, 2018).

Normalmente, a temperatura de cristalização das zeólitas fica compreendida entre 25 °C e 300 °C. O limite de temperatura em um processo hidrotérmico aberto é a 100 °C, enquanto que para temperaturas acima desse valor, o sistema usado é fechado, usando autoclaves (PETKOWICZ, 2009).

3.6.1.6 Envelhecimento

O envelhecimento é definido como o período entre a mistura dos reagentes e o início do aquecimento até a temperatura de cristalização. Além disso, essa etapa influencia a nucleação e cinética de crescimento dos cristais de zeólita de forma que aumenta a taxa de

nucleação, reduz o tamanho das partículas e diminui o tempo necessário para a cristalização. Desse modo, deixar o gel de aluminossilicato em repouso por algum tempo, antes de aquecê-lo e iniciar a cristalização, é benéfico para a formação de núcleos que permanecem “dormentes”, até serem submetidos ao aquecimento e estimulados a crescer (LI *et al.*, 2001).

3.6.1.7 Agitação da mistura reacional

A agitação é responsável pela homogeneização da mistura reacional, podendo alterar a cinética de cristalização e, particularmente, o tamanho dos cristais. Logo, cristais menores são obtidos mediante agitação, pois o transporte de massa mais eficiente aumenta a supersaturação. Todavia, em alguns casos a agitação não é recomendada, como para as zeólitas X e Y que são formadas em géis estáticos. Por outro lado, o sistema em agitação do mesmo gel conduzirá a formação de outros produtos, como a zeólita A (CEJKA, 2007; PETKOWICZ, 2009).

3.6.1.8 Agente mineralizante

O agente mineralizante (OH^- ou F^-) tem a função de dissolver os monômeros provenientes das fontes de silício e alumínio no gel de síntese e, em sequência, os condensar para formação de núcleos e posteriormente cristais. O ânion hidroxila (OH^-) é o mais utilizado, pois atua como catalizador, no qual é consumido durante a dissolução das espécies monoméricas, e recuperado após a cristalização da zeólita. Além disso, esse ânion aumenta a solubilidade das espécies de silício e alumínio, direcionando a formação de ânions silicato e aluminato solúveis (GOMES, 2017).

3.6.1.9 Cátions inorgânicos

Os cátions inorgânicos presentes na mistura reacional podem determinar qual estrutura será obtida e influenciar o caminho do processo de cristalização, além de agir como compensador para equilibrar as cargas eletrônicas das estruturas das zeólitas. A presença desses cátions também é capaz de alterar a morfologia da zeólita cristalizada, favorecendo a nucleação de um novo cristal ou aumentando a seletividade do crescimento cristalino em uma determinada direção (PETKOWICZ, 2009).

3.6.1.10 Sementes

As sementes atuam como superfícies em que ocorre nucleação heterogênea, reduzindo a energia de ativação e o raio crítico mínimo necessário para a formação de núcleos estáveis. Na síntese de zeólitas, diz-se que são usadas sementes quando pequenas quantidades de zeólitas são adicionadas a mistura reacional antes do tratamento hidrotermal, visando a formação de cristais menores e de uma fase zeolítica específica (ANDRADES, 2018).

3.6.2 Síntese de zeólita a partir de resíduos industriais

Resíduos industriais que possam conter Al e Si disponíveis em sua composição, podem ser adequados para a síntese de zeólitas (BUKHARI *et al.*, 2015). Os procedimentos de síntese de zeólita a partir de resíduos industriais possuem duas vantagens em relação as zeólitas comerciais sintetizadas a partir de produtos químicos convencionais: são mais baratas que as convencionais, e o uso de resíduos industriais como fontes de Al e/ou Si leva à valorização dos subprodutos. O mecanismo para utilizar o resíduo para síntese envolve as etapas de pré-tratamento físico e/ou químicos, dissolução de Al e Si, formação de geopolímeros, nucleação da estrutura cristalina e crescimento do cristal da zeólita. Ademais, os principais parâmetros a serem consideradas para realização da síntese são: teores disponíveis de silício e alumínio, temperatura, pressão, alcalinidade e relação líquido/sólido (YOLDI *et al.*, 2019).

Dentre os principais resíduos utilizados pode se destacar a cinza do carvão (produzida pela combustão do carvão em usinas termelétricas), (KIM *et al.*, 2015), materiais vítreo (TSUJIGUCHI *et al.*, 2014, KIM *et al.*, 2015), lodo de papel (ROJAS-VALENCIA *et al.*, 2014), mineral haloisita (ZHAO *et al.*, 2010), K-feldspato (SU, MA, CHUAN, 2016) e a cinza de biomassa (gerada da combustão da biomassa), como casca de arroz e bagaço de cana-de-açúcar, que são fontes renováveis de energia.

3.6.2.1 Etapas de pré-tratamento e métodos de síntese de zeólitas

Amoni *et al.* (2022) utilizaram a cinza volante de carvão, classe F (contendo mais de 70% de SiO₂, além de Al₂O₃ e Fe₂O₃), para síntese de zeólitas. Foi realizado um pré-tratamento ácido na cinza, sendo misturada com HCl e aquecida a 90 °C por 1 h. Posteriormente foi empregado o método hidrotérmico para a síntese, utilizando a sílica extraída com NaOH e alumina das cinzas. Os géis de síntese dos precursores foram

transferidos para uma autoclave e aquecidos a 100 °C por 4 h sob pressão autógena e condições estáticas. O padrão de difração de raio x da cinza apresentou quartzo, hematita e magnetita como os principais componentes. Após a síntese, a zeólita A é encontrada como a principal fase cristalina. As imagens provenientes da microscopia eletrônica de varredura (MEV) das cinzas mostraram partículas esféricas uniformes, comumente chamadas de cenosfera. Já a zeólita A sintetizada apresentou um cristal cúbico, com distribuição granulométrica aparentemente homogênea. Por conseguinte, a zeólita A foi utilizada com a finalidade de reduzir a viscosidade de cimento asfáltico.

Teng *et al.* (2022) prepararam a zeólita do tipo cancrinite (CAN) a partir de cinza volante de carvão. No estudo, a síntese foi realizada com método livre de solvente, através da mistura da cinza com NaOH em um almofariz, seguido de aquecimento em estufa à 140 °C por 4 h. Os resultados da composição química das cinzas mostraram que os teores de sílica e alumina representaram mais de 80% em peso, e a principal fase mineral foi o quartzo. Nas imagens de MEV, as partículas de cinza eram irregulares com superfície rugosa, e, após tratamento térmico por 2 h, se tornaram esféricas. Essas partículas esféricas eram a zeólita CAN, que, após ampliação da imagem, pode-se verificar que eram formadas pela auto-agregação de várias pequenas partículas semelhantes a bastonetes. Posteriormente, a zeólita CAN sintetizada foi utilizada como adsorvente para remoção de corante orgânico de solução aquosa, exibindo ótimo desempenho de adsorção com eficiência de remoção de 98% em 40 min.

Tran-Nguyen *et al.* (2021) sintetizaram zeólita Na-X diretamente usando cinza de casca de arroz sem qualquer pré-tratamento, a qual era composta por 95% de sílica amorfa. No procedimento da síntese foram preparadas duas soluções: uma contendo cinza e NaOH e outra solução de NaAlO₂. As duas soluções foram misturadas, aquecidas, permanecidas em repouso (envelhecimento), até que o precipitado foi recolhido, filtrado e seco a 100 °C para obtenção da zeólita Na-X. Os resultados mostraram que as condições ótimas para a síntese da zeólita Na-X foram: razão molar de SiO₂ / Al₂O₃ = 4, razão molar de Na₂O / Al₂O₃ = 10, tempo de reação de 4 h, e sem envelhecimento.

Flores *et al.* (2021) estudaram a síntese de zeólitas de potássio a partir da cinza de casca de arroz sem nenhum tratamento prévio. A síntese da zeólita foi realizada por meio de tratamento hidrotérmico. Primeiramente, foram misturados NaAlO₂, hidróxido de potássio e água, sendo em seguida adicionada cinza de casca de arroz lentamente. Todas as etapas foram realizadas sob agitação manual com bastão de vidro. A solução final foi colocada em reatores de autoclave e aquecida em forno, para obtenção do material sintetizado. As condições ótimas

de síntese no estudo foram à 125 °C por 8 h. Na composição química, a cinza de casca de arroz apresentou Si como componente principal e 12% em peso de impurezas. A razão molar Si / Al do material sintetizado ficou entre 0,87 e 1,01. Por DRX, foi identificada a presença de material amorfo e cristobalita na cinza de casca de arroz. Os materiais sintetizados eram mesoporosos e foi identificada a formação de zeólitas potássicas (Chabazite-K e merlinoite).

Worathanakul e Tobameekul (2016) desenvolveram a síntese de zeólita NaY derivada da cinza da biomassa de cana-de-açúcar. A zeólita foi formada na razão Si/Al de 0,75, com temperatura de cristalização de 70 °C por 1 h. Primeiramente a cinza de bagaço de cana-de-açúcar passou por um pré-tratamento ácido com HCl, cujo objetivo era a redução de impurezas presentes na amostra. Após isso, ela foi misturada com uma solução de NaOH para preparo da solução de silicato de sódio. Assim, essa primeira solução foi agitada juntamente com solução de aluminato de sódio, até que a mistura ficasse homogênea. Por causa do tratamento ácido, foi comprovado por FRX que a cinza pré-tratada obteve uma pureza maior de sílica (92,64%), fato que melhorou seu desempenho para a síntese da zeólita NaY.

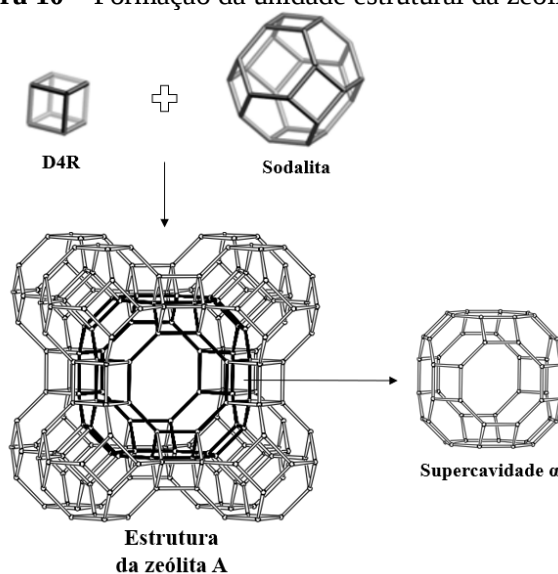
3.6.3 Zeólita LTA

A zeólita A é uma zeólita sintética que, de acordo com o banco de dados de estruturas de zeólitas da *International Zeolite Association* (IZA), é também chamada de LTA (Linde Tipo A). Ela é classificada como uma zeólita de baixo teor de sílica, com razão Si/Al < 2, e apresenta fórmula química $[\text{Na}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{27}]_8 [\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]_8$ (YOLDI, 2019; BAERLOCHER, McCUSKER, OLSON, 2007). Na forma sódica, o diâmetro dos seus poros é 4,21 Å, podendo ser denominada por zeólita 4A ou NaA. Contudo, o íon sódio na estrutura pode ser substituído por outros íons como cálcio (Ca-LTA) e potássio (K-LTA), que possuem tamanho de poros de 5 Å (denominadas de zeólita 5A) ou 3 Å (zeólita 3A), respectivamente (INDIRA, ABHITHA, 2022).

Sua estrutura cristalina é cúbica, pertencente ao grupo espacial Fm3c, com parâmetro de rede $a = 26,61 \text{ Å}$, sendo formada por duas unidades de construção secundárias: a sodalita e um anel duplo de quatro tetraedros (IZA, 2022). Logo, a estrutura da zeólita A é composta pela união de 8 cavidades de sodalita (cavidade β) com 12 anéis duplos de quatro membros (D4R), que, consequentemente, formam uma supercavidade α no meio (Figura 10) (INDIRA, ABHITHA, 2022). Assim, há dois sistemas de canais tridimensionais interconectados formados (PETKOWICZ, 2009):

- Sistema formado pela união das supercavidades α , com diâmetro interno de 11,05 Å, acessível por aberturas circulares de diâmetro igual a 4,21 Å (disponível para moléculas com diâmetro cinético inferior a 4,5 Å);
- Sistema formado pela conexão alternada de cavidade sodalita e supercavidade α , acessível por aberturas de diâmetro igual a 2,2 Å (indisponível para moléculas orgânicas e inorgânicas, pois elas apresentam diâmetro cinético superior a 2,5 Å).

Figura 10 – Formação da unidade estrutural da zeólita A.



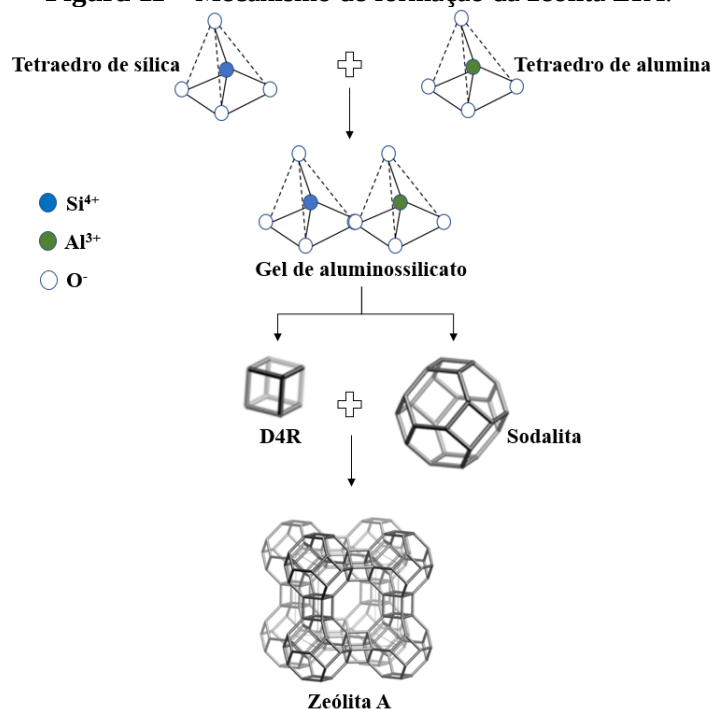
Fonte: IZA (2022). Adaptado.

Entre os vários tipos de zeólita, a LTA destaca-se por ter muitas aplicações, principalmente como adsorvente e catalisador, devido a características como: alta capacidade de troca catiônica, alta seletividade, estabilidade térmica, não toxicidade e boa resistência mecânica (COLLINS *et al.*, 2020). Para processos de adsorção, o fato de os íons trocáveis da zeólita A serem relativamente inofensivos (Na, Ca e K), as torna apropriadas para remoção de metais pesados em efluentes (QINGPENG *et al.*, 2017; AYELE *et al.*, 2017; MOHAMED *et al.*, 2017). Como catalisador, pode ser usada, por exemplo, para transesterificação para converter óleo vegetal em biodiesel (PANDIANGAN *et al.*, 2019; VOLLI, PURKAIT, 2015), e para remoção de antibióticos de efluentes farmacêuticos (MASOOD *et al.*, 2022). -

De forma geral, a formação da zeólita LTA pode ser entendida pelo seguinte mecanismo de reação (Figura 11): as fontes precursoras são inicialmente dissolvidas para formar tetraedros de sílica e alumina; posteriormente, esses tetraedros são combinados para formar um gel de aluminossilicato, seguido da formação de estruturas secundárias de construção (sodalita e D4R); as SBU's se combinam para criar sementes de cristal, entrando

na fase de crescimento pela influência do tempo de reação e temperatura; finalmente, os cristais completos de zeólita LTA são encontrados (TRAN-NGUYEN *et al.*, 2021).

Figura 11 – Mecanismo de formação da zeólita LTA.



Fonte: TRAN-NGUYEN *et al.* (2021). Adaptado.

Em estudos realizados por Moisés *et al.* (2013), síntese de zeólita A foi realizada utilizando a cinza do bagaço de cana-de-açúcar como fonte de sílica. No estudo, o processo da síntese foi feito em duas etapas: método de extração de silício por fusão alcalina e tratamento hidrotérmico para o processo de cristalização da zeólita A. Para a síntese, a cinza calcinada a 600 °C foi misturada homogeneamente com NaOH e queimada em cadinho de níquel a 550 °C por 40 min, seguida da formação de uma solução de silicato. Posteriormente, uma solução de aluminato de sódio foi adicionada a solução de silicato e transferidos para reatores de polipropileno, mantidos a 80 °C por diferentes períodos de cristalização. Através do DRX, observou-se que a fase cristalina apresentada pela cinza foi a sílica (quartzo), confirmando os dados do FRX, que mostrou a sílica como sendo o componente químico mais predominante na cinza com tratamento térmico (92 %) e sem tratamento térmico (82,6%). Já para o material sintetizado, o difratograma de DRX mostrou que após as 72 h de tratamento hidrotérmico todos os picos de difração estavam perfeitamente indexados à zeólita A.

Em outra investigação, também por Moisés *et al.* (2022), foi realizada a síntese de zeólita A utilizando cinza do bagaço de cana-de-açúcar e sua funcionalização com nanopartículas de prata, foi avaliada. Logo, o objetivo era utilizar esse material contra uma

ampla gama de microrganismos para verificar a atividade antimicrobiana. As condições de síntese hidrotermal foram as mesmas estabelecidas previamente nos relatos publicados em 2013 por Moisés *et al.* (MOISÉS *et al.*, 2013). Com isso, observou-se que as Unidades Formadoras de Colônias (UFC) de microrganismos diminuiu após a exposição com a zeólita carregada com nanopartículas de prata.

Jangkorn, Youngme, Praipipat (2022) apresentaram a síntese de zeólita A por cinza volante de bagaço (BFA) e cinza volante de carvão (CFA) para remoção de chumbo de solução aquosa. A síntese a partir de BFA consistiu em duas etapas, que foram o pré-tratamento térmico da matéria-prima e a síntese da zeólita A. Para o pré-tratamento, o BFA foi adicionado a cadinho cerâmico e queimado a 600 °C por 4 h. Já o primeiro processo da síntese da zeólita A foi o estágio de extração do silício e alumínio. Uma solução de silicato, preparada pelo método de fusão alcalina, e uma solução de aluminato, preparada com NaAlO₂ e água deionizada, foram misturadas e depois colocadas em frascos de polipropileno, para aquecimento em estufa a 80 °C por 72 h. Decorrido o tempo, o material resultante foi filtrado, lavado e seco. O padrão de difração da zeólita sintetizada a partir da cinza do bagaço ilustrou as fases cristalinas que representavam os picos específicos da zeólita A. Com isso, foi verificado que a zeólita A sintetizada a partir do BFA demonstrou eficiência de remoção de chumbo de 100%.

Oliveira, Cunha, Ruotolo (2019) investigaram o uso da cinza do bagaço de cana-de-açúcar como fonte de Si e Al para a obtenção zeólita A. O material zeolítico foi formado após a remoção do carbono por calcinação e submetendo as cinzas a um tratamento hidrotérmico. Em alguns experimentos, isopropóxido de alumínio foi adicionado ao meio de síntese. Para as amostras calcinadas a 600 °C, o material resultante apresentou sílica mais cristalina. Por outro lado, para as amostras calcinadas a 800 °C a intensidade dos picos diminuiu, revelando que as temperaturas de calcinação mais altas afetam não apenas a morfologia, mas também a cristalinidade. Além disso, os materiais sintetizados a 600 °C por 8 h apresentaram picos de zeólita A mais intensos do que a 600 °C por 4 h, sugerindo que um tempo de calcinação mais longo melhorou a cristalinidade da zeólita. Com isso, após a síntese, a capacidade de troca iônica da zeólita foi investigada para absorção de Cu²⁺, obtendo um valor de 142 mg/g, o que foi superior a capacidade de troca catiônica de resinas poliméricas comerciais.

Fan *et al.* (2023) estudaram a transformação de cinza volante de carvão em zeólita A, com o objetivo de liberar úreia lentamente em plantações de milho. As cinzas passaram por um pré-tratamento ácido com HCl à 60 °C por 1 h e 30 min, com a finalidade de remover compostos alcalinos como CaO, seguindo para a calcinação à 700 °C por 3 h. Posteriormente,

a cinza tratada passou para a etapa de fusão alcalina, sendo misturada com NaOH e aquecido à 550 °C por 2 h. A síntese da zeólita foi realizada pelo método hidrotérmico, onde o material resultante da fusão alcalina foi misturado com aluminato de sódio e dissolvidos em uma solução de NaOH e água deionizada. Assim, essa mistura foi transferida para uma autoclave de teflon e aquecida à 70-110 °C entre 3 e 18 h. Devido ao tratamento ácido, o teor de SiO₂ aumentou enquanto outros componentes diminuíram, motivo esse justificado pelo fato de que compostos alcalinos como CaO reagem com o HCl. Os resultados de DRX comprovaram a eficácia na síntese de zeólita A.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Resíduos de cana de açúcar

Para a pesquisa, foram coletadas três matérias-primas: bagaço de cana-de açúcar (BCA), cinza pesada (CP) e cinza volante (CV). Os materiais foram obtidos na usina sucroalcooleira COMVAP, no município de União-PI. Esses resíduos industriais foram, então, armazenados no Laboratório de Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos (LaDeC), da Universidade Federal do Piauí, para posterior análises de viabilidade como melhor precursor de silicatos.

O bagaço, que é um subproduto gerado após o processo de beneficiamento da cana-de-açúcar, é utilizado como combustível nas caldeiras para geração de energia, e o excedente armazenado em áreas da indústria, agrupados em pilha, para posterior descarte. Sua coleta ocorreu em outubro de 2021, e com o auxílio dos funcionários da usina, esse resíduo foi acondicionado em sacos de rafia. A Figura 12 ilustra o local da coleta e o aspecto do material.

Figura 12 – Bagaço de cana-de-açúcar.



Fonte: Autoria própria (2021).

O segundo componente, cinza pesada, é o resíduo proveniente da queima do bagaço, ficando depositada em um cinzeiro abaixo da grelha da caldeira. A coleta foi realizada pelos próprios funcionários, no ano de 2020. A Figura 13 mostra a aparência dessa matéria-prima.

Figura 13 – Cinza pesada.



Fonte: Autoria própria (2022).

Já a cinza volante, que é flocada, é oriunda da suspensão dos gases da combustão, passando por um processo de limpeza de gases por meio de tanques retentores de fuligem via úmida. Sua coleta ocorreu em conjunto com o bagaço, no ano de 2021, sendo recolhida do tanque retentor pelos funcionários e depositada em baldes. A Figura 14 apresenta tanto o local de coleta, como o aspecto dessa cinza.

Figura 14 – Cinza volante.



Fonte: Autoria própria (2021).

4.2 Preparo dos resíduos de cana de açúcar

4.2.1 Bagaço de cana-de-açúcar (BCA)

O bagaço de cana-de-açúcar (BCA) foi previamente separado da areia e outros possíveis contaminantes por decantação (Figura 15). Inicialmente, o material foi colocado em um recipiente de alumínio (Fig. 15a), preenchido com água e agitado manualmente, seguido de repouso por 15 minutos (Fig. 15b). Prosseguindo, o conteúdo foi despejado em peneira

granulométrica de abertura de 10 mesh, lavado em água corrente para retirada de demais resíduos indesejados, e retornado ao recipiente de alumínio para secagem (Fig. 15c).

Figura 15 – Processo de limpeza do BCA por decantação: a) deposição em recipiente, b) imersão em água, agitação e repouso e c) peneiramento, lavagem e deposição em recipiente.



Fonte: Autoria própria (2022).

Após a limpeza, o material foi seco em estufa Sterilifer, modelo SX 1.3, a uma temperatura de 80 °C, por um período de 24 h, no Laboratório de Metalografia, do Instituto Federal do Piauí (IFPI), com o intuito de retirar a maior quantidade possível de umidade (Figura 16a). Posteriormente, o BCA passou pelo processo de trituração em um liquidificador convencional, cujo objetivo era a redução granulométrica e uniformização das partículas do material (Figura 16b).

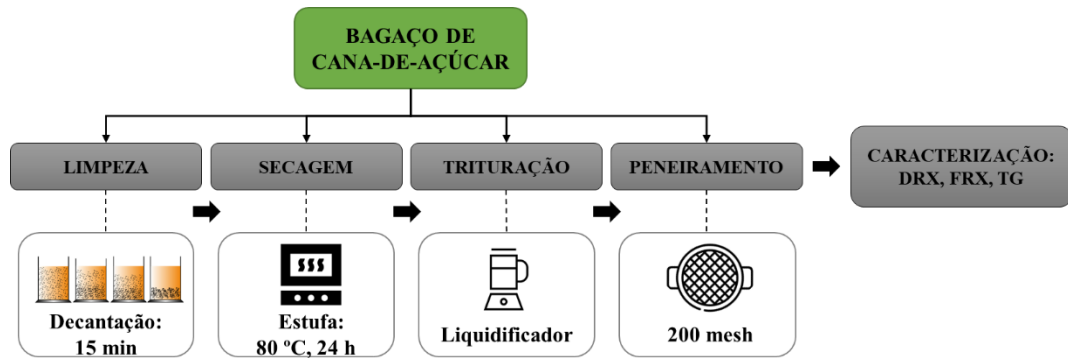
Figura 16 – BCA: a) limpo e seco; b) triturado.



Fonte: Autoria própria (2022).

Assim, seguiu-se para o peneiramento do bagaço em peneira de abertura de 200 mesh, cujo diâmetro das partículas é inferior a 75 μm , e para as devidas caracterizações. O fluxograma, a seguir (Figura 17), apresenta todas as etapas do processo de preparo do bagaço de cana-de-açúcar.

Figura 17 – Fluxograma das etapas de preparo do bagaço de cana-de-açúcar.

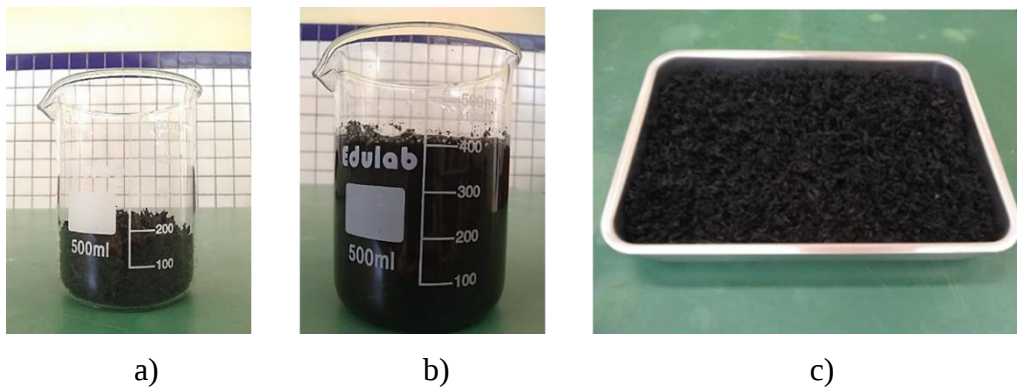


Fonte: Autoria própria (2022).

4.2.2 Cinza volante (CV)

A cinza volante (CV) passou, inicialmente, por um processo de limpeza por decantação (Figura 18). Em um Becker de vidro (capacidade de 500 ml) foi colocado um volume de 200 ml de cinza (Figura 18a), preenchido com água até a capacidade de 400 ml do recipiente, mexendo-se com uma colher para desagregar as partículas e deixando a mistura em repouso por 15 minutos (Figura 18b). Após esse tempo, o componente mais denso, as cinzas, depositaram-se no fundo do recipiente, e a água sobreposta com demais partículas que ficaram suspensas foi descartada. Em seguida, o conteúdo que permaneceu no Becker foi colocado em peneira convencional, lavado com água corrente e acondicionado em forma de alumínio (Figura 18c). Esse procedimento de lavagem foi repetido até se obter quantidade de 2 Kg de cinza úmida.

Figura 18 – Processo de limpeza da CV: a) deposição em recipiente, b) imersão em água, agitação e repouso e c) peneiramento, lavagem e deposição em recipiente.

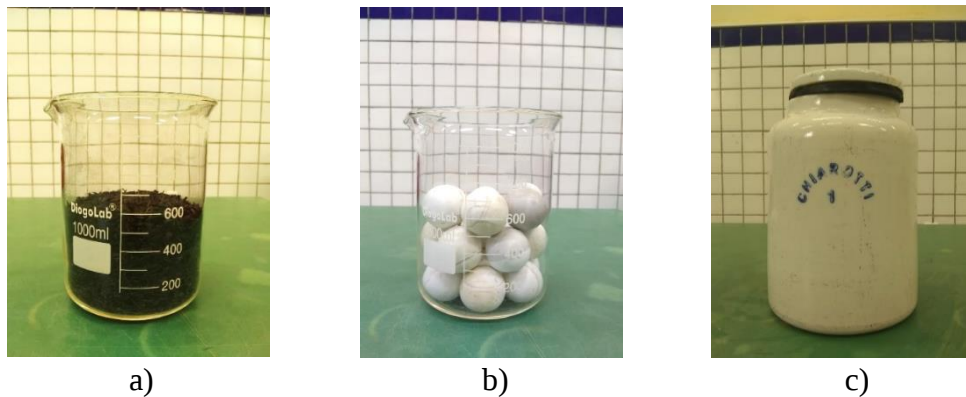


Fonte: Autoria própria (2022).

Posteriormente, o material seguiu para a secagem em mesma estufa e temperatura descrita no item 4.2.1, por um período de 48 h. Devido as dimensões da forma, a secagem ocorreu em duas etapas, cada uma com quantidade de 1 Kg de cinza. Portanto, a etapa durou 4 dias para ser concluída, obtendo uma perda de peso após secagem de 92,5%, restando assim 150 g de cinza seca.

Após a secagem, a CV passou por um processo de moagem em moinho de bolas convencional Solab, modelo SL 34, no Laboratório de Materiais Cerâmicos - IFPI, cujo objetivo era a redução granulométrica do material. O volume do copo de porcelana do moinho era de 1800 ml, portanto, para execução eficiente do processo era necessário ter um terço dessa capacidade preenchida com a cinza, um terço com as esferas de porcelana e o restante de espaço vazio. Desse modo, um volume de 600 ml de cinzas (Figura 19a) com 21 esferas (Figura 19b) foi depositado dentro do copo de moagem (Figura 19c), com tempo de duração de moagem por 2 h. O procedimento foi repetido 5 vezes, com duração total de 10 h, obtendo 128,70 g de cinza moída das 129,50 g de cinza seca que foram usadas para essa etapa.

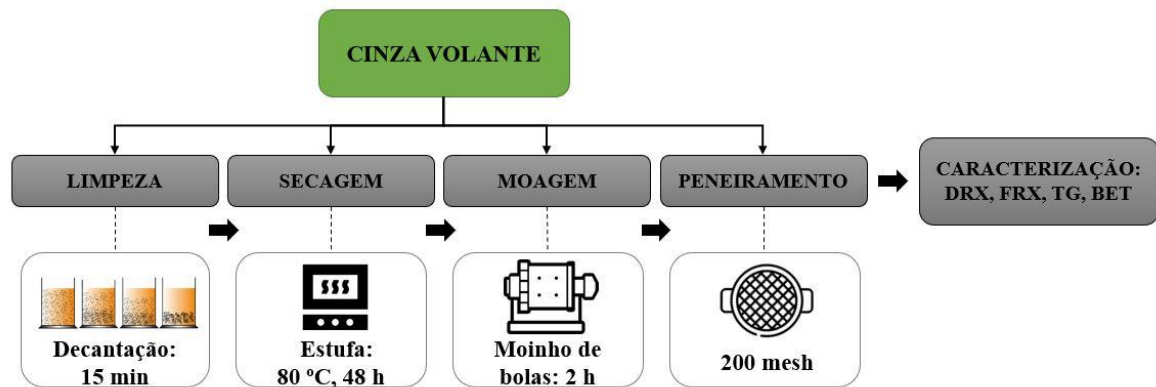
Figura 19 – Preparo da CV para moagem: a) cinza, b) esferas para moagem, c) recipiente de moagem.



Fonte: Autoria própria (2022).

A CV foi passada em peneira de abertura de 200 mesh, e encaminhada para etapa de caracterizações. O fluxograma, (Figura 20), apresenta todas as etapas do processo de preparo da cinza volante.

Figura 20 – Fluxograma das etapas de preparo da cinza volante.

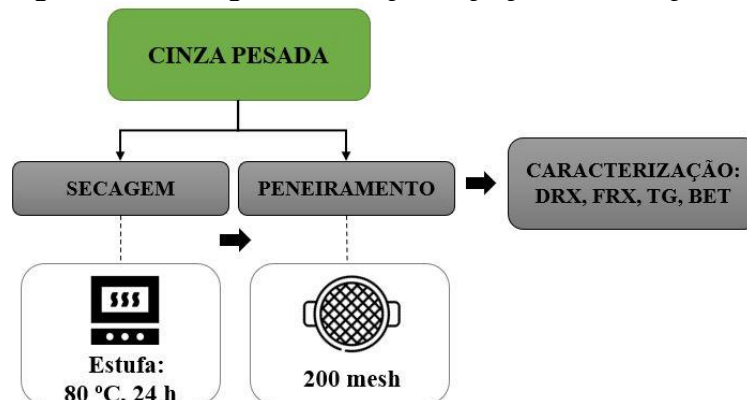


Fonte: Autoria própria, 2021.

4.2.3 Cinza pesada (CP)

A cinza pesada (CP) passou, inicialmente, por um processo de secagem em estufa Lucadema, Modelo LUCA – 80/27, por uma temperatura de 80 °C durante 24 h, no Laboratório de Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos (LaDeC), da Universidade Federal do Piauí (UFPI). Posteriormente, o material foi peneirado em peneira de 200 mesh para uniformização granulométrica, e assim, seguiu-se para etapa de caracterização. O fluxograma, a seguir (Figura 21), mostra as etapas do processo de preparo da cinza pesada.

Figura 21 – Fluxograma das etapas de preparo da cinza pesada.



Fonte: Autoria própria (2022).

4.3 Síntese da zeólita LTA

4.3.1 Matérias primas

O resíduo de cana-de-açúcar utilizada para a síntese foi a cinza pesada, cujas análises dos componentes químicos indicaram como a mais propícia para obtenção da zeólita almejada. Já os reagentes químicos utilizados ao longo de todo o procedimento foram obtidos no Laboratório da Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Instituto Federal do Piauí, possuindo as seguintes especificações:

- NaOH (hidróxido de sódio): concentração mínima – 97%; massa molar – 40 g/mol;
- Al(OH)₃ (hidróxido de alumínio): concentração mínima – 50%; massa molar – 78 g/mol;
- HCl (ácido clorídrico): concentração mínima – 36,5%; massa molar – 36,46 g/mol; densidade – 1,181 g/cm³.

4.3.2 Preparação da zeólita LTA

Para a síntese de zeólita LTA foram realizados dois procedimentos, que consistiam em um pré-tratamento da matéria prima seguida da síntese hidrotérmica. A principal metodologia adotada foi a do Moisés *et al.* (2022) por causa da semelhança na utilização da cinza de bagaço de cana de açúcar para a síntese de zeólita almejada. Contudo, algumas adaptações foram necessárias, oriundas de outras metodologias, para adequação do objetivo desse trabalho em virtude da composição química da cinza produzida no Piauí e da disponibilidade da fonte externa de alumínio. Desse modo, trabalhos como do Fan *et al.* (2023), Amoni *et al.* (2022), Jangkorn, Youngme e Praipipat (2022) e Ameh *et al.* (2017), serviram para o direcionamento do melhor tratamento químico e físico da cinza e uso da fonte de alumínio disponível.

4.3.2.1 Pré-tratamento da cinza

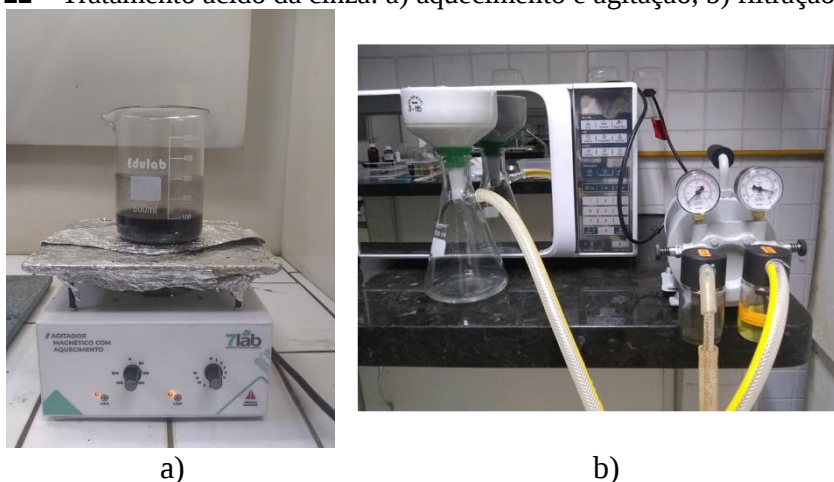
Foram necessárias 3 etapas para o pré-tratamento da cinza pesada. Primeiramente, foi realizado o tratamento ácido para remoção de impurezas como CaO e Fe₂O₃, uma vez que tais compostos dificultam a nucleação dos cristais da zeólita por competirem com a alumina para a formação da sua estrutura. Posteriormente, houve a necessidade de uma calcinação para

remoção do carbono não queimado e redução da perda ao fogo. Por último, foi realizado a fusão alcalina cujo objetivo era converter as fases cristalinas dos materiais em silicatos e aluminatos de sódio solúveis (LEE *et al.*, 2017; SILVA, 2019). A seguir, são detalhados cada processo:

A) Tratamento ácido:

Conforme metodologia adaptada de Fan *et al.* (2023) e Amoni *et al.* (2022), 10 g de cinza pesada foram misturadas com 100 ml de uma solução de 3 M de HCl (proporção 1:10), sob agitação magnética à temperatura de 60 °C por 1 h e 30 min. Posteriormente, a fase sólida foi separada da solução ácida por filtração à vácuo e lavada com água destilada até que o pH atingisse 6-7, para garantir que nenhum ácido residual estivesse presente. Posteriormente, as cinzas foram secas em estufa à 105 °C por 24. A Figura 22 ilustra o procedimento, tendo sido realizado no Laboratório de Química do Instituto Federal do Piauí.

Figura 22 – Tratamento ácido da cinza: a) aquecimento e agitação, b) filtração à vácuo.



Fonte: Autoria própria (2023).

B) Calcinação:

Após o tratamento ácido, a cinza pesada foi calcinada (Figura 23) conforme metodologia proposta por Moisés *et al.* (2022), na qual 10 g foram calcinadas a 600 °C por 4 h, à uma taxa de aquecimento de 10 °C /min, no forno JUNG, modelo LP 10014, do Laboratório de Materiais do Instituto Federal do Piauí.

Figura 23 – Cinza tratada com ácido: a) antes da calcinação b) após a calcinação.



a)

c)

Fonte: Autoria própria (2023).

C) Fusão alcalina:

Concluída a calcinação, foi realizada a fusão alcalina (Figura 24) seguindo metodologia proposta por Moisés *et al.* (2022), na qual 1,10 g de cinza pesada foram misturadas com 1,65 g de NaOH (proporção 1:1,5), moídas com o auxílio de almofariz e pistilo para melhor homogeneização, e em seguida a mistura foi colocada no mesmo forno citado anteriormente, à uma temperatura de 550 °C por 40 min, com taxa de aquecimento de 10 °C /min.

Figura 24 – Cinza com NaOH: a) antes da fusão alcalina (mistura da cinza com NaOH) e b) após a fusão alcalina.



a)

b)

Fonte: Autoria própria (2023).

4.3.3 Síntese hidrotérmica

Para a síntese hidrotérmica foram seguidos procedimentos adaptados de Moisés *et al.* (2022), Jangkorn, Youngme e Praipipat (2022) e Ameh *et al.* (2017). Após o término da fusão alcalina, seguiu-se para a preparação das soluções de silicato e aluminato, cuja proporção da

mistura reacional entre os componentes sólidos e líquido obedeceu a metodologia do Moisés *et al.* (2022), sendo de 1:17,54. Já a razão entre a quantidade de cinza e a fonte externa de alumínio, para equilíbrio da razão molar (Si/Al), foi utilizada conforme metodologia do Ameh *et al.* (2017). A Tabela 4 a seguir apresenta os quantitativos dos componentes da mistura reacional para as 5 sínteses realizadas com a cinza pesada.

Tabela 4 – Quantitativo dos componentes da mistura reacional de cada síntese.

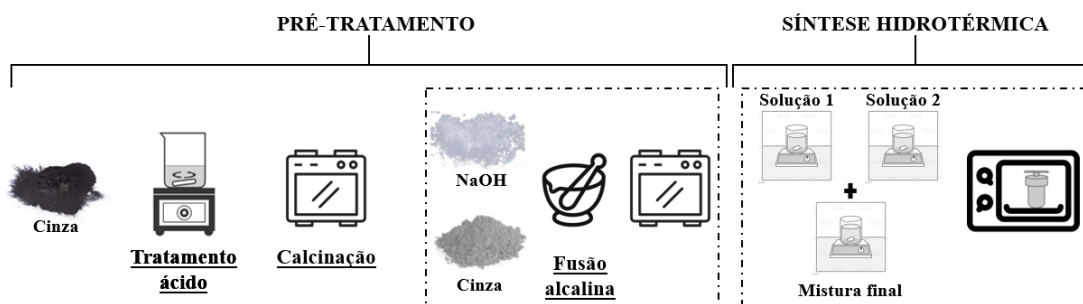
SÍNTESE	CINZA (g)	NaOH (g)	Al(OH) ₃ (g)	H ₂ O (ml)	CINZA:Al(OH) ₃	CINZA:NaOH	SÓLIDO:LIQUIDO
1	1,10	1,65	1,10	67,53	1/1		
2	1,10	1,65	1,65	77,18	1/1,5		
3	1,10	1,65	2,20	86,82	1/2	1/1,5	1/17,54
4	1,10	1,65	2,75	96,47	1/2,5		
5	1,10	1,65	3,30	106,12	1/3		

Fonte: Autoria própria (2023).

Assim, para a solução de silicato (solução1), a cinza fundida com NaOH foi moída em almofariz e misturada com 0,5 H₂O em um becker submetido a agitação magnética a 200 rpm por 30 min. Semelhantemente, a solução de aluminato (solução 2), foi preparada com a mistura de Al(OH)₃ e 0,5 H₂O em um becker sob agitação magnética a 200 rpm por 30 min. Em sequência, as duas soluções foram misturadas e também agitadas a 200 rpm por mais 30 min. Optou-se pela realização da agitação magnética das soluções conforme metodologia seguida por Jangkorn, Youngme e Praipipat (2022), conferindo assim uma melhor homogeneização dos reagentes. Prosseguindo, a mistura final resultante foi colocada em um reator de autoclave revestido de teflon (capacidade de 125 ml), que foi submetido a aquecimento em estufa a 80 °C por 72 h.

Terminado a síntese, o reator foi retirado da estufa e resfriado em temperatura ambiente por 2 h e 30 min. O sólido foi separado por filtração à vácuo, lavado com água destilada até pH 7-8 e seco a 100 °C por 24 h, para então seguir para a caracterização das amostras. A Figura 25, a seguir, detalha as etapas de todo o processo de síntese.

Figura 25 – Etapas da síntese da zeólita LTA.



Fonte: Autoria própria (2023).

4.4 Técnicas de caracterização

4.4.1 Fluorescência de raios X (FRX)

A composição química dos materiais foi determinada pelo método semiquantitativo da fluorescência de raios X (FRX), utilizando o espectrômetro da marca Panalytical, modelo Epsilon 3-XL, do Laboratório de Materiais do Instituto Federal do Piauí.

4.4.2 Difração de raios X (DRX)

As fases presentes nas amostras foram determinadas por difração de raios X (DRX), utilizando o difratômetro da marca Panalytical, modelo Empyrean, com radiação de Cu-K α ($\lambda=1,540598 \text{ \AA}$), do Laboratório de Materiais do Instituto Federal do Piauí. A tensão utilizada foi de 40 kV, com varredura de 5 a 75° (2 θ), velocidade de goniômetro de 2°/min e passo de 0,014°/s. Para identificação das fases obtidas, foi utilizado o software X' Pert HighScore Plus.

4.4.3 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

Para avaliar a estabilidade térmica dos materiais, foi realizada a análise termogravimétrica da marca Shimadzu, modelo TGA-51H, do Laboratório de Materiais do Instituto Federal do Piauí. Foi utilizada uma razão de aquecimento de 10 °C/min, até a temperatura de 1000 °C, sob atmosfera de nitrogênio.

4.4.4 Método de BET e BJH

Para determinação das características texturais das amostras, como área superficial, utilizou-se a técnica BET, usando N_2 à 77 K e temperatura de degaseificação de 80 °C por 6 h, no analisador Quantachrome Instruments. Já a análise de BJH foi usada para determinação do volume dos poros utilizando os dados da curva isotérmica de adsorção/dessorção. As análises foram realizadas na infraestrutura do Condomínio de Laboratórios Multiusuários do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterizações dos resíduos sólidos do processamento da cana-de-açúcar

5.1.1 Composição química

As composições químicas dos resíduos sólidos definem seu potencial de aplicação para a síntese de zeólitas, sendo determinadas através da fluorescência de raios X (FRX). Desse modo, os resultados da análise para o bagaço de cana-de-açúcar coletado in natura (BCA), cinza volante (CV) e cinza pesada (CP) estão expostos na Tabela 5. Logo, os compostos descritos são derivados da fração inorgânica presente na cana-de-açúcar, portanto os resultados são apresentados na forma de óxidos (SILVA, 2019).

Tabela 5 – Análise química dos compostos presentes no BCA (bagaço de cana-de-açúcar), CV (cinza volante) e CP (cinza pesada) (em % massa).

ÓXIDOS	BCA	CV	CP
SiO ₂	45,79	27,42	69,34
Al ₂ O ₃	3,45	7,48	2,57
CaO	23,99	24,73	5,37
Fe ₂ O ₃	7,21	7,51	6,51
P ₂ O ₅	9,22	7,43	3,23
K ₂ O	6,72	8,32	7,00
SO ₃	-	8,78	0,84
MgO	-	4,84	3,60
Cl	1,26	0,47	0,15
TiO ₂	0,93	0,85	0,65
MnO	0,50	1,89	0,40
Outros	0,93	0,29	0,36
SiO ₂ / Al ₂ O ₃	13,28	3,67	27,01

Fonte: Autoria própria (2022).

Após análise dos resultados do FRX, observou-se que o óxido de silício (SiO₂) é o componente de maior predominância nos resíduos do processamento da cana-de-açúcar, representando 45,79%, 27,42% e 69,34% das massas totais do BCA, CV e CP, respectivamente. Tal fato pode estar relacionado a absorção de silício pela biomassa, a qual é conhecida por acumular grandes quantidades desse composto por biomineralização

(FIGUEIREDO, 2020). Nos canaviais, as culturas podem absorver até 300 Kg/ha de silício em uma única safra, dependendo do manejo agrônômico (NEGRÃO, DRIEMEIER, 2022). Ademais, a entrada desse elemento se dá na forma de ácido monossílico, que é retirado da solução do solo pelas raízes da planta e, posteriormente, a sílica se precipita com a perda de água durante a transpiração, acumulando-se no tecido vegetal (SANGSTER, CHINELLATO, CHINELLATO, 2014).

Quanto a presença de óxido de alumínio (Al_2O_3), acredita-se que esteja relacionado com as características dos solos onde há plantações de cana-de-açúcar. Logo, no Brasil, estima-se que cerca de 70% das áreas cultivadas com essa biomassa encontram-se em solos ácidos que, por sua vez, apresentam baixa disponibilidade de bases trocáveis e elevados teores de alumínio trocável disponível para absorção pela planta (SILVA, 2019). Dentre os resíduos estudados, os que apresentaram maiores teores de Al_2O_3 são o BCA e CV com, respectivamente, 3,44% e 7,47%.

Além disso, nas três amostras, o óxido de ferro (Fe_2O_3), pentóxido de fósforo (P_2O_5), óxido de potássio (K_2O) e óxido de cálcio (CaO) também apresentaram notória representatividade. Desses, é importante avaliar a presença de impurezas como Fe_2O_3 e CaO , uma vez que atuam de forma negativa durante a formação de materiais zeolíticos. O óxido de ferro é responsável pela diminuição da cristalização das zeólitas e dissolução do silício e alumínio no meio reacional. Já o óxido de cálcio, que também diminui o rendimento do processo de síntese de zeólitas, tem seu efeito mais expressivo quando apresenta teores acima de 4,5%, o que dificulta a formação de zeólitas do tipo A (ROCHA *et al.*, 2012). Observando os resultados da Tabela 3, pode-se constatar que é a amostra da CP que possui as menores concentrações de Fe_2O_3 (6,51%) e CaO (5,37%).

Também foi possível constatar uma variação expressiva na composição química da cinza volante para a cinza pesada. Logo, os teores de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ da CV e CP foram de 42,40% e 78,42%, respectivamente. Essa diferença também foi notável para o teor de CaO , que passou de 24,73% da CV para 5,37% da CP. Desse modo, atribuiu-se essa discrepância nos dados pelo fato das amostras serem oriundas de processamentos diferentes e por terem sido coletadas em épocas distintas.

Segundo Cordeiro, Toledo Filho e Fairbairn (2009), a composição química da cinza do bagaço pode sofrer variação em função do tipo de cana-de-açúcar cultivada, fertilizantes e herbicidas, além de outros fatores naturais, tais como clima, solo e água. Já para Silveira (2015), essa variação também pode ocorrer não só de usina para usina, mas entre diferentes caldeiras da indústria e até em uma mesma caldeira com tempo e temperaturas de queima

diferentes.

Nesse contexto, Macedo (2009) analisou resíduos de cinzas pesada e volante de bagaço de cana-de-açúcar produzidas em uma usina do noroeste paulista em épocas diferentes, observando, com isso, diferenças quanto a composição química. Assim, verificou-se que os teores de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ eram de 89,81% e 42,42%, para cinza pesada e volante, respectivamente. Essa modificação também ocorreu na perda ao fogo, que variou de 0,51% para 38,92%, e no teor de óxido de cálcio que passou de 0,71% para 5,62%. Desse modo, o autor atribuiu essa discrepância nos dados pelo fato das amostras terem sido coletadas em épocas distintas. Castro e Martins (2016) também realizaram caracterização de cinza volante e pesada de bagaço de cana-de-açúcar obtidos de uma única Usina no Paraná. Os pesquisadores constataram uma variação na composição química das amostras, uma vez que os teores de sílica e óxido de ferro da cinza volante foram de 25,82% e 47,98%, enquanto os da cinza pesada foram de 57,41% e 21,79%, respectivamente.

Ao passo que as zeólitas são materiais microporosos compostos por aluminossilicatos, tanto as concentrações dos componentes de SiO_2 e Al_2O_3 , bem como a razão molar entre eles, são os principais fatores observados ao se considerar um material propício como precursor para a síntese destes cerâmicos. No entanto, também é importante avaliar o percentual de impurezas para verificação da necessidade de aplicação de técnicas para a sua remediação, contribuindo para que o processo de síntese seja mais eficaz e com menos fatores prejudiciais à formação das zeólitas.

Desse modo, comparando os dados da composição química das cinzas usadas para obtenção da zeólita A de trabalhos científicos prévios com os obtidos nessa pesquisa (Tabela 6), é possível verificar a similaridade dos valores em termos da razão molar e dos percentuais de sílica e alumina. Logo, a razão molar da CV utilizada nessa pesquisa está dentro do intervalo usado por Jangkorn, Youngme e Praipipat (2022) e Scaliante *et al.* (2020), assim como o valor encontrado para a CP também está entre os valores da razão molar obtida por Silva (2019) e Moisés *et al.* (2013). Contudo, ao analisar o somatório das impurezas de Fe_2O_3 e CaO , o valor é superior aos trabalhos referenciados, evidenciando a necessidade de redução do seu percentual para evitar complicações na formação da estrutura da zeólita almejada.

Tabela 6 – Razão Molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e teor de impurezas dos subprodutos derivados da cana de açúcar, determinados por FRX.

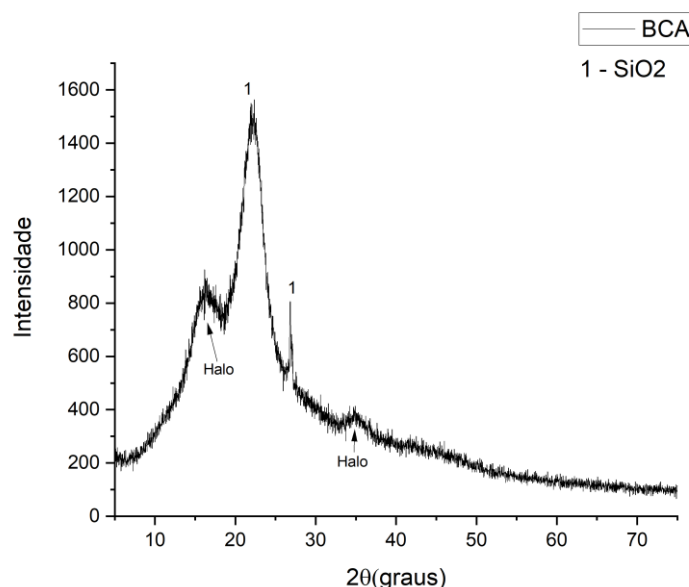
Tipos de cinzas	Referências	Compostos químicos (% em massa)		Razão molar SiO ₂ / Al ₂ O ₃	Percentual de impurezas CaO+Fe ₂ O ₃
		SiO ₂	Al ₂ O ₃		
-	-	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	CaO+Fe ₂ O ₃
Cinza volante	(JANGKORN, YOUNGME, PRAIIPAT, 2022)	72,8	9,16	7,95	8,39
	(SCALIANTE et al., 2020)	34,00	12,20	2,79	28,20
	ESTE TRABALHO	27,42	7,47	3,67	32,24
Cinza pesada	(SILVA, 2019)	81,60	7,94	10,28	3,29
	(MOISÉS et al, 2013)	86,20	2,80	30,79	4,40
	ESTE TRABALHO	69,34	2,57	26,98	11,88

Fonte: Autoria própria (2022).

5.1.2 Composição das fases cristalinas

Para investigar a estrutura cristalina dos materiais, foi realizada a análise de difração de raios X. A Figura 26 apresenta o padrão de difração obtido para o bagaço de cana-de-açúcar. Assim, conforme análise qualitativa dos elementos constituintes do BCA, foi identificada a fase do elemento óxido de silício na forma de quartzo ($2\theta = 20,86^\circ$ e $26,64^\circ$). Além disso, há duas bandas aparentes nos ângulos 2θ entre 15° à 20° e em 35° , que são característicos da celulose. Esses dados também foram encontrados por Soares (2014), sendo que ele justifica o aparecimento das bandas correspondentes a celulose por essa ser um dos três componentes constituintes da biomassa que possui uma estrutura parcialmente cristalina.

Figura 26 – Difratoograma do bagaço de cana-de-açúcar (BCA).

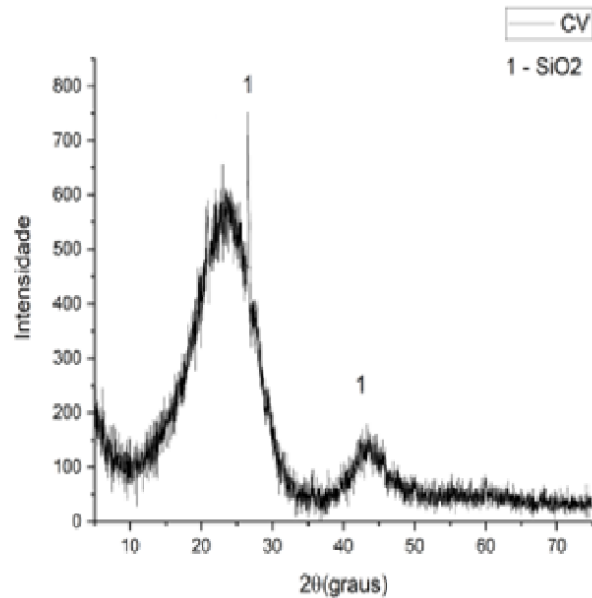


Fonte: Autoria própria (2022).

A Figura 27 mostra o padrão de difração obtido para a cinza volante, no qual é possível observar a predominância de fase amorfa (sílica amorfa) associada a duas bandas de

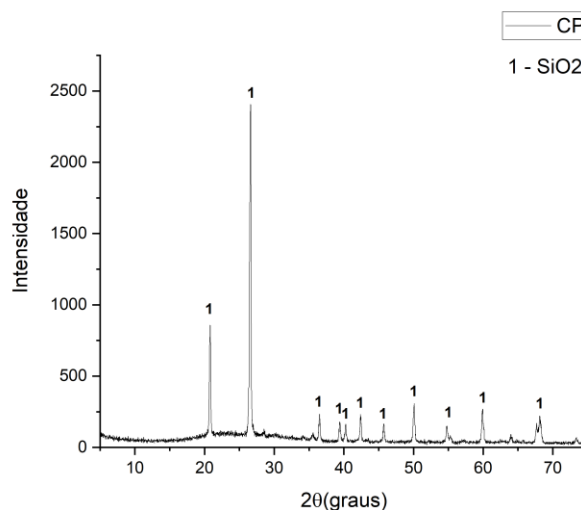
base alargada ao longo do eixo x (2θ) e baixa intensidade. Além disso, por meio da análise e comparação com o padrão de difração do banco de cartas cristalográficas ICDD, foi identificado picos coincidentes com a fase cristalina de quartzo (SiO_2 em $2\theta = 26,64^\circ$ e $42,45^\circ$).

Figura 27 – Difratoograma da cinza volante (CV).



Fonte: Autoria própria (2022).

Já o padrão de difração obtido para a cinza pesada (Figura 28) mostra a presença de quartzo (SiO_2) nos picos 2θ iguais à $20,86^\circ$, $26,64^\circ$, $36,54^\circ$, $39,47^\circ$, $40,29^\circ$, $42,45^\circ$, $45,79^\circ$, $50,14^\circ$, $55,32^\circ$, $59,96^\circ$, $68,31^\circ$. Além disso, é possível identificar a predominantemente de uma estrutura cristalina, formada por picos de alta intensidade.

Figura 28 – Difratoograma da cinza pesada (CP).

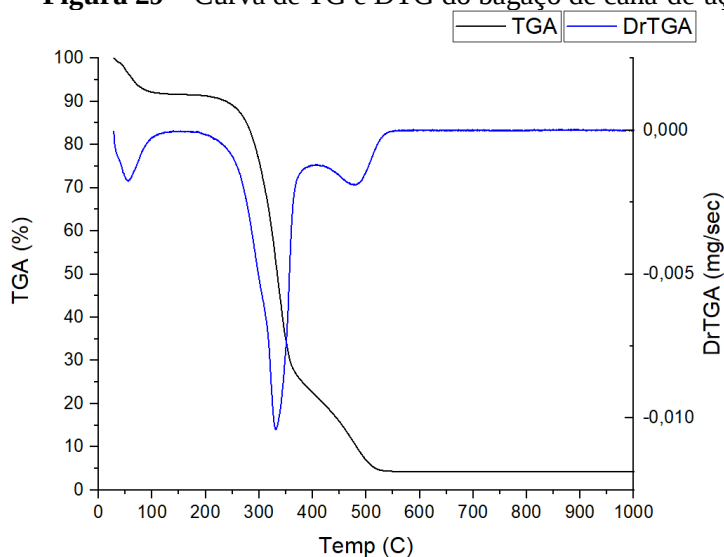
Fonte: Autoria própria (2022).

Desse modo, foi possível observar a presença de sílica amorfa predominante na CV e sílica cristalina (quartzo) predominante na CP. Esse alto teor de SiO_2 , segundo Cordeiro, Toledo Filho e Fairbairn (2009), é oriundo da areia aderida a cana-de-açúcar durante sua colheita e que, mesmo após a lavagem e queima do bagaço, a areia ainda constitui parte da cinza.

5.1.3 Análise térmica

Analisando-se a curva de TG/DTG do bagaço de cana-de-açúcar (Figura 29), é possível observar que houve três estágios de perda de massa. O primeiro, entre as temperaturas de 41 e 100 °C, referente à perda de umidade do bagaço correspondente à 7,74%. O segundo, inicia-se em uma temperatura de 200 °C e vai até 370 °C, que está relacionado com a decomposição da hemicelulose e celulose. Por último, acima de 370 °C há a decomposição da lignina. As perdas de massa para estes dois últimos eventos foram, sequencialmente, 67,1% e 21,25%. Desse modo, a perda total de massa foi de 96,09%, restando 3,91% de resíduo.

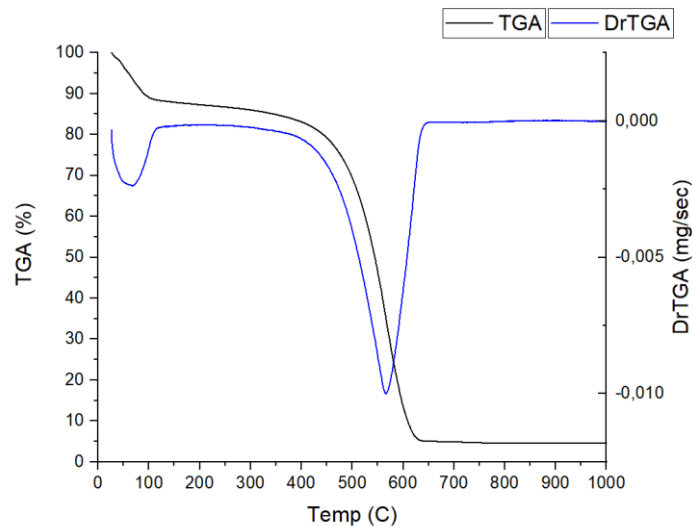
A hemicelulose, celulose e lignina são os principais componentes dessa biomassa, sendo também considerada como um resíduo ligno-celulósico. Assim, a curva de TG evidência a degradação desses componentes essenciais, e após a queima acima de 550 °C, restam as cinzas provenientes dos elementos inorgânicos (SiO_2 , CaO , MgO , K_2O , Fe_2O_3 , etc) que compõe as fibras, além de partícula de solo agregadas ao bagaço (FREDERICCI et al., 2012; MORAES, 2017).

Figura 29 – Curva de TG e DTG do bagaço de cana-de-açúcar.

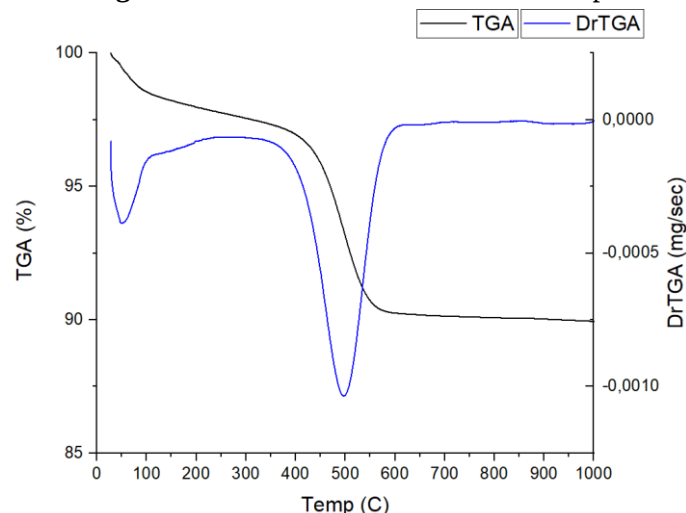
Fonte: Autoria própria (2022).

Tais dados estão coerentes com a literatura (GROTTO *et al.*, 2021; FREDERICCI *et al.*, 2012; SANTOS *et al.*, 2011), já que o bagaço da cana perde massa entre 44 e 110 °C, referente a umidade, e é constituído basicamente de celulose, hemicelulose e lignina (OLIVEIRA *et al.*, 2011). Por serem componentes que necessitam de menor quantidade de energia para serem degradados, celulose e hemicelulose, tem perda de massa em temperaturas aproximadas de 100 °C até 330 °C, ao passo que a lignina, por necessitar de maior energia para quebra das ligações, se decompõe na faixa de temperatura acima de 330 °C (RAMBO *et al.*, 2015; ACQUAH *et al.*, 2017). Moraes (2017) também encontrou dados semelhantes para a curva de TG de bagaço de cana-de-açúcar. De acordo com seus resultados, a hemicelulose é menos resistente a degradação térmica, seguida pela celulose e lignina (com decomposições até cerca de 350 °C), ao passo que a lignina precisa de mais energia para gaseificar, decompondo-se em valores superiores a 350 °C.

Para a curva de TG/DTG da cinza volante (Figura 30), percebe-se dois estágios de perda de massa. O primeiro, entre as temperaturas de 30 e 120 °C, que pode ser atribuído à perda de umidade, correspondendo à 12,10%. O segundo, entre 450 e 650 °C, estando relacionado a queima de carbono e resíduos orgânicos, com perda de massa expressiva de 82,27%. Dessa forma, a perda total de massa foi de 94,37%, restando 5,63% de resíduo. Estes resultados estão próximos àqueles obtidos por Oliveira, Cunha, Ruotolo (2019) para as cinzas volantes de bagaço de cana, totalizando, ao final, 87% de perda de massa e restando 13% de cinzas volantes.

Figura 30 – Curva de TG e DTG da cinza volante.**Fonte:** Autoria própria (2022).

Quanto a análise da a curva de TG/DTG da cinza pesada (Figura 31), é possível também verificar duas perdas de massa. A primeira, com início na temperatura de aproximadamente 34 °C até 120 °C, decorrente da perda de água livre e adsorvida, correspondendo a 2,32%. Em seguida, há um decréscimo ténue da curva, com uma suave perda de massa de 6,85%, entre a temperatura de 400 e 600 °C, correspondendo a volatilização da matéria orgânica. Sendo assim,-a perda de massa total foi de 9,17%.

Figura 31 – Curva de TG e DTG da cinza pesada.**Fonte:** Autoria própria (2022).

Com isso, esse resultado assemelha-se com os obtidos pelos Molin Filho (2019) e Paranhos (2010), que analisaram termicamente as cinzas pesadas oriundas do processo de combustão do bagaço de cana-de-açúcar em caldeiras, no qual apresentaram perda de massa

(7,1%) até a temperatura de 200 °C provindas da desidratação. Posterior perda de massa (0,9%) ocorreu entre 300 e 600 °C decorrente do processo de volatilização da matéria orgânica.

Diante disso, os resultados de TG/DTG estão de acordo com os obtidos por DRX, uma vez que as maiores perdas de massa pertenceram ao bagaço de cana-de-açúcar e cinza volante, nas quais possuíam grande quantidade de carbono e resíduos orgânicos. Enquanto as cinzas pesadas, resíduo com maior parte cristalina e pouquíssima região amorfa, apresentaram menor perda de massa.

5.2 Caracterizações das cinzas após calcinação

5.2.1 Composição química

Os resultados por fluorescência de raios X apresentados na Tabela 7 mostram que o processo de tratamento térmico por 600 °C/4 h conseguiu reduzir a quantidade de impurezas presentes nas cinzas como recebidas, a exemplo dos componentes químicos CaO e Fe₂O₃. Inicialmente, o tratamento térmico foi mais eficaz para a cinza volante, na qual houve uma redução de 34,4% e 29,2%, respectivamente para o óxido de cálcio e óxido de ferro. Já para a cinza pesada, um decréscimo sutil para óxido de cálcio (2,8%) e óxido de ferro (5,4%), foi observado. A título de comparação, resultados das cinzas como recebidas mostrados na Tabela 5, estão também apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Análise química dos compostos presentes nas cinzas volante e pesada após calcinação (em % massa).

ÓXIDOS	Sem tratamento		Após tratamento térmico	
	CV	CP	CV	CP
SiO ₂	27,42	69,34	36,15	70,77
Al ₂ O ₃	7,48	2,57	9,41	2,49
CaO	24,73	5,37	16,23	5,22
Fe ₂ O ₃	7,51	6,51	5,32	6,16
P ₂ O ₅	7,43	3,23	7,43	3,04
K ₂ O	8,32	7,00	6,20	6,75
SO ₃	8,78	0,84	7,32	0,70
MgO	4,84	3,60	10,23	3,53
TiO ₂	0,85	0,65	0,43	0,59
MnO	1,89	0,40	1,13	0,39
Outros	0,76	0,51	0,15	0,22
SiO ₂ / Al ₂ O ₃	3,67	27,01	3,84	28,42

Fonte: Autoria própria (2023).

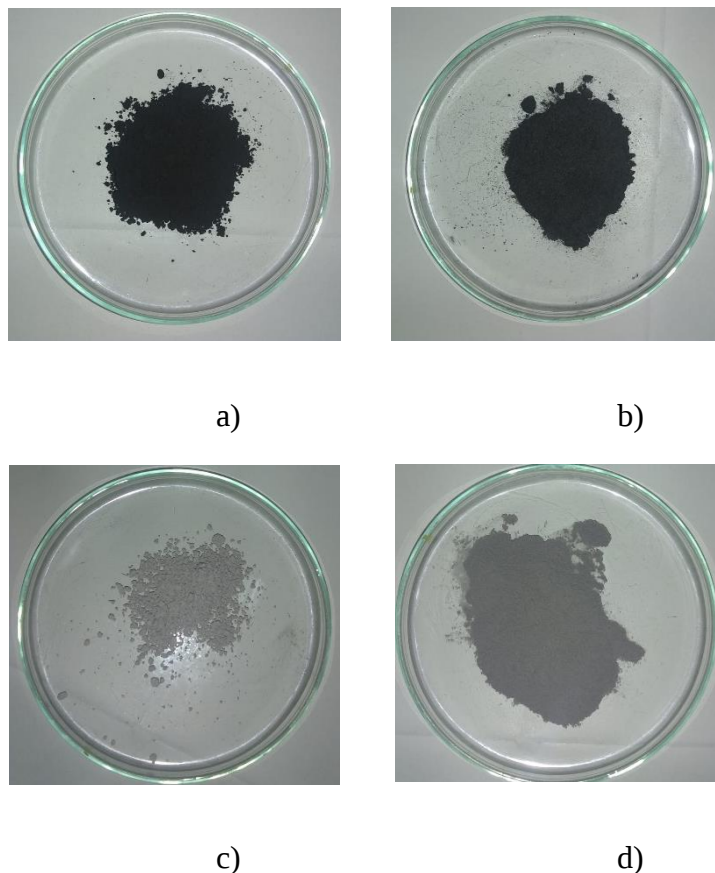
Quanto ao teor de silício, observou-se um acréscimo em seus percentuais, correspondendo a 31,83% e 2,06% para a cinza volante e pesada. Enquanto isso, o percentual de alumínio aumentou em 25,8% para a cinza volante e diminuiu em 3,1% para a cinza pesada. Consequentemente, a razão molar apresentou um aumento de 4,6% e 5,2% para cinza volante e pesada, respectivamente.

Moisés *et al.* (2013), também encontrou pouca variação da composição de sua cinza pesada de bagaço de cana-de-açúcar após o tratamento térmico. Antes do tratamento, os percentuais de sílica e alumina eram de 86,2% e 2,8%, e os de impurezas como CaO e Fe₂O₃ eram de 1,5% e 2,9%, respectivamente. Após a calcinação à 600 °C por 4 h, esses percentuais mudaram para 92% de SiO₂, 1,6% de Al₂O₃, 0,8% de CaO e 1,5% de Fe₂O₃. Corroborando com esse contexto, o pesquisador analisou a curva de TG do seu material, e justificou a necessidade de calcinação, com essa temperatura e tempo, para a eliminação de compostos orgânicos indesejáveis à síntese de zeólitas. Fato esse que também foi observado nessa pesquisa, pois a partir de 600 °C verificou-se estabilidade da massa em função da temperatura, com pouca ou nenhuma perda de peso para ambas as cinzas utilizadas.

Jangkorn, Youngme e Praipipat (2022) também realizaram o tratamento térmico na cinza de bagaço de cana-de-açúcar, cujo objetivo era reduzir os elementos contaminantes da matéria prima para aumentar a massa de silício, que é um elemento muito importante para a síntese de zeólita A. Realizando calcinação a 600 °C por 4 h, foi possível aumentar os componentes: SiO₂ de 72,8% para 74,50%; Al₂O₃ de 9,16% para 9,41%. Da mesma forma, reduziu impurezas prejudiciais: CaO de 3,34% para 2,99%; Fe₂O₃ de 5,05% para 4,57%. Além disso, foram analisadas as características físicas pós-tratamento térmico, onde a cinza de bagaço de cana passou da cor preta para a cor marrom clara, indicando a redução no teor de carbono da matéria-prima.

No presente trabalho, o tratamento térmico à 600 °C por 4 h também alterou as características físicas das cinzas, conforme ilustra a Figura 32. Antes do tratamento térmico, ambas as cinzas (Fig. 32 a-b) apresentavam a coloração preta (ou escura), um indicativo de um elevado teor de compostos orgânicos que não foram completamente queimados durante o processo de combustão da matéria-prima, o bagaço de cana de açúcar. Entretanto, após a calcinação (Fig. 32 c-d), verificou-se mudança de coloração, apresentando, assim, uma cor cinza clara para ambas as cinzas.

Figura 32 – Características físicas das amostras antes e após tratamento térmico: a) cinza volante, b) cinza pesada, c) cinza volante recalcinda, d) cinza pesada recalcinada.



Fonte: Autoria própria (2023).

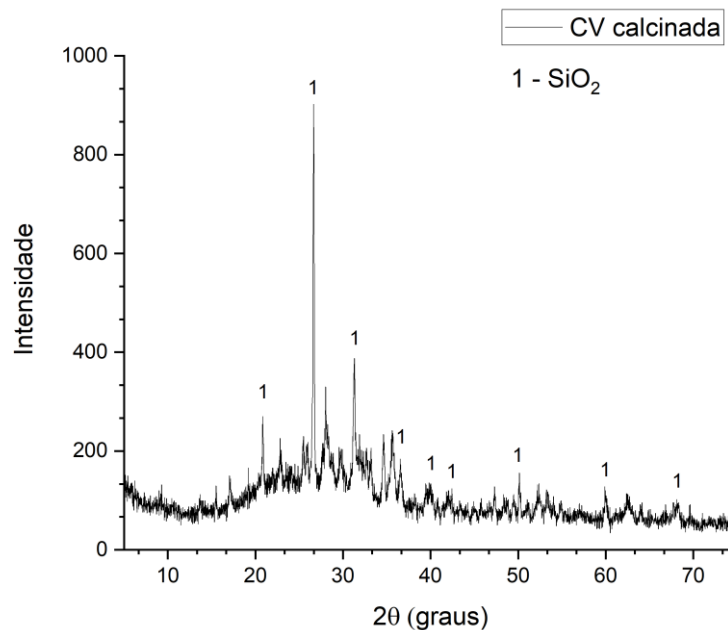
Diante disso, o tratamento térmico se mostrou relevante no clareamento das cinzas e no aumento do teor de sílica, sobretudo para a cinza volante. Assim, após a calcinação houve a eliminação de grande parte do carbono residual indesejável a síntese de zeólita. Além disso, pôde-se verificar que a cinza pesada foi a que apresentou menor disparidade da composição química com o tratamento térmico.

Embora houvesse maior variação percentual nos compostos da cinza volante após a calcinação, esta e a cinza pesada, resultaram em pequena alteração no valor da razão entre SiO_2 e Al_2O_3 , assim como redução insuficiente no percentual de impurezas desejáveis para a síntese da zeólita. Cinzas volantes calcinadas apresentaram em torno de 16% de CaO e 5% de Fe_2O_3 , enquanto as cinzas pesadas 5% de CaO e 6% de Fe_2O_3 . De acordo com Rocha Júnior (2012), o teor de tais impurezas deve ser menor que 4,5% (de cada uma delas) para que a matéria prima seja considerada propícia na síntese proposta.

5.2.2 Composição das fases cristalinas

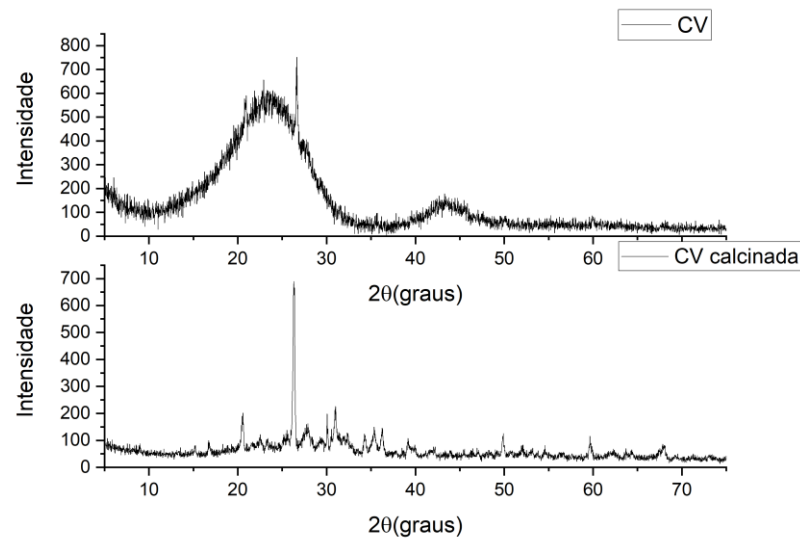
A Figura 33 mostra o padrão de difração obtido para a cinza volante calcinada, onde foi identificada a fase única formada por SiO_2 (óxido de silício), condizente com os dados de FRX (Tabela 7), uma vez que há maior predominância desse componente químico em relação aos demais. Comparativamente ao DRX da amostra sem tratamento térmico (Figura 34), houve uma redução significativa do halo presente entre os ângulos de 15° e 35° , característicos de fração amorfa. Também é possível verificar maior intensidade dos picos à $20,86^\circ$ e $26,64^\circ$, correspondente ao SiO_2 (quartzo), além da identificação de novos picos dessa fase mineralógica. Assim, o tratamento térmico possibilitou a remoção de compostos voláteis e matéria orgânica oriundos da combustão incompleta da matéria-prima, bem como aumentou o percentual em massa da sílica e a cristalinidade da cinza.

Figura 33 – Difratoograma da cinza volante (CV) após calcinação.



Fonte: Autoria própria (2023).

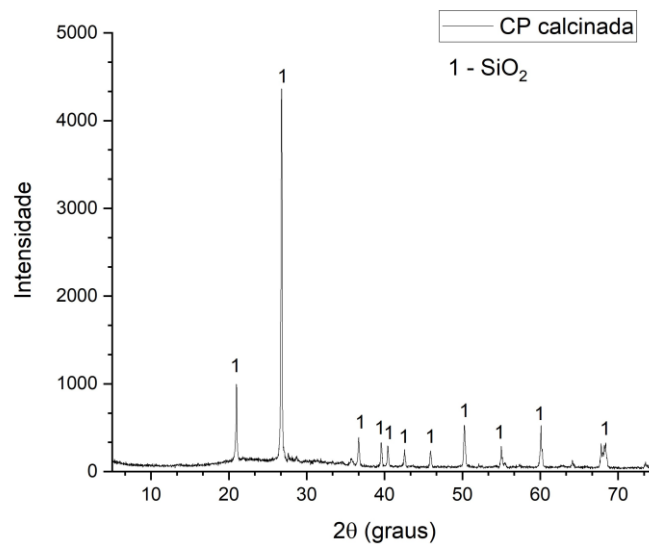
Figura 34 – Comparação do difratograma da cinza volante (CV) antes e após calcinação.



Fonte: Autoria própria (2023).

Já o padrão de difração obtido para a cinza pesada (Figura 35) mostra a presença de quartzo (SiO_2) nos mesmos picos atribuídos a cinza antes da calcinação. A diferença, portanto, está na maior intensidade desses picos com o tratamento térmico. Isto é um indicativo de uma maior cristalinidade da cinza recalcinada devido a diminuição de compostos orgânicos e materiais voláteis, ocasionando a cristalização de fases amorfas na matéria-prima (Moisés *et al.*, 2013).

Figura 35 – Difratograma da cinza pesada após calcinação (CP).



Fonte: Autoria própria (2023).

5.2.3 Propriedades texturais

A análise textural apresenta a área superficial específica (métodos BET) e o volume dos poros (método BJH) das cinzas (Tabela 8). É possível verificar que as cinzas, volante e pesada, sem tratamento térmico possuem os maiores valores de área superficial e volume de poros quando comparadas as amostras que foram recalcinadas. Segundo Izidoro *et al.* (2012), Wang e Wu (2006), um maior teor de carbono não queimado nas partículas das cinzas contribui para maiores áreas superficiais devido a estrutura porosa. Assim, estes dados estão coerentes com os resultados da composição química e mineralógica das cinzas, uma vez que há maior fase amorfa e carbono não queimado na cinza volante, cujos valores de área superficial e volume dos poros foram maiores que da cinza pesada com e sem tratamento.

Tabela 8 – Área superficial específica e volume dos poros das cinzas.

AMOSTRAS	ÁREA SUPERFICIAL (m ² /g)	VOLUME DE POROS (cm ³ /g)
CINZA VOLANTE	30,709	0,041
CINZA VOLANTE CALCINADA	3,691	0,027
CINZA PESADA	8,300	0,022
CINZA PESADA CALCINADA	1,378	0,011

Fonte: Autoria própria (2023).

Almeida (2020) analisou as propriedades de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar. As cinzas foram analisadas conforme os tratamentos realizados: CBCA – (calcinada), CBCA – 2 (calcinada e lixiviada em vinhoto), CBCA – 3 (calcinada e tratada com ácido cítrico). Os valores da superfície específica BET (m²/g) e volume dos poros (cm³/g) das amostras foram: CBCA – 1, 14 m²/g e 0,051 cm³/g; CBCA – 2, 20 m²/g e 0,061 cm³/g; CBCA – 3, 21 m²/g e 0,055 cm³/g. Com isso, observou-se que os procedimentos de tratamento promoveram um aumento da área superficial, mas não houve uma alteração significativa do volume dos poros. Murukutti e Jena (2022), utilizaram cinzas volantes de carvão indiano para síntese de zeólita A e X. Após ensaio de BET da cinza bruta, sem qualquer tratamento, obtiveram área superficial específica de 4,04 m²/g, cujo teor de carbono não queimado era de 0,85% e percentual de fase amorfa de 56%.

Izidoro *et al.* (2012) analisaram as características de 5 cinzas volantes de carvão brasileiro e suas respectivas zeólitas sintetizadas. Dentre as caracterizações realizadas, a densidade real das amostras de cinzas foi muito próxima, entre 2,26 e 2,40 cm³/g. Em relação

a área superficial específica dessas cinzas volantes, houve uma variação de 1,4 m²/g à 30 m²/g. A maior área superficial foi atribuída a amostra que continha uma grande quantidade de carbono não queimado. Consequentemente, a zeólita que obteve a maior área superficial específica (145,7 m²/g) teve como precursora a cinza com área de 30 m²/g. Esse fato é justificado pela maior reatividade com os agentes ativadores durante a síntese das zeólitas.

5.3 Caracterizações das cinzas após tratamento ácido

5.3.1 Composição química

Como anteriormente discutido (sessão 5.2.1), o tratamento térmico aplicado às cinzas não foi efetivo para a remediação adequada dos compostos de CaO e Fe₂O₃ presentes nas cinzas. Desta forma, uma outra alternativa para o beneficiamento destas cinzas, foi a aplicação de um tratamento químico usando ácido clorídrico (HCl). Os resultados por fluorescência de raios X apresentados na Tabela 9 mostram que o processo de tratamento ácido alterou significativamente o percentual de impurezas e de sílica, comparativamente as cinzas como recebidas (sem recalcação). Entre as impurezas, o óxido de cálcio teve uma redução de 64,37% e 84,91% para cinza volante e pesada, respectivamente. Já o óxido de ferro decresceu 20,9% para a cinza volante e 66,67% para a cinza pesada.

Quanto ao teor de silício, observou-se um acréscimo expressivo, correspondendo a 44,78% e 31,48%, respectivamente, para a cinza volante e pesada. Enquanto isso, o percentual de alumínio diminuiu em ambas as amostras, cujo valor para a cinza volante foi de 71,25% e 39,68% para a cinza pesada. Consequentemente, a razão molar da cinza volante aumentou cerca de 5 vezes mais do que a não tratada, e a da cinza pesada aproximadamente 2 vezes mais depois desse tratamento químico.

Tabela 9 – Análise química dos compostos presentes nas cinzas volante e pesada após tratamento ácido (em % massa).

ÓXIDOS	Sem tratamento		Após tratamento ácido	
	CV	CP	CV	CP
SiO ₂	27,42	69,34	39,70	91,17
Al ₂ O ₃	7,48	2,57	2,15	1,55
CaO	24,73	5,37	8,81	0,81
Fe ₂ O ₃	7,51	6,51	5,94	2,17
P ₂ O ₅	7,43	3,23	3,82	0,40
K ₂ O	8,32	7,00	1,53	2,44
SO ₃	8,78	0,84	14,19	-
MgO	4,84	3,60	2,13	0,27
Cl	0,47	0,15	20,30	0,43
TiO ₂	0,85	0,65	0,88	0,55
MnO	1,89	0,40	0,56	0,08
Outros	0,76	0,51	-	0,14
SiO ₂ / Al ₂ O ₃	3,67	27,01	18,45	58,93

Fonte: Autoria própria (2023).

Mohamed, Mkhallid e Barakat (2015) realizaram o tratamento ácido com HCl, em suas cinzas de casca de arroz para a obtenção de zeólita. Após a lixiviação ácida, foi possível obter um percentual de óxido de silício de 89%. O experimento permitiu comprovar que o tratamento ácido com HCl, antes da recalcinação, foi eficaz para remoção da maioria das impurezas metálicas. Além disso, a pureza da sílica da cinza de casca de arroz após tratamento ácido foi maior do que a cinza apenas recalcinada.

Worathanakul e Tobaramseekul (2016) sintetizaram zeólita NaY a partir da cinza de bagaço de cana de açúcar, a qual passou por um tratamento ácido com HCl para redução de suas de impurezas. Através da análise da composição química antes e após tratamento, pôde-se verificar que as impurezas como Fe₂O₃ reduziram de 19,14% para 2,34%. Já para a sílica, observou-se um aumento do teor de 77,81% para 92,64%.

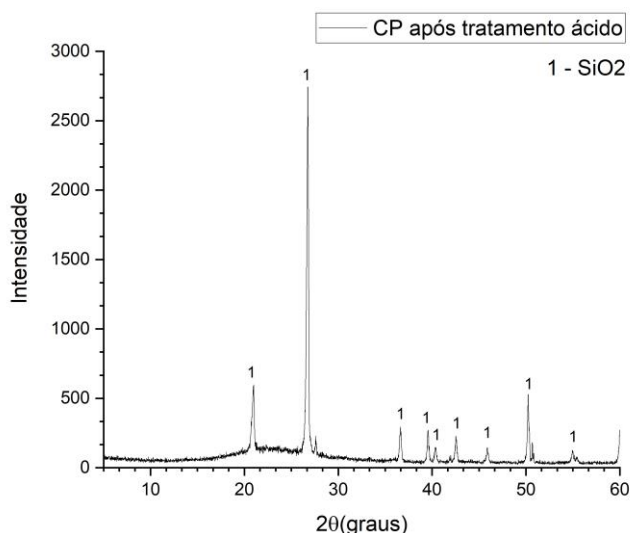
Fan *et al.* (2023) usaram cinzas volantes de carvão tratadas com ácido clorídrico para a síntese de zeólita A. O objetivo desse pré-tratamento era a remoção de compostos alcalinos como CaO, antes da etapa de recalcinação. Após o tratamento ácido, a porcentagem de SiO₂ aumentou, ao passo que outros componentes diminuiram. O motivo dessa redução está no fato de alguns compostos básicos como CaO reagirem com HCl.

5.3.2 Composição das fases cristalinas

Baseado na análise química dos compostos das cinzas após tratamento ácido, verificou-se que os melhores resultados pertenciam a cinza pesada, tanto a respeito do menor percentual de impurezas que afetariam a síntese, como na maior porcentagem de Si para utilização como precursora de silicatos. Desse modo, as caracterizações seguintes se restringiram apenas a análise da cinza pesada, a qual foi utilizada nas demais etapas para o processo de síntese hidrotérmica da zeólita A.

Sendo assim, a Figura 36, a seguir, ilustra o difratograma da cinza pesada após tratamento ácido. É possível identificar a fase de óxido de silício (SiO_2) nos picos 2θ iguais à $20,86^\circ$, $26,64^\circ$, $36,54^\circ$, $39,47^\circ$, $40,29^\circ$, $42,45^\circ$, $45,79^\circ$, $50,14^\circ$, $55,32^\circ$. Comparando aos resultados obtidos na Figura 28 do item 5.1.2, foram registrados os mesmos picos da cinza pesada sem tratamento. Contudo, devido a redução de impurezas e aumento da concentração de Si, os picos de SiO_2 (quartzo) foram mais intensos para a cinza tratada com ácido.

Figura 36 – Difratograma da cinza pesada após tratamento ácido (CP).



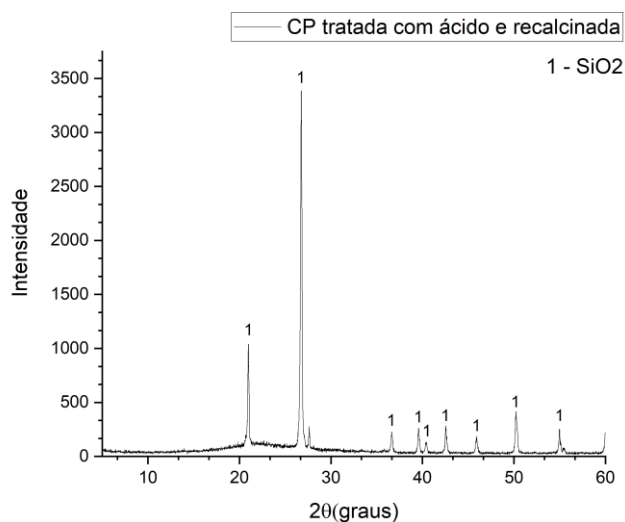
Fonte: Autoria própria (2023).

Kurniawan *et al* (2018) realizaram a síntese de zeólita X a partir de cinzas residuais de usinas de energia, na qual a sua matéria prima passou por um tratamento ácido com HCl, resultando na diminuição do teor de Fe (55,57%) e Ca (64,31%). Com a análise do difratograma das cinzas após tratamento ácido, observou-se que a fase mineral predominante era de quartzo (SiO_2), enquanto as fases de hematita e calcita (presentes na amostra sem tratamento), tiveram uma distribuição e intensidade bastante reduzida.

Murukuti e Jena (2022), estudaram a formação de zeólita A e X a partir de cinzas volantes de carvão. Na pesquisa, também foi utilizado o processo de tratamento ácido com HCl, obtendo-se uma redução de impurezas e de Al_2O_3 , devido a lixiviação de Al durante o procedimento. Como consequência da lixiviação de alumínio, houve um aumento efetivo na relação Si/Al nas cinzas volantes tratadas com ácido. Além disso, através do padrão de DRX das cinzas pós-tratamento, notou-se a ausência de protuberância larga correspondente a fase amorfa (em 2θ de 20° à 30°), aumento da intensidade dos picos de quartzo e consequente redução das intensidades dos picos da fase mulita (outrora presente na amostra sem tratamento).

Prosseguindo, optou-se por realizar a recalcinação da cinza pesada após tratamento ácido, para análise do comportamento dos picos de quartzo. A Figura 37 mostra o difratograma da amostra recalcinada, ficando evidente que embora sejam atribuídos os mesmos picos correspondentes ao difratograma anterior, a intensidade dos picos teve um acréscimo, principalmente nos ângulos de 2θ igual à $20,86^\circ$ e $26,64^\circ$, ao mesmo tempo em que houve uma redução do halo presente entre 20° e 30° .

Figura 37 – Difratograma da cinza pesada tratada com ácido e recalcinada (CP).



Fonte: Autoria própria (2023).

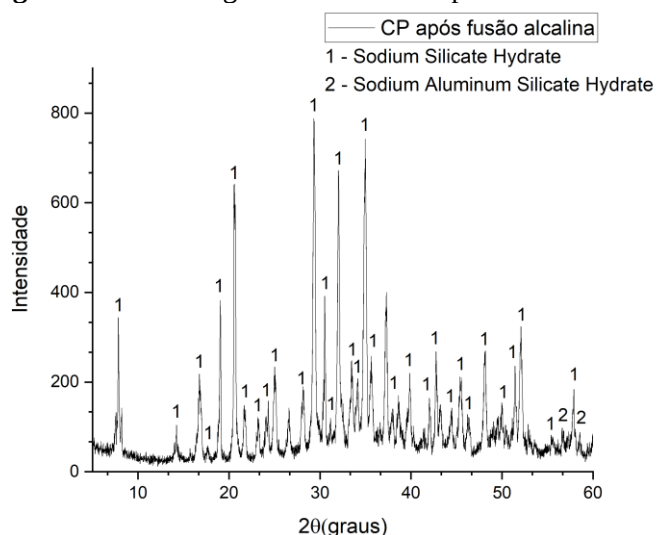
5.3.2.1 Processo de fusão alcalina da cinza

Após o tratamento da cinza, há uma etapa que antecede a síntese hidrotérmica, a fusão alcalina com hidróxido de sódio. A mistura de cinza e NaOH sob alta temperatura é responsável pela decomposição de fases cristalinas ricas em Si e Al em fases solúveis em

água, aluminato e silicatos, que são altamente reativos e favorecem a formação de zeólitas. Nesse trabalho, a cinza pesada e o hidróxido de sódio foram misturados na razão de 1,5 (NaOH/cinza), e aquecidos à 550 °C por 40 min. Então, para comprovar a eficiência da fusão, a amostra foi caracterizada por difração de raio X.

A Figura 38 traz o difratograma da fusão alcalina, onde pode-se constatar a presença de picos de hidrato de silicato de sódio e hidrato de silicato de alumínio e sódio. Com isso, foi comprovada a conversão da fase de SiO_2 em silicatos e aluminatos de sódio solúveis. Dessa forma, com a adição de NaOH a cinza pesada, houve o enfraquecimento das ligações de Si-O e Al-O de SiO_2 e Al_2O_3 , levando a formação de fases de aluminossilicatos metaestáveis, que são fases intermediárias para a formação de zeólitas. Além disso, a proporção de 1,5 de NaOH/cinza se mostrou satisfatório para eficácia do processo.

Figura 38 – Difratograma da amostra após fusão alcalina.



Fonte: Autoria própria (2023).

Aquino *et al.* (2020) sintetizaram as zeólitas NaX e NaA de cinzas volantes de carvão. A fusão alcalina com NaOH foi realizada a 550 °C por 1 hora. Antes da fusão, as cinzas apresentavam as mesmas fases (quartzo, mulita e hematita), que são fases estáveis de alumínio, silício e ferro. Após a fusão, observou-se que essas fases foram transformadas em silicatos e aluminatos mais reativos (silicato de sódio, hidrato de óxido de alumínio de cálcio, silicato de sódio e cálcio), que podem ser mais facilmente reorganizados durante a síntese das zeólitas.

Ren *et al.* (2020) preparam a zeólita Y a partir de cinzas volantes de carvão. Na etapa de fusão alcalina, a mulita e o quartzo (presentes nas cinzas anteriormente) desapareceram e

se transformaram completamente em aluminossilicato (NaSiO_3 e nefeline) com a adição de hidróxido de sódio. Os produtos de zeólita foram obtidos com diferentes quantidades de NaOH, com proporções NaOH/cinza de 0,6 a 1,5. Eles constaram que para proporção de 0,6, os aluminossilicatos não foram totalmente cristalizados, levando ao aparecimento de fases indesejáveis no produto zeolítico. Já para proporções acima de 0,9, a cristalinidade e o teor de zeólita Y diminuíram. Assim, verificaram que a razão 0,9 (NaOH/cinza) foi a que apresentou o melhor resultado, com 94,38% de cristalinidade da zeólita Y. Por tanto, a alcalinidade é um fator importante, uma vez que a nucleação e a taxa de crescimento dos cristais são afetadas por ela. Assim, os resultados de DRX indicaram que a alcalinidade insuficiente ($\leq 0,6$) ou excessiva ($> 0,9$) não conduziu a formação da zeólita Y.

5.3.3 Propriedades texturais

A análise textural apresenta a área superficial específica (métodos BET) e o volume dos poros (método BJH) da cinza pesada tratada com HCl (Tabela 10). É possível verificar que a cinza pesada após tratamento teve um aumento expressivo de área superficial e volume de poros quando comparada a amostra apenas calcinada.

Tabela 10 – Área superficial específica e volume dos poros da cinza tratada com ácido.

AMOSTRAS	ÁREA SUPERFICIAL (m^2/g)	VOLUME DE POROS (cm^3/g)
CINZA PESADA CALCINADA	1,378	0,011
CINZA PESADA TRATADA COM ÁCIDO	8,987	0,025

Fonte: Autoria própria (2023).

Almeida (2020), após análise da estrutura dos poros e superfície específica BET para cinzas de bagaço de cana-de-açúcar, constatou que o procedimento de tratamento com ácido cítrico promoveu um incremento da área superficial específica (de 14 para 21 m^2/g) e do volume dos poros (de 0,051 para 0,055 cm^3/g). Assim, ele atribuiu essa mudança em decorrência da remoção do potássio na cinza tratada, uma vez que essa substância tende a se alojar nos microporos e os bloqueia.

Jangkorn, Youngme e Praipipat (2022) encontraram acréscimos da área superficial específica e volume dos poros para a cinza de carvão tratada com ácido clorídrico. Antes do tratamento, a cinza possuía área superficial específica e volume de poros de 1,390 m^2/g e

0,006 cm³/g, respectivamente. Após tratamento, esses valores passaram para 97,680 m²/g e 0,086 cm³/g. Além disso, com o tratamento houve uma diminuição do tamanho dos poros devido a eliminação dos contaminantes e compostos orgânicos da superfície da camada externa da cinza tratada com HCl. Com isso, concluíram que essa etapa de pré-tratamento é muito significativa para purificar a matéria prima antes da síntese da zeólita A.

5.4 Caracterizações das zeólitas sintetizadas

5.4.1 Composição química

Os resultados por fluorescência de raios X apresentados na Tabela 11 mostram os percentuais dos compostos químicos presentes nas amostras sintetizadas com as cinzas pesadas tratadas quimicamente em função da razão entre a quantidade de cinza e hidróxido de alumínio (cinza/Al(OH)₃) utilizado. Para uma melhor análise, os principais dados da Tabela 10 são melhores apresentados nas Figuras 39 e 40.

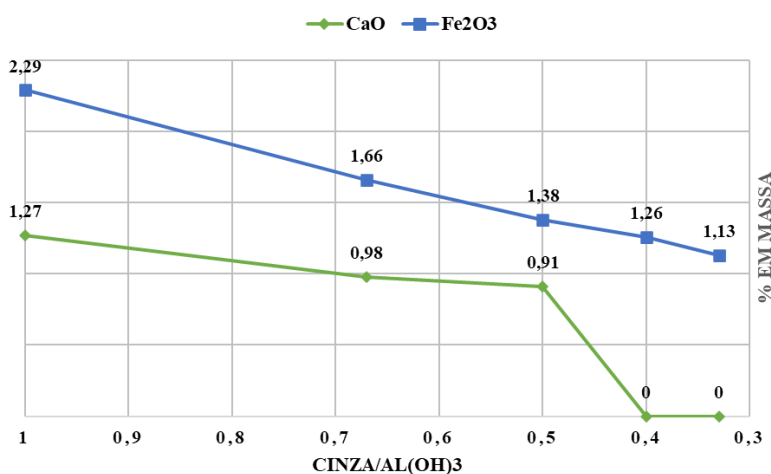
Tabela 11 – Análise química dos compostos presentes nas zeólitas após tratamento ácido (em % massa).

ÓXIDOS	Síntese 1	Síntese 2	Síntese 3	Síntese 4	Síntese 5
	Cinza/Al(OH) ₃				
	(1/1)	(1/1,5)	(1/2)	(1/2,5)	(1/3)
SiO ₂	55,85	54,58	54,46	55,34	55,11
Al ₂ O ₃	31,29	34,39	34,83	34,87	35,25
CaO	1,27	0,98	0,91	-	-
Fe ₂ O ₃	2,29	1,66	1,38	1,26	1,13
P ₂ O ₅	0,19	0,16	0,16	0,16	0,16
K ₂ O	7,80	7,32	7,47	7,57	7,59
TiO ₂	0,94	0,83	0,74	0,75	0,71
Outros	0,37	0,08	0,05	0,05	0,05
SiO ₂ / Al ₂ O ₃	1,78	1,59	1,56	1,59	1,56

Fonte: Autoria própria (2023).

Uma informação importante para a preparação da zeólita diz respeito ao percentual de CaO e Fe_2O_3 , que são considerados compostos prejudiciais a síntese desse tipo de material. Neste sentido, a Figura 39 mostra que as impurezas de óxido de cálcio e de ferro diminuem à medida que decresce a razão entre a cinza e a fonte externa de alumínio, condição essa favorável e necessária para o êxito da síntese. Além disso, para a razão cinza/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ menor que 0,5, observou-se o desaparecimento do óxido de cálcio.

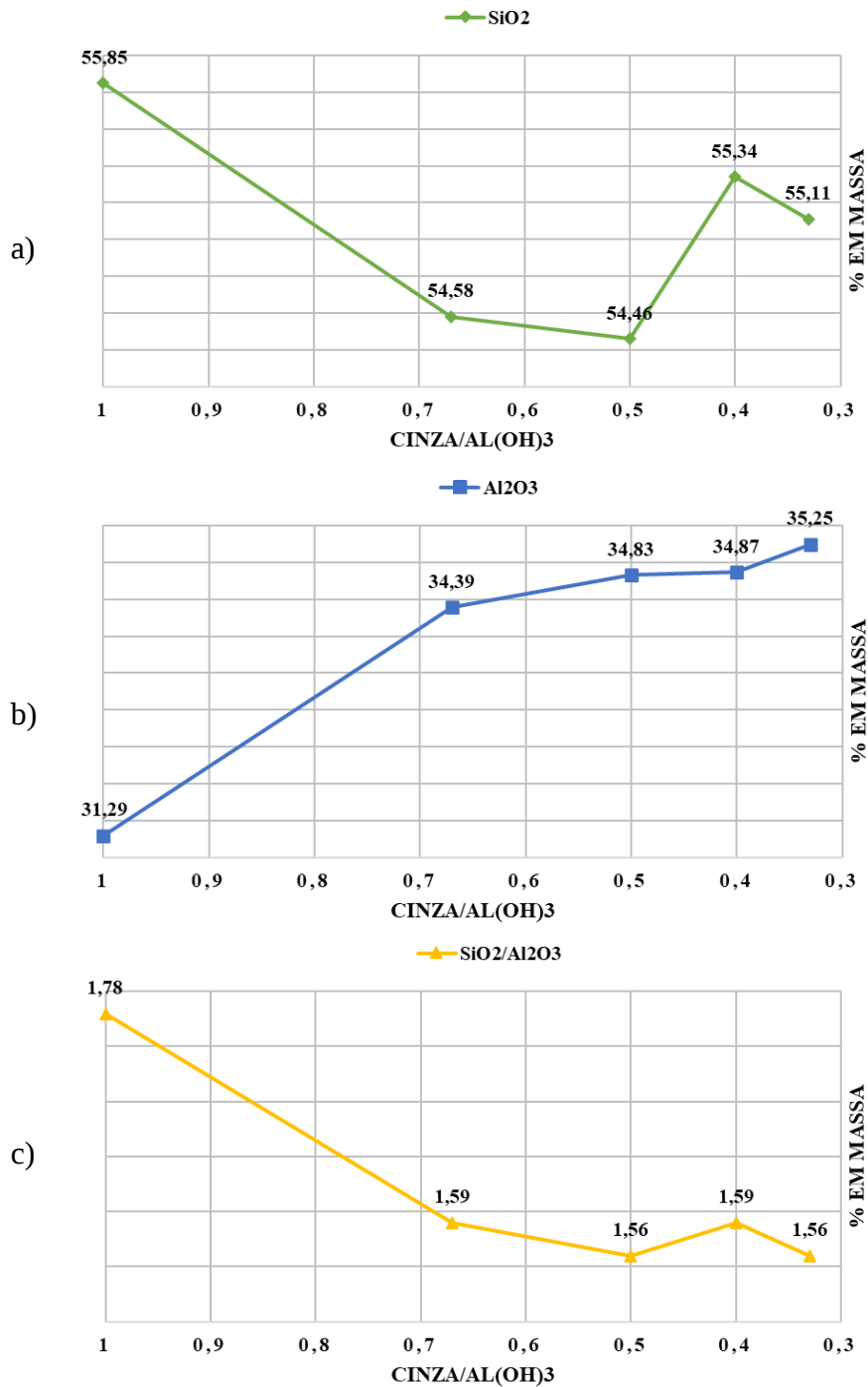
Figura 39 – Variação dos percentuais de impurezas em função da razão cinza/ $\text{Al}(\text{OH})_3$.



Fonte: Autoria própria (2023).

Quanto ao óxido de silício (Figura 40a), observa-se que a adição crescente da fonte de alumínio resultou em um decréscimo constante de SiO_2 até a razão cinza/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ igual a 0,5, e posterior aumento para razões menores. Para o óxido de alumínio, por outro lado, já era esperado o seu constante crescimento com as adições maiores de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Figura 40b).

Figura 40 – Variação dos percentuais de óxidos em função da razão cinza/ $\text{Al}(\text{OH})_3$: a) SiO_2 , b) Al_2O_3 e c) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.



Fonte: Autoria própria (2023).

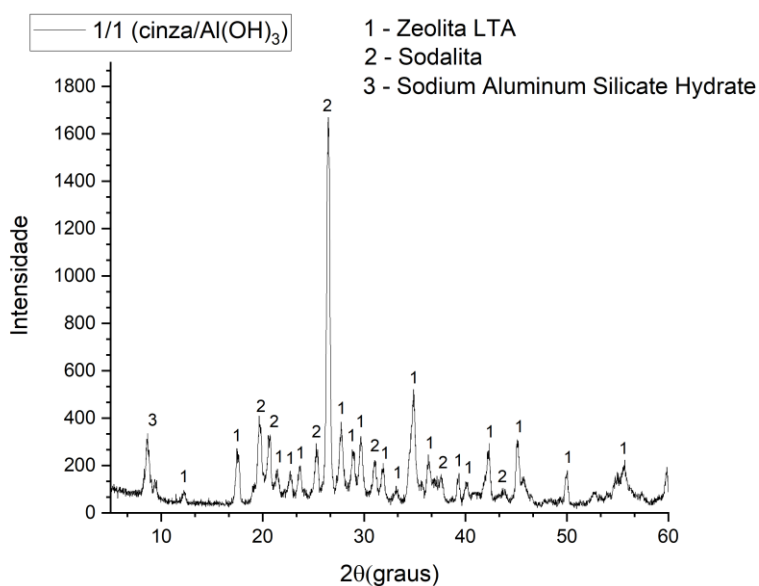
Um dos aspectos mais relevantes na análise da formação da zeólita pós síntese é a razão molar entre silício e alumínio, uma vez que a zeólita A é aquela considerada com baixo teor de sílica, ou seja, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ com valor menor que 2 para favorecer o desenvolvimento da estrutura LTA. Assim, de forma geral, a razão molar Si/Al ficou no intervalo de 1,78 à 1,56 (Figura 40c). Para as sínteses 1 (cinza/ $\text{Al}(\text{OH})_3 = 1$), 2 (cinza/ $\text{Al}(\text{OH})_3 = 0,67$), e 4

(cinza/ $\text{Al}(\text{OH})_3 = 0,4$), as razões molares foram as maiores obtidas, iguais a 1,78 para a síntese 1 e 1,59 para as outras duas. Enquanto isso, para as sínteses 3 (cinza/ $\text{Al}(\text{OH})_3 = 0,5$) e 5 (cinza/ $\text{Al}(\text{OH})_3 = 0,33$), além de resultarem em igual valor de Si/Al (1,56), também foi o menor dentre as sínteses.

5.4.2 Composição das fases cristalinas

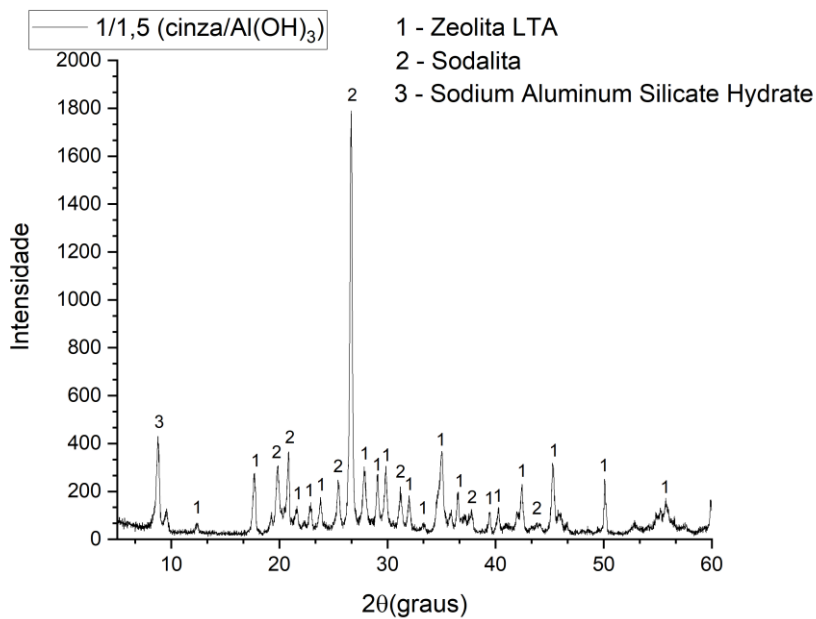
As Figuras 41 à 45 apresentam o difratograma das amostras sintetizadas conforme razão cinza/ $\text{Al}(\text{OH})_3$. Observou-se a formação da zeólita LTA, zeólita SOD e um pico de aluminossilicato. Os picos característicos da zeólita LTA surgiram em 2θ iguais à $12,44^\circ$, $17,64^\circ$, $21,34^\circ$, $22,83^\circ$, $23,96^\circ$, $27,82^\circ$, 29° , $29,91^\circ$, $31,67^\circ$, $33,34^\circ$, $34,74^\circ$, $36,48^\circ$, $39,40^\circ$, $40,10^\circ$, $42,15^\circ$, $45,39^\circ$, $50,24^\circ$, $55,86^\circ$. Já a fase sodalita apareceu nos picos 2θ iguais à $19,75^\circ$, $20,93^\circ$, $25,20^\circ$, $26,58^\circ$, $31,32^\circ$, $37,63^\circ$, $44,02^\circ$. Por último, o pico de silicato de alumínio ficou evidente apenas em 2θ igual a $9,3^\circ$.

Figura 41 – Síntese com razão cinza/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ igual a 1/1.



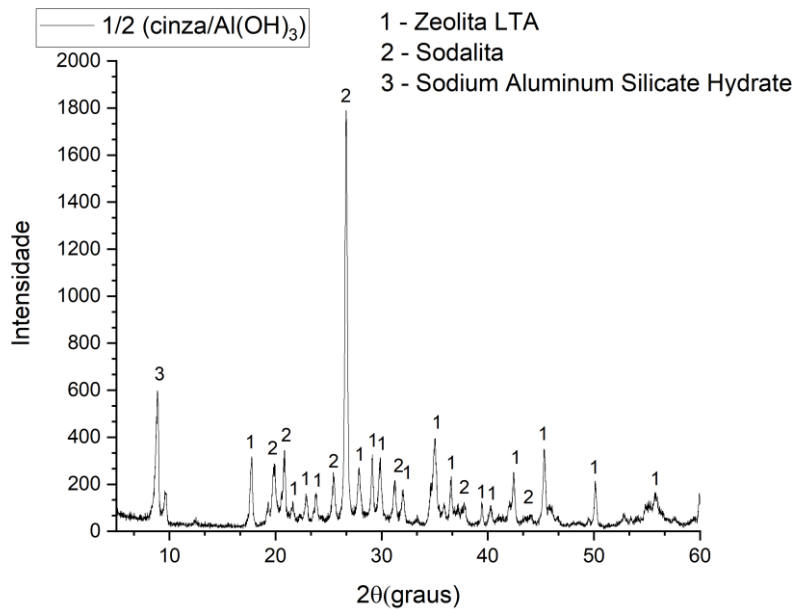
Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 42– Síntese com razão cinza/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ igual a 1/1,5.



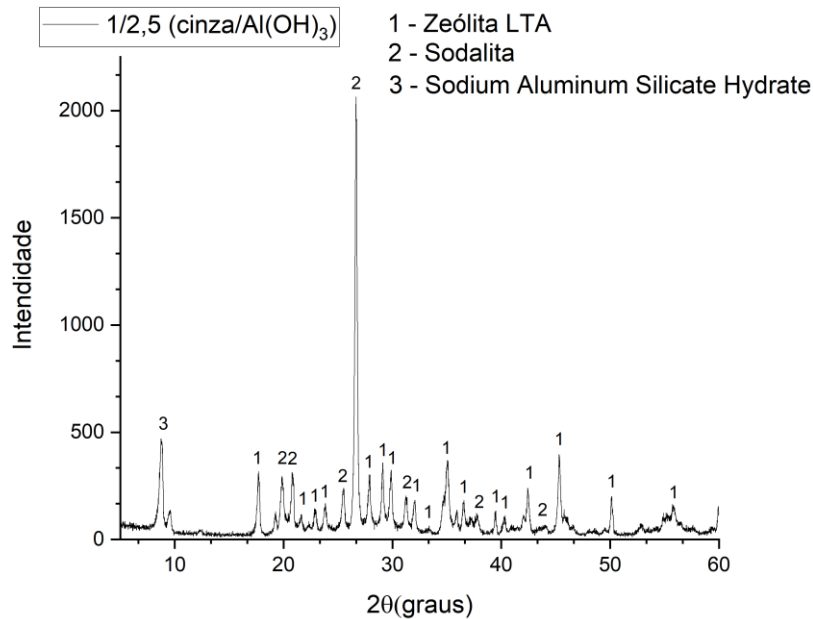
Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 43 – Síntese com razão cinza/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ igual a 1/2.



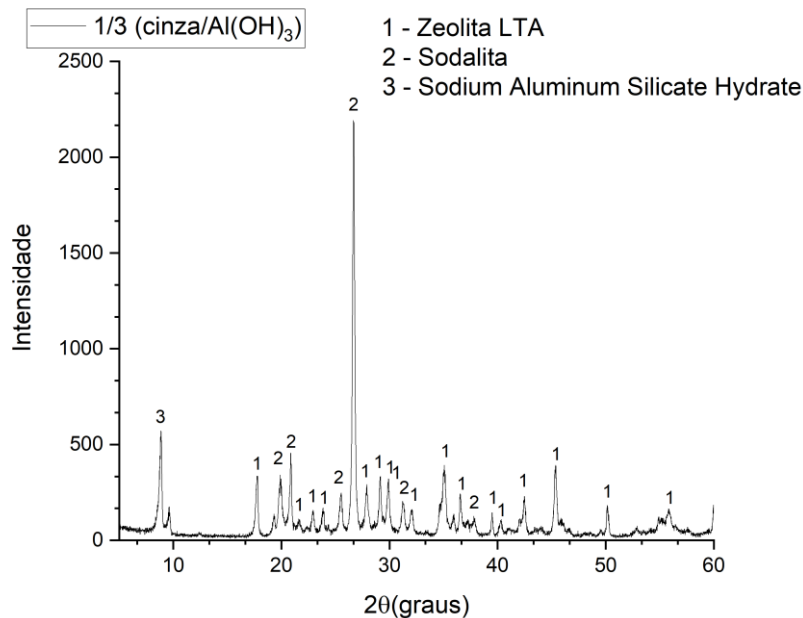
Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 44 – Síntese com razão cinza/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ igual a 1/2,5.



Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 45 – Síntese com razão cinza/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ igual a 1/3.



Fonte: Autoria própria (2023).

Analisando os resultados acima, há uma maior predominância de picos da zeólita LTA em todas as amostras, seguida da sodalita e um pico de silicato de alumínio. Contudo, em todos os resultados de síntese, o pico mais intenso corresponde a zeólita sodalita. Além disso, comparando os difratogramas com as razões de cinza/ $\text{Al}(\text{OH})_3$, constatou-se que a intensidade

dos picos de sodalita e silicato de alumínio apresentaram um aumento após os acréscimos de hidróxido de alumínio. Todavia, esse benefício não foi constatado para a zeólita LTA, cuja intensidade dos picos permaneceu abaixo de 600, e o pico 2θ igual a $12,44^\circ$ desapareceu para as razões menores que 0,66 (1/1,5), ou seja, maiores acréscimos de $\text{Al}(\text{OH})_3$ não favoreceram o aumento de picos da fase zeólita LTA.

As zeólitas são materiais metaestáveis, e a sua cristalização envolve uma transição de uma estrutura metaestável para uma mais estável. Esse processo segue às regras de estágios de Ostwald, na qual as vias cinéticas permitem a formação inicial de uma estrutura zeolítica termodinamicamente metaestável, que passaria por vários tratamentos de cristalização para que uma fase mais estável fosse construída. Esta conversão coincide com a dissolução gradual de uma fase ao lado da nucleação e do crescimento da segunda instância mais estável. (NAZILA, HOSSEIN, DARIUSH, 2011). Assim, como a zeólita LTA possui uma estrutura tridimensional feita de unidades estruturais primárias, gaiolas de sodalita (SOD), tanto a zeólita SOD como LTA são formadas de gaiolas β formadas por 24 unidades tetraédicas de SiO_4 e AlO_4 . Contudo, a zeólita SOD tem maior densidade da estrutura ($2,29 \text{ g/cm}^3$) e estabilidade em comparação com a estrutura LTA com densidade de 2 g/cm^3 (MALDONADO et al., 2013).

Murukutti e Jena (2022) realizaram a síntese de zeólita A e X a partir de cinzas volantes de carvão. Na etapa de fusão alcalina com Na_2CO_3 , as cinzas se transformaram em sílica aluminossilicato subsaturado (nefelina). Após a síntese hidrotérmica, o difratograma mostrou também picos de nefelina juntamente com as zeólitas formadas. Isso foi atribuído ao efeito da alta pressão e temperatura gerada sob a condição hidrotérmica, levando a formação de zeólita A e zeólita X simultaneamente. Analisando o efeito da temperatura na cristalização das zeólitas, considerando tempo de 6 h, e variando apenas a temperatura, foi observado que a 80°C apareceram picos de zeólita A e sodalita no difratograma. Aumentando a temperatura para 90°C , uma fração menor da fase sodalita foi observada juntamente com a zeólita A. Contudo, a fase pura de zeólita A altamente cristalina foi obtida a 100°C , havendo o desaparecimento da fase sodalita.

Anbia, Koohsaryan e Borhani (2017), realizaram a síntese de zeólita LTA utilizando aluminato de sódio e vidro solúvel como fontes de alumínio e silício, respectivamente. Analisaram os parâmetros de cristalização, considerando temperaturas de 70, 85, 100 e 115°C , e tempos de 3, 5, 8 e 11 horas. Os padrões de DRX revelaram que a 70°C não houve formação de picos cristalinos, indicando que o gel de síntese não foi transfigurado em uma fase zeolítica. Em 85°C houve o aparecimento da zeólita FAU, enquanto a 115°C foram

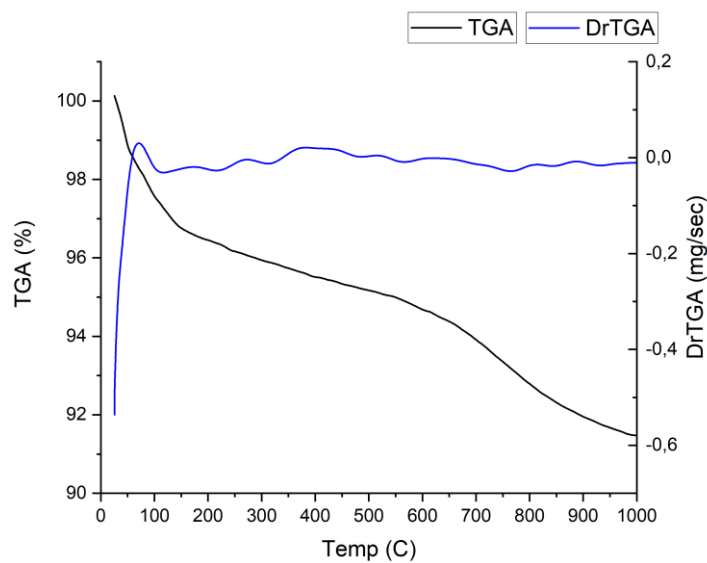
identificados picos de zeólita SOD e FAU. A temperatura de 100 °C foi a que apresentou o melhor desempenho, com a identificação da fase pura de zeólita LTA. Com base no mecanismo de nucleação autocatalítica, as altas temperaturas aceleraram a dissolução do gel e possibilitaram a presença de numerosos núcleos no gel sintético, influenciando o grau de cristalinidade, a morfologia e a pureza de fase do produto. Em relação ao tempo, o aumento do tempo de cristalização para 11 horas favoreceu o surgimento das fases SOD e FAU. Assim, as partículas de zeólita LTA são transformados nas fases mais estáveis FAU e SOD devido a maior dissolução do LTA em um tempo de cristalização mais longo, resultando na supersaturação do gel com íons de aluminossilicato e no crescimento de novas fases zeolíticas.

Ameh *et al.* (2017) investigaram a influência da fonte de alumínio na estrutura cristalina da zeólita A à base de cinzas volantes. Foram utilizados o aluminato de sódio (NaAlO_2) e o hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), nas concentrações de 0,5, 0,7, 0,8 e 1. Constatou-se que o aumento da quantidade de alumínio levou a diminuição gradual da razão Si/Al, e que a quantidade de sódio (Na) também aumentava quando era usado NaAlO_2 e diminuía quando usado $\text{Al}(\text{OH})_3$. Após análise dos difratogramas das sínteses, observou-se a fase sodalita juntamente com a zeólita A para concentrações de alumínio igual a 0,5. O aparecimento da sodalita foi justificada devido as transformações de fase de Ostwald. Através da análise de FTIR, os resultados mostraram que a adição de $\text{Al}(\text{OH})_3$ liberou mais alumínio na mistura de síntese em comparação com a adição de NaAlO_2 . Para a zeólita A formada com $\text{Al}(\text{OH})_3$, a diminuição da cristalinidade estava relacionada a diminuição da proporção Na/Al na mistura de síntese, e uma coordenada tetraédrica distorcida foi formada na unidade estrutural. Ao comparar as misturas de síntese, a adição de NaAlO_2 acrescentava cátions de Na suficientes para estabilizar os ânions de aluminossilicato durante o processo de cristalização. Por sua vez, quando o $\text{Al}(\text{OH})_3$ foi usado, nenhum Na foi adicionado a mistura de síntese, comprometendo/reduzindo a porcentagem de cristalinidade da zeólita A. Dessa forma, a zeólita A produzida com $\text{Al}(\text{OH})_3$ foi mais sensível as pequenas mudanças na proporção Si/Al devido à falta de compensação de carga do cátion (Na) na estrutura externa.

5.4.3 Análise térmica

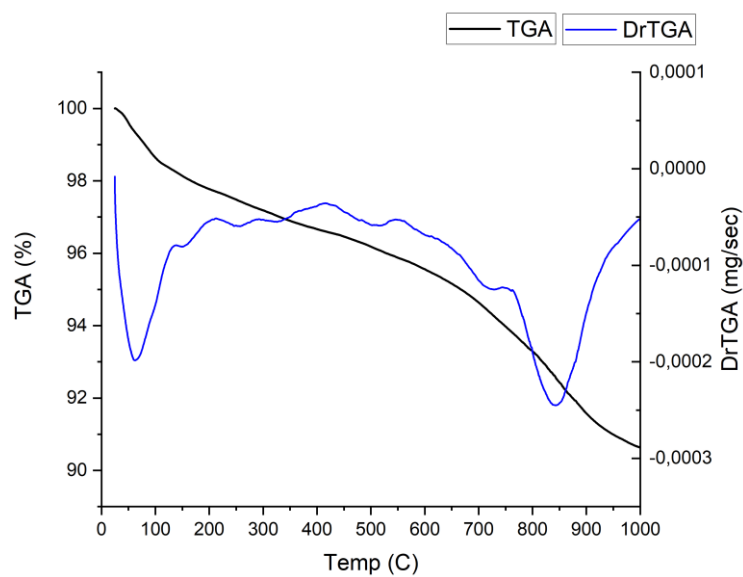
Os resultados da análise termogravimétrica das amostras sintetizadas com as cinzas pesadas tratadas quimicamente com HCl, com as curvas de TG/DTG, são mostrados, nas Figuras 46 a 50. O comportamento térmico das amostras foi analisado desde a temperatura ambiente até 1000 °C.

Figura 46 – Curva de TG e DTG da síntese 1 (cinza/ $\text{Al}(\text{OH})_3 = 1$).



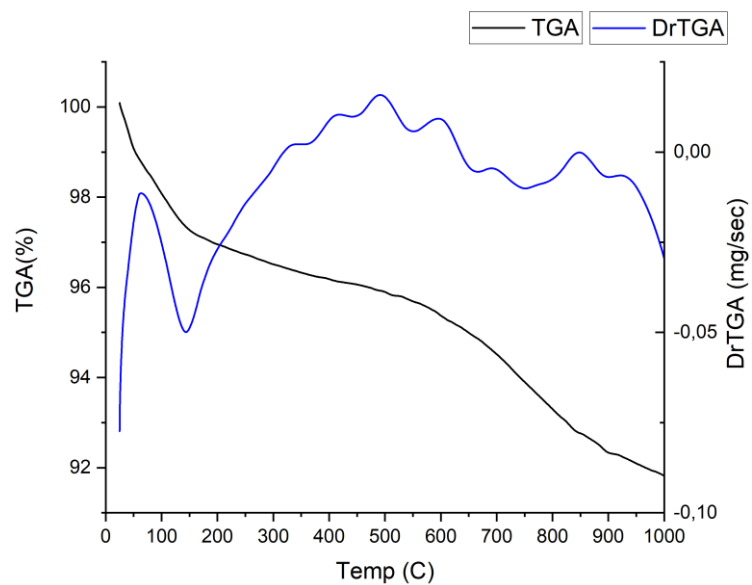
Fonte: Autoria própria (2022).

Figura 47 – Curva de TG e DTG da síntese 2 (cinza/ $\text{Al}(\text{OH})_3 = 0,67$).



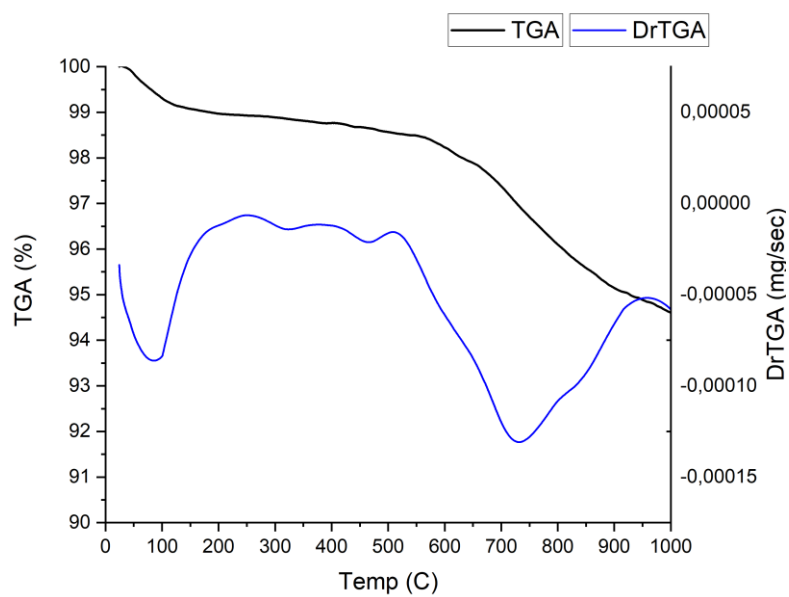
Fonte: Autoria própria (2022).

Figura 48 – Curva de TG e DTG da síntese 3 (cinza/ $\text{Al}(\text{OH})_3=0,5$).



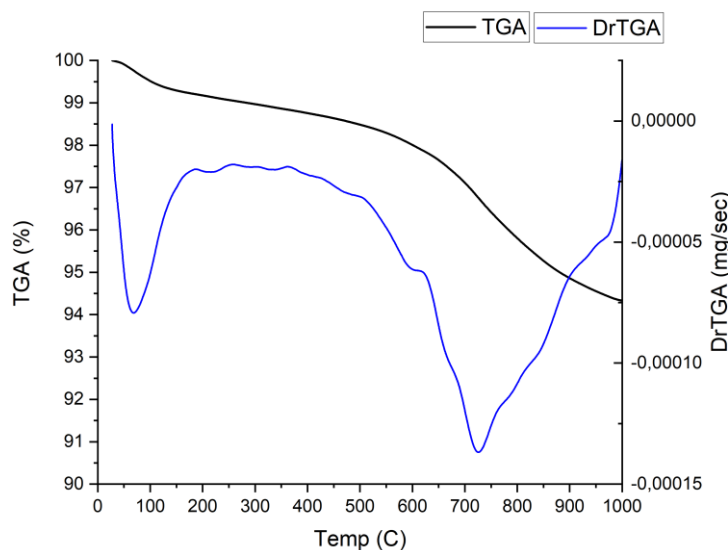
Fonte: Autoria própria (2022).

Figura 49 – Curva de TG e DTG da síntese 4 (cinza/ $\text{Al}(\text{OH})_3=0,4$).



Fonte: Autoria própria (2022).

Figura 50 – Curva de TG e DTG da síntese 5 (cinza/ $\text{Al}(\text{OH})_3 = 0,33$)..



Fonte: Autoria própria (2022).

Analisando a curva TGA da Figura 46, bem como sua derivada primeira (DrTGA), verificamos uma variação da massa predominantemente constante em função do tempo, cuja perda de massa até 150 °C é de cerca de 3,5%. Essa variação de peso está associada a perda de água adsorvida dentro dos poros da zeólita. A partir de 150 °C até 1000 °C, há um decréscimo na massa de aproximadamente 5%, correspondendo a perda de água dos complexos de hidratação formados com cátions trocáveis. Assim, a perda total de massa foi de 8,5%.

Para a síntese 2 (Figura 47), até à temperatura de 150 °C, há uma queda de 2,5% de massa referente a água adsorvida pela superfície da amostra (AMONI et al., 2022). De 150 °C até aproximadamente 750 °C há um declive contínuo de peso associado a desidratação, envolvendo a perda de água decorrente da quebra dos complexos de hidratação com os cátions trocáveis, representando 3,5% (IQBAL *et al.*, 2019). Já acima de 750 °C, a variação da massa é oriunda da dissociação térmica de vários carbonatos ou hidróxidos, com 3,5% de perda (GRELA *et al.*, 2016). Ao todo, a amostra de síntese 2 teve uma perda total de 9,5%.

Na síntese 3 (Figura 48), até a temperatura de 200 °C há dois picos máximos de perda de massa à 80 e 150 °C, correspondendo a perda de umidade da zeólita, totalizando 3%. A partir de 200 °C até 1000 °C, houve um declínio constante de massa de cerca de 5%, causada por mais perda de água das cavidades da zeólita oriundas do processo de desidroxilação. Assim, a perda total de massa foi de 8%.

Para a síntese 4 (Figura 49), há um percentual máximo de perda de massa até 200 °C, e outro por volta de 550 °C à 1000 °C. Assim, até 200 °C há perda de massa indicativa do processo de dessorção de água ou materiais voláteis dentro dos poros da amostra sintetizada,

totalizando 1,25% (IQBAL *et al.*, 2019). Entre 200 e 550°C, é possível notar uma certa estabilidade da massa em função da temperatura. Por outro lado, acima de 550 °C há uma perda significativa de 3,75%, caracterizada pela decomposição de moléculas de carbonatos ou hidróxidos (GRELA *et al.*, 2016). Ao todo, a amostra de síntese 4 teve uma perda total de 5%.

Para a síntese 5 (Figura 50), o percentual de perda de massa de 0,75% até 180 °C, foi causada pela fraca ligação das moléculas de água na superfície da estrutura do produto de síntese (SRIATUN, TALISMAH, SUYATI, 2018). De 180 até 550 °C houve um declive na massa de 1%, pela desidratação e rompimento dos complexos de hidratos com os cátions trocáveis da estrutura (AMONI *et al.*, 2022). Já acima de 550 °C têm-se uma perda de massa expressiva de 4%, provocada pelo processo de dissociação térmico de moléculas (GRELA *et al.*, 2016). Logo, a amostra de síntese 5 teve uma perda total de massa de 5,75%.

A estabilidade térmica das zeólitas está relacionada diretamente ao efeito proporcional da razão Si/Al, a qual promove a variação dos componentes da rede cristalina em relação aos comprimentos de ligação de Al-O (1,728 Å) e Si-O (1,608 Å) (IQBAL *et al.*, 2019). De fato, para as maiores razão entre o precursor de sílica (cinza) e a fonte de alumínio (Al(OH)₃), cinza/Al(OH)₃ de 1 e 0,67 (síntese 1 e 2, Fig 46 e 47), teve-se as maiores perdas totais (8,5 e 9,5%) de massa, ao passo que as três últimas sínteses, com cinza/Al(OH)₃ de 0,5 (síntese 3), 0,4 (síntese 4) e 0,33 (síntese 5), tiveram o menor percentual total de redução de massa, 8%, 5% e 5,75%, respectivamente.

Musyoka *et al.* (2013) analisaram a estabilidade térmica da zeólita A à base de cinzas volantes de carvão. Através da termogravimetria, verificou-se que houve um evento inicial de perda de massa entre 40 e 50 °C, e que continuou aproximadamente até 200 °C. Essa primeira variação de peso estava associada a perda de material e água fisicamente adsorvida dentro dos poros da zeólita. Já a perda de massa acima de 200 °C estava associada a perda de água de complexos de hidratação formados com cátions trocáveis. Além disso, uma variação mínima de peso que ocorreu acima de 400 °C poderia ser causada pela desidroxilação, que corresponde a destruição das ligações de hidroxila formadas quando cátions trocáveis polarizam moléculas de água. Isso, então, leva a expulsão de mais água das cavidades da zeólita. Logo, o teor de água na zeólita depende da natureza e do tamanho do cátion trocável, e do número de íons de alumínio na estrutura zeolítica. Assim, a estabilidade térmica é muitas vezes diretamente proporcional a relação Si/Al. Esta proporcionalidade direta é atribuída a variação da constante de rede, que está relacionada a ligação Al – O, e os comprimentos de ligação Si – O.

Os resultados obtidos nessa pesquisa estão em bom acordo com os eventos térmicos relatados por Musyoka *et al.* (2013), e também a de outros trabalhos, a exemplo de zeólita gismondine sintetizada a partir de cinza de carvão (SANCHEZ-HERNÁNDEZ *et al.* 2017), zeólita X produzida a partir de cinzas volantes de carvão (GRELA *et al.*, 2016), zeólitas A preparadas com cinza volante de carvão (AMONI *et al.* 2022; IQBAL *et al.* 2019) e zeólita NaP1 preparada a partir da cinza de bagaço de cana-de-açúcar (SRIATUN, TALISMAH, SUYATI, 2018).

5.4.4 Propriedades texturais

A análise textural apresenta a área superficial específica (métodos BET) e o volume dos poros (método BJH) para as amostras de síntese 1, 3 e 5 (Tabela 12). É possível verificar que, apesar da variação das proporções de cinza e $\text{Al}(\text{OH})_3$, as áreas superficiais e volume de poros tiveram grandes semelhanças. Além disso, pode-se verificar que o processo de síntese com hidróxido de alumínio levou a uma redução da área superficial específica, quando comparada ao material precursor, diminuindo assim a capacidade de absorção dos poros.

Tabela 12 – Área superficial específica e volume dos poros das amostras de síntese.

AMOSTRAS	ÁREA SUPERFICIAL (m^2/g)	VOLUME DE POROS (cm^3/g)
Síntese 1	4,638	0,023
Síntese 3	4,775	0,026
Síntese 5	4,307	0,028

Fonte: Autoria própria (2023).

Embora as zeólidas sejam conhecidas por possuírem alta acessibilidade da superfície interna, com valores de áreas superficiais específicas acima de $300 \text{ m}^2/\text{g}$, estudos mostraram que a taxa de conversão de cinzas em zeólitas fica na faixa de 30 à 77%.

Zen (2016) analisou a síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão para aplicação como adsorventes. Foi constada a formação de três fases zeolíticas (zeólita P, X e Sodalita), no qual os valores de área superficial encontrados foram de 17, 35 e $40 \text{ m}^2/\text{g}$. Esses valores estavam abaixo do esperado para síntese de zeólitas, tendo sido justificado pela presença de cinzas que não foram convertidas em zeólitas, reduzindo assim a área superficial medida. Posteriormente, foram realizados ensaios de adsorção de corante em solução aquosa, e a amostra de síntese que atingiu os melhores resultados (85% de remoção) foi a que possuía

área superficial de 40 m²/g.

Oliveira (2019) sintetizou zeólita nanoestruturada a partir de sílica cristalina, para adsorção de íons Mn²⁺ em meio aquoso. Os valores obtidos para as amostras de síntese não foram satisfatórios (0,63, 0,47 e 1,70 m²/g), pois foram muito próximos dos obtidos para a sílica usada como precursor (0,46 m²/g). Essa desconformidade atribuiu-se a presença de sílica que não reagiu, bastante presente no material analisado, conforme difratograma apresentado. Além disso, também foi analisada uma outra rota de síntese, dessa vez com sílica amorfa como precursora. Os valores, para esse segundo teste, foram maiores, variando de 9,90 à 16,54 m²/g. Esse resultado foi reflexo de uma maior quantidade de zeólita formada, evidenciado pelo consumo da sílica precursora, indicando que a reação ocorreu, fato que não foi observado nas amostras anteriores.

Jangkorn, Youngme e Praipipat (2022) sintetizaram zeólita A com cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (ZBG) e carvão (ZCF). Ao analisar as áreas superficiais específicas e volume dos poros para as duas amostras, obtiveram valores de 1,548 m²/g e 0,005 cm³/g para a amostra ZBG, e 10,440 m²/g e 0,030 cm³/g para a amostra ZCF. Ao comparar esses resultados com os valores obtidos para uma zeólita A comercial (10,460 m²/g e 0,030 cm³/g), observou-se que a ZCF apresentava as propriedades mais próximas à essa. Contudo, para uma série de experimentos em lote realizados posteriormente, tanto a zeólita de cinza de bagaço de cana-de-açúcar quanto à de cinza de carvão demonstraram altas eficiências de remoção de chumbo de 100% em solução aquosa.

6 CONCLUSÕES

Após as caracterizações dos resíduos do processamento da cana-de-açúcar e dos experimentos realizados para a síntese da zeólita LTA, foi possível identificar a cinza pesada como o material mais promissor. Essa escolha se deveu ao seu elevado teor de SiO_2 (69,34%), à menor concentração de impurezas, como CaO e Fe_2O_3 , e à sua maior estabilidade térmica em comparação com os demais resíduos (cinza volante e bagaço de cana-de-açúcar). A predominância de quartzo na fase cristalina da cinza pesada reforça sua adequação como precursora para a propriedade de zeólitas. A análise textural também demonstrou uma área superficial especificamente favorável.

Os tratamentos térmicos realizados a 600 °C por 4 horas revelaram que a cinza volante apresentou uma redução mais acentuada de CaO e Fe_2O_3 , enquanto a cinza pesada sofreu alterações menos acentuadas. Esse comportamento foi acompanhado por uma mudança na coloração das cinzas, aumentando a remoção de produtos orgânicos durante o processo de calcinação. A difração de raios-X (DRX) demonstrou o aumento da intensidade dos picos de SiO_2 em ambas as cinzas após o tratamento térmico, confirmando a estabilização da fase de quartzo na cinza pesada. As alterações na área superficial específica e no volume dos poros após a calcinação foram mais acentuadas na cinza volante.

O tratamento ácido com HCl , aplicado para reduzir as impurezas remanescentes, foi altamente eficiente, especialmente para a cinza pesada. Esse processo resultou na redução significativa de CaO (84,91%) e Fe_2O_3 (66,67%), tornando a cinza pesada ainda mais adequada para a síntese de zeólitas, especialmente devido ao aumento expressivo da concentração de SiO_2 (91,17%). Entretanto, o tratamento ácido também causou uma redução nos teores de Al_2O_3 , exigindo a adição de uma fonte externa de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_3$, para ajustar a razão molar Si/Al , uma vez que a zeólita LTA requer uma razão inferior a 2 para sua formação. A análise textural confirmou que o tratamento ácido manteve a área superficial específica em níveis adequados.

Na etapa de fusão alcalina, a mistura da cinza pesada com NaOH (razão de 1,5) e o aquecimento a 550 °C por 40 minutos resultaram na formação de silicatos e aluminatos de sódio, proporcionando a conversão eficaz da fase de quartzo em fases solúveis. Isso foi comprovado pela presença de picos de hidratos de silicato de sódio e de alumínio na análise de DRX. A proporção de NaOH /cinza utilizada mostrou-se satisfatória, garantindo a conversão desejada e preparando o material para a síntese escolhida.

A síntese hidrotérmica, realizada com variações na razão cinza/ $\text{Al}(\text{OH})_3$, mostrou que a formação da zeólita LTA foi favorecida em determinadas condições, porém, a presença de fases concorrentes, como a sodalita, foi predominante em todas as amostras. Esse comportamento pode ser atribuído às configurações de temperatura ($80\text{ }^\circ\text{C}$) e tempo de cristalização (72 horas), que favoreceram a transformação da zeólita LTA em fases mais benéficas, como a sodalita. Uma análise térmica indicou que as amostras com menores razões cinza/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ apresentaram maior estabilidade térmica, enquanto uma análise textural revelou variações mínimas na área superficial e sem volume de poros entre as diferentes condições. A zeólita LTA produziu uma sensibilidade elevada a pequenas variações na razão Si/Al, devido à ausência de cátions Na^+ suficientes para estabilizar sua estrutura.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Comparação entre a utilização da cinza volante e pesada de cana-de-açúcar para a síntese de zeólita LTA;
- Análise da fonte de alumínio na mistura reacional da síntese de zeólita LTA com utilização de cinza de bagaço de cana-de-açúcar como precursor de silicatos;
- Utilização de zeólita LTA produzida de cinza de bagaço de cana-de-açúcar em processos de adsorção.

REFERÊNCIAS

ACQUAH, G. E.; *et al.* Chemometric modeling of thermogravimetric data for the compositional analysis of forest biomass. **Plos One**, v. 12, p. 0172999, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0172999>.

ALISMAEL, Z. T.; *et al.* Modification of FAU zeolite as an active heterogeneous catalyst for biodiesel production and theoretical considerations for kinetic modeling. **Advanced powder technology**, v. 33, p. 103646, jul. 2022. DOI: <https://doi-org.ez1.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.appt.2022.103646>.

ALMEIDA, R. P. A. **Propriedades de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar produzidas com lixiviação com vinhoto, queima controlada e moagem ultrafina**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Estadual do Norte Fluminense, Rio de Janeiro, ago. de 2020.

ALVARENGA, R. P.; QUEIROZ, T. R. Produção mais limpa e aspectos ambientais na Indústria Sucroalcooleira. **International Workshop Advances in Cleaner Production**, São Paulo, may. 2009.

AMEH, A. E.; *et al.* Influence of aluminum source and the crystal structure and framework coordination of Al and Si in fly ash-based zeolite NaA. *Powder Technology*, v. 306, p. 17-25, jan. 2017. DOI: <https://doi-org.ez1.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.powtec.2016.11.003>.

AMONI, B. C.; *et al.* Effect of coal fly ash treatments on synthesis of high-quality zeolite A as a potential additive for warm mix asphalt. **Materials Chemistry and Physics**, v. 275, p. 125197, jan. 2022. DOI: <https://doi-org.ez1.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.matchemphys.2021.125197>.

ANBIA, M.; KOOHSARYAN, E.; BORHANI A. Novel hydrothermal synthesis of hierarchically- structured zeolite LTA microspheres. **Materials Chemistry and Physics**, v. 193, p. 380-390, jun. 2017. DOI: <https://doi-org.ez1.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.matchemphys.2017.02.048>.

ANDRADES, R. C. **Síntese de zeólita A e aplicação em adsorção de metais pesados**. Dissertação (Mestrado em Ciências), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 116 p., São Paulo, 2018.

AQUINO, T. F.; *et al.* CO₂ Adsorption capacity of zeolites synthesized from coal fly ashes. **Fuel**, v. 276, p. 118143, sep. 2020. DOI: <https://doi-org.ez1.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.fuel.2020.118143>.

ARANTES, D. C. **Bagaço de cana-de-açúcar: análise térmica e energética de biomassa**. Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica), Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2014.

ASSAD, L. Aproveitamento de resíduos do setor sucroalcooleiro desafia empresas e pesquisadores. São Paulo: **Ciência e Cultura**, v. 69, n. 4, out./dez. 2017. ISSN: 2317-6660. Disponível em: http://cienciaecultura.bvs.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0009-67252017000400005. Acesso em: 10 de nov. de 2021.

AYELE, L.; *et al.* Synthesis of zeolite A using raw kaolin from Ethiopia and its application in removal of Cr (III) from tannery wastewater. **Journal of Chemical technology and biotechnology**, v. 93, p. 146-154, may. 2017. DOI: <https://doi-org.ez117.periodicos.capes.gov.br/10.1002/jctb.5334>.

BAERLOCHER, C.; McCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. Atlas of zeolite framework types. United Kingdom: **Elsevier**, 6ª ed., 405 p., 2007.

BARROSO, T. R. **Estudo da atividade pozolânica e da aplicação em concreto de cinzas do bagaço de cana-de-açúcar com diferentes características físico-químicas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Estadual do Norte Fluminense, Rio de Janeiro, 2011.

BONASSA, G. **Aplicação das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar como material adsorvente na purificação de óleo residual**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Energia na Agricultura), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Paraná, 107 p., 2017.

BORGES, A. C. P.; *et al.* Energias renováveis: uma contextualização da biomassa como fonte de energia. **REDE- Revista Eletrônica do Prodepa**, Fortaleza, v. 10, n. 2, mar. 2017. ISSN 1982-5528. Disponível em: <http://www.revistarede.ufc.br/rede/article/view/239>. Acesso em: 15 de nov. de 2021.

BRAIBANTE, M. E. F. *et al.* A cana de açúcar no Brasil sob um olhar químico e histórico: uma abordagem interdisciplinar. Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Programa Institucional de Bolsas de Iniciação à Docência (PIBID). Rio Grande do Sul: **Química Nova na Escola**, vol. 35, n. 1, p. 3-10, fev. de 2013.

BUKHARI, S. S.; *et al.* Conversion of coal fly ash to zeolite utilizing microwave and ultrasound energies: a review. **Fuel**, v.140, p. 250-266, jan. 2015. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.09.077.

CARVALHO MATOS, W. E. C.; SILVA, H. J. B.; PAZ, G. M.; SANTOS, V. B. Utilização de cinzas do bagaço de cana-de-açúcar como material de preenchimento estrutural ou pozolânico para a produção de argamassas cimentícias: uma revisão. **Matéria**, v. 26, n. 4, e13122, 2021.

CASTRO, T. R.; MARTINS, C. H. Avaliação da adição de cinzas do bagaço de cana-de-açúcar em argamassas mistas. **SciELO**, Brasil, v. 16, n. 3, jul./set. de 2016. DOI: <https://doi.org/10.1590/s1678-86212016000300097>.

CASTRO, T. R.; MARTINS, C. H. Caracterização das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar como material alternativo para redução de impactos ambientais. **IV Encontro de Sustentabilidade em Projeto – ENSUS**, Universidade Federal de Santa Catarina, abr. de 2016.

CAUNETO, H. **Estudo de viabilidade econômica e projeto conceitual de planta industrial para produção de etanol de palha e bagaço de cana e comparação com a produção de energia elétrica**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Maringá. Paraná, Brasil, 2013. Disponível em: <http://repositorio.uem.br:8080/jspui/handle/1/6520>. Acesso em: 11 de jul. de 2022.

CAVALCANTI, I. L. R.; *et al.* Levantamento dos resíduos oriundos da indústria de cana-de-açúcar e breve revisão sobre seus usos, aplicações e subprodutos. **10º Fórum Internacional de Resíduos Sólidos**, Paraíba, jun. de 2019.

CEJKA, J. Introduction to zeolite science and practice. Amsterdam: **Elsevier**, 2007.

CEJKA, J.; *et al.* Advances and challenges in zeolite synthesis and catalysis. **Catalysis today**, v. 345, p. 2-13, apr. 2020. DOI: <https://doi-org.ez1.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.cattod.2019.10.021>.

COLLINS, F.; *et al.* A critical review of waste resources, synthesis, and applications for zeolite LTA. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 291, p. 109667, jan. 2020. DOI: <https://doi-org.ez1.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.micromeso.2019.109667>.

CONAB – COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar. Brasília: **Conab**, v. 8, n. 1, ago. de 2021. Disponível em: <http://www.conab.gov.br>. Acesso em: 5 de nov. de 2021.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar**. Brasília, DF, v. 11, n. 3, novembro de 2023.

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M. R. Caracterização de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para emprego como pozolana em materiais cimentícios. *SciELO: Química Nova*, v. 32, n. 1, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000100016>.

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M. R. Use of ultrafine rice husk ash with high-carbon content as pozzolan in high performance concrete. *Materials and Structures*, v. 42, p. 983-992, 2009.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous and mesoporous materials*, v. 82, p. 1-78, jul. 2005. DOI: <https://doi-org.ez1.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.micromeso.2005.02.016>.

ELIA NETO, A. **Produção industrial: resíduos sólidos**. In: Seminário – Produção Sucroalcooleira SMA-SP, 4, 2012, Piracicaba: Centro de Tecnologia Canavieira. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/tecnologia/camaras/eventos/14_05_2010/4.pdf. Acesso em: 13 jul. 2022.

FAN, Y.; *et al.* Synthesis of zeolite A from fly ash and its application in the slow release of urea. *Waste Management*, v. 158, p. 47-55, mar. 2023. DOI: <https://doi-org.ez1.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.wasman.2022.12.031>.

FANG, X.; *et al.* Removal of Cs^+ , Sr^{2+} and Co^{2+} ions from the mixture of organics and suspended solids aqueous solutions by zeolites. *Nuclear engineering and technology*, v. 49, p. 556-561, apr. 2017. DOI: <https://doi-org.ez1.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.net.2016.11.008>.

FEITOSA, C. J. D.; *et al.* Caracterização e aplicação da cinza do bagaço da cana-de-açúcar em misturas de concreto seco. *Revista Principia - Divulgação Científica e Tecnológica do IFPB*, João Pessoa, jul. 2022. ISSN 2447-9187. Disponível em: <https://periodicos.ifpb.edu.br/index.php/principia/article/view/6535>. Acesso em: 21 jul. 2022. doi:<http://dx.doi.org/10.18265/1517-0306a2021id6535>.

FERNANDES FILHO, P. **Utilização da cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar na produção de materiais cimentícios alcalinamente ativados**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2012.

FERRETTI, G.; *et al.* Short-term response of soil microbial biomass to different chabazite zeolite amendments. *Pedosphere*, v. 28, n. 2, p. 277-287, 2018. DOI: 10.1016/S1002-0160(18)60016-5.

FIGUEIREDO, N. A. C. **Utilização da cinza do bagaço de cana-de-açúcar na síntese de zeólita A para purificação de etanol com teste em coluna piloto de adsorção**. Dissertação (Mestrado em Energias Renováveis), Universidade Federal da Paraíba, 105 p., Paraíba, 2020.

FLORES, C. G.; *et al.* Synthesis of potassium zeolite from rice husk ash as a silicon source. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 4, p. 100201, oct. 2021. DOI: <https://doi-org.ez1.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.clet.2021.100201>.

FREDERICCI, C.; *et al.* Caracterização de cinzas de bagaço de cana como matéria prima para produção de cerâmica. Paraná: **IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials**, 1º Congresso Latino-Americano de Cerâmica, 12 p., jun. de 2012.

FRÍAS, M.; VILLAR, E.; SAVASTANO, H. Brazilian Sugar Cane Bagasse Ashes From the Cogeneration Industry as Active Pozzolans for Cement Manufacture. **Cement & Concrete Composites**, v. 33, n. 4, p. 490-496, 2011.

GOMES, E. S. **Estudo comparativo e desenvolvimento de estratégias para obtenção de zeólitas modificadas**. Tese (Doutorado em Ciências), Universidade Federal do Rio de Janeiro, 195 p., Rio de Janeiro, 2017.

GRELA, A.; *et al.* Thermal analysis of the products of alkali activation of fly ash from CFB boilers. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 124, p. 1609-1621, feb. 2016. DOI: <https://doi-org.ez1.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s10973-016-5257-5>.

GROTTO, C. G.L.; *et al.* Caracterização da biomassa de bagaço de cana-de-açúcar com vistas energéticas. **ForScience**, v. 9, n. 1, jan./jun. 2021. DOI: 10.29069/forscience.2021v9n1.e928.

IGHALO, J. O.; *et al.* Adsorption of persistent organic pollutants (POP's) from the aqueous environment by nano-adsorbents: a review. **Environmental research**, p. 113123, mar. 2022. DOI: <https://doi-org.ez1.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.envres.2022.113123>.

INDIRA, V.; ABHITHA, K. A review on recent developments in zeolite A synthesis for improved carbon dioxide capture: implications for the water-energy nexus. **Energy nexus**, v. 7, p. 100095, aug. 2022.

IQBAL, A.; *et al.* Synthesis and characterization of pure phase zeolite 4A from coal fly ash. **Journal of Cleaner Production**, v. 219, p. 258-267, may. 2019. DOI: <https://doi-org.ez1.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.jclepro.2019.02.066>.

IZA – INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. **Database of disordered zeolite structures**, 2022. Disponível em: https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/DO_structures/DO_family_table.html. Acesso em: 08 de ago. de 2022.

IZA – INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. **Database of zeolite structures**, 2022. Disponível em: https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php. Acesso em: 08 de ago. de 2022.

IZA – INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. **Index of natural zeolites datasheets and the database of zeolite structures**, 2022. Disponível em: <http://www.iza-online.org/>. Acesso em: 08 de ago. de 2022.

IZA – INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. **Secondary Building Units**, 2022. Disponível em: <https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/SBUList.html>. Acesso em: 08 de ago. de 2022.

IZIDORO, J. C.; *et al.* Characteristics of Brazilian coal fly ashes and their synthesized zeolites. **Fuel Processing Technology**, v. 97, p. 38-44, may. 2012. DOI: <https://doi-org.ez1.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.fuproc.2012.01.009>.

JANGKORN, S.; YOUNGME, S.; PRAIPIPAT, P. Comparative lead adsorptions in synthetic wastewater by synthesized zeolite A of recycled industrial wastes from sugar factory and power plant. **Heliyon**, v. 8, apr. 2022. DOI: <https://doi-org.ez1.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.heliyon.2022.e09323>.

JHA, B.; SINGH, DN. A review on synthesis, characterization and industrial applications of fly ash zeolites. **Journal of materials education**, v. 33, p. 65-132, apr. 2011. Disponível em: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-84878525985&origin=inward&txGid=886e38a2dc990a14ad45b5f1529d150c>. Acesso em: 30 de ago. de 2022.

JORGE, I. R.; TAVARES, F. P.; SANTOS, K. G. Remoção do corante azul de metileno no tratamento de efluentes por adsorção em bagaço de cana-de-açúcar. **XXXVII ENEMP: Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados**, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2015.

KHALEQUE, A.; *et al.* Zeolite synthesis from low-cost materials and environmental applications: a review. **Environmental advances**, v. 2, p. 100019, dec. 2020. DOI: <https://doi-org.ez117.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.envadv.2020.100019>.

KIM, J.C.; *et al.* Synthesis of uniform-sized zeolite from windshield waste. **Materials Chemistry and physics**, v. 166, p. 20-25, sep. 2015. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2015.09.028.

KURNIAWAN, R. Y.; *et al.* Synthesis of zeolite X from bottom ash for H₂ adsorption. International Conference on Chemistry and Material Science: **Materials Science and Engineering**, v. 299, p. 012083, 2018. DOI: 10.1088/1757-899X/299/1/012083.

LEE, Y.; *et al.* Synthesis of nanoporous materials via recycling coal fly ash and other solid wastes: a mini review. **Chemical Engineering Journal**, v. 317, p. 821-843, jun. 2017. DOI: <https://doi-org.ez1.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.cej.2017.02.124>.

LI, Q.; *et al.* Aging effects on the nucleation and crystallization kinetics of colloidal TPA-silicate-1. **Microporous and mesoporous materials**, v. 43, p. 51-59, mar. 2001. DOI: [https://doi-org.ez1.periodicos.capes.gov.br/10.1016/S1387-1811\(00\)00346-2](https://doi-org.ez1.periodicos.capes.gov.br/10.1016/S1387-1811(00)00346-2).

LOPES, J. J. C. **A cana-de-açúcar como matéria-prima para produção de açúcar e álcool**. 1. ed. Araras, SP: Centro de Ciências Agrárias – campus Araras da Universidade Federal de São Carlos, 2009. 64 p.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **SciELO: Química Nova**, v. 24, n. 6, dez. 2001. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422001000600027>.

MACEDO, P. M. **Avaliação do desempenho de argamassas com adição de cinza do bagaço de cana-de-açúcar**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Estadual Paulista – UNESP, São Paulo, 2009.

MACHADO, M. M. **Estudo de zeólitas sintetizadas a partir do resíduo da extração de lítio e da cinza do bagaço de cana na reforma catalítica do n-octano**. Monografia (Graduação em Engenharia de Petróleo), Departamento de Engenharia Química e de Petróleo, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 66 p., 2016.

MADHU, J.; *et al.* Comparison of three different structures of zeolites prepared by template-free hydrothermal method and its CO₂ adsorption properties. **Environmental research**, p. 113949, aug. 2022. DOI: <https://doi-org.ez1.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.envres.2022.113949>.

MALDONADO, M.; *et al.* Controlling crystal polymorphism in organic-free synthesis of Na-zeolites. **Journal of the American chemical society**, v. 135, n. 7, p. 2641-2642, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja3105939>.

MARTINS, F. A.; *et al.* A produção do etanol de segunda geração a partir do bagaço de cana-de-açúcar. **Repositório Institucional Digital da Universidade Federal da Paraíba**, v. 2, n. 3, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.5380/relainep.v2i3.38404>.

MARTINS, N. D.; *et al.* Síntese de zeólitas utilizando cinzas do bagaço de cana-de-açúcar. Paraná: **XXVI EAIC – 26º Encontro Anual de Iniciação Científica**, Universidade Estadual de Maringá, out. de 2017. Disponível em: <http://www.eaic.uem.br/eaic2017/anais/artigos/2146.pdf>. Acesso em: 10 de nov. de 2021.

MARTINS, N. G. S. **Os fosfatos na cana-de-açúcar**. Dissertação (Mestrado em Ciências), Universidade de São Paulo (USP). São Paulo, Brasil, jul. de 2004. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11141/tde-23112004-163145/pt-br.php>. Acesso em: 11 de jul. de 2022.

MASOOD, Z.; *et al.* Removal of anti-biotics from veterinary pharmaceutical wastewater using combined electroflocculation and Fe-Zn loaded zeolite 5A based catalytic ozonation process. **Journal of water process engineering**, v. 49, p. 103039, aug. 2022. DOI: <https://doi-org.ez117.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.jwpe.2022.103039>.

McCUSKER, L. B.; LIEBAU, F.; ENGELHARDT, G. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts. **Pure and Applied Chemistry**, IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry, v. 73, n. 2, p. 381-394, 2001.

MOHAMED, S.; *et al.* Removal of ammonia from aqueous solutions, ground water, and wastewater using mechanically activated clinoptilolite and synthetic zeolite-A: kinetic and equilibrium studies. **Water, air, and soil pollution**, v. 228, n. 450, nov. 2017. DOI: 10.1007/s11270-017-3643-7.

MOISÉS, M. P.; *et al.* Preparation of a sustainable zeolite A using na agroindustry solid waste loaded with silver nanoparticles: antimicrobial activity study. **Materials Letters**, v. 38, feb. 2022. DOI: <https://doi-org.ez1.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.matlet.2021.131194>.

MOISÉS, M. P.; *et al.* Synthesis of zeolite NaA from sugarcane bagasse ash. **Materials Letters**, v. 108, p. 243-246, oct, 2013. DOI: <https://doi-org.ez1.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.matlet.2013.06.086>.

MOLIN FILHO, R. G. D. **Cinza do bagaço de cana-de-açúcar: avanços no desenvolvimento de produtos verdes para a construção civil**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Maringá, Paraná, 2019. Disponível em: file:///C:/Users/FERNANDA/Downloads/Rafael%20Germano%20Dal%20Molin%20Filho_2019.pdf. Acesso em: 12 de mai. de 2022.

MORAES FILHO, A. A. **Análise do potencial da cinza do bagaço da cana-de-açúcar em substituição parcial ao cimento Portland para produção de placas cimentícias sustentáveis.** Dissertação (Mestrado em Tecnologias Limpas), Centro Universitário de Maringá, Paraná, 2019.

MURUKUTTI, M. K.; JENA, H. Synthesis of nano-crystalline zeolite A and zeolite X from Indian coal fly ash, its characterization and performance evaluation for the removal of Cs^+ and Sr^{2+} from simulated nuclear waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 423, p. 127085, feb. 2022. DOI: <https://doi-org.ez1.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.jhazmat.2021.127085>.

MUSYOKA, N. M.; *et al.* Thermal stability studies of zeolites A and X synthesized from South African coal fly ash. **Research on Chemical Intermediates**, v. 41, n. 2, p. 575-582, 2013: DOI: 0.1007/s11164-013-1211-3.

NAZILA, E.; HOSSEIN, K.; DARIUSH, B. Synthesis of nanoparticles of LTA zeolites by means of microemulsion technique. **Iranlan Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, v. 30, p. 1-8, 2011.

NEGRÃO, D. R.; DRIEMEIER, C. Fate of silica phytoliths in the industrial crushing of sugarcane stalks. **Industrial Crops & Products**, v. 185, may. 2022. DOI: <https://doi-org.ez1.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.indcrop.2022.115132>.

NÓBREGA, F. F. B. **Síntese de fotocatalisadores suportados em zeólita do tipo NaX utilizando Nb, Zn e Fe para tratamento de efluentes por processo oxidativo avançado.** Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 158 p., 2015.

NOGUEIRA, L. A. H. *et al.* **Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento Sustentável.** Organização BNDES e CGEE. Rio de Janeiro, 2008.

NOVIELLO, M.; *et al.* Application of natural and synthetic zeolites in the oenological field. **Food Research International**, v. 150, p. 110737, dec. 2021. DOI: <https://doi-org.ez1.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.foodres.2021.110737>.

NUNES, T. S.; FINZER, J. R. D. **Reaproveitamento de resíduos gerados pela indústria sucroalcooleira.** Minas Gerais: Encontro de Desenvolvimento de Processos Agroindustriais, dez. de 2020. Disponível em: <https://www.uniube.br/eventos/edepa/>. Acesso em: 13 de jul. de 2022.

OECD – ORGANIZAÇÃO PARA A COOPERAÇÃO E DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO. Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação. OECD/FAO. Agricultural Outlook 2021-2030. Paris, **OECD Publishing**, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1787/19428846-en>. Acesso em: 2 de jul. de 2022.

OLIVEIRA, A. C. P. **Obtenção de zeólitas a partir das cinzas do bagaço de cana para uso como suportes de catalizadores na reação da reforma do N-octano**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química), Universidade Federal Fluminense, 54 p., Rio de Janeiro, 2016.

OLIVEIRA, A. M. S. **Síntese e caracterização de zeólitas nanoestruturadas para adsorção de íons Mn^{2+} em meio aquoso**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Alfenas, Poço de Caldas, Minas Gerais, 2019).

OLIVEIRA, J. A.; CUNHA, F. A.; RUOTOLO, L. A. Synthesis of zeolite from sugarcane bagasse fly ash and its application as a low-cost adsorbent to remove heavy metals. **Journal of Cleaner Production**, v. 229, p. 956-963, aug. 2019. DOI: <https://doi-org.ez1.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.jclepro.2019.05.069>.

PANDIANGAN, K. D.; *et al.* Characteristics and catalytic of zeolite A synthesized from rice husk silica and aluminium metal by sol-gel method. **Journal of Physics: conference series**, v. 1338, 2019. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1338/1/012015>. Acesso em: 26 aug. 2022.

PAVLAK, M. S. D. **Zeólita clinoptilolita como melhorador de desempenho para frangos de corte**. Dissertação (Mestrado em Zootecnia), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 99 p., Paraná, 2020.

PEREIRA, I. Z.; *et al.* Uma breve revisão sobre a indústria sucroalcooleira brasileira com enfoque no potencial de geração de energia. Rio de Janeiro: **SBPE – Sociedade Brasileira de Planejamento Energético**, v. 25, n. 2, 2019. DOI: <https://doi.org/10.47168/rbe.v25i2.477>.

PETKOWICZ, D. I. **Zeólitas sintetizadas com fontes alternativas de silício e alumínio: aplicação em fotocatalise**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 124 p., Rio Grande do Sul, 2009.

QINGPENG, M.; *et al.* Zeolite A synthesized from alkaline assisted pre-activated halloysite for efficient heavy metal removal in polluted river water and industrial wastewater. **Journal of environmental science**, v. 56, p. 254-262, jun. 2017. DOI: 10.1016/j.jes.2016.10.010.

RAHIMI, E.; *et al.* Potassium-enriched clinoptilolite zeolite mitigates the adverse impacts of salinity stress in perennial ryegrass (*Lolium perenne* L.) by increasing silicon absorption and improving the K/Na ratio. **Journal of environmental management**, v. 285, p. 112142, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112142>.

RAMBO, M. K. D.; *et al.* Estudo de análise termogravimétrica de diferentes biomassas lignocelulósicas utilizando a análise por componentes principais. **Ciência e Natura**, v. 37, n. 3, p. 862-868, 2015.

REN, X.; *et al.* Synthesis and characterization of single-phase submicron zeolite Y from coal fly ash and its potential application for acetone adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 295, p. 109940, mar. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109940>.

RESENDE, N. G. A. M.; MONTE, M. B. M.; PAIVA, P. R. P. Rochas e minerais industriais: usos e especificações. In: Zeólitas naturais. Brasil: **CETEM**, 2ª ed., p. 6-32, 2008.

ROCHA, L. C. A. F.; *et al.* Síntese de zeólitas a partir de cinza volante de caldeiras: caracterização física, química e mineralógica. **Cerâmica**, v. 58, p. 43-52, 2012.

ROJAS-VALENCIA, M. N.; *et al.* Synthesis of zeolites using paper industry sludge as raw material. **Journal of residual science and technology**, v. 11, p. 21-27, 2014. Disponível em: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85058154652&origin=inward&txGid=e26c661aef987e7b8bd1d1e48a5795a1>. Acesso em: 26 ago. 2022.

ROSA, Alessandra Silva da; MARTINS, Camila Pereira Savi. Produção mais limpa nas fontes geradoras de poluição da indústria de açúcar e álcool. **RevInter Revista Intertox de Toxicologia, Risco Ambiental e Sociedade**, v. 6, n. 2, p. 90-125, jun. 2013.

RUDNICK, T.; LOPES, J. P.; MARTINS, C. H. Utilização da cinza leve de bagaço de cana-de-açúcar como material pozolânico. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v. 11, n. 1, abr. de 2019. ISSN: 2176-7270.

SALES, A.; LIMA, S. A. Use of Brazilian Sugarcane Bagasse Ash in Concrete as Sand Replacement. **Waste Management**, v. 30, n. 6, p. 1114-1122, 2010.

SANCHEZ-HERNÁNDEZ, R.; *et al.* Eco-friendly bench-scale zeolitization of an Al-containing waste into gismondine-type zeolite under effluent recycling. **Journal of Cleaner Production**, v. 161, p. 792-802, sep. 2017. DOI: <https://doi.org.ez1.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.jclepro.2017.05.201>.

SANGSTER, A. G.; CHINELLATO, A. S. A.; CHINELLATO, A. L. Synthesis of alumina powders by a modified Pechini method with addition of seeds in different calcination atmospheres. **Cerâmica**, v. 60, n. 353, p. 108-116, 2014.

SANTOS, J. V.; *et al.* Efeitos da adição e substituição de cinza do bagaço da cana-de-açúcar em matrizes cimentícias. Brasília: **Brasilian Journal of Development**, v. 06, n. 10, 2020. ISSN: 2525-8761. Disponível em: <https://www.brazilianjournals.com/index.php/BRJD/article/view/18143>. Acesso em: 10 de nov. de 2021.

SANTOS, M. L.; *et al.* Estudo das condições de estocagem do bagaço de cana-de-açúcar por análise térmica. Brasil: **Scielo**, v. 34, n. 3, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000300024>.

SANTOS, S. C. A.; *et al.* Estudo da capacidade de adsorção de zeólita A. **54º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Paraná, jun. de 2010.

SÃO PAULO. SECRETARIA DE AGRICULTURA E ABASTECIMENTO. **SP expande produtividade de cana-de-açúcar com tecnologia, pesquisa e clima favorável**. Governo do Estado de São Paulo, agosto de 2023. Disponível em: <https://www.agricultura.sp.gov.br/pt/b/sp-expande-produtividade-da-cana-de-acucar-com-tecnologia-pesquisa-e-clima-favoravel-1>. Acesso em: 13 de dez. de 2023.

SCALIANTE, M. H. N. O.; *et al.* Produção de fotocatalisadores utilizando cinzas residuais. As engenharias e seu papel no desenvolvimento autossustentado. Paraná: **Atena**, 2020. Disponível em: <https://www.atenaeditora.com.br/post-artigo/34881>. Acesso em: 8 de nov. de 2021.

SEDAGHAT, M.; HAZRATI, S.; OMRANI, M. Use of zeolite and salicylic acid as na adaptation strategy against drought in wheat plants. **South African Journal of Botany**, v. 146, p. 111-117, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2021.10.001>.

SILVA, A. C. A.; MORAES, T. J.; MACHADO, L. F. M. Proposta para adição de cinza do bagaço de cana-de-açúcar como material pozolânico em pavimentações. **Interfaces Científicas – Exatas e Tecnológicas**, v. 4, n. 1, 2020. DOI: <https://doi.org/10.17564/2359-4942.2020v4n1p21-30>.

SILVA, E. J.; ARAÚJO, F. W. C.; MELO NETO, A. A. Avaliação por análise de DRX da influência do beneficiamento de moagem na atividade pozolânica da cinza do bagaço de cana-de-açúcar. **Revista Matéria**, v. 24, n. 4, 2019. ISSN: 1517-7076.

SILVA, K. C. **Síntese de material zeolítico de valor agregado a partir de fontes alternativas de silício e alumínio**. Dissertação (Mestrado em Ciências, na Área de Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, São Paulo, 2019. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-26062019-084821/pt-br.php>. Acesso em: 12 de mai. de 2022.

SILVA, V. S.; GARCIA, C. A.; SILVA, C. M. O destino do bagaço de cana-de-açúcar: um estudo a partir das agroindústrias sucroalcooleiras do Paraná. Paraná: **RAMA – Revista em Agronegócio e Meio Ambiente**, v. 3, n.1, jan./abr. de 2010. DOI: <https://doi.org/10.17765/2176-9168.2010v3n1p59-76>.

SRIATUN, TALISMAH, SUYATI, L. Synthesis of zeolite from sugarcane bagasse ash using cetyltrimethylammonium bromide as structure directing agente. **Journal Chemistry Indones**, v. 18, n. 1, p. 159-165, 2018. DOI: 10.22146/ijc.22197.

SOARES, L. C. S. R. **Destoxificação biológica do hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana-de-açúcar para utilização em processos fermentativos**. Dissertação (Mestrado em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial na Área de Microbiologia Aplicada) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, 112 p., 2012.

SOARES, S. S.; et al. Valorização do bagaço de cana-de-açúcar na produção de painéis aglomerados de baixa densidade. **Brazilian Journal of Wood Science**, v. 8, n. 2, p. 64-73, mai. de 2017. DOI: 10.12953/2177-6830/rcm.v8n2p64-73.

SU, Q.; *et al.* Synthesis of NaA-zeolite microspheres by conversion of geopolymer and their performance of Pb (II) removal. **Applied clay Science**, v. 200, p. 105914, jan. 2021. DOI: <https://doi-org.ez1.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.clay.2020.105914>.

SU, S.; MA, H.; CHUAN, X. Hydrothermal synthesis of zeolite A from K-feldspar and its crystallization mechanism. **Advanced Powder Technology**, v. 27, p. 139-144, jan. 2016. DOI: 10.1016/j.appt.2015.11.011.

SZATANIK-KLOC, A.; *et al.* Effect of low zeolite doses on plants and soil physicochemical properties. **Materials**, v. 14, p. 2617, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma14102617>.

TENG, L.; *et al.* Facile and fast synthesis of cancrinite-type zeolite from coal fly ash by a novel hot stuffy route. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, p. 108369, aug. 2022. DOI: <https://doi-org.ez1.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.jece.2022.108369>.

TRAN-NGUYEN, P. L.; *et al.* Facile synthesis of zeolite NaX using rice husk ash without pretreatment. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 123, p. 338-345, jun. 2021. DOI: <https://doi-org.ez117.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.jtice.2021.05.009>.

TSUJIGUCHI, M.; *et al.* Synthesis of zeolite a from aluminoborosilicate glass used in glass substrates of liquid crystal display panels and evaluation of its cation exchange capacity. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, p. 114-119, jan. 2014. DOI: 10.1111/jace.12671.

UNICA – UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR E BIONERGIA. **Cana-de-açúcar é fonte de 19% da energia consumida no Brasil**. Brasil, 2022. Disponível em: <https://unica.com.br/noticias/cana-de-acucar-e-fonte-de-19-da-energia-consumida-no-brasil/#:~:text=A%20cana%2Dde%2Da%C3%A7%C3%BAcar%20%C3%A9,energia%20renov%C3%A1vel%20utilizada%20no%20Brasil>. Acesso em: 13 de jun. de 2023.

USDA – UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. **Foreign Agricultural Service**. Sugar: World Markets and Trade. May. 2022. Disponível em: <https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/sugar.pdf>. Acesso em: 02 jul. 2022.

VANDENBERGHE, L. P. S.; *et al.* Beyond sugar and ethanol: The future of sugarcane biorefineries in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 167, oct. 2022. DOI: <https://doi-org.ez1.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.rser.2022.112721>.

VICENTE, J. G. P. **Síntese e propriedades da zeólita faujazita nanométrica aplicada a catálise básica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de São Carlos, 150 p., São Paulo, 2015.

VIDAL, M. F. Produção e mercado de etanol no nordeste brasileiro. ETENE – Escritório Técnico de Estudos Econômicos do Nordeste. Fortaleza: **ETENE/BNB**, nº 211, dez. de 2021. Disponível em: <http://www.bnb.gov.br/etene>. Acesso em: 2 de jul. de 2022.

VOLLI, V.; PURKAIT, M. K. Selective preparation of zeolite X and A from fly ash and its use as catalyst for biodiesel production. **Journal of hazardous materials**, v. 297, p. 101-111, oct. 2015. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.04.066.

WANG, Y.; *et al.* Assessing the performance of clinoptilolite for controlling and releasing ammonium in agricultural applications. **Energy Reports**, v. 7, p. 887-895, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egy.2021.09.184>.

WANG, S.; WU, H. Environmental-benign utilization of fly ash as low-cost adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, p. 482-501, aug. 2006. DOI: <https://doi-org.ez1.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.jhazmat.2006.01.067>.

WORATHANAKUL, P.; TOBARAMEEKUL, P. Development of NaY zeolite derived from biomass and environmental assessment of carbon dioxide reduction. **MATEC**, Web of Conferences, ICCFE, 2016. DOI: 10.1051/mateconf/20166206003.

YOLDI, M.; *et al.* Zeolite synthesis from industrial wastes. **Microporous and mesoporous materials**, v. 287, p. 183-191, oct. 2019. DOI: <https://doi-org.ez1.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.micromeso.2019.06.009>.

ZEN, B. P. **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão e aplicação como adsorventes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto alegre, 2016.

ZHANG, Y.; *et al.* Utilization of NaP zeolite synthesized with different silicon species and NaAlO₂ from coal fly ash for the adsorption of Rhodamine B. **Journal of hazardous materials**, v. 415, p. 125627, aug. 2021. DOI: <https://doi-org.ez1.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.jhazmat.2021.125627>.

ZHAO, Y.; *et al.* Preparation of highly ordered cubic NaA zeolite from halloysite mineral for adsorption of ammonium ions. **Journal of hazardous materials**, v. 178, p. 658-664, jun. 2010. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.01.136.

ZOIA, R. M. **Qualidade de sistemas de plantios em cultivares de cana-de-açúcar**. Dissertação (Mestrado em Agronomia), Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias (UNESP). São Paulo, Brasil, jul. de 2013. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/88217>. Acesso em: 11 de jul. de 2022.