



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ARMANDO DIEGO LIMA DE FREITAS**

**ZEÓLITAS A, Y, CHABAZITA E SEUS COMPÓSITOS MAGNÉTICOS**  
**SINTETIZADOS A PARTIR DE CINZAS VOLANTES**

**FORTALEZA**

**2019**

ARMANDO DIEGO LIMA DE FREITAS

ZEÓLITAS A, Y, CHABAZITA E SEUS COMPÓSITOS MAGNÉTICOS SINTETIZADOS  
A PARTIR DE CINZAS VOLANTES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química.

Orientador: Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola.

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

F936z Freitas, Armando Diego Lima de.  
Zeólitas A, Y, Chabazita e seus compósitos magnéticos sintetizados a partir de cinzas volantes /  
Armando Diego Lima de Freitas. – 2019.  
60 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação  
em Química, Fortaleza, 2019.

Orientação: Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola.

1. Chabazita. 2. Zeólita A. 3. Zeólita Y. 4. Cinzas volantes de carvão. 5. compósito magnético . I. Título.

CDD 540

---

ARMANDO DIEGO LIMA DE FREITAS

ZEÓLITAS A, Y, CHABAZITA E SEUS COMPÓSITOS MAGNÉTICOS SINTETIZADOS  
A PARTIR DE CINZAS VOLANTES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.  
Área de concentração: Química.

Aprovada em: 22/07/2019.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dra. Sandra de Aguiar Soares  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Moisés Bastos Neto  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. José Marcos Sasaki  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

A minha mãe, Maria Osmarina.

## AGRADECIMENTOS

À Deus, por tudo. A minha mãe por todo o discernimento, apoio e orientação.

A todos os meus familiares e amigos.

A todos que fazem parte do Laboratório de Materiais Nanoestruturados, em especial ao Édipo por todos os ensinamentos. Thaizy, por auxílio nas sínteses e companheirismo durante todo o período de vida acadêmica, Vitoria pela parceria no projeto e ao Bruno por toda orientação na síntese, sem isso não seria possível a realização desse projeto.

Ao Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola pela excelente orientação, paciência e exemplo de profissional, por todo esse tempo desde a graduação até a presente etapa.

Aos professores que contribuíram diretamente para essa etapa de minha formação: Prof. Dr. José Marcos Sasaki, pela abertura ao laboratório de Raios-X, com análises e discussões científicas; Prof. Dr. Felipe Bohn, do Departamento de Física da UFRN, pela parceria prontamente iniciada, por meio de análises magnéticas dos materiais estudados e prontidão em nos ajudar; Prof. Dr. Moises Bastos Neto, pelas medidas de sortometria e a Central Analítica-UFC/CT-INFRA/MCTI-SISNANO/Pró-Equipamentos CAPES, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura e pelos conhecimentos acerca da microscopia.

Agradeço a Profa. Sandra de Aguiar Soares, por todo o apoio e parceria durante todo esse período e por disponibilizar o material precursor para este trabalho.

Também agradeço à Pós-graduação de Química pela grande oportunidade de formação que tenho tido e à CAPES, pelo auxílio financeiro da bolsa concedida.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

Obrigado a todos por tudo!!!

Quem costuma vir de onde eu sou às vezes não tem motivos pra seguir[...] Então levanta e anda, vai, levanta e anda...você é o único representante dos seus sonhos na face da terra[...] vai, levanta e anda. (Emicida).

*“I'm gonna be stronger Know that I've tried  
myvery best I'd put my spirit to the testif I  
could reach... be stronger” (Gloria Estefan)*

## RESUMO

As cinzas volantes de carvão se apresentam como partículas finas de formato geralmente esférico. Uma das suas principais fontes de produção são as usinas termoeletricas que em média costumam gerar centenas ou até mesmo milhares de toneladas desse resíduo diariamente em suas plantas. Tendo em vista que óxidos de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e silício ( $\text{SiO}_2$ ) figuram como componentes majoritários, esses materiais mostram-se matérias-primas alternativas atraentes para a síntese de zeólitas, embora alguns aspectos técnicos devam ser levados em consideração. Este trabalho tem como objetivo a síntese de zeólitas a partir de cinzas volantes de carvão (FA) e de compósitos magnéticos gerados a partir da incorporação de óxidos magnéticos, extraídos das cinzas, nas estruturas de zeólita. Para tal, fez-se necessário um tratamento de separação físico-químico prévio da FA visando a remoção de materiais potencialmente interferentes na síntese de zeólitas. Por meio da análise de difração de raios-X (DRX), foi confirmada a formação de fases zeolíticas (ZA, ZY e ZC), conforme planejado, bem como confirmada a presença dessas fases zeólitas preservadas nas amostras dos compósitos preparados. Os espectros de infravermelho indicaram a presença das ligações interatômicas dos materiais propostos, sendo possível a visualização de bandas pertencentes a cada material sintetizado. Nas análises de microscopia eletrônica de varredura, observou-se as formas características das zeólitas, cúbica (ZA), hexagonal (ZC) e octaédrica (ZY) bem como a forma esférica das cinzas. As zeólitas pretendidas neste trabalho foram eficientemente sintetizadas e mantiveram suas fases cristalinas nos seus respectivos compósitos, com respostas magnéticas, conferindo-as potencial para utilização em aplicações como adsorção em sistemas gasosos e de íons metálicos em soluções aquosas.

**Palavras-chave:** Zeólita Y. Zeólita A. Chabazita. Cinzas volante de carvão. Compósito magnético.

## ABSTRACT

Coal fly ash is found as fine particles with spherical shape as its usual shape. One of its main sources of production is the thermoelectric power plants in which, in a single unit, hundreds or even thousands of tons of this residue are generated daily. Since aluminum ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and silicon ( $\text{SiO}_2$ ) oxides are the major components, these materials are potential alternative raw materials for the synthesis of zeolites, although some technical aspects need to be taken into account. This work aims the synthesis of zeolites from coal fly ash (FA) and magnetic composites generated from the incorporation of magnetic oxides, extracted from the ashes, into the zeolite structures. Thus, a prior physicochemical separation treatment of FA was required in order to remove potentially interfering materials in the synthesis of zeolites. The X-ray diffraction (XRD) analyses confirmed the formation of zeolite phases (ZA, ZY and ZC), as intended, and also confirmed the presence of these zeolite phases in the prepared composites samples. The infrared spectra indicated the presence of the interatomic bonds of the proposed materials, being possible to visualize bands belonging to each synthesized material. In the scanning electron microscopy analyses, the characteristic forms of the zeolites, cubic (ZA), hexagonal (ZC) and octahedral (ZY) were observed, as well as the spherical form of the ashes particles. The zeolites intended in this work were efficiently synthesized and preserved their crystalline properties in their respective composites with magnetic responses, conferring them potential for use in applications such as adsorption in gaseous systems and metal ions in aqueous solutions.

**Keywords:** Zeolite Y. Zeolite A. Chabazite. Coal fly ash. Magnetic composites.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Tetraedros de Si e Al na estrutura das zeólitas.....	15
Figura 2	- Sistema utilizado no tratamento das cinzas volantes.....	19
Figura 3	- Processo de separação dos componentes da cinza.....	19
Figura 4	- Esquema de síntese de zeólita A por rota hidrotérmica.....	21
Figura 5	- Esquema de síntese de zeólita chabazita por rota hidrotérmica.....	22
Figura 6	- Esquema de síntese de zeólita Y por rota hidrotérmica.....	23
Figura 7	- Resposta magnética dos materiais sintetizados frente ao campo magnético externo: ZA (a), ZAM (b), ZC (c), ZCM (d), ZYM (e), ZY( f) e MF (g).....	26
Figura 8	- Difratoograma de raios-X para as amostras a) FA, b) LF, c) HF e d) WSS..	28
Figura 9	- Difratoograma de raios-X para as amostras a) HF, b) NMF e c) MF.	30
Figura 10	- Espectros de IV em KBr para as amostras: FA (a), LF (b), WSS (c) e HF (d).	31
Figura 11	- Espectros de IV em KBr para as amostras: HF (a), NMF (b) e MF (c).	32
Figura 12	- Micrografias eletrônica de varredura para as amostras: a - b) FA; c - d) LF; e - f) NMF; g - h) WSS; i - j) MF.	34
Figura 13	- Curvas de Histerese em baixa temperatura e em temperatura ambiente.	36
Figura 14	- Medidas de magnetização de FC e ZFC para a amostra MF.....	38
Figura 15	- Difratoograma de raios-X para as amostras a) NMF, b) ZA, c) ZC e d) ZY	40
Figura 16	- Espectros de IV em KBr para as amostras: NMF (a), ZA (b), ZC (c) e ZY d).....	41
Figura 17	- Micrografias eletrônicas de varredura para as amostras: a-b) ZA,c-d) ZC e e-f) ZY.....	43
Figura 18	- Difratoograma de raios-X para as amostras a) NMF, b) MF, c) ZAM, d) ZCM e e) ZYM.....	46
Figura 19	- Espectros de IV em KBr para as amostras: NMF (a), MF (b), ZAM (c), ZCM (d) e ZYM (e).....	47
Figura 20	- Micrografias eletrônicas de varredura para as amostras: a-b) ZAM e c-d) ZCM.....	49

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Reagentes utilizados na síntese dos materiais.....	18
Tabela 2	- Composição percentual em massa para as amostras que compõem as cinzas volantes.....	27
Tabela 3	- Atribuições das bandas de IV identificadas para as amostras que compõem as cinzas volantes em KBr.....	33
Tabela 4	- Valores de Ms, Hc e Mr obtidos a partir das curvas de magnetização para as amostras a temperatura ambiente e a baixas temperaturas	37
Tabela 5	- Composição percentual em massa para as amostras de Zeólitas	39
Tabela 6	- Atribuições das bandas de IV identificadas para as amostras de zeólita e seus compósitos, em KBr	42
Tabela 7	- Composição percentual em massa para as amostras de Zeólitas magnéticas.	44
Tabela 8	- Atribuições das bandas de IV identificadas para as amostras de zeólita magnéticas em KBr	48

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>Objetivos.....</b>	<b>17</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo geral.....</b>	<b>17</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos.....</b>	<b>17</b>
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>18</b>
<b>3.1</b>	<b>Tratamento das cinzas volantes.....</b>	<b>18</b>
<b>3.1.1</b>	<i>Sais solúveis em água (WSS) .....</i>	<b>20</b>
<b>3.1.2</b>	<i>Fração leve (LF) .....</i>	<b>20</b>
<b>3.1.3</b>	<i>Fração pesada (HF) .....</i>	<b>20</b>
<b>3.1.4</b>	<i>Fração Magnética (MF) .....</i>	<b>20</b>
<b>3.1.5</b>	<i>Fração não magnética (NMF) .....</i>	<b>20</b>
<b>3.2</b>	<b>Sínteses.....</b>	<b>21</b>
<b>3.2.1</b>	<i>Zeólita A.....</i>	<b>21</b>
<b>3.2.2</b>	<i>Zeólita Chabazita.....</i>	<b>21</b>
<b>3.2.3</b>	<i>Zeólita Y.....</i>	<b>22</b>
<b>3.2.4</b>	<i>Compósitos magnéticos.....</i>	<b>23</b>
<b>3.3</b>	<b>Caracterização.....</b>	<b>24</b>
<b>3.3.1</b>	<i>Fluorescência de raios-X.....</i>	<b>24</b>
<b>3.3.2</b>	<i>Difração de raios-X.....</i>	<b>24</b>
<b>3.3.3</b>	<i>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....</i>	<b>24</b>
<b>3.3.4</b>	<i>Microscopia eletrônica de varredura.....</i>	<b>24</b>
<b>3.3.5</b>	<i>Magnetometria.....</i>	<b>25</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>26</b>
<b>4.1</b>	<b>Cinzas tratadas.....</b>	<b>27</b>
<b>4.1.1</b>	<i>Fluorescência de raios-X.....</i>	<b>27</b>
<b>4.1.2</b>	<i>Difração de raios-X.....</i>	<b>28</b>
<b>4.1.3</b>	<i>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....</i>	<b>30</b>
<b>4.1.4</b>	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura.....</i>	<b>33</b>
<b>4.1.5</b>	<i>Magnetometria.....</i>	<b>36</b>
<b>4.2</b>	<b>Zeólitas.....</b>	<b>39</b>
<b>4.2.1</b>	<i>Fluorescência de raios-X.....</i>	<b>39</b>

4.2.2	<i>Difração de raios-X.....</i>	40
4.2.3	<i>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....</i>	41
4.2.4	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura.....</i>	43
4.3	<b>Zeólitas Magnéticas.....</b>	44
4.3.1	<i>Fluorescência de raios-X.....</i>	44
4.3.2	<i>Difração de raios X.....</i>	45
4.3.3	<i>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....</i>	47
4.3.4	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura.....</i>	49
5	<b>CONCLUSÕES.....</b>	50
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	52

## 1 INTRODUÇÃO

As zeólitas, têm despertado cada vez mais interesse por parte da comunidade científica e de todos os que percebem as potencialidades de aplicação desse material em várias áreas. Por exemplo, como no tratamento de efluentes e solos, na agricultura, na produção animal e veterinária ou mesmo na medicina, muitas outras aplicações poderão emergir para a proteção ambiental e para a produção de combustíveis renováveis derivados da biomassa.<sup>1; 2</sup> Por trás deste interesse, está uma busca permanente de novas estruturas de zeólitas com propriedades pré-definidas e re-engenharia das estruturas existentes (alterações da composição química, tamanho de cristal, morfologia e textura, novos processos de síntese menos poluentes e mais eficientes, membranas zeolíticas etc.).<sup>3</sup>

Característica marcante de algumas zeólitas hidratadas naturais é a sua capacidade de liberar água de cristalização com pouca ou nenhuma alteração na estrutura cristalina. Os cristais desidratados possuem um amontoado de canais regularmente espaçados de dimensões moleculares, nos quais a adsorção pode ocorrer, estando esse fenômeno relacionado a estrutura cristalina aberta e poros de dimensões uniformes.<sup>4; 5</sup> Axel Fredrik Cronstedt (1722–1765) é creditado como descobridor das zeólitas, ao observar que determinados cristais/minerais “ferviam” quando aquecidos. Esses minerais foram denominados zeólitas (do grego, *zeo* = que ferve, *lithos* = pedra), ou seja, “pedras que fervem”.<sup>6</sup>

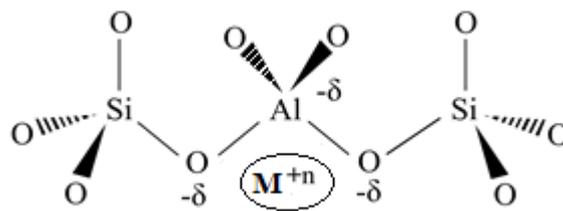
As zeólitas mostraram-se interessantes devido a sua aplicabilidade em vários campos da vida humana, onde processos químicos, bioquímicos e físico-químicos estão ocorrendo, um campo de diversas aplicações que abrange desde a cozinha até o espaço, tornando as zeólitas uma ferramenta poderosa no dia a dia. Aplicadas diretamente em detergentes, no abrandamento da água para fins de lavagem; no tratamento de água para residências e em estações de tratamento d’água para a remoção de íons de metais pesados da solução por troca iônica; para fins de conservação de comida;<sup>7</sup> podendo ser usadas para a purificação de misturas e soluções gasosas e líquidas por sorção, peneiramento e filtração, para armazenamento de moléculas, para fins de troca iônica e catálise em ambientes não oxidantes e oxidantes<sup>8</sup> remoção de odores em residências e em processos industriais por absorção<sup>9</sup> e ainda, na remoção de CO<sub>2</sub> na atmosfera respiratória no espaço, dentre outros campos de aplicação importantes das zeólitas.<sup>10</sup>

Zeólitas são definidas como aluminossilicatos hidratados cristalinos, materiais que possuem silício e alumínio em sua constituição, formadas por tetraedros de SiO<sub>4</sub> e AlO<sub>4</sub><sup>-</sup> ligados entre si por átomos de oxigênio, conforme é representado na Figura 1. A sua fórmula

empírica é do tipo  $[M_{x/n}^{n+}(SiO_2)_x(Al_2O_3)_x] \cdot yH_2O$ , onde **M** representa um contra-íon, em geral de um átomo de metal alcalino ou alcalino-terroso, **n** é a carga nesse átomo, **x** é um número representativo para a razão Si/Al de óxidos e **y** é um número de moléculas de água.

Sua estrutura é composta por sistemas de poros bem definidos e pela presença de cátions trocáveis os quais neutralizam as cargas aniônicas residuais, além de haver quantidades relevantes de água no interior das cavidades do cristal zeolítico relacionando a seu poder de hidratação. O tamanho dos poros, geralmente, varia entre 0,5 e 1,2 nm.

Figura 1. Tetraedros de Si e Al na estrutura das zeolitas.



Fonte: O autor (2019)

O material poroso é um hospedeiro de moléculas de água e íons mono ou bivalente. No entanto, apenas aqueles de tamanho molecular apropriado são admitidos nos poros, dando origem assim a propriedade “peneira molecular”.<sup>11</sup>

O sistema de poros de dimensões moleculares atua permitindo a adição, remoção e seleção de moléculas hospedeiras de forma reversível, o que faz das zeólitas excelentes materiais adsorventes.<sup>12</sup> A elevada capacidade de troca iônica, uma grande área superficial distribuída através de poros com diâmetros variáveis, a elevada estabilidade térmica e a elevada acidez fazem das zeólitas materiais de extremo potencial para inúmeras aplicações, tendo mostrado destaque como adsorventes na purificação de gases, como trocadores iônicos em detergentes, na catalise do refino do petróleo, na petroquímica e em aplicações biotecnológicas.<sup>13</sup>

As zeólitas podem ser sintetizadas por diferentes métodos, dentre os quais destaca-se a síntese hidrotérmica que consiste da adição de precursores à base de Si e Al a um agente mineralizante, usualmente hidróxidos de metais alcalinos. Após a mistura dos precursores com o hidróxido, forma-se um gel de síntese que ao ser aquecido, e nas condições apropriadas, promove a cristalização da zeólita na estrutura desejada.<sup>14</sup>

É possível utilizar diferentes fontes de silício e alumínio na síntese de zeólitas, como metassilicato de sódio, sílica aerosil, sílica coloidal, TEOS (Tetraetilortosilicato) dentre outras. No entanto, e em especial devido a possibilidade de redução de custos, sínteses com

fontes alternativas de sílica e alumina tem ganhado força atualmente, destacando-se determinadas argilas<sup>15</sup>, em especial, caulim,<sup>16</sup> diatomita,<sup>17</sup> cinzas da casca de arroz<sup>18</sup>, e cinzas volantes.<sup>19</sup>

Com a crescente demanda por energia em todo o mundo, grandes quantidades de cinzas volantes são descarregadas diariamente como um subproduto das usinas de energia do carvão. Aproximadamente 600 milhões de toneladas de cinzas de carvão são produzidas anualmente em todo o mundo, das quais as cinzas volantes representam aproximadamente 80%. Dessas, apenas 20% são usadas como aditivo para aplicações relacionadas com cimento e concreto.<sup>20</sup> O restante é descartado em aterros e lagoas, configurando-se como um poluente potencial para o solo e as águas subterrâneas, perturbando os ciclos ecológicos e provocando riscos ambientais.<sup>21</sup> Deste modo, formas eficazes para reciclar este resíduo mostram-se necessárias. Levando-se em conta que as cinzas apresentam alto teor de sílica, elas mostram-se como uma fonte potencial para a síntese de materiais porosos, tais como zeólitas, sílicas mesoporosas e aerogéis de sílica.<sup>22</sup> Desse modo, a conversão de cinzas volantes em zeólitas não apenas alivia o problema ambiental, mas também promove a conversão de um material residual em um produto útil, com diversas aplicações como permuta iônica, peneiras moleculares e adsorventes.<sup>23;24</sup>

O reuso das cinzas para a síntese de zeólita e a aplicação desta, por exemplo em processos adsorptivos envolvendo soluções líquidas, como no caso de efluentes, podem ser ofuscadas na etapa de pós-utilização. Tendo em vista que o material se apresenta, na maior parte das vezes, na forma de pó finamente dividido, geralmente faz-se necessário a realização de uma etapa adicional de separação, empregando métodos como filtração ou centrifugação para a separação do adsorvente com o meio, o que aumenta os custos de aplicação, além de demandar mais tempo. Uma alternativa para esse problema é a incorporação de partículas magnéticas na sua mistura reacional, no processo de preparação da zeólita magnética, permitindo que o material na forma de um compósito seja atraído pelo campo magnético de um ímã e assim levando a uma separação rápida e fácil.<sup>25</sup>

Os adsorventes magnéticos, portanto, apresentam a vantagem de combinar duas técnicas de separação, uma por adsorção e a outra magnética, em um único processo simples e compacto, podendo assim serem usados, por exemplo, para adsorver contaminantes de efluentes industriais e, após a adsorção, podem ser separados por um simples processo magnético.<sup>26 27</sup> No presente trabalho, é apresentado a síntese de diferentes tipos de zeólitas, utilizando cinzas volantes de carvão como fonte de Si e Al, e os seus respectivos compósitos magnéticos, os quais trazem em sua composição partículas extraídas dessa mesma fonte.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

- Sintetizar zeólitas magnéticas utilizando cinzas volantes de carvão como fonte complementar de silício e alumínio.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Realizar pré-condicionamento nas cinzas volantes com base em suas propriedades físico-químicas, com vistas à remoção de interferentes para seu uso na síntese;
- Separar a fração magnética da cinza para uso na síntese de compósito magnético;
- Sintetizar zeólitas A, Chabazita e Y, empregando as cinzas volantes do carvão como fonte alternativa de silício e alumínio;
- Sintetizar zeólitas A, Chabazita e Y, na forma de compósitos magnéticos, empregando as cinzas volantes do carvão como fonte de silício, alumínio e óxido de ferro;
- Caracterizar os materiais obtidos, investigando a composição química por meio da técnica de fluorescência de raios-X (FRX), as propriedades estruturais através da difração de raios-X (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), explorar a morfologia por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), e Magnetometria (VSM).

### 3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

As cinzas volantes do carvão foram cedidas pelo grupo ENEVA (Pecém II) e coletadas diretamente nos filtros de manga da termelétrica situada em São Gonçalo do Amarante-CE. A síntese das zeólitas e dos compósitos magnéticos foram realizadas no Laboratório de Materiais Nanoestruturados (LMN) do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica (DQOI), da Universidade Federal do Ceará. Os demais reagentes utilizados na síntese dos materiais estão listados na Tabela 1.

Tabela 1. Reagentes utilizados na síntese dos materiais.

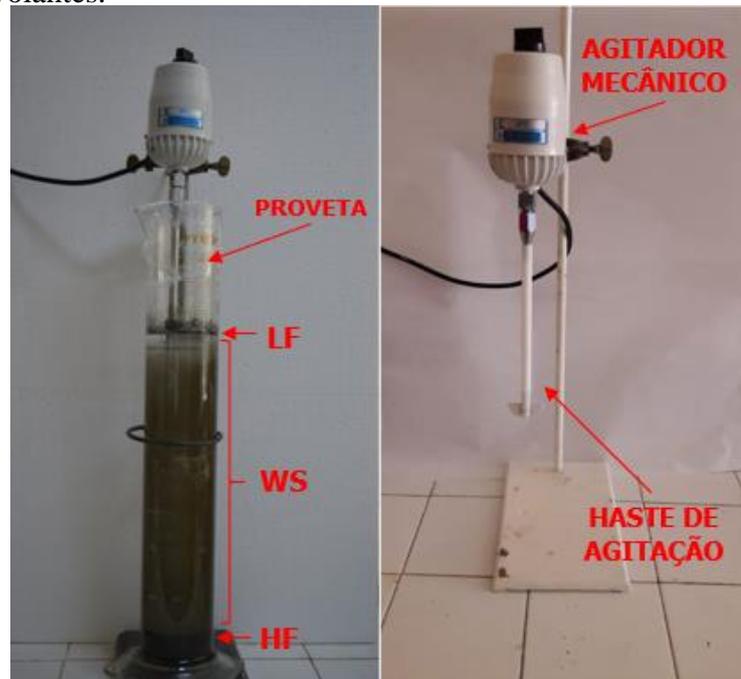
Nome	Composto Químico	Grau de pureza (%)	Marca
Hidróxido de Sódio	NaOH	$\geq 97$	Vetec
Hidróxido de Potássio	KOH	$\geq 85$	Dinâmica
LUDOX HS 40	SiO <sub>2</sub>	40	Sigma-Aldrich
Aluminato de Sódio	NaAlO <sub>2</sub>	40 – 45	Sigma-Aldrich
Silicato de Sódio	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	97	Vetec

Fonte: O autor (2018)

#### 3.1 Tratamento das cinzas volantes

Com o intuito de retirar sais que pudessem vir a interferir no processo de extração de sílica e alumina, foi necessário um processo de pré-tratamento, no qual foi realizada a separação das porções que compõem as cinzas volantes, denominada a partir daqui FA (*Fly Ash*), seguindo metodologia descrita por Vassileva<sup>28</sup> com adaptações. A primeira parte do tratamento das cinzas consistiu de separação granulométrica, com o objetivo de padronizar as partículas de cinzas quanto ao tamanho de grão bem como promover a retirada de impurezas maiores que a abertura da peneira, que pudessem ser vistas a olho nu. Em seguida, 150,0 g de FA foram colocadas em uma proveta de 2 litros, contendo 1,5 L de água destilada (razão massa volume de 1:10), à temperatura ambiente. A suspensão foi agitada periodicamente com auxílio de agitador mecânico seguida de repouso e, após 24 h, foi obtida a cinza parcialmente tratada, com menor quantidade de impurezas. O sistema utilizado nessa etapa é representado na Figura 2.

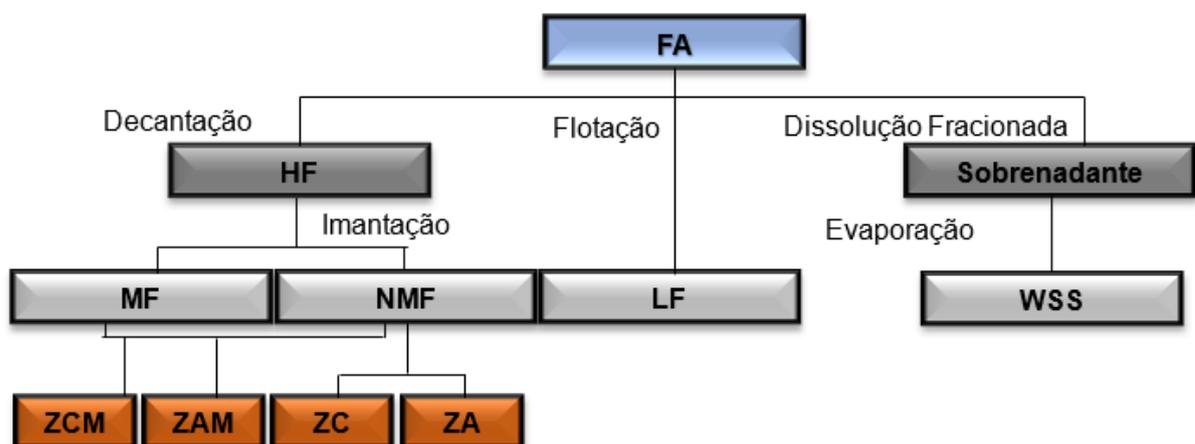
Figura 2. Sistema utilizado no tratamento das cinzas volantes.



Fonte: O autor (2019)

Após o processo de pré-condicionamento, obteve-se três amostras: fração leve (*Light fraction* - LF), sais solúveis em água (*Water soluble salt* - WSS) e fração pesada (*Heavy fraction* - HF). Por meio de separação magnética a amostra HF, foi subdividida em outras duas: Fração magnética (*Magnetic Fraction* - MF) e Fração não magnética (*No Magnetic Fraction* - NMF). A partir da NMF, realizou-se a síntese da zeólita LTA (ZA), zeólita chabazita (ZC) e zeólita Y, bem como o seus respectivos compósitos, com a adição da MF: zeólita A magnética (ZAM) e zeólita chabazita magnética (ZCM) e zeólita Y magnética. O fluxograma dos processos descritos, é apresentado na Figura 3.

Figura 3. Processo de separação dos componentes da cinza



Fonte: O autor (2019)

### 3.1.1 Sais solúveis em água (WSS)

Os sais solúveis, compostos principalmente de sulfatos, carbonatos e silicatos<sup>29</sup>, foram recuperados por evaporação, onde a parte líquida foi retirada fazendo uso de efeito sifão, e reservada em um frasco de vidro. Alíquotas dessa mistura, foram aquecidas até evaporação, em um béquer, com auxílio de uma chapa de aquecimento. Partiu-se de uma massa de 150,0 g de FA, obtendo-se 2,49 g de WSS, o que corresponde a 1,66 %.

### 3.1.2 Fração leve (LF)

A parte leve das cinzas volantes, apresentada na parte superior do sistema da Figura 2 foi recuperada cuidadosamente por flotação e filtração. A recuperação de LF mostrou-se limitada, variando de 0,0096 a 0,001% (0,0136 g). Por ser essa fração composta por partículas muito pequenas, cogitou-se sua utilização para induzir a nucleação dos cristais zeolíticos. Porém, devido a esse baixo rendimento a aplicação em síntese mostrou-se inviável.<sup>30</sup>

### 3.1.3 Fração pesada (HF)

A amostra HF foi obtida por meio da decantação. Depois do material seco, foi possível obter dois produtos: A fração não magnética (*Non-Magnetic Fraction*-NMF) e Fração magnética (*Magnetic Fraction*-MF). Essa amostra representa a maior porção dessa separação, obtendo-se 145,8328 g (97,22 %).

### 3.1.4 Fração Magnética (MF)

A separação magnética foi realizada seguindo metodologia descrita por Vassileva<sup>31</sup>, onde foram recuperados por separação magnética a seco, as partes sensíveis ao campo, cerca de 18% da amostra HF.

### 3.1.5 Fração não magnética (NMF)

A partir do material NMF, onde foram retirados os íons interferentes, promoveu-se a extração dos materiais requeridos para a síntese de zeólitas. Essa porção representa a parte não magnética residual do processo de imantação.

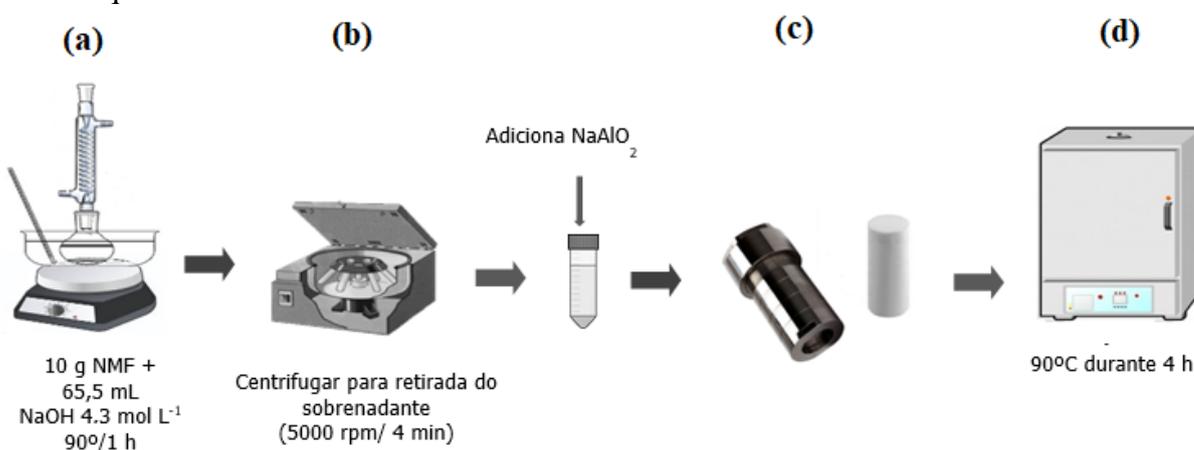
### 3.2 Sínteses

As sínteses das zeólitas foram realizadas utilizando como fonte alternativa de silício e alumínio a cinza volante (FA), mais precisamente a porção denominada NMF, via rota hidrotérmica, utilizando autoclave de aço inox com revestimento interno de teflon.

#### 3.2.1 Zeólita A

A síntese da zeólita A baseou-se na metodologia empregada por Izidoro,<sup>32</sup> onde uma porção de cinza (NMF) foi submetida a processo de extração com hidróxido de sódio (NaOH)  $4,3 \text{ mol L}^{-1}$ , para solubilizar os componentes requeridos,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , durante uma hora sob agitação em banho de glicerina. Após esse procedimento, adicionou-se aluminato de sódio ( $\text{NaAlO}_2$ ) para o ajuste da composição molar da mistura reacional, objetivando a zeólita do tipo LTA (denominada a partir daqui ZA) com razão molar de:  $3.165 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 1.926 \text{ SiO}_2 : 128 \text{ H}_2\text{O}$ . Um esquema em resumo da síntese pode ser observado na Figura 4.

Figura 4. Esquema de síntese de zeólita A por rota hidrotérmica. (a) banho de glicerina e sistema de refluxo; (b) centrifuga; (c) reator, composto por copo de Teflon e revestimento de aço inox e (c) estufa de aquecimento.

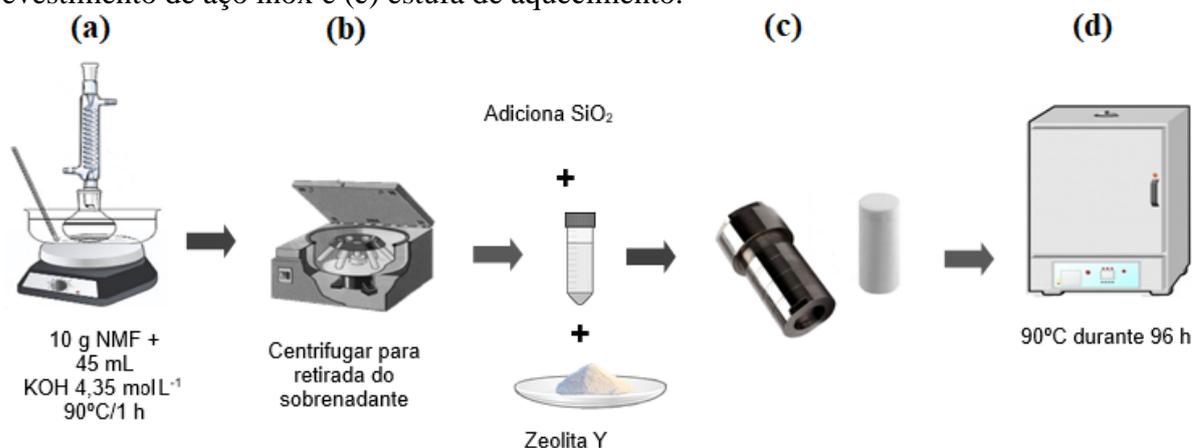


Fonte: O autor (2019)

#### 3.2.2 Zeólita Chabazita

A síntese da zeólita Chabazita baseou-se na metodologia descrita por Bourgogne,<sup>33</sup> com adaptações. A sequência de procedimentos adotadas para a síntese da zeólita chabazita encontra-se resumida na Figura 5. Uma porção de cinza (FNM) passou por um processo de extração com hidróxido de potássio (KOH)  $4,35 \text{ mol L}^{-1}$ , para solubilizar sílica e alumina, durante 1 h sob agitação em banho de glicerina a  $90^\circ\text{C}$ .

Figura 5. Esquema de síntese de zeólita chabazita por rota hidrotérmica. (a) banho de glicerina e sistema de refluxo; (b) centrifuga; (c) reator, composto por copo de Teflon e revestimento de aço inox e (d) estufa de aquecimento.

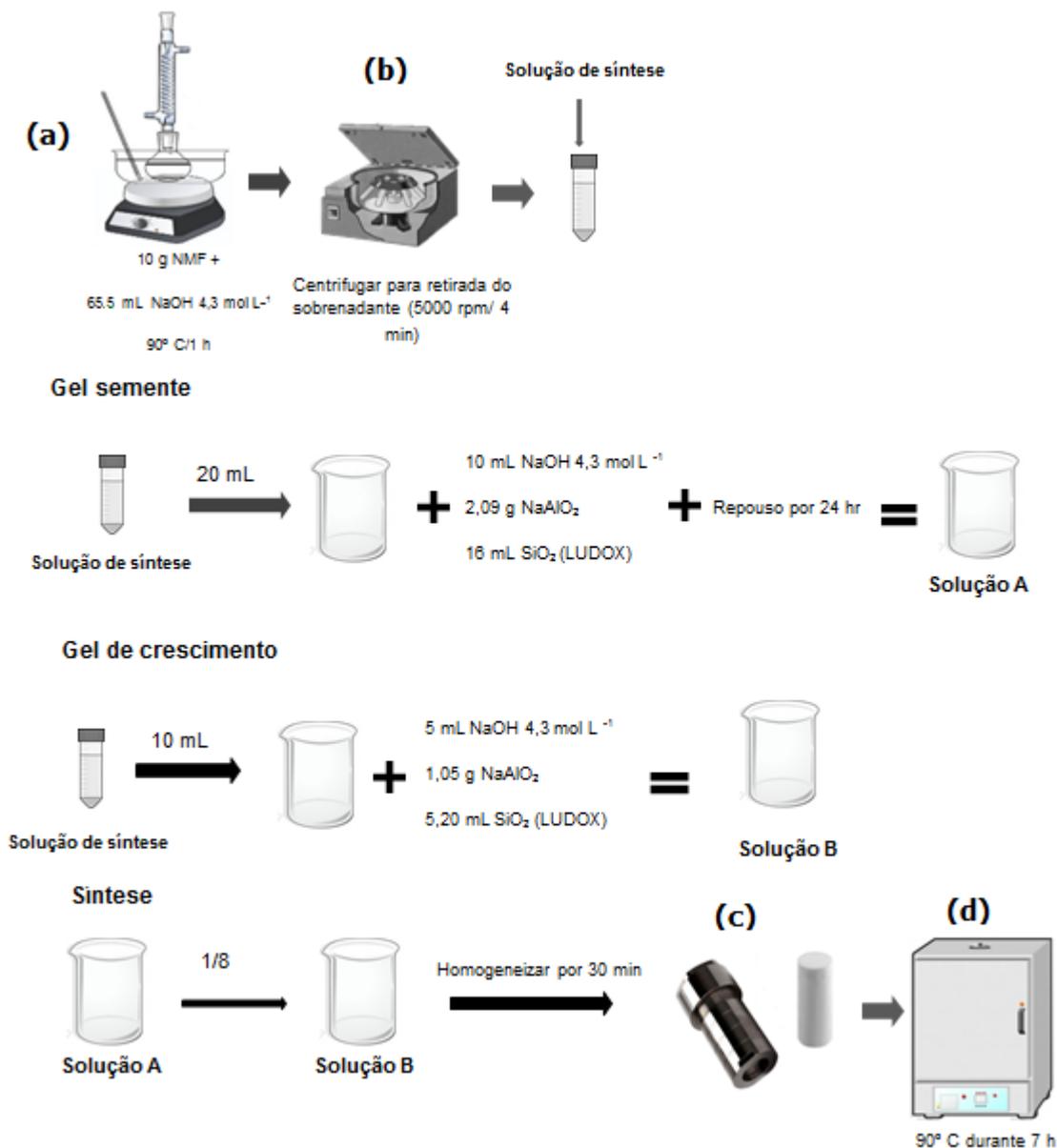


Em seguida, para síntese da zeólita do tipo CHA (denominada a partir daqui ZC), a composição molar da mistura reacional foi ajustada para 0.17 Na<sub>2</sub>O : 2.0 K<sub>2</sub>O : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 5.18 SiO<sub>2</sub> : 224 H<sub>2</sub>O, mediante adição de SiO<sub>2</sub> (LUDOX-HS 40). A essa mistura foi adicionada Zeólita Y nanométrica previamente sintetizada, ao reator de Teflon.

### 3.2.3 Zeólita Y

A síntese da zeólita Y foi realizada, seguindo o que descreve em sua metodologia G. Price,<sup>34</sup> com adaptações, para o uso da cinza, onde 10,0 g da fração não magnética (FNM) passou por um processo de extração com hidróxido de sódio (NaOH) 4,3 mol L<sup>-1</sup>, para solubilizar sílica e alumina, durante 1 h sob agitação em banho de glicerina a 90 °C, obtendo-se assim a solução de síntese. A partir da extração, a síntese se divide em três etapas, a primeira é a formação de uma solução de gel semente, com uma alta concentração de Si com razão de óxidos como segue: (5% Al) 10,67 Na<sub>2</sub>O: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 10 SiO<sub>2</sub>: 180 H<sub>2</sub>O. Cálculos estequiométricos foram realizados a fim de se manter a proporção para o gel semente, com isso foi adicionado 10 mL de NaOH 4,3 mol L<sup>-1</sup>, 2,09 g de NaAlO<sub>2</sub>, 20 mL do gel de síntese e 16 mL de SiO<sub>2</sub> (LUDOX HS-40), misturou-se até a completa homogeneização e deixou-se em repouso durante 24 h, formando a solução A. A segunda etapa consistiu na formação do gel de crescimento, onde adicionou-se 5 mL de uma solução de NaOH 4,3 mol L<sup>-1</sup>, 1,05 g NaAlO<sub>2</sub>, 5,20 mL de LUDOX e 10 mL do gel de síntese, formando a solução B. A terceira etapa, a de síntese, consistiu na mistura de 1/8 (um oitavo) da solução A à solução B. A mistura foi colocada em repouso durante 24 h para indução a cristalização e logo após foi posto em estufa durante 7 h a 100° C. Um resumo do esquema de síntese é apresentado na Figura 6.

Figura 6. Esquema de síntese de zeólita Y por rota hidrotérmica. (a) banho de glicerina e sistema de refluxo; (b) centrifuga; (c) reator, composto por copo de Teflon e revestimento de



Fonte: O autor (2019)

### 3.2.4 Compósitos magnéticos

As zeólitas magnéticas foram preparadas por meio da adição da fração MF no gel de síntese, numa proporção 3:1 de fonte externa de silício/Alumínio (reagentes padrões) para material magnético, essa proporção foi a razão ideal de síntese encontrada durante os testes. Logo após o processo de extração da sílica para as três sínteses, adicionou-se uma porção do material (MF) e agitou-se a mistura em sua última etapa e posto no reator. O restante das etapas de síntese para as zeólitas segue como descrito nos itens, 3.2.1- 3.2.3.

### **3.3 Caracterização**

#### **3.3.1 Fluorescência de raios-X.**

A fluorescência de raios-X (FRX) é uma técnica baseada na medida da intensidade dos raios X característicos, emitidos pelos elementos constituintes de uma amostra, desse modo, sendo possível verificar a composição química das amostras. As medidas de FRX foram realizadas no Laboratório de Raios X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, usando espectrômetro de raios X de dispersão de comprimento de onda (WDX) sequencial da Rigaku, modelo ZSX mini II, operando a 40 kV e 1,2 mA, com tubo de Pd capaz de produzir análises semiquantitativas dos elementos de número atômico, maior ou igual ao do elemento Flúor até o elemento Urânio.

#### **3.3.2 Difração de raios-X**

As amostras obtidas na forma de pó, foi analisado pela técnica de difração de raios X utilizando difratômetro para amostras policristalinas modelo X-Pert PRO MPD–Panalytical, com geometria Bragg-Bretano em modo contínuo do Laboratório de Raios-X do departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, (UFC). Os difratograma de raios-X foram obtidos no intervalo  $2\theta$  de 10 a  $80^\circ$  e passo de 0,013, usando tubo de Co,  $\lambda = 0,1789$  nm a 40 kV e 40 mA. A identificação das fases cristalinas foi feita utilizando o software X-PertHighScore (Panalytical) e as fichas catalográficas referentes às fases encontradas foram obtidas utilizando a base de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

#### **3.3.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho**

Análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) foram realizadas a fim de identificar modos vibracionais característicos das ligações presentes em cada amostra. As amostras foram dispersas em KBr, na forma de pastilhas, e analisadas na região de 400 a  $4000\text{ cm}^{-1}$  em equipamento Shimadzu modelo IRTracer-100, da Central Analítica do Programa de Pós-graduação em Química.

#### **3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura**

A morfologia das amostras foi analisada por meio de microscopia eletrônica de varredura, utilizando equipamento Quanta FEG 450-FEI, com feixe de elétrons com aceleração de 5,0 a 20,0 kV e detectores de elétrons secundários e de energia dispersiva de

raios-X. As amostras foram previamente preparadas em fita de carbono dupla face sobre suportes de alumínio, recobertas com uma fina camada de ouro em atmosfera de argônio e sob baixa pressão, em equipamento Quorum, modelo Q15DT ES. As medidas foram realizadas na Central Analítica da Universidade Federal do Ceará.

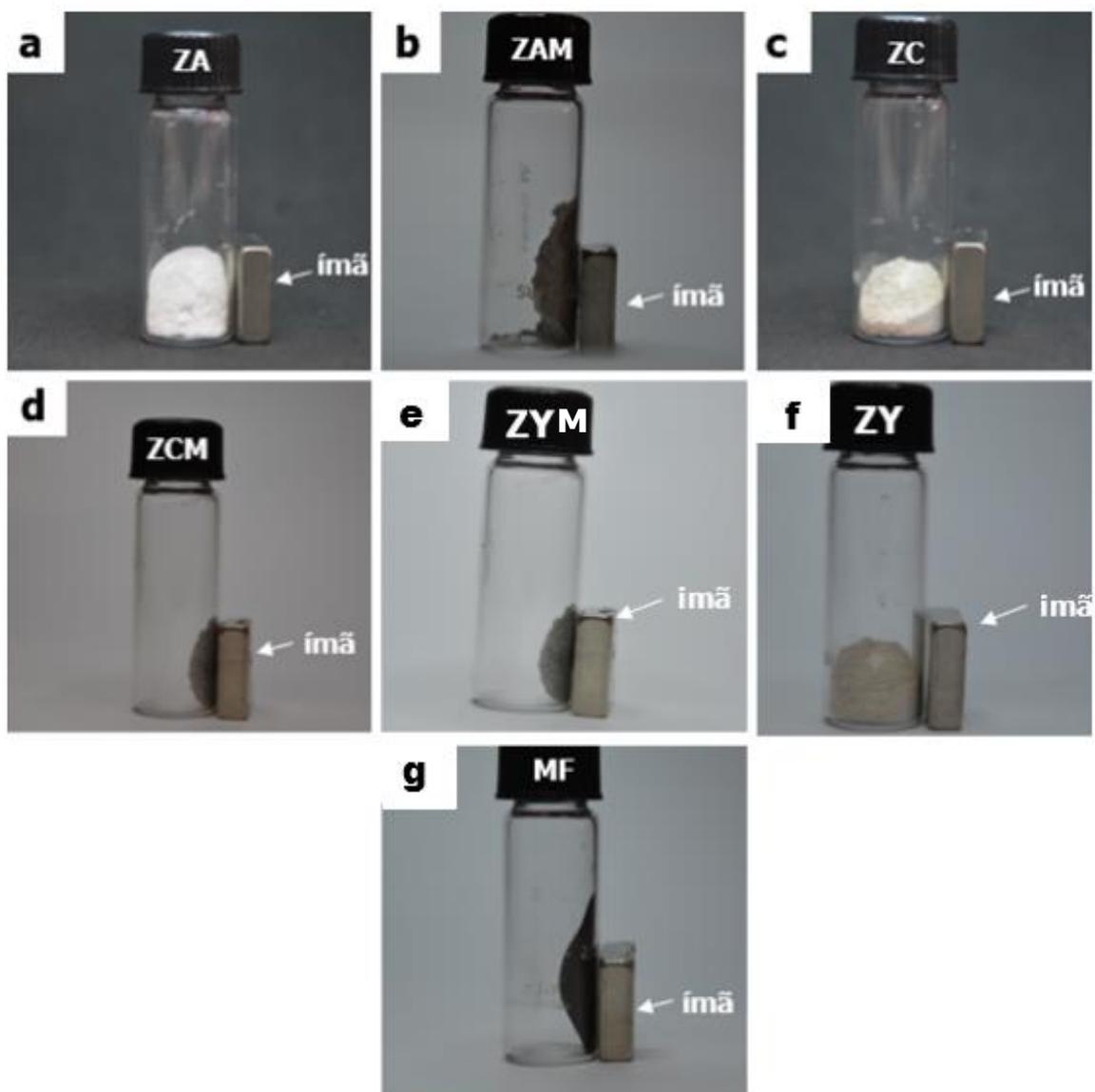
### 3.3.5 Magnetometria

O magnetômetro de amostra vibrante pode ser usado tanto na caracterização magnética do material (momento magnético) em função do campo magnético aplicado, como na determinação da temperatura de transição supercondutora e também na determinação de frações de fases supercondutoras. O princípio básico de funcionamento do VSM está relacionado com a detecção da força eletromotriz (fem) em bobinas detectoras devido o fluxo magnético do movimento da amostra. As medidas magnéticas foram realizadas usando magnetômetro de amostra vibrante em um sistema de medição de propriedade física (PPMS), Quantum Design, realizada no departamento de física teórica e experimental da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. As curvas de magnetização ( $M \times H$ ) foram adquiridas em temperatura ambiente, com um campo máximo aplicado de 30 kOe. As medidas de magnetização com resfriamento sem campo aplicado (Zero Field Cooling, ZFC) e esfriado com campo magnético (Field Cooling, FC) foram feitas de 5 K a 300 K.

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As zeólitas obtidas se apresentam como pós finos e de coloração esbranquiçada. Já os compósitos magnéticos apresentaram-se como pó finos e de coloração escura devido à presença das partículas magnéticas. As partículas magnéticas, por outro lado, caracterizam-se pela cor escura, condizente com a presença dos compostos magnetita e hematita, como pode ser observada pela Figura 7.

Figura 7. Resposta magnética dos materiais sintetizados frente ao campo magnético externo: ZA (a), ZAM (b), ZC (c), ZCM (d), ZYM (e), ZY(f) e MF (g).



Fonte: O autor (2019)

Após a síntese, os compósitos magnéticos (ZAM, ZC e ZYM), foram submetidos a um campo magnético externo (ímã de neodímio), a fim de verificar a resposta magnética, que de fato foi confirmado. As Figura 7b, 7d e 7e, evidenciam esse fenômeno nos compósitos e no material magnético (Figura 7g). Para as Figuras 7a, 7c e 7f é demonstrada a resposta não magnética das zeólitas.

## 4.1 Cinzas tratadas

### 4.1.1 Fluorescência de raios-X.

A Tabela 2, traz os dados de FRX, onde é possível verificar a composição elementar das amostras que compõem a cinza (FA), bem como das respectivas frações obtidas nos diferentes tratamentos.

Tabela 2. Composição percentual em massa para as amostras que compõem as cinzas volantes.

Elementos/Amostras	FA(%)	WSS(%)	LF(%)	HF(%)	NMF(%)	MF(%)
<b>Al</b>	13,200	1,324	14,975	11,267	19,796	7,462
<b>Si</b>	38,935	3,201	45,627	37,648	48,416	17,024
<b>Fe</b>	29,601	1,997	20,712	34,792	8,322	66,791
<b>K</b>	5,217	2,828	7,474	-	5,296	1,294
<b>Na</b>	-	7,511	-	-	1,811	3,482
<b>Mg</b>	-	-	1,462	-	1,217	-
<b>Ca</b>	8,033	46,627	6,773	7,053	8,974	2,792
<b>S</b>	0,822	25,732	-	0,147	0,321	-
<b>Ti</b>	2,635	-	2,656	2,352	3,103	0,579
<b>Rb</b>	0,087	-	-	-	-	-
<b>Mn</b>	0,171	-	-	0,227	0,262	0,174
<b>Sr</b>	0,814	1,566	0,132	1,074	1,018	0,158
<b>Ni</b>	0,141	-	-	-	-	-
<b>As</b>	0,113	-	-	-	0,136	-
<b>Zn</b>	0,158	-	0,121	-	0,135	0,0513
<b>Pb</b>	-	0,270	-	-	-	-
<b>Mo</b>	-	0,689	-	-	-	-
<b>Br</b>	-	-	-	-	-	-
<b>Se</b>	-	1,080	-	-	-	-
<b>P</b>	-	-	-	-	0,285	0,1891
<b>Co</b>	-	-	-	-	0,109	-
<b>Cd</b>	-	-	-	0,558	-	-
<b>Cl</b>	0,069	7,004	0,065	-	-	-
<b>Total</b>	99,99	99,84	99,96	95,89	99,30	99,96

Fonte: O autor (2019)

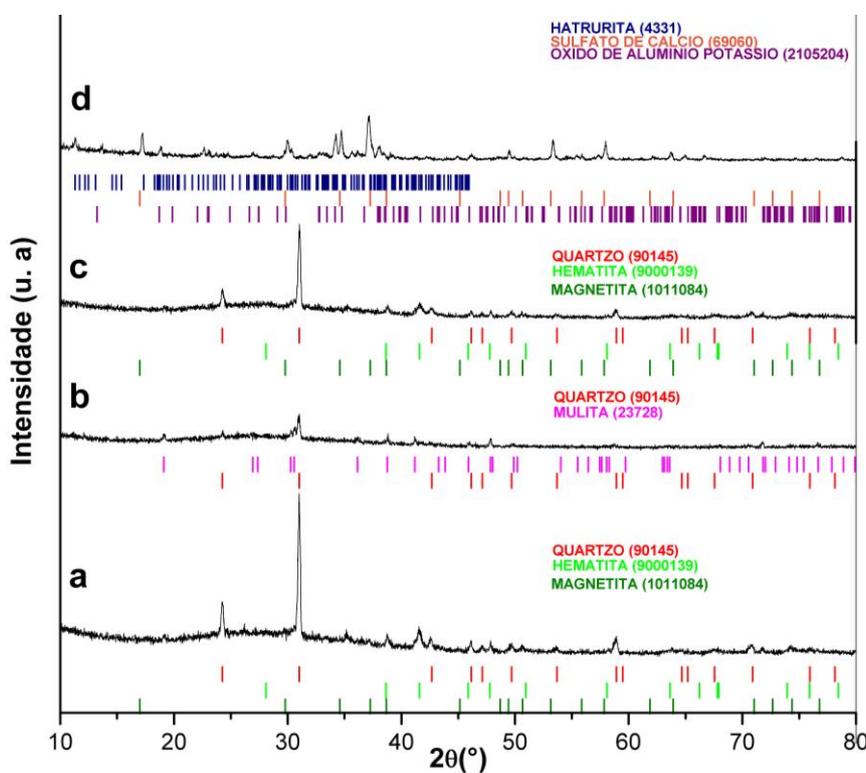
Os dados de FRX mostram que as amostras FA e NMF apresentam como

elementos majoritários silício, alumínio e ferro. Embora a composição das amostras esteja sendo apresentada na forma de elementos, estes devem estar presentes na forma de óxidos, indicando que essas amostras apresentam potencial para serem utilizadas como substratos na síntese de zeólitas. É possível observar que o pré-condicionamento, FA após separação gravimétrica, dissolução e imantação, promove a redução de ferro na amostra. Entretanto, tal procedimento também reduz o teor de alumínio, o que deve ser levado em consideração para a síntese de zeólitas. É interessante observar a elevada quantidade cálcio e enxofre presente na amostra WSS, demonstrando a possibilidade de caráter tóxico das cinzas. A composição para amostra de MF mostra alta concentração de Fe, em comparação a amostra NMF, onde houve uma considerável redução desse elemento.

#### 4.1.2 Difração de raios-X

A partir dos resultados de difração de raios-X foi possível identificar as fases cristalinas presentes nas amostras de cinza tratadas. Na Figura 8 é mostrado o difratograma da amostra de cinza FA, e as frações que foram separadas pelo pré-tratamento, onde estão evidenciadas as principais fases cristalinas encontradas para as amostras.

Figura 8. Difratograma de raios-X para as amostras a) FA, b) LF, c) HF e d) WSS

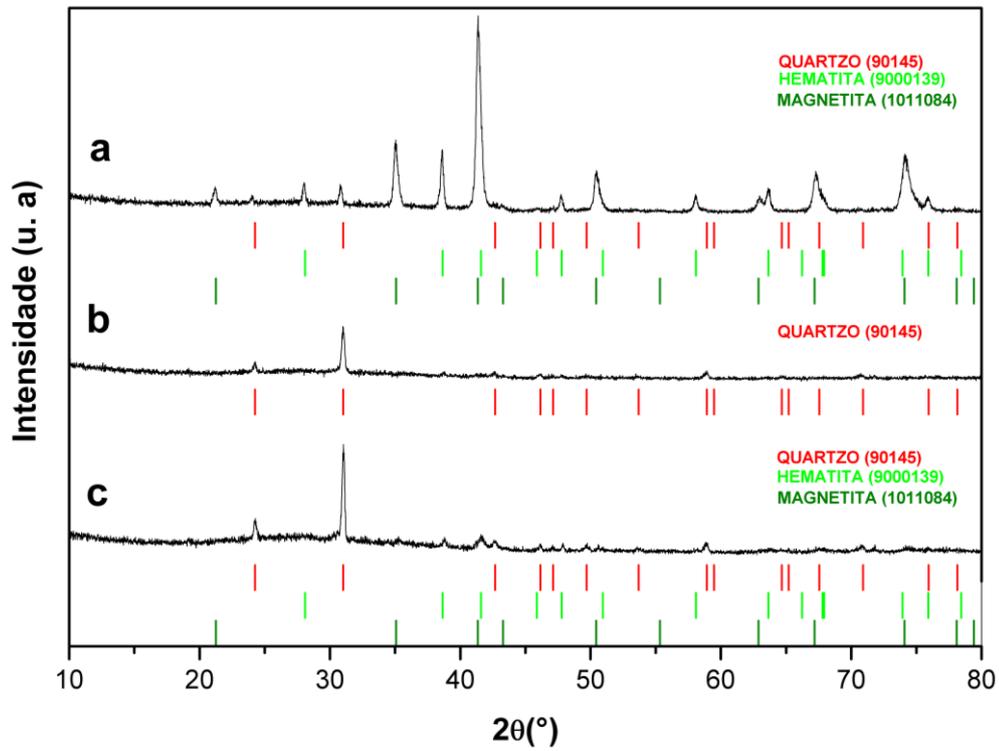


Fonte: O autor (2019)

Conforme pode ser observado na Figura 8a, o quartzo aparece como fase

majoritária ( $\text{SiO}_2$ , ISCD 90145) para a amostra FA, o que indica portanto viabilidade dessa amostra para ser utilizada como fonte primária de silício na síntese de zeólitas.<sup>39</sup> Além disso, observa-se as fases de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ISCD-9000139) e magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ISCD 28664), indicando a necessidade de um tratamento a fim de diminuir a concentração desses óxidos. Na Figura 8b, amostra LF, observa-se a fase de mulita ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ , ISCD 23726), além de quartzo, sendo essa última a fração a mais indicada para síntese de zeólitas. Como esta amostra é uma fração que é extraída da amostra FA, o que está acontecendo é possivelmente uma concentração dessa fase que já deveria estar presente, e, portanto, não ter sido identificada anteriormente. Entretanto, dado a baixa concentração dessa amostra nas cinzas após o pré-tratamento, seu uso para síntese de zeólitas mostra-se limitado. O difratograma da amostra WSS (Figura 8d), indica a existência de três fases cristalinas: hatrurita ( $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$ , ISCD 4331), sulfato de cálcio ( $\text{CaSO}_4$ , ISCD 69060) e óxido de alumínio e potássio ( $\text{AlKO}_2$ , ISCD 2105204). Os sais solúveis possuem cálcio e enxofre em abundância, como indicado na análise de FRX (Tabela 2). Desse modo, era esperado que nessa fração estivesse presente uma concentração de sulfatos, silicatos e óxidos.<sup>40</sup> Já a amostra de HF (Figura 8c) exhibe três fases: quartzo, hematita e mulita, idêntico a amostra FA, porém com picos menores de menor intensidade.

Figura 9. Difratoograma de raios-X para as amostras a) HF, b) NMF e c) MF.



Fonte: O autor (2019)

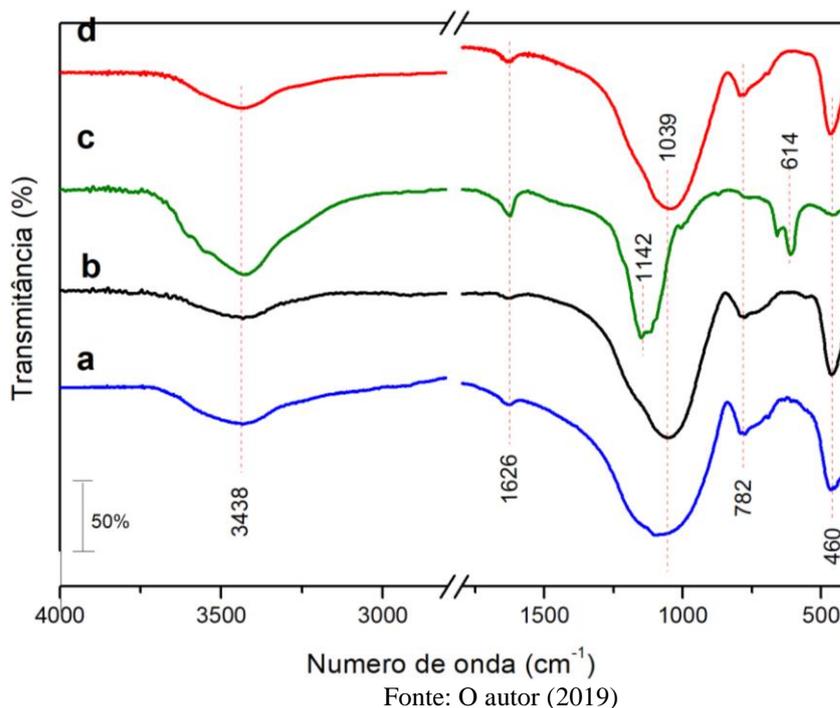
O difratograma apresentado na Figura 9a indica as fases presentes na amostra HF, quartzo, hematita e mulita. No entanto, para a amostra NMF (Figura 9b) é possível observar apenas uma fase, quartzo, o que de fato era esperado, uma vez que essa amostra passou por processo de separação magnética de modo a promover a remoção dos óxidos de ferro. Na Figura 9c, são identificadas três fases: quartzo, hematita e magnetita. A primeira, apresenta picos com menores intensidades, com pico característico em  $30,97^\circ$  e devido à fase cristalina de quartzo estar em menor quantidade em relação as amostras anteriores, é possível também observar a fase majoritária de hematita e a fase de magnetita.<sup>41</sup>

#### 4.1.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A partir das análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi possível identificar as bandas relativas às principais ligações nas amostras dos componentes da FA e a comparação da modificação das mesmas nos seus componentes.

Na Figura 10, é mostrado os espectros das amostras de FA e do produto do tratamento.

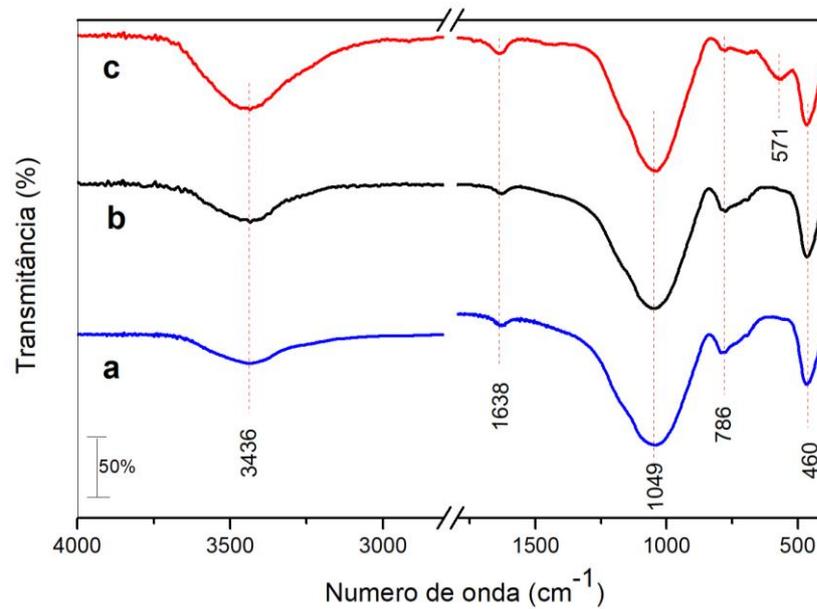
Figura 10. Espectros de IV em KBr para as amostras: FA (a), LF (b), WSS (c) e HF (d).



Os espectros de FTIR dos materiais componentes das cinzas são apresentados na Figura 10. Para as amostras FA, LF e HF, é possível visualizar bandas de absorção em 3438 e 1626  $\text{cm}^{-1}$ , referentes ao estiramento assimétrico e deformação angular da ligação OH presente na água.<sup>42; 43; 44</sup> Observa-se a presença de uma banda em 1039  $\text{cm}^{-1}$ , para as amostras das Figuras 10(a-d), nas quais se refere ao estiramento assimétrico das ligações T—O (T= Si ou Al) presentes no quartzo,  $\text{SiO}_2$ .<sup>45</sup> Da mesma forma, a banda centrada em 782  $\text{cm}^{-1}$  é relativa ao estiramento simétrico das ligações Si—O—Si e Si—O—Al presentes na cinza. A banda presente em torno de 460  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à deformação da ligação Si—O, o que indica a presença de quartzo.<sup>46; 47</sup> A Figura 10c, apresenta, além das bandas na mesma região que as anteriores (3438 e 1626  $\text{cm}^{-1}$ ), bandas em 1142, 614 e 450  $\text{cm}^{-1}$ , referentes deformação do íon ortosilicato, estiramento assimétrico do íon sulfato.<sup>48; 49</sup>

A Figura 11 apresenta o espectro para as amostras, (a) HF, (b) NMF e (c) MF. A Figura 11a (HF), foi descrita anteriormente e as bandas referentes a esse espectro que se repetem nas amostras também, no entanto vale ressaltar as bandas referentes a fração MF.

Figura 11. Espectros de IV em KBr para as amostras: HF (a), NMF (b) e MF (c).



Fonte: Autor (2019).

A banda intensa em  $571\text{ cm}^{-1}$ , é atribuída ao estiramento assimétrico para a ligação Fe—O da magnetita. Moléculas de água absorvidas na superfície das partículas de magnetita não são eliminados durante o processo de secagem em que essas partículas foram submetidas, como pode ser observada na região em torno de  $3436$  e  $1638\text{ cm}^{-1}$ .<sup>50; 51</sup>

Apresenta-se na Tabela 3 um resumo dos modos vibracionais presentes as amostras.

Tabela 3. Atribuições das bandas de IV identificadas para as amostras que compõem as cinzas volantes em KBr.

Modo vibracional	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )					
	FA	HF	LF	WSS	NMF	MF
v <sub>(O-H)</sub> água	3432	3434	3434	3426	3434	3445
δ <sub>(O-H)</sub> água	1633	1627	1631	1620	1625	1637
v <sub>ass</sub> (T-O)	1069	1055	1055	1151	1044	1044
v (Al-OH)	777	783	776	-	781	-
v <sub>S</sub> (SO <sub>4</sub> )				865		
v <sub>S</sub> (SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup> )	-	-	-	663	-	-
v <sub>ass</sub> (SO <sub>4</sub> )	-	-	-	605	-	-
v <sub>(Fe-O)</sub> tetra	-	-	-	-	-	565
δ <sub>(Si-O)</sub>	459	465	456	-	468	463

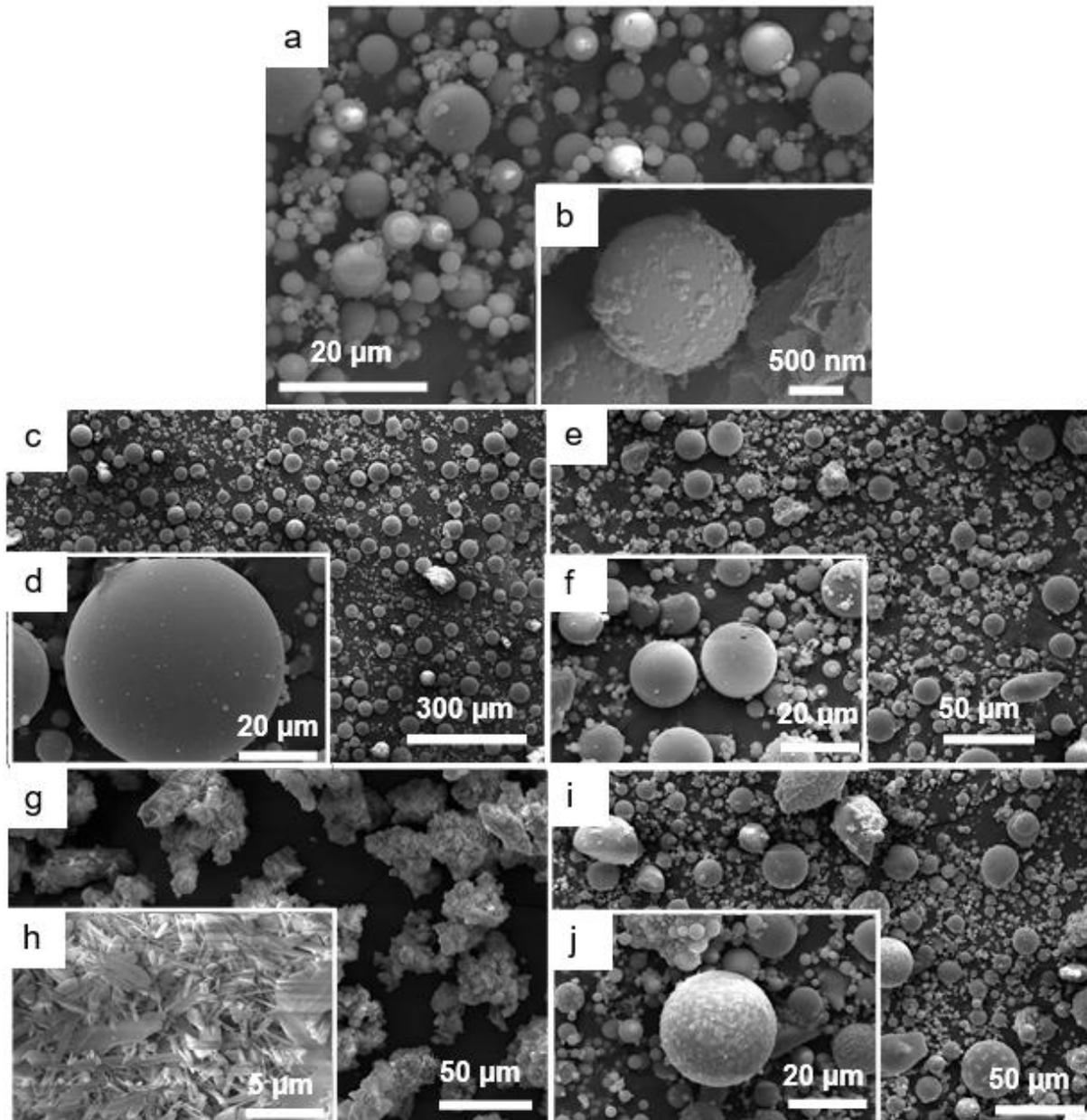
Fonte: Autor (2019).

#### 4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise de microscopia eletrônica de varredura traz informações sobre a morfologia da amostra, permitindo identificar a forma dos cristais, no caso de zeólitas, além de poder observar que forma se apresenta as estruturas microscópicas que compõem a cinza.

Na Figura 12 são apresentadas as micrografias das amostras de cinzas e das frações após pré-condicionamento, a saber: FA (Figura 12a-b), LF (Figura 12c-d), NMF (Figura 12e-f), WSS (Figura 12g-h) e MF (Figura 12i-j).

Figura 12. Micrografias eletrônica de varredura para as amostras: a - b) FA; c - d) LF; e - f) NMF; g - h) WSS; i - j) MF



Fonte: O autor (2019)

As micrografias mostradas na Figura 12 indicam que as cinzas são compostas por partículas predominantemente esféricas (cenoasferas) (Figura 12a-b),<sup>52</sup> acompanhadas de alguns fragmentos de forma irregular. (Figura 12e-f). Além de outras partículas de formas irregulares, principalmente porque a maioria dos minerais no carvão não sofre fusão, mas apenas amolecimento, sob a temperatura relativamente baixa de 850-900 °C.<sup>53</sup> Essas esferas ocas chamadas de cenoasferas, são formadas no momento em que a expansão dos gases produzidos na queima do carvão são liberados. Desse modo, essas partículas formam uma grande parte da fração leve (Figura 12c-d), uma vez que no processo de formação esferas ocas

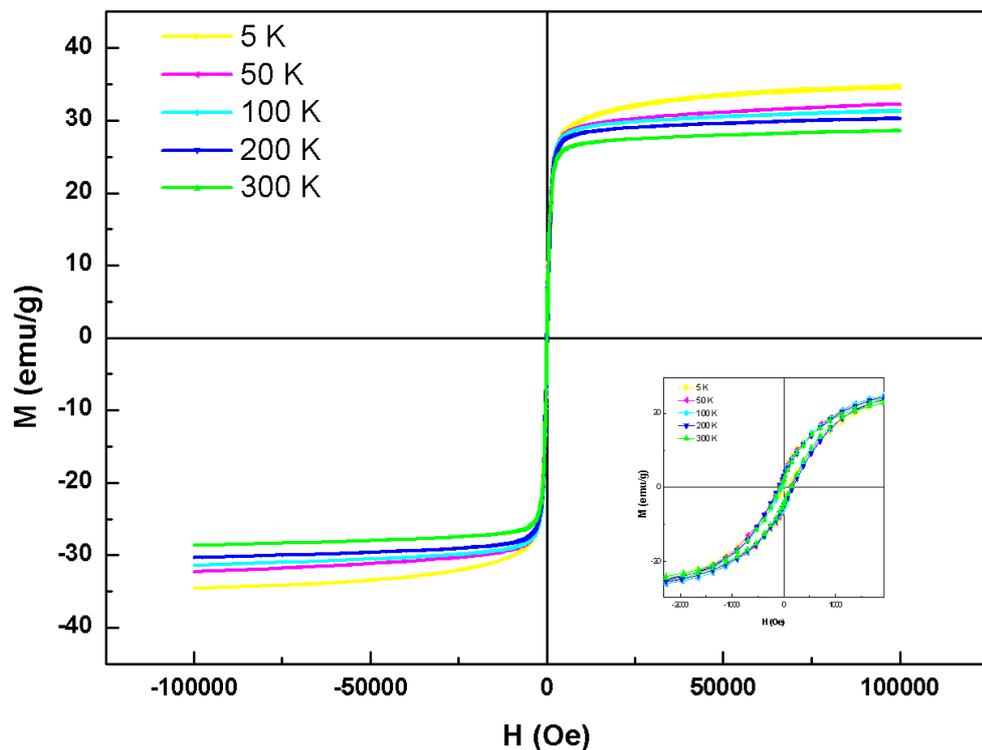
de tamanhos menores são formadas.<sup>54</sup> Por causa de algumas propriedades distintas, como sua baixa densidade, alta resistência mecânica e sua composição química, as cinzas volantes são adequadas para uma variedade de aplicações em muitos ramos da indústria. Ademais, o processo de recuperação do ecossistema pode agregar valor à principal atividade de usina de carvão.<sup>55</sup>

A Figura 12g-h, apresenta as micrografias referentes aos sais solúveis, onde a não homogeneidade na forma de suas partículas é facilmente identificável. Além disso, a heterogeneidade das partículas em termos de dimensão pode estar associada a composição química variada.<sup>56</sup> A micrografia mostrada nas Figuras 12i-j, apresenta as esferas revestidas por óxido de ferro em sua superfície, formando uma camada magnética, possivelmente devido a fusão do óxido de ferro sobre a superfície da esfera.<sup>57</sup> No canto inferior direito da micrografia na Figura 12i, observa-se uma forma esférica com pontos distintos, podendo ser considerada uma ferrosfera com superfície lisa e com elementos ferromagnéticos presentes.<sup>58</sup>

#### 4.1.5 Magnetometria

Na Figura 13, são apresentadas as curvas de magnetização para a amostra magnética (MF).

Figura 13. Curvas de Histerese em baixa temperatura e em temperatura ambiente



Fonte: O autor (2019)

O formato observado nas curvas de magnetização, pode-se destacar seu relativo a material ferrimagnético, característico de magnetita.<sup>59</sup> No entanto, observa-se que o componente majoritário da amostra é a hematita, um composto antiferromagnético. A presença da hematita condiz com o comportamento não simétrico do ciclo de histerese, uma vez que a diferença na natureza magnética dos dois componentes resulta numa diminuição da diferença do campo magnético.<sup>60; 61</sup>

Os dados apresentados na Tabela 6 mostram que com o aumento da temperatura há uma diminuição da magnetização de saturação ( $M_s$ ), o que de fato era esperado uma vez que com altas temperaturas os spins tendem a se desordenarem mais facilmente causando uma diminuição da resposta magnética.<sup>62</sup>

Tabela 4. Valores de Ms, Hc e Mr obtidos a partir das curvas de magnetização para as amostras a temperatura ambiente e a baixas temperaturas

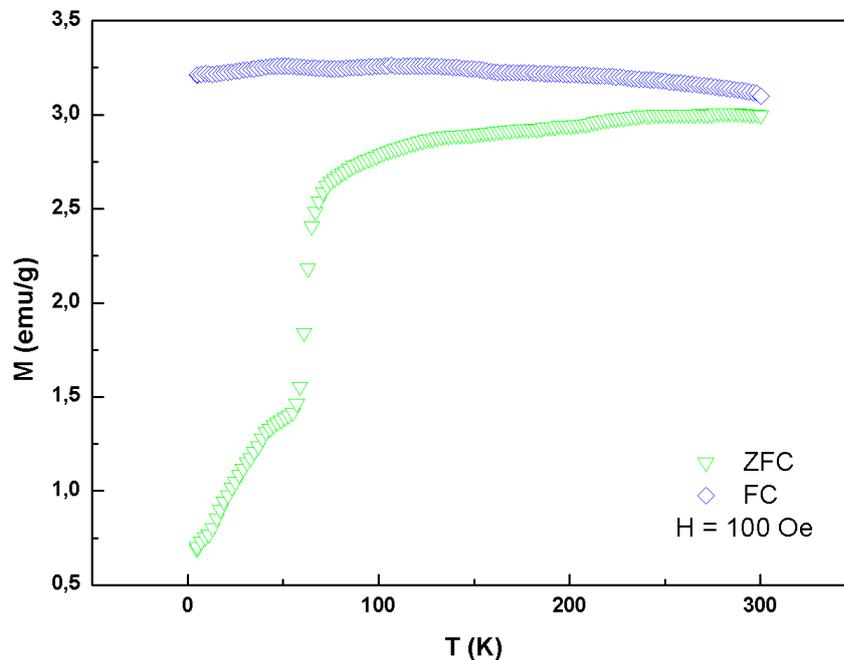
<b>MF / T (K)</b>	<b>Ms (emu g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Mr (emu g<sup>-1</sup>)</b>	<b>H (Oe)</b>
5	34,69	0,89	114,58
50	32,56	3,02	132,03
100	31,60	2,51	138,80
200	30,39	2,87	159,30
300	28,77	0,86	173,23

Fonte: O autor (2019)

Em todas as curvas de magnetização observa-se que não existem degraus, ou seja, é uma curva semelhante a uma curva de histerese obtida para uma amostra de fase única, isto quer dizer que a magnetização de ambas as fases trabalham cooperativamente, ou seja, os campos gerados por ambos os materiais estão trabalhando juntos e não se cancelando de alguma forma<sup>63; 64</sup>

A partir das medidas de magnetometria, foram obtidas as curvas da magnetização das amostras MF, apresentadas na Figura 14, tomadas nos modos de resfriamento sem campo aplicado (*Zero Field Cooled* - ZFC) e esfriado com campo magnético (*Field Cooled* -FC). o intervalo de temperatura foi entre 5 e 300 K aplicando um campo magnético de 100 Oe em todas as medidas

Figura 14. Medidas de magnetização de FC e ZFC para a amostra MF



Fonte: O autor (2019)

O comportamento magnético irreversível das partículas, visualizado pelo desencontro das curvas ZFC/FC, está presente em toda a faixa de temperatura estudada, assim neste caso não é possível determinar uma temperatura de bloqueio das partículas, pois está acima de 300 K, o que seria possível para partículas superparamagnéticas e com tamanho nanométrico.<sup>65; 66</sup>

Quando há o aumento da distribuição de tamanho partícula, as curvas ZFC e FC se separam umas das outras em temperaturas mais altas.<sup>67</sup> Esse efeito bem conhecido, causado pela maior variação no tamanho das partículas, pode ser explicado da seguinte maneira: na curva ZFC, o sistema parte de um estado completamente desordenado, e uma fração de partículas será desbloqueada em temperaturas mais altas, acima da temperatura máxima da curva ZFC,<sup>68</sup> comprovando o tamanho micrométrico das partículas MF.

## 4.2 Zeólitas

### 4.2.1 Fluorescência de raios-X.

A partir dos dados de composição elementar dos materiais zeolíticos obtidos, é possível inferir a razão molar Si/Al para as amostras sintetizadas (Tabela 5). Encontrou-se um valor para a amostra ZA igual a 1,15; sendo o obtido na literatura próximo a 1<sup>69</sup>. Já para a zeólita Chabazita a razão Si/Al esperado é de 2,5<sup>70</sup>, mas para as amostras ZC, obteve-se 1,88, o que requereria uma concentração maior de Si para ajustar a razão molar no gel de síntese.<sup>71</sup> Para a amostra ZY, o valor encontrado foi de 2,10, próximo ao valor da literatura<sup>72</sup> que é de 2,42.

Tabela 5. Composição percentual em massa para as amostras de Zeólitas.

Elementos/Amostras	ZA(%)	ZC(%)	ZY(%)
<b>Si</b>	68,064	27,351	78,269
<b>Al</b>	29,466	7,2705	37,468
<b>Fe</b>	1,035	11,859	0,733
<b>K</b>	0,131	51,559	1,466
<b>Na</b>	-	-	-
<b>Ca</b>	1,309	1,601	0,717
<b>Sr</b>	-	0,2763	-
<b>Zn</b>	-	0,0875	-

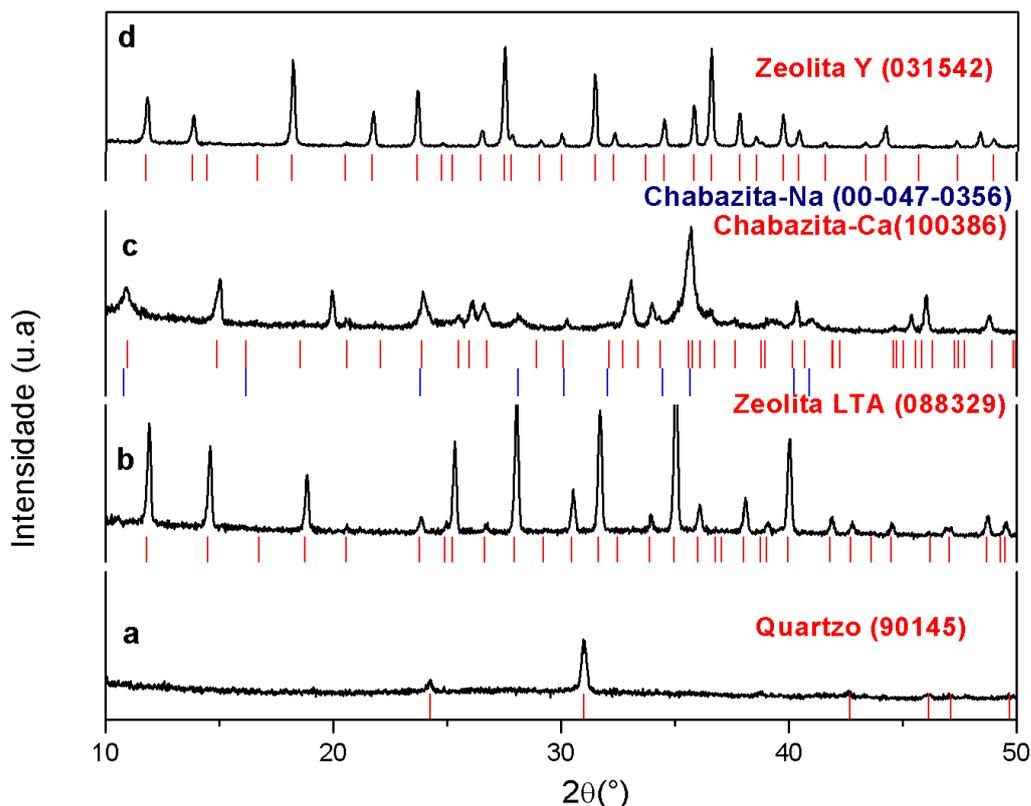
Fonte: O autor (2019)

A razão Si / Al é um parâmetro chave para se entender as propriedades ácido-base, estrutural, textural e, conseqüentemente, catalíticas de aluminossilicatos cristalinos, uma vez que variando essa razão poderíamos afetar capacidade de adsorção a área superficial específica dentre outras características.<sup>14</sup> O efeito dessas variações demonstradas será discutido nas seções a seguir.

#### 4.2.2 Difração de raios-X

A partir dos resultados de difração de raios-X foi possível identificar as fases cristalinas presentes nas amostras sintetizadas. Na Figura 15 é mostrado o difratograma da amostra de cinza FA, e as frações que a compõem, onde estão evidenciadas as principais fases cristalinas encontradas para as amostras.

Figura 15. Difratograma de raios-X para as amostras a) NMF, b) ZA, c) ZC e d) ZY.



Fonte: O autor (2019)

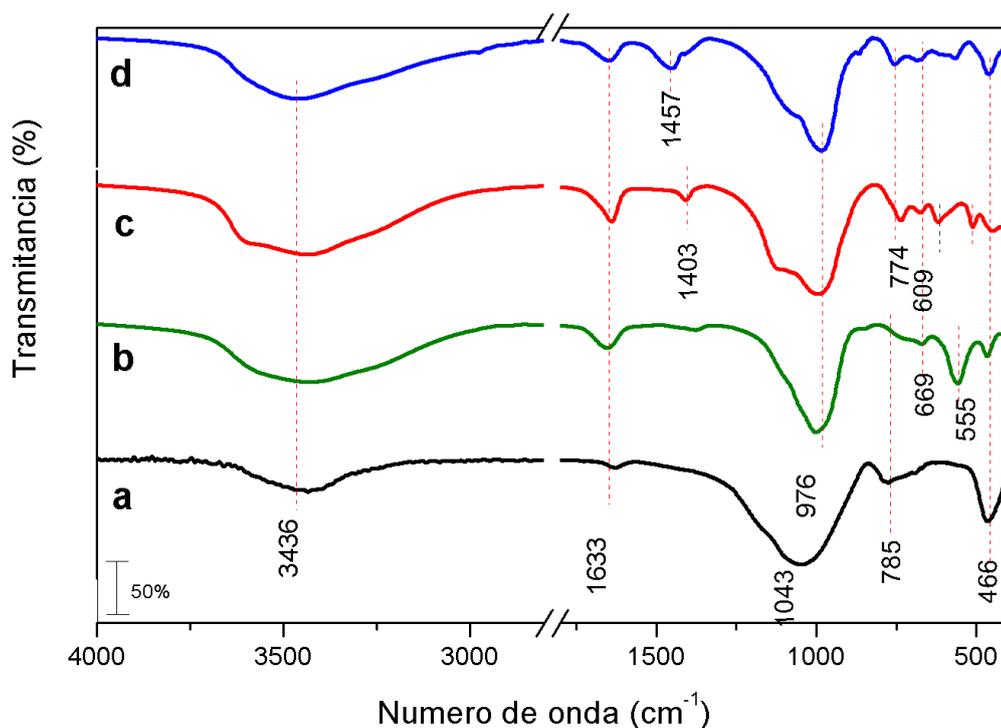
Na Figura 15 são apresentados os difratogramas para as amostras de zeólitas A, CHA e Y, além da fração NMF. Na Figura 15b, para a amostra ZA, percebe-se que os picos referentes as fases cristalinas presentes na cinza volante (NMF) estão ausentes do difratograma da zeólita formada, demonstrando que a síntese em questão foi efetiva, uma vez que é possível visualizar apenas uma fase para zeólita Na-A (LTA, ISCD 88329). Na Figura 15c, para a amostra ZC, observa-se, assim como para zeólita A, os picos referentes as fases cristalinas presentes na cinza volante (NMF) estão ausentes do difratograma referente à zeólita formada, indicando a formação de fase cristalina, uma vez que é possível visualizar uma fase referente à zeólita Chabazita (CHA). No entanto, foram identificadas duas fases dessa zeólita (ISCD 100386 e 00047 0356), o que pode estar relacionado a baixa concentração de Si no gel de síntese em relação ao requerido.<sup>73</sup> Vale salientar a ausência de picos em 18 e 27,5°, referentes a fase FAU, uma vez que usou esse tipo de zeólita em tamanho de cristal

nanométrico sintetizado previamente para promover a transformação para a chabazita.<sup>74; 75</sup> Também é evidente a presença de picos com meia altura mais larga, o que sugere a obtenção de cristais de zeólita de tamanho nanométrico.<sup>76</sup> Para amostra ZY, Figura 15d, encontrou-se uma fase referente a, zeólita Y (ISCD 31542).

#### 4.2.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

A partir das análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi possível identificar as bandas relativas às principais ligações nas amostras NMF, zeólita A, zeólita Chabazita e zeólita Y além da modificação de algumas dessas ligações após a síntese. Os espectros FTIR das zeólitas e do material precursor (NMF) são mostrados na Figura 16.

Figura 16. Espectros de IV em KBr para as amostras: NMF (a), ZA (b), ZC (c) e ZY (d).



Fonte: o autor (2019)

De acordo com o espectro da Figura 16, as bandas 3436 e 1633  $\text{cm}^{-1}$  são, assim como nas cinzas, referentes a estiramento simétrico e deformação angular da molécula de água.<sup>77</sup> A banda em torno de 1000  $\text{cm}^{-1}$  para as amostras da Figura 16b, c e d, referem-se à vibração dos átomos T (Al ou Si) ligados ao oxigênio. A grande diferença entre os espectros das cinzas e das zeólitas sintetizadas está na região entre 670 e 466  $\text{cm}^{-1}$ . Essa região é referente a vibração das ligações T—O (T= Al ou Si), onde cada tipo de zeólita irá apresentar bandas distintas nessa região. Assim, essa região é frequentemente chamada de “impressão digital”, onde no caso dos espectros da Figura 16b, as bandas dessa região (670 e 466  $\text{cm}^{-1}$ )

são características da zeólita A.<sup>78; 79</sup> Já para a zeólita Chabazita, Figura 16c, observa-se as bandas em 1405, 739 e 614  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento da ligação T—O assimétrico e simétrico, respectivamente, para a banda 519  $\text{cm}^{-1}$  referente a deformação do anel duplo de seis membros.<sup>80; 81</sup> A banda na região de 510 a 449  $\text{cm}^{-1}$  corresponde às vibrações internas de estiramento assimétrico de Si (Al) —O.<sup>82; 83</sup> Na Figura 16d, bandas observadas próximo a 976  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas a estreitamento assimétrico das ligações Si—O ou Al—O; assim como também vibrações em 466  $\text{cm}^{-1}$  e 460  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionadas ao modo vibracional de deformação dessas mesmas ligações. Os picos próximos de 565 a 785  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos ao estreitamento simétrico dos tetraedros internos da zeólita Y.<sup>84</sup>

Na Tabela 6 encontram-se esquematizadas as principais bandas presentes nas amostras sintetizadas, bem como suas devidas atribuições.

Tabela 6. Atribuições das bandas de IV identificadas para as amostras de zeólita e seus compostos, em KBr.

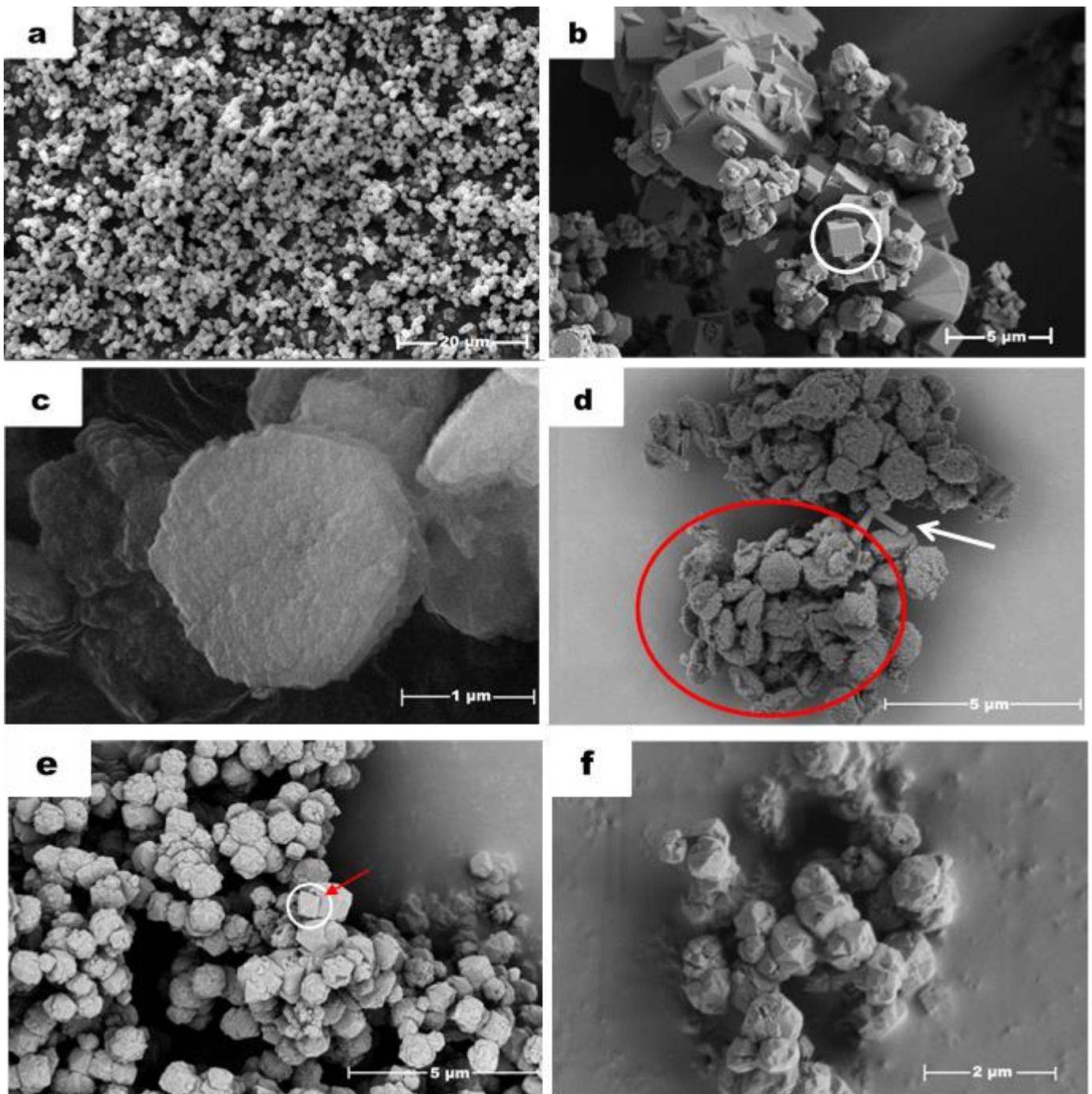
Modo vibracional	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )		
	ZA	ZC	ZY
$\nu_{(\text{O-H})}$ água	3431	3425	3454
$\delta_{(\text{O-H})}$ água	1655	1644	1649
$\nu_{(\text{O-H})}$ Interno	-	1404	1454
$\nu_{\text{ass}(\text{T-O})}$	1002	996	976
$\nu_{\text{s}(\text{T-O})}$	670	739	785
$\nu_{\text{D4R}}$	559	-	-
$\nu_{\text{s}(\text{T-O})}$	-	614	677
$\delta_{\text{D6R}}$	-	511	565
$\delta_{\text{D4R}}$	465	-	-
$\delta_{\text{D6R}}$	-	444	466

Fonte: O autor (2019)

#### 4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura.

A análise de microscopia eletrônica de varredura traz informações sobre a morfologia da amostra, permitindo observar o hábito cristalino. Observa-se na Figura 17 a morfologia das zeólitas sintetizadas.

Figura 17. Micrografias eletrônicas de varredura para as amostras: a-b) ZA, c-d) ZC e e-f) ZY.



Fonte: O autor (2019)

Na Figura 17a é possível visualizar cristais bem definidos e de tamanho uniforme de zeólita Na-A (LTA) e com hábitos cristalinos cúbicos característicos (Figura 17b).<sup>85; 86</sup> É possível perceber cristais cúbicos com arestas chanfradas, muito provavelmente devido a sua razão Si/Al ser diferente de um.<sup>87</sup>

A Figura 17c-d apresenta os cristais da zeólita chabazita, onde é possível observar um hábito pseudo-hexagonal, característico de um dos tipos dessa zeólita.<sup>88; 89</sup> A baixa razão Si/Al identificada na análise de FRX (1,88), pode ter interferido na cristalinidade do material e a sua forma habitual<sup>90</sup>(hexagonal) formando uma segunda fase minoritariamente aparente (bastonetes)<sup>92</sup>

A zeólita Y apresenta forma cristalina do tipo octaédrica com superfícies lisas, como pode ser observado na Figura 17e-f.<sup>93</sup> Os cristais característicos das zeólitas sintetizadas estão em conformidade com os resultados obtidos nos ensaios de DRX e FTIR, onde os mesmos apontam para a ocorrência da síntese de zeólitas utilizando as cinzas como substrato.

### 4.3 Zeólitas Magnéticas

#### 4.3.1 Fluorescência de raios-X.

A partir dos dados de composição elementar em porcentagem de massa de elementos dos materiais zeolíticos obtidos, é possível inferir a razão molar Si/Al para a amostras sintetizadas, (Tabela 7) bem como identificar a presença de ferro na amostra.

Tabela 7. Composição percentual em massa para as amostras de Zeólitas magnéticas.

<b>Elementos/Amostras</b>	<b>ZAM (%)</b>	<b>ZCM (%)</b>	<b>ZYM (%)</b>
<b>Si</b>	26,084	23,167	55,676
<b>Al</b>	13,746	7,1907	12,063
<b>Fe</b>	58,455	34,473	25,987
<b>K</b>	0,0423	32,381	3,857
<b>Na</b>	-	-	-
<b>Ca</b>	0,7554	1,8989	2,076
<b>Mn</b>	0,1974	-	-
<b>Sr</b>	0,1347	0,2896	-
<b>Ti</b>	0,5860	0,5209	-
<b>Zn</b>	-	0,0864	0,278

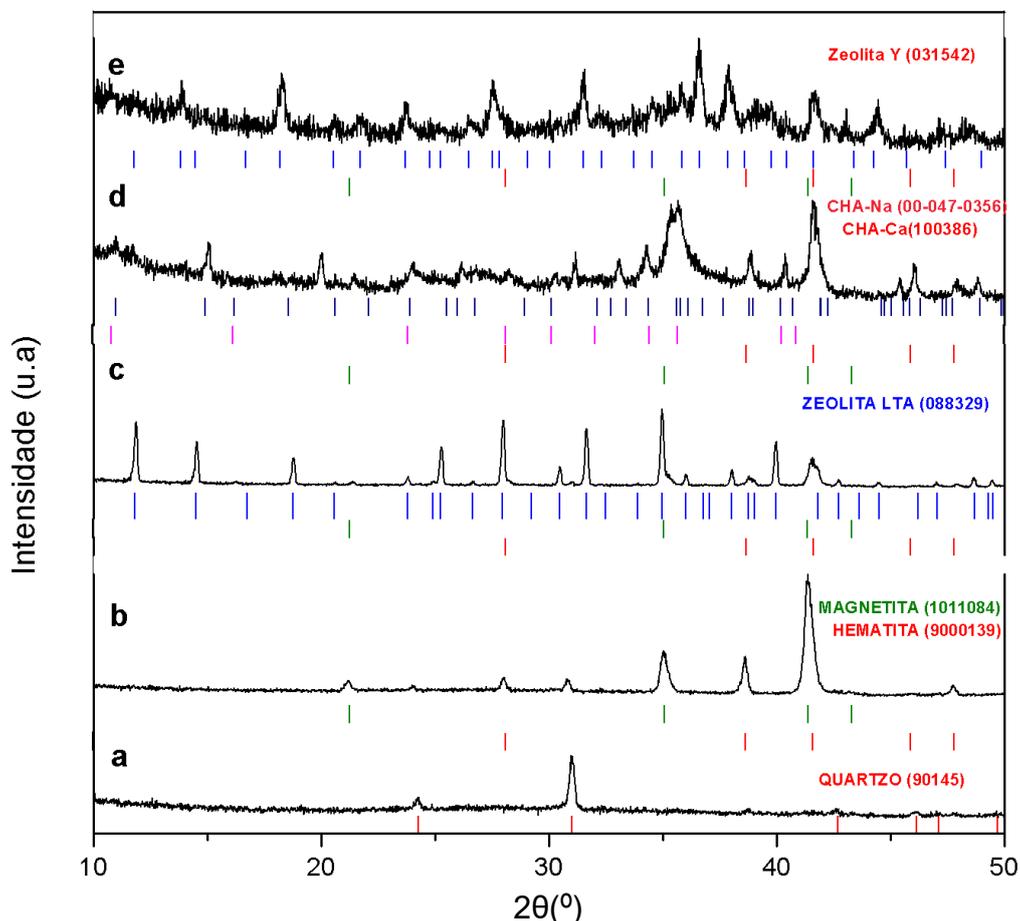
Fonte: O autor (2019)

A partir dos dados de composição elementar dos materiais zeolíticos obtidos, é possível inferir que a razão Si/Al para a zeólita do tipo A é igual a 0,95 para a amostra ZAM, a zeólita magnética, valor abaixo do obtido para o material não magnético, possivelmente devido a adição de óxido de ferro a mistura reacional.<sup>105</sup> Já para a zeólita Chabazita a razão Si/Al esperada é de 2,5, mas para a amostra ZCM, obteve-se 1,61, o que requereria uma concentração maior de Si para o gel de síntese e uma variação na proporção de adição de óxido de ferro. A amostra ZYM apresentou razão de 2,11, abaixo do esperado para todas as zeólitas magnéticas. Observa-se o aumento na quantidade Fe em relação a mostra de zeólita não magnética, algo esperado tendo em vista que houve o crescimento do cristal de zeólita sobre a superfície da partícula magnética. Comumente a todas as zeólitas magnéticas houve um decréscimo no valor da razão Si/Al, requerendo um maior ajuste estequiométrico em sínteses futuras.

#### 4.3.2 Difração de raios X.

A partir dos resultados de difração de raios-X foi possível identificar as fases cristalinas presentes nas amostras tratadas e sintetizadas. Na Figura 18 é mostrado o difratograma das amostras de NMF, MF e as zeólitas magnéticas, onde estão evidenciadas as principais fases cristalinas encontradas para as amostras.

Figura 18. Difratoograma de raios-X para as amostras a) NMF, b) MF, c) ZAM, d) ZCM e e) ZYM.



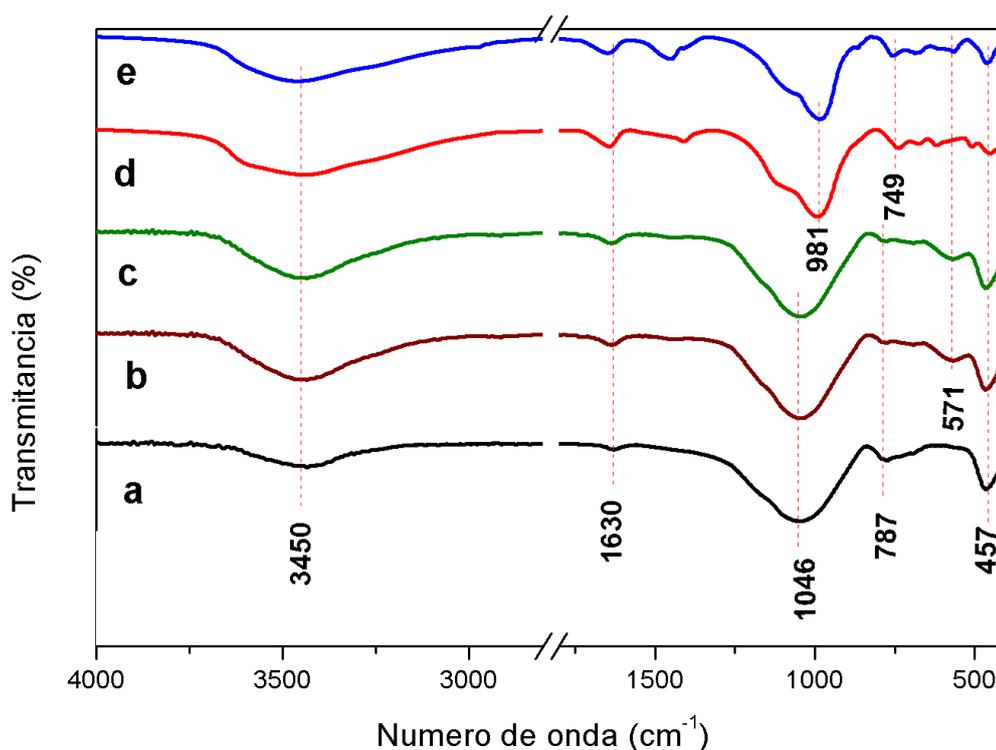
Fonte: O autor (2019)

Nos difratogramas apresentados nas Figuras 18a-b, são observadas as fases cristalinas para as amostras NMF e MF respectivamente. Conforme descrito no item 4.1.2, foram identificadas as fases de quartzo, hematita e magnetita. Para o composto magnético ZAM, cujo difratograma é mostrado na Figura 18c, é possível observar a existência de três fases distintas: hematita, magnetita e LTA. Estes picos, no entanto, apresentam-se com menores intensidades, por exemplo: 39,11 e 41,66°, aparecendo sobrepostos devido possivelmente à presença das partículas de magnetita e hematita em sua superfície<sup>91</sup>. Para as amostras ZCM e ZYM, identificou-se três fases de zeólitas (duas de CHA e uma de ZY), como descrito anteriormente e para ambas, fases de hematita e magnetita como era esperado devido a resposta a um campo magnético externo, bem como a diminuição dos picos de difração e uma alta intensidade de background, distorcendo a relação pico/linha de base.<sup>106</sup> explicando a diferença de contagem (eixo y) em relação as demais amostras.

### 4.3.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

A partir das análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi possível identificar as bandas relativas às principais ligações nas amostras NMF, MF e as zeólitas magnéticas além da modificação de algumas dessas ligações após a formação dos respectivos compósitos. Os espectros FTIR desses materiais são mostrados na Figura 19.

Figura 18. Espectros de IV em KBr para as amostras: NMF (a), MF (b), ZAM (c), ZCM (d) e ZYM (e).



Fonte: O autor (2019)

Nos espectros da Figura 19, todas as bandas de absorção relacionadas à zeólita e seu compósito magnético foram observadas, com leve deslocamento devido a interação com a fração magnética na síntese.<sup>106</sup> A banda na região de 510 a 449  $\text{cm}^{-1}$  corresponde às vibrações internas de estiramento assimétrico de Si (Al) —O.<sup>82; 83</sup> A sobreposição na região de 571  $\text{cm}^{-1}$  referente à vibração simétrica da ligação Fe—O para a amostra, MF Figura 18c Os espectros FTIR desses materiais são mostrados na Figura 26) fica evidente nas amostras magnéticas, dando indícios de que ocorreu a impregnação do material magnético na amostra.<sup>107</sup>

Na Tabela 8 são apresentados os dados referentes aos modos vibracionais e suas atribuições para os materiais zeolíticos.

Tabela 8. Atribuições das bandas de IV identificadas para as amostras de zeólita magnéticas em KBr.

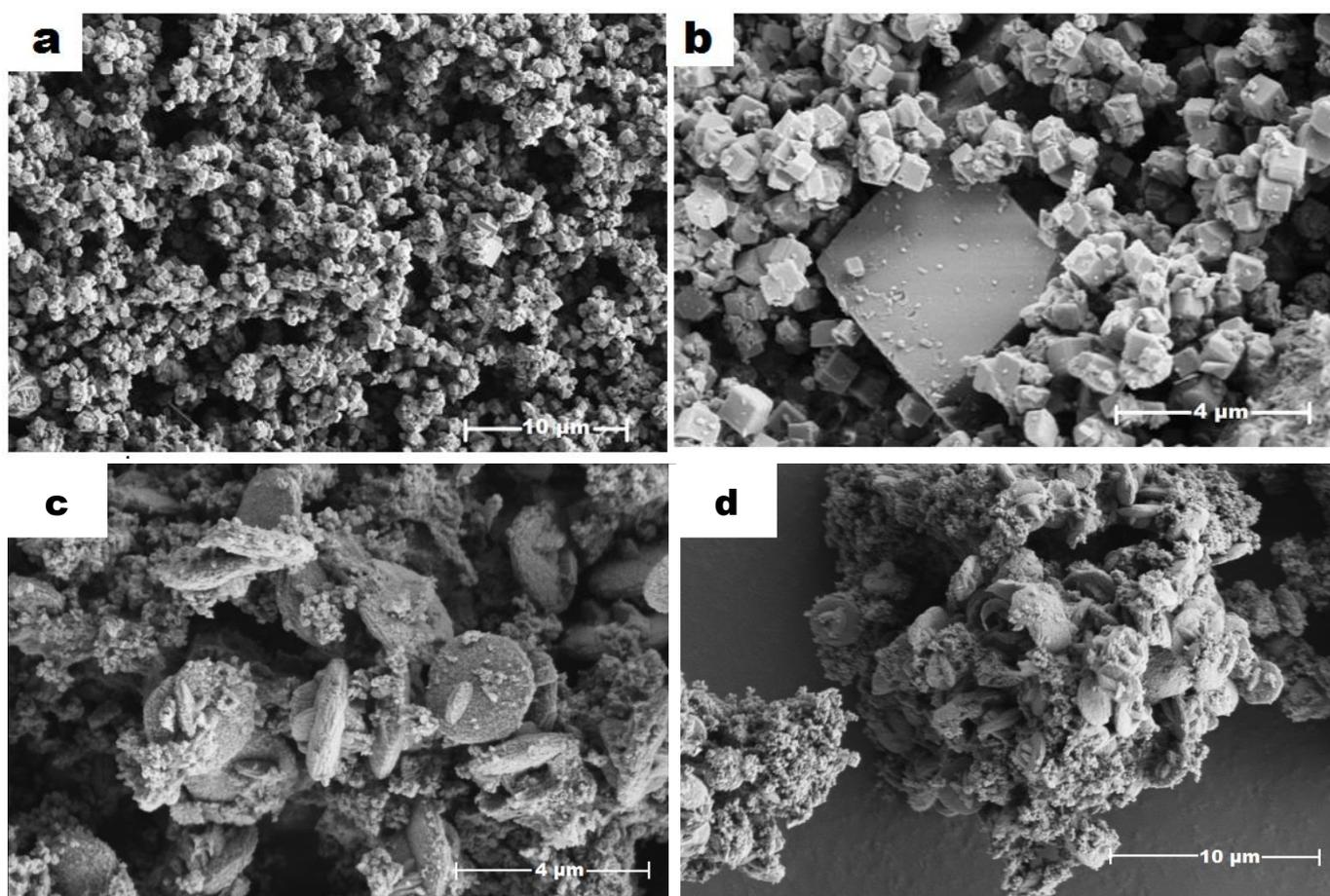
Modo vibracional	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )		
	ZAM	ZCM	ZYM
$\nu_{(\text{O-H})}$ água	3440	3435	3425
$\delta_{(\text{O-H})}$ água	1649	1644	1668
$\nu_{(\text{O-H})}$ Interno	-	1412	1456
$\nu_{\text{ass}(\text{T-O})}$	1002	996	999
$\nu_{\text{s}(\text{T-O})}$	665	739	789
$\nu_{\text{D4R}}$	749	-	-
$\nu_{\text{s}(\text{T-O})}$	554-	614	689
$\delta_{\text{D6R}}$	-	510	570
$\delta_{\text{D4R}}$	457	-	-
$\delta_{\text{D6R}}$	-	449	444

Fonte: O Autor (2019)

#### 4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na figura 20 são apresentadas micrografias das amostras de zeólitas magnéticas, ZAM (Figura 20a-b) e ZCM (Figura 20c-d). A análise de microscopia eletrônica de varredura para a amostra ZYM foi inviabilizada devido a problemas de logística envolvendo o equipamento disponível.

Figura 19. Micrografias eletrônicas de varredura para as amostras: a-b) ZAM e c-d) ZCM.



Fonte: O autor (2019)

A Figura 20a-b apresenta o hábito cristalino característico para zeólita A, cúbico. No entanto, a sua superfície encontra-se com partículas pequenas possivelmente de óxido de ferro, com uma parte desse óxido possivelmente no interior do cristal de zeólita, evidenciando a formação efetiva de compósito magnético em comparação a sua zeólita não magnética com superfície limpa. {Du, 2019, Sphere-like Hierarchical Y Zeolite Fabricated by Steam-assisted Conversion Method} A Figura 20b-c apresenta os cristais de zeólita chabazita magnética apresentando um aparente arredondamento de seus cristais hexagonais, corroborando com os dados de FRX e DRX.

## 5 CONCLUSÕES

O pré-tratamento das cinzas volantes permitiu o seu fracionamento em diferentes partes, as quais foram devidamente isoladas, obtendo três produtos iniciais (LF, WSS e HF), tendo sido a fração pesada (HF) submetida a procedimento adicional de separação para a obtenção de uma fração magnética (MF) e outra fração não magnética (NMF), com essa última sendo utilizada para a síntese de zeólitas.

As cinzas volantes apresentam-se como uma fonte alternativa de silício e alumínio na síntese de zeólitas e a porção magnética se mostrou útil para a síntese de compósitos magnéticos. Deste modo, a síntese de zeólitas magnéticas obtidas por meio de resíduos industriais mostra-se uma alternativa atrativa para o reuso destes resíduos.

A caracterização magnética comprovou a composição das amostras (hematita/magnetita) mostrando uma susceptibilidade magnética característica desses materiais relacionados ao tamanho de partícula micrométrico.

A análise de FRX permitiu a determinação da composição química dos materiais e, conseqüentemente, a determinação da razão Si/Al das zeólitas obtidas. A zeólita A sintetizada apresentou razão Si/Al próximo ao esperado (1,0), já para Chabazita, obteve-se um valor abaixo do encontrado na literatura, demonstrando que a adição de Si na mistura reacional em maior quantidade com vista a síntese na referida zeólita se faz necessária.

As análises de difração de raios X dos componentes da cinza, principalmente da NMF, indicaram a presença da fase cristalina referente ao quartzo e para a fração magnética, a formação de duas fases, hematita e magnetita. Para as zeólitas A e chabazita, a análise de DRX, apresentou as fases majoritárias para as sínteses propostas e a manutenção de suas posições mesmo após a formação dos compósitos. Desse modo, pode ser inferido que não há modificação da estrutura cristalina após a síntese das zeólitas magnéticas, onde foi possível observar tanto os picos referentes às fases cristalinas das zeólitas como dos óxidos de ferro.

Os espectros de IV mostram bandas características das ligações tanto dos componentes da cinza quanto para as zeólitas. Para os componentes das cinzas o evidente deslocamento das bandas nas diferentes porções em relação a amostra FA, demonstra as peculiaridades da composição das frações evidenciadas após o pré-tratamento. Na formação dos compósitos, a maioria das bandas se mantêm praticamente inalteradas, sem deslocamentos abruptos em bandas relacionadas às vibrações características das zeólitas, indicando que não houve interação dos dois materiais e alterações nas ligações.

As zeólitas sintetizadas apresentaram a forma cubica para o cristal de zeólita A,

com arestas aparadas provavelmente devido a maior concentração de Si, cristal de chabazita, com hábito hexagonal e de forma octaédrica característica da zeólita Y.

A partir das diferentes sínteses foi possível obter materiais com poros definidos, com potencial para diversas aplicações. Portanto, podemos caracterizar os materiais obtidos de forma satisfatória demonstrando que as cinzas volantes são úteis como fonte alternativa de Si e Al, promovendo uma boa forma de destino de um rejeito industrial.

## REFERÊNCIAS

- <sup>1</sup> LI, R. R. et al. Improved methane production and energy recovery of post-hydrothermal liquefaction waste water via integration of zeolite adsorption and anaerobic digestion.. **Science of the Total Environment**. [s.l.] v. 651, p. 61-69, Feb 2019. ISSN 0048-9697. Disponível em: <https://www.sciencedirect.ez11.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0048969718336192?via%3Dihub>. Acesso em: 27 nov. 2018.
- <sup>2</sup> RIBEIRO, F. M. Zeolites: the fasciny of nature and science. FERNANDES, A.. **Revista da sociedade portuguesa de quimica: SPQ**. [s.l.] 38: 35-42 p. 2014. Disponível em: <https://www.spq.pt/magazines/BSPQuimica/666/article/30001910/pdf>. Acesso em: 27 nov. 2018.
- <sup>3</sup> KOSHY, N.; SINGH, D. N. Fly ash zeolites for water treatment applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. [s.l.]. v. 4, n. 2, p. 1460-1472, Jun 2016. ISSN 2213-3437. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/282892/1-s2.0-S2213343716X00024/1-s2.0-S221334371630046X/main.pdf>. Acesso em: 13 nov. 2018.
- <sup>4</sup> BRECK, D. W. et al. CRYSTALLINE ZEOLITES .1. THE PROPERTIES OF A NEW SYNTHETIC ZEOLITE, TYPE-A. **Journal of the American Chemical Society**. [s.l.]. v. 78, n. 23, p. 5963-5971, 1956. ISSN 0002-7863. Disponível em: <https://pubs-acs-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1021/ja01604a001>. Acesso: 27 nov. 2018.
- <sup>5</sup> REED, T. B.; BRECK, D. W. CRYSTALLINE ZEOLITES .2. CRYSTAL STRUCTURE OF SYNTHETIC ZEOLITE, TYPE-A. **Journal of the American Chemical Society**, [s.l.] v. 78, n. 23, p. 5972-5977, 1956. ISSN 0002-7863. Disponível em: <https://pubs-acs-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1021/ja01604a002>. Acesso em: 27 nov. 2018.
- <sup>6</sup> COLELLA, C.; WISE, W. S. The IZA Handbook of Natural Zeolites: A tool of knowledge on the most important family of porous minerals. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s.l.]. v. 189, p. 4-10, May 2014. ISSN 1387-1811. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/271888/1-s2.0-S1387181114X0003X/1-s2.0-S1387181113004162/main.pdf>. Acesso em: 27 nov. 2018.
- <sup>7</sup> TZENG, J. H. et al. Application of palladium-modified zeolite for prolonging post-harvest shelf life of banana. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, [s.l.] v. 99, n. 7, p. 3467-3474, May 2019. ISSN 0022-5142. Disponível em: <https://onlinelibrary-wiley.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/full/10.1002/jsfa.9565>. Acesso em: 10 jul. 2019.
- <sup>8</sup> SEN, S. et al. Polyfuran/zeolite LTA composites and adsorption properties. **European Polymer Journal**, [s.l.]. v. 44, n. 8, p. 2708-2717, Aug 2008. ISSN 0014-3057. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/271558/1-s2.0-S0014305708X00084/1-s2.0-S0014305708002280/main.pdf>. Acesso em: 10 jul. 2019

- 9 KESHAVARZI, N. et al. Nanocellulose-Zeolite Composite Films for Odor Elimination. **Acs Applied Materials & Interfaces**, [s.l.] v. 7, n. 26, p. 14254-14262, Jul 2015. ISSN 1944-8244. Disponível em: <https://pubs-acsc-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1021/acsami.5b02252>. Acesso em: 10 jul. 2019.
- 10 GHOBARKAR, H.; SCHAF, O.; GUTH, U. Zeolites - from kitchen to space. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 27, n. 2-4, p. 29-73, 1999. ISSN 0079-6786. Disponível em: <https://pubs-acsc-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1321/acsami.5b02252>. Acesso em: 06 jul. 2019.
- 11 WEN, J.; DONG, H. R.; ZENG, G. M. Application of zeolite in removing salinity/sodicity from wastewater: A review of mechanisms, challenges and opportunities. **Journal of Cleaner Production**, v. 197, p. 1435-1446, Oct 2018. ISSN 0959-6526. Disponível em: <https://pubs-acsc-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1021/acsami.5b02252>. Acesso em: 10 mai. 2019.
- 12 BARRER, R. M. ZEOLITES AND THEIR SYNTHESIS. **Zeolites**, v. 1, n. 3, p. 130-140, 1981. ISSN 0144-2449. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/271558/1-s2.0-S0014305708X00084/1-s2.0-S0014305708002280/main.pdf>. Acesso em: 13 jul. 2019
- 13 CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, n. 1-2, p. 1-78, Jul 2005. ISSN 1387-1811. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/271558/1-s2.0-S0014305708X00084/1-s2.0-S0014305708002280/main.pdf>. Acesso em: 20 dez. 2018
- 14 FEIJEN, E. J. P.; MARTENS, J. A.; JACOBS, P. A. Zeolites and their Mechanism of Synthesis. In: WEITKAMP, J.; KARGE, H. G., et al (Ed.). **Studies in Surface Science and Catalysis**: Elsevier, v.84, 1994. p.3-21. ISBN 0167-2991. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/271558/1-s2.0-S0014305708X00094/1-s2.0-S0014305708002280/main.pdf>. Acesso em: 20 mai. 2019
- 15 BELVISO, C. et al. Red mud as aluminium source for the synthesis of magnetic zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 270, p. 24-29, Nov 2018. ISSN 1387-1811. Disponível em: Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/271858/1-s2.0-S0014305708X00084/1-s2.0-S0014305708002280/main.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2019.
- 16 PEREIRA, P. M. et al. Synthesis of Zeolite A from Metakaolin and Its Application in the Adsorption of Cationic Dyes. **Applied Sciences-Basel**, v. 8, n. 4, p. 11, Apr 2018. ISSN 2076-3417. Disponível em: Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/271558/1-s2.0-S0014305708X00084/1-s2.0->

- S0014305708002280/main.pdf. Acesso em: 20 jan. 2019
- 17 YAO, G. Y. et al. Mechanism of zeolite X crystallization from diatomite. **Materials Research Bulletin**, v. 107, p. 132-138, Nov 2018. ISSN 0025-5408. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/326558/1-s2.0-S0014305708X00084/1-s2.0-S0014305708002280/main.pdf>. Acesso em: 20 jun. 2019
- 18 SALEH, N. J.; AL-ZAIDI, B. Y. S.; SABBAR, Z. M. A Comparative Study of Y Zeolite Catalysts Derived from Natural and Commercial Silica: Synthesis, Characterization, and Catalytic Performance. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 43, n. 11, p. 5819-5836, Nov 2018. ISSN 2193-567X. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/271558/1-s2.0-S0014305708X00084/1-s2.0-S0014305708002280/main.pdf>. Acesso em: 20 jan 2019
- 19 AMONI, B. D. et al. A method for NaA zeolite synthesis from coal fly ash and its application in warm mix asphalt. **Road Materials and Pavement Design**, p. 10, ISSN 1468-0629. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/271558/1-s2.0-S0014305708X00084/1-s2.0-S0014305708002280/main.pdf>. Acesso em: 20 dez. 2018
- 20 SAMARAKOON, M. H. et al. Recent advances in alkaline cement binders: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 227, p. 70-87, Aug 2019. ISSN 0959-6526. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/271558/1-s2.0-S0014305708X00084/1-s2.0-S0014305708002280/main.pdf>. Acesso em: 21 fev. 2019.
- 21 FU, B. et al. Characteristics and speciation of heavy metals in fly ash and FGD gypsum from Chinese coal-fired power plants. **Fuel**, v. 251, p. 593-602, Sep 2019. ISSN 0016-2361. Disponível em: <https://pubs-acsc.org.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1321/acsami.5b02252>. Acesso em: 06 jul. 2019.
- 22 LEE, Y. R. 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. ISSN 1385-8947. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/271558/1-s2.0-S0014305708X00084/1-s2.0-S0018905708002280/main.pdf>. Acesso em: 21 fev. 2019
- 23 AHMARUZZAMAN, M. A review on the utilization of fly ash. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, n. 3, p. 327-363, Jun 2010. ISSN 0360-1285. Disponível em: <https://pubs-acsc.org.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1321/acsami.5b02252>. Acesso em: 06 jul. 2019.
- 24 ZHANG, M. M. et al. Coal fly ash/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composites: a magnetic adsorbent for the removal of malachite green from aqueous solution. **Rsc Advances**, v. 6, n. 96, p. 93564-93574, 2016. ISSN 2046-2069. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/232558/1-s2.0-S0014305708X00084/1-s2.0-S0014305708002280/main.pdf>. Acesso em: 20 fev. 2019

- 25 WANG, W. Q. et al. A novel magnetic 4A zeolite adsorbent synthesised from kaolinite type pyrite cinder (KTPC). **Solid State Sciences**, v. 39, p. 52-58, Jan 2015. ISSN 1293-2558. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/271558/1-s2.0-S0014305708X00084/1-s2>. WOS:000348952700010 /main.pdf. Acesso em: 21 fev. 2019.
- 26 PERGHER, S. B. C. et al. Magnetic zeolites for removal of metals in water. **Quimica Nova**, v. 28, n. 5, p. 751-755, Sep-Oct 2005. ISSN 0100-4042. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/271558/1-s2.0-S0014305708002280/main.pdf>. WOS:000232158700002/1-s2.0-S0014305708002280/main.pdf. Acesso em: 21 fev. 2019.
- 27 FUNGARO, D. A.; YAMAURA, M.; GRACIANO, J. E. A. REMOVAL OF Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY MAGNETIC COMPOSITE OF ZEOLITE FROM COAL ASHES. **Quimica Nova**, v. 33, n. 6, p. 1275-1278, 2010. ISSN 0100-4042. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/271558/1-s2.0-S0014305708X00084/1-s2.0-S0014305708002280/main.pdf>. Acesso em: 21 fev. 2019.
- 28 VASSILEVA, S. V. et al. Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 1. Characterization of feed coals and fly ashes. **Fuel**, v. 82, n. 14, p. 1793-1811, Oct 2003. ISSN 0016-2361. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/271558/1-s2.0-S0014305708X00084/1-s2.0-S0014305708002280/main.pdf>. Acesso em: 21 fev. 2019.
- 29 ZHA, X. X. et al. Turning Waste drilling fluids into a new, sustainable soil resources for landscaping. **Ecological Engineering**, v. 121, p. 130-136, Oct 2018. ISSN 0925-8574. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/271558/1-s2.0-S0014305708X00084/1-s2.0-S0014305708002280/main.pdf>. Acesso em: 21 jan. 2019.
- 30 VASSILEV, S. V.; MENENDEZ, R. Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 4. Characterization of heavy concentrates and improved fly ash residues. **Fuel**, v. 84, n. 7-8, p. 973-991, May 2005. ISSN 0016-2361. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/271558/1-s2.0-WOS:000227650800023/1-s2.0-S0014305708002280/main.pdf>. Acesso em: 20 fev. 2019.
- 31 VASSILEVA, S. V. et al. Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 3. Characterization of magnetic and char concentrates. **Fuel**, v. 83, n. 11-12, p. 1563-1583, Aug 2004. ISSN 0016-2361. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/271558/1-s2.0-WOS:000222231000015/1-s2.0-S0014305708002280/main.pdf>. Acesso em: 20 fev. 2019. >.
- 32 IZIDORO, J. D. et al. Characteristics of Brazilian coal fly ashes and their synthesized zeolites. **Fuel Processing Technology**, [s.l.]v. 97, p. 38-44, May 2012. ISSN 0378-3820. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/271558/1-s2.0-WOS:000302042600006/1-s2.0-S0014305708002280/main.pdf>. Acesso em: 20 fev. 2019. .
- 33 AL, B. E. **PROCESS FOR THE PREPARATION OF SYNTHETIC ZEOLITES**,

- AND ZEOLITES OBTAINED BY SAEED PROCESS.** PATENT, U. France: Compagnie Francaise de Raffinage, Paris, France. 4.503.024: 1-18 p. 1985. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/271558/1-s2.0-WO042600006/1-s2.0-S0014305708002280/main.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2019. .
- 34 D. M. GINTER, A. T. B., C. J. RADKE, IN SYNTHESIS OF MICROPOROUS MATERIALS, VOL. 1,; MOLECULAR SIEVES, M. L. O., H. E ROBSON (EDS.), VAN NOSTRAND REINHOLD, NEW; YORK, P 6. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/235658/1-s2.0-2600006/1-s2.0-0014305708002280/main.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2019. .
- 35 CASTRILLON, M. Y. D. M. C. **DADOS FUNDAMENTAIS PARA PROJETO DE PROCESSOS DE DESSULFURAÇÃO E UPGRADING DE GASES COMBUSTÍVEIS POR ADSORÇÃO:** 120 p. 2017. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/36598/1-s2.0-2600006/1-s2.0-0014305708002280/main.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2019. .
- 36 NGUYEN, C.; DO, D. D. The Dubinin-Radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description. **Carbon**, [s.l] v. 39, n. 9, p. 1327-1336, 2001. ISSN 0008-6223. Disponível em: Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/235658/1-s2.0-2600006/1-s2.0-0014305708002280/main.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2019..
- 37 \_\_\_\_\_. New method for the characterization of porous materials. **Langmuir**, v. 15, n. 10, p. 3608-3615, May 1999. ISSN 0743-7463. Disponível em: Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/235658/1-s2.0-2600006/1-s2.0-0014305708002280/main.pdf>. Acesso em: 21 fev. 2019.
- 38 CHEN, C.; AHN, W. S. CO<sub>2</sub> adsorption on LTA zeolites: Effect of mesoporosity. **Applied Surface Science**, v. 311, p. 107-109, Aug 2014. ISSN 0169-4332. Disponível em: Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/235658/1-s2.0-2600006/1-s2.0-000339037200017/main.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2019.
- 39 GRAWE, S. et al. Coal fly ash: linking immersion freezing behavior and physicochemical particle properties. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 18, n. 19, p. 13903-13923, Oct 2018. ISSN 1680-7316. Disponível em: Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/235658/1-s2.0-000446097500001-s2.0-0014305708002280/main.pdf>. Acesso em: 21 fev. 2019.
- 40 VASSILEV, S. V. et al. Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 2. Characterization of ceramic cenosphere and salt concentrates. **Fuel**, v. 83, n. 4-5, p. 585-603, Mar 2004. ISSN 0016-2361. Disponível em: <https://pubs-acrs-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1321/acsami.0001881239000205b02252>. Acesso em: 06 jul. 2019.
- 41 SURYANARAYANA, C. **X-Ray Diffraction A Practical Approach**. 1 st. New York: Springer Science+Business Media New York, 1998. 275. DOI 10.1007/978-1-4899-0148-4 Disponível em: <https://pubs-acrs->

org.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1561/acsami.5b02252. Acesso em: 06 abr. 2019.

- 42 WANG, J. Q. et al. Hydrothermal synthesis of high purity zeolite A from natural kaolin without calcination. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s.l.] v. 199, p. 50-56, Nov 2014. ISSN 1387-1811. Disponível em: <https://pubs-acso-rg.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1321/acsami.000342546800007>. Acesso em: 06 mai. 2019.
- 43 LUTTKE, W. INFRARED SPECTRA OF INORGANIC AND COORDINATION COMPOUNDS. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 4, n. 7, p. 616-&, 1965. ISSN 1433-7851. Disponível em: <https://pubs-acso-rg.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1321/acsami.19656679000055> >. 5b02252. Acesso em: 06 jul. 2019.
- 44 MILLER, F. A.; WILKINS, C. H. INFRARED SPECTRA AND CHARACTERISTIC FREQUENCIES OF INORGANIC COMPOUNDS. **Analytical Chemistry**, v. 23, n. 4, p. 678-678, 1951. ISSN 0003-2700. Disponível em: <https://pubs-acso-rg.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1321/acsami.5b02252>. Acesso em: 06 dez. 2018.
- 45 ZONG, J. et al. Rapid and highly selective detection of formaldehyde in food using quartz crystal microbalance sensors based on biomimetic poly-dopamine functionalized hollow mesoporous silica spheres. **Sensors and Actuators B-Chemical**, [s.l.]v. 271, p. 311-320, Oct 2018. ISSN 0925-4005. Disponível em: <https://pubs-acso-rg.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1321/acsami.5b02252>. Acesso em: 06 jul. 2019.
- 46 SPITZER, W. G.; KLEINMAN, D. A. INFRARED LATTICE BANDS OF QUARTZ. **Physical Review**, v. 121, n. 5, p. 1324-&, 1961. ISSN 0031-899X. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/235658/1-s2.0-569562097500001-s2.0-0014305708002280/main.pdf>. Acesso em: 21 fev. 2019.
- 47 THIEBAUD, F.; KNEUBUHL, F. K. INFRARED PROPERTIES OF QUARTZ FIBERS. **International Journal of Infrared and Millimeter Waves**, v. 2, n. 5, p. 1015-1028, 1981. ISSN 0195-9271. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/235658/1-s2.0-981MM53900001-s2.0-0014305708002280/main.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2019.
- 48 BECK, W. **INFRARED SPECTRA OF INORGANIC AND COORDINATION COMPOUNDS**. Darmstadt: Dr Dietrich Steinkopff Verlag, 1965. 171-& Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/405658/1-s2.0-981MM53900001-s2.0-0014305708002280/main.pdf>. Acesso em: 21 fev. 2019.
- 49 HUNT, J. M.; WISHERD, M. P.; BONHAM, L. C. INFRARED ABSORPTION SPECTRA OF MINERALS AND OTHER INORGANIC COMPOUNDS. **Analytical Chemistry**, v. 22, n. 12, p. 1478-1497, 1950. ISSN 0003-2700. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/235658/1-s2.0-A1950UK55000006-s2.0-0014305708002280/main.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2019.

- 50 YAMAURA, M.; FUNGARO, D. A. Synthesis and characterization of magnetic adsorbent prepared by magnetite nanoparticles and zeolite from coal fly ash. **Journal of Materials Science**, [s.l.]v. 48, n. 14, p. 5093-5101, Jul 2013. ISSN 0022-2461. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/490900034/1-s2.0-981MM53900001-s2.0-0014305708002280/main.pdf>. Acesso em: 21 fev. 2019. >.
- 51 GOLOVKO, A. K. et al. Cracking of Heavy Oils Using Catalytic Additives Based on Coal Fly Ash Ferrospheres. **Catalysis in Industry**, v. 7, n. 4, p. 293-300, Oct 2015. ISSN 2070-0504. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/235658/1-s2.0-981MM53900001-s2.0-0014305708002280/main.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2019.
- 52 BHATTACHARJEE, A. et al. Microstructural and magnetic characterization of fly ash from Kolaghat Thermal Power Plant in West Bengal, India. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 323, n. 23, p. 3007-3012, Dec 2011. ISSN 0304-8853. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/235658/1-s2.0/main.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2019..
- 53 YAO, Z. T. et al. A comprehensive review on the applications of coal fly ash. **Earth-Science Reviews**, [s.l.] v. 141, p. 105-121, Feb 2015. ISSN 0012-8252. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/235658/1-s2.0-981MM53900001-s2.0-0014305708002280/main.pdf>. Acesso em: 20 dez. 2018.
- 54 BLISSETT, R. S.; ROWSON, N. A. A review of the multi-component utilisation of coal fly ash. **Fuel**, v. 97, p. 1-23, Jul 2012. ISSN 0016-2361. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/97940000/1-s2.0-981MM53900001-s2.0-0014305708002280/main.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2019.
- 55 ZYRKOWSKI, M. et al. Characterization of fly-ash cenospheres from coal-fired power plant unit. **Fuel**, v. 174, p. 49-53, Jun 2016. ISSN 0016-2361. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/235658/1-s2.0-981MM53900001-s2.0-0014305708002280/main.pdf>. Acesso em: 20 fev. 2019.
- 56 ROMEO, E. et al. Reuse of Stabilized Municipal Solid Waste Incinerator Fly Ash in Asphalt Mixtures. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 30, n. 8, p. 10, Aug 2018. ISSN 0899-1561. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/235658/1-s2.0-981MM53900001-s2.0-0014305708002280/main.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2019.
- 57 SHARONOVA, O. M.; ANSHITS, N. N.; ANSHITS, A. G. Composition and Morphology of Narrowly Sized Ferrospheres Isolated from Various Types of Fly Ash. **Inorganic Materials**, v. 49, n. 6, p. 586-594, Jun 2013. ISSN 0020-1685. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2451929418301864>
- 58 CZUMA, N. et al. **The process of fly ash magnetic separation impact on hydrothermal synthesis of zeolites**. 1st International Conference on the Sustainable Energy and Environment Development (SEED). Krakow, POLAND: E D P Sciences. May 17-19, 2016. p. <https://pdf.sciencedirectassets.com/235658/1-s2.0-981MM53900001-s2.0-0014305708002280/main.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2019.
- 59 AHMADZADEH, M.; ROMERO, C.; MCCLOY, J. Magnetic analysis of commercial

- hematite, magnetite, and their mixtures. **Aip Advances**, v. 8, n. 5, p. 6, May 2018. ISSN 2158-3226. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000433954000452 >.
- 60 SVENSSON, L. et al. Soft magnetic moldable composites: Properties and applications. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, n. 18, p. 2717-2722, Sep 2012. ISSN 0304-8853. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2451929418301864>
- 61 YUE, T.; WU, X. Q. Magnetic seeding depression in flotation of hematite ore slimes. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, v. 54, n. 3, p. 701-712, Jul 2018. ISSN 1643-1049. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S24542776200009> >.
- 62 GERBER, J. A.; BURMESTER, W. L.; SELLMYER, D. J. SIMPLE VIBRATING SAMPLE MAGNETOMETER. **Review of Scientific Instruments**, v. 53, n. 5, p. 691-693, 1982. ISSN 0034-6748. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S24519211800025..>
- 63 LEITE, G. C. P. et al. Exchange coupling behavior in bimagnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CoFe<sub>2</sub> nanocomposite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, n. 18, p. 2711-2716, Sep 2012. ISSN 0304-8853. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2451929418301864>
- 64 DIAS, F. D. **Síntese e caracterizações de nanopartículas de feco/(fe,co)3o4 com acoplamentos magnéticos sintetizadas pelo método sol-gel proteico**. Brasil: Universidade Federal do Ceará: 86 p. 2015.. Disponível em: <https://www.ufc.br/repositorioufc.diasfd.pdf>
- 65 DONADEL, K. **Preparation and characterization of hydroxyapatite-coated iron oxide particles by spray-drying technique**. An. Acad. Bras. Ciênc. 81 2009. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2451929418301864>
- 66 SMOLYAK, B. M.; POSTREKHIN, E. V.; ERMAKOV, G. V. ZFC, FC AND REM SUSCEPTIBILITY OF GRANULAR SUPERCONDUCTORS. **Superconductor Science & Technology**, v. 7, n. 6, p. 427-433, Jun 1994. ISSN 0953-2048. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S24519294659595>.
- 67 GROVER, A. K. et al. FIELD AND TEMPERATURE-DEPENDENCE OF ZFC, FC AND REM MAGNETIZATION IN SUPERCONDUCTORS. **Physica C**, v. 162, p. 337-338, Dec 1989. ISSN 0921-4534. Disponível em: <https://pubs-acsc-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/>. Acesso em: 03 fev. 2019
- 68 KNOBEL, M. et al. Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: A review on ideal and real systems. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 8, n. 6, p. 2836-2857, Jun 2008. ISSN 1533-4880. Disponível em: <https://pubs-acsc-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/>. Acesso em: 05 jun. 2019
- 69 DU, Y. Z. et al. Sphere-like Hierarchical Y Zeolite Fabricated by Steam-assisted Conversion Method. **Journal of Inorganic Materials**, v. 34, n. 2, p. 225-232, Feb 2019. ISSN 1000-324X. Disponível em: [https://pubs-acsc-](https://pubs-acsc-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/)

org.ez11.periodicos.capes.gov.br/. Acesso em: 05 jun. 2019

- 70 SERRI, C. et al. Surfactant-modified phillipsite and chabazite as novel excipients for pharmaceutical applications? **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 224, p. 143-148, Apr 2016. ISSN 1387-1811. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2451929418301864>. Acesso: 05 jun. 2019
- 71 MINTOVA, S. **Verified syntheses of zeolitic materials**. 3. behalf of the Synthesis Commission of the International Zeolite Association, 2016. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2451929418301864>
- 72 CUNHA, A. F. et al. Synthesis gas adjustment by low temperature sorption enhanced water-gas shift reaction through a copper-zeolite 13X hybrid material. **Chemical Engineering and Processing-Process Intensification**, v. 121, p. 97-110, Nov 2017. ISSN 0255-2701. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950423017310010> >.
- 73 CARTLIDGE, S.; KELLER, E. B.; MEIER, W. M. ROLE OF POTASSIUM IN THE THERMAL-STABILITY OF CHA-TYPE AND EAB-TYPE ZEOLITES. **Zeolites**, v. 4, n. 3, p. 226-230, 1984. ISSN 0144-2449. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2451929418301864>
- 74 XIONG, X. et al. Efficient and rapid transformation of high silica CHA zeolite from FAU zeolite in the absence of water. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 19, p. 9076-9080, May 2017. ISSN 2050-7488. Disponível em: <https://pubs-acsc-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1041/es505346j>. Acesso em: 05 jul. 2019
- 75 LO, B. T. W.; YE, L.; TSANG, S. C. E. The Contribution of Synchrotron X-Ray Powder Diffraction to Modern Zeolite Applications: A Mini-review and Prospects. **Chem**, v. 4, n. 8, p. 1778-1808, 2018/08/09/ 2018. ISSN 2451-9294. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2451929418301864> >.
- 76 THIBAUT, P.; ELSER, V. X-Ray Diffraction Microscopy. In: LANGER, J. S. (Ed.). **Annual Review of Condensed Matter Physics, Vol 1**. Palo Alto: Annual Reviews, v.1, 2010. p.237-255. (Annual Review of Condensed Matter Physics). ISBN 978-0-8243-5001-7. <https://pubs-acsc-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/>. Acesso em: 05 jun. 2019
- 77 XIE, W. M. et al. Accelerated crystallization of magnetic 4A-zeolite synthesized from red mud for application in removal of mixed heavy metal ions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 358, p. 441-449, Sep 2018. ISSN 0304-3894. Disponível em: <https://pubs-acsc-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1041/es505346j>. Acesso em: 05 jul. 2019
- 78 FERRARINI, S. F. et al. Evaluation of the Sustainability of Integrated Hydrothermal Synthesis of Zeolites Obtained from Waste. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, n. 7, p. 1464-1479, Jul 2018. ISSN 0103-5053. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/23565001-0/main.pdf>. Acesso em: 21 fev. 2019

- 79 ZHANG, X. H. et al. Fourier Transformation Infrared Spectrum Characteristics of Synthetic Zeolite A. **Testing and Evaluation of Inorganic Materials Iv**, v. 591, p. 12-15, 2014. ISSN 1013-9826. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/23565001-s2.0-0014305708002280/main.pdf>. Acesso em: 20 fev. 2019
- 80 DI IORIO, J. R.; NIMLOS, C. T.; GOUNDER, R. Introducing Catalytic Diversity into Single-Site Chabazite Zeolites of Fixed Composition via Synthetic Control of Active Site Proximity. **Acs Catalysis**, v. 7, n. 10, p. 6663-6674, Oct 2017. ISSN 2155-5435. Disponível em: <https://pubs-acsc-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1041/es505346j>. Acesso em: 05 jul. 2019.
- 81 NEDYALKOVA, R. et al. Interzeolite Conversion of FAU Type Zeolite into CHA and its Application in NH<sub>3</sub>-SCR. **Topics in Catalysis**, v. 56, n. 9-10, p. 550-557, Jun 2013. ISSN 1022-5528. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000320500200006 >.
- 82 GENG, H. L. et al. Rapid and efficient synthesis of CHA-type zeolite by interzeolite conversion of LTA-type zeolite in the presence of N, N, N-trimethyladamantammonium hydroxide. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 265, p. 193-199, Sep 2018. ISSN 0022-4596. Disponível em: <https://pubs-acsc-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1041/es505346j>. Acesso em: 15 jun. 2019
- 83 GORDINA, N. E. et al. Synthesis of granulated binder-free LTA zeolite from metakaolin using ultrasonic treatment. **Journal of Porous Materials**, v. 24, n. 3, p. 667-678, Jun 2017. ISSN 1380-2224. Disponível em: <https://pubs-acsc-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1456e534>. Acesso em: 04 fev. 2019
- 84 AKINLOLU, K. et al. **Synthesis and characterization of Cu(II) and Co(II) encapsulated metal complexes in zeolite-Y for the oxidation of phenol and benzene**. 13th Annual Joint Conference on Chemistry (JCC). Diponegoro Univ, Chem Dept, Semarang, INDONESIA: Iop Publishing Ltd. Sep 07-08, 2018. p. Disponível em: <https://pubs-acsc-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1041/es505346j>. Acesso em: 05 jul. 2019
- 85 KUNECKI, P. et al. Synthesis of faujasite (FAU) and tschernichite (LTA) type zeolites as a potential direction of the development of lime Class C fly ash. **International Journal of Mineral Processing**, v. 166, p. 69-78, Sep 2017. ISSN 0301-7516. Disponível em: <https://pubs-acsc-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1041/es505346j>. Acesso em: 05 jul. 2019.
- 86 VASANTH, D.; PUGAZHENTHI, G.; UPPALURI, R. Preparation, characterization, and performance evaluation of LTA zeolite-ceramic composite membrane by separation of BSA from aqueous solution. **Separation Science and Technology**, v. 52, n. 4, p. 767-777, 2017. ISSN 0149-6395. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/97940000/1014305708002280/main.pdf>. Acesso em: 20 fev. 2019
- 87 RIGO, R. T. et al. Synthesis of ZK4 zeolite: An LTA-structured zeolite with a Si/Al ratio greater than 1. **Materials Letters**, [s.l.]v. 102, p. 87-90, Jul 2013. ISSN 0167-577X. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/4569-s2.0-9001-s2.0->

- 2280/main.pdf. Acesso em: 20 jan. 2019
- 88 MURAYAMA, N. et al. Effect of reaction temperature on hydrothermal syntheses of potassium type zeolites from coal fly ash. **International Journal of Mineral Processing**, [s.l.]v. 87, n. 3-4, p. 129-133, Jul 2008. ISSN 0301-7516. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/256998800-s2.0-0014305708002280/main.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2019007 >.
- 89 TAKATA, T. et al. Nanosized CHA zeolites with high thermal and hydrothermal stability derived from the hydrothermal conversion of FAU zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s.l.]v. 225, p. 524-533, May 2016. ISSN 1387-1811. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/95635/1-s2.0-981MM53900001-s2.0-0014305708002280/main.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2019
- 90 JIANG, J. et al. Effect of Si/Al ratio in the framework on the pervaporation properties of hollow fiber CHA zeolite membranes. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s.l.]v. 273, p. 196-202, Jan 2019. ISSN 1387-1811. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/97940000/1-s2.0-9956900001-s2.0-0014305708002280/main.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2019
- 91 BESSA, R. D. et al. Kaolin-based magnetic zeolites A and P as water softeners. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s.l.]v. 245, p. 64-72, Jun 2017. ISSN 1387-1811. Disponível em: <https://sciencedirect..periodicos.capes.gov.br/doi/146j>. Acesso em: 05 jul. 2019
- 92 VAN TENDELOO, V. Chabazite: Stable Cation-Exchanger in Hyper Alkaline. Concrete Pore Water. **Environmental Science & Technology**. [s.l.] Disponível em: <https://pubs-acs-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1021/es505346j>. Acesso em: 05 jul. 2019
- 93 .Le, 2019, Process regulation of microwave intensified synthesis of Y-type zeolite } **Environmental Science & Technology**. [s.l.] Disponível em: <https://pubs-acs-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1041/es505346j>. Acesso em: 05 jul. 2019
- 94 TEIXEIRA, A. principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de carvão. **Química nova**. [s.l.] Disponível em: <https://qnesc.11.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1021/es505445>. Acesso em: 04 jul. 2019
- 95 THOMMES, M. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (**IUPAC Technical Report**).2015. Disponível em: <https://IUPAC.org.qs.periodicos.capes.gov.br/>. Acesso em: 04 fev. 2019
- 96 BRASIL. Ministério da Educação. Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior. Portaria nº 206, de 4 de setembro de 2018. **Diário Oficial da União, Brasília**, nº 172, 5 set. 2018. Seção 1, p. 22. Disponível em: [http://www.imprensanacional.gov.br/materia/-/asset\\_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/39729251/do1-2018-09-05-portaria-n-206-de-4-de-setembro-de-2018-39729135](http://www.imprensanacional.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/39729251/do1-2018-09-05-portaria-n-206-de-4-de-setembro-de-2018-39729135)>. Acesso em: 19 out. 2018.