

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CAMPUS APUCARANA
COORDENAÇÃO DE ENGENHARIA TÊXTIL**

CLAUDIO MANOEL DE BRITO JUNIOR

**ESTUDO DE UM MÉTODO PARA AGREGAR VALOR A RESÍDUOS
CONTENDO SILÍCIO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO II

**APUCARANA
2021**

CLAUDIO MANOEL DE BRITO JUNIOR

**ESTUDO DE UM MÉTODO PARA AGREGAR VALOR A RESÍDUOS
CONTENDO SILÍCIO**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação apresentada como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Têxtil, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador: Profº. Drº. Fabrício Bezerra Maestá

Coorientador: Profº. Drº. Murilo Pereira Moisés.

**APUCARANA
2021**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos.

Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Apucarana



COENT – Coordenação do curso superior em Engenharia Têxtil

**TERMO DE APROVAÇÃO
ESTUDO DE UM MÉTODO PARA AGREGAR VALOR A RESÍDUOS
CONTENDO SILÍCIO**

Por

CLAUDIO MANOEL DE BRITO JUNIOR

Monografia apresentada às 18:30 horas do dia 03 de maio de 2021, como requisito parcial, para conclusão do Curso de Engenharia Têxtil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Apucarana. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação e conferidas, bem como achadas conforme, as alterações indicadas pela Banca Examinadora, o trabalho de conclusão de curso foi considerado(a) **APROVADO(A)**.

PROFESSOR(A) FABRÍCIO BEZERRA MESTÁ – ORIENTADOR(A)

PROFESSOR(A) MURILO PEREIRA MOISÉS – COORIENTADOR(A)

PROFESSOR (A) FÁBIO ALEXANDRE PEREIRA SCACCHETTI – EXAMINADOR(A)

PROFESSOR(A) RAFAEL BLOCK SAMULEWSKI – EXAMINADOR(A)

*A Folha de aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.

BRITO JUNIOR, Claudio Manoel. ESTUDO DE UM MÉTODO PARA AGREGAR VALOR A RESÍDUOS CONTENDO SILÍCIO. Trabalho de Conclusão de Curso Engenharia Têxtil, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana – 2020.

RESUMO

O presente trabalho busca por meio de uma metodologia aplicada em escala de bancada analisar a viabilidade da utilização do resíduo agroindustrial, proveniente da indústria de processamento de mandioca como um dos precursores para síntese de zeólitas, materiais com elevado valor agregado e vasta gama de utilização, podendo ser aplicadas em diversas indústrias como a indústria têxtil funcionalizando artigos. O resíduo foi utilizado como fonte de silício na síntese com relação silício alumínio de 1:1 passando por uma etapa de extração utilizando solução de hidróxido de sódio 2 mol/L. A fonte de alumínio é proveniente do aluminato de sódio. A averiguação da concentração de silício obtida na extração do resíduo será determinada por meio de absorção atômica. O material sintetizado será caracterizado por meio das técnicas de difratometria de raio-X (DRX) e espectroscopia de infravermelho (FTIR) averiguando o tempo de cristalização para os intervalos de 8 horas, 24 horas, 48 horas e 72 horas por meio da cristalinidade relativa das amostras buscando apurar o efeito do tempo de síntese em relação a cristalinidade do produto obtido. Foi possível obter materiais altamente cristalinos para os tempos de 24, 48 e 72 horas, validando assim a utilização do resíduo coletados junto ao processo de extração de Si e de síntese agregando valor para o resíduo que previamente seria tratado como um ônus para empresa.

Palavras-chave: Resíduo agroindustrial, síntese, valor agregado.

ABSTRACT

The present work seeks, by means of a methodology applied on a bench scale, to analyze the feasibility of using agro-industrial waste, originating from the cassava processing industry as one of the precursors for the synthesis of zeolites, materials with high added value and wide range of use can be applied in several industries such as the textile industry, functionalizing articles. The residue was used as a source of silicon in the synthesis with 1: 1 silicon aluminum ratio, going through an extraction step using sodium hydroxide solution 2 mol / L, the aluminum source will come from sodium aluminate. The determination of the silicon concentration obtained in the extraction of the residue will be determined by means of atomic absorption. The synthesized material will be characterized by means of X-ray diffractometry (XRD) and infrared spectroscopy (FTIR) techniques to determine the crystallization time for the intervals of 8 hours, 24 hours, 48 hours and 72 hours by means of relative crystallinity. of the samples seeking to ascertain the effect of the synthesis time in relation to the crystallinity of the product obtained. It was possible to obtain highly crystalline materials for the times of 24, 48 and 72 hours, thus validating the use of the waste collected along with the Si extraction and synthesis process, adding value to the waste that would previously be treated as a burden for the company.

Keywords: Agro-industrial waste, synthesis, added value.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma para obtenção de fécula de mandioca	16
Figura 2 - Fluxograma dos resíduos gerados em fecularia	18
Figura 3 - Diferentes estruturas de poros em zeólitas	20
Figura 4 - Estrutura da zeólita A	22
Figura 5 - Sistema utilizado no processo hidrotermal	23
Figura 6 - Análise da densidade do resíduo	25
Figura 7 - Sistema de filtração do resíduo	26
Figura 8 - Resíduo Seco	26
Figura 9 - Resíduo triturado	27
Figura 10 - À esquerda: Resíduo após 2 horas de calcinação; À direita: Resíduo após 4 horas de calcinação	28
Figura 11 - À esquerda o resíduo anterior ao processo de calcinação e à direita resíduo calcinado	28
Figura 12 - Solução de silício e aluminato de sódio comercial após agitação. .	30
Figura 13 - DRX da zeólita A padrão	35
Figura 14 - Difratoograma da zeólita sintetizada no intervalo de 8 horas.	36
Figura 15 - Difratoograma da zeólita sintetizada no intervalo de 24 horas.	36
Figura 16 - Difratoograma da zeólita sintetizada no intervalo de 48 horas.	37
Figura 17 - Difratoograma da zeólita sintetizada no intervalo de 72 horas	37
Figura 18 - Difratoogramas sobrepostos das zeólitas sintetizadas nos respectivos intervalos de tempo	38
Figura 19 - Porcentagem de cristalinidade encontrado para cada intervalo de tempo	39
Figura 20 - FTIR para amostra sintetizada em 8h	40
Figura 21 - FTIR para amostra sintetizada em 24h	41
Figura 22 - FTIR para amostra sintetizada em 48h	41
Figura 23 - FTIR para amostra sintetizada em 72h	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição das raízes de mandioca	14
Tabela 2 - Principais efluentes gerados	17
Tabela 3 - Classificação de poros de acordo com a IUPAC	21
Tabela 4 - Variáveis no processo de extração de silício.....	29
Tabela 5 – Resultados obtidos após absorção atômica.....	33

LISTAS DE SIGLAS

ASE - Área Superficial Específica

ANOVA – Análise de Variância

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ATM - Atmosfera

BET - Brunauer, Emmett e Teller

DRX – Difração de Raio X

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

FTIR - Fourier Transform Infrared Spectroscopy

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

L* - Luminosidade

pH - Potencial Hidrogeniônico

VTP - Volume Total de Poros

ZSM-5 – Zeólite Socony Mobil-5

Sumário

1. INTRODUÇÃO	11
1.1 Justificativa	12
1.2 Objetivos	13
1.2.1 OBJETIVO GERAL.....	13
1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
2. REFERENCIAL TEÓRICO	14
2.1 INDUSTRIA DA MANDIOCA	14
2.2 RESÍDUOS INDUSTRIAIS	18
2.3 ZEÓLITAS	19
2.4 ZEÓLITAS A	21
2.5 SÍNTESE DE ZEÓLITAS	22
3. METODOLOGIA	25
3.1 MATERIAIS.....	25
3.2 CALCINAÇÃO	25
3.3 EXTRAÇÃO DE SILÍCIO	28
3.4 SINTESE DAS ZEÓLITAS COM RESÍDUO DE FECULARIA.....	30
3.5 CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS.....	31
3.5.1 Difração de Raio-X (DRX)	31
3.5.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1 EXTRAÇÃO DE SILÍCIO.	33
4.2 CARACTERIZAÇÃO	34
4.2.1 Difração de Raios-X (DRX).....	34
4.2.2 Análise da Cristalinidade Relativa.....	39
4.2.3 Análise dos Espectros de Infravermelhos (FTIR)	40
5. CONCLUSÃO	44
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

1. INTRODUÇÃO

A mandioca é umas das muitas plantas do gênero *Manihot*, possuem uma alta adaptabilidade a diversas condições climáticas, é amplamente cultivada no Brasil, ocupando a quarta posição entre os maiores produtores. Segundo o IBGE a estimativa da produção de mandioca no ano de 2020 foi de 19 milhões de toneladas (FAO, 2016, *apud*, CONAB, 2018; ROXKO, 2011).

Desempenhando importante papel na alimentação dos brasileiros devido seus valores nutricionais, a mandioca além de ser utilizada na culinária brasileira é aplicada nas indústrias para produção de farinha e féculas (PINTO, 2008).

As indústrias de processamento de mandioca além da produção de farinha e fécula, gera alguns resíduos em seu processo industrial, e o aproveitamento ou conversão em novos materiais é de extrema importância para o meio ambiente, uma vez que a gestão de resíduos é um problema de escala mundial, que proporcionam grande gastos a sociedade. Portanto, há um forte apelo e incentivo para o reuso e a reciclagem de resíduos industriais. (TARDIO, 2008).

Dentre os materiais que podem ser produzidos utilizando resíduos industriais podem-se citar as zeólitas, sendo estas apresentadas em diferentes trabalhos, com processo de síntese utilizando materiais precursores alternativos (NASCIMENTO, 2014).

As zeólitas são compostos minerais naturais e sintéticos, com características semelhantes, em que são considerados aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos. Para ambos os casos o silício (Si) ou o de alumínio (Al) encontram-se no centro da estrutura geométrica composta pelos átomos. Caso substitua-se um átomo de Al por um de Si, é necessário atentar-se a um íon ou cátion para manter o balanço de cargas (LUZ, 1995; SÀNCHEZ, 2006).

As zeólitas apresentam uma vasta gama de utilização utilizadas em diversos segmentos industriais como exemplo o segmento têxtil funcionalizando artigos, sendo assim o presente trabalho busca a partir de resíduo gerado na indústria de fécula sem valor comercial, sintetizar um material com valor agregado.

1.1 JUSTIFICATIVA

A mandioca está presente na alimentação de cerca de 500 milhões de pessoas, sendo o Brasil além de um grande produtor aparecendo como um dos maiores entre os mais de 80 países que cultivam (PINTO, 2013).

O processamento industrial desta raiz gera quantidades significativas de resíduos sólidos e líquidos com contaminantes nocivos ao meio ambiente, sendo que uma empresa de médio e grande porte pode chegar a processar 300 toneladas de mandioca ao dia, e os resíduos gerados em grande volume ocasionam problemas ambientais, atribuindo as empresas despesas elevadas quanto ao tratamento destes e transporte para aterros industriais (PINTO, 2008).

Com base nestes problemas de geração de resíduos por fecularias e farinhas, métodos visando reutilizar os resíduos gerados para produção de novos produtos ou reutilização dentro do processo e diminuição dos impactos ambientais são desenvolvidos. Assim, o presente trabalho busca reutilizar o resíduo da caixa de retenção de sólidos das fecularias, para a síntese de zeólitas do tipo A, estruturas porosas com uma ampla utilização e elevado valor comercial.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo o estudo de um método para agregar valor a resíduos industriais contendo silício.

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Coletar o resíduo gerado no processo de descascamento da mandioca diretamente na da caixa de retenção de sólidos e realizar um pré tratamento por meio de lavagem, secagem e calcinação do resíduo coletado;
- Analisar a influência das variáveis de tempo, temperatura e concentração no processo de extração do silício, e sintetizar zeólitas utilizando relação molar entre silício e alumínio de 1:1;
- Caracterizar os materiais obtidos utilizando métodos de difração de raios-X e FTIR, bem como calcular e comparar as cristalinidades relativas de cada amostras com a amostra padrão representando 100%.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 INDÚSTRIA DA MANDIOCA

Do gênero *Manihot*, a mandioca é uma planta com alta adaptabilidade, por isso é amplamente cultivada no Brasil, sob diversas condições climáticas. Segundo levantamento do IBGE no ano de 2019 a produção estimada de mandioca no Brasil foi de 19 milhões de toneladas. A composição das raízes de mandioca é descrita na Tabela 1. (FAO, 2016, *apud*, CONAB, 2018; ROXKO, 2011).

Tabela 1 - Composição das raízes de mandioca	
Umidade(%)	71,50
MATERIA SECA (%)	
Proteína bruta	0,43
Carboidrato	94,10
Cinzas	2,40
MATERIAIS DAS CINZAS (g/Kg de materia seca)	
Nitrogênio	0,84
Fósforo	0,15
Potássio	1,38
Cálcio	0,13
Magnésio	0,04
Sódio	56,00
(mg/ Kg de materia seca)	
Manganês	12,00
Ferro	18,00
Cobre	8,40
Boro	3,30
Zinco	24,00
Molibidênio	0,90
Alumínio	19,00
Outros	
Oxalato (%)	0,32
HCN (mg/ 100g)	38,00
Ácido fítico (%)	76,00

Fonte: CEREDA, 2001

Além dos elementos apresentados na Tabela 1, a mandioca possui teores de silício e micronutrientes tais como molibdênio, cobre, boro e zinco, presentes nos adubos termofosfatos utilizados em seu cultivo (FIALHO; VIEIRA, 2013).

A mandioca desempenha um importante papel na alimentação dos brasileiros,

devido seus valores nutricionais, e além de bastante apreciado na culinária brasileira, pode ser destinado para consumo ou para indústrias para produção de farinha de mandioca ou féculas (PINTO, 2008).

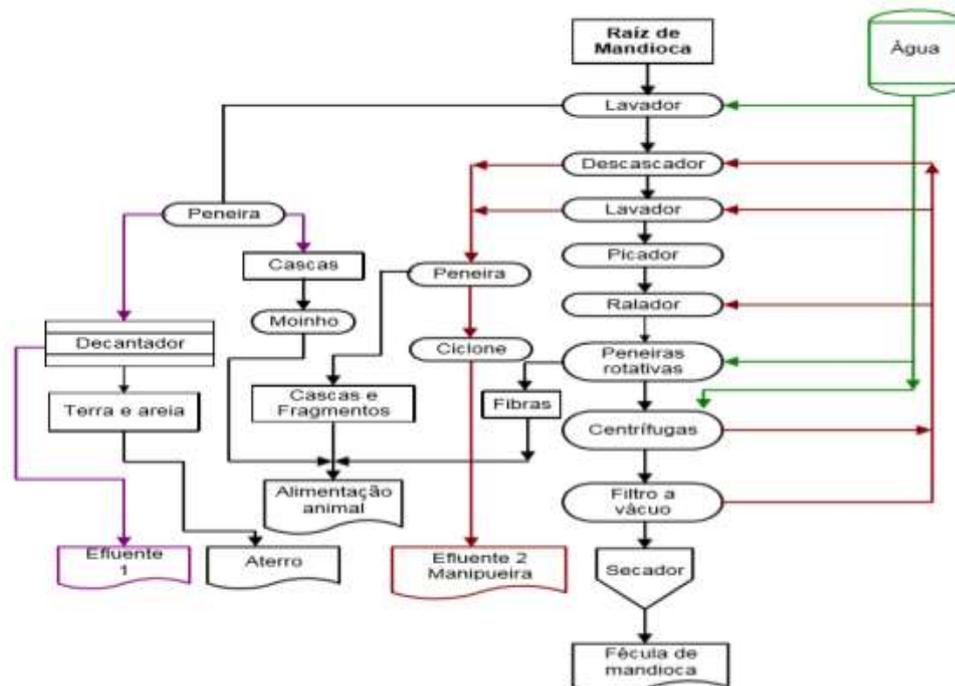
O processamento na indústria de mandioca passa, atualmente por um forte crescimento, devido sua alta demanda por os valores dos alimentos e sua grande diversificação do uso (PAPONG et al., 2014, apud SANTOS, 2016).

As empresas processadoras de mandioca no Brasil são classificadas desde pequenas empresas familiares ou artesanais, bem como grandes empresas, e processam mais de 15000 toneladas por ano. A produção normalmente é para economias locais, e predomina-se a subsistência e abastecimento regional (VILPOUX, 1998).

As raízes de mandioca são classificadas em de “mesa”, são os materiais onde a mandioca é comercializada em sua forma in natura, e para indústria sendo transformadas em farinha, para uso alimentar e fécula que juntamente com seus produtos apresentam uma crescente no mercado de alimentação ou como insumo para áreas industriais como mineração, farmacêutica ou têxtil em vários tipos de mercados derivados e insumos (SOUZA & FIALHO, 2003; EMBRAPA, 2019).

A fécula é o amido extraído das raízes da mandioca, e sua extração realizada nas indústrias denominadas fecularias. O fluxograma do processo é apresentado pela figura 1 (EMBRAPA, 2019).

Figura 1 - Fluxograma para obtenção de fécula de mandioca



Fonte: PINTO, 2008

As fecularias são agroindústrias com elevada importância, devido a diversidade de aplicação da fécula, em seu processo gera-se uma grande quantidade de material sólido como as cascas, resíduo sólidos das caixas de retenção, o lodo dos biodigestores, e a manipueira um resíduo líquido com alta carga de matéria orgânica, sendo estes descartados como resíduo e gerando efeitos adversos ao meio ambiente (DEL BIANCHI, A998, Apud, PINTO 2013).

Fatores como tipo de processo e tempo de armazenagem (TORRES, et al, 2003) são determinantes sobre a quantidade, bem como a qualidade dos resíduos gerados, e a literatura apresenta diversos processos para tratamento ou aproveitamento de resíduos orgânicos, como processos biológicos aeróbicos ou anaeróbicos. (FERNANDES JÚNIOS, 2001).

Os resíduos gerados nas fecularias são nocivos ao meio ambiente e proporcionam as empresas a necessidade de gastos com o tratamento e o despejo adequado, sendo assim processos são desenvolvidos visando diminuir gastos com resíduos gerados ou mesmo gerar produtos com valor agregados (CAMPOS, 2006).

No processo industrial por tonelada de mandioca, são produzidos em média aproximadamente 265 kg de fécula, 35 kg de casca e 35 kg de bagaço (FAO 2011; RODRIGUES et al., 2011).

Dentre os resíduos sólidos produzidos nas fecularias estão basicamente as

fibras, bagaço e a casca outro material sólido que não apresenta toxicidade uma vez que são usualmente adicionados à alimentação dos animais (PINTO, 2008).

Por sua vez a manipueira e outros resíduos líquidos gerados são os que apresentam maior problemática, devido aos em grandes volumes e por apresentarem elevado potencial poluidor. Os principais resíduos líquidos gerados são representados na Tabela 2 (CEREDA, 1994).

Tabela 2 - Principais efluentes gerados

Resíduo	Geração no processo industrial
Água de lavagem	Efluente gerado nos lavadores/descascadores
Água de extração de fécula	Água da raiz diluída na água de extração
Manipueira ou água vegetal	Líquido resultante da etapa de extração e purificação da fécula

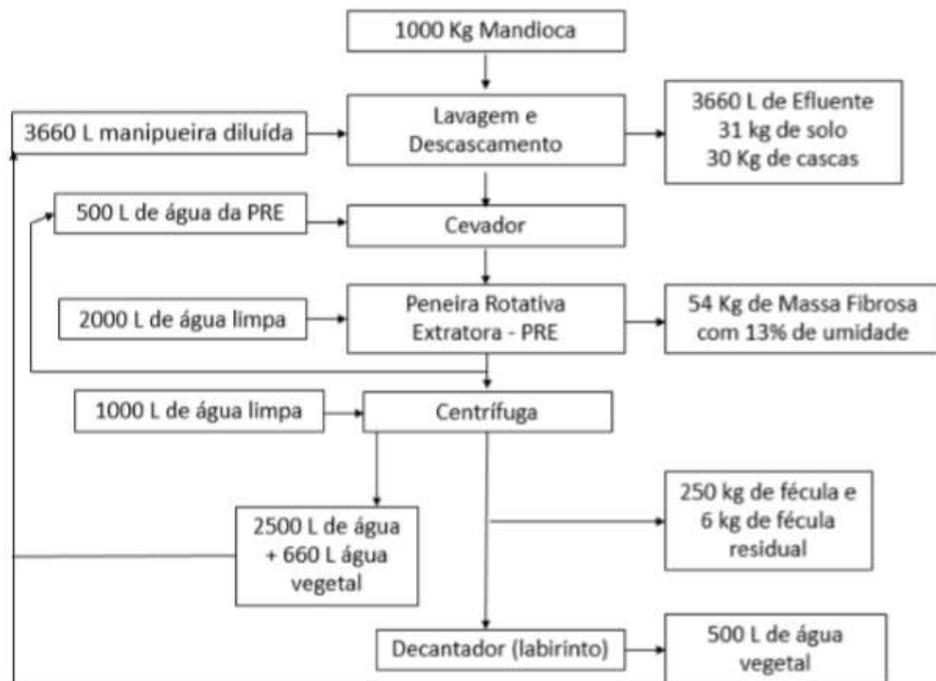
Fonte: CEREDA, 2001

Para cada tonelada de mandioca processada o volume gerado de água residuária varia de 2,5 m³ a 5 m³ podendo crescer mais 2 m³ a 3 m³ de água vegetal de acordo com o processo utilizado. Normalmente chamado de manipueira ou água de extração de fécula, tendo volumes de 2,6 m³ para água de lavagem e 3,6m³ de água de extração (PINTO, 2008 PAWLOSKY, *et al.*1991).

Os resíduos líquidos apresentam elevado teor de poluente, devido a presença de carboidratos, açúcares dissolvidos entre outros. Dentre os efluentes gerados a manipueira é a mais problemática por possuir alta carga orgânica e apresenta ácido cianídrico derivado da hidrólise de glicosídeo cianogênicos presentes na mandioca, que por sua vez pode gerar cianeto, composto tóxico para os seres aeróbicos (PINTO, 2008; MENEGHETTI & DOMINGUES, 2008).

Na Figura 2 é apresentado um fluxograma com todas as entradas de água e resíduos e efluentes gerados para o processamento de uma tonelada de mandioca.

Figura 2 - Fluxograma dos resíduos gerados em fecularia



Fonte: KUCZMAN, 2007.

O descarte dos efluentes, sem o devido tratamento, no meio ambiente ainda é uma prática encontrada, porém com maior repúdio pelos órgãos ambientais, fazendo com que as empresas adotem medidas para solucionar tal problema. Dentre as medidas encontradas pelas empresas estão a redução dos resíduos gerados, utilização tecnologia para gerar resíduos com menor impacto ambiental, utilização dos resíduos como subprodutos ou coprodutos em outras áreas (PINTO, 2008).

2.2 RESÍDUOS INDUSTRIAIS

O montante de resíduo gerado pelas inúmeras atividades humanas é atualmente um grande transtorno ambientais enfrentados pela sociedade. Sendo que a partir do século XX, com os novos avanços tecnológicos e padrões de consumo apresentados, a produção de resíduos vem aumentando continuamente (ANVISA, 2006).

Com base nisso a preocupação apresentada com os aspectos ambientais tem tomado proporções nos diversos segmentos da sociedade, voltada principalmente para a sustentabilidade do planeta com a quantidade de resíduo e de lixo gerados,

nas atividades do cotidiano e industriais (PELIZER; PONTIERI; DE OLIVEIRA MORAES, 2007).

Os resíduos apresentam perdas de energia e matéria-prima para as indústrias, sendo que a maioria das indústrias utilizam o método fim-de-tubo para tratar os resíduos gerados, onde assumem a geração dos resíduos de forma inevitável, para somente depois de já gerado buscar alternativas ecologicamente viáveis de tratamento e destino, porém tal tecnologia não são tão eficientes quanto deveriam ser, uma vez que ao atuarem após a geração necessitam de grandes esforços tecnológicos e financeiros para soluções pouco eficientes (TEIXEIRA, 2005).

Os resíduos, diferentemente do lixo possuem valor agregado, uma vez que podem conter substâncias de elevado valor, e quando aplicado tecnologia adequada para sua transformação, podem ser reutilizados ou aplicados com matéria prima como subprodutos, ou ainda convertidos para síntese de materiais com valor comercial (LAUFENBERG, et al. 2003).

O resíduo de fecularia apresenta silício em sua composição, um dos compostos precursores para síntese de zeólitas, materiais de certo valor agregado com elevada área específica e vasta gama de utilização, podendo ser aplicados como agentes dessecantes.

2.3 ZEÓLITAS

As zeólitas são compostos inorgânicos, derivados do silício podendo possuir em seu interior compostos ativos sensíveis a estímulos como luz, temperatura, etc (SÁNCHEZ, 2006). A porosidade é inerente da estrutura cristalina das zeólitas, transformando-as em materiais potencialmente interessantes, por serem estruturas de alta área de superfície (FERREIRA; ALVES, 2007).

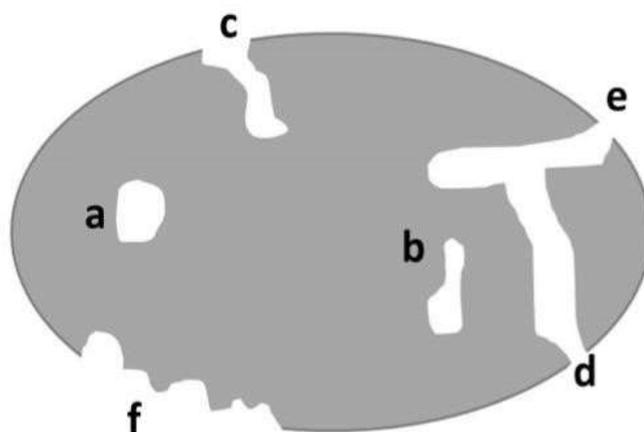
Zeólitas são compostos que apresentam muitos minerais naturais e sintéticos com características semelhantes, são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos compostas de tetraedros de sílica $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e alumina $[\text{AlO}_4]^{5-}$, conectados por átomos de oxigênio. Para ambos os casos o silício (Si) ou o de alumínio (Al) encontram-se no centro da estrutura geométrica composta pelos átomos. Caso substitua um átomo de alumínio (Al) por um de Si, é necessário atentar-se a um íon ou cátion para manter o balanço de cargas (LUZ, 1995;

SÀNCHEZ, 2006)

Por possuírem em sua estrutura cavidades interconectadas, estas estruturas microporosas proporcionam uma superfície interna muito maior que a superfície externa. As zeólitas apresentam propriedades de grande importância, devido suas estruturas, tais como o alto grau de hidratação, baixa densidade, estabilidade da estrutura cristalina, possibilidade de trocas catiônicas, adsorção de gases e vapores, entre outras (LUZ, 1995).

As zeólitas, apresentaram estrutura de poros diferentes. É apresentado na Figura 3 os diferentes tipos de interstícios apresentados pelos materiais.

Figura 3 - Diferentes estruturas de poros em zeólitas



Fonte: SANTOS et al, 2014.

Os Materiais porosos podem apresentar poros aberto, representados na Figura 3 (c), (d) e (e), os poros fechados são representados por (a) e (b), e a rugosidade da superfície está representada por (f). Os poros fechados não apresentam atividade relacionada ao fluxo de substâncias líquidas ou gasosas, embora influenciem diretamente na densidade do material, bem como nas propriedades mecânicas além da condutividade (FERREIRA; ALVES, 2007 e SANTOS; et al, 2014).

Os materiais são classificados de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (em inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry* – IUPAC) de acordo com a faixa de tamanho, tabela 2.

Tabela 3 - Classificação de poros de acordo com a IUPAC

Classificação	Tamanho do poro
Microporos	Diâmetro < 2 nm
Mesoporos	2 nm < Diâmetro < 50 nm
Macroporos	Diâmetro > 50 nm

Fonte: SANTOS; et al, 2014

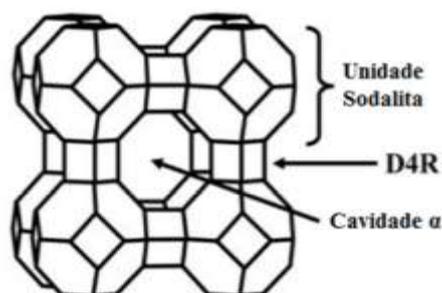
A utilização de zeólitas possibilita a transferência de materiais entre os espaços intracristalinos, porém esta transferência tem a limitação do diâmetro dos poros, ou seja, somente é possível a transferência de moléculas com dimensões inferiores a um determinado valor, que varia de acordo com o tipo de zeólita (GIANNETO, 1989).

As zeólitas apresentam grande gama de aplicação sendo largamente utilizadas como adsorventes seletivos, catalisadores e também empregadas em polímeros para aumentar a permeabilidade ao vapor de água ou melhorando a absorção de umidade, além da possibilidade de ter incorporados em seus poros ativos que podem vir a serem utilizados como agentes funcionalizantes em artigos têxteis (FERREIRA, 2015).

2.4 ZEÓLITA A

A zeólita A é uma zeólita sintética de baixa sílica, apresentando relação Si/Al igual a 1. Possui estrutura cristalina cúbica sendo suas unidades de construção secundária a sodalita que é formada por 24 tetraedros de TO_4 e anel duplo de 4 tetraedros (D4R), sendo T os átomos de Si ou Al ligados aos átomos de oxigênio (ANDRADES, 2018). Devido sua estrutura a zeólita A possui uma cavidade α com um diâmetro interno de 11,4 Å (MORAES, 2014). A Figura 4 apresenta a estrutura da zeólita A.

Figura 4 - Estrutura da zeólita A



Fonte: WAKIHARA et al, 2005

O diâmetro da zeólita A pode ser alterado por meio de troca iônica, e a dimensão do novo diâmetro será de acordo com o íon trocado. As aplicações desta zeólita são em vários campos desde indústria petroquímica até a substituição do fosfato em detergentes (AYELE et al, 2015).

Esta zeólita pode ser sintetizada por método hidrotermal, alguns estudos relatam a síntese utilizando como precursor caulim, sendo esta realizada em duas fases primeiramente a calcinação do material a 550°C em seguida sendo reagido em condições hidrotermais com NaOH (JOHNSON; ARSHAD, 2014)

2.5 SÍNTESE DE ZEÓLITAS

A síntese tradicional das zeólitas utiliza hidrogéis como matéria prima para o processo de síntese, entretanto, materiais alternativos tem sido aplicado em seu desenvolvimento utilizando matérias-primas de menores custos ou naturais tais como, diatomito, perlita, caulim, sendo utilizadas para sintetizar zeólitas do tipo A, X, ZSM-5 (RIGO; et al. 2009).

Os rendimentos apresentados pelas sínteses de zeólitas são relativamente menores ao se utilizar reagentes de elevada pureza. Entretanto, o processo de síntese utilizando matéria-prima natural mostra-se muito atrativa, muito em virtude dos baixos custos, possibilidade de reutilização de resíduo, o que contribui significativamente para a preservação do meio ambiente (RIGO, et al. 2009).

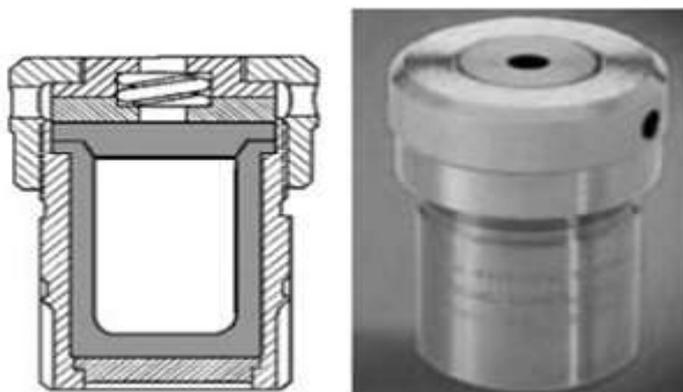
A síntese da primeira zeólitas foi em 1862, e esse processo vem sendo

desenvolvido constantemente. Alguns são os processos para obtenção das zeólitas os quais destacam-se o hidrotermal e método sol-gel (BRECK, 1974; HORST, 2017).

O processo sol-gel refere-se a uma transição da fase, onde as partículas coloidais são dispersas de maneira estável no fluido, para uma fase de imobilização por meio da reticulação ou polimerização (HIDREBANDO, 2012).

O processo de síntese hidrotermal, define-se por uma reação química heterogênea na presença de solvente, em temperatura superior a ambiente, e por pressão acima de 1 atm. A reação ocorre em sistema fechado (vasos selados ou autoclaves). O gel formado após o período de zeolitização, conversão da solução contendo silício e alumínio em alumínossilicato microporoso cristalino, é adicionado em autoclave e aquecido por tempo determinado. A Figura 5 apresenta um sistema utilizado na reação (HIDEBRANDO, 2012; BRANCO, 2011 apud ERTL, *et al*, 2008).

Figura 5 - Sistema utilizado no processo hidrotermal



Fonte: CEJKA,2007; HIDEBRANDO, 2012.

Alguns fatores são determinantes na reação e conseqüentemente determinam sua eficiência, destacando-se a temperatura, tempo de cristalização, alcalinidade da mistura, e a relação silício e alumínio da reação (CEJKA, *et al*. 2007).

Sendo assim o presente trabalho almeja sintetizar zeólitas do tipo A, com relação molar Si/Al igual a 1, a partir da utilização de resíduo industrial de fecularia como fonte de silício para reação, buscando gerar por meio de resíduo um produto

com valor agregado, tendo importante impacto ambiental neste segmento da indústria agrícola.

3. METODOLOGIA

A realização dos procedimentos segue as metodologias de Rodrigues e Santana (2008) apud Novozamsky et al (1984), Moreira (2013) adaptado, Nascimento (2014) adaptado e Souza Júnior (2015).

3.1 MATERIAIS

Para realizar o presente trabalho foi utilizado hidróxido de sódio e aluminato de sódio comercial e resíduo industrial da indústria de fecularia como fonte de silício. Para os experimentos de síntese foi utilizada mufla com rampa de aquecimento na faixa de 50°C/ min, reatores de 100 mL da máquina de canecas (KIMAK AT1-SW) e estufa fechada. Os experimentos foram realizados na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Apucarana.

3.2 CALCINAÇÃO

Inicialmente foi realizado uma análise para averiguar a possibilidade de amenizar o custo de calcinação, com uma análise da separação do material utilizando diferença de densidade. Utilizando-se béquer e um agitador magnético, foi analisada a possibilidade a separação por diferença de densidade como mostrado na Figura 6.

Figura 6 - Análise da densidade do resíduo



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

O resíduo foi filtrado utilizando bomba de vácuo e kitassato mL, realizando uma lavagem do resíduo durante o processo com água destilada. O sistema de filtração realizado é apresentado na Figura 7.

Figura 7 -Sistema de filtração do resíduo.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

Após o resíduo filtrado, o mesmo foi disposto em béqueres, cadinhos de porcelanas e vidros de relógio e secos durante 24 h a temperatura de 80°C em estufa. O resíduo seco foi triturado utilizando pistilo e almofariz. O resíduo seco é apresentado na Figura 8 enquanto a Figura 9 corresponde ao resíduo após triturado.

Figura 8 - Resíduo Seco



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

Figura 9 - Resíduo triturado

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

Com as amostras secas e trituradas foi separada uma amostra para determinar a temperatura de calcinação, por meio de análise termogravimétrica. Determinando a temperatura e tempo de calcinação, de 400°C durante um período de 2 horas, onde foi averiguado que para aquela quantidade toda a matéria orgânica da amostra havia sido retirada. Preparou-se recipientes de porcelana contendo o resíduo triturado para calcinação utilizando-se mufla, com rampa de aquecimento de 50 °C/min até a temperatura determinada durante o tempo determinado.

Foram observados pontos escuros no resíduo após o período de 2 horas, sendo necessário deixar por mais tempo até atingir totalmente a queima de matéria orgânica nos recipientes. A Figura 10 apresenta o resíduo após o período de 2 horas e o resíduo após 4 horas, ambos processos foram realizados a temperatura de 400°C.

Figura 10 - À esquerda: Resíduo após 2 horas de calcinação; À direita: Resíduo após 4 horas de calcinação



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

A Figura 11 apresenta a comparação entre o resíduo antes e depois do processo de calcinação em mufla. Posterior a calcinação do resíduo, no produto calcinado foi realizado extração do silício.

Figura 11 – À esquerda o resíduo anterior ao processo de calcinação e à direita resíduo calcinado



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

3.3 EXTRAÇÃO DE SILÍCIO

Para realizar a extração foi preparada uma solução de hidróxido de sódio 2 mol/L, utilizando um balão volumétrico de 1000 mL, balança analítica com precisão de

0,0001 g, na qual foram pesados 80 g gramas de NaOH, em seguida deluídos em 1000 ml de água destilada. Utilizando uma autoclave de aço inox, foi colocado o produto calcinado com 40 ml da solução de hidróxido de sódio.

Os experimentos foram realizados em duplicata, variando os parâmetros de temperatura, concentração do resíduo calcinado e tempo de extração. Os valores utilizados nos experimentos são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Variáveis no processo de extração de silício

Experimentos	Tempo (h)	Concentração sólido líquido (g/ 40mL)	Temperatura (°C)
1	4	0,5	150
2	12	0,5	150
3	4	3,0	150
4	12	3,0	150
5	4	0,5	200
6	12	0,5	200
7	4	3,0	200
8	12	3,0	200
9	4	0,5	150
10	12	0,5	150
11	4	3,0	150
12	12	3,0	150
13	4	0,5	200
14	12	0,5	200
15	4	3,0	200
16	12	3,0	200

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

Após o processo de extração, foi filtrado o conteúdo da autoclave, utilizando funil, papel filtro e suporte. Os conteúdos filtrados foram armazenados na geladeira, para posterior análise e determinação das concentrações de silício.

Após filtradas as soluções foram diluídas na proporção de 1:100 utilizando-se micropipeta e as soluções diluídas foram analisadas no equipamento de absorção. Para as caracterizações utilizou-se de espectrômetro de absorção atômica (ICE 3000 SERIES), utilizado na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Apucarana, a fim de determinar a concentração obtida de Si e a melhor condição de extração de silício.

3.4 SÍNTESE DAS ZEÓLITAS COM RESÍDUO DE FECULARIA

Para síntese das zeólitas utilizou-se resíduo de fecularia e aluminato de sódio comercial ($M = 81 \text{ g mol}^{-1}$). Com base nos resultados obtidos na absorção atômica, realizou-se o cálculo estequiométrico, buscando a relação 1:1 entre alumínio e silício.

Assim foram utilizados 33 mL da solução de extração de silício, diluídos em 66 mL de água destilada, obtendo-se um volume final de 99 mL de solução. Nestes 99 mL de solução, foram adicionados 0,04369 mols de aluminato de sódio, o que corresponde a 3,583 g.

A solução foi agitada manualmente utilizando bastão de vidro durante o período de 2 horas e distribuídas em 4 reatores. A Figura 12 mostra a dispersão resultante após o tempo de homogeneização da solução de extração de silício e aluminato de sódio.

Figura 12 - Solução de silício e aluminato de sódio comercial após agitação.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019

Os reatores foram levados à estufa e retirados após o período de 8, 24, 48 e 72 horas sob temperatura de 60°C. Após cada intervalo de tempo o reator foi retirado e seu conteúdo foi filtrado utilizando-se de funil simples, papel filtro e suporte. Enquanto o conteúdo de síntese era filtrado realizou-se uma lavagem com água destilada até atingir o pH neutro. O filtrado foi colocado para secar na estufa durante 24 horas à 60°C.

3.5 CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS

Para as caracterizações utilizou-se difração de raios-X (DRX) e espectroscopia na região do infra vermelho (FTIR).

3.5.1 Difração de Raio-X (DRX)

O equipamento para realização da difração de raio-X utilizado foi o D2 PHASER – filtro de níquel (ânodo de cobre) da marca Brunker com potência de 1,1KVA. A faixa para coleta de dados foi de 2θ entre 5° e 60° com velocidade de 2°·min⁻¹ realizado pelo laboratório multiusuário, na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina.

Os resultados obtidos no DRX foram determinantes identificação das fases e para determinar a cristalinidade relativa dos materiais sintetizados. Por meio da equação (1) foi possível determinar a cristalinidade relativa.

$$\text{Cristalinidade relativa} = \left(\frac{\sum \text{Áreas dos picos da amostra}}{\sum \text{Áreas dos picos da amostra padrão}} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Para determinar a cristalinidade relativa, foi considerada como amostra padrão, a amostra padrão IZA, buscando averiguar o aumento da cristalinidade com o aumento do tempo de síntese.

3.5.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier utilizado foi o IR PRESTIGE-21, marca Shimadzu, realizado na Universidade Estadual de Londrina com análise na faixa espectral de 4000 cm⁻¹ até 400 cm⁻¹, mas as análises

serão feitas na região mediana do infravermelho que vai de 1200 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 EXTRAÇÃO DE SILÍCIO.

O planejamento dos experimentos foi realizado com intuito de aferir a influência das variáveis de tempo, temperatura e concentração do material calcinado no processo de extração de Si. A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos por meio da absorção atômica.

Tabela 5 – Resultados obtidos após absorção atômica.

Ensaio	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Concentração calcinado (g/ 40mL)	Concentração de Si (ppm)	Concentração de Si (ppm)
1	4	150	0,5	21,67	25,12
2	12	150	0,5	38,58	21,2
3	4	150	3,0	15,06	30,54
4	12	150	3,0	369,48	361,02
5	4	200	0,5	49,13	53,2
6	12	200	0,5	57,75	44,68
7	4	200	3,0	151,06	401,58
8	12	200	3,0	408,26	375,7

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Ao observar os dados apresentados na Tabela 6 é possível constatar que os processos realizados nas condições 1 (DP 1,73) e 5 (DP 2,04) apresentam valores mais próximos entre as bateladas experimentais 1 e 2, ou seja, o desvio padrão DP é menor para essas duas condições quando comparada com as demais, uma vez que para ambos os ensaios o desvio implicou em uma variação baixa em relação aos resultados obtidos no processo de extração de silício. Contudo para ambos os casos os valores encontrados de concentração de Si na solução foram pouco expressivos quando comparados com os demais resultados.

O ensaio 7 foi o que apresentou maior desvio padrão (DP 125,26), implicando assim em uma baixa credibilidade da média encontrada, sendo assim necessário refazer as análises e inferir um valor com menor discrepância entres os valores encontrados, devido ao longo do experimento a estufa utilizada apresentar problemas no aquecimento, não atingindo a temperatura almejada de 200°C, ocasionando assim em uma menor concentração de Si na solução.

Analisando a quantidade de silício extraída do resíduo nas condições experimentais avaliadas, é possível constatar que os maiores valores são obtidos para os ensaios 4, 7 e 8, sendo que em ambos os ensaios apresentaram os mesmos valores de concentração e tempo variando apenas o valor de temperatura. Sendo assim era esperado que o ensaio 8 apresentasse a maior quantidade de silício extraída dada a influência da temperatura na agitação das moléculas e na solubilidade do produto calcinado.

Já para as menores quantidades de silício extraída do resíduo temos os experimentos realizados nas condições 1 e 3, sendo que a diferença entre elas é a concentração do produto calcinado. Porém é possível averiguar uma grande variação entre os valores obtidos da concentração de Si, entre as duas extrações obtidas para as condições do ensaio 3, impossibilitando assim uma avaliação mais precisa dos resultados. Esta variação entre as concentrações obtidas é proveniente da temperatura da estufa ter oscilado na primeira extração, não atingindo a temperatura de 150°C.

Para o ensaio 1 é observado que todas as variáveis utilizadas apresentam os valores mínimos, possibilitando a interpretação de que as condições utilizadas foram insuficientes para o processo.

4.2 CARACTERIZAÇÃO

As técnicas comumente utilizadas para caracterização de zeólitas são análise por difração de raio-X (DRX) e espectroscopia de infravermelho (FTIR). Devido algumas limitações atribuídas a cada técnica de caracterização se faz necessário a utilização de pelo menos duas desta para uma análise qualitativa e quantitativa significativa (MOREIRA, 2013).

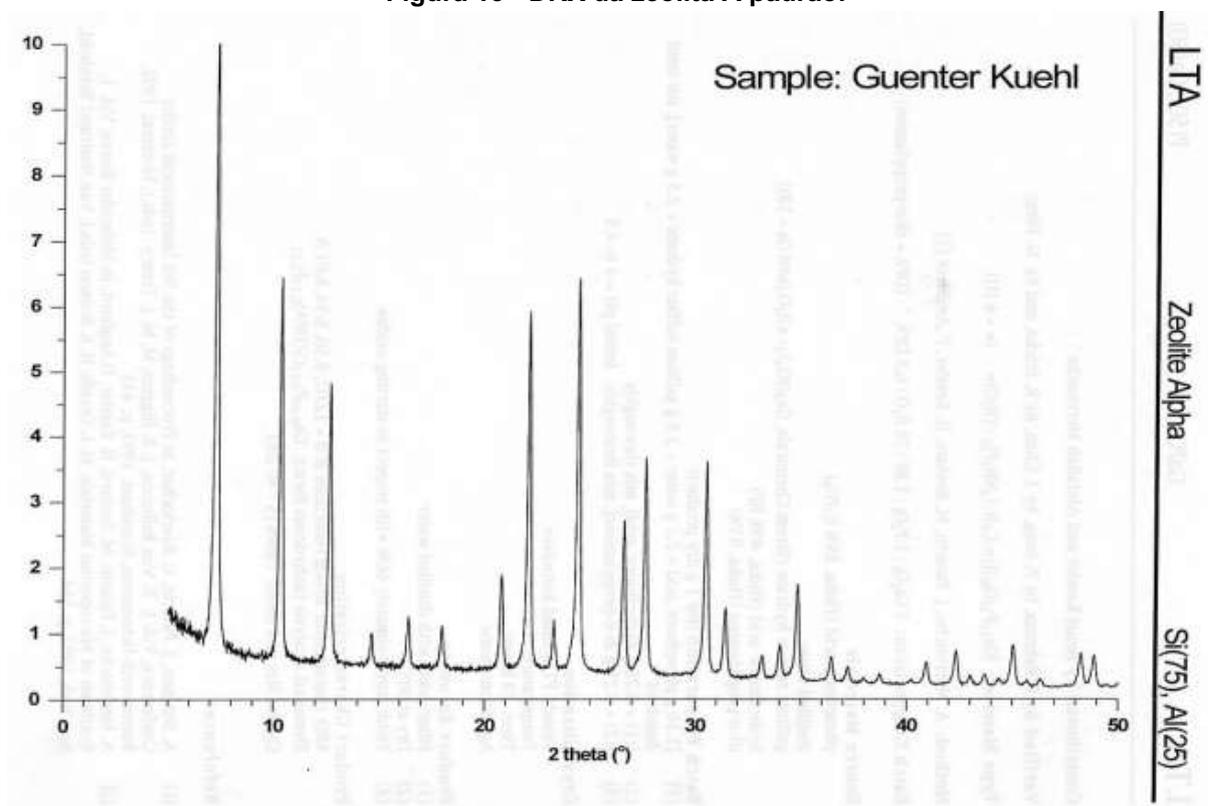
O presente trabalho irá analisar as estruturas sintetizadas em diferentes intervalos de tempo por meio das técnicas de difração de raios - X e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

4.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

Para efeito de comparação com as zeólitas sintetizadas no presente trabalho utiliza-se da Figura 17 correspondente as reflexões observadas por meio do DRX para

amostra padrão, sintetizada em condições padrões no trabalho de Nascimento et al, (2014).

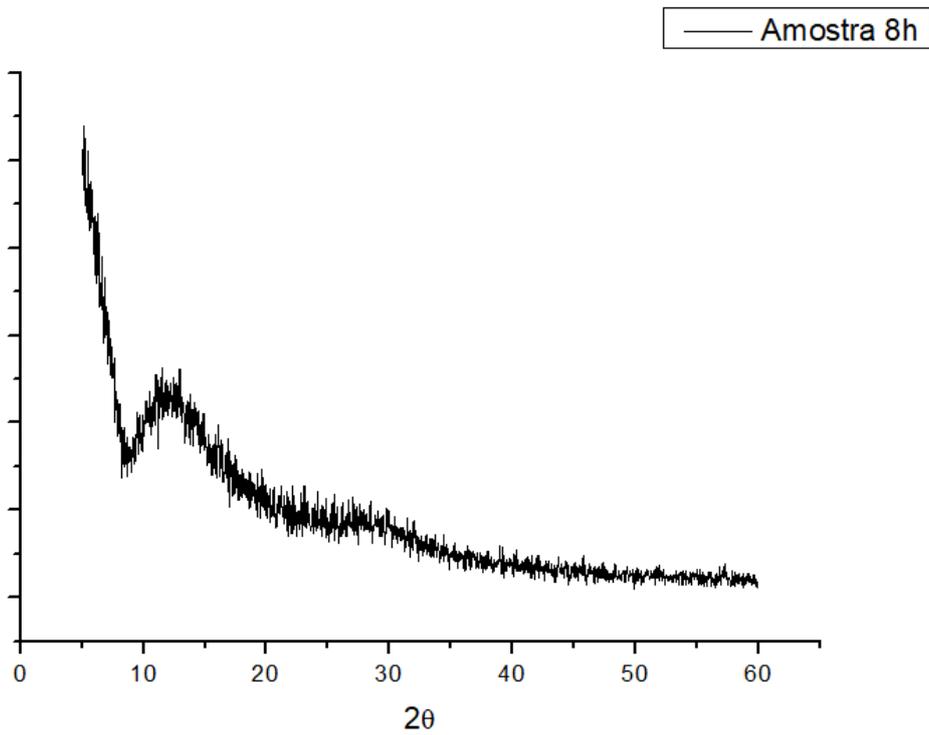
Figura 13 - DRX da zeólita A padrão.



Fonte: International Zeolite Association apud Castelli, 2017.

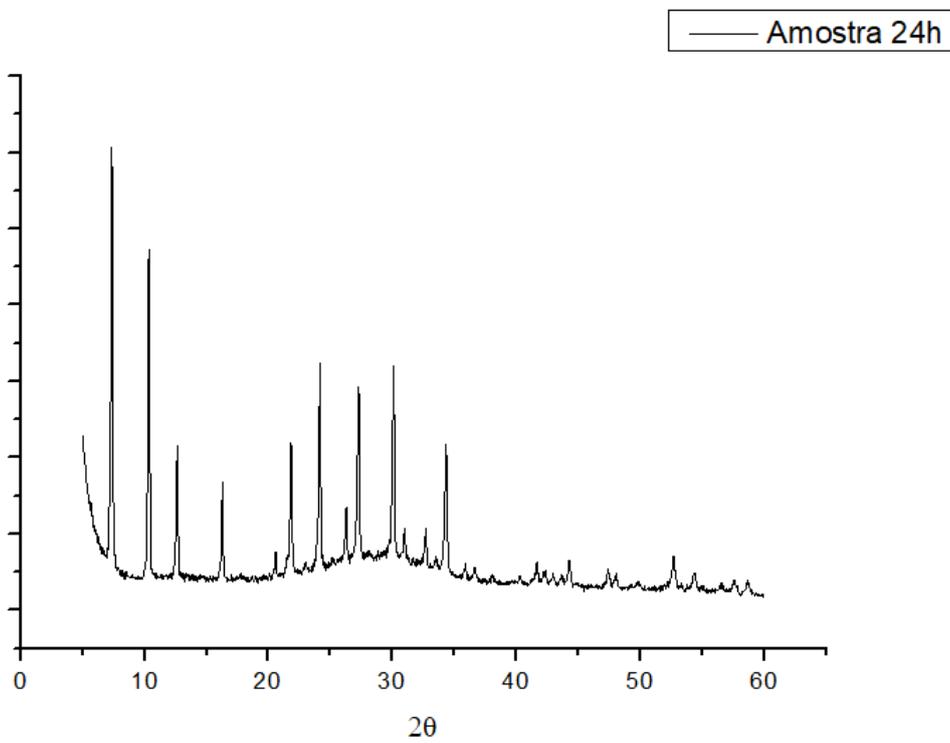
As Figuras 14 a 17 apresentam zeólitas sintetizadas a partir do resíduo de fecularia como fonte de Si para diferentes intervalos de tempo. As posições dos picos obtidos por meio do DRX foram comparadas com as atribuídas pela literatura, almejando analisar a pureza do material sintetizado. Segundo Guisnet e Ribeiro, (2004) quando há uma coincidência dos picos obtidos com os picos apresentados pela literatura representa a presença da zeólita desejada com um bom grau de pureza.

Figura 14 – Difratoograma da zeólita sintetizada no intervalo de 8 horas.



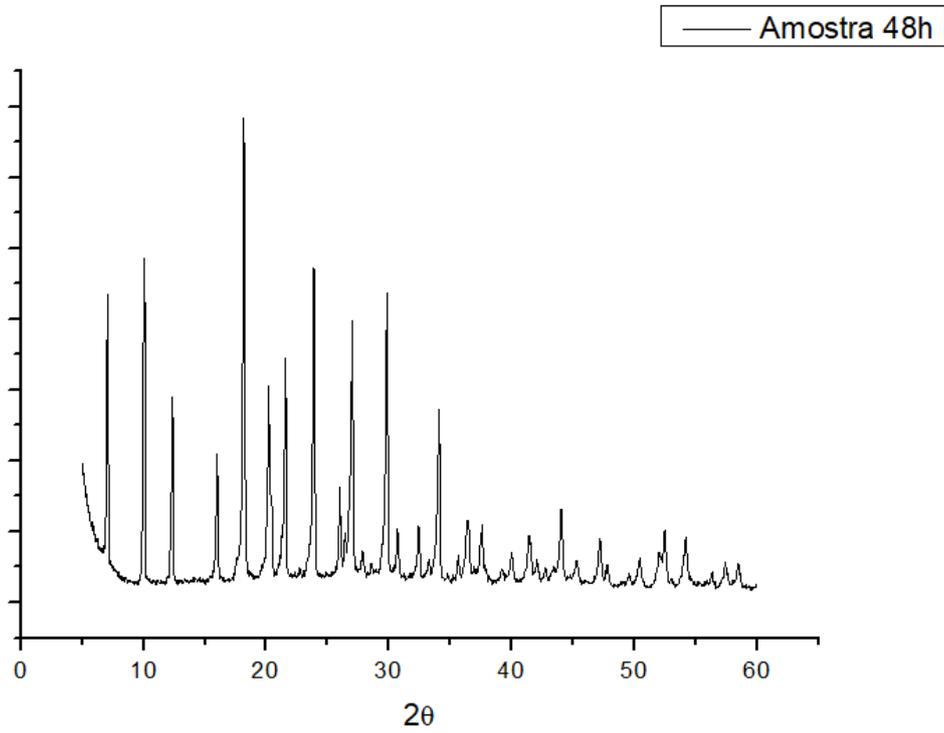
Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Figura 15 - Difratoograma da zeólita sintetizada no intervalo de 24 horas.



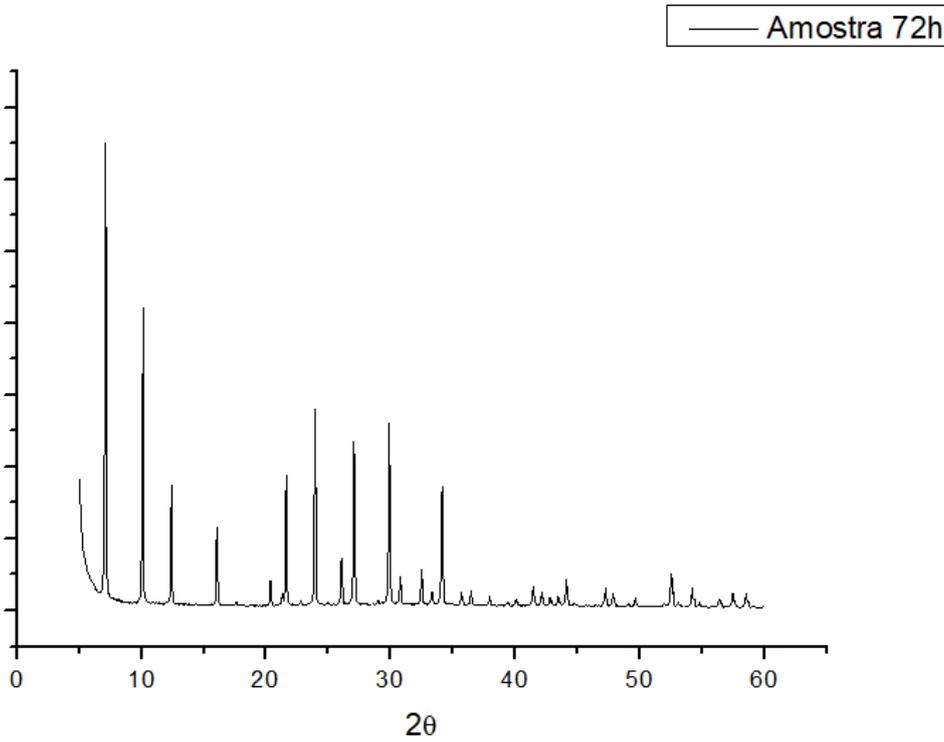
Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Figura 16 - Difratoograma da zeólita sintetizada no intervalo de 48 horas.



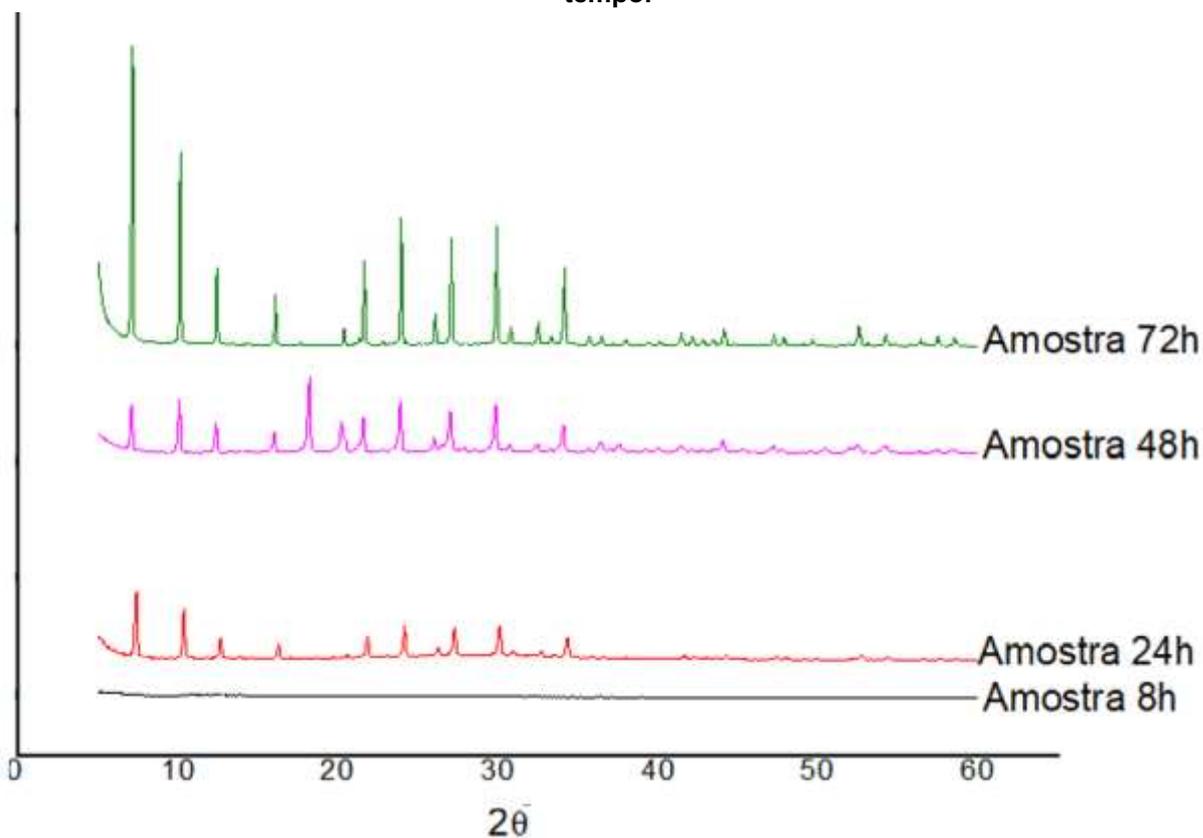
Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Figura 17 - Difratoograma da zeólita sintetizada no intervalo de 72 horas



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Figura 18 - Difratogramas sobrepostos das zeólitas sintetizadas nos respectivos intervalos de tempo.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

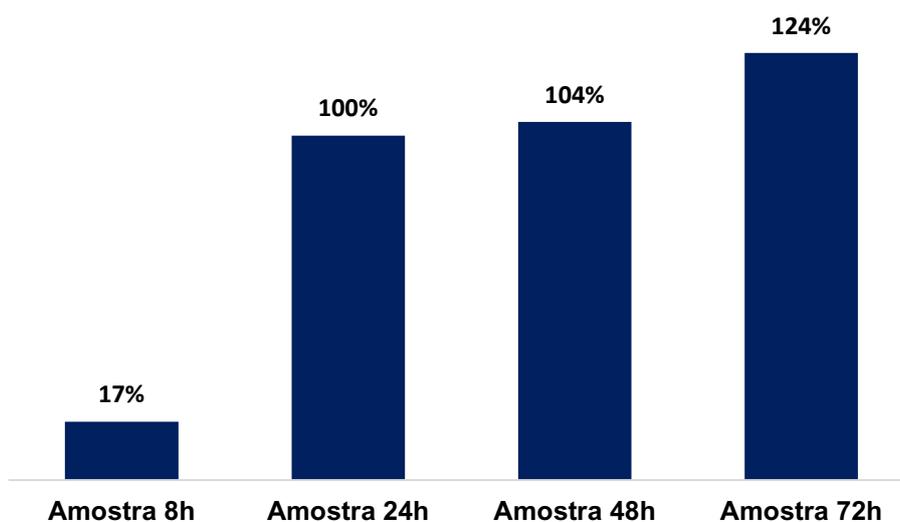
Por meio da Figura 18 é possível observar que para condições de tempo de 8 horas não há picos bem definidos, implicando em uma não detecção de estruturas cristalinas no material. Já para amostra sintetizada em 24 horas e 48 horas foi possível averiguar picos finos e bem definidos, indicando alta cristalinidade do material, porém é possível averiguar para amostra de 48 horas um pico que não são apresentados pelo DRX da zeólita padrão (Figura 13) implicando em uma menor pureza do material sintetizado enquanto que para amostra sintetizada em 24 horas é possível averiguar coincidência dos picos, mas em intensidades menores que as apresentadas pelas demais sínteses.

A amostra sintetizada durante o período de 72 horas, é possível averiguar picos bem definidos e com alta intensidade, além de apresentar picos muito semelhantes aos picos apresentados pela amostra padrão, podendo classificar o material como altamente cristalino e puro, uma vez que apresentou os picos semelhantes com os valores de 2θ apresentados pela Figura 17 e propostos pelos autores Treacy e Higgins, (2001).

4.2.2 Análise da Cristalinidade Relativa

Para cálculo da porcentagem de cristalinidade dos materiais sintetizados foi utilizada a equação 1. A Figura 19 exemplifica os difratogramas encontrados juntamente com o gráfico demonstrando a porcentagem de cristalinidade calculada para cada amostra sintetizada em seu respectivo intervalo de tempo.

Figura 19 - porcentagem de cristalinidade encontrado para cada intervalo de tempo



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Como observado pela Figura 19, a amostra com menor percentual de cristalinidade é representada pela síntese no intervalo de 8 horas, uma vez que seu DRX não apresenta picos finos e bem delimitados, implicando em um material pouco cristalino e altamente amorfo, no entanto é possível averiguar ainda na Figura 19, que o aumento do tempo de síntese implica no aumento do percentual de cristalinidade calculado, sendo que, o maior valor de cristalinidade é encontrado no intervalo de 72 horas de síntese.

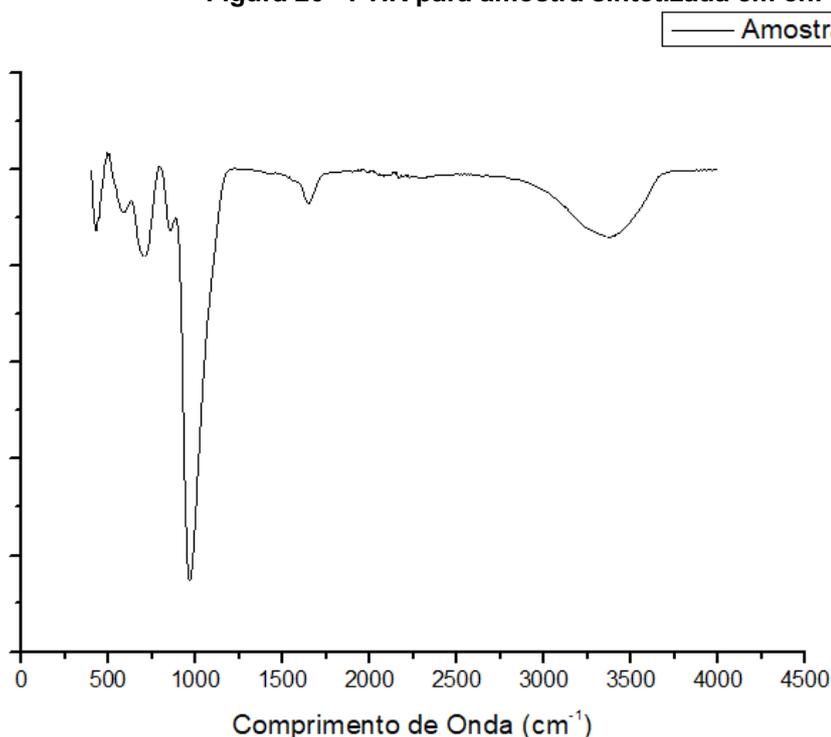
De maneira geral este resultado no cálculo da cristalinidade relativa é esperado uma vez que o aumento do tempo implica no aumento da cristalinidade. Porém por se tratar de um processo termodinamicamente metaestável o aumento do tempo de síntese pode ocasionar o surgimento de novas fases indesejadas, ou seja, as fases menos estáveis são substituídas por fases mais estáveis. Sendo assim é significativamente recomendado o conhecimento da curva de cristalinidade do material, com objetivo de sintetizar um produto altamente cristalino, sem fases indesejadas, ocasionando assim elevada pureza ao produto (SOUSA JÚNIOR, 2015)

Através da análise dos difratogramas, é possível averiguar apenas um pico que não coincide com os apresentados pela mostra padrão e pelas demais amostras sintetizadas, este pico é encontrado na síntese de 48h com valor de 2θ igual a 18,19. Contudo este pico não pode ser considerado como o surgimento de uma nova fase, uma vez que no difratograma de 72 horas ele não é reincidente, considerado como uma impureza no processo.

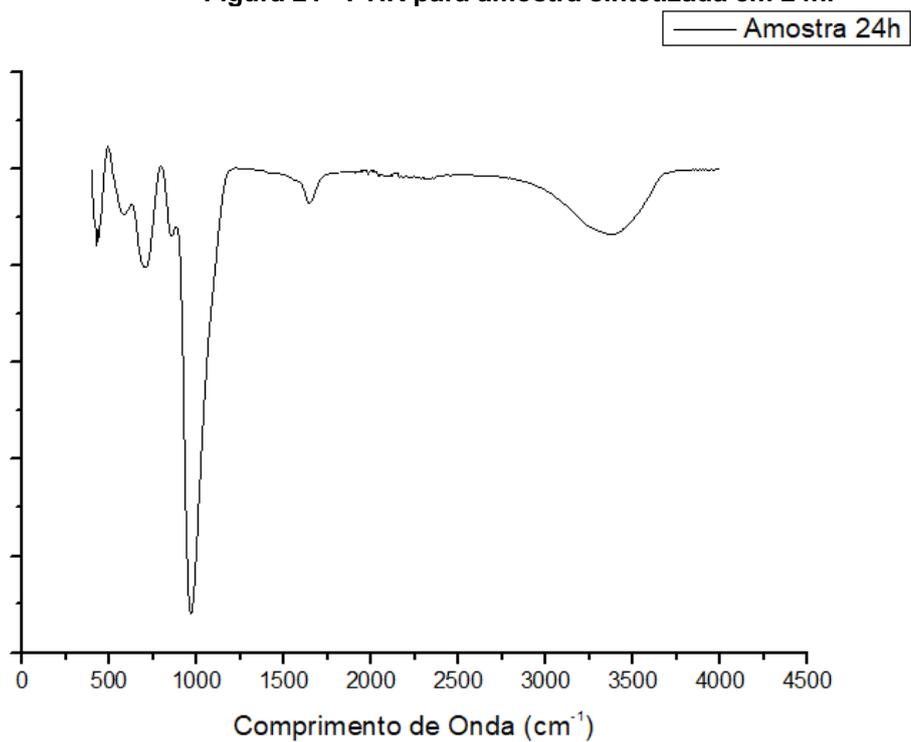
4.2.3 Análise dos Espectros de Infravermelhos (FTIR)

A caracterização por FTIR é bastante importante para análise de zeólitas dado que as vibrações dos tetraedros TO_4 (sendo T = Si ou Al) que as compões são obtidas na faixa de 1300cm^{-1} até 400cm^{-1} (MOREIRA 2013). As figuras 20, 21, 22 e 23 apresentam o FTIR obtido de todas as amostras sintetizadas para os diferentes intervalos de tempo.

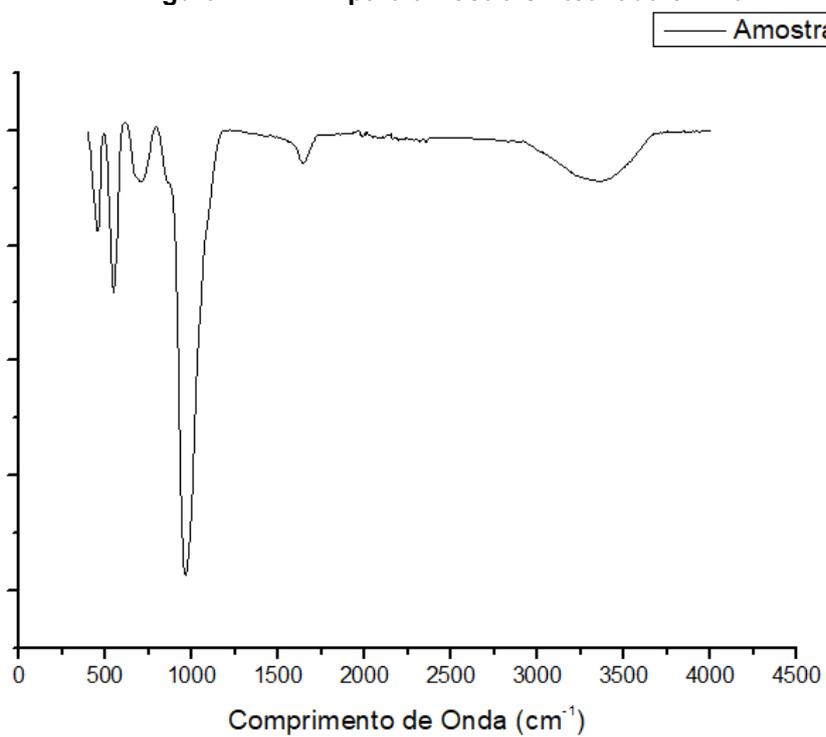
Figura 20 - FTIR para amostra sintetizada em 8h.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

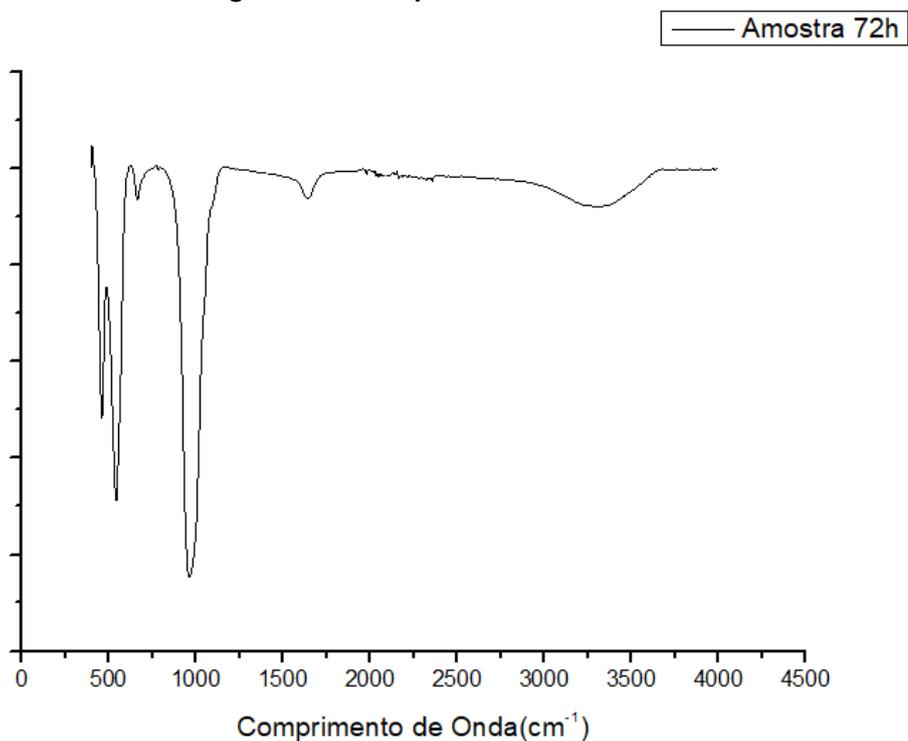
Figura 21 - FTIR para amostra sintetizada em 24h.

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Figura 22 - FTIR para amostra sintetizada em 48h

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Figura 23 - FTIR para amostra sintetizada em 72h.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Como observado nas Figuras 20 a 23 é possível averiguar determinadas bandas representadas em faixas específicas, sendo as bandas mais interessantes para determinação da formação da zeólita as bandas para os comprimentos na região do infravermelho médio de 400 cm^{-1} a 1300 cm^{-1} , dado que representa as vibrações fundamentais da estrutura (BRECK, 1984 apud BESSA, 2016; CARDOSO et al, 1995 apud MOREIRA, 2013)

As bandas representadas para os comprimentos em torno de 3281 cm^{-1} são de águas zeolíticas e representam as vibrações derivadas dos grupos hidroxilas, enquanto a banda estreita representada em 1637 cm^{-1} deformação angular.

A presença de uma única banda localizada próxima a 1000 cm^{-1} , representam a presença de zeólitas por ser característica da ligação Si-O-Al, unidade primária da construção do tetraedro TO_4 (MAIA, et al, 2007). É possível averiguar tais bandas em todas as amostras sintetizadas, comprovando a presença de materiais zeolíticos em todos intervalos de tempo.

Entretanto a comprovação da obtenção do material almejado é encontrada nas bandas em torno de 550 cm^{-1} e 463 cm^{-1} , pois são as correspondentes a cristalização da zeólita A. A banda em torno de 550 cm^{-1} corresponde a vibração do anel duplo de 4 tetraedros (DR4) presente na construção da estrutura da zeólita almejada, enquanto

a vibração em torno da banda de 463 cm^{-1} é caracterizada pela vibração interna do DR4, caracterizado pela ligação Si-O-Al (ANDRADE, 2011, apud, MOREIRA, 2013).

Estas bandas são encontradas com maiores intensidades para amostra sintetizada no intervalo de 72 horas, sendo assim a estrutura sintetizada neste intervalo de tempo apresenta maior pureza da zeólita A em relação as demais sínteses visto que apresenta ambas as bandas e com maiores intensidades.

5. CONCLUSÃO

Com base na análise dos resultados obtidos é possível concluir que o resíduo de fécula pode ser utilizado como precursor de Si para sínteses de zeólitas, uma vez que os resultados apresentados pela técnicas de absorção atômica foi possível quantificar quantidades significativas do reagente.

Para o método proposto de extração foi averiguado que para condições de maiores temperatura, concentração do resíduo calcinado e tempo de reação foram obtidos os maiores percentuais de Si, sendo a variável de concentração do resíduo a de maior significância para o processo.

Para posteriores sínteses, utilizando o método proposto pelo presente trabalho é indicado realizar a absorção atômica tanto da solução de extração do Si quanto da solução feita com aluminato de sódio, uma vez que proporcionará maior precisão para os cálculos estequiométricos utilizados para atribuir a relação Si/Al desejada.

O método de síntese proporcionou materiais altamente cristalinos para tempos a partir de 24 horas, com difratograma bastante semelhantes aos apresentados na literatura, sendo que a única síntese a apresentar um pico diferente dos apresentados pela amostra padrão e pelas demais amostras sintetizadas foi a amostra com 48 horas de síntese, porém não pode ser considerado como o surgimento de uma nova fase.

Em relação a cristalinidade das amostras foi possível concluir que para intervalos até 72 horas é visto um aumento na cristalinidade relativa sem surgimento de novas fases, sendo recomendado realizar a curva de cristalização dos materiais, para averiguar a possibilidade de obtenção de materiais ainda mais cristalinos.

Para os resultados de FTIR foi possível averiguar que todos os materiais sintetizados apresentam estruturas zeolíticas, uma vez que em todas as análises foi possível averiguar bandas em torno de 1000 cm^{-1} , características das unidades de construção primárias TO_4 e principalmente pela bandas encontradas em 550 e 463 cm^{-1} que caracterizam as vibrações do anel duplo D4R, porém para zeólita sintetizada com intervalo de 72 horas foi possível averiguar as maiores intensidades nestas bandas de 550 e 463 cm^{-1} referentes a cristalização da zeólita A.

Com base nos resultados obtidos através das caracterizações foi possível averiguar que a síntese que apresentou a zeólita mais pura com maiores valores de cristalinidade foi para o tempo de reação de 72 horas, uma vez que apesar dos valores obtidos por DRX para amostra de 24 horas e 48 horas apresentarem picos

característicos dos mencionados na literatura. A análise feita através da técnica de FTIR apresentou espectros com bandas bastante importantes para determinação qualitativa do material apenas para o intervalo de 72 horas.

A síntese com intervalo de 72 horas apresentou coincidência nos picos e bandas apresentados pela literatura tanto para o DRX quanto para o FTIR e os maiores valores de intensidade em relação as amostras sintetizadas, classificando o material obtido como um material de elevada pureza, cristalinidade e com valor comercial dado seu apelo comercial e sua vasta gama de aplicabilidade.

Por fim é possível concluir que a presente metodologia apresentada possui grande valor científico uma vez que foi possível obter materiais altamente cristalinos, e de alto valor comercial partindo de resíduo industrial, minimizando impactos ambientais de um grande setor da indústria alimentícia e da agrícola.

6. REFERENCIAS

CAMPOS, A. T.; DAGA, J.; RODRIGUES, E. E.; FRANZENER, G.; SUGUIY, M. . T.; SYPERRECK, V. L. G. **Tratamento de águas residuárias de fecularia por meio de lagoas de estabilização**. Eng. Agríc., Jaboticabal, v.26, n.1, p.235-242, 2006.

ANDRADE, J. **Avaliação da disponibilidade de nitrogênio encapsulado em zeólita 4^a na fertilização de substrato natural para cultivo de milho**. Dissertação de metrado, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2009.

ANDRADES, R. **Síntese de zeólita A e aplicação em adsorção de metais pesados**. Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2018.

AYELE, L.; PÉREZ-PARIENTE, J.; CHEBUDE, Y.; DÍAZ, I. **Synthesis of zeolite A from Ethiopian kaolin**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 215, p. 29–36, 2015.

BESSA, R. **Síntese e caracterização de compósitos de zeólitas magnéticas utilizando caulim para abrandamento de águas**. Programa de pós-graduação em química - Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2016.

BRANCO, M. **Cristalização da zeólita ferrierita sem direcionador orgânico, variando a alcalinidade e o teor de sementes**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2011.

BRECK, D. W. **Zeolite molecular sieves**. New York: Wiley, 1984.

CASTELLI, Y. A. **Síntese de zeólita A usando forno de micro-ondas**. Departamento de Engenharia Química e de materiais, 2017. Disponível em < [DEQM-Yasmin Castelli.pdf \(puc-rio.br\)](#) > acesso 20 de abril de 2021.

CARDOSO, D.; GONZALEZ. E. A. U.; JOHN, S. L. **2º Curso Iberoamericano sobre peneiras moleculares**. São Carlos: CYTED. Rede Temática V. A: Peneiras Moleculares, 1995.

CEREDA, M.P. **Resíduos da industrialização de mandioca no Brasil**. In: **Resíduos da Industrialização da mandioca** São Paulo. Editora Paulicéia, p.28-34, 1994.

CEREDA, M.P. **Caracterização dos subprodutos da industrialização da mandioca**. In. (Coord). **Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca**. São Paulo: fundação Cargill, v.4, cap.1, p.31-35, São Paulo, 2001.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Análise Mensal**. Fevereiro de 2018. Disponível em < <https://www.conab.gov.br/busca?seachword=mensal%202018&searchphrase=all> > Acesso 05 de janeiro de 2021.

DEL BIANCHI, V.L. **Balanço de massa e de energia do processamento de farinha de mandioca em uma empresa de médio porte do Estado de São Paulo**. 1998. 188f. Tese (Doutorado em Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista. Botucatu, 1998.

ERTL, G; KNOZINGER, H; SCHUTH, F; WEITKAMP, J. **Handbook of heterogeneous catalysis**. 2 ed. Volume 1, 2008.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United States. **Save and row: Cassava a guide to sustainable production intensification**. Roma, 2013. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/018/i3278e/i3278e.pdf>>. Acesso em 13 ago. 2019.

FERREIRA, O. P. ; ALVES, L. **Ecomateriais: desenvolvimento e aplicação de materiais porosos funcionais para proteção ambiental**. Quim. Nova, Vol. 30, No. 2, 464-467, 2007.

GIANNETO, P. **Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales**. In: Síntese de Zeolitas. [s.l.]; Editorial Inovación Tecnológica, 1989. cap. 2 e 4.

GREGG, S.J.; SING, K.S.W. **Adsorption, surface area and porosity**. 4. ed. Londres: Academic Press, 1997.

GUINET, M.; RIBEIRO, F. R. **Zeólitos: um nanomundo ao serviço da catálise**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa, 2004.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola Estatística da Produção Agrícola**. Dezembro, 2019. Disponível em < [epag_2019_dez.pdf \(ibge.gov.br\)](#) > acesso 5 de fevereiro de 2021.

INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. Disponível em < CAS: XPD Pattern (iza-structure.org) > acesso em 20 de abril de 2021.

JOHNSON, E. B. G.; ARSHAD, S. E. **Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: A review**. *Applied Clay Science*, v. 97–98, p. 215–221, 2014.

KUCZMAN, OSVALDO. **Tratamento anaeróbio de efluente de fecularia em reator horizontal de uma fase**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Oeste do Paraná em Engenharia Agrícola. Cascavel, 2007.

LAUFENBERG, G.; KUNZ, B.; NYSTROEM, M. **Transformation of vegetable waste into value added products: (A) the upgrading concept; (B) practical implementations**. *Bioresource Technol.* 2003; 87(2): 167-19.

LUZ, A. B. **Zeólitas: propriedades e usos industriais** - Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 35p. Rio de Janeiro, 1995.

MAIA, A. A. B.; SALDANHA, E.; ANGÉLICA, R. S.; SOUZA, C. A. G.; NEVES, R.F. **Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A**. *Cerâmica*, v. 53, p. 319-324, 2007.

Manual de gerenciamento de resíduos de serviços de saúde / Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. – Brasília: Ministério da Saúde, 2006. Disponível em <[file:///E:/manual_gerenciamento_residuos.pdf](#)> acesso 20 de novembro de 2019.

MORAES, C. G. **Desenvolvimento de Processo de Zeólita A Utilizando o Caulim da Amazônia e Aplicação na Adsorção De Cu +2**. Tese de Doutorado - Universidade Federal do Pará, Belém, 2014.

MOREIRA, J. **Síntese e caracterização da zeólita 5a por troca iônica a partir de um resíduo da indústria de papel**. Dissertação programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2013.

NASCIMENTO, C; SOBRINHO, E; FAGUNDES, R; BIESEKI, L; PERGHER,S. **Síntese da zeólita A utilizando diatomita como fonte de silício e alumínio**. *Cerâmica* 63-68. Natal, 2014

NOVOZAMSKY, I; VAN ECK, R; HOUBA, V. **A rapid determination of silicon in plant material**. In *Communication in soil Science and plant analysis*, v. 15, n. 3, p. 205-211. New York, 1984.

PAPONG, S.; MALAKUL, P.; TRUNGKAVASHIRAKUN, R.; WENUNUN, P.; CHOMIN, T.; NITHITANAKUL, M.; SAROBOL, E. **Comparative assessment of the environmental profile of PLA and PET drinking water bottles from a life cycle perspective**. *Journal of Clean Production*, p. 539-330, feb. 2014.

PAWLOSKY, U., RODA L.S.A., TOSIN, M., HEISLER, I. **Curso de tratamento de efluentes industriais: industrialização de mandioca**. Superintendência dos

Recursos Hídricos e Meio Ambiente, 126p. Curitiba, 1991.

PELIZER, L; PONTIERI, M; OLIVEIRA, M. **Journal of Technology Management & Innovation**, vol. 2, núm. 1, pp. 118-127 Universidad Alberto Hurtado Santiago, Chile, 2007. Disponível em < <https://www.redalyc.org/pdf/847/84720112.pdf> > acesso em 10 de outubro de 2019.

PINTO, P. **Tratamento de manipueira de feccularia em biodigestor anaeróbio para disposição em corpo receptor, rede pública ou uso em fertirrigação**. Dissertação de Mestrado em Agronomia – Universidade Estadual Paulista. Botucatu, 2008.

PINTO, P. **Tratamento de manipueira de feccularia utilizando processos oxidativos com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta**. Tese de Doutorado em Agronomia – Universidade Estadual Paulista. Botucatu, 2013.

RODRIGUES, L; SANTANA, M. **Determinação do teor de sílica em madeira por espectroscopia de absorção atômica de chama versus espectroscopia no ultravioleta visível**. Ciência Florestal, v, 18, n. 2, p. 259-264. Santa Maria, 2008.

ROXKO, M. **Análise da conjuntura agropecuária safra 2010/2011 - mandioca**. Curitiba: Secretaria da Agricultura e do Abastecimento, Departamento de Economia Rural. Curitiba, 2011.

SANCHES, R. A. **Procedimento para o desenvolvimento de tecido de malha a partir de planejamento de experimento**. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2006.

SANTOS, J. **Tratamento de efluente de feccularia utilizando coagulação/floculação e separação por membranas**. Dissertação de pós-graduação. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, 2016.

SOUZA JÚNIOR, L. **Síntese da zelita ZSM-22 a partir de sistemas contendo sementes**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2015.

SOUZA, L. DA S.; FIALHO J. DE F. **Cultivo da Mandioca para a Região do Cerrado**. Embrapa Mandioca e Fruticultura Sistemas de Produção, vol. 8, 2003.

TEIXEIRA, Marcelo Geraldo. **Aplicação de conceitos da ecologia industrial para a produção de materiais ecológicos: o exemplo do resíduo de madeira**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal da Bahia- Escola Politécnica. Salvador, 2005. Disponível em < <https://www.redalyc.org/pdf/661/66120105.pdf> > acesso em 15 de novembro de 2019.

TORRES, P.; RODRÍGUES, J.A.; URIBE, I.E. **Tratamiento de águas residuales del proceso de extracción de almidón de yuca en filtro anaerobio: influencia del medio de soporte**. Scientia et Technica, Pereira - Colombia, v.29, n.23, p.75-80, 2003.

TREACY, M.J.; HIGGINS, J.B. **Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites**. 4^a ed., p. 379. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2001.

WAKIHARA, T.; SASAKI, Y.; KATO, H.; IKUHARA, Y.; OKUBO, T. **Investigation of the surface structure of zeolite A**. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 7, n. 19, p. 3416, 2005.