



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**  
**CENTRO TECNOLÓGICO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA**  
**QUÍMICA**

***SÍNTESE DE ZEÓLITAS DO TIPO X A PARTIR DE  
CINZAS VOLANTES E DE FUNDO DE CARVÃO MINERAL PARA  
A CAPTURA DE CO<sub>2</sub>***

**THIAGO FERNANDES DE AQUINO**

**FLORIANÓPOLIS, MAIO DE 2018**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA**

**THIAGO FERNANDES DE AQUINO**

***SÍNTESE DE ZEÓLITAS DO TIPO X A PARTIR DE  
CINZAS VOLANTES E DE FUNDO DE CARVÃO MINERAL PARA  
A CAPTURA DE CO<sub>2</sub>***

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

Coorientador: Marçal Jose Rodrigues Pires

**FLORIANÓPOLIS, MAIO DE 2018.**

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

De Aquino, Thiago Fernandes

Síntese de Zeólitas do Tipo x a Partir de Cinzas Volantes e de Fundo de Carvão Mineral para a Captura de CO<sub>2</sub> / Thiago Fernandes de Aquino ; Orientador, Humberto Gracher Riella ; coorientador, Marçal Jose Rodrigues Pires.

200 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. cinzas de carvão mineral. 3. resíduo de alumínio. 4. zeólitas. 5. captura de CO<sub>2</sub>. I. Riella, Humberto Gracher. II. Pires, Marçal José Rodrigues. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

**Síntese de zeólitas do tipo X a partir de cinzas volantes e de fundo  
de carvão mineral para a captura de CO<sub>2</sub>**

Por

**THIAGO FERNANDES DE AQUINO**

Tese julgada para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

---

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella  
Orientador - UFSC

---

Prof. Dr. Marçal Jose Rodrigues Pires  
Coorientador - PUCRS

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cíntia Soares  
Coordenadora

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Natan Padoin  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Ana Pignatel Marcon Martins  
Universidade do Sul de Santa Catarina

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Claudia Terezinha Kniess  
Universidade Nove de Julho

---

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella  
Universidade Federal de Santa Catarina

**Florianópolis, 25 de Maio de 2018.**



*“Nossas dívidas são traidoras e nos fazem  
perder o bem que às vezes poderíamos  
ganhar pelo medo de tentar”.*

*William Shakespeare.*





*É com muito amor e gratidão que dedico esta  
tese aos meus filhos Ana Clara Tzelikis de Aquino e  
Francisco Cândido Tzelikis de Aquino.*



## ***AGRADECIMENTOS***

Agradeço:

Primeiramente a Deus, por me dar o dom da vida e me ajudar a escolher o caminho a ser seguido.

À minha esposa Miriam Tzelikis pelo incentivo, companheirismo e dedicação prestada a mim e aos nossos filhos. Você é uma guerreira meu bem e certamente eu não teria concluído esta importante etapa sem o seu apoio.

Aos meus filhos Ana Clara e Francisco Cândido pelo incentivo inconsciente. Razão de vida e amor incondicional.

Aos meus estimados pais José Candido de Aquino e Terezinha Fernandes de Aquino pela minha formação como ser humano, além de me proporcionar a melhor educação, colocando-a sempre em primeiro lugar.

Ao amigo e diretor da SATC, Fernando Luiz Zancan, pela ideia na escolha do tema e principalmente pela incansável luta em prol do desenvolvimento científico e tecnológico do setor carbonífero. Sem o seu apoio e confiança esta tese não teria sido desenvolvida. Muito Obrigado.

Ao meu orientador, Prof. Humberto Gracher Riella, pela oportunidade de ingressar neste tão reconhecido Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFSC. Obrigado pela confiança.

Ao meu coorientador Prof. Marçal Jose Rodrigues Pires pela orientação e troca de ideias para o desenvolvimento desta tese.

Ao Prof. Carlos Paiva Santos, Selma Gutierrez Antonio e Flavio Carvalho por ajudar no procedimento de quantificação de fases pelo método de Rietveld. A contribuição de vocês foi fundamental para o bom embasamento da tese. Muito obrigado pelo apoio.

Aos pesquisadores do National Energy Technology Laboratory (NETL), Christopher Wilfong e McMahan Gray pela realização dos testes de capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub>.

Aos meus colegas de SATC, Flavio Bianchi, Pedro Moura, Daniel Kesting e Giovana Dalpont pela parceria na realização das

pesquisas no Núcleo de Conversão Energética do Centro Tecnológico SATC. Um agradecimento especial a minha colega Sabrina Estevam, pela dedicação na realização dos experimentos ao longo do desenvolvimento de toda a tese. Sem o seu apoio não teria obtido tantos resultados. Gratidão imensa.

À FAPESC pelo apoio financeiro ao projeto que viabilizou o desenvolvimento desta tese.

## **RESUMO**

O aquecimento global é um dos temas de maior discussão na atualidade, sendo uma das potenciais causas a emissão de gases de efeito estufa, como o dióxido de carbono. Processos de captura de CO<sub>2</sub> com baixa penalidade energética precisam urgentemente serem desenvolvidos, como é o caso de processos de adsorção aplicando zeólitas. Além disso, milhões de toneladas de cinzas volantes e de fundo de carvão mineral são geradas anualmente sem um destino nobre. Portanto, este trabalho tem como objetivo sintetizar zeólitas do tipo X a partir de cinzas volantes e de fundo de carvão mineral com foco na aplicação da captura de dióxido de carbono emitido em usinas termelétricas. Além das cinzas volantes e de fundo, resíduo de alumínio foi testado em substituição ao aluminato de sódio. As zeólitas foram sintetizadas a partir do método de fusão térmica seguido de reação hidrotermal, sendo avaliadas algumas condições de síntese, como tempo e temperatura de fusão, relações NaOH/cinzas, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>. Análises de poros foram realizadas, além da peletização destas para testes de resistência mecânica à compressão. Testes de adsorção empregando baixas e altas concentrações de CO<sub>2</sub> foram realizados em leito fixo e ATG respectivamente. A partir dos resultados de síntese obteve-se excelentes zeólitas do tipo X com impurezas, porém com qualidade comercial. Os melhores resultados foram obtidos a partir do uso de cinzas volantes aplicando aluminato de sódio como fonte de alumínio, seguido da zeólita aplicando resíduo de alumínio no processo de síntese. As zeólitas produzidas com cinzas de fundo também se mostraram aptas à aplicação desejada. Os resultados das análises de propriedades de poros, bem como dos testes de adsorção de CO<sub>2</sub> indicaram que a zeólita sintetizada de cinzas volantes possui não somente propriedades de poros equivalentes à zeólitas comerciais, mas principalmente capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> também equivalente ou até mesmo superior a de uma zeólita 13X comercial, apresentando uma capacidade de 2,21 mmol<sub>CO2</sub>/g<sub>zeólita</sub>, enquanto que a comercial apresentou uma capacidade de 2,02 mmol<sub>CO2</sub>/g<sub>zeólita</sub>. Apesar das impurezas, os resultados das propriedades de poros e dos testes de adsorção de CO<sub>2</sub> obtidos sobre as zeólitas sintetizadas a partir de cinzas volantes junto/resíduo de alumínio e também a partir de cinzas de fundo também indicam que estes adsorventes podem ser aplicados na captura de CO<sub>2</sub>.

**Palavras chave:** cinzas de carvão mineral, resíduo de alumínio, zeólitas, captura de CO<sub>2</sub>.

## ***ABSTRACT***

The global warming is one of the most important themes in discussion today and It is one of the potential causes of greenhouse gases emissions such as carbon dioxide. CO<sub>2</sub> capture processes with low energy penalty need to be developed as adsorption processes applying zeolites. In addition, millions of tons of fly and bottom coal ashes are generated annually without a noble destination. Therefore, this work aims to synthesize zeolites type X from fly and bottom ashes with a focus on the capture of carbon dioxide released from coal power plants. In addition to fly and bottom ashes, aluminum residue was tested instead of sodium aluminate. The zeolites were synthesized through the fusion method followed by hydrothermal reaction. Some synthesis conditions were evaluated, such as time and melting temperature, NaOH/ash, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> ratio. Pore analyzes were performed besides the pelletizing of these for mechanical strength tests. Adsorption tests employing low and high CO<sub>2</sub> concentrations were performed in fixed bed and TGA respectively. From the synthesis results, excellent zeolites type X with impurities were obtained in a commercial level. The best results were obtained from the use of fly ashes applying sodium aluminate as an aluminum source, followed by zeolite applying aluminum residue in the synthesis process. Despite having a lower quality in terms of physical properties, the zeolites produced using bottom ashes also proved to be suitable for the desired application. The results of the pore properties analyzes as well as the CO<sub>2</sub> adsorption tests indicated that the zeolite synthesized from fly ashes has not only pore properties equivalent to commercial zeolites but also a CO<sub>2</sub> adsorption capacity equivalent to or even higher than of a commercial 13X zeolite having a 2.21 mmol<sub>CO<sub>2</sub></sub>/g<sub>zeolite</sub> capacity, while the commercial one had a capacity of 2.02 mmol<sub>CO<sub>2</sub></sub>/g<sub>zeolite</sub>. Despite the impurities, the results of the pore properties and CO<sub>2</sub> adsorption tests obtained on the zeolites synthesized from fly ash/aluminum residue and also from bottom ashes also indicate that these adsorbents can be applied in the CO<sub>2</sub> capture.

**Keywords:** coal ashes, aluminum residue, zeolites, CO<sub>2</sub> capture.





## ***LISTA DE FIGURAS***

Figura 1 - Esquema simplificado de uma planta de energia de carvão em ciclo combinado de gaseificação integrada (IGCC) com captura de CO <sub>2</sub> pré-combustão usando vapor de água no reator de shift e Selexol para a captura de CO <sub>2</sub> . .....	45
Figura 2 - Esquema simplificado de uma planta de energia de carvão usando tecnologia de oxicomustão, demonstrando as etapas de destilação e remoção dos poluentes traços. ....	47
Figura 3 - Esquema simplificado de um sistema de captura pós-combustão aplicado em uma planta de energia utilizando carvão mineral. O solvente utilizado para a captura do CO <sub>2</sub> é uma amina. ....	49
Figura 4 - Exemplos dos três mecanismos de separação. (A) Efeito de equilíbrio, (B) Efeito cinético, (C) Efeito estérico. Nessa imagem bolas azuis se referem ao N <sub>2</sub> e bolas amarelas de referem ao CO <sub>2</sub> . ....	55
Figura 5 - Isotermas típicas de um sistema de adsorção gás-sólido. ....	63
Figura 6 - Classificação BDET para Isotermas (1940). ....	67
Figura 7 - Curva de ruptura para leito fixo. ....	70
Figura 8 - Rede tridimensional (TO4) - conectada e sua representação em uma subunidade 2D. Os átomos de oxigênio situam-se nas arestas, entre os dois átomos T (Si, Al) de cada vértice. ....	72
Figura 9 - Unidade estrutural básica de construção das zeólitas (BBU): (a) tetraedro SiO <sub>4</sub> ; (b) tetraedro [AlO <sub>4</sub> ] <sup>-1</sup> ; (c) tetraedros Al e Si alternados em cadeia, com um cátion de compensação bivalente para balancear as cargas do Al na estrutura. ....	73
Figura 10 - Unidades de construção secundárias em estruturas zeolíticas. ....	74
Figura 11 - Algumas SSU's encontradas em estruturas zeolíticas. ....	75
Figura 12 - Seletividade da peneira molecular. ....	76
Figura 13 - Estrutura da zeólita A. ....	81
Figura 14 - Corte da comunicação entre supercavidade $\alpha$ , cavidade sodalita e um prisma hexagonal, ligados por anéis de 6 e 12 oxigênios. ....	83

Figura 15 - Estrutura da Zeólita tipo X e Y. ....	84
Figura 16 - $\beta$ Cavidade e estrutura tridimensional da zeólita sodalita. .	87
Figura 17 – Síntese de zeólitas do tipo X e A variando tempo e temperatura da reação hidrotermal.....	103
Figura 18 - Efeito da relação NaOH/Cinzas volantes na formação de zeólitas, fusão a 773 K por 1h; reação hidrotermal a 373 K, 6h. (a) Cristalinidade, (O) Na-X, ( $\Delta$ ) Na-A, ( $\square$ ) hidroxyssodalita, ( $\bullet$ ) componentes solúveis em ácido; (b) Relação molar, ( $\blacktriangle$ ) Si/Al, ( $\blacktriangledown$ ) Na/Al.....	107
Figura 19 - Efeito da temperatura de fusão na formação da zeólita. (a) Cristalinidade, (O) Na-X, ( $\Delta$ ) Na-A, ( $\square$ ) hidroxyssodalita, ( $\bullet$ ) componentes solúveis em ácido; (b) Relação molar, ( $\blacktriangle$ ) Si/Al, ( $\blacktriangledown$ ) Na/Al.....	108
Figura 20 - Fluxograma dos processos de síntese das zeólitas (*Secagem somente quando empregadas as cinzas de fundo na síntese.....	120
Figura 21 - Reatores hidrotermais.....	121
Figura 22 - Estufa de secagem e síntese das zeólitas. ....	121
Figura 23 - Fluxograma do processo de peletização de uma das amostras de zeólita sintetizada. ....	123
Figura 24 - Péletes de zeólitas preparados para os testes de capacidade de adsorção de CO <sub>2</sub> .....	124
Figura 25 - Equipamentos de ensaios de compressão. ....	125
Figura 26 - (a) Reator de leito recheado (b) com manta de aquecimento e (c) revestimento em lã de vidro.....	126
Figura 27 - Cromatógrafo gasoso utilizado na análise do gás de saída dos testes preliminares. ....	127
Figura 28 - ATG/ATD de uma amostra de cinzas volantes puras.....	135
Figura 29 - ATG/ATD de uma mistura hidróxido de sódio-cinza volante na proporção 0,5:1 em função da temperatura. ....	135
Figura 30 - ATG/ATD de uma mistura hidróxido de sódio-cinza volante na proporção 1,2:1 em função da temperatura. ....	136

Figura 31 - ATG/ATD de uma mistura hidróxido de sódio-cinza volante na proporção 1,2:1 em função do tempo com temperatura máxima de 550 °C. ....	137
Figura 32 - ATG/ATD do resíduo de alumínio em função da temperatura.....	137
Figura 33 - Difrátogramas de raios X das amostras de cinzas volantes (a) e de fundo (b) de carvão.....	138
Figura 34 - Difrátograma de raios X do resíduo de alumínio bruto (a) e calcinado .....	141
Figura 35 - Difrátograma de raios X do aluminato de sódio comercial e do resíduo de alumínio após tratamento químico.....	142
Figura 36 - Difrátogramas de raios X da mistura de cinzas volantes (CZV) com hidróxido de sódio com relação NaOH/CZV = 0,5: fundida a 550 °C por 30 min (a), fundida a 650 °C por 90 min (b), e fundida a 750 °C por 60 min (c).....	143
Figura 37 - Difrátogramas de raios X da mistura de cinzas volantes (CZV) com hidróxido de sódio com relação NaOH/CZV = 1,2: fundida a 550 °C por 60 min (a), fundida a 650 °C por 60 min (b), fundida a 550°C por 90 min (c), e fundida a 750 °C por 30 min (d).....	145
Figura 38 - Difrátogramas de raios X da mistura de cinzas volantes (CZV) com hidróxido de sódio com relação NaOH/CZV = 1,5: fundida a 550 °C por 60 min (a), fundida a 650 °C por 30 min, e fundida a 750 °C por 90 min (c).....	147
Figura 39 - Difrátogramas de raios X da mistura de cinzas de fundo (CZF) com hidróxido de sódio com relação NaOH/CZF = 0,5: fundida a 550 °C por 30 min (a), fundida a 650 °C por 90 min (b), e fundida a 750 °C por 60 min (c).....	149
Figura 40 - Difrátogramas de raios X da mistura de cinzas de fundo (CZF) com hidróxido de sódio com relação NaOH/CZF = 1,2: fundida a 550 °C por 60 min (a), fundida a 650 °C por 60 min (b), fundida a 550 °C por 90 min (c), e fundida a 750 °C por 30 min (d).....	150
Figura 41 - Difrátogramas de raios X da mistura de cinzas de fundo (CZF) com hidróxido de sódio com relação NaOH/CZF = 1,5: fundida a 550 °C por 60 min (a), fundida a 650 °C por 30 min (b), e fundida a 750 °C por 90 min (c).....	152

Figura 42 - Difratoogramas de raios X de zeólitas obtidas a partir de cinzas volantes empregando diferentes relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ : 3,0 – ZV1 (a); 3,5 – ZV2 (b).....	154
Figura 43 - Difratoogramas de raios X das zeólitas obtidas a partir de cinzas volantes nas seguintes condições do planejamento experimental: relação $\text{NaOH}/\text{CZV} = 0,5$ , fundida a 550 °C por 30 min – ZV3 (a); relação $\text{NaOH}/\text{CZV} = 0,5$ fundida a 650 °C por 90min – ZV4 (b); relação $\text{NaOH}/\text{CZV} = 0,5$ fundida a 750 °C por 60 min – ZV5 (c)....	156
Figura 44 - Difratoogramas de raios X das zeólitas obtidas a partir de cinzas volantes nas seguintes condições do planejamento experimental: relação $\text{NaOH}/\text{CZV} = 1,2$ , fundida a 550 °C por 90 min – ZV6 (a); relação $\text{NaOH}/\text{CZV} = 1,2$ , fundida a 650 °C por 60 min – ZV7 (b); relação $\text{NaOH}/\text{CZV} = 1,2$ , fundida a 750 °C por 30 min – ZV8(c)....	157
Figura 45 - Difratoogramas de raios X das zeólitas obtidas a partir de cinzas volantes nas seguintes condições do planejamento experimental: relação $\text{NaOH}/\text{CZV} = 1,5$ , fundida a 550 °C por 60 min – ZV9 (a); relação $\text{NaOH}/\text{CZV} = 1,5$ , fundida a 650 °C por 30 min – ZV10 (b); relação $\text{NaOH}/\text{CZV} = 1,5$ fundida a 750 °C por 90 min – ZV11 (c)..	158
Figura 46 - Difratoogramas de raios X dos produtos obtidos no processo de homogeneização sob diferentes tempo de agitação: 4 h de agitação (a); 8 h de agitação (b); 12 h de agitação (c); 16 h de agitação (d)....	159
Figura 47 - Difratoogramas de raios X dos produtos obtidos no processo de homogeneização sob diferentes tempo de agitação: 4 h de agitação (a); 8 h de agitação (b); 12 h de agitação (c); 16 h de agitação (d)....	160
Figura 48 - Difratoogramas de raios X das zeólitas obtidas aplicando diferentes tempos de reação hidrotermal: 8 h de reação (a); 24 h de reação (b).....	161
Figura 49 - Difratoograma de raios X de zeólita ZV2* obtida a partir de cinzas volantes empregando as mesmas condições de teste da zeólita ZV2 em reator de 3 litros.....	162
Figura 50 – Refinamento de Rietveld para a zeólita ZV2*; Pontilhado preto: dados experimentais; Linha sólida vermelha: calculado após o refinamento, Linha sólida cinza (diferença entre o experimental e o calculado); Rwp = 8,65.....	163
Figura 51 – Refinamento de Rietveld para a zeólita comercial 13X-IQE; Pontilhado preto: dados experimentais; Linha sólida vermelha:	

calculado após o refinamento, Linha sólida cinza (diferença entre o experimental e o calculado; $R_{wp} = 14,04$ ).	164
Figura 52- Difratoograma de raios X da zeólita obtida a partir da cinza de fundo bruta (ZF1).	165
Figura 53 - Difratoograma de raios X da zeólita obtida a partir da cinza de fundo bruta (ZF2).	166
Figura 54 - Difratoograma de raios X do produto obtido a partir da cinza de fundo bruta (ZF3).	167
Figura 55 - Difratoograma de raios X do produto obtido a partir da cinza de fundo classificada abaixo de $106 \mu\text{m}$ (ZF4).	168
Figura 56 - Difratoograma de raios X do produto obtido a partir da cinza de fundo beneficiada – fração magnética (ZF5).	169
Figura 57 - Difratoograma de raios X do produto obtido a partir da cinza de fundo beneficiada – fração não-magnética (ZF6).	169
Figura 58 - Difratoograma de raios X da zeólita obtida a partir da cinza de fundo dopada com carbono (ZF7).	170
Figura 59 - Difratoograma de raios X do produto obtido a partir das cinzas volantes e do resíduo bruto (ZVR).	171
Figura 60 - Difratoograma de raios X do produto obtido a partir das cinzas volantes e o resíduo de alumínio calcinado (ZVRC).	172
Figura 61 - Difratoograma de raios X do produto obtido a partir das cinzas volantes e o resíduo de alumínio calcinado seguido de tratamento químico (ZVRCT).	173
Figura 62 - Micrografias obtidas em MEV sobre amostras de cinzas volantes (a) e de fundo (b).	177
Figura 63 - Micrografias obtidas em MEV sobre um produto resultante da fusão de cinzas volantes a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ por 60 min, com relação NaOH/CZV igual a 1,2.	178
Figura 64 - Micrografia obtida em MEV sobre amostra de zeólita do tipo X comercial (a), zeólita tipo X, ZV2-pó, produzida a partir de cinzas volantes (b), zeólita do tipo X, ZV2*-pó, produzida a partir de cinzas volantes (c), ZV2 após processo de peletização (d), zeólita produzida a partir do resíduo de alumínio calcinado e tratado quimicamente ZVRCT (e).	179

Figura 65 - Micrografias obtidas em MEV sobre amostras de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de fundo bruta – ZF3 (a), de cinzas de fundo classificadas por peneiramento – ZF# (b), e de cinzas de fundo beneficiadas por separação magnética – ZFM (c) e ZFNM (d). .....	180
Figura 66 - Curvas de ruptura dos péletes da zeólita comercial ZXCOM (a) e da melhor zeólita X sintetizada ZV2 (b). .....	182
Figura 67 – Curvas de capacidade de adsorção de CO <sub>2</sub> em uma atmosfera de mistura CO <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> (14%:86%). .....	185

## ***LISTA DE TABELAS***

Tabela 1 – Valores representativos para penalidade energética em diferentes sistemas com CCS implantado. ....	43
Tabela 2 - Penalidade energética para etapas/processos da captura de CO <sub>2</sub> .....	44
Tabela 3 – Propriedades cinéticas e eletrostáticas de alguns gases comuns. ....	69
Tabela 4 – Classificação de poros segundo a IUPAC .....	71
Tabela 5 - Principais zeólitas naturais.....	78
Tabela 6 – Classificação de zeólitas naturais, segundo a estrutura dos minerais.....	79
Tabela 7- Unidade de construção secundária e os tipos de zeólitas naturais pertencentes aos respectivos grupos. ....	80
Tabela 8 – Características das Zeólitas tipo 4A. ....	82
Tabela 9 – Características das Zeólitas tipo X. ....	85
Tabela 10 – Características das Zeólitas tipo Y. ....	86
Tabela 11 - Características das Zeólitas tipo sodalita. ....	87
Tabela 12 - Características das Zeólitas tipo P.....	88
Tabela 13 - Comparações entre amina e zeólitas do tipo X e A.....	92
Tabela 14 - Características e usos das zeólitas naturais e sintéticas.....	93
Tabela 15 - Usinas termelétricas a carvão mineral em operação no Brasil. ....	95
Tabela 16 - Análise imediata e teor de enxofre presentes em carvões minerais de localidades brasileiras e colombianas (% em peso).....	99
Tabela 17 - Análise dos elementos majoritários em óxidos nas cinzas volantes de localidades brasileiras e colombianas (% em peso). ....	99
Tabela 18 - Tipos de zeólitas citadas na literatura sintetizadas a partir de cinzas volantes. ....	102
Tabela 19 - Fatores e níveis usados para o planejamento experimental. ....	116

Tabela 20 - Design Experimental da etapa de fusão. ....	116
Tabela 21 - Composição química dos elementos majoritários, em base mássica e na forma de óxidos, das cinzas volantes e de fundo. ....	130
Tabela 22 - Composição química dos elementos majoritários, em base mássica e na forma de óxidos, das cinzas de fundo por faixa de distribuição de tamanho de partículas e as frações magnética (FNM) e não magnética (FM) após separação. ....	131
Tabela 23 - Elementos minoritários e traços contidos nas cinzas volantes. ....	133
Tabela 24 - Composição Química dos elementos majoritários, em base mássica e na forma de óxidos do resíduo de alumínio bruto e calcinado. ....	134
Tabela 25 - Quantificação das fases presentes nas cinzas volantes e de fundo. ....	140
Tabela 26 – Quantificação das fases presentes nas zeólitas ZV2* e 13X-IQE (comercial). ....	164
Tabela 27 - Composição química das principais zeólitas sintetizadas em termos de elementos majoritários na base de óxidos. ....	174
Tabela 28 - Propriedades de poros das zeólitas sintéticas. ....	176
Tabela 29 - Resistências à compressão de uma zeólita A comercial e da amostra de zeólita ZV2 sintetizada. ....	181
Tabela 30 - Testes preliminares de capacidade de adsorção dos péletes da amostra ZV2 e de uma zeólita comercial 13X. ....	183



## ***LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS***

ATD – Análise Térmica Diferencial

ATG – Análise Termogravimétrica

BBU – Basic Building Units

BET – Brunauer, Emmet e Teller

CCS – Carbon Capture and Storage

CFC – Clorofluorcarbonetos.

CMS – Carbon Molecular Sieves

DRX – Difração de Raios X

EOR – Enhanced Oil Recovery

FAPESC – Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina

FRX – Fluorescência de Raios X

GHG – Greenhouse Gases

IEA – International Energy Association

IGCC – Integrated Gasification Combined Cycle

IPCC – International Panel on Climate Change

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

MEA – Monoetanolamina

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MOF's – Metal Organic Frameworks

NIST – National Institute of Standards and Technology

PSA – Pressure Swing Adsorption

SATC – Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina

SBU – Secondary Building Units

SSU – Structural Sub-Units

TSA – Temperature Swing Adsorption

UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>33</b>
<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>35</b>
<b>2.1 OBJETIVO GERAL.....</b>	<b>35</b>
<b>2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....</b>	<b>35</b>
<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>37</b>
<b>3.1. EMISSÕES DE CO<sub>2</sub> E MEDIDAS DE MITIGAÇÃO.....</b>	<b>37</b>
<b>3.2. PROCESSOS DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>39</b>
<b>3.2.1. PENALIDADE DE ENERGIA DOS SISTEMAS DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>41</b>
<b>3.2.2. PROCESSOS PRÉ-COMBUSTÃO.....</b>	<b>44</b>
<b>3.2.3. PROCESSOS OXICOMBUSTÃO.....</b>	<b>46</b>
<b>3.2.4. PROCESSOS PÓS-COMBUSTÃO.....</b>	<b>48</b>
<b>3.2.4.1. CAPTURA POR ABSORÇÃO PÓS-COMBUSTÃO.....</b>	<b>49</b>
<b>3.2.4.2. PROCESSOS DE CAPTURA PÓS-COMBUSTÃO POR ADSORÇÃO.....</b>	<b>52</b>
<b>3.3. FUNDAMENTOS DE ADSORÇÃO.....</b>	<b>53</b>
<b>3.3.1. TIPOS COMUNS DE ADSORVENTES PARA O CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>56</b>
<b>3.3.2. ADSORÇÃO DE ÁGUA.....</b>	<b>59</b>
<b>3.3.3 CARACTERIZAÇÃO DO PORO.....</b>	<b>60</b>
<b>3.3.4. CICLOS DE ADSORÇÃO.....</b>	<b>60</b>
<b>3.3.4.1. CICLO DE ADSORÇÃO POR OSCILAÇÃO DE PRESSÃO.....</b>	<b>63</b>
<b>3.3.4.2. CICLO DE ADSORÇÃO POR OSCILAÇÃO DE TEMPERATURA.....</b>	<b>64</b>
<b>3.3.5. MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....</b>	<b>66</b>
<b>3.4. ZEÓLITAS.....</b>	<b>71</b>
<b>3.4.1. UNIDADE DE CONSTRUÇÃO BÁSICA – BBU.....</b>	<b>73</b>
<b>3.4.2. UNIDADE DE CONSTRUÇÃO SECUNDÁRIA – SBU.....</b>	<b>73</b>
<b>3.4.3. SUBUNIDADES ESTRUTURAIS – SSU.....</b>	<b>75</b>
<b>3.4.4. ESTRUTURAS.....</b>	<b>75</b>
<b>3.4.5. CLASSIFICAÇÃO.....</b>	<b>76</b>
<b>3.4.5.1. ZEÓLITAS NATURAIS.....</b>	<b>77</b>

3.4.5.2. ZEÓLITAS SINTÉTICAS.....	79
3.4.6. ZEÓLITA A.....	81
3.4.7. ZEÓLITA X E Y (FAUJASITA).....	82
3.4.8. ZEÓLITA SODALITA.....	86
3.4.9. ZEÓLITA P.....	88
3.4.10. PROPRIEDADES GERAIS DE ZEÓLITAS E SUAS APLICAÇÕES.....	89

3.5. SÍNTESE DE ZEÓLITAS A PARTIR DE CINZAS DE CARVÃO MINERAL.....	94
3.5.1. CINZAS DE CARVÃO MINERAL.....	96
3.5.2. TIPOS DE CINZAS DE CARVÃO MINERAL.....	97
3.5.3. APLICAÇÕES DAS CINZAS DE CARVÃO MINERAL....	100
3.5.4. MÉTODOS DE SÍNTESE HIDROTHERMAL.....	101
3.5.4.1. MÉTODO DE REAÇÃO HIDROTHERMAL CONVENCIONAL.....	102
3.5.4.2. MÉTODO DE REAÇÃO EM DUAS ETAPAS – DIGESTÃO SEGUIDO DE REAÇÃO HIDROTHERMAL.....	104
3.5.4.3. MÉTODO DE REAÇÃO EM DUAS ETAPAS – FUSÃO SEGUIDO DE REAÇÃO HIDROTHERMAL.....	104

MATERIAIS E MÉTODOS.....	111
--------------------------	-----

4.1. MATERIAIS.....	111
---------------------	-----

4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	112
4.2.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA - ELEMENTOS MAJORITÁRIOS.....	112
4.2.2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA - ELEMENTOS MINORITÁRIOS E TRAÇOS.....	112
4.2.3. ANÁLISE MINERALÓGICA.....	113
4.2.4. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E DIFERENCIAL (ATG/ATD).....	114
4.2.5. ANÁLISES DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	115
4.2.6. DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES DOS POROS....	115
4.2.7. DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS.....	116

<b>4.3. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DOS TESTES DE FUSÃO.....</b>	<b>116</b>
<b>4.4. SÍNTESE DAS ZEÓLITAS PELO MÉTODO DE FUSÃO SEGUIDO DE REAÇÃO HIDROTHERMAL.....</b>	<b>117</b>
<b>4.5. PELETIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS.....</b>	<b>122</b>
<b>4.6. TESTES DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO.....</b>	<b>124</b>
<b>4.7. TESTES DE CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub> NAS ZEÓLITAS.....</b>	<b>125</b>
<b>4.7.1. TESTES PRELIMINARES DE CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>125</b>
<b>4.7.2. TESTES DE CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>127</b>
<b><i>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</i></b>	<b>129</b>
<b>5.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS UTILIZADOS NAS SÍNTESES.....</b>	<b>129</b>
<b>5.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E DIFERENCIAL DAS CINZAS VOLANTES, DE MISTURAS CZV-NAOH E DO RESÍDUO DE ALUMÍNIO BRUTO.....</b>	<b>134</b>
<b>5.3. COMPOSIÇÃO MINERAL DOS MATERIAIS UTILIZADOS NAS SÍNTESES.....</b>	<b>138</b>
<b>5.3.1. COMPOSIÇÃO MINERAL DAS CINZAS VOLANTES E DE FUNDO DE CARVÃO MINERAL.....</b>	<b>138</b>
<b>5.3.2. COMPOSIÇÃO MINERAL DO ALUMINATO DE SÓDIO, RESÍDUO DE ALUMÍNIO BRUTO, CALCINADO E TRATADO QUIMICAMENTE.....</b>	<b>140</b>
<b>5.4. COMPOSIÇÃO MINERAL DOS PRODUTOS DA ETAPA DE FUSÃO.....</b>	<b>142</b>

<b>5.4.1. COMPOSIÇÃO MINERAL DAS MISTURAS DE CINZAS VOLANTES COM NaOH.....</b>	<b>142</b>
<b>5.4.2. COMPOSIÇÃO MINERAL DAS MISTURAS DE CINZAS DE FUNDO COM NaOH.....</b>	<b>148</b>

<b>5.5. COMPOSIÇÃO MINERAL DAS ZEÓLITAS SINTETIZADAS.....</b>	<b>153</b>
---	------------

<b>5.5.1. COMPOSIÇÃO MINERAL DOS PRODUTOS DAS REAÇÕES HIDROTERMAIS EMPREGANDO CINZAS VOLANTES.....</b>	<b>153</b>
--	------------

<i>5.5.1.4. ANÁLISE DE QUANTIFICAÇÃO DE FASES EM UMA AMOSTRA SINTETIZADA E UMA COMERCIAL.....</i>	<i>162</i>
---	------------

<b>5.5.2. COMPOSIÇÃO MINERAL DOS PRODUTOS DAS REAÇÕES HIDROTERMAIS EMPREGANDO CINZAS DE FUNDO.....</b>	<b>165</b>
--	------------

<b>5.5.3. COMPOSIÇÃO MINERAL DOS PRODUTOS DAS REAÇÕES HIDROTERMAIS EMPREGANDO RESÍDUO DE ALUMÍNIO BRUTO, CALCINADO E TRATADO QUIMICAMENTE.....</b>	<b>171</b>
--	------------

<b>5.6. ANÁLISES QUÍMICAS DAS ZEÓLITAS SINTETIZADAS.....</b>	<b>173</b>
--	------------

<b>5.7. PROPRIEDADES DE POROS DAS ZEÓLITAS SINTETIZADAS.....</b>	<b>174</b>
--	------------

<b>5.8. MORFOLOGIA DAS CINZAS, PRODUTO PÓS-FUSÃO E ZEÓLITAS SINTETIZADAS.....</b>	<b>176</b>
---	------------

<b>5.8.1. MORFOLOGIA DAS CINZAS VOLANTES E DE FUNDO DE CARVÃO MINERAL.....</b>	<b>177</b>
--	------------

<b>5.8.2. MORFOLOGIA DA MISTURA DE CINZAS VOLANTES COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO APÓS ETAPA DE FUSÃO.....</b>	<b>177</b>
--	------------

<b>5.8.3. MORFOLOGIA DAS ZEÓLITAS DO TIPO X COMERCIAL E ZEÓLITA X PRODUZIDA A PARTIR DE CINZAS VOLANTES COM ALUMINATO DE SÓDIO E COM RESÍDUO CALCINADO E TRATADO QUIMICAMENTE.....</b>	<b>178</b>
--	------------

<b>5.8.4. MORFOLOGIA DAS ZEÓLITAS PRODUZIDAS A PARTIR DE CINZAS DE FUNDO COM ALUMINATO DE SÓDIO.....</b>	<b>180</b>
--	------------

<b>5.9. RESISTÊNCIA MECÂNICA À COMPRESSÃO DOS PÉLETES DE ZEÓLITA SINTETIZADA E COMERCIAL.....</b>	<b>181</b>
<b>5.10. RESULTADOS PRELIMINARES DE CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>182</b>
<b>5.11. RESULTADOS DE CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub> EM ATMOSFERA DE CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>.....</b>	<b>183</b>
<b><i>CONCLUSÕES</i>.....</b>	<b>187</b>
<b><i>PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS</i>.....</b>	<b>191</b>
<b><i>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i>.....</b>	<b>193</b>





## ***CAPÍTULO I***

### **INTRODUÇÃO**

Um dos temas de maior discussão na atualidade é o aquecimento global, sendo uma das potenciais causas a emissão de gases de efeito estufa. Dentre esses gases, o dióxido de carbono é o mais importante, uma vez que o volume de suas emissões para a atmosfera representa 55% do total. Adicionalmente, conforme afirmação feita em 2014 pelo IPCC – *Intergovernmental Panel on Climate Change* – entre 1970 e 2010 as emissões antropogênicas de CO<sub>2</sub> mais do que duplicaram, sendo, portanto, o gás de efeito estufa com maior formação devido a ações humanas. O dióxido de carbono é lançado para atmosfera a partir da combustão de combustíveis fósseis como o carvão, petróleo, gás natural ou combustíveis renováveis como a biomassa. Além disso, as emissões podem ser relevantes através da queima de florestas, por desmatamento e através de certos processos industriais como a indústria de cimento, produção de ferro, aço, gás e etileno (WILCOX, 2012; IPCC, 2014).

Diante da dependência mundial sobre os combustíveis fósseis como fonte de energia, a mitigação da emissão de dióxido de carbono é um dos desafios futuros para a estabilização do aquecimento global. Dentre as opções existentes e estudadas, a captura e sequestro de CO<sub>2</sub> é uma das opções prioritárias de políticas tecnológicas para proteger o ser humano dos riscos associados aos elevados impactos ambientais ocasionados pela mudança climática; mesmo que a difusão das tecnologias de CCS requeira alguns anos. Um dos problemas das tecnologias atuais de captura de CO<sub>2</sub> é a penalidade energética e econômica associada principalmente aos processos de regeneração dos solventes empregados na absorção de CO<sub>2</sub>. A penalidade quanto à eficiência global do processo de conversão dos combustíveis aplicando CCS pode atingir cerca de 30%, aumentando os custos energéticos em até 90%. Novos processos, incluindo membranas e principalmente adsorção, têm sido testados com foco na redução destas penalidades.

Milhões de toneladas de cinzas de carvão mineral são geradas anualmente em usinas térmicas. Estas cinzas apresentam elevado potencial de aplicação na síntese de adsorventes por possuírem boas características físicas, químicas e mineralógicas. Diversos estudos têm sido realizados a fim de dar um destino mais nobre para as cinzas além da fabricação de cimento, principal indústria consumidora deste material

na atualidade. Dentre os adsorventes, um dos que mais se destacam são as zeólitas, sendo os produtos das sínteses testados para as mais diversas aplicações. O processo de síntese a partir de fusões térmicas de cinzas na presença de hidróxido de sódio, seguidas de reações hidrotermais, apresenta-se como uma boa alternativa para se obter produtos de boa qualidade voltados à adsorção de  $\text{CO}_2$ . A grande maioria dos estudos de síntese são realizados aplicando as cinzas volantes e aluminato de sódio como matérias primas na formação de zeólitas. Poucos estudos têm sido explorados empregando as cinzas de fundo e principalmente outras fontes de alumínio, como o caso de resíduos da indústria de alumínio. A zeólita do tipo X, pertencente ao grupo das faujazitas, é uma das mais indicadas para aplicação na separação de gases. Portanto, este trabalho explorou a síntese de zeólitas formadas a partir de cinzas volantes, cinzas de fundo, aluminato de sódio e resíduo de alumínio, bem como a aplicação dos produtos da síntese em testes de adsorção de  $\text{CO}_2$ .

O primeiro e segundo capítulos deste trabalho tratam de uma breve introdução sobre a importância da captura de  $\text{CO}_2$ , alguns fundamentos de adsorção, a síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão mineral, sua aplicação na adsorção de  $\text{CO}_2$  e os objetivos propostos. O capítulo III apresenta uma revisão bibliográfica sobre emissões e processos relacionados à captura de  $\text{CO}_2$ , além de conceitos sobre zeólitas e sua síntese a partir de cinzas de carvão mineral. Os materiais e procedimentos experimentais envolvidos na pesquisa estão descritos no capítulo IV e os resultados e suas discussões são apresentados no capítulo V. Os capítulos VI e VII abordam, respectivamente, as conclusões obtidas e as referências bibliográficas utilizadas na realização deste trabalho.

## ***CAPÍTULO II***

### **OBJETIVOS**

#### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Este trabalho tem como objetivo geral sintetizar zeólitas do tipo X a partir de cinzas volantes, cinzas de fundo de carvão mineral e resíduo de alumínio com foco na aplicação em captura de CO<sub>2</sub> proveniente da combustão de carvão mineral em usinas termelétricas.

#### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Como objetivos específicos, podem ser citados:

- a) Caracterizar os materiais ricos em silício e alumínio visando a aplicação na síntese de zeólitas do tipo X: cinzas volantes, cinzas de fundo, aluminato de sódio, resíduo do processo de anodização de alumínio.
- b) Apontar as melhores condições experimentais da etapa de fusão empregando a mistura de hidróxido de sódio com cinzas volantes e de fundo de carvão mineral.
- c) Sintetizar zeólitas do tipo X a partir do método de fusão seguido da etapa de reação hidrotermal, apontando as melhores condições gerais de síntese: temperatura de fusão, tempo de fusão, relação SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>.
- d) Caracterizar as zeólitas produzidas quanto à composição química, mineralogia, estrutura de poros e morfologia, comparando seus resultados com zeólitas comerciais.
- e) Realizar a quantificação de fases da melhor condição de zeólita sintetizada, comparando-a com uma amostra comercial.

- f) Peletizar a melhor zeólita obtida nos testes de síntese e avaliar a sua respectiva resistência à compressão, comparando com uma zeólita comercial.
  
- g) Avaliar a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> das zeólitas sintetizadas a partir dos diferentes materiais e comparar com uma zeólita comercial submetida as mesmas condições de testes.

## ***CAPÍTULO III***

### **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1. EMISSÕES DE CO<sub>2</sub> E MEDIDAS DE MITIGAÇÃO**

O aquecimento global é ocasionado pelo aumento da concentração dos gases de efeito estufa ou, simplesmente denominado GHG (do inglês *greenhouse gases*). Esses gases estão presentes naturalmente na atmosfera e formam uma camada que é responsável por reter o calor irradiado pela terra e, assim, manter a temperatura. É um fenômeno natural do planeta necessário para a manutenção da vida, tanto que se não existisse o efeito estufa, a temperatura seria em média 34 °C mais baixa do que é hoje. Portanto, se a composição dos gases atmosféricos for alterada, o equilíbrio térmico da Terra sofre conjuntamente (DANTAS, 2009; IEA, 2017).

O aumento significativo da concentração desses gases, principalmente pela ação do homem, é apontado com uma das possíveis causas das mudanças climáticas já observadas nos dias atuais. Os principais gases responsáveis pelo aumento do efeito estufa são: o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), o metano (CH<sub>4</sub>), o óxido nitroso (NO<sub>2</sub>) e os clorofluorcarbonetos (CFC's) (DANTAS, 2009).

Dentre esses gases, o dióxido de carbono é o mais importante, uma vez que o volume de suas emissões para a atmosfera representa 55% do total de emissões. Além disso, sua força radioativa, que é uma medida da influência desses gases sobre o balanço energético da terra, representa 60% do total (DANTAS, 2009). Adicionalmente, conforme afirmação feita em 2014 pelo IPCC – *Intergovernmental Panel on Climate Change* - entre 1970 à 2010 as emissões antropogênicas de CO<sub>2</sub> mais do que duplicaram, sendo portanto, o gás de efeito estufa com maior formação devido a ações humanas. Enquanto o metano (CH<sub>4</sub>) e o óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) aumentaram cerca de 45%.

O dióxido de carbono é lançado para atmosfera como produto de combustão de combustíveis fósseis, como o carvão, o petróleo e o gás natural ou combustíveis renováveis, como a biomassa; por queima de florestas por desmatamento; e através de certos processos industriais, como a indústria de cimento, produção de ferro e aço, produção de gás e etileno (WILCOX, 2012; IPCC, 2014).

A concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera aumentou de aproximadamente 277 ppm (partes por milhão) em 1750, no início da

era industrial, para uma média mensal global superior a 400 ppm em 2015 (Dlugokencky and tans *apud* Le Quéré *et al.*, 2016). A emissão de dióxido de carbono proveniente da combustão de fósseis e dos processos industriais, constituíram 78% do aumento total das emissões de 1970 à 2010 (IPCC, 2014).

Diante da dependência mundial sobre os combustíveis fósseis como fonte de energia, a mitigação da emissão de dióxido de carbono é o desafio futuro para a estabilização do aquecimento global. Essa mitigação é uma preocupação de todos os países, e neste cenário em 1992 realizou-se a Convenção “Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas” (UNFCCC). Além disso, em 1997 foi assinado, no Japão, o Protocolo de Quioto (DANTAS, 2009; WILCOX, 2012).

O Protocolo de Quioto prevê às nações industrializadas a redução de diversos gases de efeito estufa, estabelecendo três mecanismos de flexibilização a serem utilizados para cumprimento dos compromissos da convenção: implementação conjunta, comércio de emissões e mecanismo de desenvolvimento limpo (DANTAS, 2009).

A UNFCCC busca a estabilização das concentrações dos gases de efeito estufa na atmosfera a um nível que impede a interferência de ações antropogênicas no sistema climático. Opções para reduzir as emissões foram levantadas, tais como: redução e substituição do uso de combustíveis fósseis, desenvolvimento de tecnologias para emissão de carbono zero e a captura e armazenamento de dióxido de carbono (CCS) (IEA, 2016).

Em dezembro de 2015 aconteceu a COP21 – 21ª Conferência das Partes da Convenção – Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas – em Paris, reunindo 196 nações. Entre os acordos de clima global adotados, um foi de a longo prazo limitar o aquecimento global abaixo de 2 °C conforme os níveis pré-industriais e prosseguir os esforços para limitar o aumento da temperatura para 1,5 °C. Sendo assim, torna-se necessário que todos os países apliquem medidas de mitigação das emissões (IEA, 2017).

Após a aprovação do Acordo de Paris, o Brasil assumiu o compromisso de adotar medidas de redução de emissões de gases de efeito estufa por meio de uma Contribuição Nacionalmente Determinada (NDC) que passou a vigorar no plano internacional em novembro de 2016. A NDC brasileira possui por meta e compromisso a redução das emissões em 37% em 2025 e 43% em 2030, tendo por referência o ano de 2005, sendo o equivalente a 1300 e 1200 MtCO<sub>2</sub> em 2025 e 2030, respectivamente (SIRENE, 2017).

Dentre as opções existentes e estudadas, a captura e o armazenamento de dióxido de carbono – (CCS, do inglês *CarbonCapture and Storage*) – também conhecida como sequestro de CO<sub>2</sub>, envolve a captura do dióxido de carbono gerado por processos de combustão de fósseis ou liberado por processos industriais e armazenado longe da atmosfera por um longo período de tempo. O modelo de captura e sequestro de CO<sub>2</sub> é um dos candidatos prioritários de políticas tecnológicas para proteger o ser humano dos riscos associados com os elevados impactos ambientais ocasionados pela mudança climática; mesmo que a difusão das tecnologias de CCS requiera décadas (DANTAS, 2009).

### **3.2. PROCESSOS DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub>**

O processo de captura de CO<sub>2</sub> está em desenvolvimento e a potencial contribuição desta tecnologia no setor industrial será influenciada por fatores como o seu custo, meios de transporte do gás capturado e o tempo que o CO<sub>2</sub> ficará armazenado, caso necessário. Ocorre tradicionalmente via processo de absorção, mas não está claro se esse processo será o utilizado para atacar grandes escalas de emissão de CO<sub>2</sub> (IPCC, 2001; WILCOX, 2012). A captura de dióxido de carbono pode ser realizada com o uso de várias tecnologias, e de forma direta ou indireta. A maneira indireta é feita, por exemplo, estimulando reflorestamentos, que apesar do baixo custo é uma opção de longo prazo e resultado reduzido quando comparado às formas de captura diretas. Já a forma direta de sequestro é ainda considerada de elevado custo, porém possui maior eficiência a curto prazo, onde o CO<sub>2</sub> é separado dos demais componentes, capturado, transportado e armazenado. A separação de CO<sub>2</sub> é a primeira e principal etapa do CCS. Diante disso, muitas pesquisas têm sido realizadas com a finalidade de melhorar as tecnologias já conhecidas ou desenvolver novas tecnologias de separação e captura (WILCOX, 2012).

Sobre a tecnologia de captura de CO<sub>2</sub> e sua correta aplicação, alguns fatores são determinantes, como: natureza de onde estará sendo aplicada essa tecnologia (planta de energia a partir de carvão, um automóvel, ar, etc); sua concentração na mistura; a natureza química de onde será retirado (vapor de água, espécies ácidas); e a natureza física (pressão e temperatura). Referente a concentração, o trabalho requerido para a separação diminui conforme a concentração de CO<sub>2</sub> aumenta. Um exemplo, é a diferença na captura de CO<sub>2</sub> na saída de plantas de energia

e na captura quando o CO<sub>2</sub> já está no meio ambiente. A concentração gira em torno de 12 % molar na saída da planta e 0,039 % molar quando já diluído na atmosfera, implicando em uma taxa de transferência menor e a escala de tempo maior para a captura do CO<sub>2</sub> no segundo caso (WILCOX, 2012).

De acordo com Wilcox (2012), para a tecnologia de separação é importante considerar o ambiente químico onde a captura do CO<sub>2</sub> será feita, visto que outras espécies, como SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e H<sub>2</sub>O podem competir com o CO<sub>2</sub> por ligações ou por espaço no material usado para a separação. Corroborando com esta afirmação, Hedin *et al.* (2012) citam em seu trabalho que gases de combustão possuem diversos tipos de impurezas que se apresentam em quantidades variadas e que podem afetar a separação do CO<sub>2</sub> e, por este motivo, compreender como estas impurezas atuam é de extrema importância para um projeto. Além disso, Wilcox (2012) também ressalta que no processo de separação ocorre uma transferência de massa que está relacionada com as propriedades do material. Esta está no centro do processo, pois é ela quem otimiza a captura seletiva.

Além disso, fatores físicos como pressão e temperatura também devem ser considerados. Se o processo ocorre sob alta temperatura ou pressão, algumas formas de captura podem ser favorecidas, como por exemplo, em uma reação catalítica ou um processo de separação por membrana. Entretanto, outras formas de captura são melhoradas com a diminuição da temperatura, como no caso dos processos de adsorção e absorção. Após capturado, o CO<sub>2</sub> pode ser armazenado por certo tempo, ou usado industrialmente. Suas principais aplicações incluem a recuperação melhorada de óleo (EOR - do inglês *Enhanced Oil Recovery*) e utilização em comidas industrializadas, como gaseificação em bebidas, por exemplo (WILCOX, 2012).

A estocagem do CO<sub>2</sub> é uma alternativa em médio prazo e pode incluir possibilidades como deposição em estruturas geológicas naturais, tais como: aquíferos salinos profundos, campos de petróleo ou gás empobrecidos e até mesmo leitos de carvão não exploráveis. Os aquíferos salinos são os que apresentam maior potencial, chegando a uma estimativa de capacidade de 1000 a 10000 bilhões de toneladas de CO<sub>2</sub> (WILCOX, 2012; IPCC, 2005).

De acordo com dados do IEA 2016, o número de projetos de CCS em larga escala cresceu de 3 para 15 desde 1996, quando começaram a ser implantados. Juntos, esses projetos são capazes de capturar valores acima de 28 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> por ano. Além disso, fornecem a experiência prática crítica necessária para



reduzir as despesas de tecnologia, aperfeiçoar as estruturas políticas, regulamentares e também abrir caminho para a implantação generalizada de CCS em aplicações industriais. Desde o início, a utilização em EOR apoiou o desenvolvimento de CCS nos Estados Unidos, sendo que 11 dos 15 projetos de CCS atualmente existentes possuem o CO<sub>2</sub> capturado aplicado a essa finalidade.

As plantas com maiores capacidades estão situadas nos Estados Unidos. Com maiores potenciais de captura pode-se destacar os projetos “Century Plant” e “Shute Creek Gas Processing Facility” possuindo capacidades de captura de CO<sub>2</sub> de 8,4 e 7 milhões de toneladas por ano, respectivamente (IEA, 2016).

No Brasil, tem-se em operação o projeto “Petrobras Lula Oil Field CCS Project” que teve início em 2013 e possui capacidade de captura de 0,7 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> por ano, a partir de processos de gás natural, que também é destinado ao processo EOR (IEA, 2016).

Existem três abordagens principais para captura de CO<sub>2</sub> em aplicações industriais. O sistema pós combustão - *post-combustion systems* – que separa o CO<sub>2</sub> dos gases de combustão produzidos pela queima de combustível em presença de ar. O sistema oxicomustão - *oxy-fuel combustion* – que utiliza oxigênio no lugar do ar para realizar a combustão, produzindo um gás de saída rico em CO<sub>2</sub>. E a separação pré-combustão - *pre-combustion systems* – que processa o combustível primário abaixo do ar estequiométrico para produzir um “gás de síntese” que é usado como combustível e que após sua queima produzirá menos CO<sub>2</sub> para uma maior geração de energia (IPCC, 2005).

Entretanto, mesmo que o assunto venha sendo discutido por algumas décadas, as tecnologias de captura de carbono ainda são relativamente novas para a implementação no setor de energia. Até 2010 nenhum sistema de captura de CO<sub>2</sub> em escala completa foi usado em usinas de energia de carvão, por exemplo (BACKUS, 2010).

### **3.2.1. PENALIDADE DE ENERGIA DOS SISTEMAS DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub>**

A penalidade energética dos sistemas atuais de captura de CO<sub>2</sub> é de dez a cem vezes maior do que a de outros sistemas de controle ambiental empregados nas usinas modernas de geração de energia elétrica. Essa penalidade de energia reduz a eficiência líquida da planta e aumenta significativamente o custo para a captura de CO<sub>2</sub> (RUBIN *et al.*, 2012).

Na Tabela 1 são apresentadas as três abordagens de captura de CO<sub>2</sub> já citadas e que serão discutidas posteriormente, com seus respectivos valores de penalidade energética. A energia adicionada para compensar a quantidade que será utilizada para a captura de CO<sub>2</sub> em uma planta subcrítica (de baixa eficiência) de carvão pulverizado é a maior. Nota-se que esta exige mais que o dobro de energia extra para a captura quando comparada a uma planta IGCC nova, com valores de 43 kWh e 21 kWh, respectivamente. Na última coluna da mesma tabela pode-se visualizar a redução correspondente a uma planta de energia com sistema CCS, para uma entrada de energia fixa (RUBIN *et al.*, 2012). Esta redução na eficiência significa que mais combustível será necessário para gerar a mesma quantidade de energia relativa a uma planta similar sem captura de CO<sub>2</sub>. Para uma planta de combustão de carvão, isso significa que mais resíduos sólidos e mais produtos químicos, como amônia e calcário, são necessários para controlar as emissões de NO<sub>x</sub> e SO<sub>2</sub>, além de um aumento significativo no uso de água, sendo esta necessária para resfriar a amina nos sistemas de captura por absorção (RUBIN *et al.*, 2012).

Em geral, quanto maior a eficiência da usina, menor é a penalidade energética e os impactos associados, e maior é a eficiência na captura de CO<sub>2</sub>. Desta forma, inovações que aumentam a eficiência da geração de energia também podem reduzir os impactos e o custo da captura de carbono.

Tabela 1 – Valores representativos para penalidade energética em diferentes sistemas com CCS implantado.

Planta de Energia	Sistema de captura	Eficiência Líquida sem CCS	Eficiência Líquida com CCS	Energia kWh adicionada	Redução (%) em kWh saída
Planta subcrítica já existente de carvão pulverizado	Pós-combustão	33	23	43%	30%
Planta subcrítica nova de carvão pulverizado	Pós-combustão	40	31	29%	23%
Planta subcrítica nova de carvão pulverizado	Oxicombustão	40	32	25%	20%
IGCC nova (carvão betuminoso)	Pré-combustão	40	33	21%	18%
Planta de gás natural nova com ciclo combinado	Pós-combustão	50	43	16%	14%

Fonte: Adaptado de Rubin *et al.*, 2012.

A penalidade energética para diferentes etapas/processos que podem estar envolvidas na captura de CO<sub>2</sub> está representada na Tabela 2. Os requisitos de energia térmica são claramente as maiores fontes de perdas líquidas de energia e, portanto, área prioritária de pesquisa (RUBIN *et al.*, 2012).

Tabela 2 - Penalidade energética para etapas/processos da captura de CO<sub>2</sub>.

Etapa/Processo	(%) Penalidade energética
Regeneração do solvente	Pós-combustão
Transformação água/gás no reator <i>shift</i>	Pré-combustão
Produção de oxigênio	Oxicombustão
Compressão do CO <sub>2</sub>	30
Bombas e ventiladores	10

Fonte: Rubin *et al.*, 2012

### 3.2.2. PROCESSOS PRÉ-COMBUSTÃO

No sistema pré-combustão, a oxidação do carvão é mantida em seu valor mínimo, com a quantidade de calor fornecida apenas para suprir o calor mínimo requerido para dar início as reações de gaseificação. Esse calor é controlado através do monitoramento do ar, ou mais frequentemente, do oxigênio inserido no gaseificador (WILCOX, 2012).

Um processo de captura pré-combustão normalmente compreende primeiro a formação de um combustível primário, composto principalmente de hidrogênio e monóxido de carbono, e que é conhecido como gás de síntese. Para uma planta a carvão, isso é obtido através da reação de carvão com vapor e oxigênio em alta temperatura e pressão, um processo chamado oxidação parcial, ou gaseificação (IPCC, 2005; RUBIN *et al.*, 2012).

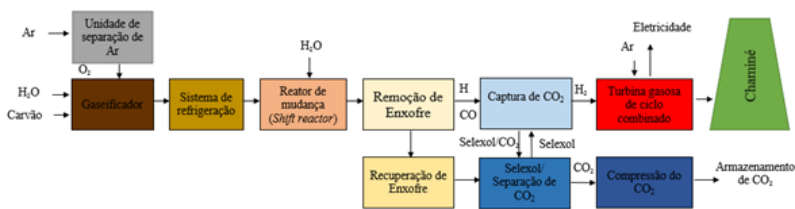
Depois disso, em um reator de mudança de dois estágios, reator de *shift*, o CO é convertido a CO<sub>2</sub> através da adição de água, resultando em uma mistura composta de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, conforme Equação 1, descrita abaixo (RUBIN *et al.*, 2012; WILCOX, 2012):



Após esta etapa, impurezas como os compostos de enxofre podem ser removidas. O gás hidrogênio pode então ser usado como fonte de energia e sua queima não emite componentes gasosos poluentes. Já o  $\text{CO}_2$ , que estará com elevada concentração, entre a faixa de 15 e 60% em base seca, pode ser facilmente absorvido usando solventes físicos como o Selexol. Este, absorve o  $\text{CO}_2$  efetivamente sob altas pressões e provou ser mais eficaz do que a MEA (monoetanolamina) e outros solventes para trabalhar com a alta pressão existente após o processo de gaseificação (BACKUS, 2010; IPCC, 2005; BOAVIDA, 2013).

O Sistema Integrado de Gaseificação em Ciclo Combinado (IGCC, do inglês *Integrated Gaseification Combined Cycle System*) é o conceito de novas usinas termelétricas que queimam o carvão de maneira limpa e eficiente. Num sistema IGCC, o gás sintetizado deixa o gaseificador livre de partículas,  $\text{H}_2\text{S}$  e outros contaminantes. O processo elimina mais de 99% do enxofre e a cinza é retirada no fundo do gaseificador. O gás é queimado numa turbina a gás conectada a um gerador elétrico. O gás de combustão que sai da turbina, ainda a alta temperatura, é usado em um gerador de vapor ligado a um turbo gerador convencional, conforme descrito na Figura 2. Embora os passos necessários para a conversão do combustível em uma planta IGCC sejam mais elaborados e dispendiosos que os de uma planta de combustão de carvão tradicional, a separação do  $\text{CO}_2$  é muito mais fácil e barata devido à alta pressão de operação e da alta concentração de  $\text{CO}_2$  obtida (RUBIN *et al.*, 2012).

Figura 1 - Esquema simplificado de uma planta de energia de carvão em ciclo combinado de gaseificação integrada (IGCC) com captura de  $\text{CO}_2$  pré-combustão usando vapor de água no reator de shift e Selexol para a captura de  $\text{CO}_2$ .



Fonte: Adaptado de Rubin *et al.*, (2012).

A limitação do processo de gaseificação está implicada na necessidade de uma unidade de separação de ar (ASU - do inglês Air

Separation Unit), para a geração de  $O_2$  de alta pureza para a alimentação da planta (WILCOX, 2012).

Um campo de aplicação da tecnologia de pré-combustão é a redução do percentual de carbono em combustíveis onde a relação H:C seja baixa. É exemplo disso a gaseificação do carvão com a obtenção do chamado carvão limpo. Com base nos processos de gaseificação, várias metodologias estão sob desenvolvimento para tornar o carvão um combustível menos poluente e mais eficiente, com o intuito de que estas sejam aplicadas em unidades industriais, centrais termoeletricas ou outras instalações (BOAVIDA, 2013).

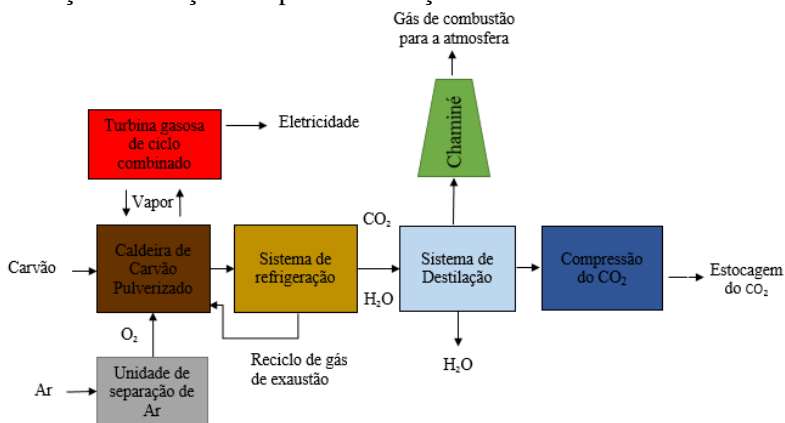
### 3.2.3. PROCESSOS OXICOMBUSTÃO

Atualmente, alguns processos avançados de combustão buscam diminuir o trabalho envolvido para a separação do  $CO_2$ , criando correntes de saída mais concentradas. Para isso, o oxigênio é separado do ar, que é composto majoritariamente por nitrogênio, e alimentado puro ao sistema, caracterizando um processo de oxicombustão (WILCOX, 2012).

A combustão de hidrocarbonetos ou combustíveis carbonados (incluindo a biomassa) por esse meio resulta em um gás de exaustão composto majoritariamente de vapor de água e  $CO_2$ , podendo ainda conter parte do oxigênio em excesso, requerido para a combustão, e pequenas quantidades de impurezas, como óxido de enxofre ( $SO_x$ ) e óxido de nitrogênio ( $NO_x$ ) (DANTAS, 2009; RUBIN *et al.*, 2012).

Teoricamente, a concentração de  $CO_2$  pode atingir cerca de 80% dependendo da composição do carvão. Entretanto, o calor da combustão com oxigênio puro é muito alto quando comparado a plantas típicas de energia que utilizam ar. Diante disso, parte dos gases inertes obtidos com a queima (aproximadamente 70%) voltam por uma corrente de reciclo a fim de moderar a temperatura, papel este que normalmente é feito pelo  $CO_2$  (BACKUS, 2010; RUBIN *et al.*, 2012). O gás de combustão é resfriado com a finalidade de condensar o excesso de  $O_2$  e  $H_2O$  para sua separação, criando assim um produto extremamente concentrado em  $CO_2$ , que pode conter entre 80 e 98% do mesmo. Essa quantidade dependerá do combustível utilizado e de peculiaridades do processo. A corrente concentrada de  $CO_2$  pode ser comprimida, seca e purificada para eventuais utilidades. Este processo requer muito menos energia que processos intensivos de absorção de  $CO_2$  como MEA e Selexol (BACKUS, 2010; IPCC, 2005).

O esquema simplificado de uma usina de energia a carvão que utiliza tecnologia de oxidação está exemplificado na Figura 2. Figura 2 - Esquema simplificado de uma planta de energia de carvão usando tecnologia de oxidação, demonstrando as etapas de destilação e remoção dos poluentes traços.



Fonte: Adaptado de Rubin *et al.*, (2012).

Um ponto atrativo deste processo é o seu menor custo em relação a um sistema de captura de CO<sub>2</sub> pós combustão. Entretanto, seu maior desafio para a produção em escala industrial, assim como para plantas IGCC, é a unidade de separação de ar, que tem por finalidade gerar uma corrente de O<sub>2</sub> com pureza entre 95 e 99%, sendo necessária uma unidade ASU muito grande para suprir uma usina com tecnologia de oxidação. Atualmente, as ASU atingiram tamanhos capazes de produzir 4200 toneladas por dia de O<sub>2</sub>, isso é adequado para as necessidades de uma usina IGCC de 500 MW, mas para uma planta de oxidação de 500 MW, seriam necessárias 10300 toneladas de O<sub>2</sub> por dia (BACKUS, 2010).

Outro fator negativo que deve ser estudado é que, apesar de sistemas oxidação poderem teoricamente capturar todo o CO<sub>2</sub> produzido, a necessidade de tratamentos adicionais para remover as impurezas pode diminuir a eficiência da captura em 90% na maioria dos designs estudados em laboratórios e plantas piloto (BACKUS, 2010).

### 3.2.4. PROCESSOS PÓS-COMBUSTÃO

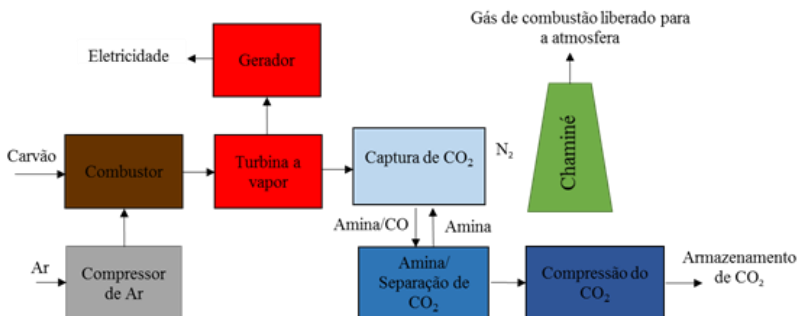
O processo de queima do combustível com ar em uma câmara de combustão tem sido por séculos o mais econômico para a extração de energia contida no combustível. Esse sistema de combustão é o grande responsável pela atual emissão de  $\text{CO}_2$  e é utilizado em usinas de energia, fornos de cimento, fornos em indústrias e produção de ferro e aço. Desta forma, o processo de captura de  $\text{CO}_2$  pós-combustão se torna estrategicamente importante quando confrontado com a realidade atual (IPCC, 2005). De acordo com Boavida (2013), dentre as várias possibilidades de captura de  $\text{CO}_2$  a pós-combustão se apresenta como o processo mais simples e de mais fácil aplicação.

Este tipo de processo de captura desvia o gás de exaustão de processos tradicionais de combustão, que normalmente é lançado diretamente na atmosfera, para um novo processo que irá separar grande parte do  $\text{CO}_2$  contido na corrente gasosa (DANTAS, 2009). O conteúdo de  $\text{CO}_2$  no gás de combustão varia de acordo com o combustível utilizado, cerca de 3% para gás natural em um ciclo combinado e de 15% para uma planta de combustão de carvão. Como o carvão é queimado com ar, esse valor se justifica devido ao fato de o ar ser composto por aproximadamente 79% de nitrogênio, que é inerte no processo de combustão. Os demais componentes são a água, com cerca de 7 a 10 % em volume, oxigênio em excesso do processo de combustão (5 a 8 %),  $\text{SO}_x$  e  $\text{NO}_x$ , com concentrações que variam conforme o combustível, mas ficam entre 1000-3000 e 200-500 ppm, respectivamente (IPCC, 2005; BACKUS, 2010).

Sistemas de captura pós-combustão podem ser aplicados, a princípio, em gases de exaustão gerados a partir da queima de qualquer tipo de combustível, Figura 2. Quando queimados com o oxigênio do ar, os combustíveis fósseis produzem uma mistura gasosa formada basicamente de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . O  $\text{CO}_2$  pode ser separado e comprimido, e o restante do gás pode ser liberado para a atmosfera (DANTAS, 2009).



Figura 3 - Esquema simplificado de um sistema de captura pós-combustão aplicado em uma planta de energia utilizando carvão mineral. O solvente utilizado para a captura do CO<sub>2</sub> é uma amina.



Fonte: Adaptado de Rubin *et al.*, (2012).

As impurezas no combustível devem ser consideradas para o projeto e custo da planta de captura. Gases de exaustão provenientes da combustão de carvão conterão também poluentes do ar como SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, HCl, HF, particulados e outros traços de contaminantes orgânicos e inorgânicos (DANTAS, 2009).

Uma vantagem da captura por solventes pós-combustão está no fato de as termoeletricas necessitarem apenas de alterações de baixo impacto no seu processo, sendo que a caldeira e o ciclo de vapor podem se manter inalterados. Outra vantagem é o fato de que a captura de CO<sub>2</sub> por solventes pode ser utilizada a uma escala comercial (BOAVIDA, 2013).

Existem várias tecnologias disponíveis que podem ser aplicadas para o processo de captura de CO<sub>2</sub> em gases de exaustão, sendo que atualmente são identificadas como sendo as seguintes: absorção, separação por membranas e adsorção. Além disso fixação de carbono e destilação a baixa temperatura também são utilizadas, porém não serão abordadas neste trabalho (IPCC, 2005).

### 3.2.4.1. Captura por absorção pós-combustão

A absorção é definida como a transferência química ou física da concentração de um átomo ou molécula de uma fase gasosa para uma fase líquida. Esta é a técnica que oferece maiores possibilidades de aplicação a curto e médio prazo e que tem o maior sucesso em tratamento de fluxos gasosos com baixa concentração de CO<sub>2</sub> e quando se deseja um fluxo de elevada pureza (BOAVIDA, 2013).

O processo de absorção pós-combustão faz uso da natureza reversível das reações químicas de alguns solventes alcalinos aquosos como, por exemplo, solventes de amina usados para tratamento de gases ácidos. O solvente padrão utilizado para a absorção química de CO<sub>2</sub> é uma solução de 30 % de monoetanolamina (MEA). Em solução aquosa, o MEA atua como uma base fraca, capaz de neutralizar a molécula ácida de CO<sub>2</sub> e é tipicamente capaz de capturar de 85 a 90 % do mesmo (IPCC, 2005; BACKUS, 2010; RUBIN *et al.*, 2012).

O processo de absorção com MEA ocorre após o resfriamento do gás de combustão a temperaturas entre 40 e 60 °C. O gás de combustão é levado para uma torre para o contato com o material de absorção, para que ocorra sua ligação química e sua consequente remoção do gás (IPCC, 2005; RUBIN *et al.*, 2012).

O solvente rico em CO<sub>2</sub> é bombeado para o topo da torre de regeneração, que será realizada via transferência de calor. A regeneração ocorre em elevadas temperaturas, em torno de 100 °C a 140 °C e em pressões não muito superiores a pressão atmosférica. Para isso, calor é fornecido, levando a uma penalidade de energia. O vapor volta para o topo da torre de regeneração, enquanto que o gás rico em CO<sub>2</sub> é retirado. O solvente é recuperado em um trocador de calor e levado de volta para o processo (IPCC, 2005; BACKUS, 2010).

O MEA é um bom solvente para absorção de CO<sub>2</sub> por vários motivos, incluindo seu alto pH, elevada capacidade de absorção de CO<sub>2</sub> e sua disponibilidade. No entanto, apresenta vários problemas para aplicação em larga escala, principalmente pela perda de solvente por evaporação e corrosão (BACKUS, 2010).

Por conta disso, estão sendo desenvolvidas pesquisas a fim de encontrar outros solventes viáveis para a absorção de CO<sub>2</sub>, incluindo soluções de sais de aminoácidos, que são quimicamente semelhantes à MEA (BACKUS, 2010).

De acordo com dados do IPCC (2005) os principais parâmetros que determinam o desempenho técnico e econômico dos sistemas de absorção são:

- Vazão de gases de combustão e de solventes: Determinam o tamanho do absorvedor e consequentemente possuem considerável contribuição no custo total. Para um dado solvente a taxa de fluxo será definida pelos parâmetros seguintes e também pela concentração de CO<sub>2</sub> na solução.
- Conteúdo de CO<sub>2</sub> nos gases de combustão: Já que os gases de combustão estão geralmente em pressão atmosférica, a pressão

parcial do CO<sub>2</sub> será tão baixa quanto 3 – 15 KPa, e sob essa baixa pressão, aminas aquosas são os solventes de absorção mais indicados.

- Remoção do CO<sub>2</sub>: Na prática, a remoção do CO<sub>2</sub> se apresenta em torno de 80% e 90%. A escolha da forma com que esse solvente será recuperado é uma relação de perda e ganho que precisa ser avaliada, pois uma alta recuperação levará a uma coluna de absorção mais alta e, portanto, um aumento nos custos.
- Energia requerida: O consumo de energia do processo é a soma da energia térmica necessária para regeneração do solvente e a energia elétrica requerida para operar as bombas de líquidos e ventiladores. Além disso, também é necessária energia para comprimir o CO<sub>2</sub> recuperado para o transporte e armazenamento.
- Requisitos de resfriamento: São necessários para resfriar o fluxo gasoso e a temperatura do solvente até temperaturas que favoreçam uma absorção eficiente de CO<sub>2</sub>.

A pureza e a pressão do CO<sub>2</sub>, tipicamente recuperado de processos de absorção química em aminas, são em torno de 99,9% e 50 KPa, respectivamente.

O processo de absorção pós-combustão possui elevado requisito de energia, resultando em uma penalidade na eficiência energética dos ciclos. Isso acontece principalmente devido ao calor necessário para a regeneração do solvente e, em menor parcela, devido a necessidade de bombeamento de líquidos, ventilação de gases de combustão e, finalmente, a compressão do produto de CO<sub>2</sub> (IPCC, 2005).

O calor de regeneração pode ser fornecido por caldeiras auxiliares em casos de adaptação, porém a maioria dos estudos concentra-se no processo de regeneração integrado à planta de energia. (IPCC, 2005).

Valores necessários de calor para as principais tecnologias de absorção estão entre 2,7 a 3,3 GJ/tCO<sub>2</sub>. Para requisitos de eletricidade, os valores típicos estão entre 0,06 e 0,11 GJ/tCO<sub>2</sub> para captura pós-combustão em plantas de energia de carvão e entre 0,21 e 0,33 GJ/tCO<sub>2</sub> para captura pós-combustão em plantas de gás natural. A compressão do CO<sub>2</sub> para 110 bar irá requerer cerca de 0,4 GJ/tCO<sub>2</sub> (IPCC, 2005).

Além disso, a integração do processo de absorção na saída de plantas energéticas requer modificações da pressão inferior do ciclo de vapor, uma vez que uma fração considerável de vapor será extraída da

planta de vapor e não estará disponível para produzir energia (IPCC, 2005).

Em usinas de energia com base em ciclos de vapor, mais de 50% da energia térmica do ciclo é descartada no condensador de vapor. Se o vapor desse sistema de ciclo e o sistema de recuperação de CO<sub>2</sub> puderem ser integrados, parte do calor desperdiçado disposto pelo condensador, pode ser utilizado para regeneração do solvente químico (IPCC, 2005).

Para a absorção física, o CO<sub>2</sub> é tipicamente absorvido em um solvente de acordo com a Lei de Henry; isto significa uma dependência com a pressão e temperatura. A vantagem deste método é que requer uma baixa quantidade de energia, mas o CO<sub>2</sub> deve estar sob alta pressão parcial. Portanto, esta metodologia é adequada para recuperação de CO<sub>2</sub> a partir de Sistema Integrado de Gaseificação e Ciclo Combinado (IGCC). Os solventes tipicamente utilizados são: *Selexol* (dimetiléter de polietileno glicol - DMPEG), *Rectisol* (metanol frio) e *Purisol* (n-metil-2-pirolidona – NMP) (DANTAS, 2009).

#### **3.2.4.2. Processos de captura pós-combustão por adsorção**

No processo de adsorção pós-combustão uma mistura gasosa entra em contato com pequenas partículas porosas que podem seletivamente adsorver o CO<sub>2</sub> para a remoção efetiva da mistura gasosa, possuindo alta capacidade de separação de misturas diluídas. Tecnologias de adsorção podem ser desenvolvidas para a captura do CO<sub>2</sub> com foco na adsorção seletiva de CO<sub>2</sub> dentro de misturas gasosas contendo N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, entre outros (WILCOX, 2012).

Todo material microporoso, em princípio, pode ser usado como adsorvente para purificação de um gás e separação de seus componentes. Suas características físicas são normalmente mais importantes que suas características químicas. Essas propriedades físicas incluem o volume de poros, distribuição do tamanho de poros e área superficial. Além disso, para a prática é importante a densidade do leito, força de amarração e resistência à erosão (YANG, 1997).

O processo é composto por duas etapas: adsorção e dessorção. A possibilidade técnica deste processo é dedicada à etapa de adsorção e a etapa de dessorção controla a viabilidade econômica. Uma forte afinidade do adsorvente com o adsorbato é desejada para a separação eficiente do componente encontrado na mistura com os demais compostos. Entretanto, quanto maior a afinidade, mais difícil é para dessorver o componente separado e maior é o consumo de energia

requerido na etapa de dessorção, o que pode vir a dificultar o reuso do adsorvente em outros ciclos (DANTAS, 2009).

No que diz respeito à captura do CO<sub>2</sub>, a adsorção e a dessorção possuem a mesma importância e, além disso, o material designado para isso precisará de um forte potencial de regeneração devido ao alto volume necessário para uma mitigação significativa de CO<sub>2</sub> (WILCOX, 2012).

Na adsorção ocorre uma diminuição da energia livre superficial do sistema sendo, portanto, um processo espontâneo, isto é, a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) é menor que zero. Entretanto, há uma diminuição do número de graus de liberdade do sistema, pois as moléculas do adsorbato só podem se deslocar sobre a superfície do adsorvente, isto é, a variação da entropia ( $\Delta S$ ) é menor do que zero. A Equação 2 mostra a relação matemática entre as duas grandezas.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

A variação de entalpia ( $\Delta H$ ) será negativa, mostrando que a adsorção é um processo exotérmico. Sendo assim, a quantidade adsorvida aumenta com a diminuição da temperatura (HEDIN *et al.*, 2012; DANTAS, 2009).

A maior vantagem deste tipo de processo com relação à adsorção é a simples e eficiente operação energética e a facilidade de regeneração, que pode ser atingida com mudanças de pressão e/ou temperatura (DANTAS, 2009).

### 3.3. FUNDAMENTOS DE ADSORÇÃO

Em processos de adsorção, moléculas podem ser aprisionadas por forças intermoleculares fracas, caracterizando-se uma adsorção física, ou através de ligações fortes (ligações químicas primárias), sendo assim chamada de adsorção química. Geralmente a adsorção física ocorre quando o calor de adsorção é inferior a 15 kcal/mol e a adsorção química ocorre quando o calor de adsorção é superior a esse valor. Porém para essa regra têm-se exceções, como em algumas zeólitas em que o calor de adsorção física foi relatado como sendo superior a 50 kcal/mol. A medida de calor de adsorção representa a força de ligação entre as moléculas e a superfície (WILCOX, 2012; YANG, 1997). Segundo Wilcox (2012) a adsorção física é referente apenas às interações moleculares envolvendo dipolos permanentes e dipolos

induzidos e se caracterizada pelo baixo calor de adsorção. A mesma autora ainda ressalta que as moléculas não ocupam posições específicas na superfície do sólido, podendo ser rapidamente desorvidas, pois embora possua polarização não ocorre transferência de elétrons neste tipo de adsorção.

As forças envolvidas na adsorção física incluem as forças de van der Waals (atração e repulsão) e interações eletrostáticas (interações de Coulomb) compreendendo as interações de polarização, dipolo e quadrupolo. A contribuição das forças de van der Waals estão sempre presentes, enquanto as contribuições eletrostáticas são significativas apenas no caso de adsorventes, tais como as zeólitas que possuem uma estrutura iônica (DANTAS, 2009; YANG, 1997).

Para a adsorção química, Wilcox (2012) afirma que a mesma envolve a formação de ligações químicas entre as valências livres do sólido e do adsorbato e se caracterizada pelo alto calor de adsorção, com sítios específicos de adsorção com cobertura em monocamada, sendo usualmente irreversível. Além disso, Dantas (2009) ressalta que o calor de adsorção desse processo é na ordem de grandeza dos calores de reação, e que se trata de um processo lento devido a transferência de elétrons que ocorre durante a ligação química entre o material adsorvente.

Embora ambos os processos sejam possíveis para a captura de  $\text{CO}_2$ , a adsorção física será o mecanismo que ocorrerá preferencialmente em termos de estrutura de material, pois minimiza a energia necessária para a regeneração. Por se tratar de um processo exotérmico é importante conhecer a quantidade de calor cedida para a captura de  $\text{CO}_2$  para depois saber a quantidade de calor a ser adicionada para liberação do mesmo (WILCOX, 2012).

Além disso, para a adsorção física de gases de saída de plantas de combustão, o momento elétrico quadrupolar do  $\text{CO}_2$  domina sobre a superfície do adsorvente, isso porque a magnitude do momento quadrupolar do  $\text{CO}_2$  é aproximadamente três vezes mais que a do  $\text{N}_2$  (HEDIN *et al.*, 2012).

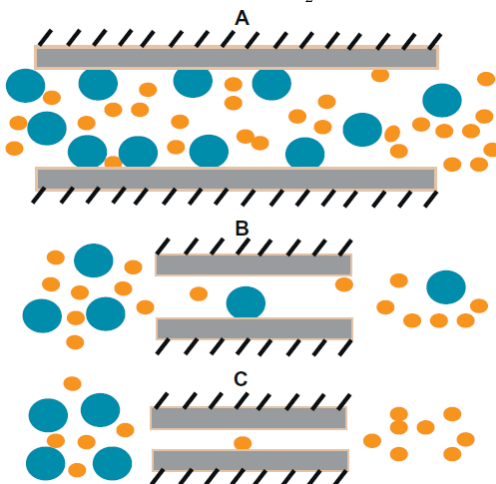
A transferência de massa associada à escala de tempo com um material adsorvente que alcança uma capacidade suficiente antes da regeneração baseia-se, em parte, em sua distribuição de tamanho de poros. Isto porque o tamanho dos poros influencia o tempo que o soluto levará para chegar à superfície do material adsorvente. Por exemplo, pode-se entrar mais facilmente em um adsorvente com grandes diâmetros de poros, mas uma estrutura com poros muito grandes pode comprometer a área superficial do material e a sua capacidade seletiva.

A estrutura de poros também pode influenciar no calor de regeneração, visto que o acesso do calor pode ser dificultado (WILCOX, 2012).

A separação por adsorção pode ser alcançada por três mecanismos: efeito estérico, cinético ou de equilíbrio. O efeito estérico é derivado das propriedades de peneiras moleculares das zeólitas, nesse caso apenas moléculas pequenas e de formato apropriado podem difundir no adsorvente, enquanto o restante é excluído. A separação por cinética é caracterizada pelas diferentes taxas de difusão das moléculas. E por último, os processos de separação de equilíbrio, que ocorrem na maioria dos processos de adsorção, operam através do equilíbrio de adsorção da mistura (YANG, 1997).

Isso é confirmado por Hedin *et al.* (2012), que cita como exemplo a separação do  $\text{CO}_2$  frente ao  $\text{N}_2$ , os quais possuem diâmetro de molécula 3,3 Å e 3,8 Å, respectivamente. Quando a abertura dos diâmetros de poro é muito maior que o tamanho das moléculas, a separação é determinada por diferença de equilíbrio. Quando possui um tamanho aproximado ao das moléculas, ocorre por diferença de difusão. E, por último, quando o diâmetro está entre o tamanho das moléculas, a separação ocorre de forma estérica. A Figura 4 exemplifica estas três formas de separação.

Figura 4 - Exemplos dos três mecanismos de separação. (A) Efeito de equilíbrio, (B) Efeito cinético, (C) Efeito estérico. Nessa imagem bolas azuis se referem ao  $\text{N}_2$  e bolas amarelas de referem ao  $\text{CO}_2$ .



Fonte: Hedin *et al.*, (2012).

### 3.3.1. TIPOS COMUNS DE ADSORVENTES PARA O CO<sub>2</sub>

De acordo com Wilcox (2012), para baixas temperaturas, entre os adsorventes investigados para a captura de CO<sub>2</sub> são inclusos: carvão ativado, resinas de troca iônica, gel de sílica, alumina ativada e materiais nanoporosos à base de sílica e carbono, além das zeólitas. Para altas temperaturas os adsorventes investigados incluem: óxidos metálicos, os quais podem suportar temperaturas de até 1000 °C, hidrotalcitos, que naturalmente ocorrem em argilas naturais e podem suportar temperaturas de até 400 °C e zirconato de lítio que pode suportar temperaturas de até 750 °C com capacidades aumentadas através da adição de carbonato de potássio.

- Carvão Ativado

Segundo Schneider (2008) os carbonos ativados tratam-se de um material de elevada área superficial e número de poros, que possuem estrutura de poros determinada de acordo com a maneira de ativação do carbono. Esta ativação envolve um tratamento térmico (carbonatação), na presença de agentes químicos ou por uma gaseificação controlada. De acordo com comentários de Yang (1997) este material pode ser obtido a partir de quase todos os materiais com alto teor de carbono, como: carvões minerais, resíduos de petróleo, madeiras, frutas, casca de coco, algas, ossos de animais e outros.

A distribuição do tamanho de poros pode ser influenciada pelo tipo de carbono ativado, baseadas na estrutura e na morfologia do material de origem. A morfologia destes materiais é baseada sobre componentes grafíticos microcristalinos empilhados de forma aleatória que permitem a formação de microporos (WILCOX, 2012).

No caso de carvão ativado a base de poli (cloreto de vinilideno), a adsorção de água em baixas pressões é significativamente reduzida depois da remoção de grupos funcionais de oxigênio da superfície através de degaseificação a 1000 °C. Depois desse processo, a adsorção de água ocorre apenas em pressões altas o suficiente para induzir a condensação capilar em mesoporos. O tratamento de carbono ativado por exposição de H<sub>2</sub> é também um método utilizado para aumentar a sua hidrofobicidade. Porém, é importante destacar que esses tipos de tratamentos podem diminuir a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub>, dependendo do mecanismo de atração CO<sub>2</sub>-superfície e subsequente adsorção, ou seja, se o mecanismo de interação é através do átomo de carbono ácido ou átomo de oxigênio básico (WILCOX, 2012).



As superfícies do poro dentro do carvão ativado são basicamente não polares, e por este motivo estas superfícies tendem a ser hidrofóbicas e organolépticas. Entender a extensão da adsorção de água no adsorvente é crucial para o design e a otimização do mesmo com relação a seletividade do CO<sub>2</sub> sobre a água, já que esta pode competir com o CO<sub>2</sub>, sendo este um fato que ocorre na maioria dos fluxos gasosos onde o CO<sub>2</sub> precisa ser removido (WILCOX, 2012).

- Peneiras moleculares de carbono (CMS, do inglês *Carbon Molecular Sieves*)

Esses materiais são sintetizados por controle de oxidação e subsequente tratamento térmico de carvões de altos ranks, a fim de obter materiais com distribuições estreitas de tamanho de poros, sendo assim denominados como peneiras moleculares. Podem ser sintetizados com diâmetros de microporos de 4 a 9 Å, sendo que o seu maior mercado é a separação de ar. Entretanto, devido a sua larga distribuição de poros, mostram-se de baixa seletividade para moléculas de mesmo diâmetro (WILCOX, 2012).

- Estruturas organometálicas

Estruturas organometálicas, muito conhecidas pela sigla MOFs do inglês *Metal Organic Frameworks*, são materiais porosos com estrutura formada por complexos metálicos ligados por materiais orgânicos (REZAKAZEMI *et al.*, 2014). Os vértices que contêm metal e os ligantes de base orgânica constituem o quadro dos MOFs. Esses adsorventes são materiais com design controlado e limitada distribuição de tamanho de poros. A escolha da adição de metal para a composição química e o comprimento do vínculo faz com que esses adsorventes sejam ajustáveis e, assim, potencialmente seletivos para a captura de CO<sub>2</sub> (WILCOX, 2012).

O mecanismo pelo qual os MOFs separam CO<sub>2</sub> de misturas gasosas é similar ao das zeólitas, por exemplo, a funcionalidade pode ser adicionada aos grupos de vinculação, incluindo grupos funcionais polares como o -NO<sub>2</sub> e o -CN, que podem interagir com o forte momento quadrupolar do CO<sub>2</sub>. Em particular, estes grupos funcionais mostram alta seletividade ao CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, comparando-se com outras moléculas, por possuírem maior momento dipolo permanente que outros grupos. Normalmente, para os MOFs a densidade fica em torno de 0,02 a 1 g/cm<sup>3</sup> e a área superficial entre 500 a 2000 m<sup>2</sup>/g (WILCOX, 2012).

- Adsorventes de fibra oca

Esses materiais são híbridos, que consistem de adsorventes fixados em uma matriz polimérica porosa de fibra oca. O tubo interno dentro da estrutura de fibra oca é composto de cloreto de polivinilideno impermeável que permite o transporte interno. Essa estrutura também permite o transporte de vapor para atingir rápido aquecimento durante a regeneração. Neste contexto, a principal motivação para o uso desses materiais está baseada na rápida ativação do adsorvente, com necessidade de baixa temperatura e baixa queda de pressão (WILCOX, 2012).

Além disso, a porosidade da matriz polimérica é similar à de membranas com gradiente de porosidade, que decresce da parede da membrana porosa externa à camada interna à base de polímero impermeável, o que favorece a absorção de gás nos poros da matriz polimérica (WILCOX, 2012).

- Zeólitas

Esses materiais são classificados como aluminossilicatos cristalinos porosos que possuem um arranjo periódico de óxidos tetraédricos de Si e Al e têm sido tradicionalmente usadas como peneiras moleculares para a separação de gases. A substituição de átomos de silício por átomos de alumínio dentro da estrutura de uma zeólita cria ânions de alumínio e esses sítios negativos são contrabalanceados por cátions de troca iônica, levando a uma estrutura polar que preferencialmente adsorve moléculas gasosas polares (dipolar, quadrupolar, etc) (WILCOX, 2012; YANG,1997).

A estrutura das zeólitas é geralmente interconectada por seis aberturas em cada cela, e estas podem adsorver ou repelir moléculas. O tamanho das aberturas pode ser controlado pela fixação de uma quantidade e um tipo específico de cátion, podendo ir de 3 a 10 Å. A adsorção pode ocorrer de forma seletiva por causa do tamanho da abertura (e, em menor grau, devido às propriedades da superfície nas celas), o que leva ao nome de peneira molecular (YANG,1997).

Os átomos internos das celas são os de oxigênio, portanto, o tamanho dessas celas irá depender do número de átomos de oxigênio nos anéis. Devido as suas propriedades, a zeólita X, bem como a A e a Y, pode ser aplicada para a finalidade de adsorção em separação dos gases (YANG,1997).

De acordo com Querol *et al.* (2002), para a captura de CO<sub>2</sub> através de zeólitas sintéticas o tipo X (13X) e o tipo A (5A, 4A) são as

zeólitas mais eficientes. E isso também se confirma com Hedin *et al.* (2012), que afirma que a zeólita 13X é a mais estudada para servir de adsorvente para a separação de CO<sub>2</sub> sobre o N<sub>2</sub>, atuando por adsorção física.

### 3.3.2. ADSORÇÃO DE ÁGUA

De acordo com Wilcox (2012), o efeito da água na adsorção de CO<sub>2</sub> requer atenção. Em alguns agentes de captura, a presença de água pode melhorar a adsorção do CO<sub>2</sub>, enquanto que em outros pode inibir, visto que pode competir com o CO<sub>2</sub> pelos sítios de adsorção, por exemplo. Se a água irá assistir na adsorção ou limitá-la, dependerá do mecanismo de adsorção, e se o CO<sub>2</sub> é vinculativo através de uma interação iônica. No geral, a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> em sistemas com cargas, como em zeólitas e MOFs, será limitada pela presença de água devido à competição direta nos sítios de adsorção.

A água possui um grande momento dipolo permanente e embora o CO<sub>2</sub> não tenha um dipolo permanente ele possui um forte momento quadrupolo. Já que o momento dipolo é mais forte que o momento quadrupolo, a água é adsorvida preferencialmente ao CO<sub>2</sub> (WILCOX, 2012).

O preenchimento de um poro com água depende da umidade relativa e pode influenciar a transferência de massa e subsequente adsorção de CO<sub>2</sub> nos materiais microporosos e mesoporosos. A umidade relativa é definida pela razão da pressão parcial da água sobre a pressão de vapor da água na temperatura dada e é, geralmente, expressa por porcentagens (WILCOX, 2012).

De acordo com Hedin *et al.* (2012) o potencial de uma zeólita 13X para a captura de CO<sub>2</sub> pode ser reduzido de 4 mmol/g (0,1 bar) quando está sem a presença de água, para 1,2 mmol/g quando o material adsorvente está simultaneamente carregado com 3,4 mmol/g de água.

Em peneiras moleculares polares a água é adsorvida fortemente e sua adsorção é quase irreversível. Geralmente, a quantidade de água adsorvida a uma dada pressão parcial diminui significativamente com o aumento da temperatura. Se tratando de microporos, isso nem sempre é verdade, pois as moléculas de água estão ligadas fortemente na superfície, por conta da força de potencial parede-parede exercida pelo poro. No caso de sistemas de poros levemente mais largos, os efeitos capilares dominarão permitindo que as moléculas de água localizadas longe das paredes evaporem-se à medida que a temperatura aumenta (WILCOX, 2012).

Em adsorventes com cargas, como MOFs e zeólitas, o  $\text{CO}_2$  irá interagir com sítios ativos por modo físico dependendo da força de Van der Waals e das interações eletrostáticas devido ao momento quadrupolo permanente. Se a água está presente, ela será adsorvida preferencialmente, devido aos cátions presentes no sistema que aumentam as interações eletrostáticas com a água. Adicionalmente, isso resultará em um aumento na concentração de hidroxilas, aumentando o potencial de formação de bicarbonatos (WILCOX, 2012).

### 3.3.3 CARACTERIZAÇÃO DO PORO

A caracterização do material adsorvente é um importante aspecto quando considerados o design e o desempenho de novos materiais aplicados para a captura de  $\text{CO}_2$ . Diferentes suposições e abordagens são usados para determinar a área superficial de materiais micro e mesoporosos. Caracterizações experimentais podem gerar informações, como superfície química, área superficial, porosidade, conectividade dos poros e distribuição de poros (WILCOX, 2012).

De acordo com Wilcox (2012), o preenchimento de um poro para a caracterização de materiais microporosos é difícil, pois requer pressões relativas na ordem de  $10^{-7}$  a  $10^{-5}$  para preencher poros com diâmetro de 0,5 a 1 nm e as taxas de difusão e equilíbrio de adsorção nesses poros podem ser muito baixas. Além disso, destaca que mesoporos enchem via condensação nos poros pela transição das fases gasosas e líquidas, enquanto que microporos refletem um processo de preenchimento contínuo devido aos campos potenciais nas paredes dos poros.

Conforme os comentários de Lima (2012), a IUPAC define os adsorventes em três tipos diferentes de poros, sendo eles: microporos (que possuem poros com tamanho médio menor que 2 nm); mesoporos (poros com tamanho médio entre 2 e 50 nm); e macroporos (poros com tamanho superior a 50 nm). Sendo que, para a captura de  $\text{CO}_2$ , materiais adsorventes micro porosos, como zeólitas e carbonos ativados, possuem maior destaque.

### 3.3.4 CICLOS DE ADSORÇÃO

Existem dois tipos de sistemas associados com a separação via adsorção em larga escala, adsorção em leito fixo e em leito móvel. No sistema de leito fixo, o adsorvente é regenerado de forma cíclica, em

bateladas. Já no leito móvel, o adsorvente e o adsorbato estão em escoamento contracorrente e em contínuo contato (WILCOX, 2012).

Na adsorção por leito fixo, o gás de alimentação é percolado através de um leito, enquanto que a regeneração do adsorvente é feita em um leito separado. O fluxo gasoso deve estar preferencialmente descendo, já que um fluxo ascendente pode resultar em fluidização e potencial perda de partículas finas. Além disso, o fluxo descendente pode melhorar a mistura axial (WILCOX, 2012).

O material passa para o segundo leito quando o sistema entra em saturação, ou seja, quando a concentração no adsorvente existente atinge a concentração de entrada do gás, ou após um tempo programado. No leito de regeneração, pode-se diminuir a pressão ou aumentar a temperatura como formas de regeneração (WILCOX, 2012).

O tamanho do leito pode ser determinado a partir do fluxo gasoso e do tempo de cada ciclo. Tradicionalmente, a área de seção transversal do leito é projetada para produzir uma velocidade superficial  $0,15 - 0,45$  m/s, resultando em uma queda de pressão. O uso de leitos mais longos pode proporcionar uma separação adicional, mas pode também prolongar significativamente o tempo do ciclo, o que exigiria um aumento do custo de capital. A produção do processo é regida pelo produto da capacidade do leito e da frequência dos ciclos, portanto aumentando a capacidade do leito e a velocidade de ciclos se reduz o tamanho do leito (WILCOX, 2012).

A adsorção em leito móvel oferece, frente à de leito fixo, uma diminuição da queda de pressão, mas devido ao atrito a qual é exposto este tipo de sistema oferece maior desgaste do material adsorvente, além da complexidade mecânica associada aos equipamentos envolvidos. Dentro de um sistema contracorrente contínuo, o material adsorvente está circulando por uma sessão de adsorção para uma sessão de regeneração. A ineficiência associada com a zona de transferência de massa é minimizada já que o material adsorvente deixa a zona de adsorção essencialmente em equilíbrio com a composição de alimentação. Similarmente, o sistema de regeneração contracorrente também é o mais eficiente (WILCOX, 2012).

Em geral, sistemas contracorrente maximizam a transferência de massa devido a elevada força motriz, a qual pode aumentar a eficiência, em termos de capacidade do adsorvente, se comparados com leitos fixos (WILCOX, 2012).

Exemplos de parâmetros que podem variar dependendo das condições do  $\text{CO}_2$  na mistura gasosa incluem: a configuração e duração do ciclo, condições de temperatura e pressão, estratégias de regeneração

e dimensões do leito. Para um processo de adsorção ser bem-sucedido em uma planta de energia tradicional de 500 MW, a manipulação de uma elevada taxa de alimentação de adsorvente será requerida, visto que a mesma libera em média 11000 toneladas de CO<sub>2</sub> por dia (WILCOX, 2012).

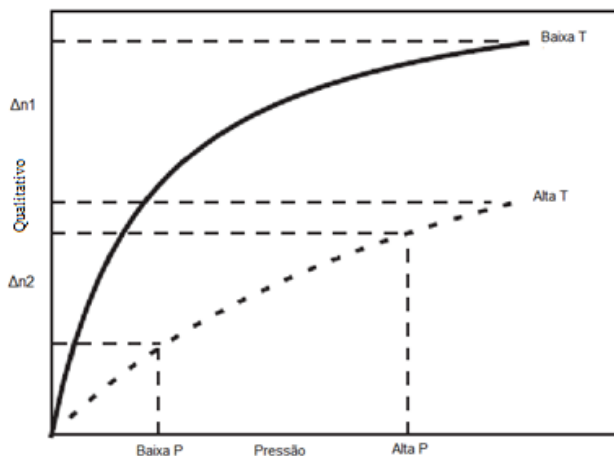
O ciclo de adsorção por oscilação de temperatura é mais eficientemente realizado pela purga do leito com um gás pré-aquecido. Podem ser utilizados vários gases, incluindo a mistura de alimentação do adsorvedor, uma fração do produto leve (refinado) da etapa de adsorção, ar, vapor e assim por diante (YANG,1997).

No ciclo de purga, resquícios do adsorbato são removidos pela passagem de um gás inerte no leito adsorvente, este gás pode ser adsorvido tão fortemente quanto o próprio adsorbato contido na mistura a ser processada. O gás de purga é também chamado de dessorvente. Este ciclo é usado somente quando a regeneração não é viável usando os três ciclos acima mencionados, por exemplo, quando uma temperatura elevada no TSA puder degradar o componente de interesse ou o adsorvente. O adsorvente deve ser separado do fluxo de purga para reutilização (YANG,1997).

É importante reconhecer que os ciclos de adsorção e regeneração terão que combinar com o sistema de captura de CO<sub>2</sub>. Conforme Yang (1997) um adsorvente pode ser recuperado por diferentes métodos, sendo que os mesmos podem ser usados de formas combinadas. Eles podem operar em alguns arranjos físicos e cíclicos. Dois deles serão discutidos, a adsorção por oscilação de pressão, PSA (do inglês - *pressure swing adsorption*) e adsorção por oscilação de temperatura, TSA (do inglês - *temperature swing adsorption*) (WILCOX, 2012).

A Figura 5 representa duas isotermas típicas de processos de adsorção de sistemas gás-sólido, onde as diferenças das quantidades adsorvidas são alteradas conforme a oscilação de pressão e a temperatura, confirmando a dependência de um sistema sobre estas propriedades.

Figura 5 - Isotermas típicas de um sistema de adsorção gás-sólido.



Fonte: Adaptado de Hedin *et al.*, (2012).

### 3.3.4.1. Ciclo de adsorção por oscilação de pressão

O ciclo de adsorção e dessorção por oscilação de pressão, PSA, é o de processo mais rápido, geralmente na ordem de segundos ou minutos. Neste a pressão é alterada em estágios, sendo que a adsorção ocorre a uma alta pressão e a dessorção ocorre em uma pressão mais baixa. Este processo envolve a liquefação, seguida da destilação (WILCOX, 2012; GOMES, V.G. e YEE, K. W. K., 2002).

Conforme comentários de Gomes e Yee *et al.* (2002), o sistema PSA é adequado para a adsorção de  $\text{CO}_2$  devido a facilidade de se trabalhar com várias condições de temperatura e pressão e por sua eficiência energética. Além disso, os autores também ressaltam que a eficiência do ciclo irá depender do material adsorvente que será utilizado, já que se necessita de um material com boa seletividade e capacidade de adsorção pois este processo opera de acordo com a seletividade cinética e o equilíbrio químico.

Quanto menor a pressão total durante a etapa de regeneração, maior a capacidade de trabalho durante a etapa de adsorção. O tempo necessário para carregar, despressurizar, regenerar e pressurizar novamente o leito leva na ordem de segundos a alguns minutos, tornando-o potencialmente adequado para aplicação de gases de combustão (WILCOX, 2012).

De acordo com Silva (2008), a principal vantagem da técnica PSA, perante a outros tipos de adsorção, como por oscilação de temperatura, é a facilidade de manipulação da pressão quando comparada a manipulação de temperatura, tornando o processo possível num ciclo de tempo mais curto. Conseguem-se também um rendimento por unidade de volume de leito adsorvente mais elevado e também com uma pureza maior. Essa afirmação corrobora com dados publicados pelo IPCC (2005), no qual destaca-se que a maior vantagem do ciclo PSA quando comparado ao TSA é o menor tempo necessário para a recuperação do material adsorvente.

Uma desvantagem para esse processo de captura de CO<sub>2</sub> em sistemas pós-combustão pode ser o custo requerido para a compressão necessária para lidar com grandes taxas de fluxo. Por conta disso, uma produção em larga escala é requerida para esse processo ser econômico. Já para aplicação em capturas de CO<sub>2</sub> pré-combustão esse processo é vantajoso já que a alimentação se encontra em uma pressão bastante elevada (WILCOX, 2012).

#### **3.3.4.2. Ciclo de adsorção por oscilação de temperatura**

O ciclo de adsorção e dessorção envolvendo variação de temperatura, TSA, acontece entre duas isotermas: a etapa de adsorção que opera em baixas temperaturas e a de dessorção que opera em altas temperaturas (DANTAS, 2009).

Neste processo, calor é usado para pré-aquecer o gás de purga. Cada ciclo de aquecimento e resfriamento usado requer um tanto de horas a mais. Assim, o TSA é usado quase exclusivamente para fins de purificação, em que as quantidades de gases absorventes em processamento são pequenas (WILCOX, 2012).

Entretanto, este processo é particularmente vantajoso ao ser aplicado para espécies que se encontram fortemente adsorvidas e sua energia de regeneração pode ser retirada do próprio gás de saída da combustão, gerando uma diminuição da penalidade energética quando comparado a ciclos PSA, por exemplo (KNAEBEL, 2005).

Conforme conclusão de experimentos de adsorção feitos por Tlili, Grévillet e Vallieres (2009) a oscilação de calor é uma excelente forma de dessorver o CO<sub>2</sub>. A quantidade de CO<sub>2</sub> dessorvida aumenta linearmente com o aumento da temperatura e uma grande parte deste CO<sub>2</sub> pode ser recuperada em pressão atmosférica (cerca de 80% pode ser recuperado a 210 °C).



Em um sistema de dois leitos, os ciclos de adsorção e dessorção (incluindo as etapas de aquecimento e refrigeração) devem ser iguais, o que pode comprometer a capacidade do adsorvente. O uso de múltiplos leitos oferece flexibilidade, porém traz aumento nos custos. A capacidade teórica de remoção do leito pode ser determinada pelas diferenças de equilíbrio entre o adsorvente e o material a ser adsorvido nas diferentes temperaturas (WILCOX, 2012).

Dentro de um sistema TSA, o carregamento em equilíbrio pode ser expresso usando a forma integrada da equação van't Hoff, como o representado na Equação 3:

$$H = H_o e^{-\left(\frac{\Delta H_{ad}}{RT}\right)} \quad (3)$$

Onde:  $H$  é a constante de equilíbrio de adsorção adimensional de Henry, definida como a relação entre os mols por unidade de volume de  $\text{CO}_2$  na fase fluida em relação à fase adsorvida;  $\Delta H_{ad}$  é a diferença de energia entre a fase adsorvida e a correspondente fase gasosa; e  $H_o$  é a constante de Henry para a condição inicial de temperatura (WILCOX, 2012).

Conforme a equação, pode-se ver que um pequeno aumento na temperatura pode trazer um significativo decréscimo na concentração da fase adsorvida. Uma vantagem disso é que o componente dessorvido pode ser recuperado em alta concentração, em contrapartida podem ocorrer grandes atrasos de tempo associados ao aquecimento e resfriamento. Portanto, esse método de regeneração pode ser inadequado para sistemas que requerem ciclos rápidos, como plantas de energia que geram emissões de dezenas de milhares de toneladas de  $\text{CO}_2$  por dia, por exemplo (WILCOX, 2012). Yang (1997) também ressalta que este método requer tempo para aquecer, dessorver e resfriar novamente o leito, fator limitante para o ciclo TSA.

Yang (1997) ainda destaca que o material adsorvente deve ser considerado para se selecionar a regeneração por temperatura. De acordo com Knaebel (2005) a seleção de um adsorvente adequado para se trabalhar em um leito utilizando TSA para captura de  $\text{CO}_2$  dependerá de fatores como: larga capacidade de trabalho sobre elevadas variações de temperatura e composição, alta durabilidade, boa compatibilidade e baixo custo. Muitos adsorventes podem atender esse papel, sendo exemplos as zeólitas 5A, 13X, NaY e ZSM-5.

No processo TSA, uma parte do produto de  $\text{CO}_2$  é aquecida por vapor e usada para aquecer o interior das torres. Comparando-se os

custos do processo com e sem a utilização desta corrente de vapor aquecido, alguns autores verificaram que há uma redução no consumo de energia elétrica em cerca de 11% (TLILI, GRÉVILLOT e VALLIERES, 2009).

Uma séria desvantagem de todos os métodos de adsorção é a necessidade de tratar a alimentação gasosa antes da separação de CO<sub>2</sub>. Em muitos casos, o gás precisa ser seco e resfriado, o que limita a atratividade da aplicação do PSA e do TSA em frente a captura por adsorção química. O desenvolvimento de uma nova geração de materiais que adsorvam eficientemente o CO<sub>2</sub> irá, sem dúvida, aumentar a competitividade da separação por adsorção (IPCC, 2005).

Outro ponto é que, de acordo com Hedin *et al.* (2012), para todos os sistemas de adsorção envolvendo princípios de oscilação, os materiais adsorventes microscópicos (em formato de pó fino) devem ser transformados para formatos macroscópicos. Para isso, o pó é estruturado utilizando diferentes tipos de aglomerantes, os quais podem inclusive melhorar a capacidade total de adsorção e de seletividade.

### 3.3.5. MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A compreensão do equilíbrio de adsorção é fundamental para a determinação de um sistema adsorvente/adsorbato. Isso porque, a seleção de um adsorvente apropriado é um problema complexo e pode limitar o processo. Esse equilíbrio é fundamental para o entendimento de todo o processo e, geralmente, é reportado experimentalmente através de isotermas (DANTAS, 2009; YANG,1997).

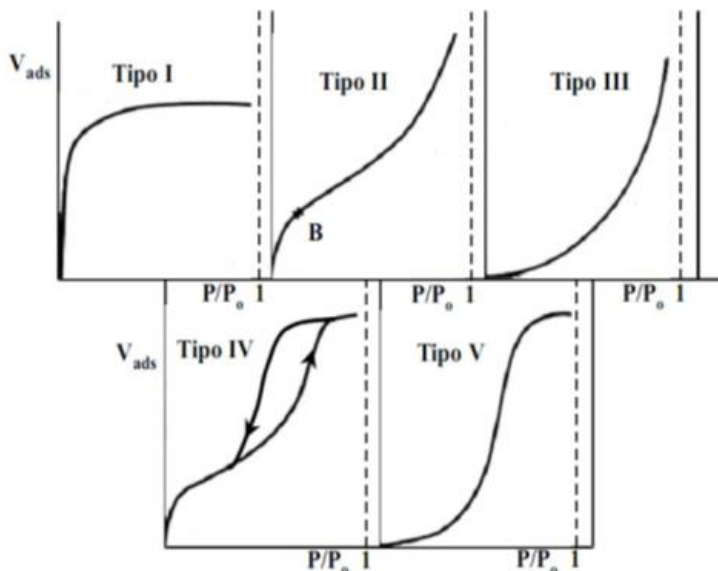
Uma isoterma de adsorção é uma relação, a uma temperatura fixa, entre a quantidade de gás adsorvido (eixo das ordenadas) e a pressão, ou pressão relativa, do sistema (eixo das abcissas). A distribuição do material a ser adsorvido entre uma fase fluida e a fase adsorvida envolve um equilíbrio de fases que é governado pelos princípios da termodinâmica (DANTAS, 2009; YANG,1997).

Devem ser consideradas as isotermas de equilíbrio de todos os constituintes na mistura de gases, na faixa de pressão e temperatura de operação. Baseando-se nas isotermas, alguns fatores importantes podem ser estimados, como: capacidade do adsorvente sobre a operação em determinadas faixas de pressão e temperatura, o método de regeneração adequado para o adsorvente, a pureza dos produtos e o comprimento de leito não utilizado (YANG,1997).

Sobre a interpretação de uma isoterma de adsorção para equilíbrio gás-sólido, os primeiros estudos foram introduzidos por

Brunauer, Deming, Emmett e Teller (BDET) em 1940. Estes autores classificaram as isotermas em cinco tipos e, em 1985, a IUPAC também classificou as isotermas de adsorção, conforme Figura 6 (DANTAS, 2009; WILCOX, 2012).

Figura 6 - Classificação BDET para Isotermas (1940).



Fonte: Gregg e Sing, 1982 apud DANTAS, 2009.

A isoterma do tipo I, ou isoterma favorável, é a mais comum e se caracteriza por ser uma isoterma reversível, côncava voltada para baixo e que é obtida quando a adsorção é limitada por uma camada única ou poucas camadas moleculares. Materiais que são microporosos muitas vezes exibirão esse tipo de isoterma, devido ao tamanho de abertura dos poros do sólido não serem muito maiores que o diâmetro molecular do adsorbato (WILCOX, 2012; DANTAS, 2009).

A isoterma do tipo II é tipicamente obtida em caso de adsorventes macroporosos, onde pode ocorrer adsorção em multicamadas ou onde há uma extensa variação de tamanho de poros. Pode-se observar um ponto de inflexão B que corresponde à completa formação da monocamada e ao início da cobertura de multicamadas. Isotermas do tipo II são exemplos comuns do comportamento observado

na adsorção física (WILCOX, 2012; BASMADJAN,1997; DANTAS, 2009).

Isotermas do tipo III são conhecidas como desfavoráveis e não comuns e ocorrem em casos nos quais as interações entre o fluido e a parede são fracas, como no caso do vapor de água e uma superfície de carbono grafitico não defeituoso. Possuem o formato côncavo voltado para cima (WILCOX, 2012; BASMADJAN,1997).

Isotermas do tipo IV são comuns em casos onde há presença de mesoporos e possui uma histerese circular característica, que é formada pela condensação capilar. O primeiro ponto de inflexão, similar ao ponto B da isoterma tipo II, representa a formação completa da monocamada e representa o limite superior da cobertura multicamada. A diferença entre as isotermas do tipo II e IV é a área externa do adsorvente, a isoterma do tipo IV é característica de adsorventes com área externa pequena em relação à área total (WILCOX, 2012; DANTAS, 2009).

A isoterma do tipo V também exibe condensação e possíveis histereses, mas com o primeiro estágio do fenômeno de adsorção similar ao tipo III, no qual a interação fluido e superfície é fraca e o segundo estágio do fenômeno de adsorção é similar ao tipo IV no qual as interações fluido-fluido desempenham um papel dominante longe da superfície do poro (WILCOX, 2012; DANTAS, 2009).

### 3.3.6. ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

Em um processo de adsorção uma mistura fluida ao entrar em contato com partículas porosas, tem um ou mais de seus componentes retidos na superfície do sólido. Essa retenção pode ocorrer de forma química, através de reações, sendo chamada de adsorção química ou quimissorção, ou pela ação de forças de Van der Waals ou forças eletrostáticas, sendo então conhecida como adsorção física ou fisissorção (DANTAS, 2009; YANG, 1997).

Wilcox (2012) comenta que a adsorção é especialmente efetiva para a separação de misturas diluídas. No caso da adsorção de CO<sub>2</sub>, o processo pode se dar tanto por meio físico como por meio químico. Porém, devido ao maior volume de CO<sub>2</sub> possível de se capturar e devido a menor energia para a regeneração, a adsorção física é, atualmente, a mais estudada para a captura deste gás.

A separação física pode ocorrer devido a diferenças de massa molecular, forma ou polaridade, que proporcionam uma adsorção mais forte, ou mesmo pelos poros serem pequenos e não adsorverem moléculas maiores (McCABE, *et al.*, 2005). Na Tabela 2 são

apresentadas algumas propriedades cinéticas e eletrostáticas de alguns gases, incluindo o CO<sub>2</sub>. Estas propriedades têm muita importância na compreensão dos critérios de seletividade presentes em um processo de adsorção.

Wilcox (2012) ainda cita que, analisando-se, por exemplo, o diâmetro das moléculas, seria difícil realizar uma separação bem-sucedida do CO<sub>2</sub> de uma mistura com N<sub>2</sub>, porém o momento quadrupolo do CO<sub>2</sub> é muito maior, sendo este parâmetro responsável pela maior facilidade de separação do CO<sub>2</sub> da mistura proposta. Porém se analisarmos uma mistura com vapor de água, o momento quadrupolo do CO<sub>2</sub> é compensado pelo diâmetro da molécula de H<sub>2</sub>O e pelo forte momento dipolo, o que leva a uma grande competitividade entre o CO<sub>2</sub> e o vapor de água.

Tabela 3 – Propriedades cinéticas e eletrostáticas de alguns gases comuns.

Molécula	Diâmetro Cinético (Å)	Momento Dipolo (Debye)	Momento Quadrupolo (10 <sup>-40</sup> C.m <sup>2</sup> )
CO <sub>2</sub>	3,30	0	- 13,71
N <sub>2</sub>	3,64	0	- 4,91
H <sub>2</sub> O	2,80	1,85	6,67

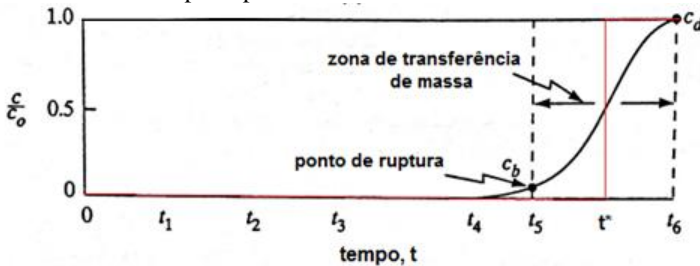
\* Debye = 3,33 x 10<sup>-30</sup> C.m

Fonte: Wilcox (2012).

Para uma adsorção em leito fixo, o adsorbato passa através do leito em fluxo constante, sendo este leito composto por um sólido adsorvente, seletivo a um dos componentes do gás. O processo se mantém até o adsorvente atingir seu estado de equilíbrio (saturação) e as concentrações de entrada e saída manterem-se iguais e constantes. A representação deste comportamento é dada através das chamadas curvas de ruptura (*breakthrough curves*) que possibilitam a obtenção da capacidade de equilíbrio de adsorção do adsorvente (LESSA, 2012; DANTAS, 2009).

A Figura 2 apresenta a curva de ruptura formada de acordo com o avanço da zona de transferência de massa. Segundo Geankoplis (2003) a curva de ruptura delimita a zona de transferência de massa, que é a região do leito onde está ocorrendo a adsorção.

Figura 7 - Curva de ruptura para leito fixo.



Fonte: Adaptado de Geankoplis (2003).

A concentração na saída do adsorvedor permanece próxima de zero até que a zona de transferência de massa comece a alcançar a saída do adsorvedor, como mostrado no ponto  $t_4$ . Sistemas de grande eficiência e próximos da idealidade possuem o menor comprimento da zona de transferência, como representa a linha em vermelho. De acordo com McCabe *et al.* (2005) o ponto de ruptura, representado pelo ponto  $C_b$ , ocorre quando a concentração na saída do leito alcança um valor limite permitido e, após este ponto, um leito adsorvente fresco deve ser inserido no adsorvedor. O ponto de ruptura é, normalmente, pego como uma concentração relativa de 0,05 a 0,10. Do início do processo até o ponto de ruptura, a fração média de soluto removida é frequentemente igual ou maior que 0,99.

A curva de ruptura pode ser representada pela fração molar de efluente adsorvido ( $y_{ads}$ ), apresentada na Equação 4, em função do tempo ou pela fração molar normalizada ( $y_{ads(n)}$ ), apresentada na Equação 5, em função do tempo (LESSA, 2012).

$$y_{ads} = y_0 - y_s \quad (4)$$

$$y_{ads(n)} = \frac{y_s}{y_0} = \frac{C}{C_0} \quad (5)$$

Segundo Lessa (2012) o volume adsorvido ( $V_{ads}$ , mL) pode ser encontrado através da integral da área da fração molar normalizada ( $y_s/y_0$ ) pelo tempo de adsorção, conforme mostra a Equação 6.

$$V_{ads} = Q \cdot \int_0^t \left(1 - \frac{y_s}{y_0}\right) dt \quad (6)$$

A mesma autora ainda comenta que o volume total de CO<sub>2</sub> alimentado ( $V_{al}$ , mL) pode ser encontrado através da Equação 7 e a fração de CO<sub>2</sub> removida ( $y_{removida}$ , adimensional) pode ser encontrada através da Equação 8.

$$V_{al} = Q \cdot t_{total} \quad (7)$$

$$y_{removida} = \frac{V_{ads}}{V_{al}} = \frac{\int_0^t \left(1 - \frac{y_s}{y_o}\right) dt}{t_{total}} \quad (8)$$

Conforme Geankoplis (2003) a curva de ruptura é de grande importância para o escalonamento de um processo de adsorção em escala laboratorial para escalas maiores. As informações de uma curva de ruptura podem nos permitir calcular dados como: o tempo até alcançar o ponto de ruptura (troca de leito), a fração da capacidade total usada até o ponto de ruptura, o comprimento não usado do leito e a capacidade de saturação do adsorvente.

Para a escolha de um bom adsorvente, características que podem ser tidas como indicativo de uma boa capacidade de adsorção são: área superficial e volume de poros. Segundo Crittenden e Thomas (1998), um processo de adsorção requer um adsorvente com área superficial muito alta e um alto volume de poros e estes devem ser muito finos, na ordem de micro e/ou mesoporos. De acordo com a IUPAC os tamanhos de poros são classificados conforme a Tabela 2.

Tabela 4 – Classificação de poros segundo a IUPAC

<b>Tipo</b>	<b>Tamanho do Poro (Å)</b>
Microporoso	< 20
Mesoporoso	20 – 500
Macroporoso	> 500

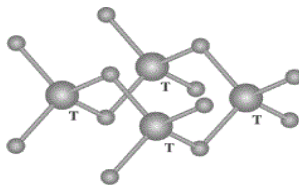
Fonte: Wilcox (2012).

### 3.4. ZEÓLITAS

Do grego, atribuiu-se a denominação de zeólitas (*zéo* e *lithos*) significa pedra que ferve. Seu reconhecimento aconteceu pela primeira vez em 1756 pelo mineralogista sueco Baron Axel Frederick

Consted. No ano de 1862, a primeira zeólita, levynita, foi então sintetizada através de um aquecimento em tubo de vidro, a 170 °C por St. Clair Deville. Mas Barrer, em 1951, sintetizou a primeira zeólita com reprodutibilidade de resultado, utilizando difração de raios X (LUZ,1995). Cerca de 40 zeólitas naturais já eram conhecidas no início da década de 80 e no final da década, muitas patentes relacionadas com sínteses de zeólitas já eram conhecidas (LUZ,1995). Denominado segundo Niwa, Katada e Okumura (2010), um cristal poroso e considerado um material catalítico, as zeólitas são constituídas de átomos de Si (Silício), Al (Alumínio) e O (Oxigênio). Luz (1995), menciona que as zeólitas são redes cristalinas tridimensionais compostas de tetraedros do tipo  $TO_4$ , onde T são os átomos principalmente de Si ou Al ou que ocupam o centro do tetraedro, e a união destes átomos acontece nos vértices, através de átomos de oxigênio, formando assim uma estrutura cristalina tridimensional, como mostra a Figura 8.

Figura 8 - Rede tridimensional ( $TO_4$ ) - conectada e sua representação em uma subunidade 2D. Os átomos de oxigênio situam-se nas arestas, entre os dois átomos T (Si, Al) de cada vértice.



Fonte: Izidoro (2013).

Os tetraedros de silício  $SiO_4$ , alternam-se com os tetraedros de alumínio  $[AlO_4]^{-1}$ , onde cada oxigênio do tetraedro é dividido com o próximo tetraedro, tendo assim a união das estruturas por meio dos átomos de oxigênio em comum. O arranjo tetraédrico gera assim um desbalanceamento de carga, visto que o alumínio é trivalente, o tetraedro  $[AlO_4]^{-1}$  induz cargas negativas na estrutura (SENA ,2013).

Íons de compensação de  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $K^+$  e  $H_2O$  são encontrados onde os canais e as cavidades são interconectados no arranjo estrutural das zeólitas. A carga negativa da estrutura cristalina é definida através da substituição de Si por Al, ou ainda átomos de Fe, Bo, Cr, Ge e Ti também podem substituir o silício. Os cátions de metais alcalinos, alcalinos terrosos e metais de transição como Cu, Zn, Cr e Cd podem ser compensados na estrutura, para a definição da carga (SILVA, 2016).

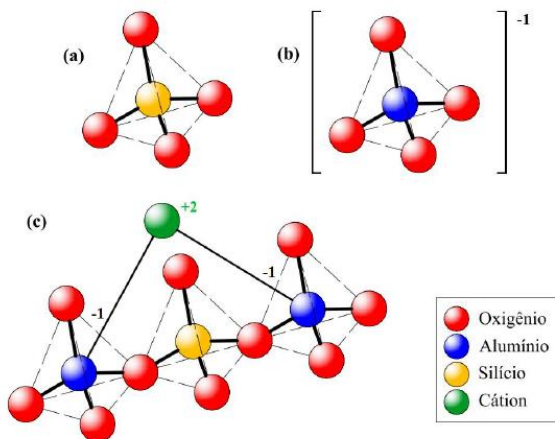


### 3.4.1. UNIDADE DE CONSTRUÇÃO BÁSICA – BBU

Os tetraedros  $TO_{4n}$  são denominados, de acordo com Sena (2013) e Breck (1974), como uma unidade de construção básica (BBU, do inglês *Basic Building Units*) ou unidades de construção primária das zeólitas.

A configuração desta construção possui um átomo central, sendo ele Si ou Al. O átomo central possui quatro conexões e os oxigênios duas conexões, como representado na Figura 9, onde as unidades básicas de construção das zeólitas são mostradas.

Figura 9 - Unidade estrutural básica de construção das zeólitas (BBU): (a) tetraedro  $SiO_4$ ; (b) tetraedro  $[AlO_4]^{-1}$ ; (c) tetraedros Al e Si alternados em cadeia, com um cátion de compensação bivalente para balancear as cargas do Al na estrutura.



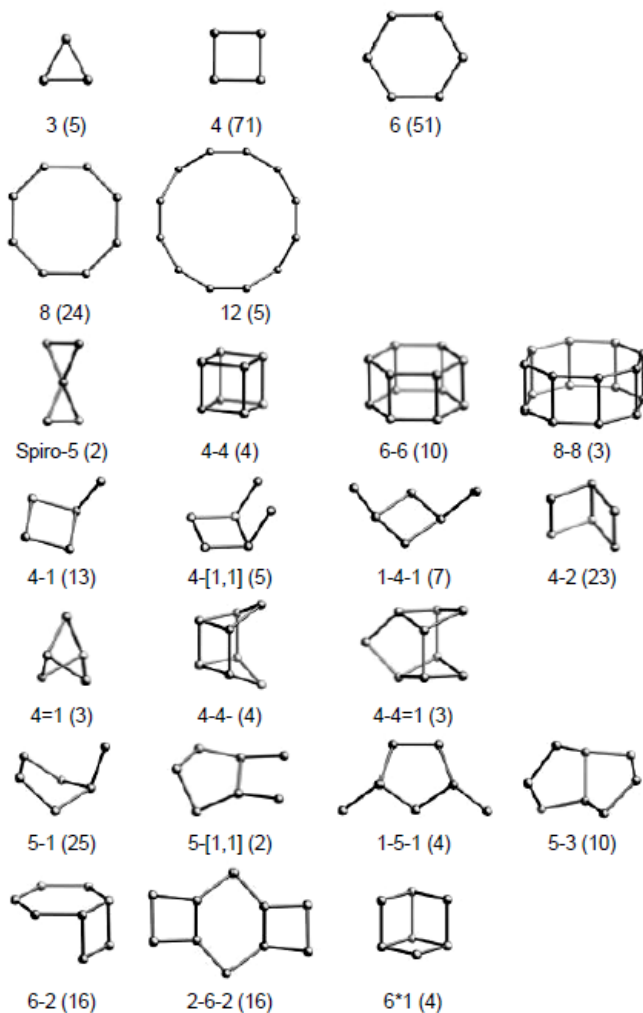
Fonte: Sena (2013).

### 3.4.2. UNIDADE DE CONSTRUÇÃO SECUNDÁRIA – SBU

As unidades primárias são os tetraedros  $TO_4$ ; as unidades teóricas mais complexas que as unidades primárias são então denominadas unidades de construção secundárias (SBU, do inglês *Secondary Building Units*), como mostrado na Figura 10, que contém 16 átomos, número máximo na representação da rede cristalina da zeólita, porém novas combinações podem ser encontradas. Unidades mais

complexas podem ser construídas devido às várias combinações de SBU's no espaço, tal unidade complexa é conhecida como subunidades estruturais ou SSU. Encontrar e isolar as SBU's é possível quando ocorre em determinados processos reacionais (SENA, 2013).

Figura 10 - Unidades de construção secundárias em estruturas zeolíticas.

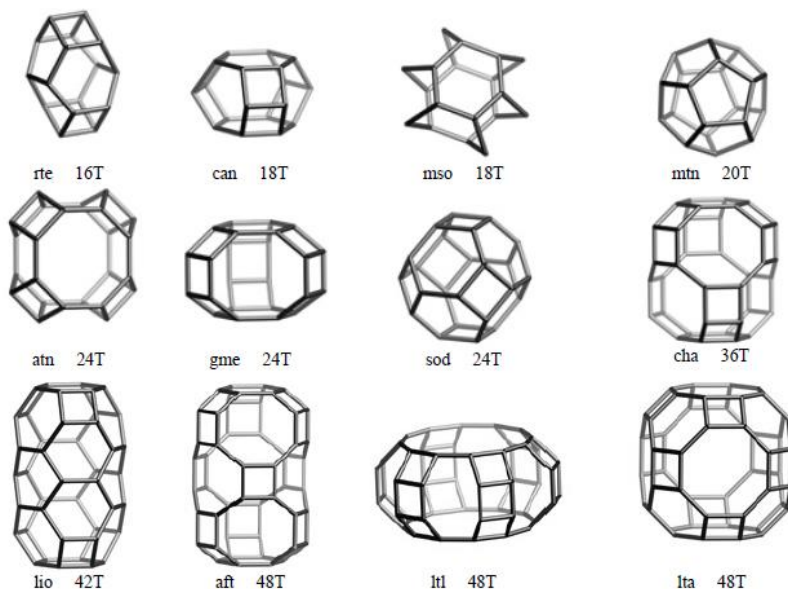


Fonte: Sena (2013).

### 3.4.3. SUBUNIDADES ESTRUTURAIS – SSU

A existência de unidades básicas e secundárias gera uma nova estrutura de unidade terciária de construção, sendo que tal unidade é fornecida a partir da formação das SBU's. Estas unidades terciárias são denominadas subunidades complexas (SSU, do inglês *Structural Sub-Units*), como mostra a Figura . A SSU pode fornecer uma preparação para o crescimento dos cristais no meio reacional (SENA, 2013).

Figura 11 - Algumas SSU's encontradas em estruturas zeolíticas.



Fonte: Sena (2013).

Um exemplo de subunidade bem conhecido por estar presente em zeólitas do tipo A, X, Y e sodalita, representada na Figura 11 como “sod”, representa a cavidade sodalita ou  $\beta$ , que apresenta um octaedro truncado (SENA, 2013).

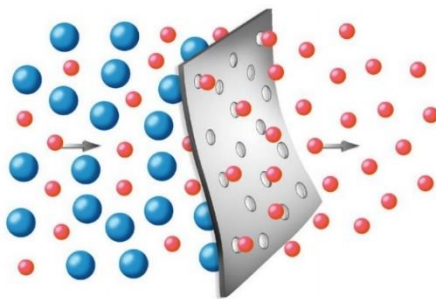
### 3.4.4. ESTRUTURAS

Com estruturas regulares e microporos de tamanhos moleculares, as zeólitas possuem propriedades de grande importância no

campo da química industrial, como a seletividade, a permuta iônica, ser excelente adsorvente e catalisador. Nas estruturas trincadas, a existência dos canais e gaiolas permitem a adsorção de inúmeras moléculas (CEJKA, CORMA E ZONES 2013).

Devido ao tamanho da abertura do poro, segundo Yang (1997) a adsorção ocorre com grande seletividade, limitando a transferência de massa. Com essa alta seletividade das zeólitas, somente as moléculas cujas dimensões são importantes podem ingressar pelos poros, como mostra a Figura 12, sendo selecionada a partir da finalidade desejada, tendo essas dimensões variando entre uma zeólita a outra (LUZ 1995). Por conta da estrutura microporosa, a área superficial interna das zeólitas é considerada muito maior quando comparada à sua área de superfície externa (LUZ, 1995).

Figura 12 - Seletividade da peneira molecular.



Fonte: Finger (2017).

A acidez das zeólitas é gerada pelos átomos de alumínio que ficam incorporados no sítios tetraédricos da estrutura e está relacionada com sua microestrutura. Diminuindo o teor de alumínio na estrutura, pode-se controlar o número de sítios ácidos nas zeólitas, Niwa, Katada e Okumura (2010), exemplificam que tal alteração pode prolongar a vida de um catalisador.

### 3.4.5. CLASSIFICAÇÃO

As zeólitas podem ser de ocorrência natural ou sintéticas, Yang (1997) cita que pelo menos quarenta espécies de zeólitas de ocorrência natural foram encontradas. Os principais são Chabazita ( $\text{Ca}, \text{Na}_2$ )  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$  ( $6 \text{ H}_2\text{O}$ ); Gmelinita ( $\text{Na}_2, \text{Ca}$ )  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$  ( $6 \text{ H}_2\text{O}$ ); Mordenita ( $\text{Ca}, \text{K}_2, \text{N}_2$ ),  $\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}$  ( $6,66 \text{ H}_2\text{O}$ ); Levynita  $\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$  ( $5 \text{ H}_2\text{O}$ ) e

Faujasita ( $\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{K}_2$ )  $\text{OAl}_2\text{Si}_4.5\text{O}_{12} (7\text{H}_2\text{O})$ . Mais de 150 tipos de zeólitas foram sintetizados, sendo principalmente designadas pela letra ou grupo de letras – tipo A, X, Y, ZSM e assim por diante.

Algumas características como informações estruturais, composição química e propriedades físico-químicas, são necessárias para identificar um material desconhecido natural ou sintético como sendo uma zeólita (BRECK, 1974).

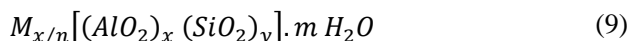
Breck (1974) relaciona as zeólitas em uma divisão de três classes que leva em conta a capacidade da zeólita reter certas moléculas ou não.

- Chabazita, Gmelinita e Zeólitas sintéticas: Não retém iso-parafinas ou parafinas aromáticas; retém n-parafinas, mas de forma lenta; retém  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  e moléculas menores rapidamente. Possuem diâmetros de 4,89 a 5,58 Å.
- Mordenita rica em Na: Não retém n-parafinas, iso-parafinas e parafinas aromáticas; retém lentamente  $\text{CH}_4$  e  $\text{C}_2\text{H}_6$ ; retém rapidamente  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  e moléculas menores. Possuem seção transversal de 4,0 a 4,89 Å.
- Mordanita ricas em Ca e Ba: Não retém hidrocarbonetos; retém Argônio,  $\text{N}_2$  e moléculas menores. Possuem diâmetro de 3,84 a 4,0 Å.

### 3.4.5.1. Zeólitas Naturais

As zeólitas naturais são formadas principalmente a partir da precipitação de fluidos contidos nos poros, tal como nas ocorrências hidrotermais, ou pela alteração de vidros vulcânicos. As condições de temperatura, pressão, atividade das espécies iônicas e pressão parcial da água são fatores determinantes na formação das diferentes espécies de zeólitas (LUZ,1995).

Segundo Breck (1974) as zeólitas apresentam a seguinte fórmula química por cela unitária, conforme Equação 9:



Onde  $M$  representa o cátion de valência  $n$ ;  $m$  é o número de moléculas de água; e  $x + y$  é o número de tetraedros por cela unitária.

Na Tabela 5 estão listados os principais tipos de zeólitas naturais e suas respectivas fórmulas químicas. As zeólitas naturais podem ser encontradas em depósitos salinos ou lagos alcalinos,

depósitos de solos alcalinos, depósitos diagenéticos, depósitos de sistemas abertos, depósitos hidrotermais e depósitos de sedimentos marinhos (LUZ,1995). Uma classificação de acordo com as estruturas é feita por Breck (1974) como mostra a Tabela 6. Uma classificação que leva em conta o arranjo dos anéis pode ser feita ainda para as zeólitas naturais, como mostrado na Tabela 7. Nesta classificação, leva-se em conta a unidade primária das zeólitas, dividindo as zeólitas em sete grupos (LUZ,1995).

Tabela 5 - Principais zeólitas naturais.

<b>Zeólitas</b>	<b>Fórmula Química</b>
Laumontita	$\text{Ca Al}_2 \text{Si}_4 \text{O}_{12} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
Clinoptilolita	$(\text{Na, K, Ca})_{2-3} \text{Al}_3(\text{Al, Si})_2 \text{Si}_{13} \text{O}_{36} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
Stilbita	$\text{Na Ca}_2 \text{Al}_5 \text{Si}_{13} \text{O}_{36} \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$
Phillipsita	$(\text{K, Na, Ca})_{1-2} (\text{Si, Al})_8 \cdot \text{O}_{16} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Erionita	$(\text{K}_2, \text{Ca, Na}_2)_2 \text{Al}_4 \text{Si}_{14} \text{O}_{36} \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$
Offretita	$(\text{K}_2, \text{Ca})_5 \text{Al}_{10} \text{Si}_{26} \text{O}_{72} \cdot 30 \text{H}_2\text{O}$
Faujasita	$(\text{Na}_2 \text{Ca}) \text{Al}_2 \text{Si}_4 \text{O}_{12} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
Chabasita	$\text{Ca Al}_2 \text{Si}_4 \text{O}_{12} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Natrolita	$\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Thomsonita	$\text{Na Ca}_2 \text{Al}_5 \text{Si}_5 \text{O}_{20} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Mordenita	$(\text{Ca, Na}_2, \text{K}_2) \text{Al}_2 \text{Si}_{10} \text{O}_{24} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
Epistilbita	$\text{Ca Al}_2 \text{Si}_6 \text{O}_{16} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
Analcima	$\text{Na, Al Si}_2 \text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Heulandita	$(\text{Na, Ca})_{2-3} \text{Al}_3 (\text{Al, Si})_2 \text{Si}_{13} \text{O}_{36} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

Fonte: Luz (1995).

Existem ainda outros materiais, no qual a estrutura não é conhecida e não se encaixam nessas divisões (BRECK 1974).

Segundo Luz (1995), as zeólitas naturais possuem amplo ramo de aplicação como, por exemplo, na área da construção civil, como bloco de rocha, cimento pozolânico e concreto, agregados leves, nas indústrias de papel, devido as propriedades de troca catiônicas, na agricultura, em detergentes, tratamento de água e efluentes, tratamento

de licores radioativos, aquecimento solar, refrigeração, purificação e separação industrial de gases, controle de odor e nutrição animal.

### 3.4.5.2. Zeólitas Sintéticas

Formadas através de condições hidrotérmicas, por diferentes métodos de sínteses, as zeólitas sintéticas possuem composições, condições de temperatura e pressão pré-determinadas. Segundo Breck (1974), para síntese de zeólitas com características estruturais e composições químicas diferentes, varia-se a composição da solução e as condições operacionais.

Tabela 6 – Classificação de zeólitas naturais, segundo a estrutura dos minerais.

Nome	Composição
A. Estruturas com arranjo tridimensional	
Analcima	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Chabazita	$(\text{Ca}, \text{Na}_2) \text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Gmelinita	$(\text{Ca}, \text{Na}_2) \text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Harmotoma	$(\text{Ba}, \text{K}_2) \text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{14} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
Levynita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
Mordenita	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2) \text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot 6,7 \text{H}_2\text{O}$
B. Estruturas lamelares	
Epistilbita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
Heulandita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
Stilbita	$(\text{Ca}, \text{Na}_2) \text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
C. Estruturas Fibrosas	
Edingtonita	$\text{BaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
Mesolita	$\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{30} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
Natrolita	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Scolecita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
Thomsonita	$(\text{Ca}, \text{Na}_2) \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$
D. Não classificados	
Brewsterita	$(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}) \text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
Faujasita	$(\text{Ca}, \text{Na}_2) \text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{14} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
Gismondina	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
Laumontita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
Phillipsita	$(\text{Ca}, \text{K}_2) \text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4-1/2 \text{H}_2\text{O}$

Fonte: Breck (1974).

Devido a uniformidade na composição e pureza, as zeólitas sintéticas podem ter uma maior aplicação para pesquisas e uso industrial.

Tabela 7- Unidade de construção secundária e os tipos de zeólitas naturais pertencentes aos respectivos grupos.

<b>Grupos</b>	<b>Unidade de construção secundária</b>	<b>Tipo de zeólitas pertencente ao grupo</b>
1	Único 4 anéis, S4R	Analcima, Wairakita, Viseite e Kehoeita, Harmotoma e Phillipsita, Gismondina, Zeólita P, Garronita, Paulingita, Laumontita, Yugawaralit.
2	Único 6 anéis, S6R	Erionita, Offretita, Zeólita T, Levynita, Omega, Zeolita HS ou Zh, Losod.
3	Duplo 4 anéis, D4R	Zeólita A, N-A, ZK-4
4	Duplo 6 anéis, D6R	Faujasita, Chabazita, Herschelita, Gmelinita, Zeólita ZK-5, Zeólita L, Zeólita P-L.
5	Complexo 4-1, unidade $T_5O_{10}$	Natrolita, Scolecita e Mesolita, Thomsonita, Gonnardita, Edingtonita.
6	Complexo 5-1, unidade $T_8O_{16}$	Mordenita, Dachiardita, Ferrierita, Epistilbita, Bikitaita.
7	Complexo 4-4-1, unidade $T_{10}O_{20}$	Heulandita, Clinoptilolita, Stilbita, Stellerita, Brewsterita.

Fonte: Adaptado de Breck (1974)

Zeólitas sintéticas estão estruturalmente e topologicamente relacionadas com as zeólitas minerais naturais (BRECK, 1974). A identificação e nomenclatura para as zeólitas sintéticas não é dita como fixa, já que muitos estudos realizados não conseguiram transformar

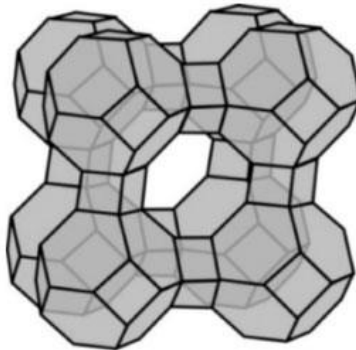


definitivamente tal nomenclatura. Em alguns casos atribuiu-se o nome da zeólita natural à zeólita sintética, porém há casos em que não se encontra parente natural. Por isso Breck (1974) relata ser improvável que exista um sistema em que a nomenclatura proposta encontre uma aceitação e aprovação de todos, porém algumas práticas são geralmente aplicadas para esta denominação. Relacionado ao uso como catalisador e suporte de catalisadores, Luz (1995) indica que as zeólitas sintéticas podem ser utilizadas para o craqueamento, hidrocraqueamento, hidroisomerização, transformação de metanol em gasolina, alquilação, isomerização de aromáticos, polimerização, dentre outras aplicações.

### 3.4.6. ZEÓLITA A

A zeólita A é formada por dois tipos de poliedros, sendo o primeiro formado de arranjo cúbico simples com união de dois anéis de quatro tetraedros e estrutura de D<sub>4R</sub>, o outro é formado por octaedro truncado combinando 24 tetraedros, chamado de cavidade β ou cavidade sodalita. A estrutura da zeólita do tipo A está descrita na Figura 13.

Figura 13 - Estrutura da zeólita A.



Fonte: Melo e Riella (2010).

Os 24 tetraedros da zeólita A são constituídos de 12  $\text{AlO}_4$  e 12  $\text{SiO}_4$  e quando hidratado apresenta 27 moléculas de água (BRECK,1974). A Tabela 8 apresenta algumas características da zeólita A sódica.

Devido a estrutura, as zeólitas possuem alta transferência de matéria entre seus espaços intracristalinos, sua seleção é determinada pelo diâmetro dos poros, logo somente moléculas com dimensões

selecionadas podem entrar e sair. Moléculas inorgânicas e orgânicas com tamanho superior a 2,2 Å tornam-se inacessíveis ao primeiro sistema de canais, então estas não podem ser acessadas na zeólita A (SENA, 2013). Para o segundo sistema de canais, moléculas como alcanos lineares, água e CO<sub>2</sub> que possuem diâmetros inferiores a 4,2 Å podem acessar a zeólita (SENA, 2013).

Tabela 8 – Características das Zeólitas tipo 4A.

<b>Composição uímica</b>		
Fórmula em óxidos típica		$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$
Conteúdo típico da cela unitária		$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ (pseudo cela unitária) A cela unitária real é 8 vezes a pseudo cela unitária.
Variações		Si/Al de 0,7 a 1,2 ou $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1 a 2,5 Na/Si de 0,4 a 2 ou $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 0,8 a 3
<b>Propriedades estruturais</b>		
Abertura livre	Hidratada	2,2 Å dentro da cavidade β 4,2 Å dentro da cavidade α
	Desidratada	4,2 Å
Maior molécula adsorvida		$\text{C}_2\text{H}_4$ em temperatura ambiente e O <sub>2</sub> a -183 °C

Fonte: Adaptado de Breck (1974)

### 3.4.7. ZEÓLITA X E Y (FAUJASITA)

As zeólitas do tipo X, Y, ambas pertencentes ao grupo das Faujasitas, possuem uma estrutura topologicamente semelhantes. Suas celas unitárias possuem estruturas cúbicas de dimensão de cerca de 25 Å, contendo 192 tetraedros de (Si, Al)O<sub>4</sub>. Com uma estrutura estável e

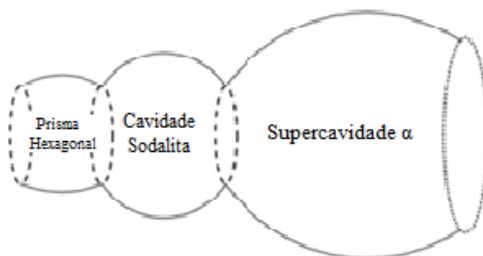
rígida as zeólitas do grupo das Faujasitas são consideradas, segundo Breck (1974), zeólitas que possuem estruturas com maior espaço vazio quando comparadas com outras zeólitas, seu espaço é cerca de 50% maior, considerando-se o volume do cristal desidratado.

Apesar da semelhança, a principal diferença entre a zeólita do tipo X e a do tipo Y, que Braga e Morgon (2006) mencionam, é a razão Si/Al, sendo que na zeólita do tipo X tal relação é de 1 a 1,5, enquanto a zeólita do tipo Y possui uma maior proporção de sílica, tendo uma razão acima de 2,5.

A unidade de construção destas zeólitas, assim como ocorre na zeólita A, é uma cavidade  $\beta$  ou sodalita, a ligação da cavidade é feita pelas faces hexagonais com anéis duplos de 6 membros. A unidade de construção secundária pode ser de 4 formas diferentes, anéis 6-6, 6-2, anel simples de 6 membros ou anel de 4. Sendo então uma estrutura de face centrada. O arranjo das unidades sodalitas gera então a supercavidade  $\alpha$ , que possui diâmetro de 11,8 Å ou 12,4 Å em alguns casos, e entre as células unitárias existe a formação de um sistema tridimensional de canais. Com um diâmetro de 7,4 Å, a comunicação é realizada pelos anéis de 12 átomos de oxigênio (BRAGA; MORGON, 2006).

A supercavidade  $\alpha$  em combinação com as unidades sodalitas e os anéis de 6 membros gera uma estrutura de canais secundários, como mostra a Figura 14.

Figura 14 - Corte da comunicação entre supercavidade  $\alpha$ , cavidade sodalita e um prisma hexagonal, ligados por anéis de 6 e 12 oxigênios.



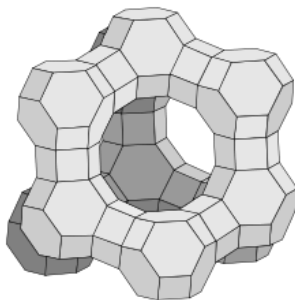
Fonte: Braga e Morgon (2006).

O tamanho do poro com cerca de 2,2 Å restringe ao canal principal o acesso de moléculas orgânicas e inorgânicas que estariam participando de um processo catalítico ou de purificação (BRAGA; MORGON, 2006). Sena (2013) menciona que de acordo com o número

de átomos de oxigênio do anel (4, 5, 6, 8, 10 ou 12) o tamanho da abertura é alterado. E assim como o tamanho da abertura, a propriedade de adsorção também pode ser modificada através do número e tipo de cátions permutados (SENA, 2013).

A Figura 15 mostra a estrutura da zeólita tipo X e Y.

Figura 15 - Estrutura da Zeólita tipo X e Y.



Fonte: Wikimedia (2017).

Segundo Lessa (2012), estudos realizados mostram que a zeólita 13X, que pertence ao tipo X, é um adsorvente bastante utilizado para procedimentos de adsorção envolvendo o  $\text{CO}_2$ , devido ao seu diâmetro de poro, que é de cerca de  $7,8 \text{ \AA}$ , permitindo então uma mobilidade entre as moléculas de  $\text{CO}_2$  dentro do adsorvente. Na 3.4.8. **ZEÓLITA SODALITA**

As zeólitas do tipo sodalita são formadas pelo compartilhamento de extremidades entre os tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  e pelos anéis de 4 e 6 tetraedros que resultam em uma cadeia  $\beta$  ou cadeia sodalita. Tal cadeia é preenchida com o grupo  $\text{Na}_4\text{Cl}$ , que faz o balanço de cargas. A zeólita sodalita pode ser descrita pela fórmula geral  $\text{M}_8 [\text{AlSiO}_4]_6 \text{X}_2$ , em que M pode ser o cátion monovalente (Na, Li, Ag) e X o ânion monovalente, com o grupo  $\text{M}_4\text{Cl}$  localizado no centro de cada cadeia. Na cadeia  $\beta$  há uma variedade de sais encapsulados  $\text{M}^+ \text{A}^-$ , hidróxido de  $\text{M}^+ \text{OH}^-$  e/ou moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ . A união das  $\beta$  cavidades forma a estrutura da zeólita sodalita (SENA, 2013). e 3.4.8. **ZEÓLITA SODALITA**

As zeólitas do tipo sodalita são formadas pelo compartilhamento de extremidades entre os tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  e

pelos anéis de 4 e 6 tetraedros que resultam em uma cadeia  $\beta$  ou cadeia sodalita. Tal cadeia é preenchida com o grupo  $\text{Na}_4\text{Cl}$ , que faz o balanço de cargas. A zeólita sodalita pode ser descrita pela fórmula geral  $\text{M}_8[\text{AlSiO}_4]_6 \text{X}_2$ , em que M pode ser o cátion monovalente (Na, Li, Ag) e X o ânion monovalente, com o grupo  $\text{M}_4\text{Cl}$  localizado no centro de cada cadeia. Na cadeia  $\beta$  há uma variedade de sais encapsulados  $\text{M}^+ \text{A}^-$ , hidróxido de  $\text{M}^+ \text{OH}^-$  e/ou moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ . A união das  $\beta$  cavidades forma a estrutura da zeólita sodalita (SENA, 2013). estão descritas características das zeólitas X e Y, respectivamente.

Tabela 9 – Características das Zeólitas tipo X.

<b>Composição Química</b>		
Fórmula em óxidos típica		$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Conteúdo típico da cela unitária		$\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$
Variações		Si/Al de 1 a 1,5 ou $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2 a 3 Na/Si de 0,7 a 1,1 ou $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 1,2 a 1,5
<b>Propriedades estruturais</b>		
Abertura livre	Hidratada	7,4 Å no anel de 12 T-átomos 6 Å no anel de 6 T-átomos
	Desidratada	7,4 Å
Maior molécula adsorvida		$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$
Diâmetro cinético ( $\sigma$ )		8,1 Å

Fonte: Adaptado de Breck (1974)

Tabela 10 – Características das Zeólitas tipo Y.

<b>Composição Química</b>		
Fórmula em óxidos típica		$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,8\text{SiO}_2 \cdot 8,9\text{H}_2\text{O}$
Conteúdo típico da cela unitária		$\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}] \cdot 250\text{H}_2\text{O}$ Si/Al de 1,5 a 3 ou $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3 a 6
Variações		Na/Si de 0,7 a 1,1 ou $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 0,41 a 0,6
<b>Propriedades estruturais</b>		
Abertura livre	Hidratada	7,4 Å no anel de 12 T-átomos 6 Å no anel de 6 T-átomos
	Desidratada	~7,4 Å
Maior molécula adsorvida		$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$
Diâmetro cinético ( $\sigma$ )		8,1 Å

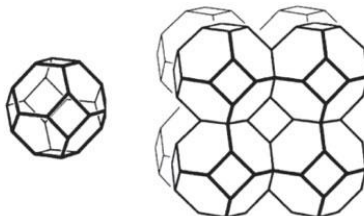
Fonte: Adaptado de Breck (1974)

### 3.4.8. ZEÓLITA SODALITA

As zeólitas do tipo sodalita são formadas pelo compartilhamento de extremidades entre os tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  e pelos anéis de 4 e 6 tetraedros que resultam em uma cadeia  $\beta$  ou cadeia sodalita. Tal cadeia é preenchida com o grupo  $\text{Na}_4\text{Cl}$ , que faz o balanço de cargas. A zeólita sodalita pode ser descrita pela fórmula geral  $\text{M}_8 [\text{AlSiO}_4]_6 \text{X}_2$ , em que M pode ser o cátion monovalente (Na, Li, Ag) e X o ânion monovalente, com o grupo  $\text{M}_4\text{Cl}$  localizado no centro de cada cadeia. Na cadeia  $\beta$  há uma variedade de sais encapsulados  $\text{M}^+ \text{A}^-$ , hidróxido de  $\text{M}^+ \text{OH}^-$  e/ou moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ . A união das  $\beta$  cavidades forma a estrutura da zeólita sodalita (SENA, 2013). A Figura 2 apresenta a cadeia  $\beta$  e a estrutura

sodalita. Algumas características das zeólitas sodalita são apresentadas na Tabela 11.

Figura 16 -  $\beta$  Cavidade e estrutura tridimensional da zeólita sodalita.



Fonte: Freitas *et al.* (2011).

Tabela 11 - Características das Zeólitas tipo sodalita.

<b>Outras Denominações</b>	Sodalita hidratada ou hidroxisodalita
<b>Composição Química</b>	
Fórmula em óxidos típica	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$
Conteúdo típico da cela unitária	$\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_6] \sim 7,5\text{H}_2\text{O}$
Variações	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2,8
<b>Propriedades estruturais</b>	
Abertura livre	Hidratada 2,2 Å no anel de 6 T-átomos
Maior molécula adsorvida	$\text{C}_2\text{H}_4$ em temperatura ambiente e $\text{O}_2$ a $-183^\circ\text{C}$
Diâmetro cinético ( $\sigma$ )	2,6 Å

Fonte: Adaptado de Breck (1974).

### 3.4.9. ZEÓLITA P

.Com um sistema de poros em duas dimensões e com dois canais contendo 8 anéis de intersecção,  $3,1 \times 4,4 \text{ \AA}$  e  $2,6 \times 4,9 \text{ \AA}$ , as zeólitas do tipo P apresentam tamanhos de microporos menores ( $\sim 2.9 \text{ \AA}$ ) quando comparadas com zeólitas do grupo das MFI ( $\sim 5.4 \text{ \AA}$ ), FAU ( $\sim 7.4 \text{ \AA}$ ), LTA ( $\sim 4.1 \text{ \AA}$ ), LTL ( $\sim 7.1 \text{ \AA}$ ) e MOR ( $\sim 6.7 \text{ \AA}$ ), tornando-as bastante aplicadas na adsorção de vapores d'água e separação de pequenas moléculas. A Tabela 11 apresenta algumas características das zeólitas tipo P.

Tabela 12 - Características das Zeólitas tipo P.

<b>Outras Denominações</b>		Na-P1
<b>Composição Química</b>		
Fórmula em óxidos típica		$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.0-5.0 \text{ SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Conteúdo típico da cela unitária		$\text{Na}_6[\text{AlO}_2]_6(\text{SiO}_2)_{10} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Variações		$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3,8 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2
<b>Propriedades estruturais</b>		
Abertura livre	Hidratada	8 anéis, $3,1 \times 4,4 \text{ \AA}$ e $2,8 \times 4,9 \text{ \AA}$
	Desidratada	2,6
Maior molécula adsorvida		$\text{H}_2\text{O}$
Diâmetro cinético ( $\sigma$ )		2,6

Fonte: Adaptado de Breck (1974)

É também utilizada na remoção de elementos traços, metais pesados e material orgânico em efluentes líquidos (SHARMA *et al.*, 2016).



### 3.4.10. PROPRIEDADES GERAIS DE ZEÓLITAS E SUAS APLICAÇÕES

A densidade das zeólitas ( $D$ ) pode ser calculada quando desidratada, tendo como base a densidade da zeólita hidratada e na composição dos aluminossilicatos, com a unidade em  $\text{g/cm}^3$ , de acordo com a Equação 10 (BRECK, 1974).

$$D = \frac{1,66 [M]}{V} = \frac{1,66 [59x + 60y]}{V} \quad (10)$$

Onde  $V$  é o volume da cela unitária ( $\text{Å}^3$ ),  $M$  é o peso molecular ( $\text{g/mol}$ ),  $x$  e  $y$  representam o número de mols de  $\text{AlO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  por cela, respectivamente.

O volume ( $Vp$ ) pode ser obtido, segundo Breck (1974), em  $\text{cm}^3/\text{g}$ , de acordo com a Equação 11:

$$Vp = \frac{Xs}{da} \quad (11)$$

Sendo  $Xs$  a fração mássica do material adsorvido ( $\text{g/g}$ ) e  $da$  a densidade da substância adsorvida ( $\text{g/cm}^3$ ).

A fração de lotes vazios ( $Vf$ ) pode ser calculada através da Equação 13, tendo como base a densidade da zeólita desidratada, e o volume total de poros ( $Vp'$ ) pode ser calculado, em  $\text{Å}^3$ , de acordo com a Equação 14.

$$Vf = Xs \frac{D}{da} \quad (12)$$

$$Vp' = Vf V \quad (13)$$

O número de moléculas adsorvidas por unidade celular é descrito de acordo com a Equação 14.

$$Na = \frac{Xs Mz}{Ma} \quad (14)$$

Onde  $Mz$  é o peso molecular da unidade celular e  $Ma$  é o peso molecular da molécula adsorvida.

Os aluminossilicatos possuem ainda outras propriedades como: troca catiônica, adsorção de gases, vapores e líquidos, propriedades

catalíticas, condutividade elétrica, canais internos com tamanhos uniformes, baixa densidade, grande volume de poros e estabilidade da estrutura cristalina (BRECK 1974).

Em relação a propriedade de troca catiônica, Luz (1995) cita que tal propriedade está vinculada a relação Si e Al. O desequilíbrio de cargas atrai o cátion mais próximo, a fim de manter a neutralidade da estrutura, tornando as zeólitas um material com uma alta capacidade de troca catiônica.

Niwa, Katada e Okumura (2010) mencionam ser necessário realizar o ajuste do poro das zeólitas para obter-se uma seletividade de alta qualidade. O ajuste pode ser realizado através de uma deposição química de vapor de sílica na superfície externa, porém este ajuste necessita ser realizado sem afetar a acidez interna.

A seletividade das zeólitas é de grande importância para todas as suas aplicações, sendo um fator fundamental para a promoção de superfícies ativas, e sendo dependente do sistema interno de passagens e vazios do tamanho das cavidades internas e da troca catiônica existente (LUZ, 1995; NIWA, KATADA, e OKUMURA, 2010). A alta eficiência das zeólitas em processos de adsorção pode ser atribuída a sua grande superfície interna, e à existência de estruturas cristalinas com cavidades espaçosas.

Segundo Niwa, Katada e Okumura (2010) com cerca de 30-700 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, as zeólitas possuem uma elevada área superficial, em virtude da composição de Si e Al na estrutura.

A Tabela 13 descreve algumas características e propriedades das zeólitas tipo X e A. Muitos tipos de zeólitas são utilizadas em aplicações industriais, em áreas petroquímicas, químicas, refino e processos químicos de sustentabilidade verde. Sua aplicação como catalisadores, trocadores iônicos, peneiras moleculares e adsorventes é devido a sua alta área superficial, capacidade de adsorção, seus centros ácidos, tamanhos de canais e cavidades, além da sua seletividade de forma (NIWA, KATADA e OKUMURA, 2010; RIGO, R. T., PERGHER, S. B. C. 2009).

Cardoso *et al.* (2011) citam que as zeólitas podem ser utilizadas para a remoção de metais pesados existentes em resíduos líquidos de drenagem ácida de minas (DAM). Frantz (2015) menciona que as zeólitas podem ter uma aplicação para a remoção de oxigênio do ar, secagem de gases, remoção da água de azeótropos, purificação de hidrogênio, recuperação de dióxido de carbono, separação de oxigênio e argônio, remoção de acetileno, propano e butano do ar, recuperação de monóxido de carbono a partir de metano e hidrogênio, remoção de Hg,

$\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_x$  de correntes de gases. A Tabela 14 apresenta as principais aplicações de algumas zeólitas.

Tabela 13 - Comparações entre amina e zeólitas do tipo X e A.

Adsorvente	Diâmetro de poro (nm)	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	Porosidade	Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	Tipo de Adsorção	mmol CO <sub>2</sub> (puro)/g	CO <sub>2</sub> cap. m%,	Pressão	Temperatura de Adsorção (°C)	Temperatura de Regeneração (°C)	Referência
Zeólita											
A	0,4	660-720	0,3	35,3	Física	3,1	13	1,01bar	25	120-350	Wilcox, 2009. Sirwardane <i>et al.</i> , 2001 apud Tirzhá, 2012. Hedin <i>et al.</i> , 2012. Chareonpanich <i>et al.</i> , 2011. Wilcox, 2009.
X	0,8	610-710	0,5	558-600	Física	4	16	1,01bar	25	120-350	Sirwardane <i>et al.</i> , 2001 apud Tirzhá, 2012. Hedin <i>et al.</i> , 2012
Base de amina	8-40	1000-1500	-	5-500	Química	-	5-14	1,01bar	-	80-120	WILCOX, 2009

Dantas (2009) obteve uma capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> de 2,49 mmol/g, aplicando uma zeólita 13X comercial nas seguintes condições de testes: (P = 1,01 bar, T<sub>ads</sub> = 28°Cm Y<sub>co2</sub> = 0,2).

Tabela 14 - Características e usos das zeólitas naturais e sintéticas.

Zeólita	Tamanho		Composição		Principais Usos
	Poros (Å)	Poros (Å)	Si/Al	Cátion	
<b>Poros grandes (máx. 7,8 Å)</b>					
X	7,4	1-1,5	Na		
Y	7,4	>1,5	Na		Craqueamento e redução catalítico seletiva de NO, NO <sub>2</sub> ; remoção de CO <sub>2</sub> ; separação de frutose-glucose; separação de N <sub>2</sub> atmosférico
US-Y	7,4	>3	H		Hidroisomerização; desengraxante.
Mordenita	6x7	5,5	*N*		Tratamento de rejeito nuclear.
Mordenita	6x7	5-6	Na		Tratamento de esgoto urbano.
Mordenita	6x7	5-10	H		
<b>Poros médios (máx. 6,3 Å)</b>					
Ferrierita	5,5x4,8	5-10	H		Desengraxante.
Tipo L	6	3-3,5	K		Catalisador coletivo.
Silicalita	6	∞	H		Remoção de SO <sub>x</sub> , NO <sub>x</sub> , traços org. da água.
ZSM-5	6	10-500	H		Desengraxante, craqueamento catalítico.
<b>Poros pequenos (máx. 4,3 Å)</b>					
Chabazita	4	4	*N*		
Clinoptilolita	4x5	5	*N*		
Erlonita	4	4	*N*		Tratamento de resíduo radioativos. Tratamento de esgoto, resíduo nuclear.
Philipsita	3	2	*N*		Craqueamento catalítico, remoção de metais.
A	3	2	K,Na		Remoção de metais em solução. Concentração de álcoois.
A	4	1	Na		Formulador de detergente; remoção de CO <sub>2</sub> .
A	5	1	Ca,Na		Separação de iso/n-parafina; produção de O <sub>2</sub> .

\*N\* = Zeólita natural com cátions variáveis—comumente representados por Na, K, Ca, Mg. Fonte: Lessa, 2012.

### **3.5. SÍNTESE DE ZEÓLITAS A PARTIR DE CINZAS DE CARVÃO MINERAL**

O carvão mineral é um dos combustíveis fósseis mais importantes em todo o mundo e sua principal aplicação é para produção de energia elétrica. Além disso, o combustível é amplamente empregado na geração de calor (energia térmica), mais especificamente em processos produtivos na indústria como secagem de produtos, cerâmicas e fabricação de vidros. O crescimento do consumo global de carvão mineral se tornou mais rápido do que qualquer outro combustível desde 2000 (TIWARI, 2014; ANEEL, 2008). Ainda, segundo a Agência Internacional de Energia – IEA (2016), o carvão é responsável por fornecer um terço de toda a energia utilizada mundialmente e representa 40% da geração de eletricidade.

Os principais produtores e consumidores mundiais de carvão mineral com fins energéticos são China, EUA, Austrália e Índia. De acordo com o consumo atual, as reservas mundiais são suficientes para atender por mais 153 anos a produção global de carvão (BP, 2017). Na América do Sul, o país que mais se destaca na produção de carvão mineral é a Colômbia. O país possui várias reservas de carvão, sendo o quarto maior exportador de carvão térmico do mundo (LÓPEZ e WARD, 2008).

Atualmente, algumas usinas com grande potencial de geração instaladas no nordeste do Brasil utilizam carvão da Colômbia. Conforme o boletim de informações gerenciais do primeiro semestre de 2017 da ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica), a quantidade de usinas termelétricas que utilizam carvão mineral em operação no Brasil é de 13, com uma potência instalada de cerca de 2,85 GWe, onde as mesmas estão apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15 - Usinas termelétricas a carvão mineral em operação no Brasil.

Usina termelétrica	Potência (MWe)	Localização
Porto do Pecém I,II	1085	São Gonçalo do Amarante - CE
Jorge Lacerda I, II, III, IV	857	Capivari de Baixo - SC
Porto do Itaquí	360	São Luís - MA
Candiota III	350	Candiota - RS
Alunorte	103	Barcarena - PA
Alumar	75,2	São Luís - MA
Figueira	20	Figueira - PR

Fonte: BIG (Banco de Informações de Geração) ANEEL, (2017).

Os tipos de carvão mineral predominantes no Brasil são linhito, sub-betuminoso e betuminoso, onde as maiores jazidas se encontram nos Estados do Rio Grande do Sul (cerca de 90 %) e Santa Catarina (em torno de 9 %). A queima desse carvão nas termelétricas brasileiras gera em torno de 50% de cinzas (ANEEL, 2008; BP, 2017). A quantidade de cinzas produzidas por estes Estados é de cerca de 4 milhões de t/ano (ROHDE, 2013).

O carvão mineral sul brasileiro possui características específicas pois, segundo Izidoro (2013), possui alto teor de matéria mineral inorgânica se comparado aos outros tipos de carvão utilizados com fins energéticos ao redor do mundo.

O consumo mundial do carvão mineral para geração de energia não somente é bastante utilizado por sua disponibilidade de reservas, mas também por sua qualidade, que é medida pelo seu poder calorífico (capacidade de produção de calor), expresso em kcal/kg. Este poder

calorífico é diretamente proporcional ao teor de carbono presente no combustível e inversamente proporcional à quantidade de impurezas (elementos rochosos e minerais) (ANEEL, 2008).

### 3.5.1. CINZAS DE CARVÃO MINERAL

As cinzas de carvão são geradas a partir da combustão do carvão mineral, ou seja, são resíduos sólidos remanescentes, mediante a eliminação da umidade e dos compostos voláteis presentes no carvão, seguido da oxidação do carbono devido a sua queima (IZIDORO, 2013; WILCOX, 2012).

Como a composição do carvão é variável devido a sua extração em diferentes regiões e sob diferentes condições, as cinzas também apresentam características variáveis, não somente pela composição do carvão, mas também às diversas condições de queima. De acordo com a norma europeia EN 450, as cinzas volantes de carvão mineral são minerais aluminossilicatos, compostos principalmente por partículas vítreas e esféricas, constituídas tanto por fase amorfa, quanto por cristalina, o que possibilita a aplicação desse material em diversos setores (IZIDORO, 2013; QUEROL *et al.*, 2002).

De acordo com Tiwari *et al.*, (2014) a qualidade das cinzas é determinada pela composição química do carvão e dos parâmetros de combustão. Para isso, quantifica-se a composição elementar do carvão, assim como das cinzas, podendo utilizar algumas técnicas de determinação como:

- Fluorescência de raios X;
- Espectrometria de massa por plasma indutivamente acoplado (ICP-MS); Espectrometria de absorção atômica por plasma Indutivamente acoplado (ICP-AES);
- Análise por ativação com neutros (NAA);
- Voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial (DPSAV).

Os principais minerais encontrados nas cinzas de carvão identificados por difratometria de raios-X de acordo com a literatura são, quartzo, hematita, magnetita, mulita, anidrita, entre outros. Onde o quartzo e a mulita são os principais constituintes (IZIDORO, 2013; AHMARUZZAMAN, 2010). Os compostos oxidados de silício (Si), alumínio (Al), ferro (Fe) e cálcio (Ca) representam quase 90% da composição de cinzas volantes e de fundo. Outros elementos como magnésio (Mg), potássio (K), sódio (Na), titânio (Ti) e enxofre (S),



ocorrem em menores quantidades e representam uma pequena porcentagem da composição em massa. Geralmente, todos os outros elementos ocorrem em faixas de ppm (partes por milhão) e, coletivamente, raramente excedem 1% da composição em massa (TIWARI *et al.*, 2014).

Segundo Dogana e Koby (apud Tiwari *et al.*, 2014), as cinzas ainda podem conter outros elementos como manganês (Mn), cobre (Cu), zinco (Zn), boro (B), e fósforo (P), como também elementos tóxicos tais como cromo (Cr), Chumbo (Pb), mercúrio (Hg), níquel (Ni), vanádio (V), arsênio (As) e bário (Ba). A concentração dos elementos é variável e depende do tipo e composição do combustível que os deu origem, das condições durante a combustão e da eficiência de dispositivos de controle de emissão (TIWARI *et al.*, 2014).

A fórmula empírica das cinzas, baseada pela predominância de alguns elementos chaves de sua composição, pode ser representada por:  $\text{Si}_{1,0} \text{Al}_{0,45} \text{Ca}_{0,51} \text{Na}_{0,047} \text{Fe}_{0,039} \text{Mg}_{0,02} \text{K}_{0,013} \text{Ti}_{0,011}$  (LYER E SCOTT apud IZIDORO, 2013).

### 3.5.2. TIPOS DE CINZAS DE CARVÃO MINERAL

Após a combustão de carvão mineral, alguns tipos de resíduos podem ser apresentadas, sendo entre eles, as cinzas de fundo, cinzas volantes e a escória. A escória (do inglês – *slag* ou *boiler slag*) frequentemente apresenta granulometria grosseira e blocos sinterizados, com teores de carbono não queimado de 10 a 20% (ROHDE *et al.*, 2006).

As cinzas de fundo ou cinzas pesadas (do inglês – *bottom ash*), que por serem mais pesadas e de granulometria mais grossa, caem no fundo das fornalhas e gaseificadores ao serem originadas nos processos de conversão do carvão em forma pulverizada e em leito fluidizado. Contém geralmente teores de carbono não queimado (incombusto) de 5 a 10%. É composta principalmente por óxido de silício, óxido de alumínio e óxido de ferro, com porcentagens menores de óxido de cálcio, óxido de magnésio, sulfatos e outras combinações. As cinzas de fundo geralmente apresentam um teor menor de fase vítrea (amorfa) quando comparado com cinzas volantes (ROHDE *et al.*, 2006; LEANDRO e FABRI (s/d); SANTA *et al.*, 2017).

As cinzas volantes (do inglês - *fly ash*), constituem-se de partículas extremamente finas e leves (100% menor que 0,15mm), possuem geralmente maiores proporções de material amorfo que nas cinzas pesadas. Relativo a sua morfologia, são aproximadamente

esféricas, parte delas sendo ocas, e são arrastadas pelos gases de combustão de fornalhas ou gases gerados em gaseificadores industriais. Sistemas de captação são utilizados para reter grande parte das partículas como: ciclones, filtros de mangas, precipitadores eletrostáticos, entre outros equipamentos mecânicos. Porém, o que não fica retido é levado pelos ventos e vão cair sobre as cidades e campos a grandes distâncias. As maiores produtoras desse tipo de cinza são as usinas termelétricas e centrais de vapor (ROHDE *et al.*, 2006; SANTA, *et al.*, 2017).

Nas usinas termelétricas do Brasil e no mundo, as cinzas volantes correspondem cerca de 70% do total de resíduos gerados na combustão do carvão, enquanto que as cinzas pesadas somam em torno de 30%, devido a isso, o estudo voltado para aplicação das cinzas volantes é mais amplo (IZIDORO, 2013). Porém, em um estudo apresentado por Aquino *et al.*, (2017) mostra que apesar de não apresentar um elevado grau de pureza, é possível obter zeólitas de boa qualidade a partir de cinzas de fundo, com propriedades de poro adequadas para a captura de CO<sub>2</sub>.

As cinzas volantes originadas de carvão linhito ou sub-betuminoso podem ter uma maior concentração de sulfatos do que as cinzas volantes originadas de carvão betuminoso. As cinzas volantes contendo mais de 70% em peso de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e com alto teor de cálcio, são normalmente produzidas a partir da queima de carvão de baixo rank (linhito e sub-betuminoso), e têm propriedade de auto-endurecimento quando reagidas com água. Já as cinzas volantes com baixo teor de cálcio e com teor de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre 50 e 70% em peso, são originadas de carvão de alto rank (betuminoso e antracito) e têm propriedade de natureza pozolânica (endurecimento quando reagidas com Ca(OH)<sub>2</sub> e água). A principal diferença entre estas duas ocorrências de cinzas volantes é a quantidade de cálcio, sílica, alumina e ferro (AHMARUZZAMAN, 2010).

Como comentado anteriormente, algumas usinas brasileiras importam carvão da Colômbia, sendo que as características dos combustíveis apresentam grandes diferenças, principalmente relativo ao teor de cinzas presentes. A Tabela 16 apresenta a análise imediata e o teor de enxofre presente em carvões brasileiros e colombianos. As composições em termos de elementos majoritários presentes nas cinzas do carvão mineral brasileiro e colombiano são apresentadas na

Tabela 17.

Tabela 16 - Análise imediata e teor de enxofre presentes em carvões minerais de localidades brasileiras e colombianas (% em peso).

<b>Localidade</b>	<b>Cinzas</b>	<b>Material Volátil</b>	<b>Carbono Fixo</b>	<b>Umidade</b>	<b>S Total</b>
Charqueadas (BR)	54,2	29,7	7,95	8,20	1,09
Candiota (BR)	47,9	29,3	16,6	6,14	1,82
Capivari de Baixo (BR)	41,1	23,3	33,7	1,80	1,14
Cesar (CO)	8,90	36,8	51,08	3,22	0,82
Guajira (CO)	4,28	34,36	51,57	9,79	1,23

Fonte: Adaptada de Depoi, *et al.* (2008); López e Ward (2008).

Tabela 17 - Análise dos elementos majoritários em óxidos nas cinzas volantes de localidades brasileiras e colombianas (% em peso).

	<b>Charqueadas* (BR)</b>	<b>Candiota* (BR)</b>	<b>Capivari* De Baixo (BR)</b>	<b>Cesar** (CO)</b>	<b>Guajira** (CO)</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	62,2	67,2	57,7	77,45	73,00
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	28,5	20,1	27,6	14,73	8,20
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,94	6,55	5,08	1,37	11,90
<b>CaO</b>	1,58	1,00	1,05	1,09	1,97
<b>MgO</b>	0,62	0,84	0,75	0,53	2,22
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,14	0,31	0,59	0,70	2,10
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,43	1,79	2,72	1,37	0,57
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,05	0,06	0,08	0,11	-
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1,27	0,77	1,40	1,23	-
<b>SO<sub>3</sub></b>	1,04	0,31	0,56	0,22	-

\* As amostras utilizadas para análise foram cinzas volantes coletadas nas usinas térmétricas e analisadas conforme a norma ASTM D3174.

\*\* As amostras utilizadas para análise foram obtidas a partir de amostras representativas de carvão, oxidadas a uma temperatura de 750 °C, onde as cinzas resultantes foram submetidas a análise conforme a norma ASTM D3174.

Fonte: Adaptada de Depoi, *et al.* (2008); López e Ward (2008).

### 3.5.3. APLICAÇÕES DAS CINZAS DE CARVÃO MINERAL

A maior parte da cinza produzida é descartada em aterro sanitário, uma prática que está sendo revista por possuir grandes aplicações industriais, principalmente para a indústria da construção civil (AHMARUZZAMAN, 2010; TIWARI *et al.*, 2014).

No Brasil, as cinzas volantes são empregadas, de forma intermitente, como constituintes de concreto de cimento Portland, desde a década de 1960 (ROHDE, 2006). Entretanto, a taxa de produção de cinza gerada ultrapassa a taxa de utilização neste setor, fazendo com que novas aplicações para a mesma sejam estudadas e desenvolvidas, pois além do interesse industrial é, também, de relevância ambiental (IZIDORO, 2013). Até 2010 foram geradas, aproximadamente, 800 megatoneladas de cinzas no mundo e somente cerca de 25% eram reaproveitadas, onde a quantidade não reaproveitada causa a poluição do ar, a contaminação das águas, do solo, entre outros (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al. apud* BOCA SANTA *et al.*, 2017; TIWARI, 2014).

Há inúmeros estudos visando a caracterização físico-química e mineralógica para aplicação das cinzas industrialmente, como:

- A conversão de cinzas em zeólitas através de fusão alcalina seguida de tratamento hidrotérmico (SHIGEMOTO, HAYASHI e MIYAURA, 1993);
- O aproveitamento para construção de bases e sub-bases de pavimentos flexíveis. (LEANDRO e FABBRI s/d);
- Avaliação das propriedades das cinzas para produção de geopolímeros (SANTA *et al.*, 2017);
- Adsorventes para gases de combustão (AHMARUZZAMAN, 2010);
- Remoção de metais tóxicos de água residual (AHMARUZZAMAN, 2010).

As propriedades geotécnicas das cinzas volantes (por exemplo, massa específica, permeabilidade, fricção angular interna e características de consolidação) tornam-a adequada para a construção de estradas, preenchimento estrutural, etc. A composição química das cinzas volantes, como a alta porcentagem de óxido de silício e óxido de alumínio, permite sua utilização para a síntese de zeólita, e sílica precipitada. Apesar da baixa porosidade, a mesma pode também ser usada como um adsorvente de baixo custo para tratamento de gás e água. Algumas investigações são relatadas na literatura sobre a

utilização de cinzas volantes para adsorção de poluentes individuais como solução aquosa ou gás de combustão (AHMARUZZAMAN, 2010).

### 3.5.4. MÉTODOS DE SÍNTESE HIDROTÉRMAL

As tentativas de sintetizar silicatos em condições hidrotérmicas começaram com os experimentos de Schafhautle em 1845, que por sua vez, relataram a preparação de quartzo por aquecimento de uma sílica “gel” com água em uma autoclave (BRECK, 1974).

Zeólitas de diferentes tipos e estruturas podem ser obtidas variando seus parâmetros de síntese. Basicamente, a síntese de zeólitas pode ser realizada por qualquer fonte que contenha alto teor de sílica e alumina e o uso de cinzas de carvão vem sendo explorado para essa finalidade por possuir essa característica, elevado conteúdo de fases reativas e ainda, por sua quantidade significativa de geração de resíduo no mundo, como comentado anteriormente (IZIDORO, 2013).

Segundo Querol *et al.*, (2002), as metodologias desenvolvidas são baseadas na dissolução das fases de cinzas contendo Al e Si, com soluções alcalinas (principalmente NaOH e KOH) e a subsequente precipitação do material zeolítico.

Os fatores que mais influenciam na síntese de zeólitas a partir de cinza de carvão são: tipo e composição das cinzas; tipo e concentração do meio reacional; pressão, temperatura e tempo de reação; relação solução/cinza; entre outros (CARDOSO, 2012).

Os cátions de compensação que são frequentemente utilizados são cátions alcalinos, alcalinos-terrosos ou cátions derivados de aminas e íons amônio quaternários. A carga e a natureza dos cátions presentes na mistura reagente interferem na reação de cristalização, devido aos cátions em solução interagirem com as associações de moléculas presentes na estrutura das zeólitas. A razão Si/Al também sofre influência dos cátions de compensação, onde os cátions monovalentes conduzem a zeólitas mais ricas em silício que os cátions bivalentes (MELO, 2009).

Para a conversão de cinzas de carvão em zeólitas, muitos autores propõem diferentes métodos de ativação hidrotérmica: síntese hidrotérmica clássica; síntese hidrotérmica precedida de uma etapa de fusão (duas etapas); síntese através de digestão seguido de reação hidrotérmal (duas etapas) e ainda o método de reação hidrotérmal com uso de micro-ondas (IZIDORO, 2013).

Na Tabela 18 são apresentadas algumas das diversas zeólitas obtidas citadas na literatura.

Tabela 18 - Tipos de zeólitas citadas na literatura sintetizadas a partir de cinzas volantes.

<b>Tipo de zeólita</b>	<b>Referência</b>
X	Querol <i>et al.</i> , 2001; Amrhein <i>et al.</i> 1996; Izidoro, 2013.
Y	Srinivasan e Grutzeck, 1999
A	Querol. <i>et al.</i> , 2001; Querol <i>et al.</i> , 2001; Srinivasan e Grutzeck, 1999; Ferret, 2004; Hui e Chao, 2006; Cardoso 2012; Izidoro, 2013.
NaP1	Querol <i>et al.</i> , 2001; Amrhein <i>et al.</i> , 1996; Adamczyk <i>et al.</i> 2005; Wu <i>et al.</i> , 2008; Paprocki, 2009; Cardoso, 2012.
Analcima	Querol <i>et al.</i> , 2001; Querol <i>et al.</i> , 1997; Lin e His, 1995.
Sodalita	Querol <i>et al.</i> , 2001; Mondragon <i>et al.</i> , 1990; Singar e Berggaut, 1995; Querol <i>et al.</i> , 1997.

Fonte: Adaptada de Cardoso (2012).

### 3.5.4.1. Método de Reação Hidrotermal Convencional

Também conhecida como reação hidrotermal clássica (ou hidrogel), é precedida pela formação de um gel, que depois é cristalizado num sistema hidrotérmico fechado. A reação ocorre em temperaturas que variam do ambiente até 175 °C, mas em alguns casos pode chegar até 300 °C (BRECK, 1974). Ainda, também descrito por Izidoro 2013, o mecanismo de reação hidrotérmica envolve etapas de dissolução, condensação ou gelatinização e cristalização (IZIDORO, 2013).

A dissolução da cinza ocorre entre 20-120 °C. Nessa parte, as fases de Si e Al presentes nas cinzas (silício e alumínio amorfos, quartzo e mulita), são dissolvidas. A velocidade é dependente da concentração de OH<sup>-</sup>, que é o agente cáustico utilizado para dissolver os reagentes e mantê-los em solução, propiciando sua saturação para que a formação da zeólita ocorra (IZIDORO, 2013). Além disso, o tempo e temperatura de reação hidrotermal também podem influenciar fortemente no tipo de

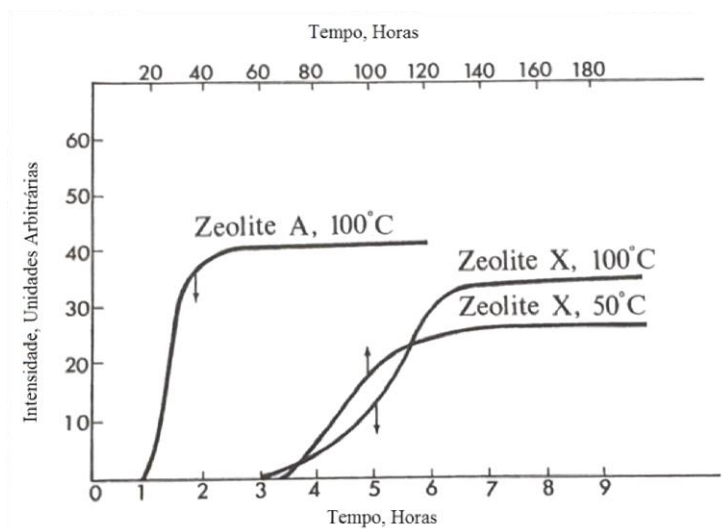
zeólita formada, conforme demonstra a Figura 2 para sínteses de zeólitas do tipo X e A (BRECK, 1974).

A condensação ou gelatinização é onde ocorre a formação de gel aluminossilicato (hidrogel) pela reação entre os íons aluminato e silicato. Na cristalização, o hidrogel se transforma em um cristal de zeólita, onde a velocidade é dependente da quantidade de  $\text{Na}^+$  presente. (IZIDORO, 2013).

Algumas condições gerais de síntese são descritas por Breck, (1974), sendo elas:

- Materiais de partida reativos, tais como géis recém precipitados ou sólidos amorfos;
- Alto pH, conseguido através da adição de hidróxidos de metais alcalinos ou outras bases fortes;
- Baixas condições de temperatura e pressão;
- Auto grau de supersaturação dos componentes do gel, o que leva à nucleação de um grande número de cristais.

Figura 17 – Síntese de zeólitas do tipo X e A variando tempo e temperatura da reação hidrotermal.



Fonte: Adaptado de Breck (1974)

A facilidade com que as zeólitas são cristalizadas através deste processo é atribuída a alguns aspectos, como: alta reatividade do gel;

concentração do hidróxido; elevada atividade da superfície, tamanho pequeno das partículas sólidas; e pela própria estrutura (BRECK, 1974). Entretanto, o método descrito requer grandes tempos de reação, obtendo-se geralmente, uma mistura de zeólitas, ou seja, um produto final impuro e ainda, com grande quantidade de cinzas remanescentes onde somente cerca de 50% é convertido em zeólitas (IZIDORO, 2013).

#### **3.5.4.2. Método de Reação em Duas Etapas – Digestão Seguido de Reação Hidrotermal**

Este método de síntese ocorre em duas etapas. Na primeira, é realizado a extração do silício presente nas cinzas de carvão por meio de agitação com solução alcalina e, na segunda etapa, reage hidrotermicamente com uma fonte externa de alumínio. Estudos realizados por Cardoso (2012) demonstraram que é possível obter um material zeolítico de alta pureza a partir deste método, entretanto o resíduo gerado na etapa de digestão ainda não obtém uma aplicação otimizada.

Um estudo realizado utilizando cinzas de carvão chinesas testou diferentes concentrações de solução de NaOH para extrair Si, com adição de fonte externa de Al para sintetizar zeólita Na-A pura. O estudo mostrou que quanto maior a concentração da solução de NaOH utilizada na etapa de extração do silício, menor é o tempo de cristalização necessário para formação da zeólita Na-A na etapa do tratamento hidrotérmico (IZIDORO, 2013).

#### **3.5.4.3. Método de Reação em Duas Etapas – Fusão Seguido de Reação Hidrotermal**

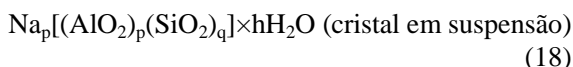
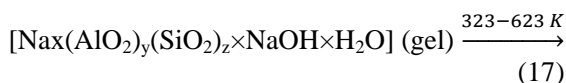
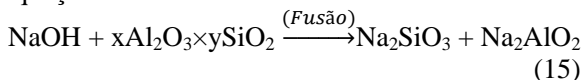
Neste método, primeiramente é realizado uma fusão da mistura cinza-álcali (cinzas e hidróxido). Seu objetivo é facilitar a decomposição das fases cristalinas de Si e Al presentes nas cinzas, resultando na formação de silicatos e aluminatos de sódio altamente reativos, os quais são solúveis em água, favorecendo a formação de zeólitas. Posteriormente, o produto da fusão é dissolvido em solução aquosa e colocado para reagir hidrotermicamente (IZIDORO, 2013).

Comparado ao método convencional e de duas etapas por digestão, o método de duas etapas a partir da fusão possui alta conversão de cinzas de carvão em zeólitas, além de possibilitar o direcionamento do produto da síntese para um único tipo de zeólitas, mediante variação



dos parâmetros de ativação na etapa do tratamento hidrotérmico (IZIDORO, 2013).

As reações que ocorrem no método de síntese de duas etapas com fusão, a partir de cinzas de carvão foram citadas por Ojha *et al.*, (2004), conforme as Equações 15 a 18.



### ***Parâmetros envolvidos na síntese pelo método de fusão***

A síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão pelo método de duas etapas produz zeólitas mais puras e com maior taxa de conversão quando comparada ao método clássico de reação hidrotermal. Como dito anteriormente, o fator que mais limita a conversão do método convencional é a quantidade de fases não reativas e resistentes presentes nas cinzas. Já a fusão realizada na mistura cinza-álcali no método de duas etapas facilita a decomposição das fases cristalinas presentes nas cinzas, aumentando por consequente a reatividade dos aluminatos e silicatos de sódio, favorecendo a formação de zeólitas (IZIDORO, 2013).

Para se obter um resultado satisfatório na síntese de zeólitas, alguns parâmetros precisam ser levados em consideração para determinar as condições mais adequadas de reação.

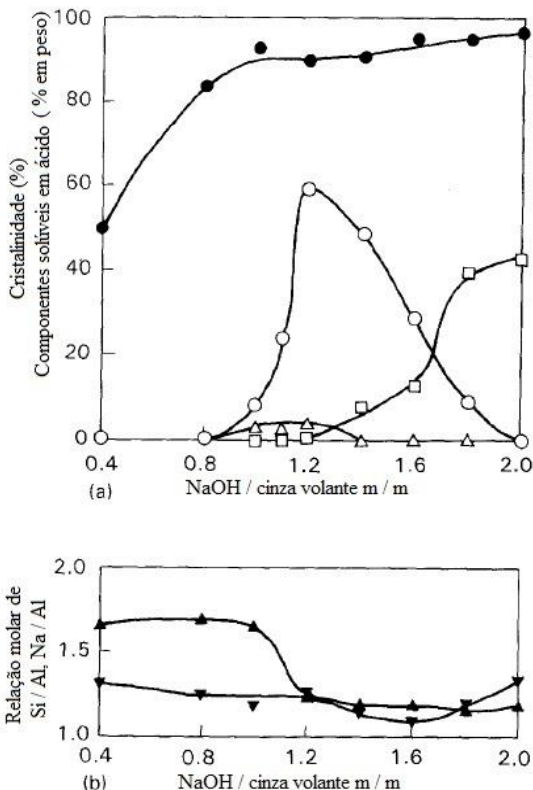
A relação Si/Al é um dos principais fatores que direcionam a síntese para o tipo de zeólita desejado. Quanto maior for a razão Si/Al da zeólita a se obter, maior será a temperatura de reação; maior será o caráter hidrofílico da zeólita e menor será a capacidade de troca iônica. As zeólitas ricas em alumínio são sintetizadas entre 25 °C e 125 °C (MELO, 2009). Um dos agentes utilizados para modificar a relação

molar de Si/Al é a adição do aluminato de sódio ou outra fonte de alumínio às cinzas volantes.

No estudo feito por Shigemoto *et al.* (1993), são relatados os efeitos de alguns parâmetros na síntese hidrotermal precedida de fusão com hidróxido de sódio para formação de zeólitas Na-X. A Figura 18 mostra o efeito da relação em peso de NaOH/cinza volante antes da fusão sobre a cristalinidade da zeólita resultante, o percentual em peso do componente solúvel em ácido e a razão molar de Si/Al e Na/Al nos produtos da reação hidrotérmica. O componente solúvel em ácido contém zeólitas e um gel de aluminossilicato como componentes principais (SHIGEMOTO *et al.*, 1993).

Uma zeólita do grupo das faujasitas foi formada seletivamente com relação de NaOH/Cinza acima de 1, e a cristalinidade aumentou de forma bastante abrupta com o aumento da relação NaOH/Cinzas até um máximo de 60% com NaOH/Cinza = 1,2, seguido por uma diminuição com aumento adicional de NaOH/Cinza. A razão molar de Si/Al = 1,25 no componente solúvel em ácido em NaOH/cinza = 1,2, fornece evidência de que a faujasita é uma zeólita do tipo Na-X. Outro detalhe do estudo é que com um aumento adicional da proporção de NaOH/Cinza = 1,25, resultou na formação de hidroxissodalita (SHIGEMOTO *et al.*, 1993).

Figura 18 - Efeito da relação NaOH/Cinzas volantes na formação de zeólitas, fusão a 773 K por 1h; reação hidrotermal a 373 K, 6h. (a) Cristalinidade, (O) Na-X, ( $\Delta$ ) Na-A, ( $\square$ ) hidroxyssodalita, ( $\bullet$ ) componentes solúveis em ácido; (b) Relação molar, ( $\blacktriangle$ ) Si/Al, ( $\blacktriangledown$ ) Na/Al.

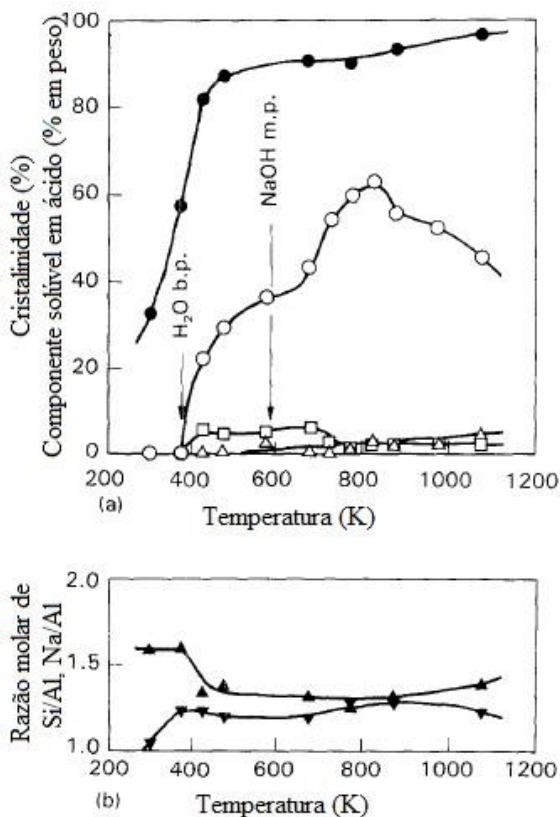


Fonte: Adaptada de Shigemoto *et al.* (1993).

O efeito da temperatura na etapa de fusão para uma mistura de NaOH/cinza = 1,2 na formação da zeólita pode ser observado na Figura 19. Para tal avaliação, foi utilizada a relação NaOH/cinza = 1,2, a fusão foi realizada por 1h e a reação hidrotermal foi realizada a temperatura de 373 K por 6h. Os resultados mostram que abaixo do ponto de ebulição da água de 373 K, não se obteve zeólita e o percentual em peso do componente solúvel em ácido foi inferior a 58%, apresentando decomposição incompleta das cinzas volantes com o hidróxido de sódio a temperaturas mais baixas. Observou-se um alto valor de componente

solúvel em ácido (~ 90%) acima de 473 K e uma diminuição abrupta da relação molar Si/Al perto de 400 K. Um aumento gradual no rendimento da zeólita Na-X foi observada a temperaturas acima do ponto de fusão de NaOH (591 K) até uma cristalinidade máxima de 62% a 823 K. A uma temperatura acima de 823 K, a cristalinidade da zeólita Na-X diminui gradualmente conforme aumenta-se a temperatura de fusão, enquanto o componente solúvel em ácido continuou a aumentar (SHIGEMOTO, 1993).

Figura 19 - Efeito da temperatura de fusão na formação da zeólita. (a) Cristalinidade, (O) Na-X, ( $\Delta$ ) Na-A, ( $\square$ ) hidroxyssodalita, ( $\bullet$ ) componentes solúveis em ácido; (b) Relação molar, ( $\blacktriangle$ ) Si/Al, ( $\blacktriangledown$ ) Na/Al.



Fonte: Adaptada de Shigemoto *et al.* (1993).

A temperatura de cristalização é outro fator importante para se determinar, ela é inversamente proporcional ao volume de cavidades, ou seja, quanto maior a temperatura menor o volume de cavidades na zeólita cristalizada. Zeólitas sintetizadas em temperaturas abaixo dos 100 °C, apresentam maiores volumes de cavidade (0,40 cm<sup>3</sup>/g) e formam estruturas mais abertas. Enquanto a altas temperaturas, conduzem a produção de fases mais densas. A cinética de cristalização no período de nucleação também pode ser variada de acordo com a temperatura, onde se torna mais curta sob temperaturas maiores. Vale ressaltar que quanto mais aberta as cavidades da zeólita mais instável é sua estrutura (MELO, 2009).

O tempo é outro parâmetro muito importante para o controle da síntese, devido a cristalização de uma zeólita ser geralmente acompanhada por uma curva de cristalização. Se faz necessário conhecer a cinética de cristalização para se obter fases cristalinas puras, onde o tempo precisa ser otimizado (MELO, 2009).

O hidróxido de sódio é preferivelmente utilizado na síntese como agente de ativação, devido ao sódio geralmente fazer ligações fracas com o produto final, facilitando posteriores trocas de cátions (IZIDORO, 2013). Porém, é relatado no estudo de Shigemoto, Hayashi e Miyaura, (1993) que a quantidade de hidróxido de sódio empregada na fusão afeta não apenas a conversão de cinzas volantes em silicato e aluminato de sódio, mas também a alcalinidade da solução no tratamento hidrotermal.



## ***CAPÍTULO IV***

### **MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste capítulo são mencionados os materiais utilizados nas sínteses das zeólitas, os equipamentos utilizados na caracterização dos materiais, o planejamento experimental empregado nos testes de fusão das cinzas com hidróxido de sódio, bem como uma descrição dos procedimentos adotados na realização das sínteses das zeólitas, peletização, resistência à compressão e nos testes de capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> preliminares e nos que ainda serão realizados.

#### **4.1. MATERIAIS**

Os materiais de base usados como principais fontes de silício e alumínio nas sínteses das zeólitas foram as cinzas volantes e de fundo geradas na combustão de carvão mineral na Unidade 7 do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda (UTJL), unidade pertencente à empresa Tractebel Energia S.A, atual Engie Brasil Participações Ltda., situada em Capivari de Baixo (SC). As amostras de cinzas volantes foram coletadas na saída do precipitador eletrostático, no mês de fevereiro de 2014, e foram acondicionadas em sacos plásticos incolores ao abrigo da luz e em temperatura ambiente. Já as amostras de cinzas de fundo foram coletadas na base da caldeira (Unidade 7), no mês de maio de 2014, sendo acondicionadas nas mesmas condições das cinzas volantes.

As fontes de alumínio complementares, visando o ajuste da relação silício-alumínio, foram o aluminato de sódio e o resíduo de alumínio (bruto, processado termicamente e quimicamente) proveniente do processo de anodização de alumínio. O aluminato de sódio utilizado é da marca Sigma-Aldrich, pureza maior que 90 % e o resíduo de alumínio de anodização empregado na síntese foi cedido pela empresa Alcoa Alumínio S.A., atual Arconic Indústria e Comércio de Metais Ltda. A fonte de sódio nas sínteses é proveniente do reagente hidróxido de sódio, marca Dinâmica, pureza de 97 %. O preparo de amostras e soluções foi realizado empregando-se água destilada. Os frascos e vidrarias utilizados foram previamente lavados com detergente neutro e descontaminados com solução de HNO<sub>3</sub>.

## **4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS**

### **4.2.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA - ELEMENTOS MAJORITÁRIOS**

A composição química referente aos elementos majoritários presentes nas cinzas volantes e de fundo brutas, bem como nas zeólitas comerciais foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais (LDCM) do Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI – SC).

As amostras foram submetidas à fusão com tetraborato de lítio na proporção 1:10. A mistura foi analisada em um equipamento espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX), modelo PW 2400, marca Philips, por dispersão de comprimento de onda (WDXRF). As referências utilizadas no equipamento são padrões nacionais e internacionais NIST e IPT.

A composição química referente aos elementos majoritários presentes nas matérias primas beneficiadas, tratadas termicamente e quimicamente, bem como nas zeólitas sintetizadas, foi realizada no Laboratório SATC (LABSATC) da Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina (SATC). As amostras foram prensadas em forma de pastilha e submetidas a análise em um equipamento espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX), modelo EDX 7000, marca Shimadzu. As referências utilizadas no equipamento são padrões internacionais NIST e amostras comerciais (padrão interno). O procedimento para a obtenção do percentual de perda ao fogo presente nas amostras foi realizado conforme a norma ASTM D7348-07.

### **4.2.2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA - ELEMENTOS MINORITÁRIOS E TRAÇOS**

A determinação dos elementos minoritários e traços presentes nas amostras de cinzas volantes foi realizada no Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais (LAQIA) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

A amostra foi submetida a um procedimento de digestão ácida em forno de micro-ondas (Ethos 1, Milestone, Itália), com capacidade para 9 decomposições simultâneas, conforme recomendações da norma EPA 3052. Cerca de 100 mg de amostra foram transferidos para os



frascos de decomposição. Foram adicionados, logo em seguida, 6 mL de  $\text{HNO}_3$  14 mol/L e 1 mL de HF 40% (m/v). Após a etapa de decomposição, a amostra foi avolumada a 25 mL com água ultra-pura (Milli-Q) em frascos de polipropileno e posteriormente diluída.

As determinações foram feitas por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), modelo Elan DRC 106 II, marca Perkin Elmer Sciex, e por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), modelo Optima 4300, marca Perkin Elmer.

Para a determinação de Hg, cerca de 200 mg de amostra foram transferidos para frascos de polipropileno juntamente com 3 mL de  $\text{HNO}_3$  14 mol/L. As soluções foram mantidas em repouso durante 48 h e então avolumadas a 15 mL com água ultra-pura, no próprio frasco. A concentração do Hg foi determinada por ICP-MS.

A determinação do cloro na amostra foi realizada através de Piroidrólise. Cerca de 300 mg de amostra foram transferidos para um suporte de quartzo. No mesmo suporte foram adicionados cerca de 600 mg de acelerador de decomposição ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), o qual foi posteriormente inserido no tubo de reação. Os vapores gerados foram coletados em 10 mL de solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  150 mmol/L, a qual foi avolumada a 20 mL com água ultra-pura.

As determinações de Cl foram feitas por cromatografia de íons, com um cromatógrafo modelo Modular IC System, marca Metrohm, composto por um amostrador compacto, detector por condutividade, módulo de supressão química e bomba cromatográfica.

### 4.2.3. ANÁLISE MINERALÓGICA

As análises dos minerais presentes nas matérias primas brutas, beneficiadas, tratadas termicamente e quimicamente, bem como nas zeólitas sintetizadas foram realizadas no Laboratório SATC (LABSATC) da Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina (SATC). O procedimento analítico foi realizado através do método de pó, sendo as amostras alocadas em porta amostra de vidro e submetidas a análise em um equipamento de difratometria de raios X (DRX), modelo LabX XRD-6100, marca Shimadzu. A identificação das fases mineralógicas foi obtida por comparação do difratograma da amostra com os bancos de dados PDF do ICDD (International Center for Diffraction Data, 2003) e COD (Crystallography Open Database, 2016), empregando o software *Match!3*.

A identificação das fases sobre as amostras de cinzas volantes e de fundo visando a posterior quantificação das mesmas foi realizada por DRX no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP). O procedimento de análise também foi realizado através do método de pó, com o emprego de um difratômetro de raios X, modelo MPD 1880, marca Philips. A identificação foi obtida por comparação do difratograma da amostra com os bancos de dados PDF2 do ICDD (International Center for Diffraction Data, 2003) e PAN-ICSD (PANanalytical Inorganic Crystal Structure Database, 2007). A quantificação das fases das cinzas foi feita pelo método de Rietveld, utilizando estruturas cristalinas do banco de dados do ICSD (2007) e padrão interno de fluorita ( $\text{CaF}_2$ ) para auxiliar no cálculo da fase amorfa.

A quantificação de fases sobre uma amostra de zeólita sintetizada a partir de cinzas volantes (ZV2\*) e também de uma amostra comercial (13X-IQE) foi realizada por DRX no Laboratório Computacional de Análises Cristalográficas e Cristalinas (LabCACC) do Instituto de Química de Araraquara - UNESP. O procedimento de análise também foi realizado através do método de pó, com o emprego de um difratômetro de raios X, modelo RINT2000, marca Rigaku. Para tal análise empregou-se um detector linear sensível à posição (PSD - *Position Sensitive Detector*). A identificação foi obtida por comparação do difratograma da amostra com os bancos de dados PDF2 do ICDD (International Center for Diffraction Data, 2003) e COD (Crystallography Open Database, 2016). A quantificação das fases das cinzas foi feita pelo método de Rietveld (MR), utilizando estruturas cristalinas do banco de dados do ICSD (2007) e padrão interno de Corundum (676<sup>a</sup> Nist) para auxiliar no cálculo da fase amorfa. Para a quantificação, utilizou-se o *software Topas Academic V.5*. O programa possibilitou a realização do refinamento pelo método de Rietveld com a utilização dos Parâmetros Fundamentais, um recurso para o ajuste de perfil do padrão de difração de raios X que emprega modelos físicos para gerar a forma do padrão de difração de determinado composto, baseado-se em informações instrumentais da análise e estruturais da amostra.

#### **4.2.4. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E DIFERENCIAL (ATG/ATD)**

As análises termogravimétricas e diferenciais foram realizadas sobre amostras contendo misturas de cinzas volantes e hidróxido de

sódio. Esta técnica foi adotada principalmente para apontar a temperatura que a estrutura do hidróxido de sódio se transforma em óxido de sódio e também para verificar possíveis alterações nas amostras em função do aumento da temperatura. Outro material submetido a análise de ATG/ATD foi o resíduo de alumínio bruto, indicando qual a temperatura de transformação mineral, bem como o percentual total de perda de massa em função do aquecimento. A taxa de aquecimento nos dois procedimentos foi de 10 °C/min, e o modelo do analisador termogravimétrico utilizado foi o STA 409E, marca Netzsch. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais (LDCM) do Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI – SC).

#### **4.2.5. ANÁLISES DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)**

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) sobre as amostras de cinzas, de alguns produtos da fusão empregando cinza-hidróxido de sódio e de zeólitas sintetizadas foram realizadas no Laboratório SATC (LABSATC) da Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina (SATC). As amostras foram recobertas com ouro-paládio em um metalizador, modelo SC7620, marca Quorum. As imagens foram obtidas no MEV modelo EVO MA10, marca Zeiss.

#### **4.2.6. DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES DOS POROS**

As análises de área superficial, volume total e diâmetro de poros sobre as amostras de cinzas e também de zeólitas sintetizadas foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). As análises foram realizadas por fisissorção para determinação da área BET e utilizaram o procedimento BET (Brunauer, Emmet e Teller) - Norma ASTM D 6556. Os parâmetros de porosidade foram determinados pelo método de BJH e utilizaram o adsortômetro automático Autosorb 1C, Quantachrome Instruments Inc, no modo fisissorção. As amostras foram previamente secas em temperaturas na faixa de 100-300°C sob vácuo (10-7 torr) e então a adsorção de nitrogênio gasoso foi medida a 77K, em valores de pressão relativa na faixa de 0 a 1.0.

#### 4.2.7. DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS

As análises de distribuição de tamanho de partículas das cinzas de fundo foram realizadas no Laboratório SATC (LABSATC) da Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina (SATC). A amostra de cinzas de fundo bruta foi classificada nas seguintes faixas de distribuição de tamanhos de partículas: >500 µm, 500-250 µm, 250-180 µm, 180-125 µm, 125-106 µm, 106-75 µm, 75-53 µm, 53-45 µm e <45 µm. Para tal classificação foi utilizado um agitador de peneiras, modelo ABME 0800, marca Abrazinox.

#### 4.3. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DOS TESTES DE FUSÃO

O planejamento experimental da etapa de fusão aplicando hidróxido de sódio nas cinzas volantes e de fundo foi realizado por meio do software *Statistica*, com base no planejamento fatorial  $3^{(k-1)}$ . Os fatores e níveis são apresentados na Tabela 19 e o design experimental, montado através do software, é mostrado na Tabela 20.

Tabela 19 - Fatores e níveis usados para o planejamento experimental.

Fatores		K = 1	K = 2	K = 3
1	Relação NaOH/Cinza (m/m)	0,5	1,2	1,5
2	Tempo de Fusão (min)	30	60	90
3	Temperatura de Fusão (°C)	550	650	750

Fonte: Autor.

Tabela 20 - Design Experimental da etapa de fusão.

Teste	NaOH/Cinza (m/m)	Tempo de Fusão (min)	Temperatura de Fusão (°C)
1	0,5	30	550
2	0,5	60	750
3	0,5	90	650
4	1,2	30	750
5	1,2	60	650
6	1,2	90	550
7	1,5	30	650
8	1,5	60	550
9	1,5	90	750

Fonte: Autor.

Além dos 9 experimentos considerados na Tabela 20, foi realizado um experimento adicional nas seguintes condições: relação NaOH/Cinza igual a 1,2; tempo de fusão de 60 min e temperatura de 550 °C. Este último teste foi realizado para avaliar uma condição típica apresentada em literatura, conforme estudos realizados por Shigemoto (1993) e Izidoro (2013). Em relação aos testes de fusão, o principal parâmetro de avaliação é a presença de fases estáveis de quartzo e mulita após os testes empregando as diferentes condições experimentais.

#### **4.4. SÍNTESE DAS ZEÓLITAS PELO MÉTODO DE FUSÃO SEGUIDO DE REAÇÃO HIDROTHERMAL**

Os procedimentos de síntese foram realizados no Laboratório SATC (LABSATC) da Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina (SATC). As sínteses realizadas seguiram as etapas descritas no fluxograma da Figura 20. A primeira operação antes de qualquer outro procedimento é a secagem das amostras de cinzas. A secagem foi realizada a 105 °C por 24 h. Uma das etapas mais importantes em um processo de síntese de zeólitas empregando cinzas de carvão mineral é a sua caracterização química (em termos de elementos majoritários) e mineralógica (DRX). A partir da composição mineralógica e da quantificação das fases presentes nas cinzas, é possível verificar o percentual de silício e alumínio amorfo, ou seja, a quantidade realmente disponível para reagir e formar as estruturas das zeólitas após um processo reacional hidrotérmico. O cálculo da quantidade de cinzas volantes e de fundo, da fonte de alumínio e de hidróxido de sódio a ser adicionada para formar zeólitas do tipo X foi realizada baseando-se na concentração de cada componente no seu estado amorfo. Em relação à fonte de sódio, adquiriu-se hidróxido de sódio em pérolas, sendo este moído manualmente com o auxílio de um pistilo e um almofariz. O hidróxido de sódio moído e as cinzas foram misturadas e inseridas em cápsulas de porcelana para realização do processo de fusão térmica sob relações específicas de NaOH/Cinzas, conforme o planejamento já mencionado anteriormente. Em relação às cinzas de fundo, após encontrada a melhor relação para o processo de fusão, um ajuste mais refinado da quantidade de hidróxido de sódio foi realizado a partir da relação  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ , variando de 1,92 a 2,9. O equipamento utilizado nos procedimentos de fusão térmica/calciações foi o forno mufla, modelo LF023-12, marca Jung. No término da etapa de fusão a amostra é resfriada à temperatura ambiente para posterior

desagregação manual e adição da fonte de alumínio. Como fonte de alumínio empregou-se o aluminato de sódio, o resíduo de alumínio bruto, resíduo de alumínio calcinado e resíduo de alumínio calcinado seguido de tratamento químico.

Em relação ao tratamento do resíduo de alumínio, o mesmo foi realizado a partir de uma razão mássica NaOH/Resíduo calcinado igual a 0,72 e uma quantidade de água aproximadamente 10 vezes maior que a do sólido. O resíduo seco e calcinado a 550 °C por 1 h foi misturado na solução de NaOH em água. Sob agitação de 500 rpm em um béquer aberto, a mistura foi aquecida até aproximadamente 90 °C e mantida a esta temperatura por 30 min. Um produto viscoso é então adicionado na solução que será agitada previamente à reação hidrotermal. A quantidade da fonte de alumínio adicionada foi determinada de modo a avaliar a melhor relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (2,5; 3,0 e 3,5) para se obter uma zeólita X de elevada pureza.

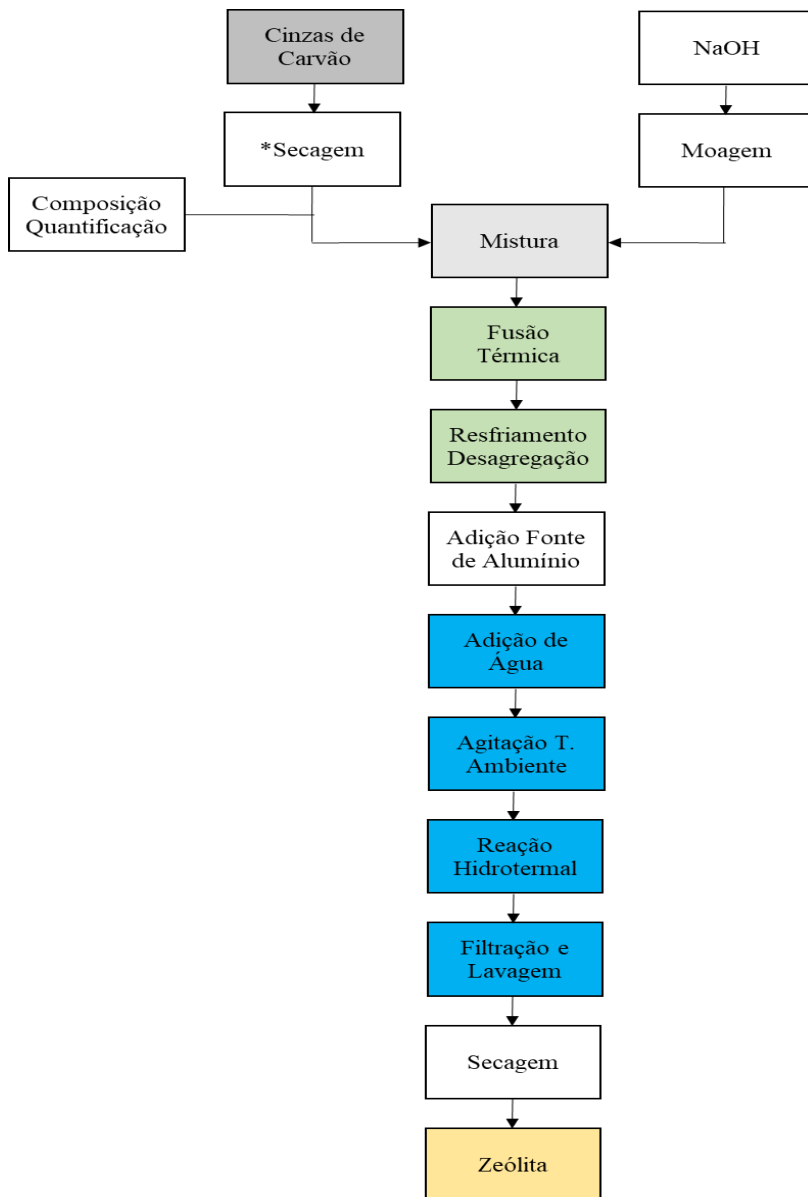
Na sequência os materiais sólidos devidamente misturados foram inseridos em um béquer de teflon de 250 mL para a adição de água com o objetivo de realizar uma homogeneização/solubilização dos componentes. A quantidade de água foi equalizada para deixar a relação  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  entre 40 e 60. A agitação da solução foi realizada à 300 rpm em temperatura ambiente e o tempo de agitação padrão foi de 16 h, porém as composições dos produtos da agitação, bem como das zeólitas obtidas após esta etapa, seguida da reação hidrotermal, foram avaliadas a partir da variação do tempo de agitação em 4, 8, 12 e 16 h. Após determinado tempo de homogeneização, o gel viscoso formado é inserido no reator hidrotermal.

As reações hidrotermais foram realizadas empregando um reator de teflon com 0,5 L de volume interno, revestido com carcaça de aço 1020 e protegido por pintura eletrostática, conforme ilustrado na Figura 21. O tempo de reação hidrotermal padrão foi de 24 h, porém em um dos experimentos a qualidade do produto zeolítico foi avaliado a partir da variação do tempo de reação hidrotermal para 8 e 24 h. Conforme recomendação de breck (1974) para a síntese de zeólitas do tipo X, a temperatura da reação foi equalizada para ficar entre 90 e 95 °C, evitando possível evaporação da água durante o processo hidrotermal.

O controle da temperatura interna da solução foi realizado a partir da instalação de um termopar, modelo PT100, sendo a temperatura monitorada e registrada continuamente pelo software Logchart, marca NOVUS. Para controle da temperatura no reator hidrotermal, foi

utilizada uma estufa modelo 0317M-72, marca Quimis, conforme ilustrada na Figura 22.

Figura 20 - Fluxograma dos processos de síntese das zeólitas (\*Secagem somente quando empregadas as cinzas de fundo na síntese).



Fonte: Autor.



Figura 21 - Reatores hidrotermais.



Fonte: Autor.

Figura 22 - Estufa de secagem e síntese das zeólitas.



Fonte: Autor.

Attingido o tempo de reação hidrotermal, a solução foi filtrada empregando um papel filtro devidamente inserido em um funil de buchner, um kitassato e uma bomba vácuo, modelo 825 T, marca

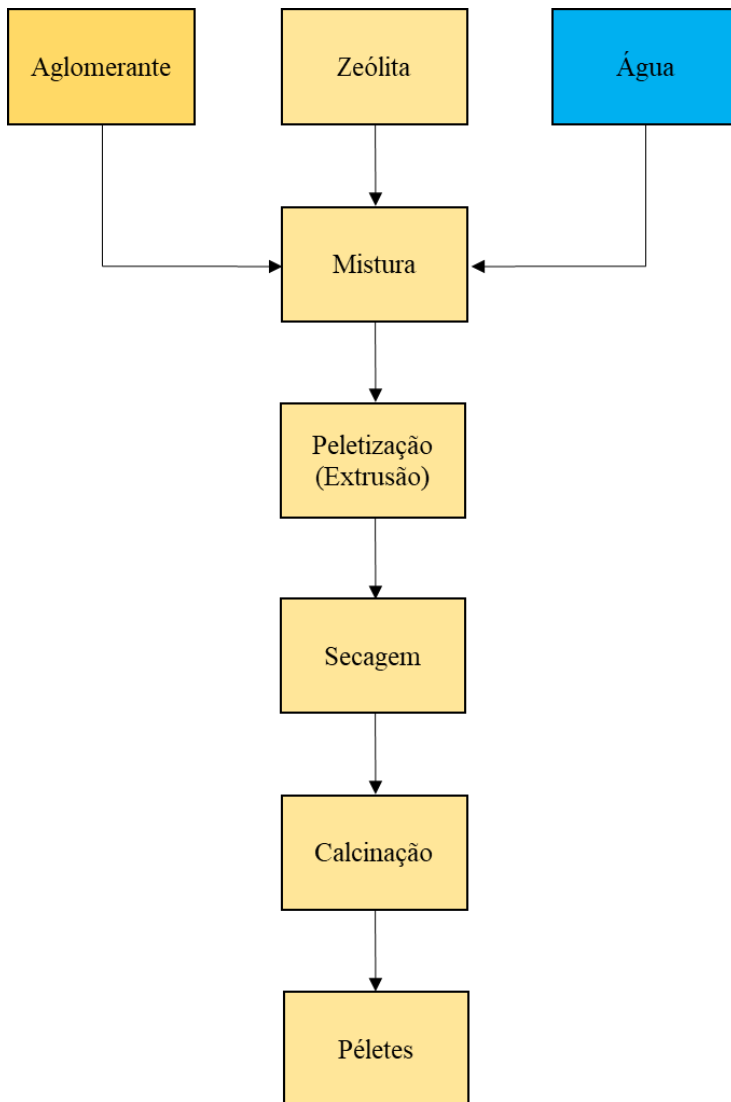
Fisatom. A quantidade de água na lavagem dos sólidos foi de pelo menos 5 vezes o volume empregado na reação hidrotermal. Após a filtração, a zeólita formada foi seca a 105 °C por 24 h, ficando disponível para realização das análises de caracterização e dos procedimentos de peletização, resistência mecânica e testes de capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub>.

#### 4.5. PELETIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS

O procedimento de peletização de uma das amostras de zeólita sintetizada foi realizado conforme o fluxograma apresentado na Figura 23. É importante salientar que este procedimento de peletização foi realizado a fim de se avaliar a resistência mecânica do material quando submetido a um processo de compressão, pois isso pode ocorrer em uma coluna de adsorção com pratos perfurados. Considerando a sua semelhança química e sua boa propriedade de plasticidade e capacidade de adsorção, a bentonita foi utilizada como aglomerante no processo de peletização de uma das amostras de zeólitas. Tendo em vista que a distribuição de tamanho de partículas da amostra de zeólita utilizada é 100% menor que 147 µm, nenhum processo adicional de moagem foi aplicado.

Baseado em testes preliminares considerando diferentes percentuais de água (20, 40, 60 e 80 % sobre o sólido total) e concentrações de aglomerante (5, 10, 20 e 30 %) para a preparação dos péletes de zeólita, adotou-se os valores ótimos de 80% de água e 20% de aglomerante. Os materiais foram pesados com o auxílio de uma balança analítica com capacidade máxima de 220 g e precisão de 0,0001 g e vidros de relógio. A mistura foi realizada manualmente em cápsulas de porcelana com o auxílio de espátulas metálicas e as extrusões foram realizadas com o auxílio de seringas. A pasta foi pressionada através do cilindro de saída da seringa, formando tiras extrudadas de diâmetro igual a 2 mm, e cortadas com o auxílio de um fio de linha para se obter um comprimento aproximado de 3 mm. Todas as amostras peletizadas foram secas por 1 h em temperatura ambiente e depois secas em estufa na temperatura de 105 °C por mais 1 h. Uma etapa de calcinação foi realizada nos péletes formados com a finalidade de aumentar a resistência mecânica dos mesmos, além de possibilitar a ativação das zeólitas para os posteriores testes de resistência à compressão e adsorção de CO<sub>2</sub>. O processo de calcinação ocorreu a 450 °C por 60 min. A Figura 24 apresenta uma fotografia das zeólitas peletizadas.

Figura 23 - Fluxograma do processo de pelletização de uma das amostras de zeólita sintetizada.



Fonte: Autor.

Figura 24 - Péletes de zeólitas preparados para os testes de capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub>.



Fonte: Autor.

#### 4.6. TESTES DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Os testes de resistência à compressão sobre os péletes de zeólitas foram realizados utilizando-se duas metodologias diferentes devido à necessidade de faixas de precisão muito específicas. Para medições de forças acima de 40 N foi utilizado um equipamento de compressão, modelo MCU-500, marca Solotest, conforme a Figura 25 (a), disponibilizado pelo Laboratório de Caracterização Microestrutural (LACAMI), pertencente ao curso de Engenharia Mecânica da Faculdade SATC. Neste equipamento a célula de carga fez a leitura automática da força máxima suportada pelos péletes até a ruptura, e a partir da área da seção transversal do pélete (aproximadamente a área de seção transversal de um cilindro), foi calculada a tensão de ruptura, ou seja, dividindo a força peso pela área. Para medições abaixo de 40 N foi utilizado um aparato experimental, conforme ilustrado na Figura 25 (b). A aparato foi montado com o auxílio de uma balança que possui limite de detecção até 4 kg (precisão de 0,01 g), com um reservatório de água suportado por uma haste com base superior plana, e com um suporte vasado que permite a passagem da haste até a parte superior do pélete de zeólitas a ser testado. A resistência à compressão foi medida a partir da adição de água no reservatório, refletindo em uma carga sobre a haste e, consequentemente, sobre o pélete de zeólita. A água foi adicionada com o auxílio de uma bureta, sendo a válvula de controle de volume fechada

assim que a zeólita sofresse ruptura. Na sequência ocorreu o registro da massa total de água adicionada, que multiplicada pela aceleração da gravidade obtém-se a força (peso) de compressão exercida sobre o pélete e, por consequência, a tensão de ruptura (também dividindo a força peso pela área de seção transversal do pélete). O valor final de tensão de ruptura foi tomado como a média aritmética de sete corpos de prova ensaiados.

Figura 25 - Equipamentos de ensaios de compressão.



(a)

(b)

Fonte: Autor.

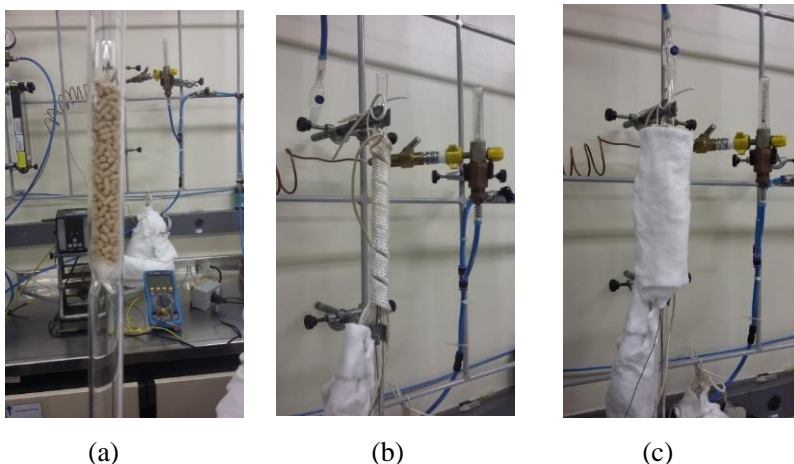
## 4.7. TESTES DE CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub> NAS ZEÓLITAS

### 4.7.1. TESTES PRELIMINARES DE CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub>

Os testes preliminares de capacidade de adsorção CO<sub>2</sub> empregando a melhor zeólita sintetizada (ZV2) e uma zeólita 13X comercial cedida pelo National Energy Tecnology Laboratory - NETL (ZXCUM) foram realizadas no Laboratório de Química Analítica

Ambiental (LQAmb) da Pontífica Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS). Foi utilizado um mini reator de leito recheado, Figura 26, cujo recheio foi composto pelas próprias amostras de zeólitas. Os parâmetros utilizados nos experimentos de adsorção foram: Temperatura de adsorção ( $T_{ads} = 303 \text{ K}$ ); Diâmetro do leito ( $d_L = 1,2 \text{ cm}$ ); Pressão de adsorção ( $P_{ads} = 1 \text{ atm}$ ); Vazão total do gás de entrada ( $Q_E = 2 \text{ L/min}$ ); Altura do leito ( $L = 7,5 \text{ cm}$ ); Tempo de adsorção ou alimentação ( $t_{alm} = 30 \text{ min}$ ). A massa de cada leito ( $W_L$ ) foi de aproximadamente 4 g. O gás utilizado nos experimentos de adsorção foi composto por: 15% de  $\text{CO}_2$  em balanço com  $\text{N}_2$ , com diluição aproximada de 100x com Hélio. O sistema pode ser considerado adiabático, visto que a coluna foi isolada com uma camada de manta cerâmica sobre a manta de aquecimento.

Figura 26 - (a) Reator de leito recheado (b) com manta de aquecimento e (c) revestimento em lã de vidro.



Fonte: Autor.

Na saída da coluna a composição do gás foi determinada por cromatografia gasosa, utilizando um cromatógrafo a gás, modelo Clarus 580, marca PerkinElmer, conforme mostrado na Figura 27. Para a obtenção das curvas de ruptura, as zeólitas foram ativadas previamente em forno mufla ( $450^\circ\text{C}$ ,  $5^\circ \text{ C/min}$ , 1,5 h) e *in situ* ( $300^\circ\text{C}$ ,  $10^\circ \text{ C min}^{-1}$ , 15 min).

Figura 27 - Cromatógrafo gasoso utilizado na análise do gás de saída dos testes preliminares.



Fonte: Autor.

Para a construção das curvas de ruptura, o gás de saída foi analisado em 0 min, 1 min, 2 min, 5 min, 10 min, continuando até a verificação da saturação do leito. A capacidade de adsorção de  $\text{CO}_2$  de cada uma das amostras foi medida a partir da compilação do volume total adsorvido, (convertido posteriormente para mmol), e dividida pela massa total da respectiva amostra empregada no teste.

#### **4.7.2. TESTES DE CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE $\text{CO}_2$**

Os testes de capacidade de adsorção com altas concentrações de  $\text{CO}_2$  adsorvido nas zeólitas, foram realizados no National Energy Technology Laboratory (NETL), laboratório ligado ao Departamento de Energia dos Estados Unidos da América, situado na cidade de Pittsburgh-PA. Os testes sobre amostras em pó e peletizadas, empregando uma mistura 14 %  $\text{CO}_2$ : 86 %  $\text{N}_2$ , foram realizados utilizando um analisador termogravimétrico (ATG), modelo TA Q500, marca TA Instruments. As amostras de zeólitas submetidas a estes testes foram: ZXCOM (zeólita 13X comercial da marca Linde, ZV2\*-pó (zeólita-forma de pó, sintetizada em reator de 3 L, a partir de cinzas

volantes de carvão mineral), ZV2\*-pellet (zeólita-forma de pellet, sintetizada em reator de 3 L, a partir de cinzas volantes de carvão mineral), ZF2 (zeólita-forma de pellet, sintetizada em reator de 0,5 L, a partir de cinzas de fundo de carvão mineral) e ZVRCT (zeólita-forma de pellet, sintetizada em reator de 0,5 L, a partir de cinzas volantes de carvão mineral e resíduo de alumínio calcinado e tratado quimicamente). O procedimento de análise seguiu as seguintes etapas:

- (i) Pré-tratamento das amostras a 300 °C por 15 min a uma vazão de 60 mL/min de N<sub>2</sub> para dessorver a H<sub>2</sub>O e o CO<sub>2</sub> pré-adsorvidos.
- (ii) Troca da atmosfera gasosa de N<sub>2</sub> por uma mistura 14 % CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, vazão de 60 ml/min por 10 min a 30°C para a adsorção de CO<sub>2</sub>.
- (iii) Troca novamente para a atmosfera de N<sub>2</sub> a uma vazão de 60 ml/min por 10 min para a dessorção de CO<sub>2</sub> por oscilação de pressão.
- (iv) Realizados dez ciclos de adsorção-dessorção de CO<sub>2</sub> a fim de avaliar a estabilidade do adsorvente a longo termo. Foi empregado o mesmo procedimento de pré-tratamento antes de cada ciclo.



## ***CAPÍTULO V***

### **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados de caracterização das matérias primas utilizadas nas sínteses de zeólitas, a caracterização dos produtos das fusões e das reações hidrotermais, da estrutura de poros das zeólitas, dos resultados de resistência mecânica à compressão, bem como os resultados preliminares de capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub>.

#### **5.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS UTILIZADOS NAS SÍNTESES**

A composição das cinzas volantes e de fundo são apresentadas na Tabela 22. Conforme verificado em diversas literaturas, devido às altas concentrações em termos de óxido de silício e alumínio apresentados na análise química dos elementos majoritários, constata-se que ambas as cinzas podem ser utilizadas como fonte na síntese de zeólitas. No entanto, o percentual de alumínio é ainda um pouco baixo para formar zeólitas do tipo X, salientando a necessidade de adicionar outro material como fonte de alumínio. As cinzas volantes e de fundo se diferenciam quimicamente principalmente pelos maiores teores de óxido de ferro e carbono incombusto contidos nas cinzas de fundo. Um dos pontos que será discutido neste capítulo é a influência da presença destas impurezas na formação de zeólitas do tipo X, principalmente na cinza de fundo, onde estas se apresentam em maior concentração.

Considerando um maior percentual de perda ao fogo nas cinzas de fundo, causado pela presença de carbono incombusto, aliado também a uma maior concentração de ferro, realizou-se uma classificação granulométrica por peneiramento, além de uma separação magnética na tentativa de reduzir a concentração de ferro presente na cinza de fundo e avaliar a influência deste elemento na formação de zeólitas do tipo X.

Tabela 21 - Composição química dos elementos majoritários, em base mássica e na forma de óxidos, das cinzas volantes e de fundo.

<b>Componentes</b>	<b>Cinzas volantes, % massa</b>	<b>Cinzas de fundo, % massa</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,59	24,40
CaO	1,55	1,37
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,02	6,19
K <sub>2</sub> O	2,92	3,53
MgO	0,79	0,76
MnO	< 0,05	0,05
Na <sub>2</sub> O	0,56	0,52
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,07	0,08
SiO <sub>2</sub>	61,02	57,30
SO <sub>3</sub>	0,47	0,33
TiO <sub>2</sub>	1,11	1,17
Perda ao fogo	1,33	3,97

Fonte: Autor.

Os resultados das análises químicas das cinzas de fundo por faixa granulométrica e separadas magneticamente podem ser verificados na Tabela 22.

A partir da classificação granulométrica das cinzas de fundo é possível verificar que de modo geral as massas ficaram distribuídas nas respectivas faixas de tamanhos de partícula. Além disso, nota-se uma redução da concentração de incombusto principalmente nas malhas abaixo de 180 µm. Em relação à concentração de ferro, não se verificou uma grande variação de sua composição após passar pela classificação granulométrica, ficando bem distribuída nas diferentes malhas.

Tabela 22 - Composição química dos elementos majoritários, em base mássica e na forma de óxidos, das cinzas de fundo por faixa de distribuição de tamanho de partículas e as frações magnética (FNM) e não magnética (FM) após separação.

Componentes	Bruta	>500	500-250	250-180	180-125	125-106	106-75	75-53	53-45	<45	<180 µm	<180 µm
		µm	µm	µm	µm	µm	µm	µm	µm	µm	µm	FNM
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,40	23,62	24,23	24,08	25,36	25,37	25,91	25,49	25,78	26,61	23,47	21,99
CaO	1,37	1,63	1,50	1,14	1,15	1,15	1,16	1,13	1,12	1,00	0,99	1,16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,19	7,24	6,64	6,03	6,40	6,21	6,48	6,28	6,86	6,12	2,53	9,66
K <sub>2</sub> O	3,53	2,37	2,72	2,67	2,77	2,46	2,81	2,69	2,73	2,60	2,57	2,54
MgO	0,76	0,23	0,52	0,93	0,69	0,78	0,48	0,63	0,50	0,82	1,28	0,97
MnO	<0,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0,05	<0,05
Na <sub>2</sub> O	0,52	0,92	0,98	0,54	0,50	0,80	0,40	0,59	0,84	0,25	0,54	0,58
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01	<0,01
SiO <sub>2</sub>	57,30	56,00	54,85	57,17	57,61	58,76	59,00	59,84	58,92	61,02	62,68	60,05
SO <sub>3</sub>	0,33	0,31	0,33	0,35	0,32	0,33	0,38	0,27	0,29	0,25	0,17	0,15
TiO <sub>2</sub>	1,17	0,80	0,94	0,90	0,94	0,95	0,98	0,97	1,04	0,94	0,90	0,88
P.F	3,97	5,52	6,24	6,20	4,26	2,84	2,40	2,11	1,92	2,39	4,85	2,02
% retido	-	9,26	10,28	15,67	15,11	12,63	13,95	9,59	2,68	10,94	-	-

Fonte: Autor.

Em relação à separação magnética, conforme esperado, a concentração de ferro é maior na fração magnética e em relação à concentração de carbono incombusto houve uma redução quando comparada com a cinza bruta. Na fração não magnética ocorreu uma inversão nas concentrações de ferro e de carbono incombusto em relação à fração magnética. Além disso, houve um aumento no percentual de silício presente nesta fração. As influências das concentrações das impurezas na formação da zeólita X empregando o método de fusão seguido de reação hidrotermal serão discutidos nos resultados de composição mineral das zeólitas sintetizadas.

Além da análise química em termos de elementos majoritários, foi determinada a concentração de elementos minoritários e traços nas cinzas volantes. A análise das concentrações dos elementos minoritários e traços na amostra de cinzas de fundo está em processamento e será discutida na versão final deste trabalho. A Tabela 23 apresenta as concentrações de 33 elementos. A determinação da concentração destes elementos é de grande importância para verificação de potenciais contaminantes. Nas cinzas volantes destaca-se a presença de alguns contaminantes em maior concentração, como o caso do arsênio, boro e chumbo. Uma verificação destes após a reação hidrotermal é importante, principalmente se o produto for empregado no tratamento de efluentes líquidos, o que não é o caso deste trabalho. Os resultados das análises químicas referentes aos elementos majoritários presentes no resíduo de alumínio bruto e calcinado são apresentados na Tabela 24.

O aluminato de sódio é um reagente bastante utilizado na síntese de zeólitas como fonte de alumínio, principalmente por já apresentar em sua composição o sódio, aumentando ainda mais a sua solubilidade. No entanto seu valor de mercado é elevado, estimulando a busca por fontes de alumínio mais baratas, como o caso do resíduo de anodização de alumínio. A alta concentração de alumínio presente no resíduo o credencia como fonte deste elemento para a síntese de zeólitas em substituição ao aluminato de sódio.

Devido ao elevado teor de perda ao fogo no resíduo bruto, devido à presença do alumínio na forma de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  – gibbsita, a concentração de alumínio se eleva ainda mais quando este é submetido a processos de calcinação, ocasionando as perdas das hidroxilas (AQUINO, 2007).

Considerando a temperatura de decomposição da gibbsita, empregou-se também uma calcinação a 550 °C por uma hora sobre o resíduo bruto.

Tabela 23 - Elementos minoritários e traços contidos nas cinzas volantes.

<b>Componentes</b>	<b>Cinzas volantes (µg/g)</b>
As	30,3
B	58,5
Ba	415
Be	7,16
Bi	1,47
Cd	6,38
Cl	< 100
Co	25,9
Cr	101
Cs	14,9
Cu	43,9
Ga	30,9
Ge	14,2
Hg	< 0,1
Li	166
Mn	276
Mo	4,86
Nb	22,9
Ni	32,8
Pb	65,7
Sb	2,06
Sc	14,6
Se	1,64
Sn	7,94
Sr	87,9
Te	0,34
Th	3,56
Tl	3,79
U	9,95
V	230
Y	4,63
Zn	277
Zr	384

Fonte: Autor.

Tabela 24 - Composição Química dos elementos majoritários, em base mássica e na forma de óxidos do resíduo de alumínio bruto e calcinado.

Componentes	Resíduo de alumínio bruto, %massa	Resíduo de alumínio calcinado, % massa
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	59,64	73,05
CaO	1,83	2,24
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,38	0,46
K <sub>2</sub> O	0,05	0,05
MgO	3,92	4,95
MnO	0,05	0,05
Na <sub>2</sub> O	0,37	0,44
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,77	0,94
SiO <sub>2</sub>	0,33	0,92
TiO <sub>2</sub>	0,05	0,05
SO <sub>3</sub>	5,59	6,33
Perda ao fogo	27,36	10,10

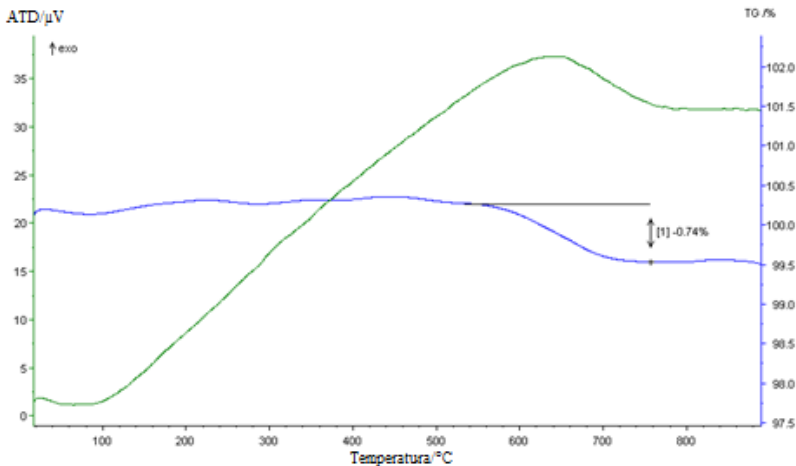
Fonte: Autor.

## 5.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E DIFERENCIAL DAS CINZAS VOLANTES, DE MISTURAS CZV-NaOH E DO RESÍDUO DE ALUMÍNIO BRUTO

O resultado da análise termogravimétrica e diferencial da amostra de cinzas volantes é apresentado na Figura 28. Não há uma grande modificação no comportamento da mesma durante o tratamento térmico. A partir da utilização de hidróxido de sódio junto às cinzas volantes, em uma proporção de hidróxido de sódio-cinza volante igual a 0,5:1, ainda não ocorre modificação relevante no comportamento das cinzas, conforme pode-se verificar na Figura 29. Porém, ao aumentar a proporção hidróxido de sódio-cinza volante para 1,2:1, nota-se a partir da Figura 30 (comportamento da mistura em função da temperatura) uma alteração do comportamento da curva de termogravimetria e também da curva de análise diferencial, sendo possível verificar um pico endotérmico a 277,2 °C, que pode estar relacionado com o início da degradação do hidróxido de sódio. Além disso, um outro pico endotérmico a 830,4 °C está relacionado com possíveis formações de fases metaestáveis de alumínio presentes nas cinzas, antecipadas pela

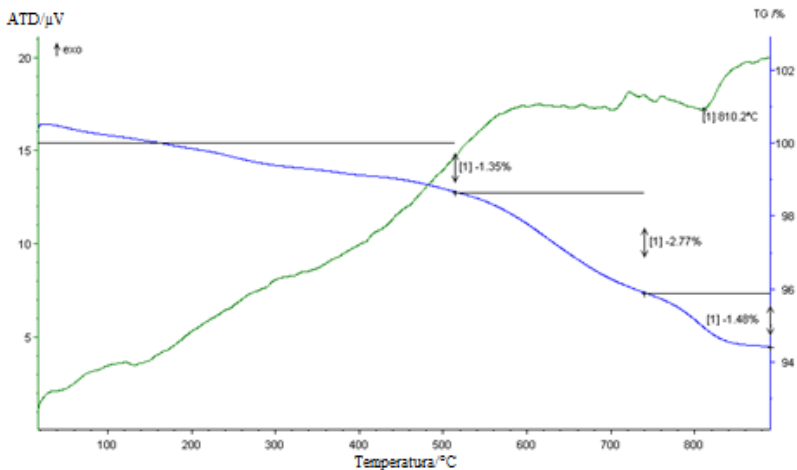
presença de sódio proveniente do hidróxido de sódio. O total de perda de massa ficou em torno de 15%, sendo esta perda inerente principalmente a degradação do NaOH.

Figura 28 - ATG/ATD de uma amostra de cinzas volantes puras.



Fonte: Autor.

Figura 29 - ATG/ATD de uma mistura hidróxido de sódio-cinza volante na proporção 0,5:1 em função da temperatura.

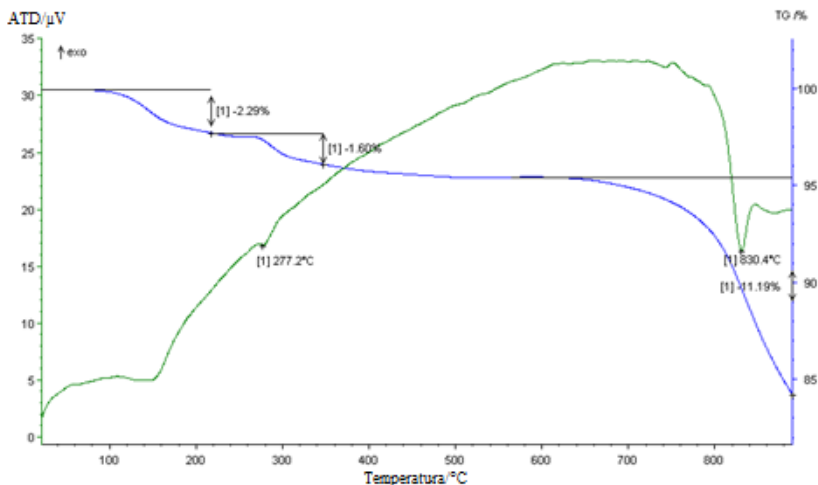


Fonte: Autor.

A Figura 31 também trata do comportamento do material na proporção hidróxido de sódio-cinza volante 1,2:1, porém fixando a temperatura em 550 °C (sendo esta a principal temperatura de fusão térmica utilizada previamente às sínteses hidrotérmicas) e variando o tempo. É possível verificar que com 30 min de fusão térmica ainda há degradação do hidróxido de sódio e que após 60 min não se percebe grandes variações em termos de comportamento. Isso contribui para apontar o tempo de 60 min como o mais indicado para a etapa de fusão. Uma perda de massa em torno de 18% foi obtida.

Além do comportamento da mistura de cinzas volantes e hidróxido de sódio, verificou-se o comportamento térmico do resíduo de alumínio bruto, Figura 32. É possível verificar um pico endotérmico a 141,1 °C, possivelmente relacionado a perdas de umidade intrínseca (umidade ligada).

Figura 30 - ATG/ATD de uma mistura hidróxido de sódio-cinza volante na proporção 1,2:1 em função da temperatura.

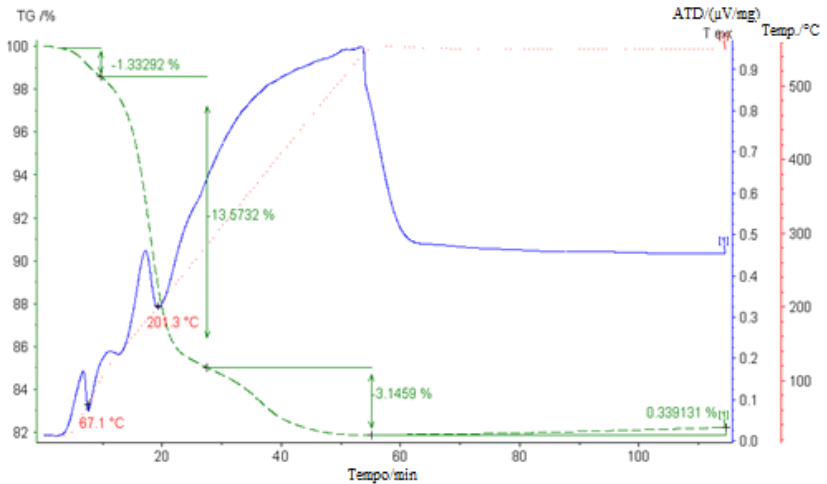


Fonte: Autor.

O segundo pico a 285 °C está relacionado com a degradação das hidroxilas presentes na estrutura da gibbsita  $[Al(OH)_3]$ . A perda total de massa, cerca de 31%, está coerente com o percentual de perda ao fogo presente na amostra de resíduo bruto.

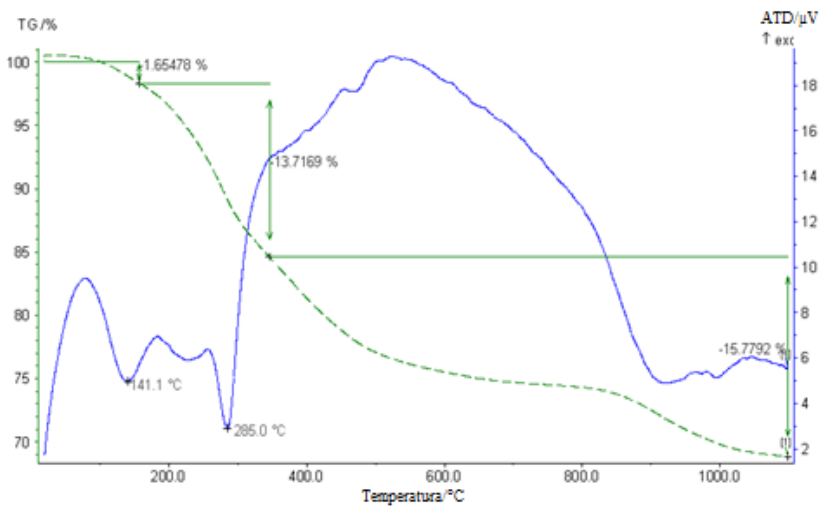


Figura 31 - ATG/ATD de uma mistura hidróxido de sódio-cinza volante na proporção 1,2:1 em função do tempo com temperatura máxima de 550 °C.



Fonte: Autor.

Figura 32 - ATG/ATD do resíduo de alumínio em função da temperatura.



Fonte: Autor.

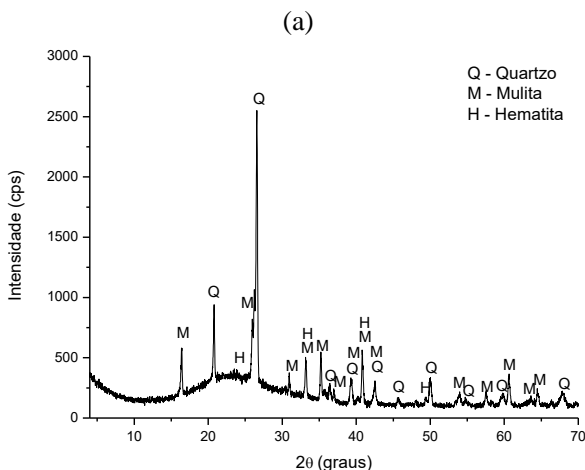
### 5.3. COMPOSIÇÃO MINERAL DOS MATERIAIS UTILIZADOS NAS SÍNTESES

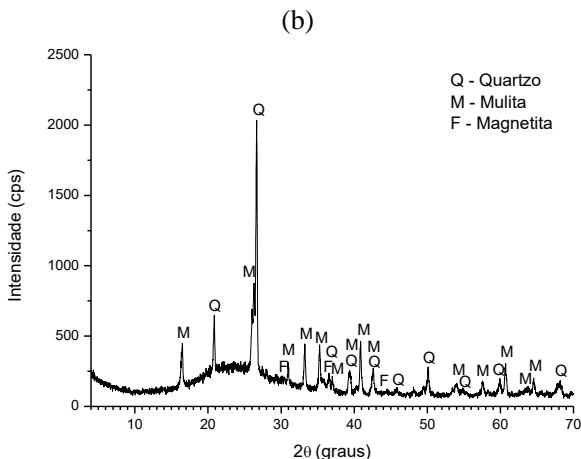
#### 5.3.1. COMPOSIÇÃO MINERAL DAS CINZAS VOLANTES E DE FUNDO DE CARVÃO MINERAL

A composição mineralógica das cinzas volantes e de fundo é apresentada na

Figura 33 (a) e (b), respectivamente. Mais importante do que realizar a identificação dos minerais presentes em uma amostra de cinza visando a síntese de uma zeólita, é realizar a quantificação destes minerais e, conseqüentemente, obter o percentual de amorpho dos principais componentes que participarão da reação hidrotermal ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Figura 33 - Difratomogramas de raios X das amostras de cinzas volantes (a) e de fundo (b) de carvão.





Fonte: Autor.

A quantificação das fases, determinada pelo método de Rietveld, é mostrada na Tabela 25. Em ambos os materiais se observa um conteúdo bastante elevado de material amorfo, confirmando que tanto as cinzas volantes quanto as de fundo em estudo são bastante apropriadas para a síntese de zeólitas. Nos dois materiais foi detectada a presença de duas fases típicas presentes em diversas cinzas provenientes da queima de carvão mineral, quartzo e mulita. Estas duas fases precisam ser desestabilizadas por processos de fusão ou digestão química antes da reação hidrotermal propriamente dita. Conforme comentado, o conteúdo amorfo dos componentes foi utilizado como base de cálculo para os ajustes das relações  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ .

O conteúdo de materiais cristalinos é equivalente em ambas as cinzas, porém para as cinzas volantes o conteúdo de mulita (PDF2 79-1454) é maior e o conteúdo de quartzo (PDF2 83-0539) é menor, sendo o quartzo um mineral mais difícil de ser desestabilizado termicamente (IZIDORO, 2013). As principais diferenças encontradas na análise mineralógica são referentes à presença de Fe na forma de hematita (PDF2 79-0007) nas cinzas volantes, enquanto que este mesmo elemento se apresenta na forma de magnetita (PDF2 75-0449) nas cinzas de fundo.

Tabela 25 - Quantificação das fases presentes nas cinzas volantes e de fundo.

<b>Estado</b>	<b>Fases</b>	<b>%, massa Cinzas Volantes</b>	<b>%, massa Cinzas de Fundo</b>
Amorfo	-	74	75
Cristalino	Quartzo	9	12
	Hematita/Magnetita	1	2
	Mulita	16	11

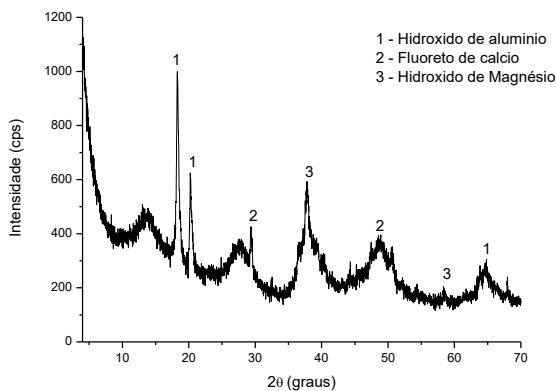
Fonte: Autor.

### **5.3.2. COMPOSIÇÃO MINERAL DO ALUMINATO DE SÓDIO, RESÍDUO DE ALUMÍNIO BRUTO, CALCINADO E TRATADO QUIMICAMENTE**

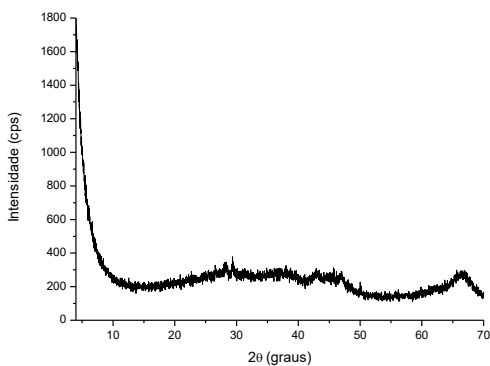
A Figura 34 (a) apresenta o difratograma da amostra de resíduo de alumínio bruto proveniente do processo de anodização. Apesar da presença de três fases, hidróxido de alumínio, hidróxido de magnésio e fluoreto de cálcio, é possível verificar uma estrutura com um grau amorfo bastante elevado. Porém, com o objetivo de tornar esta estrutura ainda mais amorfa, realizou-se uma calcinação a 550 °C por uma hora. A análise mineralógica do resíduo de alumínio calcinado, Figura 34 (b), demonstrou que o material ficou completamente amorfo após a calcinação. Isso indica que este material seja mais apropriado para a síntese quando comparado com o resíduo bruto não calcinado. Com o objetivo de melhorar ainda mais as características do resíduo de alumínio, um procedimento de tratamento químico com hidróxido de sódio foi adotado. O resultado deste produto do tratamento químico foi comparado com o aluminato de sódio comercial.

Figura 34 - Difratoograma de raios X do resíduo de alumínio bruto (a) e calcinado

(a)



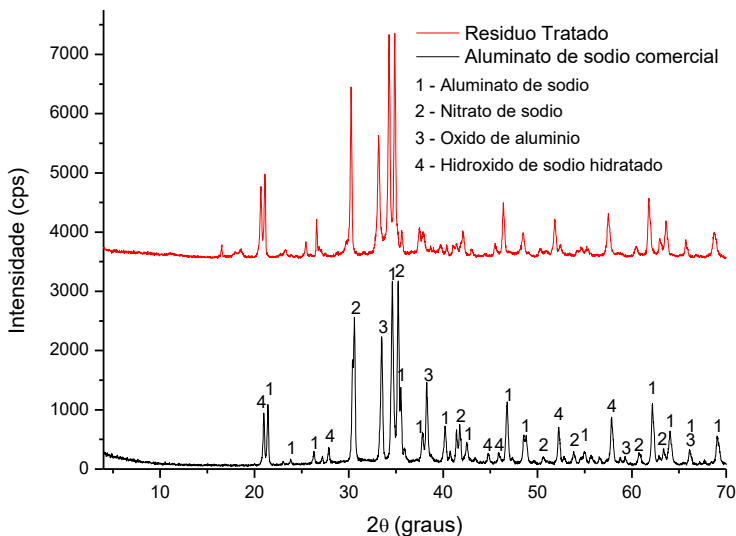
(b)



Fonte: Autor.

A partir da Figura 35 é possível verificar a semelhança entre os dois materiais, indicando que o resíduo após passar por tratamento químico tem potencial para substituir o aluminato de sódio como fonte de alumínio na síntese de zeólitas.

Figura 35 - Difratoograma de raios X do aluminato de sódio comercial e do resíduo de alumínio após tratamento químico.



Fonte: Autor.

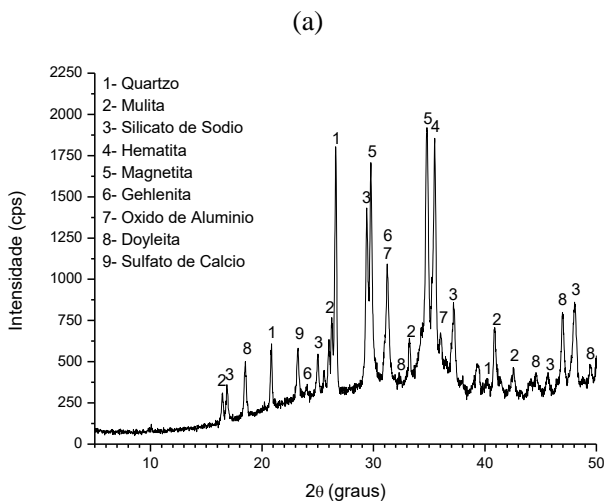
## 5.4. COMPOSIÇÃO MINERAL DOS PRODUTOS DA ETAPA DE FUSÃO

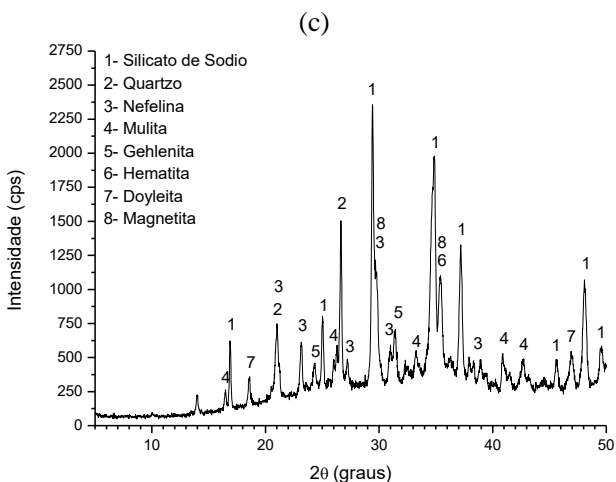
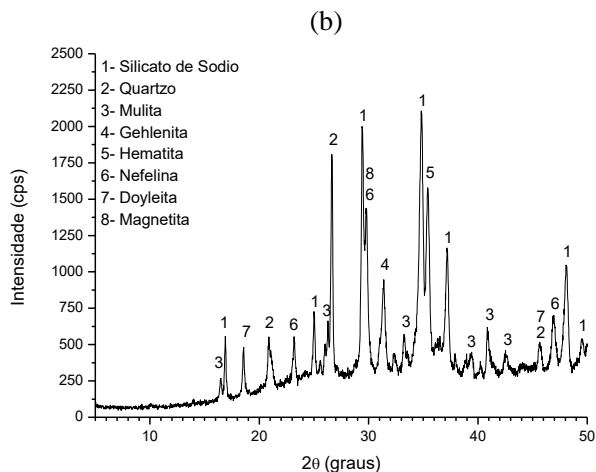
### 5.4.1. COMPOSIÇÃO MINERAL DAS MISTURAS DE CINZAS VOLANTES COM NaOH

Conforme já mencionado, o processo de fusão tem a função de remover as duas principais fases mineralógicas presentes nas cinzas, o quartzo e a mulita. Caso estas duas fases não sejam destruídas, elas permanecerão na estrutura final da zeólita, comprometendo a estrutura de poros e, conseqüentemente, diminuindo a capacidade de adsorção. A fim de promover a eliminação do quartzo e da mulita, foi estudada a influência da quantidade de hidróxido de sódio empregada na fusão (a partir da relação NaOH/CZV), a temperatura de fusão e o tempo de fusão. Os difratogramas da Figura 36 demonstram que quando

empregada uma relação NaOH/CZV igual a 0,5, os minerais quartzo e mulita permaneceram na estrutura do material após a fusão, mesmo com alta temperatura (750 °C) e tempo de fusão (90 min). Esses resultados demonstram a necessidade de aumentar a quantidade de NaOH na etapa de fusão. Nos quatro procedimentos empregando uma relação NaOH/CZV igual a 1,2 obteve-se uma série de fases instáveis, além de uma remoção total dos minerais quartzo e mulita, Figura 37. Entre as diversas fases formadas após a fusão, destaca-se a presença do silicato de sódio, uma das principais fases formadoras de zeólitas a partir de uma reação hidrotermal. Verifica-se também que apesar da formação de várias fases cristalinas instáveis, o produto apresentou um background característico de estruturas amorfas.

Figura 36 - Difratogramas de raios X da mistura de cinzas volantes (CZV) com hidróxido de sódio com relação NaOH/CZV = 0,5: fundida a 550 °C por 30 min (a), fundida a 650 °C por 90 min (b), e fundida a 750 °C por 60 min (c).





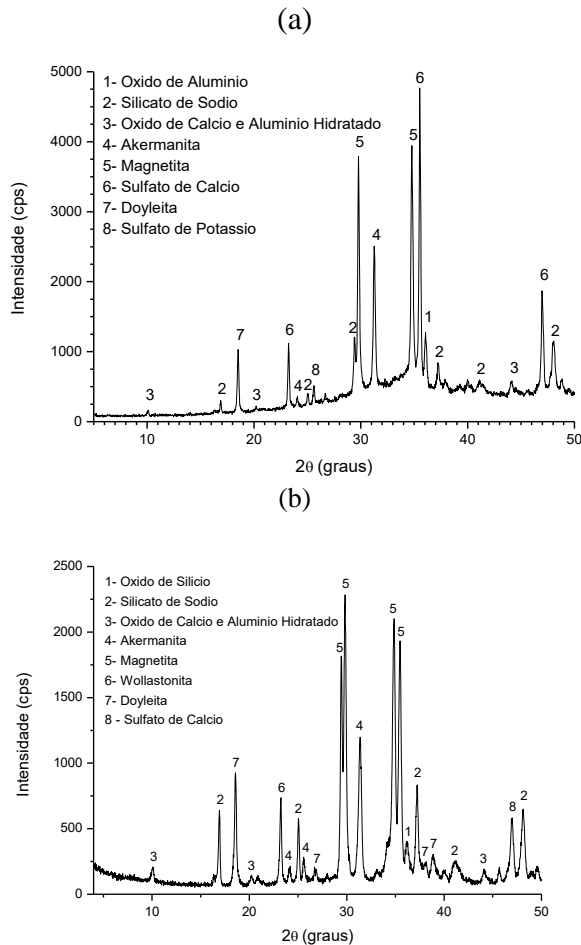
Fonte: Autor.

Em relação ao tempo de fusão, comparando o experimento com 60 (a) e 90 min (c), é possível verificar que as fases formadas são as mesmas, indicando a baixa influência em tempos superiores a 60 min, conforme já indicado pela análise térmica diferencial. Sobre a temperatura, não é possível avaliá-la somente a partir dos produtos da fusão, sendo necessária uma avaliação dos produtos das reações hidrotermais para apontar quais variáveis são as mais indicadas para se

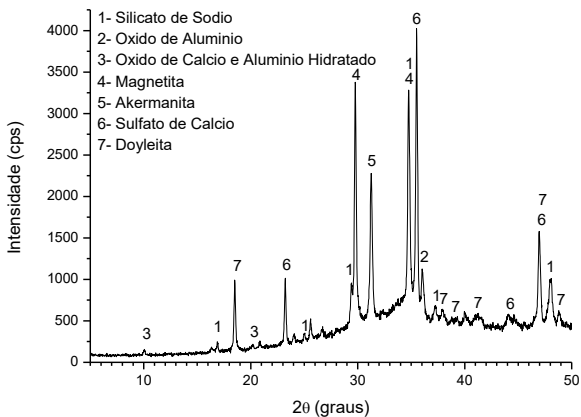


obter zeólitas do tipo X de elevada pureza. Sobre a relação NaOH/CZV igual a 1,5, é possível verificar um comportamento semelhante ao obtido com relação NaOH/CZV igual a 1,2, ou seja, degradação total de estruturas de quartzo e mulita, Figura 38.

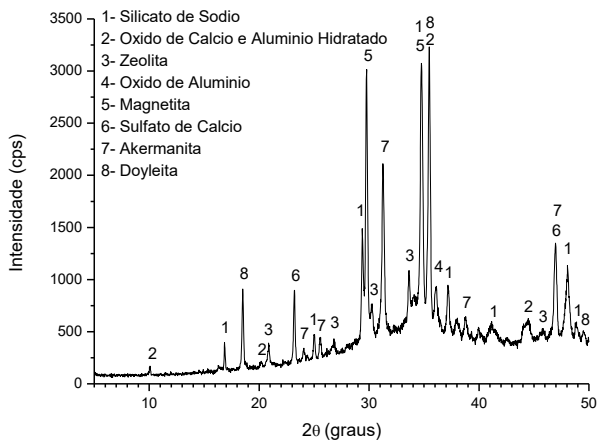
Figura 37 - Difratogramas de raios X da mistura de cinzas volantes (CZV) com hidróxido de sódio com relação NaOH/CZV = 1,2: fundida a 550 °C por 60 min (a), fundida a 650 °C por 60 min (b), fundida a 550°C por 90 min (c), e fundida a 750 °C por 30 min (d).



(c)

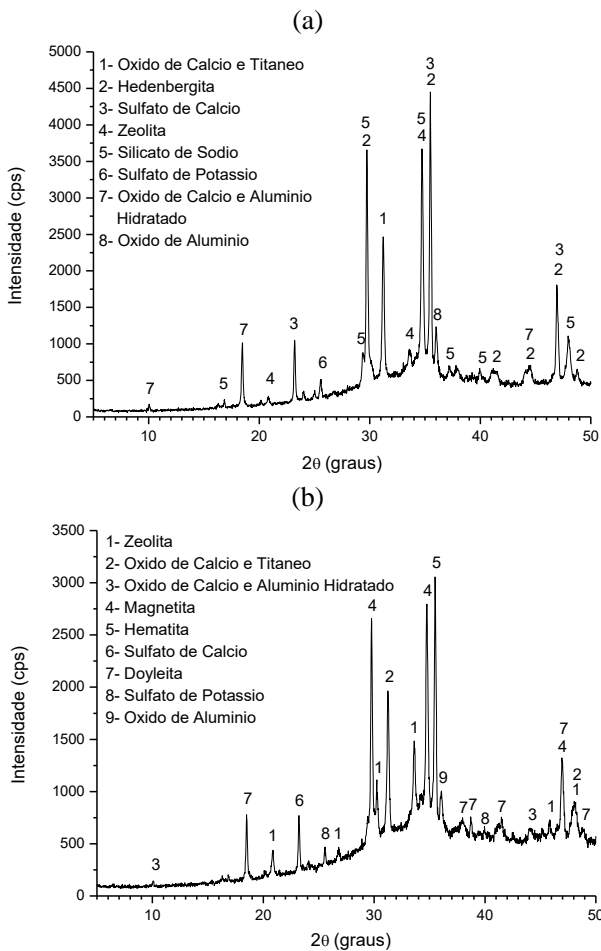


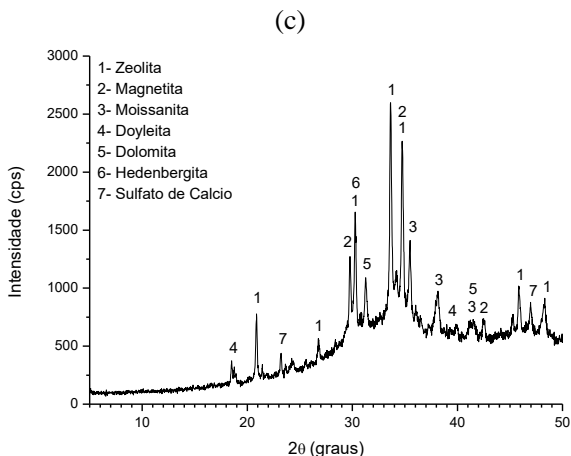
(d)



Fonte: Autor.

Figura 38 - Difratoogramas de raios X da mistura de cinzas volantes (CZV) com hidróxido de sódio com relação NaOH/CZV = 1,5: fundida a 550 °C por 60 min (a), fundida a 650 °C por 30 min, e fundida a 750 °C por 90 min (c).





Fonte: Autor.

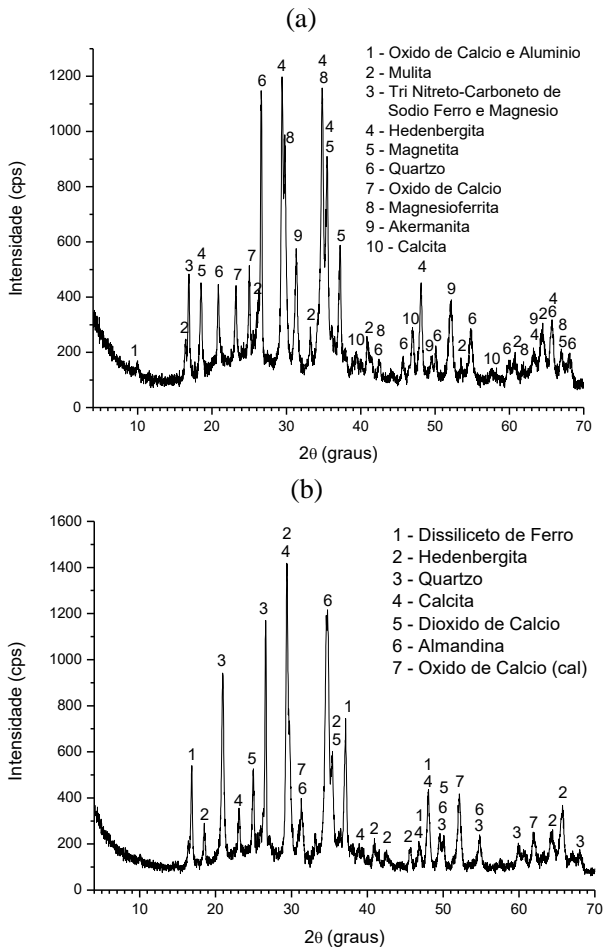
#### 5.4.2. COMPOSIÇÃO MINERAL DAS MISTURAS DE CINZAS DE FUNDO COM NaOH

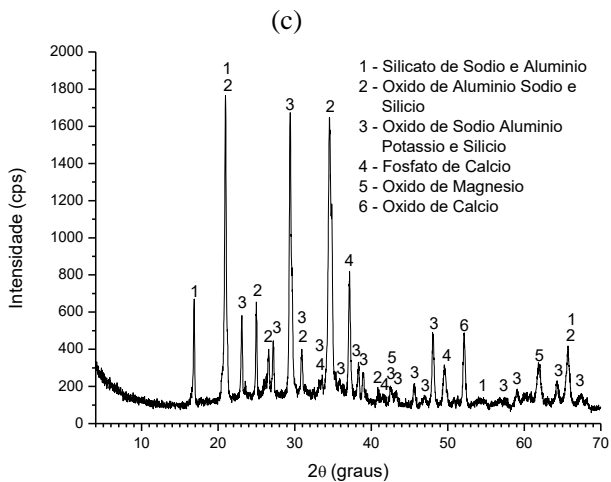
Os produtos formados a partir da fusão térmica empregando cinzas de fundo foram semelhantes aqueles obtidos pela fusão de cinzas volantes na presença de hidróxido de sódio. Sobre a utilização de uma relação NaOH/CZV igual 0,5, apesar da ausência de quartzo e mulita quando aplicada uma temperatura de fusão de 750 °C, é possível verificar nos três difratogramas uma presença menos atenuada de um background, indicando uma desestruturação menor quando comparado com os produtos obtidos pela fusão com cinzas volantes, Figura 39. Isso pode-se refletir em uma maior dificuldade de formação de zeólitas de elevada pureza.

O mesmo pode ser observado quando se utilizam as relações NaOH/CZV de 1,2 e 1,5, Figura 40 e

Figura 41, respectivamente. Com estas duas relações também não se observou a presença das fases de quartzo e mulita, ratificando a eficácia da remoção das mesmas quando aplicadas maiores quantidades de NaOH na fusão. Portanto, pode-se afirmar que as composições dos produtos obtidos a partir da fusão empregando CZV e CZF são semelhantes, porém somente a partir de uma análise sobre os produtos das reações hidrotermais é que se tem uma definição mais clara sobre os efeitos de cada uma das variáveis sobre a qualidade dos produtos zeolíticos.

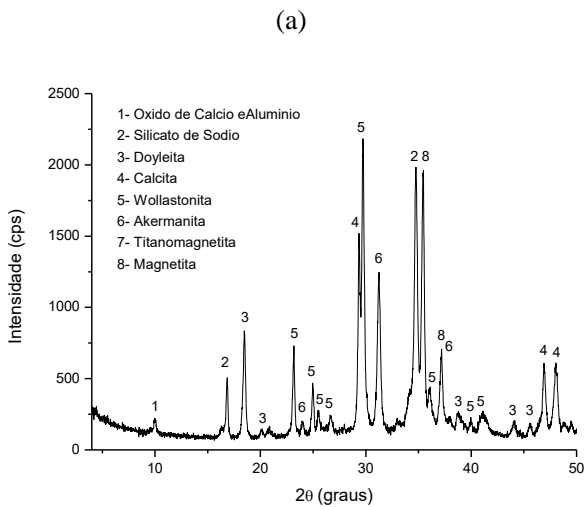
Figura 39 - Difratogramas de raios X da mistura de cinzas de fundo (CZF) com hidróxido de sódio com relação NaOH/CZF = 0,5: fundida a 550 °C por 30 min (a), fundida a 650 °C por 90 min (b), e fundida a 750 °C por 60 min (c).



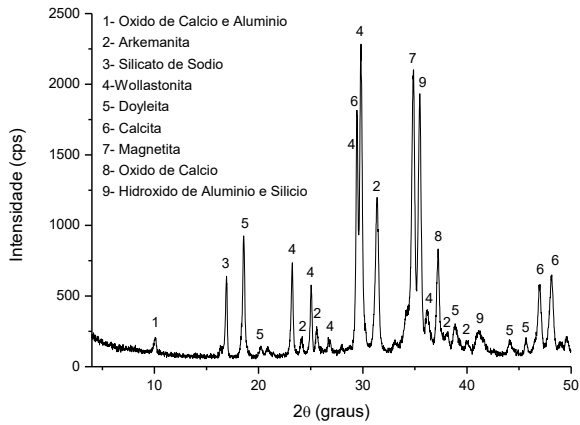


Fonte: Autor.

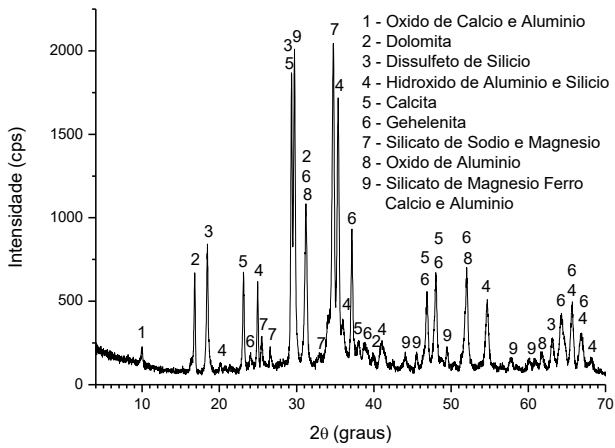
Figura 40 - Difratogramas de raios X da mistura de cinzas de fundo (CZF) com hidróxido de sódio com relação NaOH/CZF = 1,2: fundida a 550 °C por 60 min (a), fundida a 650 °C por 60 min (b), fundida a 550 °C por 90 min (c), e fundida a 750 °C por 30 min (d).

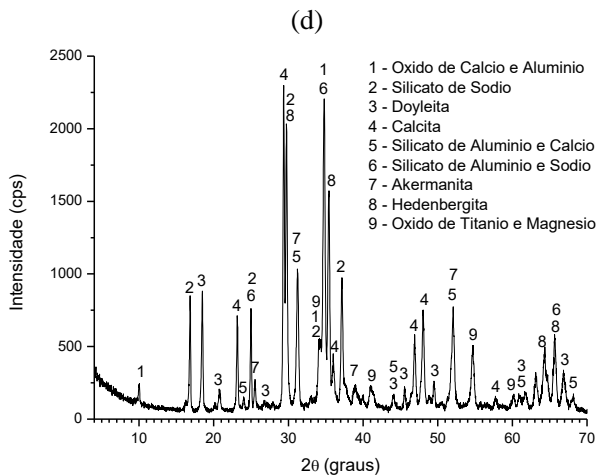


(b)



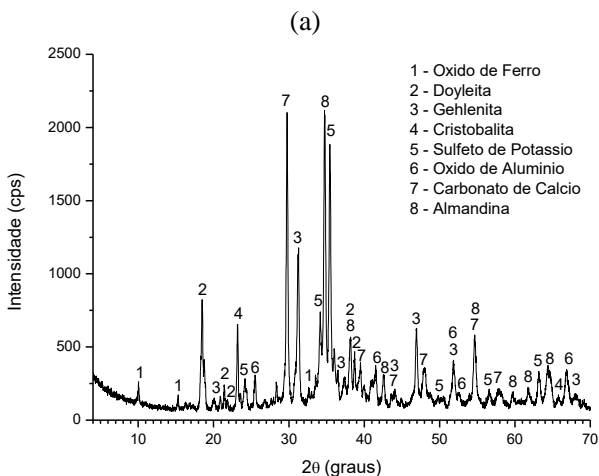
(c)



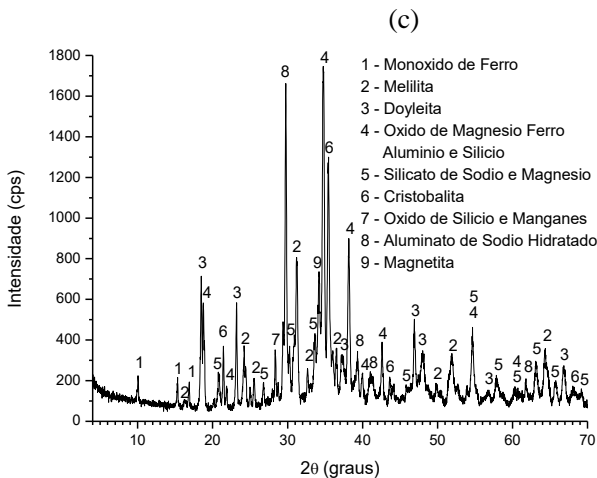
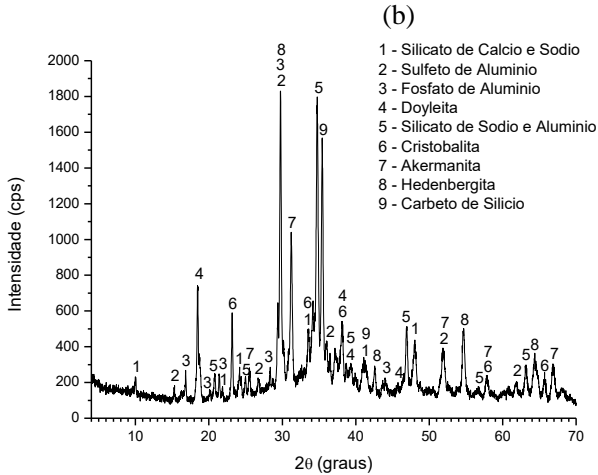


Fonte: Autor.

Figura 41 - Difratoogramas de raios X da mistura de cinzas de fundo (CZF) com hidróxido de sódio com relação NaOH/CZF = 1,5: fundida a 550 °C por 60 min (a), fundida a 650 °C por 30 min (b), e fundida a 750 °C por 90 min (c).







Fonte: Autor.

## 5.5. COMPOSIÇÃO MINERAL DAS ZEÓLITAS SINTETIZADAS

### 5.5.1. COMPOSIÇÃO MINERAL DOS PRODUTOS DAS REAÇÕES HIDROTERMAIS EMPREGANDO CINZAS VOLANTES

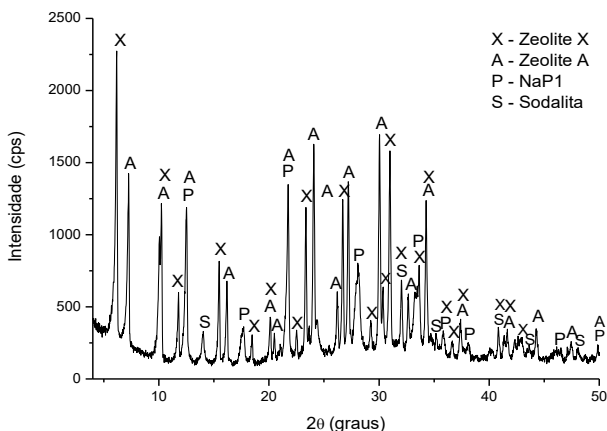
Antes de realizar as reações hidrotermais aplicando cada uma das condições estabelecidas no planejamento experimental das fusões,

primeiramente foi estudada a melhor relação molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  a ser adotada, tendo em vista que este é um fator determinante para a obtenção de uma zeólita X de boa qualidade. A Figura 42 apresenta os difratogramas para as relações  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  igual a 3,0 e 3,5.

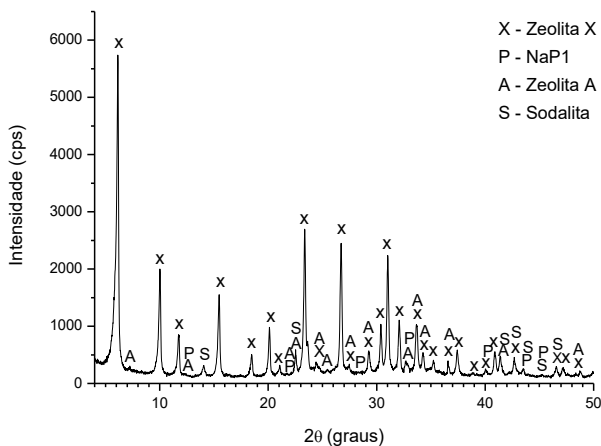
Considerando estudos prévios já realizados por Shigemoto (1993), para os testes de determinação da melhor relação molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  foram adotadas as seguintes condições: temperatura de fusão de 550 °C, tempo de fusão de 60 min e relação NaOH/CZV igual a 1,2 (Relação  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  igual a 2,0) sendo o aluminato de sódio a fonte de alumínio em todas as reações hidrotermais. Aplicando uma relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  igual a 3,0 (limite teórico segundo a literatura) obteve-se um produto com mistura de zeólitas do tipo A (COD 810-4215), X (COD 152-1408), NaP1 (COD 810-3735) e sodalita (COD 153-6466), indicando a necessidade de aumento desta relação. Considerando que o percentual de material amorfo é cerca de 75 %, aplicou-se uma extrapolação da relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  para 3,5 e obteve-se uma zeólita com picos muito bem definidos de X. A numeração das respectivas cartas dos bancos de dados se mantem nas demais amostras de zeólitas do mesmo tipo.

Figura 42 - Difratogramas de raios X de zeólitas obtidas a partir de cinzas volantes empregando diferentes relações  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ : 3,0 – ZV1 (a); 3,5 – ZV2 (b).

(a)



(b)



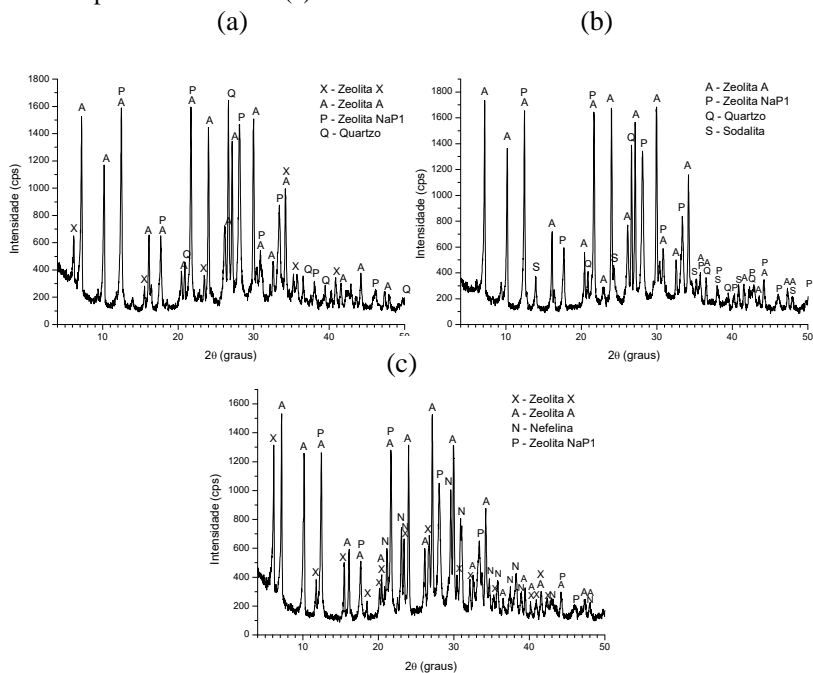
Fonte: Autor.

A partir do bom resultado obtido para uma relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  igual a 3,5, todas as demais reações hidrotermais com cinzas volantes foram realizadas empregando esta relação. Além disso, adotou-se a relação  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  igual a 51, mantendo-se dentro da faixa recomendada pela literatura. Portanto, as variáveis tempo de fusão, temperatura de fusão e relação  $\text{NaOH}/\text{CZV}$  foram avaliadas considerando a qualidade das zeólitas obtidas.

Conforme já indicado pela etapa de fusão, quando aplicada uma relação  $\text{NaOH}/\text{CZV}$  igual a 0,5, há uma grande tendência dos minerais quartzo e mulita permanecerem na estrutura final da zeólita formada. Isso ocorreu com as temperaturas de 550 e 650 °C, conforme pode ser observado na Figura 43 (a) e (b), ratificando a necessidade de se utilizar maiores quantidades de NaOH para se obter zeólitas de maior qualidade. Apesar do produto zeolítico obtido aplicando uma temperatura de 750 °C não conter quartzo e mulita em sua constituição, Figura 43 (c), uma estrutura com picos bem intensos de zeólita A e NaP1 foi sintetizada, confirmando também a necessidade de se utilizar mais hidróxido de sódio mesmo com temperaturas mais elevadas. Quando uma relação  $\text{NaOH}/\text{CZV}$  de 1,2 foi aplicada, conforme já indicado pelos produtos da fusão, nem quartzo nem mulita foram obtidas nas estruturas das zeólitas.

Apesar de não se ter obtido zeólitas puras em todas os testes aplicando esta relação, obteve-se sempre zeólitas de boa qualidade, com picos mais definidos de zeólitas do tipo X, com algumas impurezas em termos de zeólitas do tipo A, NaP1 e sodalita.

Figura 43 - Difratogramas de raios X das zeólitas obtidas a partir de cinzas volantes nas seguintes condições do planejamento experimental: relação NaOH/CZV = 0,5, fundida a 550 °C por 30 min – ZV3 (a); relação NaOH/CZV = 0,5 fundida a 650 °C por 90min – ZV4 (b); relação NaOH/CZV = 0,5 fundida a 750 °C por 60 min – ZV5 (c).

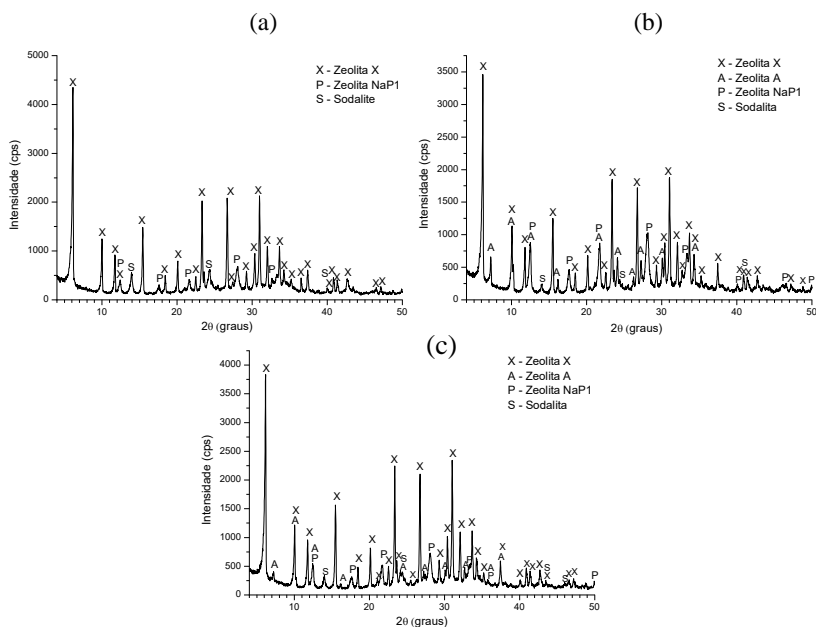


Fonte: Autor.

Nenhuma das zeólitas da Figura 44 obteve uma intensidade de pico para a zeólita X tão elevada e bem definida quanto ao apresentado nas condições de síntese da Figura 42 (b) (relação NaOH/CZV = 1,2, temperatura de fusão de 550 °C e tempo de fusão de 60 min) evidenciando que empregar um tempo de fusão maior que 60 min não traz grandes benefícios ao produto zeolítico. Além disso, aplicar temperaturas mais elevadas na fusão não garantem uma maior qualidade do produto e que aplicar uma temperatura de 550 °C também pode

diminuir a penalidade energética do processo empregando a fusão térmica.

Figura 44 - Difratogramas de raios X das zeólitas obtidas a partir de cinzas volantes nas seguintes condições do planejamento experimental: relação NaOH/CZV = 1,2, fundida a 550 °C por 90 min – ZV6 (a); relação NaOH/CZV = 1,2, fundida a 650 °C por 60 min – ZV7 (b); relação NaOH/CZV = 1,2, fundida a 750 °C por 30 min – ZV8(c).



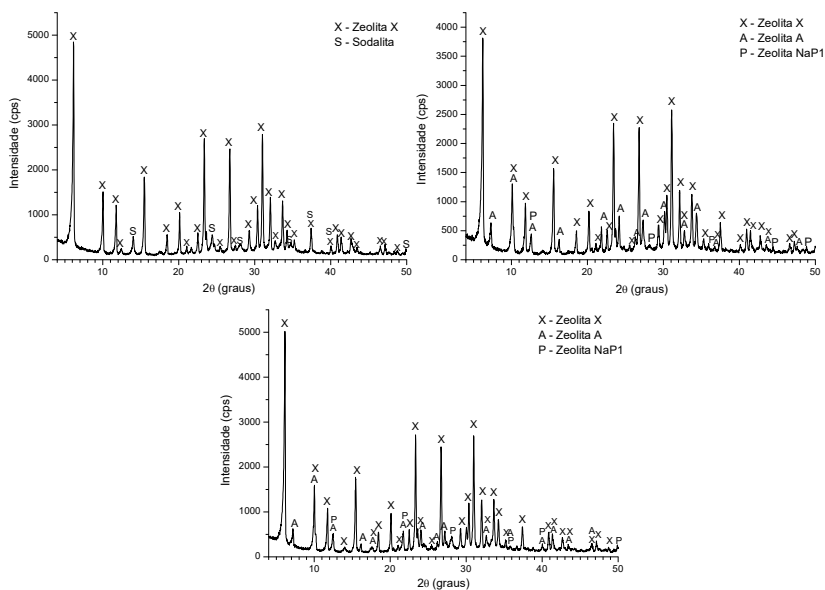
Os produtos zeolíticos obtidos a partir da relação NaOH/CZV igual a 1,5, Figura 45, são semelhantes aos obtidos empregando a relação de 1,2. Zeólitas de boa qualidade foram também obtidas, porém sem apresentar picos tão intensos de zeólita X quanto os obtidos nas condições de síntese da zeólita da Figura 42 (b) ((relação NaOH/CZV = 1,2, temperatura de fusão de 550 °C e tempo de fusão de 60 min). Somente uma análise de quantificação de fases poderia confirmar tal indicação. Os resultados obtidos com a relação de 1,2 estão de acordo com os obtidos por Shigemoto *et al.* (1993) em seus estudos. Isso também evidencia que não é necessário aplicar uma relação NaOH/CZV tão alta para se obter um produto de boa qualidade. Outro ponto positivo

sobre a utilização de uma relação NaOH/CZV menor é a questão econômica, pois utiliza-se em torno de 20% a menos de hidróxido de sódio para se obter um produto de melhor qualidade. Para se obter uma confirmação da qualidade dos produtos em termos de capacidade de adsorção de gases, faz-se necessária uma análise de poros sobre alguns dos produtos obtidos.

Figura 45 - Difratogramas de raios X das zeólitas obtidas a partir de cinzas volantes nas seguintes condições do planejamento experimental: relação NaOH/CZV = 1,5, fundida a 550 °C por 60 min – ZV9 (a); relação NaOH/CZV = 1,5, fundida a 650 °C por 30 min – ZV10 (b); relação NaOH/CZV = 1,5 fundida a 750 °C por 90 min – ZV11 (c).

(a)

(b)



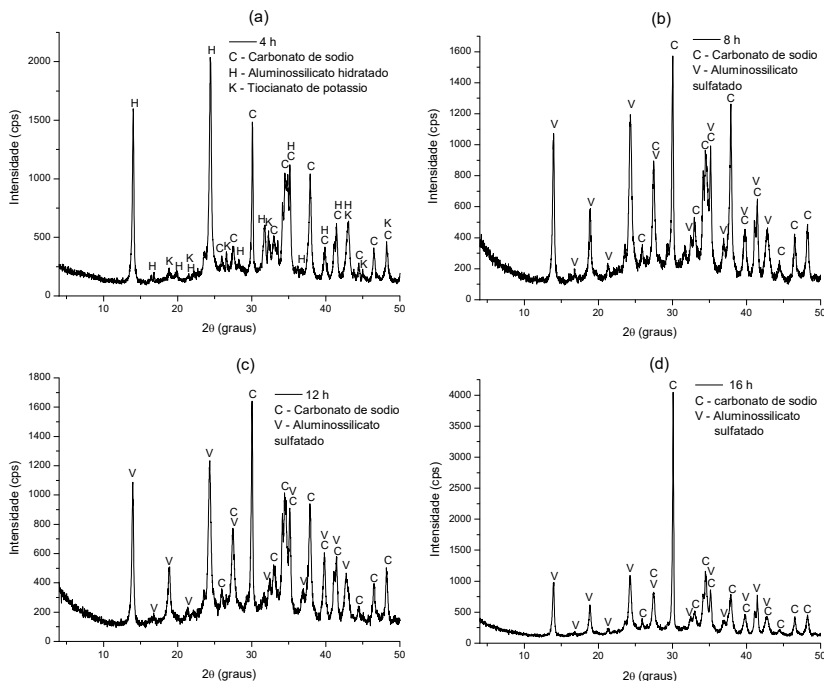
(c)

Fonte: Autor.

### 5.5.1.1. Avaliação da composição mineral dos produtos da agitação prévia à reação hidrotermal sob diferentes tempos de agitação

A fim de verificar quais fases são formadas após o processo de agitação à temperatura ambiente, aplicou-se o procedimento a diferentes tempos de agitação. A Figura apresenta os resultados obtidos.

Figura 46 - Difractogramas de raios X dos produtos obtidos no processo de homogeneização sob diferentes tempo de agitação: 4 h de agitação (a); 8 h de agitação (b); 12 h de agitação (c); 16 h de agitação (d).



Fonte: Autor.

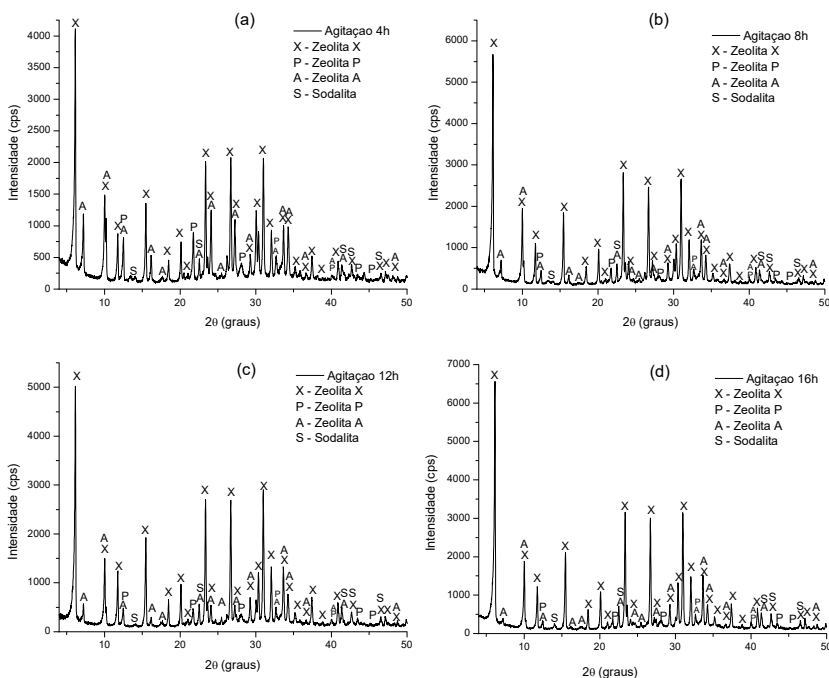
É possível verificar que as fases formadas após o processo de fusão são altamente instáveis, sendo que após 4 h de agitação cerca de 7 a 9 fases se solubilizaram para formar apenas três, sendo uma delas o aluminossilicato hidratado, principal fase para a formação de uma zeólita específica. O tiocianato de potássio é solubilizado apenas com um tempo maior de agitação e o carbonato de sódio é facilmente dissolvido durante o processo de reação hidrotermal a 90°C. Em relação aos tempos de agitação, apesar da presença de picos mais intensos de carbonato de sódio no produto formado após 16 h de agitação, verifica-se pouca modificação nas fases formadas a diferentes tempos, indicando

que 8 h de agitação podem ser suficientes para solubilizar grande parte dos produtos da fusão.

### 5.5.1.2. Avaliação do efeito do tempo de agitação prévia à reação hidrotermal sobre a qualidade da zeólita obtida

A fim de verificar a qualidade das zeólitas obtidas aplicando diferentes tempos de agitação, os produtos da solubilização foram submetidos ao processo de reação hidrotermal. Os resultados dessa avaliação são apresentados nos difratogramas da Figura 47.

Figura 47 - Difratogramas de raios X dos produtos obtidos no processo de homogeneização sob diferentes tempo de agitação: 4 h de agitação (a); 8 h de agitação (b); 12 h de agitação (c); 16 h de agitação (d).



Nota-se que mesmo aplicando diferentes tempos de agitação, as mesmas fases são formadas, porém o produto proveniente de 4 h de agitação prévia à reação hidrotermal apresentou picos mais intensos de

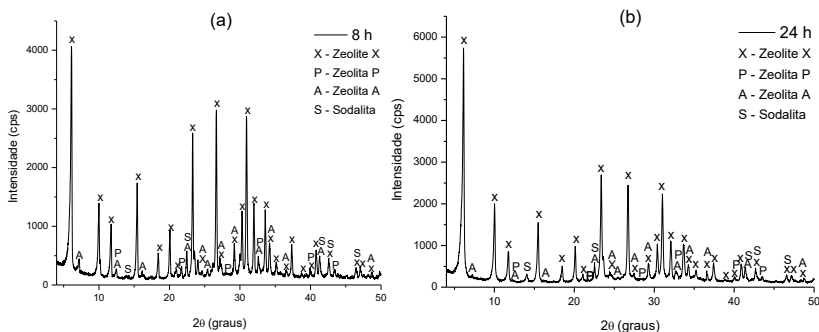


zeólita A e NaP1, indicando que a qualidade desta zeólita deve ser inferior as zeólitas obtidas a partir da aplicação de tempos de agitação maiores. Isso pode ser indicado considerando que as propriedades de poros desses dois tipos de zeólitas são inferiores à da zeólita X. Após 8, 12 e 16 h de agitação, seguidos de reação hidrotermal, os produtos obtidos apresentaram pouca diferença de intensidade de picos, indicando que 8 h já seriam suficientes para se produzir uma zeólita de boa qualidade para a adsorção de CO<sub>2</sub>.

### 5.5.1.3. Avaliação do efeito do tempo de reação hidrotermal sobre a qualidade das zeólitas obtidas

Outro importante aspecto operacional a ser avaliado é o tempo de reação hidrotermal. Considerando os resultados obtidos a partir das análises do tempo de agitação, verificou-se a qualidade das zeólitas após 8 e 24 h de reação hidrotermal. Os resultados da Figura 48 indicam que após 8 h de reação uma zeólita de boa qualidade já pode ser obtida e que pouca diferença até mesmo nas intensidades dos picos das fases presentes pode ser observada. Assim como para um tempo de agitação menor, esse resultado também é positivo do ponto de vista econômico, pois menos energia deve ser gasta para manter o sistema operando a uma temperatura em torno de 90 °C, principalmente quando este processo for aplicado em escala industrial.

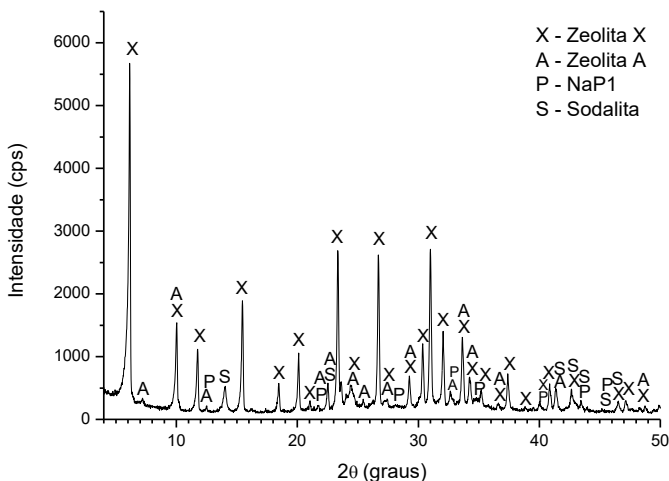
Figura 48 - Difratogramas de raios X das zeólitas obtidas aplicando diferentes tempos de reação hidrotermal: 8 h de reação (a); 24 h de reação (b).



#### 5.5.1.4. Análise de quantificação de fases em uma amostra sintetizada e uma comercial

Considerando as melhores condições de síntese da zeólita ZV2, uma amostra de zeólita sintetizada nas mesmas condições, porém em um reator de três litros, foi preparada para a realização da quantificação de fases e também dos testes de adsorção de CO<sub>2</sub>. Esta zeólita foi denominada ZV2\*. A Figura 49 apresenta o difratograma desta amostra em termos de identificação de fases. Comparando as fases presentes desta amostra com a ZV2, é possível verificar um difratograma muito semelhante, sendo possível verificar um aumento sutil na intensidade dos picos de zeólita NaP1 e sodalita.

Figura 49 - Difratograma de raios X de zeólita ZV2\* obtida a partir de cinzas volantes empregando as mesmas condições de teste da zeólita ZV2 em reator de 3 litros.

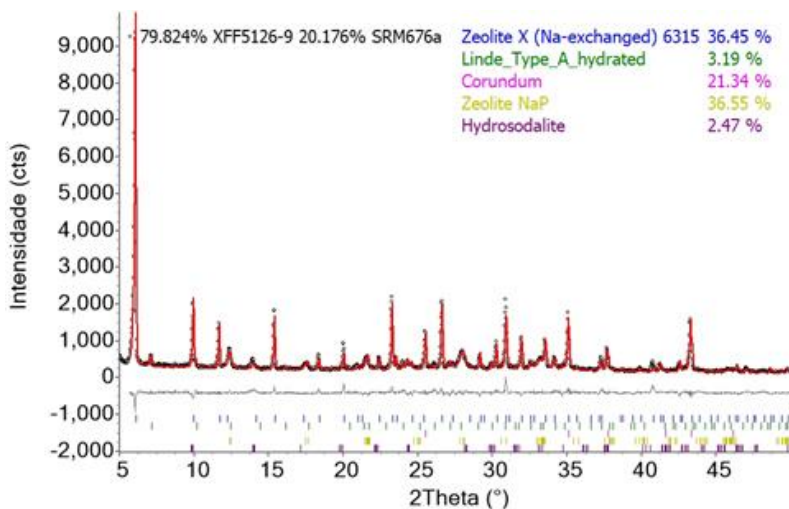


Fonte: Autor.

Uma quantificação das fases a partir do refinamento pelo Método de Rietveld (MR) foi realizada sobre a amostra ZV2\* e também em uma amostra de zeólita comercial (grau analítico) denominada 13X-

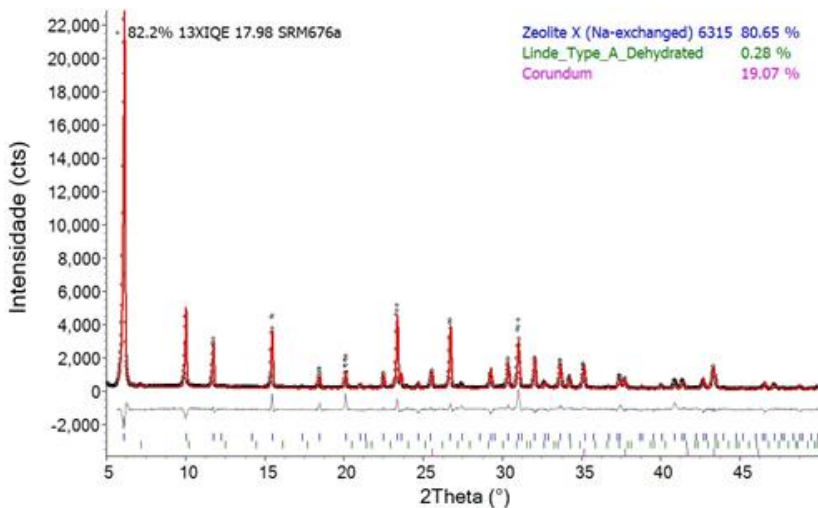
IQE. A Figura demonstra um bom ajuste entre os dados experimentais (linha pontilhada preta) e os calculados (linha pontilhada vermelha) pelo MR. O valor de Rwp de 8,65 e a baixa dispersão apresentada pela linha sólida cinza, confirma a qualidade do refinamento. O mesmo pode ser dito pelos resultados apresentados da quantificação de fases presentes na zeólita comercial 13X-IQE. A Figura 51 confirma o bom ajuste, além da boa linearidade da linha sólida cinza e o valor de Rwp de 14,04. A Tabela 25 apresenta a correção dos percentuais de cada fase presente no material original, subtraindo a concentração de padrão de corundum (PDF 81-2267) empregado para a obtenção do percentual de material amorfo. Verifica-se que a amostra de zeólita ZV2\* apresenta uma concentração de material cristalino igual a 93,8%, indicando que quase todo o material amorfo presente nas cinzas leves foi cristalizado. Apesar do difratograma apresentar picos bem intensos de zeólita X (PDF 70-2168), outras fases estão presentes como NaP1 (ICSD 87553), zeólita A (Banco de dados da International zeolite Association) e sodalita (Banco de dados da International zeolite Association), conforme já se indicada na análise qualitativa da mesma amostra.

Figura 50 – Refinamento de Rietveld para a zeólita ZV2\*; Pontilhado preto: dados experimentais; Linha sólida vermelha: calculado após o refinamento; Linha sólida cinza (diferença entre o experimental e o calculado); Rwp = 8,65.



Fonte: Autor.

Figura 51 – Refinamento de Rietveld para a zeólita comercial 13X-IQE; Pontilhado preto: dados experimentais; Linha sólida vermelha: calculado após o refinamento, Linha sólida cinza (diferença entre o experimental e o calculado); Rwp = 14,04.



Fonte: Autor.

Tabela 26 – Quantificação das fases presentes nas zeólitas ZV2\* e 13X-IQE (comercial).

Estado	Fases	ZV2*	Tamanho de cristalitos na ZV2* (nm)	13X-IQE	Tamanho de cristalitos na 13X-IQE (nm)
Concentração de material Amorfo	-	6,2	-	8,0	-
Concentração de material Cristalino	NaX	43,3	242	91,36	130
	A	3,8	146	0,32	71,92
	NaP1	43,8	20 x 6 x 8000	-	-
	Sodalita	2,9	81	-	-

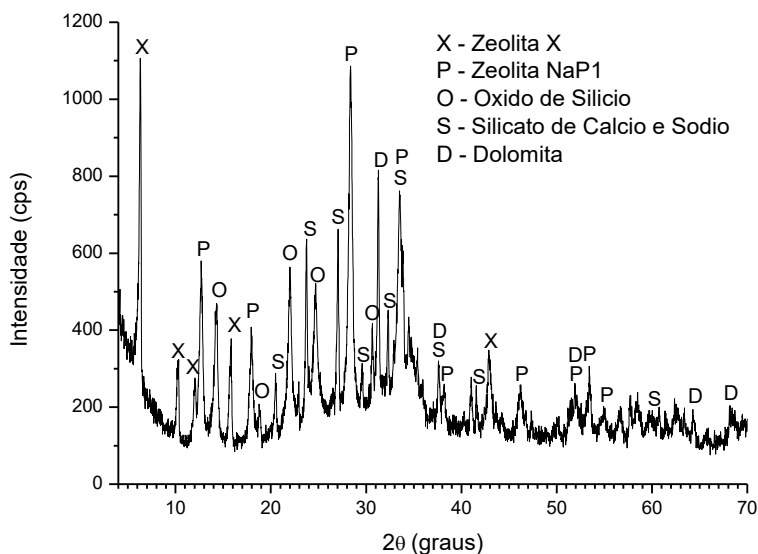
Fonte: Autor.

Os resultados da quantificação de fases na amostra de zeólita comercial 13X-IQE demonstram um maior grau de pureza para a zeólita X, apesar de possuir uma maior concentração de material amorfo.

### 5.5.2. COMPOSIÇÃO MINERAL DOS PRODUTOS DAS REAÇÕES HIDROTERMAIS EMPREGANDO CINZAS DE FUNDO

Considerando que os resultados dos testes de fusão utilizando cinzas de fundo foram semelhantes aos obtidos nos testes com cinzas volantes, adotou-se o critério de utilização das melhores condições de síntese aplicadas com cinzas volantes para as sínteses com cinzas de fundo. Portanto, os testes de fusão foram aplicados a 550 °C por 60 min, relação NaOH/CZF igual a 1,2 e uma relação SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> igual a 3,5. A Figura 52 apresenta o difratograma da zeólita obtida com cinzas de fundo (ZF1) nas melhores condições que foram testadas para as cinzas volantes, sendo o aluminato de sódio a fonte de alumínio.

Figura 52- Difratograma de raios X da zeólita obtida a partir da cinza de fundo bruta (ZF1).



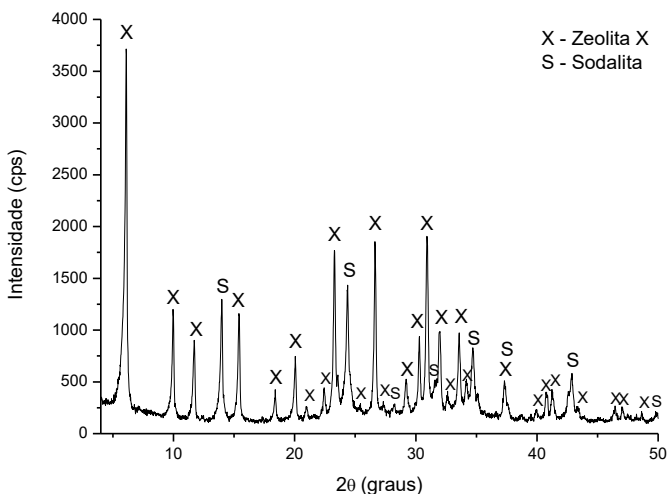
Fonte: Autor.

É possível verificar que as melhores condições para as cinzas volantes não refletiram na obtenção de uma zeólita com o mesmo grau de pureza, sendo necessária uma otimização em termos de parâmetros de síntese. Para tanto, a principal modificação foi a redução da relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  para 2,3 e um aumento da relação  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  para 2,9.

Após a otimização das condições de síntese, um material contendo zeólitas do tipo X e Sodalita foi obtido (ZF2), conforme ilustrado na Figura 53. Na tentativa de melhorar ainda mais a qualidade da zeólita, verificou-se a influência da utilização de uma distribuição de tamanho de partículas menor, a partir de uma classificação por peneiramento, e também a influência da concentração de ferro após procedimento de separação magnética. Para esta avaliação, realizou-se testes com as mesmas relações de síntese:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,05$ .  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1,92$ .  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 54,7$ .

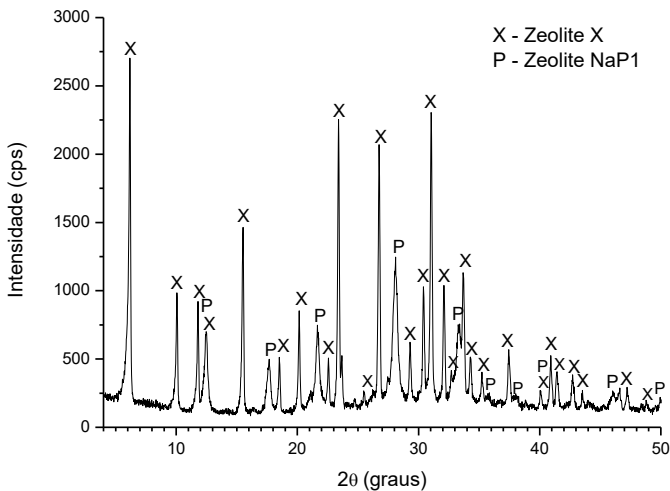
A Figura 54 apresenta o difratograma da zeólita (ZF3) obtida a partir do uso da cinza de fundo bruta nas relações citadas acima. Para a síntese com uma distribuição de tamanho de partículas menor, empregou-se partículas menores que  $106 \mu\text{m}$ , sendo que para esta fração o percentual de perda ao fogo se manteve sempre abaixo de 3,0 %.

Figura 53 - Difratograma de raios X da zeólita obtida a partir da cinza de fundo bruta (ZF2).



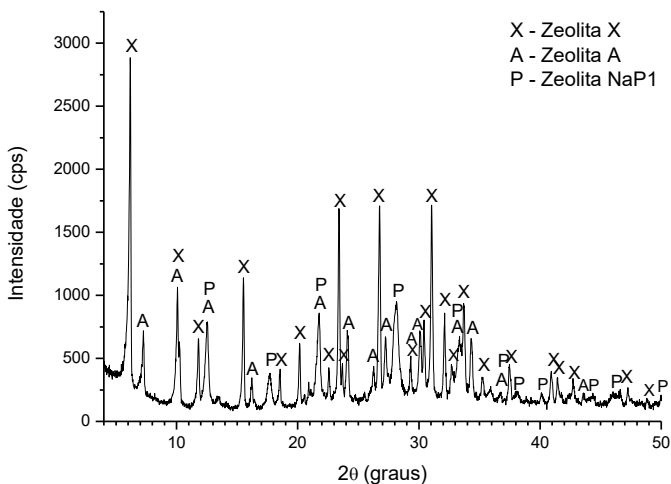
Apesar do percentual de carbono incombusto na cinza de fundo classificada ser inferior ao presente na cinza de fundo bruta, não houve um aumento do grau de pureza do produto obtido (ZF4) que justifique tal operação de beneficiamento, conforme demonstrado na Figura 55. Em relação ao procedimento de separação magnética, obteve-se duas frações: magnética e não magnética. Conforme os resultados de análise química, a concentração de ferro na fração magnética chegou a 9,66%, enquanto que na não magnética a concentração de ferro caiu de 6,19 % (cinza de fundo bruta) para 2,53 %. Considerando que a qualidade da zeólita produzida a partir da fração magnética (ZF5), Figura 56, foi superior a da zeólita produzida a partir da fração não-magnética (ZF6), Figura 57, pode-se indicar que a concentração de ferro não exerceu grande influência na formação das zeólitas produzidas.

Figura 54 - Difratoograma de raios X do produto obtido a partir da cinza de fundo bruta (ZF3).



Fonte: Autor.

Figura 55 - Difratoograma de raios X do produto obtido a partir da cinza de fundo classificada abaixo de 106  $\mu\text{m}$  (ZF4).

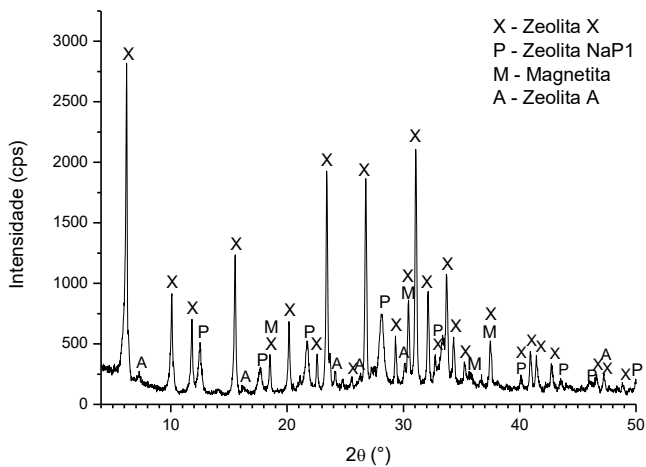


Fonte: Autor.

Um fator que é importante salientar e que pode ser o responsável pela qualidade inferior na zeólita produzida a partir da fração não-magnética é a concentração de carbono incombusto presente, chegando a 4,85 %, enquanto que na fração magnética essa concentração caiu de 3,97 % (cinza de fundo bruta) para 2,02 %.

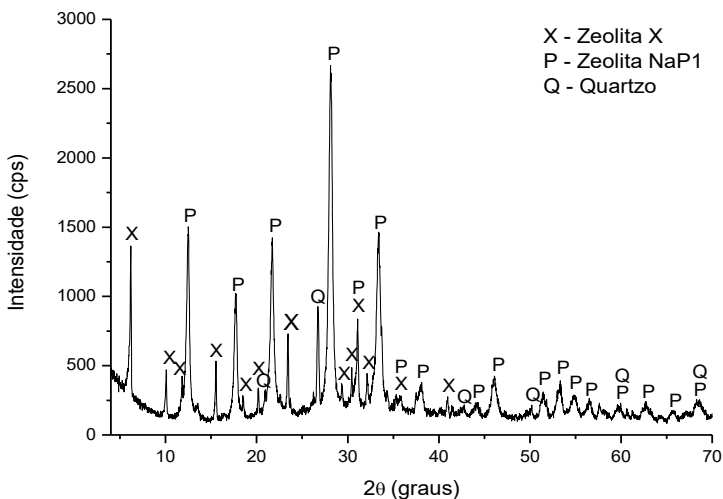


Figura 56 - Difratoograma de raios X do produto obtido a partir da cinza de fundo beneficiada – fração magnética (ZF5).



Fonte: Autor.

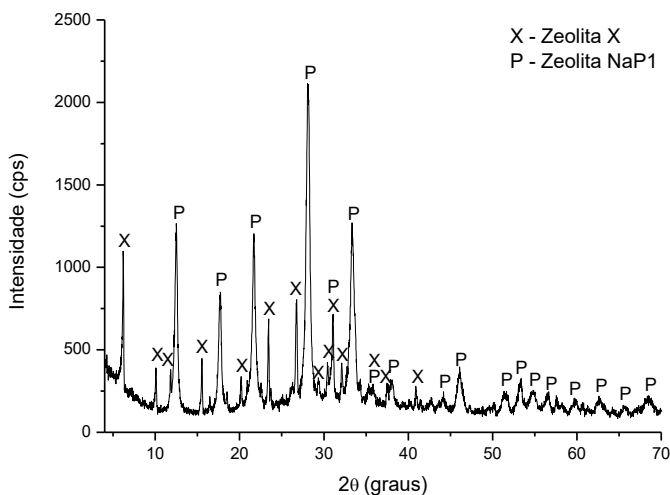
Figura 57 - Difratoograma de raios X do produto obtido a partir da cinza de fundo beneficiada – fração não-magnética (ZF6).



Fonte: Autor.

No intuito de ratificar a influência negativa da concentração de carbono incombusto na síntese das zeólitas, adotou-se um procedimento de dopagem de carbono (adição de carvão) na cinza de fundo bruta, aumentando a sua concentração de 3,97 % para 10 %. A baixa qualidade da zeólita obtida a partir desta dopagem (ZF7) pode ser verificada na Figura 58, demonstrando a predominância da zeólita do tipo NaP1 e comprovando que uma cinza com alto teor de carbono incombusto é menos indicada para a síntese de zeólitas do tipo X. A partir dos resultados obtidos nos testes de classificação de tamanhos de partícula e de beneficiamento por separação magnética, constata-se que esses processos de beneficiamento sobre a amostra de cinza de fundo em estudo neste trabalho não trouxeram grandes benefícios para a qualidade das zeólitas. Portanto, para a obtenção de uma zeólita de boa qualidade a partir de cinzas de fundo é indicada a utilização do material bruto, aplicando maiores concentrações de NaOH (relação NaOH/CZF igual a 1,5).

Figura 58 - Difratoograma de raios X da zeólita obtida a partir da cinza de fundo dopada com carbono (ZF7).

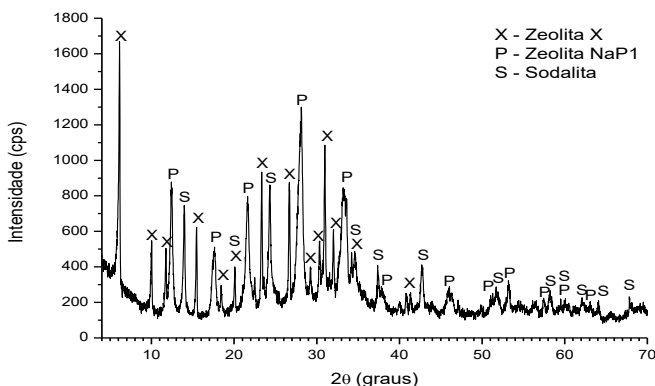


Fonte: Autor.

### 5.5.3. COMPOSIÇÃO MINERAL DOS PRODUTOS DAS REAÇÕES HIDROTERMAIS EMPREGANDO RESÍDUO DE ALUMÍNIO BRUTO, CALCINADO E TRATADO QUIMICAMENTE

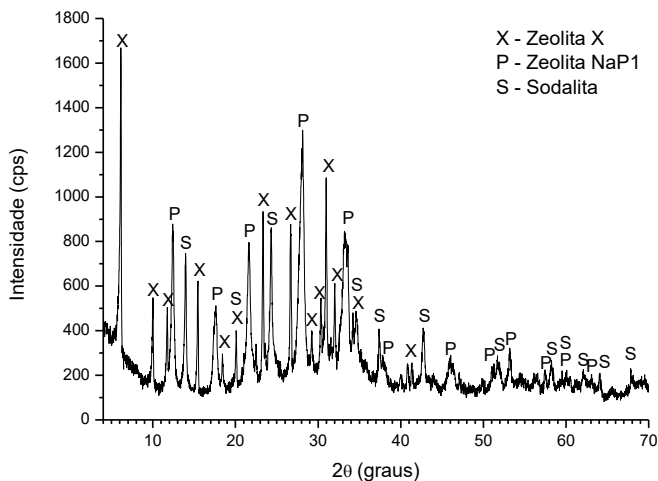
Nos resultados de síntese de zeólitas obtidos anteriormente empregou-se o aluminato de sódio como fonte de alumínio, porém pensando em uma aplicação dos produtos zeolíticos em escala industrial, o aluminato pode comprometer a viabilidade econômica de produção. Pensando nisso, um resíduo de anodização de alumínio foi empregado nas sínteses em substituição ao aluminato de sódio comercial. Os testes de aplicação do resíduo bruto e beneficiado foram realizados apenas com cinzas volantes. Como primeira tentativa de síntese, o resíduo bruto previamente caracterizado foi utilizado visando a síntese de uma zeólita do tipo X. Após alguns testes de otimização variando os principais parâmetros de síntese, chegou-se a uma mistura de tipos de zeólitas empregando o resíduo de alumínio bruto (ZVR). O difratograma de raios X da Figura 59 apresenta o resultado de síntese, evidenciando a necessidade de realizar algum processamento no resíduo bruto. Considerando a alta concentração de perda ao fogo no resíduo bruto, aplicou-se um processo de calcinação prévio à introdução do resíduo como fonte de alumínio. O resultado da síntese utilizando o resíduo calcinado (ZVRC) é mostrado na Figura 60.

Figura 59 - Difratograma de raios X do produto obtido a partir das cinzas volantes e do resíduo bruto (ZVR).



Fonte: Autor.

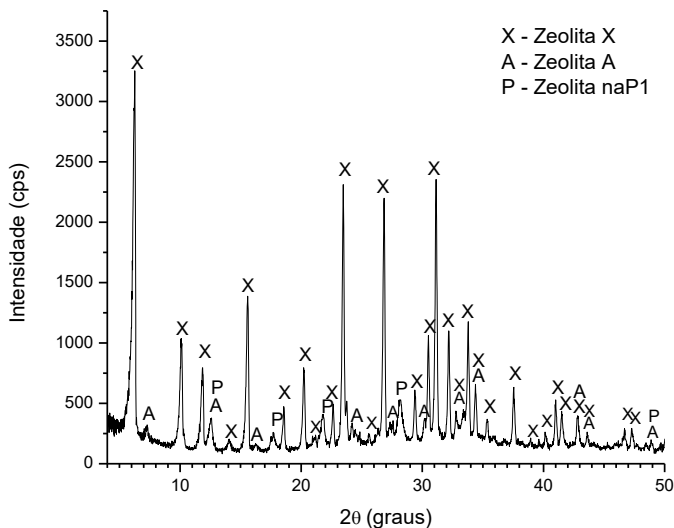
Figura 60 - Difratoograma de raios X do produto obtido a partir das cinzas volantes e o resíduo de alumínio calcinado (ZVRC).



Fonte: Autor.

Mesmo não obtendo uma zeólita de elevado grau de pureza, é possível verificar uma melhora na qualidade do produto após a calcinação do resíduo, mistura de zeólita do tipo X e sodalita. Considerando que a zeólita sodalita não apresenta uma estrutura de poros adequada para a adsorção de  $\text{CO}_2$ , uma nova síntese foi realizada com o resíduo de alumínio, porém após passar por processo de calcinação seguido de um tratamento químico utilizando hidróxido de sódio. O principal produto deste tratamento térmico e químico em sequência foi o aluminato de sódio. A Figura 61 demonstra que um produto mais adequado (ZVRCT) pode ser obtido quando se realiza um tratamento mais apurado para o resíduo antes da aplicação do mesmo na síntese de zeólitas.

Figura 61 - Difratoograma de raios X do produto obtido a partir das cinzas volantes e o resíduo de alumínio calcinado seguido de tratamento químico (ZVRCT).



Fonte: Autor.

## 5.6. ANÁLISES QUÍMICAS DAS ZEÓLITAS SINTETIZADAS

A determinação da composição química em zeólitas é importante a fim de verificar principalmente se a relação molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  está na faixa indicada na literatura. No caso de zeólitas do tipo X, esta faixa fica entre 2,0 e 3,0. A Tabela 25 apresenta a composição química em termos de elementos majoritários na forma de óxidos para as zeólitas de melhor qualidade. Os resultados demonstram que assim como na zeólita comercial, as principais zeólitas sintetizadas possuem uma relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  em torno de 2,5, ratificando a qualidade dos produtos. Além disso, os valores obtidos para perda ao fogo são típicos de zeólitas do tipo X.

Tabela 27 - Composição química das principais zeólitas sintetizadas em termos de elementos majoritários na base de óxidos.

Componentes	ZXCOM, % massa	ZV2, % massa	ZF2, % massa	ZVRC, % massa	XVRCT, % massa
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,29	24,07	23,38	22,95	23,53
CaO	0,46	1,11	0,79	1,23	1,38
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2	2,95	2,32	2,73	3,13
K <sub>2</sub> O	0,48	0,63	0,41	0,66	0,62
MgO	1,2	0,32	0,29	0,61	0,72
MnO	0,48	0,39	0,35	0,38	0,43
Na <sub>2</sub> O	14,3	15,31	17,19	16,09	13,62
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,09	0,03	0,04	0,03	0,09
SiO <sub>2</sub>	43,35	35,56	33,01	34,02	34,72
SO <sub>3</sub>	0,18	0,69	-	-	-
TiO <sub>2</sub>	25,29	18,92	0,65	0,61	0,74
Perda ao fogo	12,8	24,07	21,57	20,69	21,02
<b>*SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>2,91</b>	<b>2,51</b>	<b>2,40</b>	<b>2,52</b>	<b>2,50</b>

Fonte: Autor. \* Relação SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em base molar.

## 5.7. PROPRIEDADES DE POROS DAS ZEÓLITAS SINTETIZADAS

Apesar das análises de DRX indicarem o grau de pureza das zeólitas obtidas, em se tratando de previsão de capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub>, uma análise de extrema importância é a de poros, incluindo algumas propriedades como volume total de poros, área superficial e diâmetro médio de poros. A Tabela 18 apresenta as propriedades de poros das cinzas leves, cinzas de fundo e de diversas zeólitas sintetizadas. Os resultados demonstram que as cinzas não são adequadas para serem utilizadas diretamente como adsorventes de CO<sub>2</sub> por possuírem baixos volumes totais e diâmetros de poros. Tomando como base as propriedades de uma zeólita do tipo X comercial (ZXCOM), é possível afirmar que a zeólita ZV2 e ZV2\* (temperatura de fusão de 550 °C, tempo de fusão de 60 min e relação NaOH/CZV igual a 1,2), sintetizadas empregando cinzas volantes e aluminato de sódio como fonte de alumínio, possuem propriedades de poros em nível comercial,

sendo que a ZV2 apresentou uma área superficial até mesmo superior a zeólita ZXCOM. Outras zeólitas produzidas com cinzas volantes também apresentaram propriedades de poros que as credenciam para a realização de testes de adsorção de CO<sub>2</sub>. Destaca-se neste grupo as zeólitas ZV11 (temperatura de fusão de 750 °C, tempo de fusão de 90 min e relação NaOH/CZV igual a 1,5) e ZV7 (temperatura de fusão de 650 °C, tempo de fusão de 60 min e relação NaOH/CZV igual a 1,2), evidenciando que as temperaturas de 650 °C e 750 °C também podem ser utilizadas na síntese de zeólitas de alta qualidade, porém a escolha passa a ser não somente pelo grau de pureza, mas também por questões de economia de energia no processo de síntese. O mesmo vale para zeólitas com relações NaOH/CZV igual a 1,5, onde a decisão por aplicá-las também está relacionada com o custo da utilização de 20% a mais de hidróxido de sódio para se obter uma zeólita com qualidade semelhante ao de zeólitas com relações de 1,2. Os resultados referentes às zeólitas ZV5 e ZV3 somente ratificam que quando se aplica uma baixa relação NaOH/CZV, ou não se promove a destruição de estruturas estáveis de quartzo e mulita, ou não se fornece uma quantidade de Na<sub>2</sub>O minimamente necessária para estruturar de forma adequada as zeólitas.

Sobre os resultados obtidos para as zeólitas empregando cinzas de fundo, é possível ratificar que produtos zeolíticos adequados para a adsorção de CO<sub>2</sub> podem ser produzidos. Destacam-se neste grupo as zeólitas ZF2, ZFM e ZF3, sendo a primeira e a terceira produzidas sem nenhum tipo de beneficiamento prévio. Já o resultado da ZFM indica que apesar de se ter altas concentrações de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na constituição da cinza, pouca influência foi exercida sobre a qualidade da zeólita sintetizada a partir do método de fusão seguido de reação hidrotermal. A zeólita ZFNM foi sintetizada com uma fração da cinza de fundo contendo uma alta concentração de carbono incombusto, indicando que este fator foi prejudicial para a formação de uma zeólita com boas propriedades de poros.

Referente aos resultados obtidos empregando resíduo de alumínio em substituição ao aluminato de sódio, é possível confirmar a eficácia do processo de calcinação do resíduo e posteriormente um tratamento químico. A zeólita ZVRCT apresentou boas propriedades de poros, credenciando a mesma para a realização de testes de adsorção de CO<sub>2</sub>. Já as zeólitas sintetizadas a partir dos resíduos bruto (ZVR) e calcinado (ZVRC) não apresentaram boas propriedades de poros, confirmando a necessidade de aplicar um tratamento prévio ao resíduo antes de adicioná-lo ao processo de agitação.

Tabela 28 - Propriedades de poros das zeólitas sintéticas.

Material	Área superficial específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume total de poros (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Diâmetro médio de poros (Å)
CZV	138,80	2,047x10 <sup>-3</sup>	0,59
CZF	46,25	2,955x10 <sup>-3</sup>	2,55
<b>ZXCOM</b>	<b>497,80</b>	<b>0,34</b>	<b>28,06</b>
<b>ZV2</b>	<b>524,60</b>	<b>0,31</b>	<b>21,37</b>
<b>ZV2*</b>	<b>448,59</b>	<b>0,26</b>	<b>25,06</b>
ZV11	494,30	0,27	22,35
ZV7	486,30	0,26	22,01
ZV5	104,00	0,08	33,81
ZV3	76,49	0,07	39,62
<b>ZF2</b>	<b>390,90</b>	<b>0,24</b>	<b>24,93</b>
ZFM	385,42	0,20	21,69
ZF3	351,60	0,19	22,51
ZF#	287,40	0,18	25,05
ZFNM	77,20	0,09	51,80
<b>ZVRCT</b>	<b>423,65</b>	<b>0,24</b>	<b>22,70</b>
ZVRC	276,60	0,18	26,84
ZVR	44,47	0,12	11,13

Fonte: Autor.

## 5.8. MORFOLOGIA DAS CINZAS, PRODUTO PÓS-FUSÃO E ZEÓLITAS SINTETIZADAS

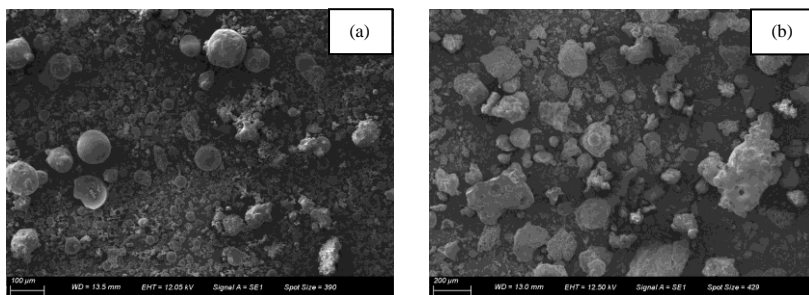
A análise morfológica por MEV contribui para a confirmação das estruturas dos diferentes tipos de zeólitas formadas em cada uma das amostras. As micrografias das cinzas volantes e de fundo, dos produtos obtidos após a etapa de fusão, das zeólitas sintetizadas a partir das cinzas e partir do uso de resíduo em substituição ao aluminato de sódio são apresentados a seguir.



### 5.8.1. MORFOLOGIA DAS CINZAS VOLANTES E DE FUNDO DE CARVÃO MINERAL

A Figura 62 apresenta as micrografias referentes as amostras de cinzas volantes (a) e de fundo (b). As imagens são clássicas de cinzas de carvão mineral, evidenciando o formato bem definido para as partículas, principalmente nas cinzas volantes.

Figura 62 - Micrografias obtidas em MEV sobre amostras de cinzas volantes (a) e de fundo (b).



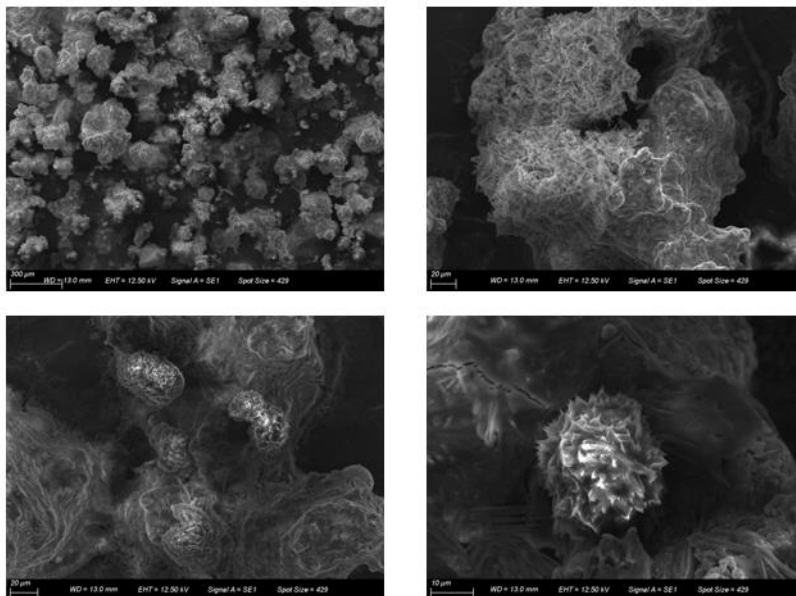
Fonte: Autor.

Uma menor esfericidade nas partículas das cinzas de fundo pode ser atribuída à presença de material incombusto em maior quantidade quando comparada com as cinzas volantes, além de apresentar algumas formações de escórias, sendo que estas apresentam formato pouco definido.

### 5.8.2. MORFOLOGIA DA MISTURA DE CINZAS VOLANTES COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO APÓS ETAPA DE FUSÃO

A partir das micrografias da Figura 63 é possível verificar o que ocorre com as cinzas quando estas são fundidas termicamente na presença de hidróxido de sódio (relação NaOH/CZ igual a 1,2). As estruturas bem definidas das partículas esféricas dão lugar a uma estrutura desordenada e fundida. Conforme já discutido no capítulo de procedimento experimental, esse material desestruturado é submetido à agitação por determinado tempo e somente após a reação hidrotermal é que as estruturas das zeólitas são formadas de acordo com a disponibilidade de cada componente ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ ).

Figura 63 - Micrografias obtidas em MEV sobre um produto resultante da fusão de cinzas volantes a 550 °C por 60 min, com relação NaOH/CZV igual a 1,2.

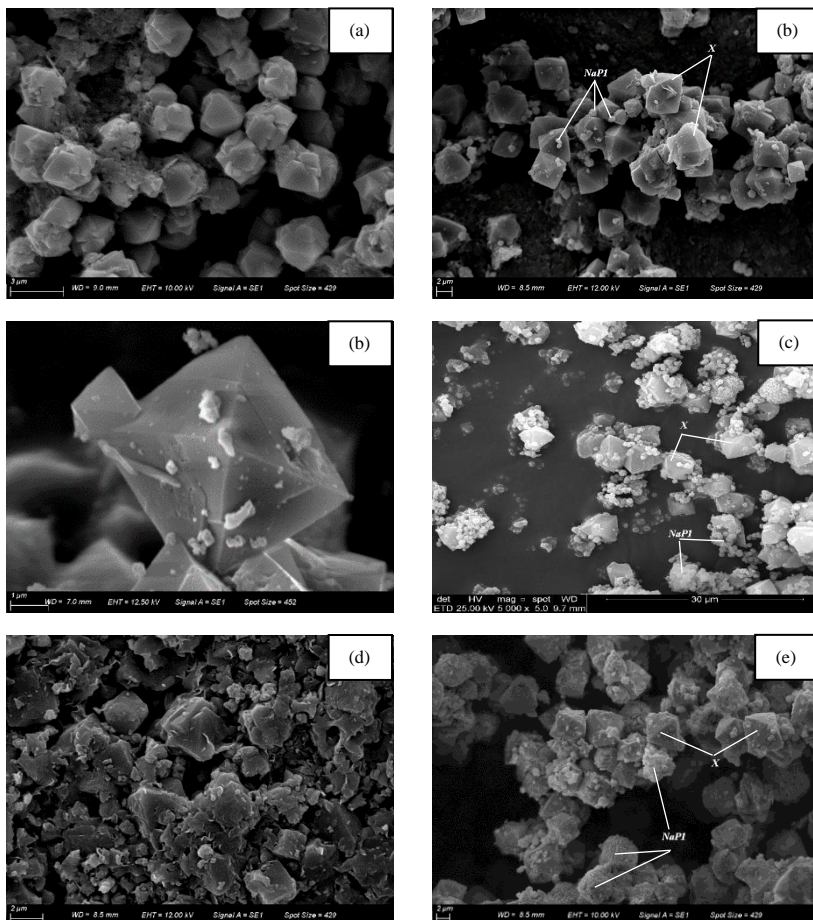


Fonte: Autor.

### 5.8.3. MORFOLOGIA DAS ZEÓLITAS DO TIPO X COMERCIAL E ZEÓLITA X PRODUZIDA A PARTIR DE CINZAS VOLANTES COM ALUMINATO DE SÓDIO E COM RESÍDUO CALCINADO E TRATADO QUIMICAMENTE

As zeólitas do tipo X possuem um formato clássico de prisma octaédrico, conforme ilustram as micrografias da Figura 64. É possível verificar uma morfologia bem definida para a zeólita sintetizada a partir de cinzas volantes e com aluminato de sódio (ZV2), sendo esta até mais bem definida que a morfologia da zeólita comercial (ZXC0M). Apesar da boa definição dos cristais de zeólita X, é possível notar a presença de pequenos cristallitos de zeólita NaP1 espalhados pela amostra. Essa quantidade de cristallitos de zeólitas NaP1 é ainda maior na amostra ZV2\*, sintetizada nas mesmas condições da zeólita ZV2, porém em um reator de 3 L de volume.

Figura 64 - Micrografia obtida em MEV sobre amostra de zeólita do tipo X comercial (a), zeólita tipo X, ZV2-pó, produzida a partir de cinzas volantes (b), zeólita do tipo X, ZV2\*-pó, produzida a partir de cinzas volantes (c), ZV2 após processo de peletização (d), zeólita produzida a partir do resíduo de alumínio calcinado e tratado quimicamente ZVRCT (e).



Fonte: Autor.

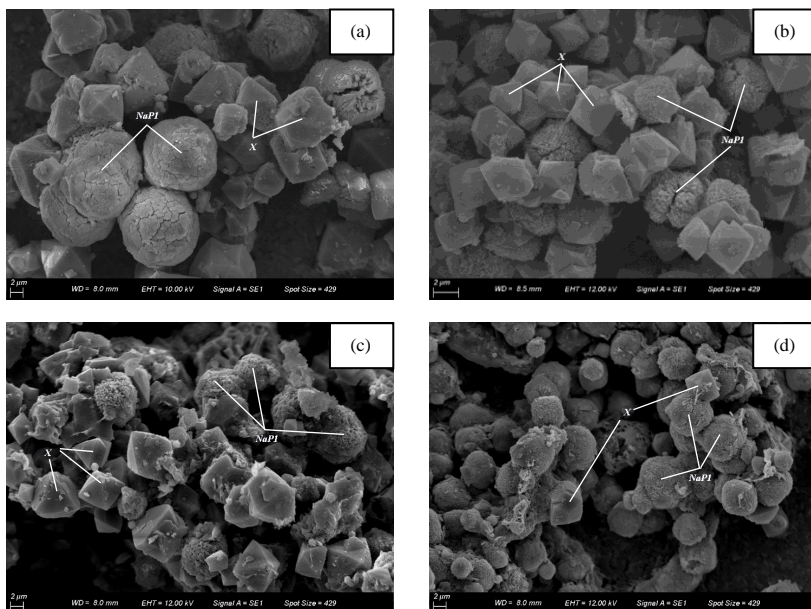
Esse resultado é coerente com a equivalência de concentração entre as zeólitas do tipo X e NaPI obtidas na análise de quantificação de fases. Após o processo de peletização a partir de bentonita, é possível verificar a presença do aglomerante depositado sobre algumas partículas

da zeólita ZV2. Além disso, na micrografia da zeólita ZVRCT é possível visualizar algumas partículas que são características de zeólitas do tipo NaP1, estando estas entre as partículas predominantes de zeólita do tipo X.

#### 5.8.4. MORFOLOGIA DAS ZEÓLITAS PRODUZIDAS A PARTIR DE CINZAS DE FUNDO COM ALUMINATO DE SÓDIO

As micrografias de MEV da Figura 65 comprovam um maior grau de impurezas presentes nas zeólita formadas a partir de cinzas de fundo.

Figura 65 - Micrografias obtidas em MEV sobre amostras de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de fundo bruta – ZF3 (a), de cinzas de fundo classificadas por peneiramento – ZF# (b), e de cinzas de fundo beneficiadas por separação magnética – ZFM (c) e ZFNM (d).



Fonte: Autor.

É possível verificar os formatos arredondados de partículas de zeólitas do tipo NaP1 em formação. Nas imagens referentes as amostras ZF3 (a) e ZFM (c) é possível observar uma maior incidência de octaedros típicos de zeólitas do tipo X, estando isso em conformidade com os difratogramas de raios X e também com os dados de propriedades de poros. Já em relação as micrografias das zeólitas ZF# (b) e ZFNM (d), uma predominância de zeólitas do tipo NaP1 pode ser verificada.

### **5.9. RESISTÊNCIA MECÂNICA À COMPRESSÃO DOS PÉLETES DE ZEÓLITA SINTETIZADA E COMERCIAL**

A resistência mecânica à compressão dos péletes de uma zeólita comercial e da zeólita ZV2 são apresentadas na Tabela 29. A força aplicada e conseqüentemente a resistência à compressão dos péletes formados a partir da amostra ZV2 foi analisada após o processo de calcinação a 450°C, sendo o resultado em termos de força aplicada bastante satisfatório, se equiparando aos valores obtidos com a zeólita do tipo A comercial (ZACOM). O mesmo não se pode dizer em relação a resistência à compressão, sendo a diferença principalmente relacionada com a área de contato da zeólita comercial para com a haste de compressão. Uma menor área de seção transversal da zeólita comercial proporcionou um valor de tensão de ruptura maior. Porém é preciso verificar se os valores obtidos em termos de tensão de ruptura para a zeólita ZV2 já são suficientes para atender a demanda em processos de adsorção em colunas de pratos.

Tabela 29 - Resistências à compressão de uma zeólita A comercial e da amostra de zeólita ZV2 sintetizada.

<b>Zeólita Peletizada</b>	<b>Força aplicada (N)</b>	<b>Resistência a compressão ou Tensão de ruptura (MPa)</b>
<b>ZXCOM</b>	27,79	13,82
<b>ZV2</b>	26,66	7,01

Fonte: Autor.

## 5.10. RESULTADOS PRELIMINARES DE CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub>

Em relação aos testes preliminares de capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub>, pode-se verificar que os valores obtidos para a zeólita X comercial (ZXC) e para a melhor zeólita sintetizada (ZV2) são equivalentes em termos de capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub>, sendo a capacidade da zeólita ZV2 levemente superior à da zeólita ZXC. Isso é demonstrado através das curvas adsorção (ruptura) da Figura 66 e principalmente dos valores de capacidade mostrados na Tabela 30.

Figura 66 - Curvas de ruptura dos péletes da zeólita comercial ZXC (a) e da melhor zeólita X sintetizada ZV2 (b).

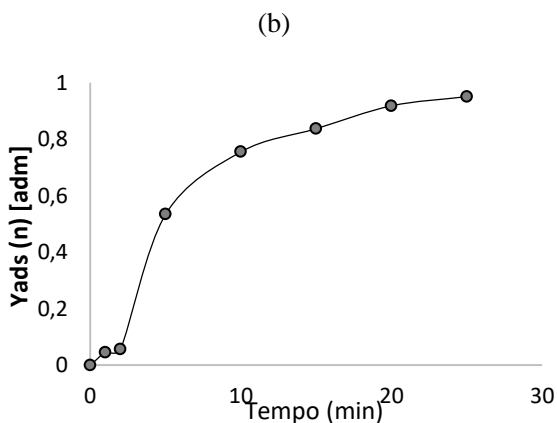
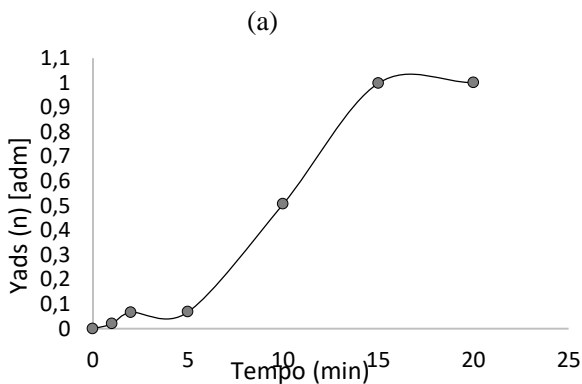


Tabela 30 - Testes preliminares de capacidade de adsorção dos péletes da amostra ZV2 e de uma zeólita comercial 13X.

Amostra	Capacidade de adsorção	Capacidade de adsorção
	g CO <sub>2</sub> /g de adsorvente	mmol de CO <sub>2</sub> /g de adsorvente
ZV2	0,0109	0,2477
ZXCOM	0,0091	0,2072

Fonte: Autor.

Estes resultados indicam que o processo de síntese de zeólitas do tipo X empregando cinzas volantes de carvão mineral para a captura de CO<sub>2</sub>.

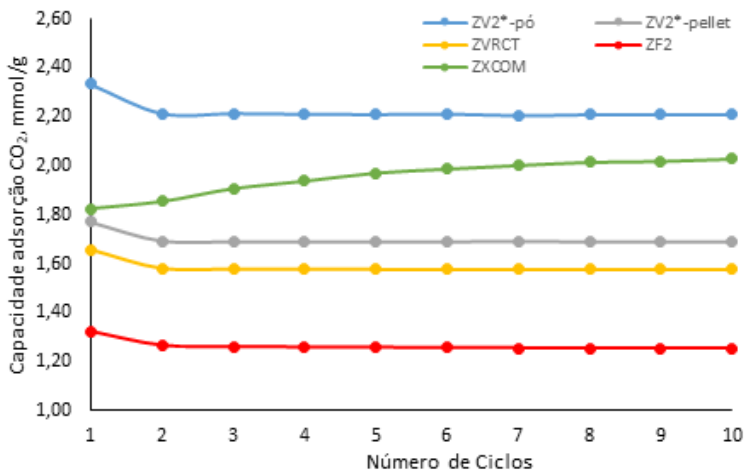
### 5.11. RESULTADOS DE CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub> EM ATMOSFERA DE CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>

Os resultados de capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> apresentados na Figura 67 foram realizados sobre as 4 principais zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão mineral e uma zeólita 13X comercial da marca Linde (ZXCOM). As zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão mineral que apresentaram as melhores propriedades de poros foram: ZV2\*-pó (sintetizada em reator de 3 L a partir de cinzas volantes e aluminato de sódio, escolhida em substituição à amostra ZV2), ZV2\*-pellet (esta e as demais amostras foram pelletizadas com 20% de bentonita como aglomerante), ZVRCT-pellet (sintetizada a partir de cinzas volantes e resíduo de alumínio calcinado e tratado quimicamente) e ZF2-pellet (sintetizada a partir de cinzas de fundo de carvão mineral e aluminato de sódio como fonte de alumínio). É possível verificar que as capacidades de adsorção de CO<sub>2</sub> nas zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão caíram apenas cerca de 5% após um ciclo de adsorção-dessorção e a sua capacidade manteve-se constante mesmo após 10 ciclos. A zeólita 13X comercial teve um aumento sutil na capacidade de adsorção ao longo dos ciclos, atingindo um valor de capacidade igual a 2,02 mmol/g. Isso se deve ao fato da ativação inicial a 450 °C não ter sido suficiente para ativar por completo a zeólita. Um tempo ou até mesmo uma temperatura de ativação maior reduziria este efeito. O

melhor resultado de capacidade foi obtido com a amostra ZV2\*-pó, confirmando os resultados obtidos no DRX e na análise de poros. Além disso, Dantas (2009) obteve uma capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> de 2,49 mmol/g, aplicando uma zeólita 13X comercial em condições muito semelhantes aos testes realizados ( $P = 1,01 \text{ bar}$ ,  $T_{ads} = 28^\circ\text{C}$ ,  $y_{CO_2} = 0,2$ ), sendo a temperatura levemente inferior e uma concentração de CO<sub>2</sub> de 20 %. Considerando que a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> para a amostra ZV2\*-pó após 10 ciclos foi de 2,21 mmol/g, pode-se afirmar que esta zeólita possui uma qualidade equivalente a uma zeólita comercial, como já indicava também os testes preliminares de adsorção de CO<sub>2</sub>. No entanto, após a peletização desta zeólita com 20% de bentonita como aglomerante, ZV2\*-pellet, a sua capacidade caiu 25,70 %, atingindo um valor de 1,69 mmol/g. Esse resultado salienta a importância de aperfeiçoar o processo de peletização empregando menores concentrações de aglomerante e aplicando maior esforço mecânico na extrusão da zeólita sem perder as boas propriedades de resistência mecânica. Em relação a zeólita ZVRCT-pellet, o resultado de capacidade após 10 ciclos foi de 1,57 mmol/g, ou seja, apenas 6,67 % menor que a capacidade obtida com a zeólita ZV2\*-pellet, ratificando que o resíduo de alumínio pode ser empregado em substituição ao aluminato de sódio como fonte de alumínio na síntese de zeólitas. Para a melhor zeólita sintetizada com cinzas de fundo de carvão mineral, ZF2-pellet, a queda foi de 43,27 % em relação a zeólita ZV2\*-pó e 25,78 % em relação a zeólita ZV2\*-pellet. Apesar dessas grandes quedas de capacidade, não se pode negligenciar o uso das cinzas de fundo para a síntese de zeólitas, pois a sua aplicação é bastante restrita e grande parte fica estocada nas usinas termelétricas a carvão mineral.



Figura 67 – Curvas de capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> em uma atmosfera de mistura CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> (14%:86%).



Fonte: Autor.



## ***CAPÍTULO VI***

### **CONCLUSÕES**

A partir dos resultados já obtidos é possível tomar as seguintes conclusões:

1 – Todos os materiais empregados nas sínteses foram devidamente caracterizados quanto as suas características químicas e mineralógicas, possibilitando um ajuste não só qualitativo, mas principalmente quantitativo de cada um dos componentes empregados nas sínteses.

2 – A partir das análises termogravimétricas e diferenciais foi possível apontar a temperatura de início de decomposição do hidróxido de sódio, indicar que o tempo de 60 minutos é o mais adequado para a etapa de fusão. Além disso, a partir das análises de ATG/ATD encontrou-se a temperatura de decomposição da gibbsita,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , indicando que a temperatura de 550 °C atende a necessidade de temperatura de fusão.

3 – Quanto aos testes de fusão utilizando cinzas volantes, de modo geral indica-se a relação  $\text{NaOH}/\text{CZV}$  igual a 1,2 como sendo a mais adequada. Além disso, o tempo de fusão de 60 min parece ser o melhor não somente do ponto de vista técnico, mas também econômico. A relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  mais indicada para a síntese de zeólitas do tipo X, empregando cinzas volantes, aluminato de sódio e resíduo de alumínio foi de 3,5 e a relação  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  mais indicada foi de 2,0, em consequência da razão  $\text{NaOH}/\text{CZV}$  de 1,2. Já para a síntese empregando as cinzas de fundo, uma relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 2,3 foi a mais adequada, juntamente com uma relação de  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  de 2,9, em consequência da razão  $\text{NaOH}/\text{CZF}$  igual a 1,5 para a melhor zeólita sintetizada com cinza de fundo.

4 – As amostras sintetizadas foram caracterizadas quanto a sua análise química, mineralogia, estrutura de poros e morfologia. Os resultados de análise química indicaram que a relação molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  para todas as zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão mineral, e selecionadas para esta análise, está dentro da faixa indicada na literatura

(2,0 a 3,0). Em relação à mineralogia é possível afirmar que apesar das melhores zeólitas sintetizadas não apresentaram um alto grau de pureza, estas são de excelente qualidade. Os resultados de propriedades de poros confirmam esta constatação. As seguintes amostras foram indicadas como sendo as melhores: ZV2 e ZV2\* (sintetizada a partir de cinzas volantes), ZF2 (sintetizada a partir de cinzas de fundo) e ZVRCT (sintetizada a partir de cinzas volantes, mas com resíduo de alumínio calcinado e tratado quimicamente). A quantificação de fases da zeólita ZV2\* apresentou uma concentração de material cristalino de 93,8 %, indicando que quase todo o material contido nas cinzas se transformou em zeólitas. Além disso uma concentração equivalente de zeólita X e NaP1 foi obtida, sendo os cristais presentes na zeólita NaP1 de menor tamanho quando comparados com os cristalitos formados de zeólita X. Isso também pode ser confirmado pelas imagens de MEV.

5 – Referente aos testes de resistência mecânica, a força aplicada sobre os péletes formados a partir da amostra ZV2 foi semelhante a zeólita comercial ZACOM, porém o seu valor em termos de tensão de ruptura foi cerca de 50 % menor. Além disso, é preciso verificar se os valores obtidos em termos de tensão de ruptura para a zeólita ZV2 já são suficientes para atender a demanda em processos de adsorção em colunas de pratos.

6 – Testes preliminares de capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> indicaram valores equivalentes para a zeólita ZV2 e uma zeólita 13X comercial denominada ZXCOM. Em relação aos resultados dos testes de capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> empregando uma concentração de 14 % na mistura com N<sub>2</sub>, após 10 ciclos de adsorção-dessorção a capacidade para a amostra de zeólita ZV2\*-pó foi de 2,21 mmol/g, enquanto que para uma zeólita 13X comercial foi de 2,02 mmol/g, sendo ambas testadas nas mesmas condições analíticas. Os resultados de capacidade também indicaram a necessidade de aperfeiçoar os procedimentos de peletização, pois a queda de capacidade após o processo de conformação chegou a 25,7 %. Em relação a zeólita ZVRCT-pellet, o resultado de capacidade após 10 ciclos foi de 1,57 mmol/g, ou seja, apenas 6,67 % menor que a capacidade obtida com a zeólita ZV2\*-pellet, ratificando que o resíduo de alumínio pode ser empregado em substituição ao aluminato de sódio como fonte de alumínio na síntese de zeólitas. Sobre a melhor zeólita sintetizada com cinzas de fundo de carvão mineral, ZF2-pellet, apesar do seu valor final de capacidade de adsorção tenha sido de 1,25 mmol/g, pode-se dizer que

esta também pode ser aplicada na captura de  $\text{CO}_2$ , não somente pelas suas características, mas também pela nova aplicação que pode ser dada às cinzas de fundo, sendo a sua aplicação bastante restrita. Portanto, considerando os resultados obtidos, pode-se afirmar que é possível sintetizar zeólitas a um nível de qualidade comercial a partir de cinzas volantes, cinzas de fundo e resíduos de alumínio, aplicando-as na captura de  $\text{CO}_2$ .



## ***CAPÍTULO VII***

### **PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS**

A partir dos estudos realizados é possível ainda indicar algumas atividades a serem desenvolvidas no futuro:

1 – Realizar experimentos para a obtenção de isothermas de adsorção de CO<sub>2</sub> nos diferentes materiais sintetizados para comparar com isothermas de zeólitas comerciais. Os dados de cinética de adsorção poderão então ser validados junto a modelos de adsorção presentes na literatura;

2 – Verificar o quanto a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> cai na presença de água (7 a 10%, base molar) com o intuito de aproximar ainda mais às condições de gases de exaustão emitidos por unidades térmicas à carvão mineral;

3 – Realizar testes complementares de peletização (extrusão e esferonização) empregando diferentes tipos de aglomerantes com diferentes percentuais de água adicionada e obter valores de algumas propriedades mecânicas como resistência à compressão e atrito.





## ***CAPÍTULO VIII***

### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ADSORPTION RESEARCH, INC., Dublin, OH (US). KENT S. KNAEBEL. Plain City, OH (US). **Temperature Swing Adsorption System**. Int CI<sup>B01</sup>D53/08(2006.01). US nº 7,594,956 B2, 19 abr. 2005, 29 set. 2009.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (ANEEL). **Atlas De Energia Elétrica Do Brasil: Carvão Mineral**. 3ªed. Brasília, 2008.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (ANEEL). **Banco de Informações de Geração**. 2017. Disponível em: <<http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/capacidadebrasil.cfm>>. Acesso em: 18 ago. 2017.

AHMARUZZAMAN, M. **A review on the utilization of fly ash**. Elsevier, Assam, v. 1, n. 36, p.327-363, dez. 2009

ANSYS FLUENT. **ANSYS FLUENT User's Guide 12.0**. ANSYS Inc. 2009.

AQUINO, Thiago Fernandes de. **Beneficiamento Químico da Bauxita de Santa Catarina**. 2007. 103 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), UFSC, Florianópolis, 2007.

AQUINO, Thiago Fernandes de *et al.* **Síntese De Zeólitas Do Tipo X A Partir De Cinzas Volantes E De Fundo De Carvão Mineral**. In: Congresso Brasileiro De Carvão Mineral, 2017, Criciúma: Cbcm, 2017.

BACKUS, Will. **Carbon Capture Technology: A Technoeconomic Evaluation of Absorption, Gasification, and Oxy-Coal Combustion for Coal Power Plants**, 2010. 20 p.

BASMADJIAN, Diran. **THE LITTLE ADSORPTION BOOK: A Practical Guide for Engineers and Scientists**. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1997. 138 p.

BOAVIDA, Dulce. **Captura e Transporte de CO<sub>2</sub>**: Lisboa: LNEG, 2013. 29 slides, color.

BP. **Bp Statistical Review Of World Energy June 2017**, 66<sup>o</sup>ed. Disponível em: <<https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review-2017/bp-statistical-review-of-world-energy-2017-full-report.pdf>>. Acesso em: 03 ago. 2017.

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições Estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 1, p.178-188, 2006.

BRECK, D. W. **Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use**. John Wiley & Sons, Inc. 771 p., 1974.

BUKHARI, Syed Salman *et al.* Conversion of coal fly ash to zeolite utilizing microwave and ultrasound energies: A review. **Fuel**, [s.l.], v. 140, p.250-266, jan. 2015. Elsevier BV

CARDOSO. M. A. *et al.* Síntese de Zeólitas a Partir de Cinzas de Carvão Visando Uma Produção Mais limpa e Econômica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CARVÃO MINERAL, 2011, Gramado. Porto Alegre: Rede Carvão, 2011. p. 1 - 16.

CARDOSO, A. M. **Síntese integrada em condições brandas de zeólitas 4A e NaP1, a partir de cinzas de carvão, para o uso em detergente e descontaminação ambiental**. 2012. 107 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), Porto Alegre, 2012.

CEJKA, J.; CORMA, A.; ZONES, S. **Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications**. Weinheim: Wiley-vch, 2010. 387 p.

CHAREONPANICH *et al.* Bench-scale synthesis of zeolite A from subbituminous coal ashes with high crystalline silica content. **Journal of Cleaner Production**, v.19, p. 58 - 63, 2011.

CRITTENDEN, B., THOMAS, W. J. **Adsorption Thecnology and Design**. Elsevier Science andThecnology Books, 271 p., 1998. DALLA VALLE, J. M. **Micromeritics**. Londres: Pitman, 1948. 555 p.

DANTAS, Tirzhá Lins Porto. **Separação de dióxido de carbono por adsorção a partir de misturas sintéticas do tipo gás de exaustão**. 2009. 159 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química), UFSC, Florianópolis, 2009.

DEEN, N. G. et al. Review of discrete particle modeling of fluidized beds. **Chemical Engineering Science**. p. 28-44. 2007.

DEPOI, Fernanda S.; POZEBON, Dirce; KALKREUTH, Wolfgang D. Chemical characterization of feed coals and combustion-by-products from Brazilian power plants. **International Journal of Coal Geology**, Porto Alegre, n. 76, p.227-236, ago. 2008.

DIÓGENES, T. S. **Captura de CO<sub>2</sub> em Zeólita Natural por Adsorção**. 2016. 121 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

FINGER, H.P. **Zeólitas - síntese e aplicações**. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, Abril 2016. 65 slides. Apresentação em Power-point Disponível em: <<http://www.greencat.ufscar.br/people/teaching-1/applied-inorganic-chemistry-2016/apresentacao-zeolitas>>. Acesso em 31 de agosto.

FRANTZ, T. S. **Síntese e Caracterização de Zeólitas do Tipo ZSM-5 para a Adsorção de CO<sub>2</sub>**. 2015. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Pós-Graduação, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2015.

FREITAS, V. A. A.; LIMA, J. S. V.; COUCEIRO, P. R. C. Caracterização e análise estrutural da hidroxisodalita sintetizada a partir de amostras de solo amazônico. **Cerâmica**, Manaus, v. 57, n. 1, p.281-287, 2011.

FUKUI K. *et al.* Phillipsite synthesis from fly ash prepared by hydrothermal treatment with microwave heating. **Advance Powder Technology**, 2006.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Process and Separation Process Principles**. Ed. 4, New Jersey: Person Education, 982 p., 2003.

GOMES, V.G. YEE, K. W. K. Pressure swing adsorption for carbon dioxide sequestration from exhaust gases. Sydney, Australia, **Separation and Purification Technology** 28 (2002) 161– 171 p.

HEDIN, Niklas; ANDERSSON, Linnéa; BERGSTRÖM, Lennart; YAN, Jinyue. Adsorbents for the post-combustion capture of CO<sub>2</sub> using rapid temperature swing or vacuum swing adsorption. **Elsevier: Applied Energy**, Suécia, p.418-433, 20 dez. 2012.

HEFTI, Max *et al.* Adsorption equilibrium of binary mixtures of carbon dioxide and nitrogen on zeolites ZSM-5 and 13X. **Elsevier**, Zurique, n. 2015, p.215-228, jun. 2015.

HOOMANS, B. P. B. Discrete particle simulation of bubble and slug formation in a two-dimensional gas-fluidized bed: a hard-sphere approach. **Chemical Engineering Science**. p. 99-118. 1996.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). Disponível em: <<http://www.iea.org>>. Acesso em: 03 ago. 2017

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Energy, Climate change, e environment**. 2016. Disponível em: <<http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/energy-climate-change-and-environment-2016-insights.html>>. Acesso em: 03 ago. 2017.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). Climate change 2014: Mitigation of Climate Change. Grupo de Trabalho I.

IPCC. **CARBON DIOXIDE CAPTURE AND STORAGE-** IPCC Special Report on, 2005.

IZIDORO, J. C. **Síntese e caracterização de zeólita pura obtida a partir de cinzas volantes de carvão**. 2013. 146 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências na Área de Tecnologia Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Autarquia Associada A Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

LEANDRO, R. P. FABBRI, G. T. P. **Aproveitamento da cinza pesada de carvão mineral na construção de bases e sub-bases de pavimentos flexíveis**. S/d. 12 p.

LESSA, M. O. **Avaliação da capacidade de adsorção do CO<sub>2</sub> em zeólita 13X com gases sintéticos e originados da pirólise do lodo de esgoto**. 2012. 102 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Pós-Graduação, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2012.

LIMA, A. L., LIMA, A. P., PORTELA, F. M., SANTOS, D. Q., NETO, W. B., HERNANDE-TORRONES, M. G., FABRIS, J. D. Parâmetros de reação de transesterificação etílica com óleo de milho para produção de biodiesel. **Eclética Química**: São Paulo, vol.35, nº4, p. 101-106, 2010.

LIMA, A. E. O. **Estudo da captura de CO<sub>2</sub> utilizando adsorventes modificados via simulação molecular**. Universidade Federal do Ceará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Fortaleza, 2012, 117 p.

LÓPEZ, Inés Carmona; WARD, Colin R. Composition and mode of occurrence of mineral matter in some Colombian coals. **International Journal Of Coal Geology**. S.I., p. 3-18. 2008.

LUZ, A. B.; **Zeólitas: propriedades e usos industriais**, Série Tecnologia Mineral, CETEM/CNPq; Rio de Janeiro, 1995.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. Ed. 7, New York: Mc Graw Hill Higher Education, 1140 p., 2005.

MELO, C. R. **Síntese de zeólita tipo 5A a partir de caulim para Adsorção de metais pesados de soluções aquosas**. 2009. 89 f.

Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

MELO, C. R.; RIELLA, H. G. Síntese de zeólita tipo NaA a partir de caulim para obtenção de zeólita 5A através de troca iônica. **Cerâmica**, Florianópolis, v. 56, n. 1, p.340-346, 2010.

NIWA, M.; KATADA, N.; OKUMURA, K. **Characterization and design of zeolite catalysts**: solid acidity, shape selectivity and loading properties. Heidelberg: Springer, 2010. 184 p.

OJHA, K. *et al.* **Zeolite from fly ash: synthesis and characterization**. Bull. Mater. Sci., Vol. 27, No. 6, December 2004, 555–564 p.

QUÉRÉ, Corinne Le *et al.* Global Carbon Budget 2016. **Earth System Science Data**, [s.l.], v. 8, n. 2, p.605-649, 14 nov. 2016. Copernicus GmbH.

QUEROL, X. *et al.* **Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview**. (2002). International Journal of Coal Geology, Barcelona, p. 413-423, 2002.

QUEROL, Xavier *et al.* A Fast Method for Recycling Fly Ash: Microwave-Assisted Zeolite Synthesis. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 31, n. 9, p.2527-2533, set. 1997. American Chemical Society (ACS).

RESENDE, M. J. C., FARIA, R. C. F., OLIVEIRA, C. H., PINTO, A. C. **Avaliação de catalisador a base de argila na produção de biodiesel**. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Anais, 2005.

REZAKAZEMI, M. *et al.* **State-of-the-art membrane based CO<sub>2</sub> separation using mixed matrix membranes (MMMs)**: An overview on current status and future directions. Progress in Polymer Science 39 (2014) 817–861p.

RIGO, R. T., PERGHER, S. B. C. Um novo procedimento de síntese da zeólita A empregando argilas naturais, **Química Nova**, vol. 21, n° 1, pag. 21-25, 2009.

ROHDE, Dr. G, M. **Cinzas a Outra Metade do Carvão Fóssil – Nova Estratégia Para a Termelétrica.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CARVÃO MINERAL, 4, 2013, Gramado. **Livro de resumos...** Gramado: Evangraf, 2013. p.3.

ROHDE, Dr, G, M. *et al.* **Cinzas de Carvão Fóssil no Brasil.** 1° ed. Porto Alegre: Cientec, 2006.

RUBIN, Edward S. *et al.* The outlook for improved carbon capture technology. **Elsevier: Progress in Energy and Combustion Science**, Pittsburgh, p.630-671, 12 mai. 2012.

SANTA, Rozineide A A Boca *et al.* **Avaliação das Propriedades das Cinzas Leves e Pesadas Para Produção de Geopolímeros: Estudo Comparativo.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CARVÃO MINERAL, 5., 2017, Criciúma, 2017. p. 1 - 6.

SCHNEIDDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado.** UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Toledo – PR, 2008.

SENA, R. S. F. **Estudo da síntese de zeólitas tipo A, X e sodalita empregando reatores vítreos: análise dos métodos dinâmico e estático de síntese a partir de caulim residual da região amazônica.** 2013. 119 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Belém, 2013.

SHARMA, P. *et al.* GIS-NaP1 zeolite microspheres as potential water adsorption material: Influence of initial silica concentration on adsorptive and physical/topological properties. **Scientific Reports - Nature**, Republic of Korea, 6:22734, 2016.

SHIGEMOTO, N.; HAYASHI, H.; MIYAURA, K. Selective formation of Na-X zeolite from coal fly ash by fusion with sodium hydroxide prior to hydrothermal reaction. **Journal of Materials Science**, Japão, n. 28, p.4781-4786, ago. 1993.

SILVA, A. M. **Caracterização química e mineralógica de zeólitas naturais com potencial para aplicação em tratamentos de efluentes.**

2016. 42 f. TCC (Graduação) - Curso de Bacharelado em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2016.

SILVA, D. T. T. **Tecnologias de termólise da água e purificação do hidrogênio**. Tese de Mestrado Integrado. Universidade do Porto, Faculdade de Engenharia- UPFE, 2008, 67 p.

SISTEMA DE REGISTRO NACIONAL DE EMISSÕES (SIRENE). **Contribuição do MCTIC para a elaboração da estratégia de implementação da NDC do Brasil ao Acordo de Paris**. 2017. Disponível em: <<http://sirene.mcti.gov.br/>>. Acesso em: 15 set. 2017.

TIWARI, M. *et al.* Elemental characterization of coal, fly ash, and bottom ash using an energy dispersive X-ray fluorescence technique. **Applied Radiation And Isotopes**, [s.l.], v. 90, p.53-57, ago. 2014. Elsevier BV.

TLILI, Nabil; GRÉVILLOT, George; VALLIERES, Cécile. Carbon capture and recovery by means of TSA and/or VSA. **Elsevier**, França, p.519-527, 23 mai. 2009.

WIKIMEDIA. Faujasite Structure 2. Disponível em : [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Faujasite\\_structure2.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Faujasite_structure2.svg). Acesso em 30 de agosto de 2017.

WILCOX, Jennifer. **Cabon Capture**. New York: Springer Science, 2012. 323 p.

YANG, R. T. **Gas separation by adsorption processes**. London: Imperial College Press, 1997. 352 p.

YU, L. *et al.* **Synthesis of binderless zeolite X microspheres and their CO<sub>2</sub> adsorption properties**. Separation and Purification Technology 118 (2013) 188-195 p.