



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

# **SÍNTESE DE ZEÓLITAS A PARTIR DE CINZAS DE CARVÃO PARA CAPTURA DE DIÓXIDO DE CARBONO**

**BÁRBARA MEIER DA COSTA**  
ENGENHEIRA AMBIENTAL

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA  
E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**Porto Alegre**

**Agosto, 2016**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

## **SINTESE DE ZEÓLITAS A PARTIR DE CINZA DE CARVÃO PARA CAPTURA DE DIOXIDO DE CARBONO**

**BÁRBARA MEIER DA COSTA**

ENGENHEIRA AMBIENTAL

ORIENTADOR: PROF. DR. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES

CO-ORIENTADORA: DR<sup>a</sup>. SUZANA FRIGHETTO FERRARINI

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre/Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre  
Agosto, 2016**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul  
FACULDADE DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

## SINTESE DE ZEÓLITAS A PARTIR DE CINZAS DE CARVÃO PARA CAPTURA DE DIOXIDO DE CARBONO

**CANDIDATA: BÁRBARA MEIER DA COSTA**

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

  
\_\_\_\_\_  
**DR. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES - ORIENTADOR**

  
\_\_\_\_\_  
**DRA. SUZANA FRIGHETTO FERRARINI - CO-ORIENTADORA**

### BANCA EXAMINADORA

  
\_\_\_\_\_  
**DR. CARLOS HOFFMANN SAMPAIO - DEPARTAMENTO DE METALURGIA - UFRGS**

  
\_\_\_\_\_  
**DRA. VERA LÚCIA VARGAS FALLAVENA - DA FACULDADE DE QUÍMICA - PUCRS**

  
\_\_\_\_\_  
**DRA. ELEANI MARIA DA COSTA - DO PGETEMA/FENG - PUCRS**

**PUCRS**

Campus Central  
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Sala 103 - CEP: 90619-900  
Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625  
E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br  
www.pucrs.br/feng

*“A vida é um grande espetáculo. Só não consegue homenageá-la quem nunca penetrou dentro de seu próprio ser e percebeu como é fantástica a construção da sua inteligência.”*

*(Augusto Cury)*

## **DEDICATÓRIA**

Aos meus pais, Augusto Antônio e Mara Rúbia.

Aos meus irmãos, Muriel e Victor Augusto.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos meus familiares, em especial aos meus pais, pelo amor, incentivo, confiança e paciência.

À Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul - PUCRS, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, pela oportunidade de desenvolvimento e crescimento acadêmico.

Ao Prof. Dr. Marçal Pires, pelo incentivo, confiança e orientação ao longo deste trabalho.

A Dr<sup>a</sup>. Suzana Frighetto Ferrarini pela paciência, auxílio e sabedoria transmitida.

Aos professores do curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, pelo apoio e sabedoria transmitida ao longo das disciplinas.

Aos bolsistas do Laboratório de Química Analítica e Ambiental, pelos conselhos e auxílio.

Aos meus colegas de pós-graduação e amigos que me acompanharam ao longo desta caminhada.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo fomento.

À Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina (SATC) pela oportunidade de desenvolvimento do trabalho em conjunto.

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA</b> .....	<b>5</b>
<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>6</b>
<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>7</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>10</b>
<b>LISTA DE QUADROS</b> .....	<b>12</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>13</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b> .....	<b>14</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>15</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>17</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>18</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>21</b>
2.1. Objetivos Específicos .....	<b>21</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>22</b>
3.1. Gases de Efeito Estufa .....	<b>22</b>
3.2. Métodos de Captura de CO <sub>2</sub> .....	<b>23</b>
3.2.1. Destilação Criogênica .....	<b>23</b>
3.2.2. Separação por Membrana .....	<b>24</b>
3.2.3. Absorção .....	<b>25</b>
3.2.4. Adsorção .....	<b>26</b>
3.3. Zeólitas.....	<b>27</b>
3.3.1. Zeólitas Sintéticas .....	<b>29</b>
3.4. Cinzas Volantes da Combustão de Carvão.....	<b>31</b>
3.5. Síntese Hidrotérmica de Zeólita a Partir de Cinzas de Carvão .....	<b>33</b>
3.6. Captura de Dióxido de Carbono em Zeólita Tipo X.....	<b>35</b>
3.6.1. Adsorção de CO <sub>2</sub> em Leito Fixo.....	<b>36</b>
3.6.1.1. Curva de Ruptura.....	<b>37</b>
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>39</b>
4.1. Materiais e Reagentes.....	<b>39</b>

<b>4.2. Síntese Hidrotérmica de zeólita a Partir de Cinzas Leves de Carvão.....</b>	<b>40</b>
4.2.1. Síntese Processo A .....	40
4.2.2. Síntese Processo B .....	42
4.2.3. Análise quantitativa de Si e Al .....	45
4.2.3.1. Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS) .....	45
4.2.3.2. Espectrofotometria UV-vis .....	45
<b>4.3. Caracterização da Zeólita .....</b>	<b>47</b>
4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	47
4.3.2. Difração de Raios X (DRX) .....	48
4.3.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de <sup>27</sup> Al e <sup>29</sup> Si .....	48
4.3.4. Caracterização por BET (Braunauer, Emmet e Teller).....	49
<b>4.4. Pelotização .....</b>	<b>49</b>
<b>4.5. Adsorção/dessorção de CO<sub>2</sub> em Leito Fixo .....</b>	<b>50</b>
4.5.1. Quantificação dos Gases .....	55
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>56</b>
<b>5.1. Síntese de Zeólita a Partir de Cinza de Carvão .....</b>	<b>56</b>
5.1.1. Quantificação de Si e Al nos Extratos e Produção da Zeólita .....	56
5.1.2. Extração de Si e Al.....	58
5.1.3. Síntese da Zeólita Pelos Processo A e Processo B .....	58
<b>5.2. Caracterização da Zeólita .....</b>	<b>59</b>
5.2.1. Caracterização da Zeólita por MEV-FEG.....	59
5.2.2. Caracterização por Difração de Raio X (DRX) .....	61
5.2.3. Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de <sup>27</sup> Al e <sup>29</sup> Si .....	62
5.2.4. Caracterização por BET (Braunauer, Emmet e Teller).....	65
<b>5.3. Caracterização das Pelotas.....</b>	<b>66</b>
<b>5.4. Adsorção em Leito Fixo de Zeólita .....</b>	<b>68</b>
5.4.1. Curva de Ruptura de Adsorção de CO <sub>2</sub> .....	68
5.4.2. Curva de Dessorção de CO <sub>2</sub> .....	73
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>77</b>
<b>7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>79</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>80</b>



<b>APENDICES .....</b>	<b>89</b>
------------------------	-----------

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Separação de gás por membrana, Adaptado de Olajire, 2010. ....	24
Figura 3.2. Estruturas típicas de algumas zeólitas e seus sistemas de microporos e dimensões. (Adaptado Waitkamp, 2000). ....	29
Figura 3.4. Curva de ruptura em leito fixo, caso ideal. Onde, $C_0$ é a concentração de entrada, $C_b$ representa a concentração do avanço, $t_b$ é tempo do ponto de ruptura $t_s$ é o tempo de saturação (Adaptado Nakajima, 2013). ....	37
Figura 4.1. Reator de teflon em banho maria contendo glicerina. ....	41
Figura 4.2. Fluxograma da síntese da zeólita FAU, Processo A. Legenda: cor azul, líquido; cor laranja, sólido. Adaptado de Cardoso (2012). ....	42
Figura 4.3. Reator de Teflon escala processo B em banho maria contendo glicerina. ....	43
Figura 4.4. Fluxograma da síntese da zeólita FAU, processo B. Legenda: cor azul, líquido; cor laranja, sólido. ....	44
Figura 4.5. Separação granulométrica das pelotas de zeólitas sintetizadas. ....	50
Figura 5.1: Imagens de MEV-FEG de Zeólita FAU a partir de Cinzas volantes de Carvão: A e B) Processo A; C e D) Processo B; E e F) Zeólita 13X Comercial ....	60
Figura 5.2. Difrátogramas de DRX das zeólitas sintetizadas: A) Processo A B) Processo B. ....	61
Figura 5.3 : Espectro de RMN 29 Si Zeólita 13X Comercial , FAU – Y (CRM), Zeólita Processo A, Zeólita Processo B. ....	62
Figura 5.4. Espectro de RMN 29 Si Zeólita Processo B deconvoluído. ....	63
Figura 5.5 : Espectros de 27Al das zeólitas 13X comercial, FAU Y (CRM), PA e PB. ....	64
Figura 5.6. Isoterma BET da Zeólita obtido via Processo B. ....	66
Figura 5.7 : Imagens de MEV-FEG da Pelota Zeólita : A, B e C zeólita PB; D, E e F zeólita comercial 13 X comercial; G e H peneira molecular comercial ..	67
Figura 5.8 : Curvas de Ruptura de adsorção de CO <sub>2</sub> a partir de mistura de CO <sub>2</sub> /He em leito fixo de zeólita 13 X comercial e Zeólita PB. ....	68

Figura 5.9 : Curvas de Ruptura de adsorção de CO <sub>2</sub> a partir de mistura de CO <sub>2</sub> /He em leito fixo de Zeólita PB, em ciclos.....	69
Figura 5.10 : Curvas de Ruptura de adsorção de CO, CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> em leito fixo de Zeólita PB sintetizada a partir de cinzas leves de carvão. ....	70
Figura 5.11: Curvas de Ruptura de adsorção de CO, CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> em leito fixo de zeólita 13X comercial. ....	71
Figura 5.13 : Curvas de dessorção de CO <sub>2</sub> a partir de purga com He e aquecimento até 300 °C, em leito fixo de Zeólita 13X comercial e Zeólita PB. Processo realizado após o procedimento de adsorção utilizando mistura padrão de CO <sub>2</sub> /He.....	74
Figura 5.14 : Curvas de dessorção de CO <sub>2</sub> a partir de purga com He e temperatura controlada em 30°C, em leito fixo de Zeólita PB nos dois primeiros ciclos. Processo realizado após o procedimento de adsorção utilizando mistura padrão de CO <sub>2</sub> /He. ....	74
Figura 5.15 : Curvas de dessorção de CO <sub>2</sub> a partir de purga com He e temperatura controlada em 30°C, em leito fixo de Zeólita 13X comercial e Zeólita PB. Processo realizado após procedimento de adsorção utilizando mistura padrão de CO/CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> )/He.....	75
Figura 5.16 : Curvas de dessorção de CO <sub>2</sub> a partir de purga com He e aquecimento a 300°C, em leito fixo de Zeólita 13X comercial e Zeólita PB. Processo realizado após procedimento de adsorção utilizando mistura padrão de CO/CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> )/He.....	76

## LISTA DE QUADROS

- Quadro 4.1. Parâmetros Instrumentais do FAAS empregados na quantificação de Al e Si. ....45
- Quadro 4.2. Descrição de soluções padrões para determinação de Si pelo método *Standard Test Method for Silica in Water (ASTM) D859 (1994)*. ....46
- Quadro 4.3. Descrição de soluções padrões para determinação de Si pelo método *Molybdosilicate Method Standard Methods, 4500-Si, 1995 da (APHA)*.47

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.2. Composição química da cinza de carvão do Complexo Termoelétrico de Jorge Lacerda – SC, por FRX (Ferrarini <i>et al</i> , 2015).....	33
Tabela 3.3. Formula Química de diferentes zeólitas sintetizadas a partir de cinzas volantes de carvão (Adaptado Querol <i>et al</i> , 2002).....	34
Tabela 3.4. Capacidade de Adsorção de CO <sub>2</sub> em Zeólita 13X reportados na literatura. ....	35
Tabela 4.1. Composição do padrão gasoso utilizado para curvas de calibração e testes de adsorção.....	51
Tabela 4.2. Parâmetros e condições do sistema de adsorção em leito fixo e fluxo..	52
Tabela 4.3. Parâmetros e condições do sistema de dessorção em leito fixo e fluxo de gás. ....	55
Tabela 5.1. Determinação da concentração de Si empregando o método da APHA/UV-Vis e o método do FAAS no Processo A.....	57
Tabela 5.2. Determinação de concentração de Si empregando o método da ASTM/UV-Vis e o método do FAAS no Processo A. ....	57
Tabela 5.3. Quantidades de Si e Al obtidas no extrato na primeira etapa de Síntese	58
Tabela 5.4.: Condições de síntese de escala de bancada e escala piloto e seus rendimentos .....	59
Tabela 5.5. Quantificação com EDS em percentual atômico, Processo A e Processo B.....	61
Tabela 5.6. Razão entre Si/Al com o uso da técnica de RMN. ....	64
Tabela 5.7. Caracterização da zeólita sintetizada no Processo B. ....	65
Tabela 5.8. Capacidade de adsorção na zeólita PB e 13X comercial nos diferentes ensaios. ....	73

## LISTA DE SÍMBOLOS

CA	Cilindro de Alimentação
CFC's	Clorofluorcarbonos
CLC	Cinzas leves de carvão
CTJL	Complexo Termoelétrico Jorge Lacerda - SC
DRX	Difração de Raio X
EDS	Espectroscopia com Dispersão em Energia
FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica por Chama
FAU	Faujasita
FID	Detetor por Ionização em Chama
GEE	Gases de Efeito Estufa
HFC's	Hidroclorofluorcarbonos
M	Misturador
MAS - RMN	<i>Magic Angle Spinning</i> - Ressonância Magnética Nuclear
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo
MFZF	Massa final de zeólita FAU
MIC	Massa inicial de cinza
MP	Medidor de Pressão
MRC	Massa Residual de cinza
PA	Processo A de síntese de zeólita
PB	Processo B de síntese de zeólita
PC	Ponto de Coleta
PD	Ponto de Descarte
PFC's	Perfluocarbonos
RP	Regulador de Pressão
TCD	Detector de condutibilidade térmica
UV-VIS	Espectrofotometria no Ultravioleta e Visível
ZX	Zeólita X

## RESUMO

DA COSTA, Bárbara M. ***Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão para captura de dióxido de carbono.*** Porto Alegre. 2016. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

As cinzas leves de carvão (CLC) são um dos principais resíduos gerados durante a queima desse combustível fóssil. A geração global anual de CLC é de cerca de 800 milhões de toneladas e vem aumentando cada vez mais. Apesar de uma parte ser reciclada e reutilizada na área de construção civil, boa parte ainda é destinada a aterros sanitários. O presente trabalho visa sintetizar zeólitas em duas diferentes escalas empregando-se para tanto CLC oriundas do Complexo Termoeletrico Jorge Lacerda, SC, com o intuito de utilizá-las na adsorção de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Para síntese da zeólita foi utilizado o processo hidrotérmico em duas etapas. A primeira etapa consistiu basicamente na extração de Si e Al contidos na CLC. A segunda consistiu em adicionar uma fonte externa de Al em solução alcalina para acerto da razão molar e formação da zeólita de interesse. Os parâmetros tempo, temperatura, razão Si/Al e meio reacional da escala de bancada foram otimizados para que o aumento de escala (5 vezes) fosse realizado. O material zeolítico obtido foi caracterizado com o uso de MEV-FEG, DRX, RMN e BET indicando a presença de zeolitas X (fase majoritária) e A. Sob as condições utilizadas obteve-se em escala menor uma massa de 5,5 g da zeólita de interesse, enquanto com escala maior foi possível obter um valor 7 vezes maior. Para os testes de adsorção/dessorção de CO<sub>2</sub> nos materiais zeolíticos, estas foram transformadas em pelotas utilizando bentonita e álcool polivinílico (PVA). O material se mostrou eficiente na captura e seletividade de adsorção de CO<sub>2</sub> tanto em mistura com He (gás inerte), quanto em mistura com outros gases (CH<sub>4</sub> e CO;) a temperatura de 30°C e pressão total de 1 atm. Obteve-se capacidades de adsorção de CO<sub>2</sub> de 0,47 mmol.g<sup>-1</sup> e 0,92 mmol.g<sup>-1</sup> com o padrão individual em mistura de He e com padrão sintético (CO, CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, balanço em N<sub>2</sub>), respectivamente. O material adsorvente produzido demonstrou boa regeneração, tendo facilidade para dessorver o CO<sub>2</sub> adsorvido tanto com e sem calor, para os três ciclos de adsorção/dessorção testados. Os resultados deste estudo indicaram que o produto zeolítico sintetizado

(X e A) a partir de CLC, tem potencialidade de uso para a adsorção de CO<sub>2</sub> em diferentes condições.

Palavras- chaves: zeólita, cinzas leves, adsorção, dióxido de carbono



## ABSTRACT

DA COSTA, Bárbara M. ***Synthesis of zeolite from coal ash for carbon dioxide capture***. Porto Alegre. 2016. Master. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The coal fly ash (CFA) is one of the main waste generated during the burning of fossil fuel. The annual global production of CFA is about 800 million tons and is increasing more and more. While a portion is recycled and reused in the construction area, much is still destined to landfills. This study aims to synthesize zeolites in two different scales employing for both CFA arising Thermoelectric Complex Jorge Lacerda, SC, in order to use them in carbon dioxide adsorption (CO<sub>2</sub>). For synthesis of zeolite was used hydrothermal process in two steps. The first step consisted mainly in the extraction of Si and Al contained in the CFA. The second step was to add an external source of Al in alkaline solution to hit the molar ratio and formation of zeolite of interest. The parameters time, temperature, Si/Al ratio and the reaction medium bench scale has been optimized for the scaling (5 times) was performed. The zeolitic material obtained was characterized using SEM-FEG, XRD, BET and NMR indicates the presence of zeolites X (major phase) and A. Under the conditions used was obtained on a smaller scale a mass of 5.5 g of zeolites of interest while with large scale it was possible to obtain a value of 7 times greater. Tests for adsorption/desorption of CO<sub>2</sub> in the zeolitic material was pelleted using bentonite and PVA. The material was efficient in capture and CO<sub>2</sub> adsorption selectivity both with He mixture (inert gas), as in admixture with other gases (CH<sub>4</sub> and CO). Obtained CO<sub>2</sub> adsorption capacities of 0.47 and 0.92 mmol.g<sup>-1</sup> with the individual standard in a mixture of He, and with synthetic standard (CO, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>, balance in N<sub>2</sub>), respectively. The adsorbent material produced showed good regeneration, and easily to desorb the adsorbed CO<sub>2</sub> both with and without heating, for three cycles of adsorption/desorption tested. The results of this study indicated that the synthesized zeolitic product (X and A) from CFA, has potential use for the adsorption of CO<sub>2</sub> at different conditions.

Key-words: zeolite, fly ash, adsorption, carbon dioxide

## 1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional em ascensão e o desenvolvimento tecnológico principalmente na área industrial causam graves consequências ao meio ambiente, afetando nocivamente água, solo e ar, bem como fauna e flora. Por muitos anos não houve qualquer controle ou preocupação com sua qualidade.

Devido às condições hidrológicas desfavoráveis observadas ao longo dos últimos dois anos, houve redução da oferta de energia hidráulica. Em 2013 o decréscimo foi de 5,4%. Como consequência disso, a participação de renováveis na matriz elétrica diminuiu de 84,5 % em 2012 para 79,3 % no mesmo ano. Além disso, o consumo final de eletricidade no Brasil em 2013 aumentou em 3,6 %, principalmente nos setores residencial e comercial. Esta demanda foi atendida a partir da expansão da geração térmica, especialmente das usinas movidas a carvão mineral (Balanço Energético Nacional 2014).

O carvão fóssil é o mais abundante dos combustíveis não renováveis, com reservas provadas da ordem de 1 trilhão de toneladas, o suficiente para atender à demanda atual por mais de duzentos anos (ANEEL, 2008).

O ar, um dos bens naturais mais importantes e negligenciados, vem sofrendo com as ações antrópicas indiscriminadamente. Produzindo e consumindo energia em 2013, cada habitante no Brasil, emitiu em média 2,3 t CO<sub>2</sub>-eq. Com o aumento da geração térmica, o setor elétrico brasileiro emitiu, em média, 115 kg CO<sub>2</sub> para produzir 1 MWh (Balanço Energético Nacional 2014).

Nas usinas termoelétricas de carvão um dos principais problemas ambientais, além da geração de gases poluentes, é a geração de resíduos, destacando as cinzas leves de carvão. A eficiência da reciclagem e recuperação dessas cinzas visa

alcançar o desenvolvimento sustentável da sociedade humana a partir dos pontos de vista de energia, economia e estratégia ambiental. A produção anual global de cinzas leves de carvão é de cerca de 800 milhões de toneladas, sendo este valor passível de aumento. Porém, a taxa de reciclagem mundial destas cinzas é de apenas 15 %, gerando grandes desafios na gestão de resíduos (Hui et al, 2009). Embora esses materiais tenham reutilização na construção de rodovias, recuperação de terras e restauração de solo erodido, a demanda para tais aplicações é ainda limitada e a maior parte do volume ainda é destinada a aterros (K. S. Hui, 2009).

O desenvolvimento de uma consciência ambiental, visto o risco da humanidade defrontar-se com a falta qualitativa e quantitativa dos recursos naturais, motiva estudos e análises por pesquisadores e associados para a valorização, cuidados, mitigação e minimização de passivos ambientais.

A mitigação das cinzas leves de carvão pode ocorrer através de sua conversão em zeólitas, já que sua composição básica o permite (Paprocki, 2009). O termo zeólita designa um grupo de aluminossilicatos cristalinos, geralmente contendo metais alcalinos e alcalinos terrosos como contraíons. Consiste de uma rede de poliedros com tetraedros do tipo  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  e  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  ligados por oxigênios, formando as unidades primárias (Braga, 2007).

Ao longo dos anos, muitos pesquisadores têm estudado a adsorção de dióxido de carbono em diferentes tipos de adsorventes comerciais, como por exemplo, as zeólitas (Mofarahi, 2014). O melhor adsorvente deve ter alta capacidade de seletividade de  $\text{CO}_2$  em baixa pressão, rápida cinética de adsorção/dessorção, boas propriedades mecânicas, além de alta estabilidade química e hidrotérmica. Neste contexto, as zeólitas, bem como os materiais à base de carbono, são a classe de adsorventes mais amplamente investigados (Handford *et al*, 2014).

Para a separação do  $\text{CO}_2$ , citações da literatura indicam que os adsorventes zeolíticos mais adequados são as estrutura do tipo faujasita, em especial a zeólita 13X (Khunpolgrang *et al*, 2015; Grande e Blom, 2015; Liu *et al*, 2014; Oliveira *et al*, 2014; Silva *et al*, 2014; Zhang *et al*, 2014; Lima *et al*, 2007), devido às suas

estruturas cristalinas estáveis e por possuírem grandes volumes de poros, ou seja, que têm tamanho de poro superior ao diâmetro crítico molecular do dióxido de carbono ( $> 4,0 \text{ \AA}$ ) (Oliveira *et al*, 2014). Ressalta-se que a escolha do tipo de adsorvente produzido e utilizado no presente trabalho foi feita com base em sua alta capacidade de adsorção e seletividade.

A síntese de zeólita X a partir das cinzas leves de carvão, a qual se propõe este trabalho, permite a mitigação/recuperação de um passivo ambiental transformando-o em um produto economicamente rentável, além de ser uma alternativa viável para a captura de dióxido de carbono, minimizando assim os impactos causados por este, como o efeito estufa.

## **2. OBJETIVOS**

O principal objetivo deste trabalho é otimizar a síntese de zeólita com alta capacidade de adsorção a partir de cinzas leves de carvão para empregá-la na captura de dióxido de carbono via processo de leito fixo.

### **2.1. Objetivos Específicos**

Otimizar o processo de síntese hidrotérmica em duas etapas para a produção da zeólita, em duas escalas (Processo A e Processo B), sendo o Processo B 5 vezes maior que o Processo A.

Quantificar precisamente Silício e Alumínio no extrato obtido a partir da primeira etapa da síntese hidrotérmica comparando métodos e técnicas distintas.

Avaliar e caracterizar as zeólitas sintetizadas, bem como produzir pelotas a partir das mesmas, a fim de verificar se o material apresenta propriedades favoráveis à sua aplicação como material para adsorção de dióxido de carbono.

Aplicar a zeólita sintetizada na captura de dióxido de carbono averiguando sua capacidade de adsorção e dessorção.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1. Gases de Efeito Estufa**

Apesar de o Efeito Estufa ser um fenômeno natural, necessário para manter a temperatura estável no planeta Terra, o acréscimo derivado das ações antropogênicas conduziu ao desequilíbrio terrestre, estando diretamente ligado ao aquecimento Global. O termo “Efeito estufa” vem da semelhança do fenômeno ao ocorrido em uma estufa, que mantém o calor preso dentro de um ambiente específico.

Os Gases de Efeito Estufa (GEE) são em parte oriundos de ações antrópicas como a queima de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural), utilização de aerossóis, combustão de biomassa, além de outras atividades básicas e intensas como o cultivo de arroz e criação de gado, entre outras. Os principais gases responsáveis por este efeito são: óxido nitroso ( $N_2O$ ), metano ( $CH_4$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ) por serem os mais abundantes, bem como vapor d'água ( $H_2O$ ), ozônio ( $O_3$ ), clorofluorcarbonos (CFCs), hidroclorofluorcarbonos (HFCs), perfluorcarbonos (PFCs) e hexafluoreto de enxofre ( $SF_6$ ) (Da costa, 2009).

A ocupação do solo exigida pela exploração das jazidas, além de interferir na flora e fauna locais, gerar poluição sonora, poeira e erosão, é um dos principais poluentes gasosos. Estimativas apontam que o carvão é responsável por entre 30 % e 35 % do total de emissões de  $CO_2$ , principal agente do efeito estufa (ANEEL, 2008).

A necessidade da realização de estudos para remoção do  $CO_2$  da atmosfera torna-se cada vez mais primordial, já que este é o maior contribuinte para o

aquecimento global. Neste sentido vários métodos de sequestro, captura e estocagem tem sido desenvolvidos por grupos de pesquisadores.

### **3.2. Métodos de Captura de CO<sub>2</sub>**

O CO<sub>2</sub> pode ser capturado antes ou depois da combustão, usando diferentes tecnologias existentes e emergentes. A etapa de captura do CO<sub>2</sub> consiste em separar e capturar o CO<sub>2</sub> de correntes de gases provenientes de fontes estacionárias como: cimenteiras, plantas de energia (carvão, gás natural, óleo), refinarias, campos de exploração e produção de óleo e gás e unidades de separação de CO<sub>2</sub>, unidades de produção de gás natural e destilarias de álcool (Da Costa, 2009).

É possível destacar dentre as técnicas de captura de CO<sub>2</sub> mais utilizadas atualmente, a destilação criogênica, a separação por membrana, a absorção química, a absorção física e a adsorção.

#### **3.2.1. Destilação Criogênica**

Destilação criogênica é um processo de separação de ar, onde os componentes gasosos da mistura são separados por condensação a baixas temperaturas. Este processo envolve o arrefecimento dos gases a uma temperatura geralmente inferior a - 73,3 ° C, permitindo que o CO<sub>2</sub> seja liquefeito e separado (Olajire, 2010). Hart e Gnanendran (2009) utilizaram o processo para separação de Gás Natural, bem como Masqsood *et. al.* (2014) para purificação.

Uma das maiores vantagens do processo é que ele permite a recuperação do CO<sub>2</sub> em estado líquido facilitando o transporte e o armazenamento do mesmo. As temperaturas criogênicas são obtidas através de um sistema de refrigeração e uma série de compressores (Pires *et al*, 2011). A desvantagem é a necessidade de grandes quantidades de energia para o sistema tornando-o dispendioso.

### 3.2.2. Separação por Membrana

As membranas são barreiras semipermeáveis utilizadas com capacidade para separar substâncias por vários mecanismos (solução/difusão, adsorção/difusão, peneira molecular e transporte iônico). É possível encontrar membranas de materiais distintos, podendo ser orgânicos (poliméricos) ou inorgânicos (carbono, zeólita, cerâmica ou metálica) (Olajire *et al*, 2010).

A separação de gases por membrana ocorre a partir das interações físicas ou químicas entre o gás e a membrana, fazendo com que alguns componentes do gás passem através da membrana mais rapidamente do que outros (Mofarahi,2008). Este processo pode ser visto na Figura 3.1. A seletividade da membrana está diretamente relacionada com o tipo de material que a compõe. Para este tipo de separação de gás são utilizadas correntes de ar de alta pressão, onde o fluxo de gás que passa através da membrana é dirigido, geralmente pela diferença da pressão existente.

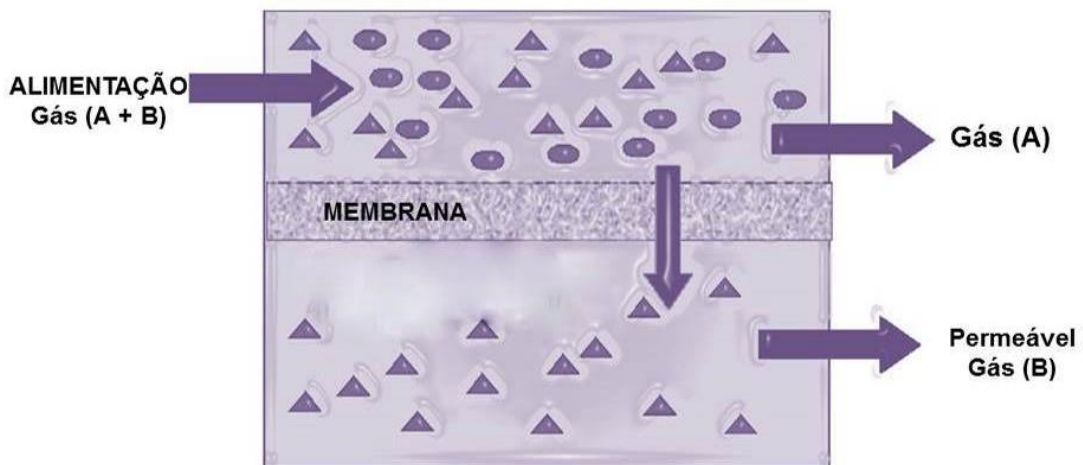


Figura 3.1. Separação de gás por membrana, Adaptado de Olajire, 2010.

Okabe *et al* (2008) utilizaram o processo de membrana para separação e recuperação de dióxido de carbono, obtendo um material com potencialidade e baixo custo.

O processo de separação utilizando membranas é uma tecnologia de baixo custo, quando não são fundamentais fluxos de gás de alta pureza porém, quando há



uma vazão de gás muito alta, é necessário uma área de membrana muito grande, dificultando a instalação destas em alguns tipos de indústrias (Pires *et al*, 2011).

### 3.2.3. Absorção

A absorção refere-se à transferência de um componente de uma fase gasosa para uma fase líquida na qual é solúvel, ou seja, é um processo no qual os componentes de uma corrente gasosa são separados através do uso de um solvente líquido. O processo pode ser simplesmente físico ou seguido por uma reação química.

Na indústria, um processo de absorção importante é a remoção de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) através de uma solução aquosa de monoetanolamina (MEA) que, absorve esse gás nos fluxos de combustão expelidos pelas plantas alimentadas por combustíveis fósseis tais como: as usinas de geração de energia, a indústria farmacêutica, a indústria de petróleo, etc (Haro, 2010).

Existem dois tipos de absorção, a física e a química:

*Absorção física:* o CO<sub>2</sub> pode ser fisicamente absorvido em um solvente de acordo com a lei de Henry e, portanto, mais aplicável a gases com alta pressão parcial de gás ácido. A absorção física é normalmente utilizada em situações em que a pressão do exaustor e a concentração de CO<sub>2</sub> são altas. Solventes físicos são favorecidos por pressões elevadas e baixas concentrações de gases inertes, por redução da pressão de regeneração, mas requer a compressão do gás de combustão. A etapa de regeneração de solventes é relativamente simples, uma vez que é realizado por redução de pressão. Este sistema requer, no entanto, grande gasto de energia (Mofarahi, 2008).

*Absorção química:* neste processo, o gás reage com o solvente de tratamento que é definido como sendo solvente químico. Os solventes químicos são mais aplicados para os gases com baixas concentrações de CO<sub>2</sub> no gás de combustão. O método de absorção química é amplamente utilizado na indústria química e outras indústrias para separar e recuperar CO<sub>2</sub> a partir do gás de processo (Mofarahi, 2008).

Segundo Kohl (1997) a absorção, aplicada a processos de purificação de gás, pode ser dividida nas seguintes classificações gerais com base na natureza da interação entre adsorbato e o adsorvente: solução física, reação reversível e reação irreversível.

#### 3.2.4. Adsorção

É um processo seletivo no qual as moléculas contidas em misturas de líquidos ou gases aderem sobre uma superfície sólida. Estas moléculas, mesmo em pequenas concentrações nos fluxos, podem ser capturadas por estes materiais seletivos. As propriedades das partículas adsorvidas (tamanho/peso molecular e polaridade) e a superfície adsorvente (polaridade, tamanho e espaçamento de poro) determinam a capacidade e a qualidade de adsorção. À medida que a adsorção é um processo exotérmico, a regeneração dos adsorventes por meio de dessorção pode ser realizada por um aumento da temperatura (Pires *et al*, 2011). As principais variáveis que devem ser consideradas para a adsorção são: temperatura, pressão, forças nas superfícies dos materiais e o tamanho dos poros (Da costa, 2009).

A adsorção se baseia nas propriedades termodinâmicas de uma substância para se deslocar a partir da fase gasosa e juntar-se a um material sólido. Este pode ser tanto físico (fisiossorção) quanto químico (quimiossorção). A adsorção abrange a remoção seletiva de CO<sub>2</sub> a partir de um fluxo de gás no adsorvente (por exemplo: zeólita ou carvão ativado), seguida de regeneração (dessorção), a qual pode ser conseguida por redução da pressão ou por aumento da temperatura ou pela passagem de uma corrente elétrica através do adsorvente (Olajire, 2009).

Existem três tipos de adsorção aplicáveis para este tipo de captura, sendo elas a *Pressure Swing Adsorption (PSA)*, em que o adsorvente é regenerado pela redução de pressão; a *Temperature Swing Adsorption (TSA)*, onde o adsorvente é regenerado com o aumento de temperatura e a *Electrical Swing Adsorption (ESA)*, em que a regeneração se dá pela passagem de uma corrente elétrica de baixa voltagem no adsorvente.

A seleção do material também deve levar em consideração critérios econômicos, não só no que diz respeito aos custos de síntese e escolha do material adsorvente mas, também, o volume de adsorvente necessário e a demanda de energia de regeneração.

Parâmetros tais como o tempo de ciclo, equilíbrio e propriedades cinéticas e processo selecionado, pressão ou adsorção a vácuo vs. temperatura balanço adsorção; a estabilidade hidrotérmica e a perda de desempenho devido à presença de impurezas na corrente de alimentação também devem ser estudados (Handford *et al*, 2014).

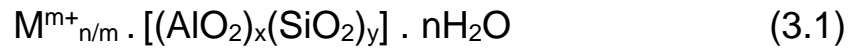
Com base nas observações acima, o melhor adsorvente deve ter alta capacidade de seletividade de CO<sub>2</sub> em baixa pressão, rápida cinética de adsorção/dessorção, boas propriedades mecânicas, além de alta estabilidade química e hidrotérmica. Neste contexto, as zeólitas, bem como os materiais à base de carbono, são a classe de adsorventes mais amplamente investigados (Handford *et al*, 2014). As Zeólitas são consideradas mais eficientes para a separação de CO<sub>2</sub> por adsorção (Gomes e Yee, 2002).

### 3.3. Zeólitas

O termo zeólita designa um grupo de aluminossilicatos cristalinos, geralmente contendo metais alcalinos e alcalinos terrosos como contraíons. Consiste de uma rede de poliedros com tetraedros do tipo [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> e [AlO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup> ligados por oxigênios comuns, formando as unidades primárias. Não apenas o modelo, mas também a disposição espacial das ligações precisa ser bem definida nas descrições geométricas das estruturas zeolíticas (Braga, 2007).

Para obter uma estrutura completamente siliciosa, a combinação de unidades na forma TO<sub>4</sub> (T = Si) leva a forma da sílica (SiO<sub>2</sub>), um sólido sem carga. Após a incorporação de Al na estrutura de sílica, a carga +3 no Al faz com que fique carregada negativamente e, exige a presença de cátions de compensação (cátions inorgânicos e orgânicos podem satisfazer este requisito) dentro da estrutura para

mantê-la neutra. A composição da zeólita pode ser melhor descrita pela Equação 1 (Auerbach et al., 2003):



Onde:

M – é o cátion intercambiável;

x,y – número de tetraedros de silício e alumínio;

n – número de moléculas de água de cada célula unitária;

m – carga do cátion passível de troca.

A estrutura das zeólitas confere às mesmas propriedades de grande importância para os processos industriais, tais como: alto grau de hidratação, baixa densidade e grande volume de vazios quando desidratada, estabilidade da estrutura cristalina quando desidratada, propriedades de troca catiônica, canais uniformes nos cristais desidratados, condutividade elétrica, adsorção de gases e vapores além de propriedades catalíticas (Da Luz, 1995).

As estruturas de algumas zeólitas disponíveis comercialmente estão representadas na Figura 3.2. Pode-se notar que a zeólita faujasita possui seu sistema de poros relativamente espaçoso e consiste em gaiolas esféricas, referidos como super-gaiolas, com um diâmetro de 1,3 nm ligado tetraedricamente com quatro gaiolas vizinhas através de janelas com um diâmetro de 0,74 nm, formado por 12 TO<sub>4</sub>- tetraedros (Waitkamp, 2000).

A primeira zeólita mineral (stilbita) foi descoberta na Suécia, pelo Barão Cronstedt (1756). No entanto, apenas em 1926 as características de adsorção das zeólitas, em especial a chabazita, foram atribuídas aos pequenos poros de cerca de 5 Å de diâmetro. Essa característica possibilita a inserção de pequenas moléculas excluindo as maiores, surgindo assim o termo “peneira molecular” (Braga, 2007). A maioria das zeólitas naturais são conhecidas pelas baixas razões Si/Al (Auderbach, 2003).

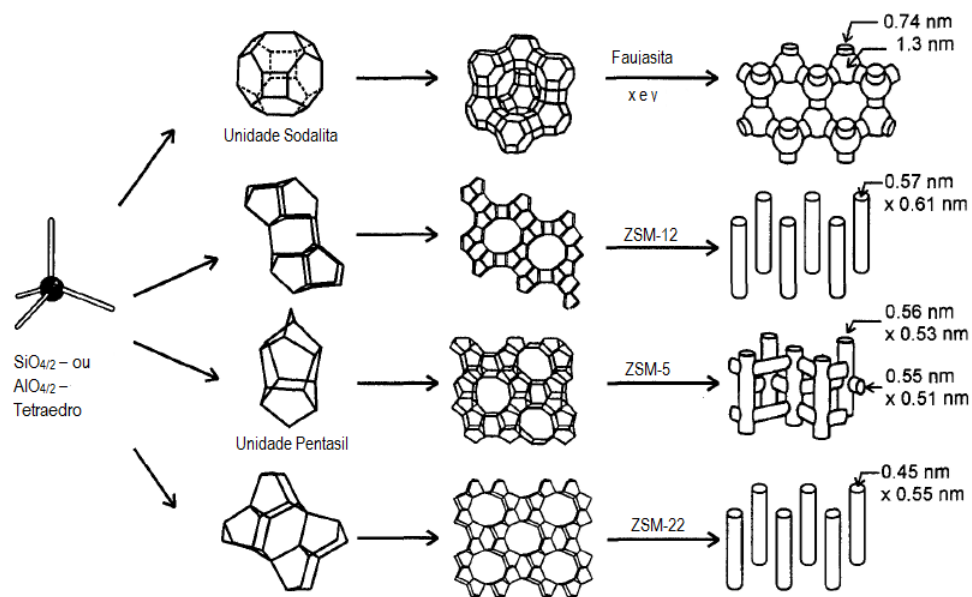


Figura 3.2. Estruturas típicas de algumas zeólitas e seus sistemas de microporos e dimensões. (Adaptado Waitkamp, 2000).

As condições de temperatura, pressão, atividade das espécies iônicas e pressão parcial da água, são fatores determinantes na formação das diferentes espécies de zeólitas. As zeólitas naturais são formadas a partir da precipitação de fluidos contidos nos poros, tal como nas ocorrências hidrotermais, ou pela alteração de vidros vulcânicos. (Da Luz, 1995). Apesar da existência de várias zeólitas naturais, a indústria direciona seus investimentos à produção de catalisadores zeolíticos sintéticos. Segundo Braga *et al* (2007), isso se deve a três razões principais: as zeólitas naturais apresentam em sua grande maioria impurezas indesejáveis; a composição química dos minerais extraídos pode variar significativamente de um depósito para outro e mesmo no mesmo meio não há como se obter zeólitas de mesma composição e, a indústria, ao contrário da natureza, pode desenvolver pesquisas com zeólitas sintéticas para obtenção de catalisadores, que sejam otimizadas e específicas para cada interesse em particular.

### 3.3.1. Zeólitas Sintéticas

As zeólitas sintéticas são amplamente utilizadas comercialmente com maior frequência que as zeólitas naturais, devido principalmente à pureza dos produtos cristalinos e a uniformidade de tamanhos de partículas. As maiores vantagens é que

estes materiais podem ser modificados com uma vasta variedade de propriedades químicas, tamanhos de poros, possuindo assim, maior estabilidade térmica (Georgiev, 2009).

As zeólitas são sintetizadas a partir de soluções aquosas saturadas de composição definida, sob condições de temperatura (25 a 300 °C) e pressão pré-determinadas. É possível sintetizar zeólitas com características estruturais e composições químicas diferentes, apenas com a variação da composição da solução (ou gel de síntese) e as suas condições operacionais (Gianneto apud Luz, 1995).

Segundo Auberbach et al. (2003), as zeólitas sintéticas são classificadas a partir de sua razão Si/Al. Zeólitas com baixo teor de Si (Si/Al = 1,0 - 1,5); zeólitas com teores intermediários de Si (Si/Al = 2,0 - 5,0) e zeólitas com altos teores de Si (Si/Al = 10 - 100).

Os processos de obtenção das zeólitas sintéticas podem ser realizados por via úmida (hidrotérmico) ou por via seca (gel seco). O processo hidrotérmico, que é semelhante a um dos processos naturais de formação de zeólitas, é basicamente o único processo comercial de fabricação de zeólitas. O processo hidrogel e a conversão de materiais sólidos naturais e/ou resíduos são variantes do mesmo processo hidrotérmico. Enquanto o primeiro utiliza soluções supersaturadas de aluminatos e silicatos (géis), o segundo usa como fontes de Si e Al aluminossilicatos amorfos sólidos (caulim, cinzas de combustão, etc.) (Da Luz, 1995; Paprocki, 2009).

A semelhança de composição de cinzas volantes com o material vulcânico, precursor de zeólitas naturais, foi a principal razão para o início das pesquisas envolvendo a síntese de zeólitas utilizando esse subproduto da combustão de carvão. Os produtos finais obtidos, as zeólitas, podem atingir um valor econômico relativamente mais elevado do que quando utilizado em aplicações de construção (Querol *et al*, 2002).

Entre a infinidade de classes e tipos de zeólitas citadas na literatura, os materiais com estrutura Faujasita tipo X, tem sido amplamente utilizado para a

adsorção de CO<sub>2</sub> (Lima *et al*, 2007; Silva *et al*, 2014) onde destaca-se a razão entre Si/Al de sua estrutura como sendo de 1 - 1,5 (Yang, 2003). O amplo emprego desta zeólita específica na captura de CO<sub>2</sub> está relacionado ao fato deste material possuir tamanho de poro superior ao diâmetro crítico molecular do dióxido de carbono (> 4,0 Å) (Oliveira, 2014).

### 3.4. Cinzas Volantes da Combustão de Carvão

A extração (ou mineração) do carvão pode ser realizada de duas maneiras, dependendo das condições geológicas locais, a céu aberto ou subterrânea. No estado do Rio Grande do Sul, a mineração de carvão está concentrada principalmente em lavras à céu aberto e, em Santa Catarina, é especialmente desenvolvida a lavra subterrânea (Teixeira e Pires, 2002). A principal restrição à utilização do carvão é o forte impacto socioambiental provocado em todas as etapas do processo de produção e também no consumo. Enquanto a extração provoca a degradação das áreas de mineração, a combustão é responsável por emissões de CO<sub>2</sub> (ANEEL, 2008).

A formação das cinzas se dá pela combustão direta do carvão fóssil, sendo este um combustível sólido. Este material é constituído por duas frações, uma orgânica (matéria volátil mais carbono fixo) e uma fração mineral (argilas, quartzo, pirritas, carbonatos, etc.). Pela ação do calor, a fração orgânica gera voláteis e coque, enquanto a fração mineral se transforma em cinza com uma mineralogia modificada, tendo em vista, a perda de água das argilas, decomposição dos carbonatos, oxidação dos sulfetos, etc. Como as formas de combustão de carvão podem ser distintas, diferentes tipos de cinzas são geradas (Rohd *et al*, 2006). As cinzas podem ser consideradas um pó, o qual é composto principalmente por partículas vítreas esféricas, produzidas durante a combustão de carvão. Cinzas leves, também denominadas volantes (*fly ash*), tem propriedades pozolânicas e consistem essencialmente de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Querol *et al*, 2002).

A constituição das cinzas volantes é basicamente de partículas extremamente finas (100 % menor que 0,15 mm), leves e são arrastadas pelos gases de

combustão de fornalhas ou gases gerados em gaseificadores industriais. A grande parcela dessas partículas geralmente é retida por um sistema de captação tais como filtros de mangas, ciclones, precipitadores eletrostáticos, etc. As grandes unidades produtoras desse tipo de cinza são usinas termoelétricas e centrais de vapor (Rohd *et al*, 2006).

Embora cinzas leves de carvão tenha reutilização na construção de rodovias, recuperação de terras e restauração de solo erodido, a demanda para tais aplicações é ainda limitada e a maior parte do volume ainda é destinada a aterros (Hui *et al.*, 2009).

A mitigação das cinzas leves de carvão pode ocorrer através de sua conversão em zeólitas, já que sua composição básica o permite (Paproki, 2009; Cardoso, 2012). Alguns estudos foram citados na literatura demonstrando sínteses de Zeólitas Faujasitas, tipo X, foco deste estudo, realizadas a partir das cinzas de carvão (Izidoro, 2013; Querol *et al.*, 2001; Amrhein *et al.*, 1996).

As cinzas leves de carvão da Usina Termoelétrica de Jorge Lacerda –SC apresentou boas características físicas e químicas evidenciando potencial deste material para a síntese de zeólitas com alto grau de pureza. Este material apresentou alto teor de conteúdo amorfo (74 %) demonstrando que a sua utilização favorecerá a dissolução de Al e Si, como pode-se observar na Tabela 3.1 (Ferrarini *et al*, 2015).

Tabela 3.1. Caracterização da cinza leve do Complexo Termoelétrico de Jorge Lacerda C (CTJL) Unidade 7, por DRX (Ferrarini *et al*, 2015).

<b>Parâmetro</b>	<b>Espécie</b>	<b>Concentração (% mássico)</b>
Fase Amorfa		74
Fases Cristalinas	Quartzo	9
	Hematita	1
	Mulita	16
Perda ao Fogo		1,3



O potencial de aplicação das cinzas de carvão é definido pela sua composição química. Ferrarini *et al*, (2015) também estudaram os compostos presentes na cinza derivados da fração inorgânica do carvão precursor do Complexo Termoelétrico Jorge Lacerda – SC. Esses resultados estão representados na Tabela 3.2. Em relação aos elementos majoritários destaca-se a presença  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (26 %) e  $\text{SiO}_2$  (61 %) como predominantes, o que facilita a síntese de zeólita, destacando-se também o baixo teor de componentes que podem comprometer a qualidade da zeólita, como é o caso dos óxidos de ferro, cálcio, manganês e enxofre.

Tabela 3.2. Composição química da cinza de carvão do Complexo Termoelétrico de Jorge Lacerda – SC, por FRX (Ferrarini *et al*, 2015).

<b>Óxido</b>	<b>Concentração (% em massa)</b>
$\text{SiO}_2$	61,02
$\text{Al}_2\text{O}_3$	25,59
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	5,02
$\text{K}_2\text{O}$	2,92
$\text{CaO}$	1,55
$\text{TiO}_2$	1,11
$\text{SO}_3$	0,445
$\text{MgO}$	0,79
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,07
$\text{MnO}$	0,05
LOI	0,88
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	2,38

### 3.5. Síntese Hidrotérmica de Zeólita a Partir de Cinzas de Carvão

Cinzas volantes de combustão de carvão podem ser utilizadas como fontes de Si e Al. Assim sendo, é possível sintetizar zeólitas a partir destas cinzas por tratamento hidrotérmico. Zeólitas puras são sintetizadas a partir de soluções supersaturadas de aluminatos e silicatos em condições operacionais bastante rígidas (Ferret, 2004).

A conversão alcalina clássica de cinzas baseia-se na combinação de diferentes soluções de ativação, levando em consideração a temperatura, a pressão e o tempo

de reação para se obter diferentes tipos de zeólitas, além da razão entre Si/Al. Estudos relatam o uso de distintas soluções de hidróxido de sódio ou de potássio com molaridades diferentes no intuito de obter zeólitas a partir de cinzas volantes de carvão (Cardoso, 2012; Querol *et al*, 2001).

Muitos são os fatores que influenciam a síntese de zeólitas a partir de cinzas volantes de carvão, entre eles: o tipo e a composição das cinzas; o tipo e a concentração do meio reacional; a pressão, a temperatura e o tempo de reação; a relação solução/cinzas; e o uso de promotores (sementes, direcionadores) (Ferret, 2004).

Um dos parâmetros determinantes para o tipo de zeólita que irá se formar é o tempo de reação. Este fator influencia no crescimento dos cristais zeolíticos onde, para maiores tempos de reação, maior é o tamanho dos cristais formados. Os tempos de reação investigados para a zeolitização de cinzas volantes vão desde horas, dias, até semanas (Paprocki, 2009).

Para que a formação da zeólita X (FAU) seja eficaz no processo hidrotérmico, é necessário que a razão Si/Al seja 1-1,5. Considerando que as cinzas do Complexo Jorge Lacerda (SC) apresentam mais Si que Al se faz indispensável à adição de uma fonte externa de Al durante a síntese. As fórmulas químicas de algumas zeólitas sintetizadas a partir de cinzas volantes de carvão, com atenção especial para a zeólita Faujasita, de especial interesse deste trabalho, podem ser observadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Fórmula Química de diferentes zeólitas sintetizadas a partir de cinzas volantes de carvão (Adaptado Querol *et al*, 2002).

<b>Zeólita</b>	<b>Fórmula Química</b>
Faujasita	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{3.3}\text{O}_{8.8} \cdot 6.7\text{H}_2\text{O}$
NaP1	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
A	$\text{NaAlSi}_{1.1}\text{O}_{4.2} \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$

### 3.6. Captura de Dióxido de Carbono em Zeólita Tipo X

As zeólitas do tipo X (com estrutura do tipo FAU) são largamente utilizadas na indústria devido às suas estruturas cristalinas estáveis e por possuírem grandes volumes de poros. Para a separação do CO<sub>2</sub>, citações da literatura indicam que os adsorventes zeolíticos mais adequados são as estruturas do tipo faujasita, em especial a zeólita 13X, que têm tamanho de poro superior ao diâmetro crítico molecular do dióxido de carbono (> 4,0 Å) (Oliveira *et al*, 2014).

A zeólita 13X também é usada como adsorvente para captura e separação de CO<sub>2</sub> de outros gases (Khunpolgrang *et al*, 2015; Grande e Blom, 2015; Liu *et al*, 2014; Oliveira *et al*, 2014; Silva *et al*, 2014; Zhang *et al*, 2014; Lima *et al*, 2007). Pode-se observar na Tabela 3.4 a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> descrita por alguns autores.

Tabela 3.4. Capacidade de Adsorção de CO<sub>2</sub> em Zeólita 13X reportados na literatura.

Adsorvente	Temperatura (k)	Pressão (Bar)	Capacidade de Adsorção	Referência
Zeólita 13X	298	0 -5	10,38 (g <sup>-1</sup> . 100g)	Lima <i>et al</i> , 2007
	328		5,5 (g <sup>-1</sup> . 100g)	
	358		2,16 (g <sup>-1</sup> . 100g)	
Zeólita 13X	298	1,01	198 (g <sup>-1</sup> . kg)	Cavenati <i>et al.</i> , 2004
	308		154 (g <sup>-1</sup> . kg)	
	323		119 (g <sup>-1</sup> . kg)	
Zeólita 13X	298	1,01	160 (g <sup>-1</sup> . kg)	Siriwardane <i>et al.</i> , 2001
Zeólita 13X	348	0,1-0,5	0,20-0,72 (mol <sup>-1</sup> .kg)	Deng <i>et al</i> , 2012
Zeólita 13X	302	1,01	158 (g <sup>-1</sup> . kg)	Dantas, 2009.
	232		135 (g <sup>-1</sup> . kg)	
	373		79 (g <sup>-1</sup> . kg)	
	423		41 (g <sup>-1</sup> . kg)	

Conforme observa-se na Tabela 3.4, o processo de adsorção do dióxido de carbono na zeólita comercial 13X testado por Lima *et al.* (2007) demonstrou ser espontâneo e exotérmico, diminuindo a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> com a

elevação da temperatura. Esse fato também foi observado por Cavenati et al (2004) e Dantas (2009).

A quantificação do CO<sub>2</sub> adsorvido pode ser realizada utilizando-se o método gravimétrico. Esse processo consiste na adsorção do gás sobre o adsorvente limpo seguido da determinação de sua massa a partir da massa ganha pelo adsorvente. A capacidade de adsorção de cada adsorvente é determinada em massa de CO<sub>2</sub> adsorvido por massa de adsorvente (Oliveira *et al*, 2014).

A adsorção abrange a remoção seletiva de CO<sub>2</sub> a partir de um fluxo de gás no adsorvente (zeólita), seguida de regeneração (dessorção), a qual pode ser conseguida por redução da pressão ou por aumento da temperatura ou ainda, pela passagem de uma corrente elétrica através do adsorvente (Olajire, 2009). O processo a que se propõe este trabalho utilizará um fluxo de gás contínuo previamente determinado, submetido a uma barreira de zeólitas X para a captura de CO<sub>2</sub>. A análise (quantitativa e qualitativa) dos gases pode ser realizada através da técnica de Cromatografia à gás, tanto na entrada quanto no final do fluxo gasoso.

### **3.6.1. Adsorção de CO<sub>2</sub> em Leito Fixo**

Um processo adsorptivo de separação em leito fixo é de natureza dinâmica, não estacionário, onde a mistura de gás a ser tratada, passa através do leito fixo a uma taxa de fluxo constante. O sólido adsorvente deve ter afinidade e seletividade pelo componente específico a que se quer adsorver.

Em misturas gasosas, na saída da coluna, inicialmente sairá o componente menos adsorvido, enquanto o sólido adsorvente reterá o componente preferencialmente adsorvido. A medida que o tempo de exposição ao gás for decorrendo, o sólido adsorvente atinge sua capacidade de adsorção de equilíbrio (satura) e começa a passar em equilíbrio todos os componentes, ou seja, a composição dos gases na saída torna-se igual a dos gases na entrada (Luz, 2006).

Geralmente os processos de adsorção em escala industrial são realizados em ciclos de adsorção/dessorção, onde o elemento adsorvido no leito é dessorvido do

sólido adsorvente após a saturação do mesmo, seja por purga com gás inerte, com aumento de temperatura, ou a combinação dos dois. A fase de dessorção se dá para que o sólido seja regenerado e possa ser reutilizado em novo processo de adsorção. O CO<sub>2</sub> capturado ao ser dessorvido pode ser armazenado e transportado.

### 3.6.1.1. Curva de Ruptura

O movimento da zona de adsorção pode ser representado pelo gráfico denominado como curvas de ruptura ou curvas de “*breakthrough*” (Figura 3.4). Na ordenada da curva está a concentração do adsorvato e, na abscissa o tempo de fluxo através da coluna (Lessa, 2012). A curva de ruptura é geralmente expressa em termos de concentração de poluente adsorvido, mas também pode ser representada pela fração molar de efluente adsorvido em função do tempo.

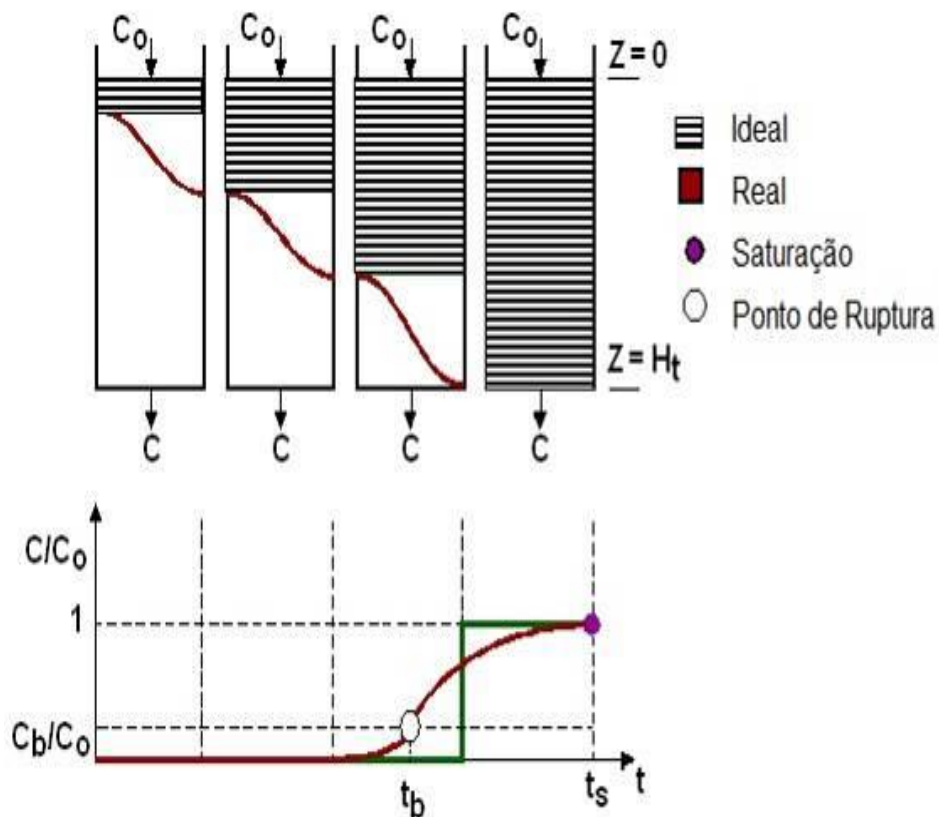


Figura 3.4. Curva de ruptura em leito fixo, caso ideal. Onde,  $C_0$  é a concentração de entrada,  $C_b$  representa a concentração do avanço, a  $t_b$  é tempo do ponto de ruptura  $t_s$  é o tempo de saturação (Adaptado Nakajima, 2013).

O tempo de ruptura é definido como o momento em que a concentração do gás efluente aumenta para 5 % do que no gás inicial. De acordo com o tempo de ruptura é possível calcular a quantidade de adsorção dos adsorventes (Pan *et al*, 2016).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Materiais e Reagentes

O presente trabalho utilizou como matéria prima para a síntese da zeólita cinzas leves oriundas da combustão do carvão do Complexo Termoelétrico de Jorge Lacerda C (CTJL) Unidade 7, localizado na cidade de Capivari de Baixo, no estado de Santa Catarina.

As cinzas foram coletadas em fevereiro de 2014, na saída do precipitador eletrostático e armazenadas em sacos plásticos vedados até chegar no Laboratório de Química Analítica Ambiental – PUCRS, onde foram secas em estufa a 105 °C por 2 horas e armazenadas em frascos poliméricos hermeticamente fechados, ao abrigo da luz e em temperatura ambiente.

Os reagentes utilizados no processo de zeolitização durante a etapa do ajuste molar foram NaOH (98%) e NaAlO<sub>2</sub> (95 %) (SIGMA-ALDRICH). Todas as soluções foram preparadas com água deionizada ultra pura. Para quantificação de silício, foram utilizados ácido clorídrico, molibdato de amônio, bissulfito de sódio, sulfito de sódio e ácido oxálico (Merck), ácido amino naftol sulfônico (95 %) (FLUKA).

Para que o material zeolítico fosse colocado no reator de fluxo contínuo e não houvesse arraste do mesmo foi necessário a preparação de pelotas, onde utilizou-se os reagentes bentonita (Buntch) e álcool polivinílico P.S.(PVA) (Vetec Química Fina).

Para fins de comparação, foi utilizada zeólita 13X comercial (Indústrias Química Del Ebro – IQE).

O Material de Referência Certificado (CRM) Zeólita Faujasita 8850 do *National Institute of Standards and Technology* (NIST) foi empregado com a finalidade de averiguar a exatidão da técnica de RMN na quantificação de Al e Si.

No intuito de evitar possíveis contaminações, os reatores empregados durante a síntese da zeólita foram confeccionados em politetrafluoretileno em duas diferentes capacidades, 600 e 3000 mL..

#### **4.2. Síntese Hidrotérmica de Zeólita a Partir de Cinzas Leves de Carvão**

Os testes de zeolitização foram realizados seguindo a metodologia adaptada por Cardoso (2012). A síntese foi realizada em duas etapas nas duas escalas investigadas.

A primeira etapa consistiu basicamente em um tratamento da cinza leve para extração de Si e Al. A segunda etapa consistiu em adicionar uma fonte externa de Al em solução alcalina para acerto da razão molar e formação da zeólita de interesse cuja razão entre Si/Al deve estar na faixa de 1,0 a 1,5.

Os testes foram realizados em escala de bancada (Processo A) e em uma escala 5 vezes maior (Processo B), com o intuito de aumentar a massa de zeólita produzida. Para o processo A empregou-se agitação magnética e, para o processo B agitação mecânica. Para o aumento de escala, parâmetros como temperatura, tempo e meio reacional foram otimizados.

##### **4.2.1. Síntese Processo A**

**Primeira etapa:** Misturou-se 30,0 g de cinza com 300 mL de NaOH 2,0 mol L<sup>-1</sup> em um reator de teflon. O reator foi mantido em banho maria contendo glicerina (Figura 4.1.) sob agitação magnética por 2 h a 100 °C. Após, a mistura foi submetida a filtração a vácuo em papel filtro, marca Whatman®. Posteriormente, o material sólido (cinza residual) foi seco em estufa (105 °C, 2 h) e armazenado para posteriores testes. O filtrado foi reservado para a segunda etapa.





Figura 4.1. Reator de teflon em banho maria contendo glicerina.

**Segunda etapa:** Com base na quantificação dos elementos formadores da zeólita, Si e Al, por Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS), uma fonte externa de Al foi preparada com intuito de acertar a razão entre os dois elementos. A Solução contendo Al (Aluminato de Sódio) em 100 mL de solução de NaOH ( $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi preparada. Esta solução foi adicionada ao filtrado obtido na primeira etapa. A solução resultante foi colocada em um reator polimérico e transferida para estufa onde permaneceu por 1,5 h à  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  e em seguida por mais 2,5 h à  $95 \text{ }^\circ\text{C}$ . Após finalização do processo hidrotérmico (4 h), o material zeolítico foi filtrado e lavado até atingir pH 10,0. O sólido formado (zeólita) foi seco em estufa ( $105 \text{ }^\circ\text{C}$ , 2 h) e armazenado para posteriores testes e caracterizações. A Figura 4.2. apresenta o fluxograma sequencial do processo de síntese da zeólita FAU pelo processo A.

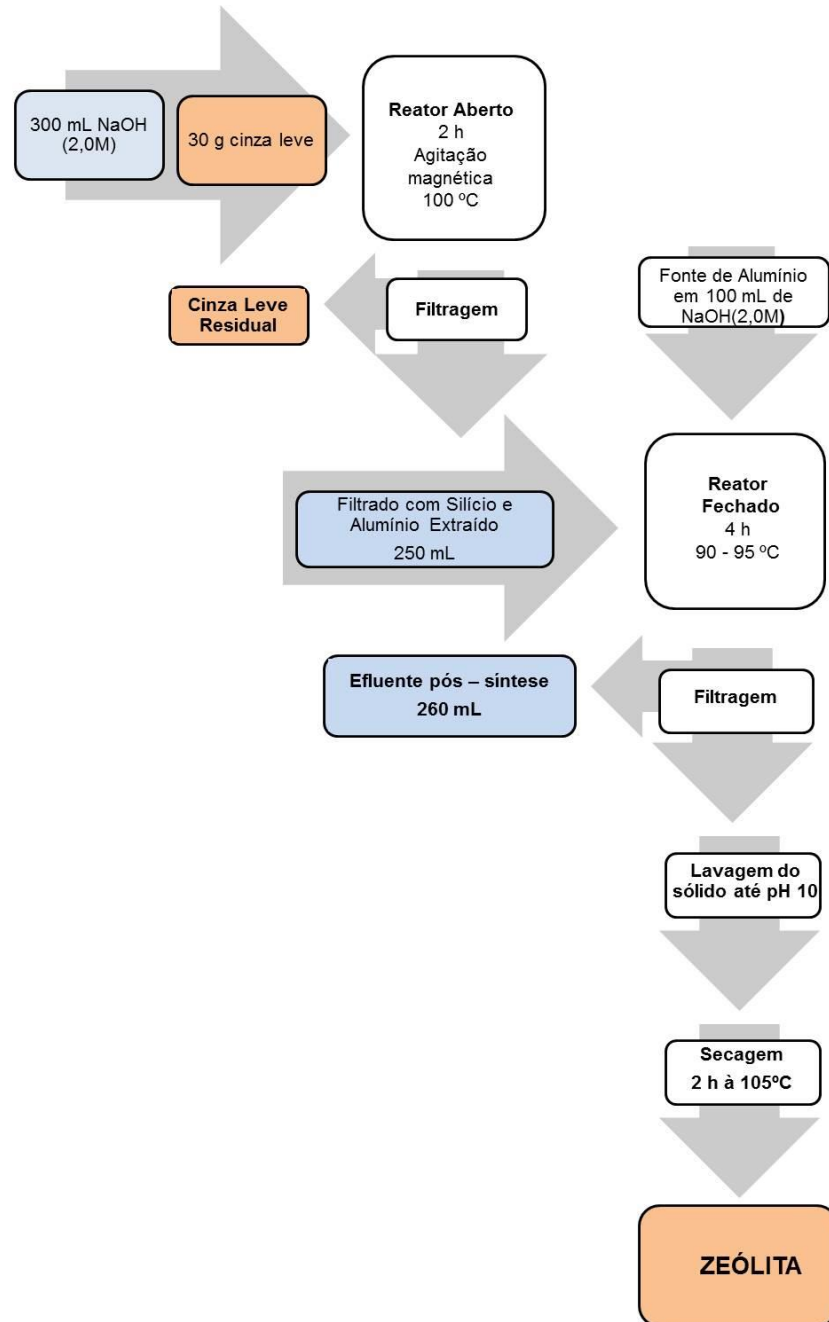


Figura 4.2. Fluxograma da síntese da zeólita FAU, Processo A. Legenda: cor azul, líquido; cor laranja, sólido. Adaptado de Cardoso (2012).

#### 4.2.2. Síntese Processo B

Os testes em escala maior tiveram o intuito de ampliar a produção de zeólitas visando aumentar a massa final de produto. Para tanto, utilizou-se um reator com capacidade de 3,0 L cuja espessura da parede foi de 1 cm, diâmetro de 16 cm e altura de 26,5 cm, As medidas do reator foram programadas para não haver

problemas de ruptura/quebra. Porém, o reator apresentou elevada resistência à transferência de calor, levando maior tempo para seu aquecimento interno, sendo necessário o ajuste de temperatura durante a zeolitização.

**Primeira etapa:** 150,0 g de cinza foram misturadas com 1500 mL de NaOH 2,0 mol L<sup>-1</sup> em um reator de teflon. O reator foi submetido a aquecimento durante 3 h em estufa pré-aquecida a 150 °C. Essa temperatura mais elevada foi necessária para se alcançar a temperatura de 92 °C no seu interior. O reator foi então mantido em banho maria contendo glicerina (Figura 4.3), sob agitação mecânica (250 rpm) por 2 h. Após foi submetido a filtração à vácuo em papel filtro, marca Whatman®. Em seguida, o material sólido foi seco em estufa (105 °C, 2 h) e armazenado para posteriores testes. O filtrado foi reservado para a segunda etapa.



Figura 4.3. Reator de Teflon escala processo B em banho maria contendo glicerina.

**Segunda etapa:** Com base na quantificação de Si e Al por FAAS, uma fonte externa de Al foi preparada (acerto da razão molar). A Solução contendo Al (Aluminato de Sódio) foi preparada em 120 mL de solução de NaOH (2,0 mol L<sup>-1</sup>). Esta solução foi adicionada ao filtrado obtido na primeira etapa e a solução resultante colocada novamente no reator de Teflon que foi colocado em estufa pré-aquecida em 150 °C por 3 h até alcançar a temperatura de 90 °C no interior do reator, sendo mantida por 1,5 h. Em seguida, aumentou-se a temperatura da estufa para 160 °C, para atingir 95 °C na solução, permanecendo nessas condições por mais 2,5 h. Depois de finalizado o processo hidrotérmico (4 h), o material zeolítico

foi filtrado e lavado até atingir pH 10,0. O sólido formado (zeólita) foi seco em estufa (105 °C, 2 h) e armazenado para posteriores testes e caracterizações. A Figura 4.4 apresenta o fluxograma sequencial do processo de síntese da zeólita FAU do processo B.

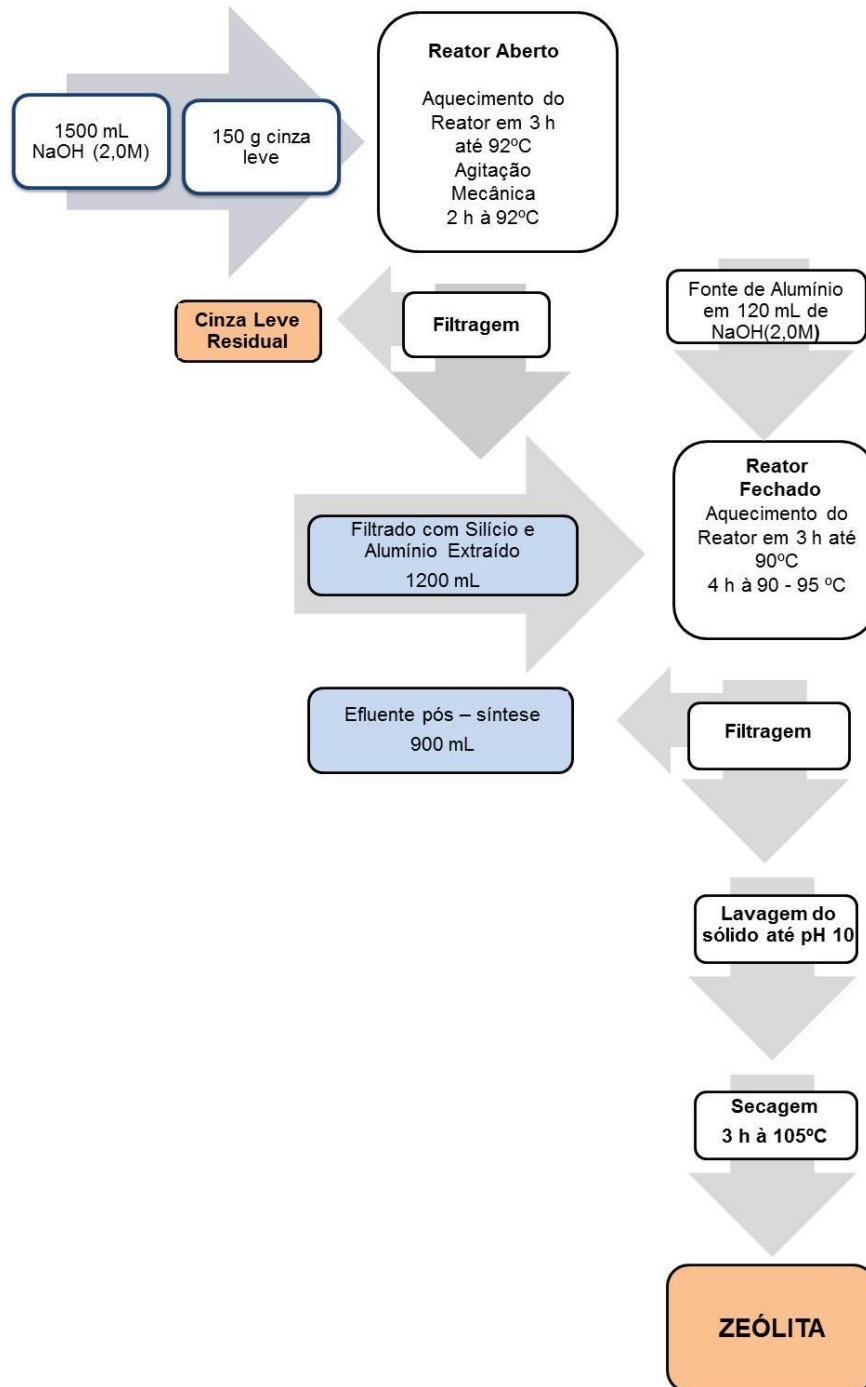


Figura 4.4. Fluxograma da síntese da zeólita FAU, processo B. Legenda: cor azul, líquido; cor laranja, sólido.

### 4.2.3. Análise quantitativa de Si e Al

Como já mencionado em parágrafos anteriores, para que a formação da zeólita X (FAU) seja eficaz no processo hidrotérmico é necessário que a razão Si/Al seja 1-1,5. Considerando que as cinzas utilizadas neste estudo apresentam mais Si que Al, se faz indispensável à adição de uma fonte externa de Al durante a síntese. Portanto, é necessário uma análise quantitativa precisa destes dois elementos, presentes no extrato obtido na primeira etapa de síntese. A quantificação de Al é facilmente obtida por Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS), porém, a de Si, tem demonstrado vários problemas com o uso da referida técnica. Em razão disso, duas técnicas de quantificação foram testadas e comparadas para a determinação do elemento Si, a FAAS e a Espectrofotometria UV-vis (UV-vis). Com o uso desta última, dois métodos de quantificação foram testados e comparados.

#### 4.2.3.1. Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS)

As análises de Si e Al foram realizadas empregando-se um Espectrômetro de Absorção Atômica (FAAS), modelo Varian – AA 55. Os parâmetros instrumentais recomendados pelo fabricante estão descritos no Quadro 4.1.

Quadro 4.1. Parâmetros Instrumentais do FAAS empregados na quantificação de Al e Si.

Elemento	Comprimento de Onda (nm)	Chama	Fenda (nm)	Corrente (mA)
Al	256,8	Oxido Nitroso (reduzora)	0,5	10
Si	251,6	Oxido Nitroso (reduzora)	0,2	10

#### 4.2.3.2. Espectrofotometria UV-vis

Para determinação de Si por UV-Vis, dois métodos foram testados. Nesta quantificação empregou-se o Espectrômetro UV-Vis, modelo HP HEWLETT PACKARD 8453.

O primeiro método testado foi o *Standard Test Method for Silica in Water D859, 1994 da American Society for Testing and Materials (ASTM)*. A leitura foi feita no comprimento de onda de 640 nm. A curva de calibração foi construída na faixa recomendada pelo método (0,05 a 2,33 mg L<sup>-1</sup> de Si). Os reagentes e quantidades necessárias para cada amostra estão descritos no Quadro 4.2. As quantidades de reagentes indicados no quadro foram adicionadas a 50 mL de amostra na ordem que se apresentam no quadro. Esse processo foi feito respeitando-se os tempos de adição, ou seja, após adicionar o ácido clorídrico e o molibdato de amônio, aguardou-se 5 min para adição do ácido oxálico e, posteriormente, 1 min para adição do ácido amino naftol sulfônico. A leitura foi realizada após 10 min da adição dos reagentes.

Quadro 4.2. Descrição de soluções padrão para determinação de Si pelo método *Standard Test Method for Silica in Water (ASTM) D859 (1994)*.

<b>Solução</b>	<b>Quantidade/ amostra (mL)</b>
Ácido Clorídrico (1:1)	1,0
Molibdato de Amônio (75 g.L <sup>-1</sup> )	2,0
Ácido Oxálico (100 g.L <sup>-1</sup> )	1,5
Ácido Amino Naftol Sulfônico	2,0

O segundo método testado foi o *Molybdosilicate Method Standard Methods, 4500-Si, 1995 da American Public Health Association (APHA)*. Com o uso deste método, a leitura foi feita no comprimento de onda de 410 nm. Salienta-se que este método foi apenas utilizado na quantificação de Si empregando-se a cinza da Usina Termelétrica Presidente Médici (UTPM) de Candiota (RS), uma vez que era apenas para fins comparatórios. A curva de calibração foi feita na faixa de 4 a 24 mg L<sup>-1</sup> de Si, recomendada pelo método. Os reagentes e quantidades necessárias para cada amostra estão descritos no Quadro 4.3. As quantidades de cada um dos reagentes descritos foram adicionada a 50 mL de amostra na mesma ordem com que que estão apresentados no referido quadro. Após adicionar o ácido clorídrico e o molibdato de amônio, aguardou-se entre 5 a 10 min para adição do ácido oxálico.

Após o desenvolvimento da cor, a leitura foi realizada. A mudança da coloração para amarela obedece a Lei de Beer, medida por fotometria ou visualmente.

Quadro 4.3. Descrição de soluções padrão para determinação de Si pelo método *Molybdosilicate Method Standard Methods, 4500-Si, 1995 da (APHA).*

Solução	Quantidade/amostra (mL)
Ácido Clorídrico (1:1)	1,0
Molibdato de Amônio 10 %	2,0
Ácido Oxálico 75 g/L idem	2,0

Esse segundo método da APHA sugere o desenvolvimento de um processo adicional para averiguar a presença de sílica não reagida. A curva foi desenvolvida do mesmo modo que na primeira etapa, porém, adicionalmente 200 mg de  $\text{NaHCO}_3$  e 2,4 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -1 N foram acrescentados. A mistura resultante foi levada para banho de glicerina a uma temperatura de 90 °C por um período de 1 h para ocorrer a digestão. Posteriormente, a realização do desenvolvimento da cor seguiu a primeira etapa do procedimento.

### 4.3. Caracterização da Zeólita

#### 4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização morfológica e elementar da zeólita sintetizada foi realizada empregando-se um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo XL 30 Philips, equipado com um detector EDS (Espectrometria de energia dispersiva de Raio X). As amostras foram previamente secas e fixadas em porta-amostras (*stubs*) equipados com uma fita de carbono. Para evitar efeitos de carregamento, estas foram metalizadas com Au ou Pb.

Como auxílio para obtenção de imagens de mais alta resolução da superfície das zeólitas sintetizadas e avaliação morfológica superficial, foi utilizado também o Microscópio Eletrônico de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG), modelo

Inspecc F50, FEI que trabalha com tensão de 0,3 a 30 kv e resolução de ponto de 1,2 nm. As amostras foram preparadas conforme descrito no parágrafo acima.

#### 4.3.2. Difração de Raio X (DRX)

A verificação das fases cristalinas das zeólitas sintetizadas foi realizada empregando-se um Difratorômetro de Raio X (DRX) Bruker D8 Advance, operando com voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA, varredura de 2 Theta de 3° a 70°, passo de 0,015° e tempo de contagem de 0,3 s. A interpretação dos difratogramas foi realizada com o auxílio do software DIFFRAC.EVA V 3.1, a partir do banco de dados do COD2013 (*Crystallography Open Data* – 2013) e da base de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

#### 4.3.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de $^{27}\text{Al}$ e $^{29}\text{Si}$

A determinação da relação entre Si/Al na rede das zeólitas foi realizada com o uso da técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Para tanto, empregou-se o equipamento BRUKER AVANCE HD III 400 MHz em sua configuração para análise de sólidos (*Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance MAS RMN*). Para interpretação e tratamento dos dados e deconvolução do espectro, utilizou-se o programa dmfit2015. Além da zeólita sintetizada, também foi analisado por essa técnica um CRM de zeólita afim de averiguar a exatidão da mesma na quantificação de Al e Si.

A técnica de RMN de  $^{29}\text{Si}$  provê uma prova direta da substituição de grupos (-O-Al-O-) por grupos (-O-Si-O-), permitindo uma determinação quantitativa da distribuição das diferentes unidades de construção de  $\text{Si}(\text{OSi})_{(4-n)}(\text{OAl})_n$  (Borges, 2011). Como as zeólitas são formadas unicamente por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4^-$  conectados, somente cinco ambientes de Si são encontrados, com 'n' sendo um número inteiro de 0 a 4, e apenas um ambiente de Al,  $\text{Al}(\text{OSi})_4$ . Então, com a deconvolução do espectro de RMN, é possível determinar a quantidade de cada um desses ambientes e calcular a razão Si/Al tetraédricos na estrutura zeolítica com a equação (2) (Muller 2013; Borges 2011).



$$\frac{Si}{Al} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{Si(nAl)}}{\sum_{n=0}^4 \frac{n}{4} [I_{Si(nAl)}]} \quad (4.2)$$

O termo  $I_{Si(nAl)}$  representa a intensidade do pico relativo à unidade  $Si_{(nAl)}$ , desde que seja considerada a interpretação correta das unidades  $Si_{(nAl)}$  e que nenhuma ligação Al-O-Al esteja presente conforme Regra de Lowenstein, o denominador da equação é determinado por cada unidade Al  $n/4$  átomos de Si (Muller, 2013).

Os espectros de RMN  $^{27}Al$  são em geral simples pois, apenas um ambiente de Al tetraédrico existe na estrutura zeolítica (faixa de 50 a 80 ppm) (Massula 2014; Muller, 2013).

#### 4.3.4. Caracterização por BET (Braunauer, Emmet e Teller)

A isoterma de adsorção/dessorção, bem como os valores de área específica, diâmetro médio de poro e volume do poro da zeólita sintetizada no Processo B foram realizados através da Técnica de Braunauer, Emmet e Teller (BET). Essas análises foram feitas na UFSC.

#### 4.4. Pelotização

Os testes de adsorção do gás foram realizados em sistema em fluxo, tornando necessária a transformação da zeólita em pelotas para que não houvesse o arraste da mesma durante o processo devido a pressão e velocidade do gás utilizados. As zeólitas foram pelotizadas com base na metodologia desenvolvida por Abruzzi *et al* (2016) e Rongsayamanont (2007). Para tanto, foi utilizado 8,5 g de zeólita, 1,5 g de PVA e 1,0 g de bentonita. Os três materiais foram misturados mecanicamente por um período de 5 minutos com adição de água destilada. Após este processo, as pelotas formadas foram colocadas em estufa pré-aquecida a 60°C por 3 horas. Adicionalmente o material resultante foi levado ao forno mufla uma temperatura de 600 °C com taxa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>, para proporcionar a pirólise do PVA. Essa condição foi mantida por 3 h. As pelotas foram então separadas por tamanho em peneiras (8, 16 e 32 mesh) para análise granulométrica

(Figura 4.5.). A fração utilizada neste trabalho foi entre 0,5 a 1,0 mm, com o intuito de obter maior superfície de contato.



Figura 4.5. Separação granulométrica das pelotas de zeólitas sintetizadas.

#### 4.5. Adsorção/dessorção de CO<sub>2</sub> em Leito Fixo

O sistema para captura de CO<sub>2</sub> foi montado em parceria com outros colaboradores do Laboratório de Química Analítica e Ambiental LQAmb/PUCRS. A adsorção foi realizada em leito fixo com fluxo dinâmico com modelo adaptado de Abruzzi *et al* (2016) e Lessa (2012).

Para as coletas do gás foi necessário a utilização de frascos adaptados uma vez que, as análises foram feitas em intervalos de 30 segundos e 1 minuto, sendo que a análise cromatográfica necessita de 10 minutos. Foram utilizados frascos alternativos de vidro com capacidade de 12 mL, adaptados com septos (Blue PTFE/White silicone e PTFE/Red rubber). A capacidade de retenção destes frascos foi testada por Abruzzi *et al* (2015). Antes de sua utilização, os frascos foram evacuados utilizando uma linha de vácuo conforme ilustrado a seguir (Figura 4.6).

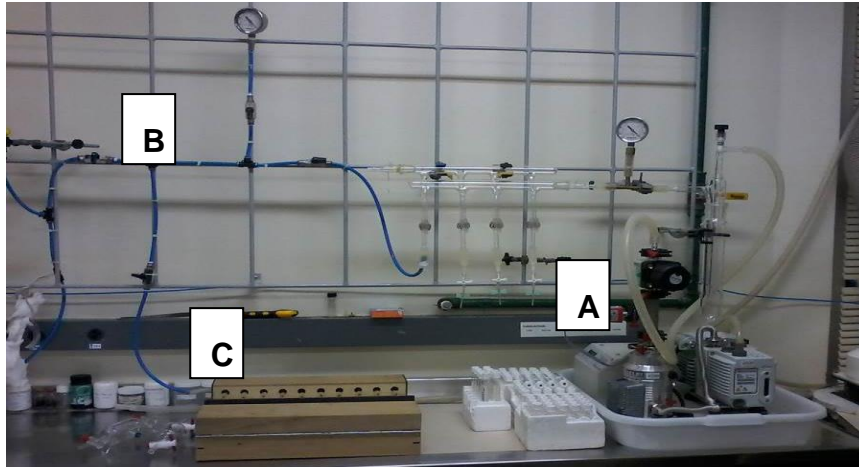


Figura 4. 6. Sistema de vácuo para frascos de coleta de gás. A) Bomba de vácuo B) Vacuômetro e C) Suporte para os frascos

Para determinar a capacidade de adsorção de  $\text{CO}_2$  no material zeolítico sintetizado a partir de cinzas leves de carvão, utilizou-se dois diferentes cilindros de gases, A e B, com concentração de  $\text{CO}_2$  era conhecida. A composição de cada um destes cilindros é mostrada na Tabela 4.1. O cilindro A foi utilizado para determinar a capacidade de adsorção total de  $\text{CO}_2$  sem competição com outros gases. Já, o cilindro B foi utilizado para determinar a capacidade de seletividade do material adsorvente de interesse deste trabalho.

Tabela 4.1. Composição do padrão gasoso utilizado para curvas de calibração e testes de adsorção.

Identificação	Fornecedor	Composição		
		Gás	Concentração	Unidade
Padrão A	Air Product	$\text{CO}_2$	99,5	%
		$\text{SO}_2$	5	ppm
		$\text{NO} + \text{NO}_2$	2,5	ppm
		$\text{CO}$	10	ppm
		$\text{H}_2\text{O}$	204	ppm
		$\text{NH}_3$	25	ppm
		$\text{H}_2\text{S}$	1	ppm
Padrão B	Air Product	$\text{CO}_2$	1	%
		$\text{CO}$	0,5	%
		$\text{CH}_4$	5	%
		$\text{N}_2$	Balanço	

Os testes de adsorção foram realizados em um sistema de ciclos. No primeiro ciclo, a ativação das pelotas zeolíticas foi feita em mufla (450 °C, 5 °C min<sup>-1</sup>, 2h), e após *in situ* em reator de quartzo (300 °C, 10 °C min<sup>-1</sup>, 1,5 h) com passagem de gás He. A ativação se fez necessária devido ao material ser hidrofílico o que poderia vir a interferir na adsorção do CO<sub>2</sub>. Após a ativação, o sistema foi resfriado a temperatura de 30 °C. No segundo e terceiro ciclo de adsorção, o material adsorvente foi ativado apenas *in situ* seguindo o mesmo procedimento descrito acima. Os testes de adsorção/dessorção foram realizados em zeólita comercial e nas zeólitas sintetizadas a partir de CLC. Os parâmetros e condições do sistema de adsorção podem ser melhores observados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Parâmetros e condições do sistema de adsorção em leito fixo e fluxo.

Condições de adsorção de CO <sub>2</sub>								
Teste	Pelota Zeolítica	Padrão		AL (cm)	C <sub>0</sub> CO (nº mols)	C <sub>0</sub> CH <sub>4</sub> (nº mols)	C <sub>0</sub> CO <sub>2</sub> (nº mols)	Ciclos
1	Zeólita PB	A	CO <sub>2</sub>	11,5	-	-	1,86. 10 <sup>-7</sup>	1
2				11,5	-	-	1,97. 10 <sup>-7</sup>	2
3				11,5	-	-	2,12. 10 <sup>-7</sup>	3
4	13X Comercial	B	CO <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> (N <sub>2</sub> )	10	-	-	2,1510 <sup>-7</sup>	-
5	Zeólita PB			11,5	4,72.10 <sup>-9</sup>	4,75.10 <sup>-8</sup>	9,35. 10 <sup>-9</sup>	-
6	13X Comercial			10	4,31.10 <sup>-9</sup>	4,33. 10 <sup>-8</sup>	6,15. 10 <sup>-9</sup>	1
7				10	4,74.10 <sup>-9</sup>	5,21. 10 <sup>-8</sup>	8,36. 10 <sup>-9</sup>	2
8				10	4,84.10 <sup>-9</sup>	4,92. 10 <sup>-8</sup>	9,52. 10 <sup>-9</sup>	3

Legenda: AL – Altura do Leito; C<sub>0</sub> – Concentração inicial; DL – Diâmetro do leito= 1,2 mm; PZ – Pelotas de zeólita= 4 ± 0,003 g; Vazão Total= 2 L.min<sup>-1</sup>; TF – Temperatura de fluxo= 30 ± 1 °C ; t – Tempo = 50 min – PB = Processo B.

O sistema de adsorção estudado consistiu em um processo em fluxo de gás, onde, a temperatura foi mantida constante em 30 ± 1 °C. A vazão total da mistura gasosa foi de 2,0 L min<sup>-1</sup>. O sistema é composto por um regulador de pressão, dois fluxômetros (Ômega modelos FMA1700A/FMA1800 e FMA 1600A) e um misturador de vidro com chicanas onde realizou-se a mistura dos gases (Padrão A e B e Hélio (gás inerte)) com o gás de arraste (He). Após devidamente misturado, os gases passaram por um tubo cilíndrico de quartzo onde foi colocada a camada de pelotas zeolíticas (± 4 g), a massa foi escolhida devido a área disponível do cilindro, ou seja,

do tamanho do sistema. Para que fosse possível fazer a ativação da zeólita *in situ*, o reator de quartzo foi revestido com fita de aquecimento (Omega), passível de exposições à temperaturas de até 760 °C e isolamento em Samox™. O sistema de adsorção é melhor apresentado na figura 4.7.

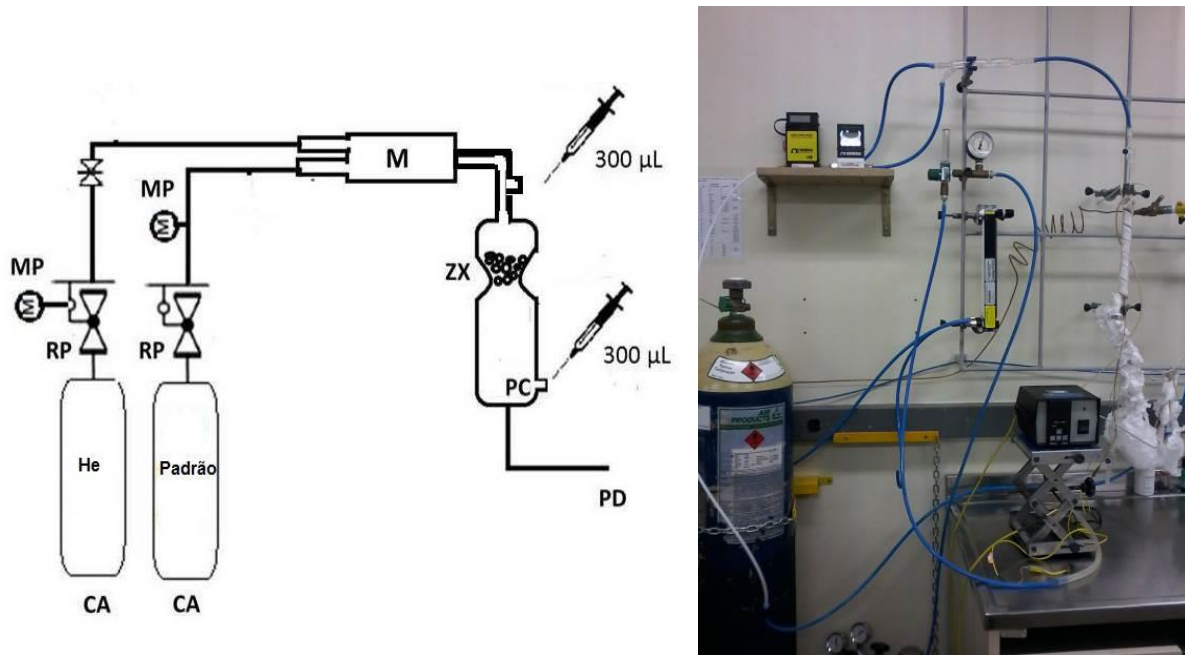


Figura 4.7. Sistema de captura de gases em fluxo – sistema de adsorção de CO<sub>2</sub>. Esquema adaptado de Abruzzi (2016). Legenda: CA – Cilindro de Alimentação; RP – Regulador de Pressão; MP – Medidor de Pressão; M – Misturador; ZX – Zeólita X; PC – Ponto de Coleta e PD – Ponto de Descarte.

Foi realizada a coleta da mistura na saída do misturador em chicanas antes de entrar em contato com a camada zeolítica, a fim de quantificar a concentração do gás de entrada. Para tanto, amostras foram coletadas em triplicata em uma seringa própria para gás com capacidade de 500 µL (PerkinElmer™ *instruments*). Após a passagem da mistura pela camada do adsorvente, foi realizada a coleta das amostras de gás de saída em diferentes intervalos de tempo. As amostras foram injetadas manualmente no Cromatógrafo à Gás. Após a passagem da mistura pela camada do adsorvente, foi realizada a coleta da amostra de gás de saída. Em seguida, as amostras foram injetadas manualmente no Cromatógrafo à Gás.

Utilizou-se a equação dos gases ideais (Equação 4.3) para determinar o número de mols da curva de calibração. Com a curva foi possível determinar o número de mols da amostra.

$$PV = nRT \quad (4.3)$$

Onde:

P= Pressão (Pa)

V= volume (m<sup>3</sup>)

T= temperatura absoluta (K)

n= número de mols da amostra gasosa.

R = Constante Universal dos gases; 0,082 atm Lmol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> ou 8,31Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>

Pode-se determinar a quantidade de material adsorvido pela zeólita de interesse através da determinação da concentração antes e após o contato com o adsorvente. Com a subtração da concentração de entrada e saída do elemento gasoso foi possível determinar a concentração adsorvida pelo leito. Com esses valores foram construídas curvas de rupturas do leito indicando o avanço da frente de adsorção em relação ao gás, o momento em que é iniciada a saturação, o tempo total de saturação bem como a capacidade de adsorção do material.

A dessorção foi realizada logo após a adsorção sistematicamente. As condições e parâmetros do procedimento de dessorção estão melhor retratados na Tabela 4.3. Para averiguar a melhor condição de dessorção *in situ*, ou seja, tempo de gás de arraste, temperatura, tempo de dessorção total, pelotas zeolíticas pós ciclos, foram utilizados dois métodos, ambos com passagem de He (purga), vazão de 2 L.min<sup>-1</sup>. O primeiro experimento foi realizado mantendo-se a temperatura constante em 30 ± 1 °C e o segundo elevou-se a temperatura até 300 ± 4 °C. As curvas de dessorção e quantificações seguiram o procedimento de cálculo descritos acima com a utilização da Equação 4.3.

Tabela 4.3. Parâmetros e condições do sistema de dessorção em leito fixo e fluxo de gás.

Condições de Dessorção de CO <sub>2</sub>						
Teste	Pelota Zeolítica	Padrão		AL (cm)	TF (°C)	t (min)
1	Zeólita PB	A	CO <sub>2</sub>	11,5	30	60
1				11,5	0-300	40
2				11,5	30	60
2				11,5	0-300	40
3				11,5	30	60
3				11,5	300	40
4	13X Comercial			10	30	60
4				10	300	40
5	Zeólita PB	B	CO <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> (N <sub>2</sub> )	11,5	30	60
5				11,5	0-300	40
6	13X Comercial			10	30	60
6				10	0-300	40
7				10	30	60
7				10	0-300	40
8		10	30	60		
8		10	0-300	40		

Legenda: AL – Altura do Leito; TF – Temperatura de fluxo (°C) ; T – Tempo; Diâmetro do leito= 1,2 mm; PZ – Pelotas de zeólita= 4 ± 0,003 g; Vazão Total= 2 L.min<sup>-1</sup>.

#### 4.5.1. Quantificação dos Gases

Para análise quantitativa dos gases foi utilizado o Cromatógrafo à Gás modelo Clarus 580 – PerkinElmer, com detectores do tipo TCD e FID, equipado com metanador. O método utilizado foi o isotérmico. Utilizou-se uma Coluna Capilar PerkinElmer®; Elite-PLOT Q, com Rampa de temperatura de 40 à 250 °C. As condições do método utilizado foram adaptadas de Lodge Jr.(1991).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Síntese de Zeólita a Partir de Cinza de Carvão

#### 5.1.1. Quantificação de Si e Al nos Extratos e Produção da Zeólita

Inicialmente, devido a importância da determinação precisa do Si, na primeira etapa do processo de síntese dos testes de bancada, foram utilizados três métodos para quantificação deste elemento a fim de compara-los e garantir a quantificação precisa do elemento. Neste sentido, dois métodos empregando a técnica de UV-Vis foram comparados com um método utilizando a técnica de FAAS. Com o uso da técnica de UV-Vis os métodos comparados foram: *4500-Si Molybdosilicate Method Standard Methods, 1995 da APHA* e *Standard Test Method for Silica in Water D 859, 1994 da ASTM*. Com a utilização da técnica de FAAS o método de preparo da amostra seguiu indicação do fabricante.

Primeiramente, foi realizada a comparação entre o método da APHA/UV-Vis com o método do FAAS. O coeficiente de correlação linear dos métodos foi de 0,9974 e 0,9905, para o APHA/UV-VIS e para o FAAS, respectivamente. Os resultados obtidos foram a média das leituras dos extratos em duplicatas, e estão apresentados na Tabela 5.1. Em função de verificar se os resultados fornecidos pelos dois métodos de análise são estatisticamente iguais, teste *t* não pareado foi aplicado em um nível de confiança de 95 % (Miller e Miller, 2010). Os resultados comprovaram que no intervalo testado não há diferença significativa entre os valores. A similaridade dos resultados demonstra que os dois métodos podem ser aplicados para a quantificação do elemento sob estudo porém, salienta-se que o método APHA/UV-Vis é mais trabalhoso e necessita uma etapa adicional para averiguação da presença de sílica não reagida. O teste da sílica não reagida foi



realizado e indicou que nem toda a sílica reagiu, ou seja, foi obtido um valor superior ao obtido na primeira etapa. Essa observação demonstra a necessidade de incluir essa etapa adicional com a utilização deste método. Desta forma, optou-se por testar ainda o método da ASTM em relação ao método do FAAS.

Tabela 5.1. Determinação da concentração de Si empregando o método da APHA/UV-Vis e o método do FAAS no Processo A

Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	APHA/UV-VIS	FAAS
<b>Si</b>	6.265 ± 19	6.595 ± 264

A segunda comparação foi realizada entre o método da ASTM/UV-Vis e o método do FAAS. O coeficiente de correlação linear apresentado foi de 0,9999 e 0,9976, para o ASTM/UV-VIS e FAAS, respectivamente. A comparação entre estes dois métodos é apresentada na Tabela 5.2. Mais uma vez o teste *t* (Miller e Miller, 2010) não pareado foi aplicado em função de verificar a existência de diferenças significativas entre as duas médias. Os resultados indicaram que os valores fornecidos por ambos os métodos são estatisticamente iguais no intervalo testado.

Tabela 5.2. Determinação de concentração de Si empregando o método da ASTM/UV-Vis e o método do FAAS no Processo A.

Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	ASTM/UV-VIS	FAAS
<b>Si</b>	11.732 ± 243	10.575 ± 35

As comparações realizadas demonstraram que todos os três métodos testados mostraram-se eficazes para quantificação do elemento Si. Entretanto, o método que utiliza a técnica de FAAS para quantificação possui algumas características que o tornam vantajoso sobre os outros dois métodos testados, entre essas cita-se: robustez, praticidade na operação do equipamento, menor tempo para preparo da amostra, menor manipulação evitando assim a introdução de contaminações e geração de uma menor quantidade de efluente. Devido aos fatos relatados acima, a quantificação de Si neste trabalho foi feita com o uso da técnica de FAAS.

### 5.1.2. Extração de Si e Al

A Tabela 5.3 mostra a concentração de Si e Al nos extratos obtidos na primeira etapa do processo de zeolitização realizado em duas diferentes escalas. Nota-se nesta tabela que ocorreu uma maior eficiência de extração para o Si ao se aumentar a escala em 5 vezes. As eficiências de extração foram de 32 e 37 % de Si disponível nas amostras. O cálculo foi feito comparando-se a quantidade de Si e Al extraídos em cada escala com o total disponível desse elemento na massa de cinza empregada. As eficiências relativamente baixas indicam que essa etapa ainda pode ser otimizada. Salienta-se que a diferença de eficiência observada entre as escalas pode não estar associada apenas ao aumento de escala mas, também, ao aumento do tempo de extração no processo realizado em escala maior. Enquanto o tempo de extração no processo A foi de 2 horas no processo B foi de 5 horas. Em relação ao Al, observou-se uma eficiência bem menor, provavelmente devido a menor solubilidade deste elemento nas condições testadas.

Tabela 5.3. Quantidades de Si e Al obtidas no extrato na primeira etapa da reação (extração)..

AMOSTRA	Si			Al		
	MIC	Massa	Efic.	MIC	Massa	Efic.
	(g)	(g)	(%)	(g)	(g)	(%)
Processo A	30	1,8	20,5	30	0,14	3,8
Processo B	150	10,4	24,4	150	0,68	3,4

Legenda: MIC = Massa inicial de cinzas

### 5.1.3. Síntese da Zeólita Pelos Processo A e Processo B

Visando reproduzir e otimizar a metodologia adaptada utilizada neste estudo de Cardoso (2012), foi possível observar que os resultados indicaram que houve a formação predominante da Zeólita Faujasita, porém também apresentou pequena mistura de Zeólita A, sendo estes determinados por MEV-FEG, DRX, RMN e BET. O teste no processo A que utilizou inicialmente 30 g de cinzas leves como matéria prima resultou em 5,4622 g de zeólita formada, já com teste do Processo B, onde foram adicionadas 150 g de cinzas leves, escala aumentada em 5 vezes, foi possível obter 38,0498 g de zeólita formada, ou seja, uma massa aproximadamente 7 vezes maior. Os principais parâmetros que foram variados entre os dois processos, foi temperatura e tempo de síntese, além do tipo de agitação e

quantidades de reagentes, resultados da síntese podem ser melhor observados na Tabela 5.4.

A principal vantagem do processo B, escala maior, é a obtenção de maior volume de material zeolítico pós síntese, além de gerar menor quantidade de efluente se comparado ao processo A na produção. Ambos os processos produziram uma mistura de duas zeólitas, FAU e A.

Tabela 5.4.: Condições de síntese de escala de bancada e escala piloto e seus rendimentos

Amostra	Condições de Síntese				Rendimentos				Geração Resíduos	
	MIC	Vol. Sol.	1 <sup>a</sup> etapa	2 <sup>a</sup> etapa	Efl.	MRC	MFZ	Conversão	Líquido	Sólido
			T	T						
	(g)	(mL)	(h)	(h)	(mL)	(g)	(g)	(%)	(ml.g <sup>-1</sup> )	(%)
PA	30	300	2	4	210	24,3318	5,4622	18	38	22
PB	150	1500	5	7	900	132,4	38,0498	25	24	29

Legenda: PA : Processo A; PB: Processo B; MIC: Massa inicial de cinza; T.: tempo; Efl.: Efluente gerado na síntese; MRC: Massa residual de cinza; MFZF: Massa final de zeólita..

## 5.2. Caracterização da Zeólita

### 5.2.1. Caracterização da Zeólita por MEV-FEG

A Figura 9 mostra a análise morfológica da zeólita obtida a partir das cinzas leves de carvão por MEV-FEG na melhor condição realizada nas duas escalas onde, observa-se pela análise da figura a imagem típica da Zeólita FAU desejada nas duas condições testadas, no Processo A (Figura 5.1 A e B) e Processo B (Figura 5.1 C e D).

A estrutura predominante é característica da zeólita FAU tipo X, ou seja, octaédrica, forma esta, amplamente descrita na literatura (Izidoro, 2013; Tanaka e Fuji, 2009; Yang, 2003). Foi possível observar também, em menor quantidade, a formação de uma outra fase, Zeólita A, caracterizada por apresentar cubos facetados (Cardoso, 2012; Hui e Chao, 2006). Esse fato demonstra que,

dependendo da aplicação, há a necessidade de otimizar o processo de síntese em função de obter uma zeólita com maior pureza.. Destaca-se que a relação entre Si/Al foi estimada pela técnica MEV/EDS (Tabela 5.5), ficando dentro da faixa esperada (1 – 1,5) desde que esta é uma técnica semi-quantitativa realizou-se também a análise por RMN,.

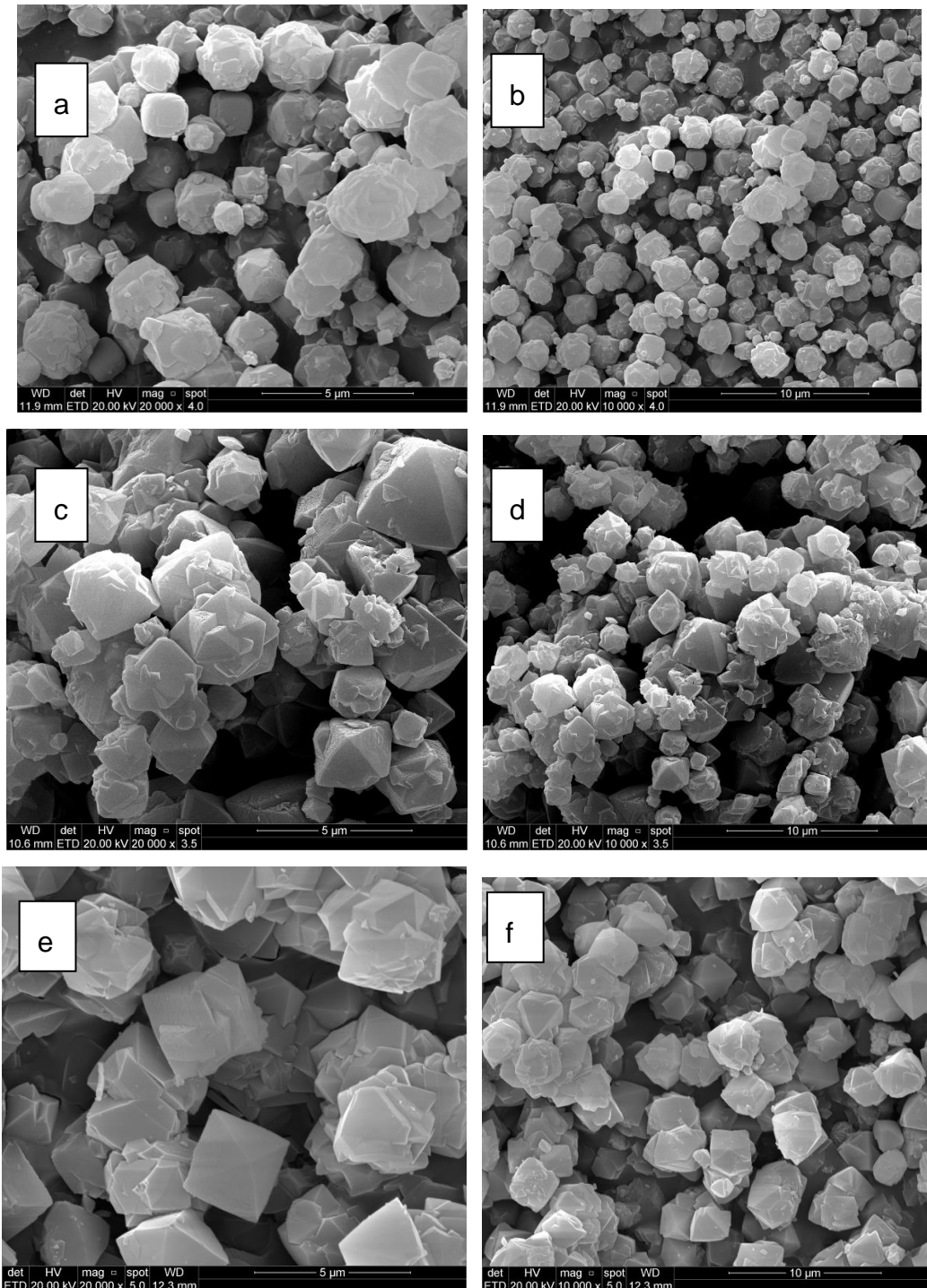


Figura 5.1. Imagens de MEV-FEG da Zeólita FAU a partir de Cinzas volantes de Carvão: a e b) Processo A; c e d) Processo B; e e f) Zeólita 13X Comercial

Tabela 5.5. Composição química das zeólitas obtidas nos Processo A e Processo B em análise semiquantificação com EDS em percentual atômico,

Elemento	Atômica (%)	
	PA	PB
O	62,01	52,82
Na	12,37	12,59
Al	12,10	15,62
Si	13,26	18,58
Razão Si/Al	1,1	1,2

Legenda: PA : Processo A; PB: Processo B

### 5.2.2. Caracterização por Difração de Raio X (DRX)

As fases cristalinas nas zeólitas sintetizadas foram identificadas com o uso da técnica de DRX. Através da mesma foi possível identificar como fase predominante a zeólita FAU (Figura 5.2) através dos picos característicos da mesma em ambas as amostras (Zhenge *et al*, 2008; Zhao *et al*, 2007) . Porém pode-se verificar também a presença da zeólita A, em menor proporção. Apesar de a formação predominante ser zeólita FAU, os traços de zeólita A podem provavelmente implicar numa adsorção menor do CO<sub>2</sub>, pois vários estudos relatam um melhor desempenho da FAU no que diz respeito a esta aplicação (Yu *et al*, 2013; Harlikc e Tezel, 2004). Uma série de fatores podem influenciar a seletividade do gás, como por exemplo o tamanho do diâmetro de poro, enquanto a zeólita FAU-X tem tamanho de poro em torno de 7,8 Å, zeólita A tem tamanho de poro em torno de 4,3 Å (Yang, 2003).

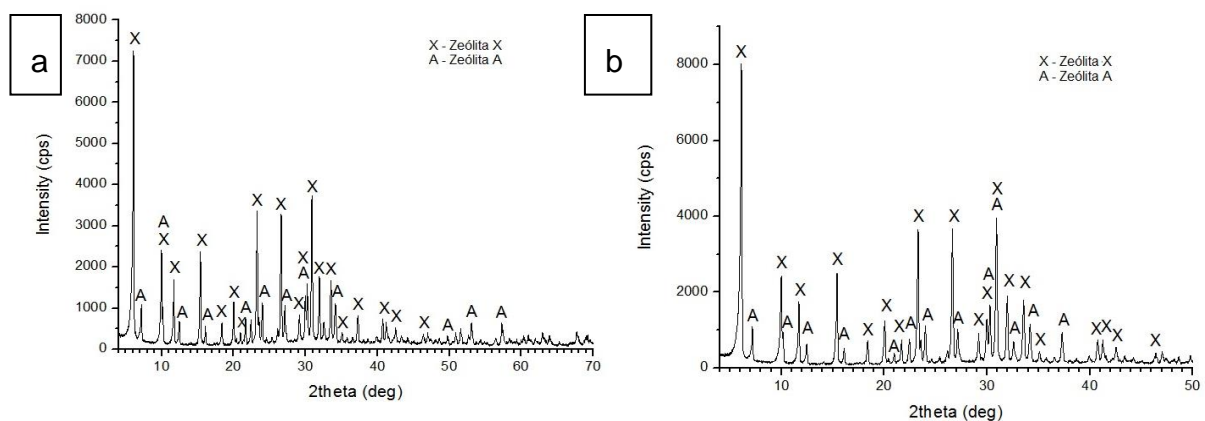


Figura 5.2. Difratomogramas de DRX das zeólitas sintetizadas: a) Processo A b) Processo B.

### 5.2.3. Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de $^{27}\text{Al}$ e $^{29}\text{Si}$

Os espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  para a Zeólita CRM e para a Zeólita 13X comercial mostram, principalmente, após a deconvolução os sinais típicos da estrutura destes materiais (Figura 5.3). Observa-se unidades do tipo  $\text{Si}(n\text{Al})$  onde “n” é o número de átomos de Al ligados a oxigênios de um átomo de Si, variando de 0 a 4. O cálculo foi realizado a partir da equação 4.2.

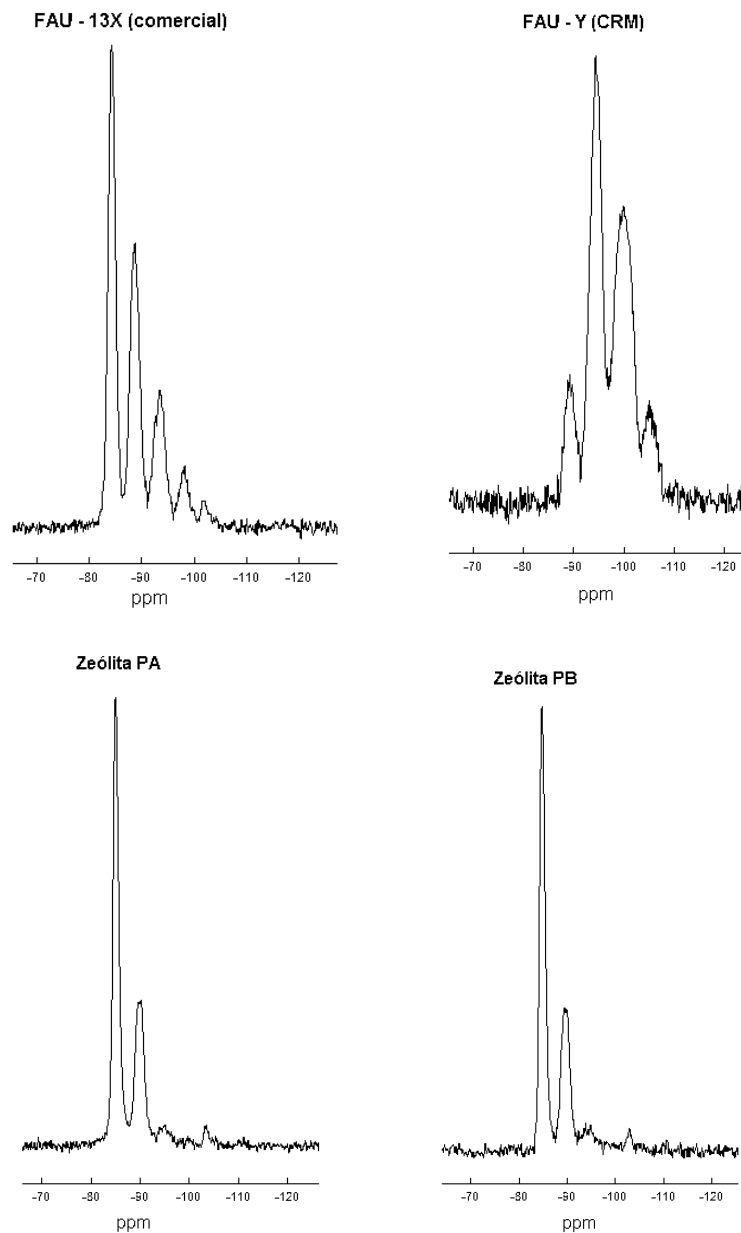


Figura 5.3. Espectro de RMN  $^{29}\text{Si}$  Zeólita 13X Comercial, FAU – Y (CRM), Zeólita Processo A, Zeólita Processo B.

Um exemplo de espectro deconvoluído de  $^{29}\text{Si}$ , é apresentado na Figura 5.4, referente a zeólita sintetizada no processo B. Verifica-se três ambientes químicos bem definidos: Si(4Al) em -84,81 ppm; Si(3Al) em -89,61 ppm e Si(0Al) em -102,98 ppm. Não foi observado a formação dos ambientes Si(2Al) e Si(1Al), resultando numa razão mais próxima de 1 de Si/Al, isso ocorreu provavelmente pela mistura de zeólitas X e A.

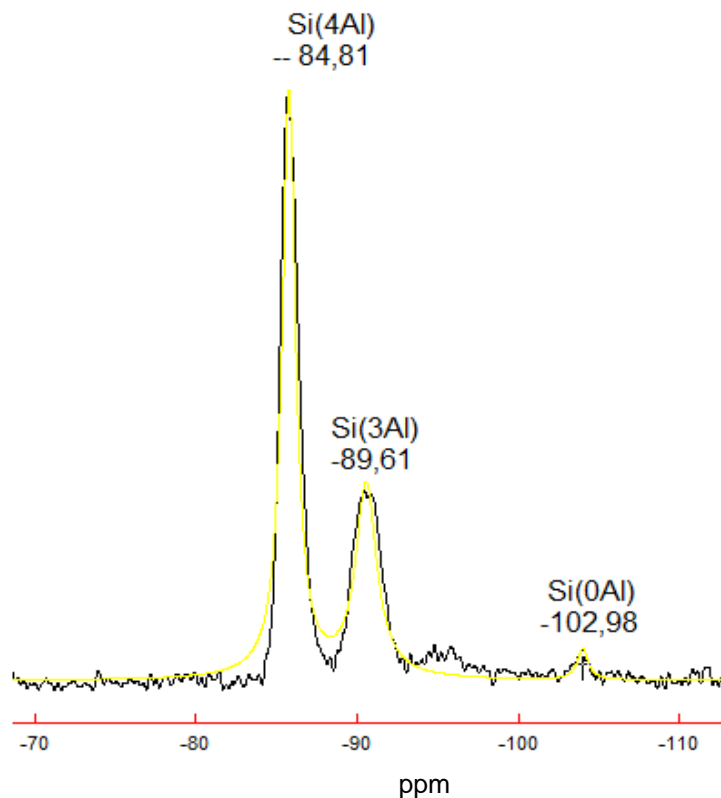


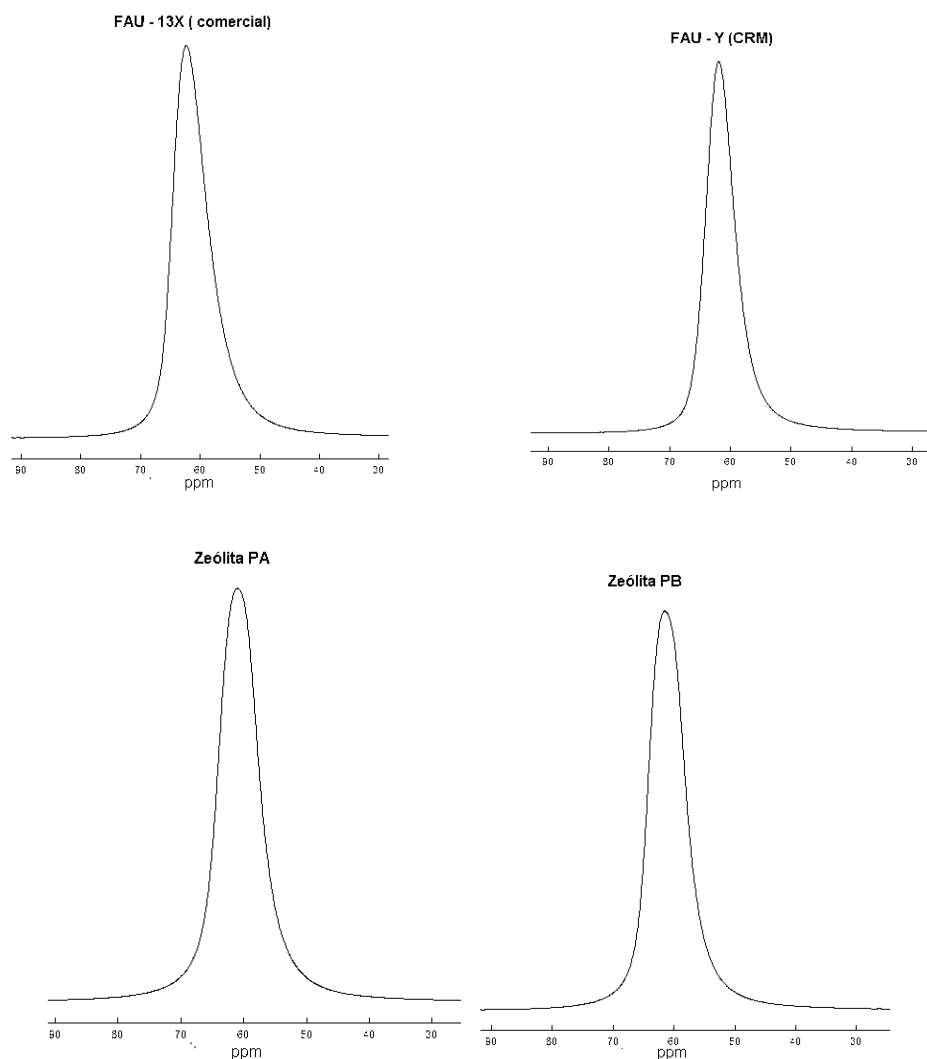
Figura 5.4. Espectro de RMN  $^{29}\text{Si}$  Zeólita Processo B deconvoluído.

Os espectros de RMN  $^{29}\text{Si}$  obtidos para as zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão (figura 5.4), apesar de apresentar dois ambientes químicos bem definidos e característicos das zeólitas FAU – X, não apresentaram os outros. Esses resultados sugerem que se trata de zeólitas de baixo teor de Si. Os valores das razões Si/Al calculados a partir desses espectros encontram-se na tabela 5.6. Os valores de Razão Si/Al esperados para uma Zeólita X segundo a literatura são na faixa de 1-1,5 (Izidoro, 2013; Yang, 2003), enquanto os valores para a razão Si/Al de Zeólita A são 1:1 (Cardoso, 2012; Yang, 2003).

Tabela 5.6. Razão entre Si/Al das zeólitas estudadas obtidos com o uso da técnica de RMN.

Razão Si/Al			
Zeólita 13X comercial	Zeólita Y (CRM)	Zeólita Sintetizada PA	Zeólita Sintetizada PB
1,30	2,62	1,13	1,13

Os espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  das zeólitas sintetizadas através dos dois processos (A e B), apresentam apenas um ambiente químico em 60,0 ppm (Figura 5.5). Esse pico corresponde aos átomos de alumínio tetraédricos ( $\text{Al}_{\text{td}}$ ) existentes na rede cristalina do material. Picos similares são observados na zeólita comercial 13X comercial e no Padrão certificado de Referência FAU-Y 8850 NIST. Esses resultados indicam que para todas as amostras analisadas não ocorreu desaluminação ou a presença de Al fora da rede cristalina.

Figura 5.5. Espectros de  $^{27}\text{Al}$  das zeólitas 13X comercial, FAU Y (CRM), PA e PB.



#### 5.2.4. Caracterização por BET (Braunauer, Emmet e Teller)

Para as análises de gás, testes de adsorção/dessorção, foi escolhida a zeólita sintetizada no processo B (Zeólita PB), uma vez que, essa zeólita apresentou características semelhantes a zeólita produzida via processo A. A escolha também levou em consideração a maior massa de zeólita disponível. Na Tabela 5.7 são apresentados os valores de área específica, diâmetro médio de poro e volume do poro dessa zeólita. Verificou-se que o adsorvente (zeólita/processo B), objeto deste estudo, possui elevada área superficial ( $422,50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), grande volume de poro ( $0,21 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ) e diâmetro médio do poro ( $20,02 \text{ \AA}$ ) comparados aos dados de literatura para zeólita 13X. Lima *et al* (2007) encontraram superfície da área de  $544 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  e volume do poro de  $0,3529 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ . Já, Ma e Yang (2007) encontraram  $621 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  e  $0,315 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  respectivamente. Lessa (2012) determinou área da superfície de  $313,86 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  e volume de poro de  $0,236 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ . Park et al (2006) encontraram uma superfície da área de  $420 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$  e um volume do poro de  $0,250 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ . Os valores encontrados na literatura variam dependendo do pré-tratamento dado a zeólita 13X comercial.

Tabela 5.7. Caracterização textural da zeólita sintetizada no Processo B.

<b>Diâmetro médio do poro (Å)</b>	<b>Superfície da Área (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volume do poro (cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>)</b>
20,02	422,50	0,21

A identificação do tipo de isoterma foi possível a partir do processo de adsorção/dessorção do N<sub>2</sub> (Figura 5.6). A isoterma pode ser classificada como tipo I devido a presença de microporos, segundo a classificação de Braunauer, Emmet e Teller. As curvas isotérmicas para verdadeiros adsorventes microporosos, em que o tamanho dos poros não é muito maior do que o diâmetro molecular da molécula do sorbato, são normalmente de tipo I. Isto acontece porque para tais adsorventes há um limite de saturação definido correspondente ao enchimento completo dos microporos (Ruthven, 1984). O resultado da isoterma de adsorção/dessorção da

zeólita sintetizada no Processo B demonstra que o material tem potencial para adsorção de CO<sub>2</sub>.

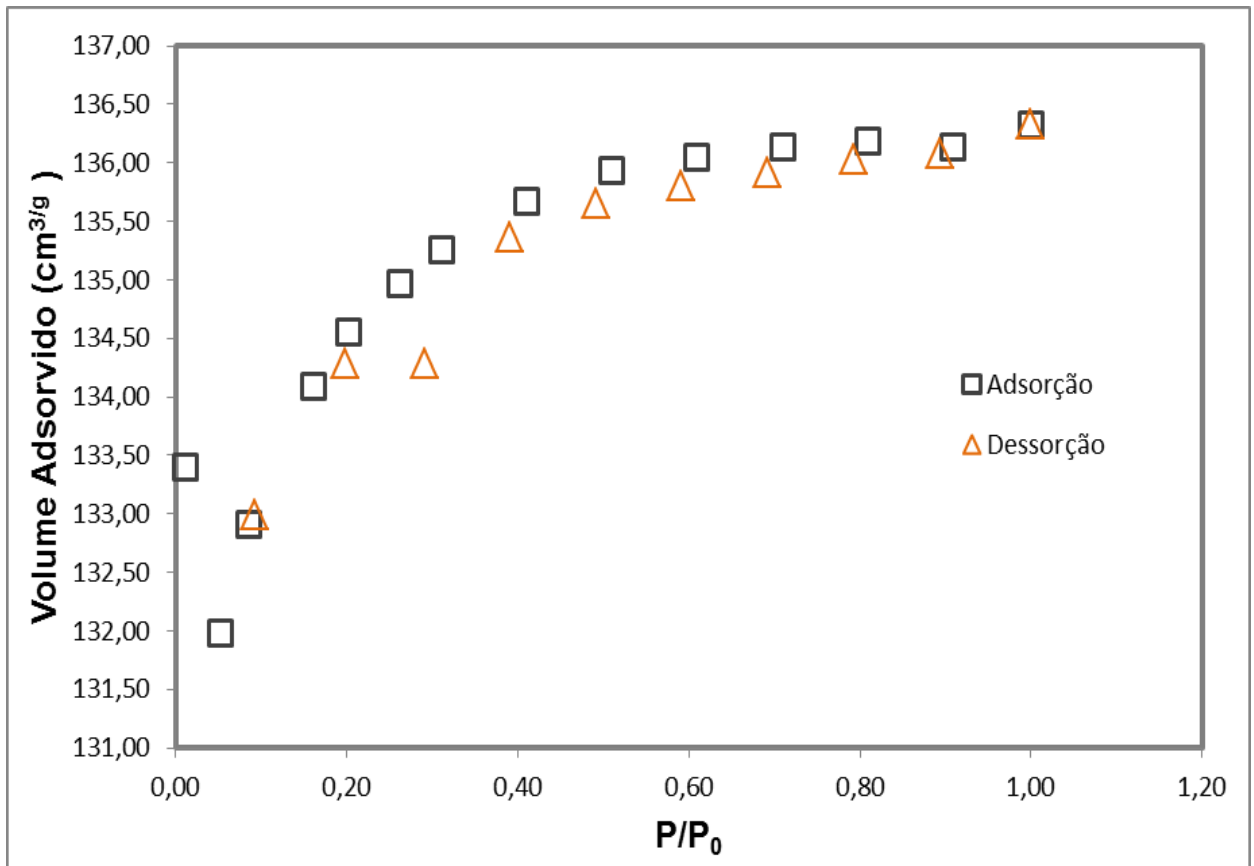


Figura 5.6. Isoterma BET da Zeólita obtido via Processo B.

### 5.3. Caracterização das Pelotas

Após a pelletização das zeólitas através da metodologia descrita no item 4.4, as pelotas foram separadas por tamanho em peneiras de 8, 16 e 32 mesh para análise granulométrica. A fração utilizada neste trabalho foi entre 0,5 a 1,0 mm. Com o intuito de averiguar se a pelota manteve a estrutura intacta da zeólita no seu interior, foi realizada caracterização por MEV-FEG. A Figura 5.7. mostra a análise morfológica (MEV-FEG) das pelotas zeolíticas após o processo de pelletização na melhor condição. Observa-se nesta figura a imagem típica da Zeólita FAU no interior da pelota, demonstrando não ter ocorrido qualquer alteração na sua estrutura durante o processo. Para fins comparativos, também foi realizada a análise de uma pelota comercial (Zeólita 13X), que mantém a mesma característica das demais produzidas pelo método descrito no capítulo anterior.

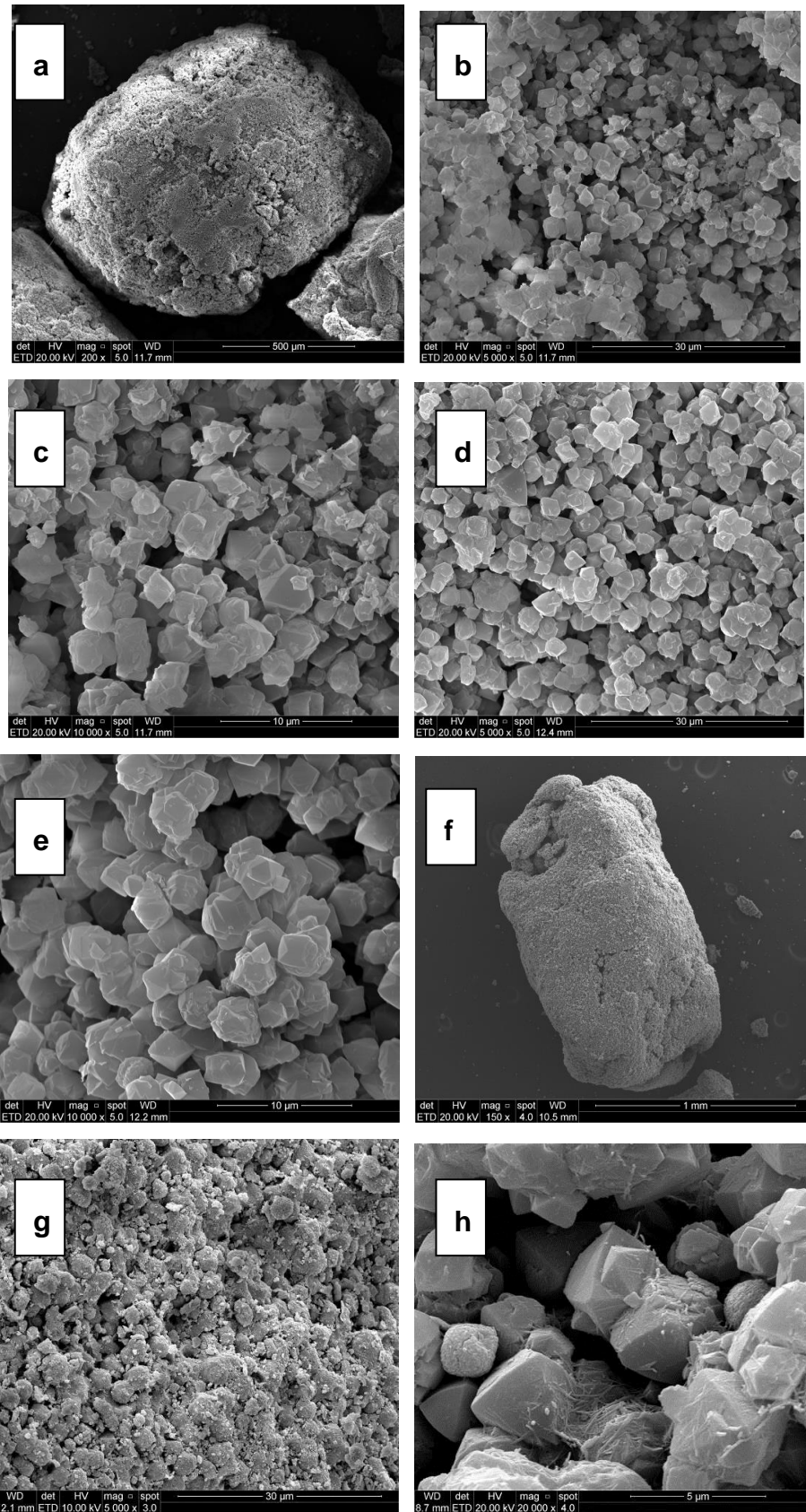


Figura 5.7. Imagens de MEV-FEG da Pelota Zeólita : a, b e c) zeólita PB; d, e e f) zeólita 13 X comercial; g e h) peneira molecular comercial .

## 5.4. Adsorção em Leito Fixo de Zeólita

### 5.4.1. Curva de Ruptura de Adsorção de CO<sub>2</sub>

Os ensaios para fins de comparação do processo de adsorção entre as zeólitas 13 X comercial e Zeólita PB, produzidas a partir de cinzas volantes de carvão, tiveram a ativação completa descrita no item 4.5., sendo ativadas em mufla para posteriormente serem ativadas *in situ*. A ativação se fez necessária devido ao material ser hidrofílico o que poderia vir a interferir na adsorção do CO<sub>2</sub>. Os resultados obtidos de adsorção com a mistura de padrão Individual (CO<sub>2</sub>/He) são apresentados na figura 5.8., onde é possível identificar a afinidade do adsorbato e do adsorvente. As curvas de ruptura geradas pela adsorção do CO<sub>2</sub> mostraram-se semelhantes em ambas as zeólitas, comprovando a eficácia de adsorção da zeólita sintetizada no presente trabalho. Segundo Lessa 2012, uma adsorção lenta devido a difusão do gás nos poros do adsorvente, pode ser observada pela não ocorrência de ruptura bruta, como é o caso no presente trabalho. O CO<sub>2</sub> é provavelmente mais facilmente adsorvido em zeólita 13X devido ao tamanho de poro ser superior ao diâmetro crítico molecular do dióxido de carbono (> 4,0 Å), isto também foi observado por Oliveira *et al* (2014).

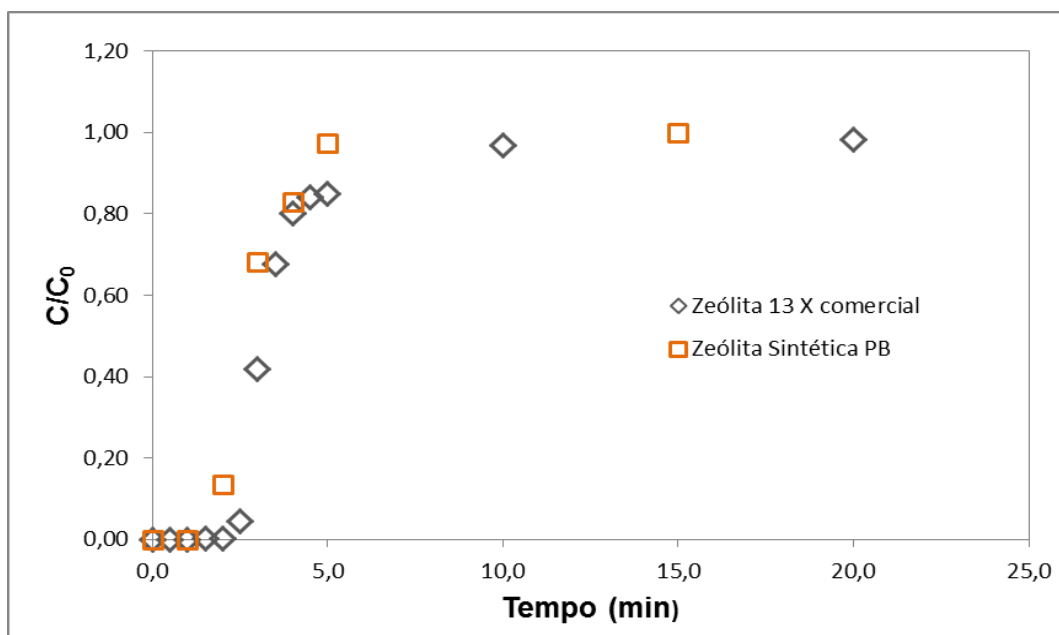


Figura 5.8. Curvas de Ruptura de adsorção de CO<sub>2</sub> a partir de mistura de CO<sub>2</sub>/He em leito fixo de zeólita 13 X comercial e Zeólita PB.

Para melhor averiguar a capacidade de regeneração e resistência do material zeolítico sintetizado, a adsorção de CO<sub>2</sub> foi realizada em ciclos sucessivos de adsorção-dessorção (Yong, *et al* 2002; Ruthven, 1984). Entre cada ciclo o adsorvente foi ativado termicamente *in situ*. As curvas de ruptura de adsorção de CO<sub>2</sub> de três ciclos (Figura 5.9) foram reprodutíveis, indicando uma boa regeneração do adsorvente. Estes resultados também sugerem que não ocorreu degradação do material adsorvente. Esses dados preliminares são significativos porque indicam o uso a longo prazo, reduzindo custos e manutenção.

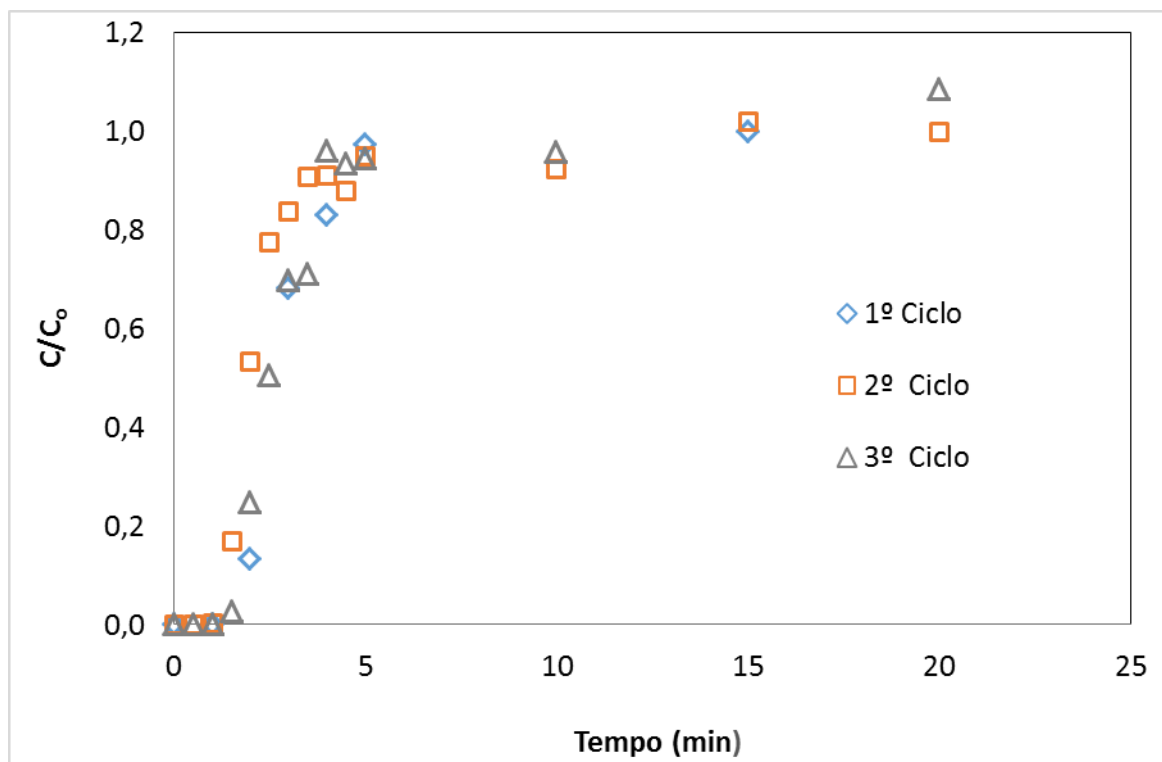


Figura 5.9. Curvas de Ruptura de adsorção de CO<sub>2</sub> a partir de mistura de CO<sub>2</sub>/He em leito fixo de Zeólita PB, em ciclos.

Os ensaios a partir da mistura gasosa sintética (CO, CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, balanço em N<sub>2</sub>), (Figura 5.10) tiveram o intuito de testar a capacidade de seletividade do adsorvente. É possível verificar que houve certa competitividade nas curvas de adsorção das pelotas de zeólita PB, nos primeiros minutos de ensaio. O adsorvente mesmo assim, apresenta grande afinidade pelo CO<sub>2</sub>, tendo a adsorção preferencial deste elemento em comparação aos demais. A pouca, ou nenhuma afinidade com os gases CO e CH<sub>4</sub> também pode ser observada, já que a concentração de entrada é próxima a concentração de saída dos gases.

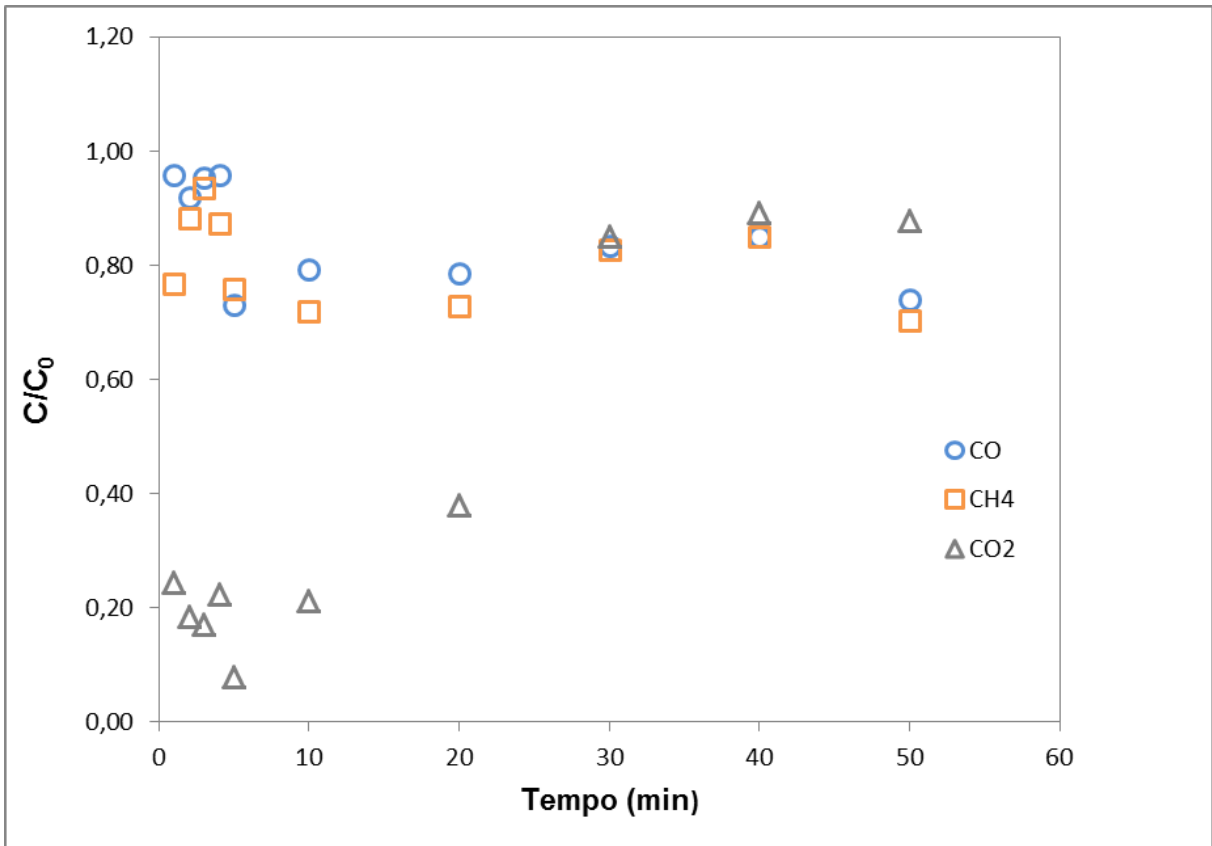


Figura 5.10. Curvas de Ruptura de adsorção de CO, CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> em leito fixo de Zeólita PB sintetizada a partir de cinzas leves de carvão.

Essa preferência de adsorção pode ser explicada também pela diferença entre as propriedades físico-químicas do CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. O CO<sub>2</sub> apresenta um menor diâmetro cinético ( $\sigma$ ), o que facilita sua difusão em poros menores; uma maior polarizabilidade ( $\alpha$ ), podendo aumentar, portanto, as forças de atração com a superfície do adsorvente. O CO<sub>2</sub> apresenta também um momento quadrupolo permanente ( $\Theta$ ), o que conduz a uma interação com o sólido mais forte. Já o CH<sub>4</sub> é retido apenas devido a forças de Van der Waals e, portanto, é mais fracamente adsorvido (Rios, *et al*, 2011).

O mesmo comportamento de adsorção e formato das curvas de ruptura foram observados para as pelotas com zeólita 13X comercial (Figura 5.11). Porém neste caso, não houve qualquer competição entre os gases nos primeiros minutos, notando-se que para os elementos CO e CH<sub>4</sub>, a concentração de entrada era a mesma de saída, enquanto o CO<sub>2</sub> foi adsorvido até saturação do material.

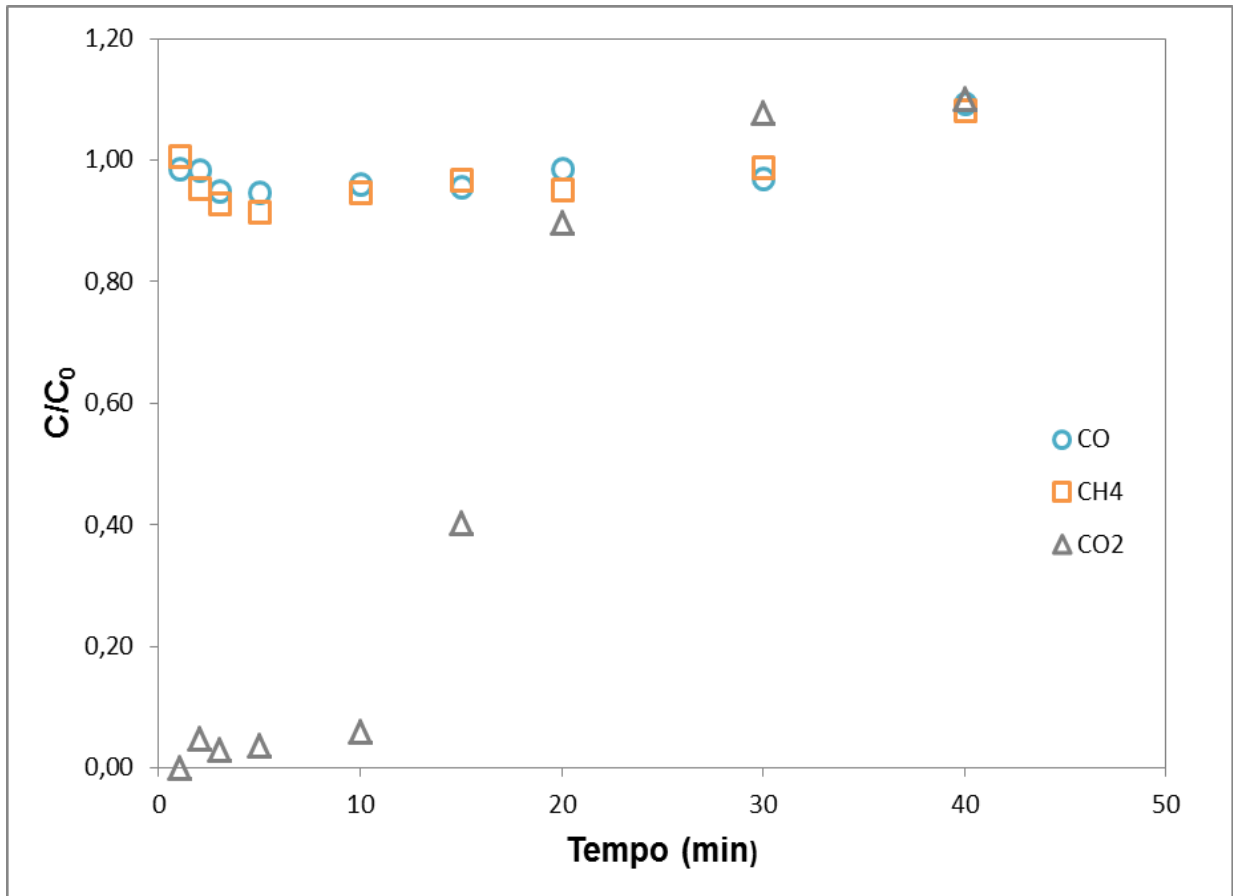


Figura 5.11. Curvas de Ruptura de adsorção de CO, CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> em leito fixo de zeólita 13X comercial.

Pode-se observar que as curvas de ruptura para os diferentes gases mantiveram-se semelhantes para ambos os adsorventes ao serem comparados (Figura 5.12). Porém, é possível identificar que houve certa competitividade nas curvas de adsorção das pelotas de zeólita PB entre os elementos CO, CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, nos primeiros minutos de ensaio, enquanto nas pelotas de zeólita 13X comercial isto não aconteceu. Mesmo assim, ambos os adsorventes apresentam grande afinidade pelo CO<sub>2</sub>, tendo a adsorção preferencial deste elemento em comparação aos demais.

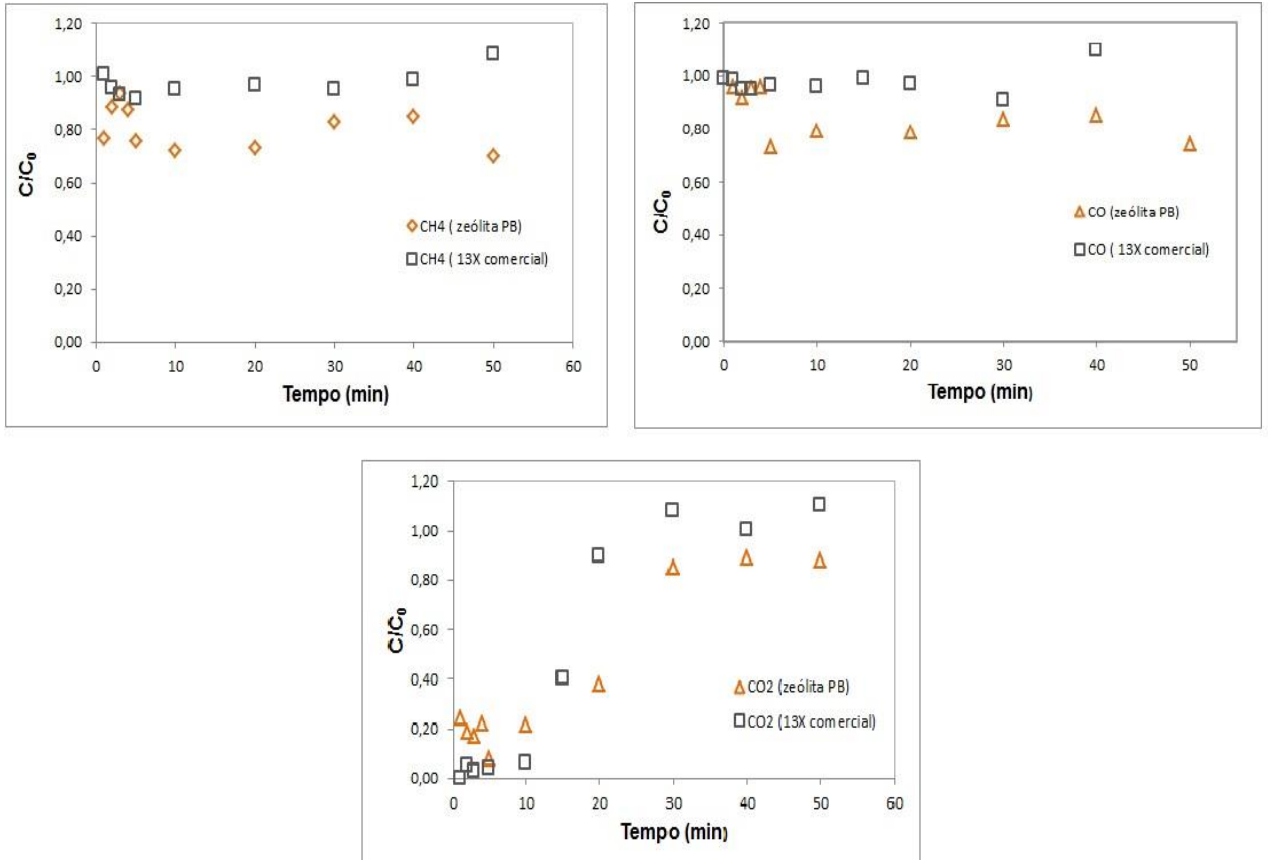


Figura 5.12. Curvas de Ruptura de adsorção de CH<sub>4</sub>, CO e CO<sub>2</sub>, respectivamente, a partir de mistura de CO/CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>)/He em leito fixo de zeólita 13X comercial e zeólita PB.

A capacidade de adsorção dos sólidos nos diferentes ensaios pode ser melhor avaliada na Tabela 5.8. Quando comparado a zeólita Comercial 13X comercial, a zeólita PB tem menor capacidade adsorptiva, sendo que um dos interferentes provavelmente é a pequena contaminação com Zeólita A. Entretanto em matéria de seletividade, o material zeolítico sintetizado provou ter melhor desempenho na adsorção do CO<sub>2</sub>. Pelos resultados é também possível perceber que as adsorções em ciclos na zeólita sintetizada neste trabalho são semelhantes, comprovando a eficiência da regeneração da mesma.



Tabela 5.8. Capacidade de adsorção na zeólita PB e 13X comercial nos diferentes ensaios. .

Amostra	Ciclos	Padrão		Capacidades CO <sub>2</sub> (mmol)	Cap. Total CO <sub>2</sub> (mmol/g)	t ruptura CO <sub>2</sub> (ruptura)	Cap. Ruptura CO <sub>2</sub> (mmol/g)
Zeólita PB	1 <sup>o</sup>	A	CO <sub>2</sub>	3,71	0,92	1,55	0,478
	2 <sup>o</sup>			3,56	0,89	1,20	0,393
	3 <sup>o</sup>			3,88	0,97	1,50	0,528
13X Comercial	-			5,89	1,47	1,59	0,574
Zeólita PB	-	B	CO/CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> )	1,86	0,47	1,55	0,024
13X Comercial	-			0,89	0,22	1,55	0,016

Os resultados das capacidades de adsorção estão coerentes com os encontrados na literatura, obtendo-se um valor ligeiramente superior de adsorção de CO<sub>2</sub>. *Deng et al* (2012) encontraram valores entre 0,20 e 0,72 mol kg<sup>-1</sup>. Os resultados encontrados na literatura estão melhor descritos na tabela 3.4.

#### 5.4.2. Curva de Dessorção de CO<sub>2</sub>

Os ensaios para fins de comparação do processo de dessorção entre as zeólitas comercial 13X e zeólita PB produzidas a partir de cinzas volantes de carvão, tiveram a regeneração realizado *in situ*, com purga de He, melhor descrita no item 4.5. Os resultados obtidos de dessorção após a adsorção com a mistura de padrão Individual (CO<sub>2</sub>/He) são apresentados na figura 5.13 e 5.14. É possível observar que todo o CO<sub>2</sub> adsorvido foi facilmente dessorvido apenas com o aumento da temperatura para 300 °C e a passagem de He pelo sistema (Figura 5.13). Entretanto, para ter um bom resultado e melhores custos, os ensaios de dessorção também foram feitos em temperatura controlada a 30 °C, nos ciclos 1 e 2 de adsorção em zeólita PB. As curvas obtidas mostram que praticamente todo o CO<sub>2</sub> adsorvido, foi facilmente dessorvido apenas com a passagem de He. Este resultado indica que a adsorção de CO<sub>2</sub> na zeólita ocorreu via fisissorção, visto que as forças que governaram a adsorção do CO<sub>2</sub> nas zeólitas foram fracas. Essa fisissorção ocorre, segundo Frantz (2015), devido à interação eletrostática entre o CO<sub>2</sub> e a

superfície (interna e externa) do adsorvente, que se deve ao momento quadrupolo das moléculas de  $\text{CO}_2$  e à variação no campo elétrico da superfície da zeólita. A reversibilidade do processo de adsorção nas zeólitas obtidas foi testada submetendo as zeólitas a ciclos de adsorção/dessorção.

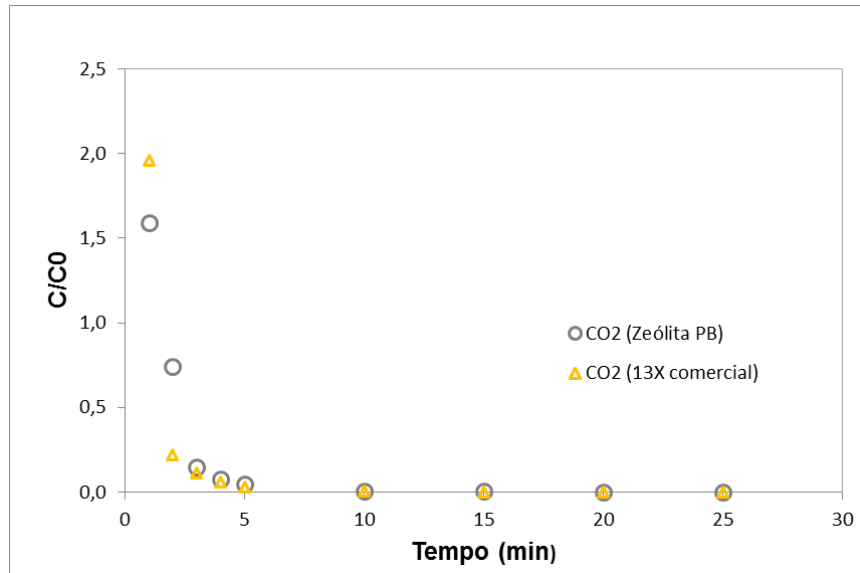


Figura 5.13. Curvas de desorção de  $\text{CO}_2$  a partir de purga com He e aquecimento até  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , em leito fixo de Zeólita 13X comercial e Zeólita PB. Processo realizado após o procedimento de adsorção utilizando mistura padrão de  $\text{CO}_2/\text{He}$ .

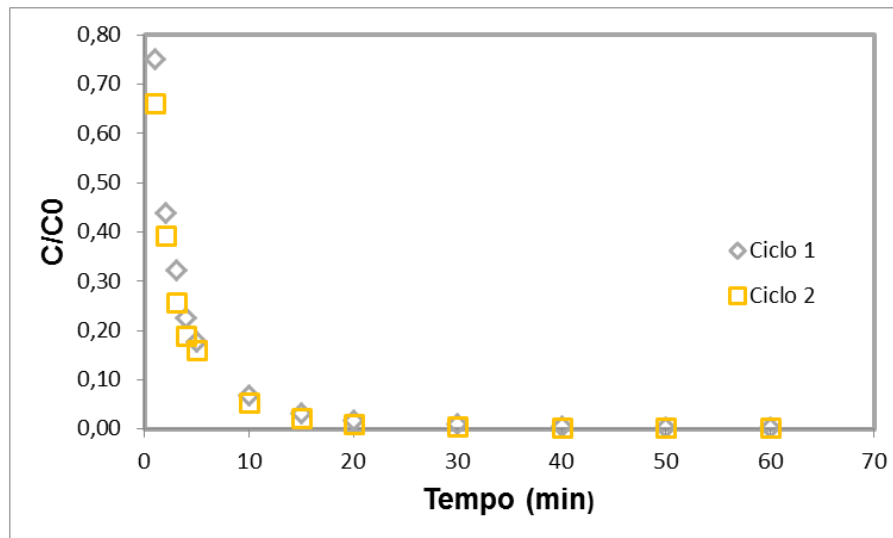


Figura 5.14. Curvas de desorção de  $\text{CO}_2$  a partir de purga com He e temperatura controlada em  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , em leito fixo de Zeólita PB nos dois primeiros ciclos. Processo realizado após o procedimento de adsorção utilizando mistura padrão de  $\text{CO}_2/\text{He}$ .

Os ensaios de dessorção também foram realizados posteriormente a adsorção com mistura padrão CO/CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>). A zeólita 13X comercial e zeólita PB sintetizada a partir de cinzas de carvão foram submetidas ao processo de dessorção com e sem aquecimento conforme figuras 5.15 e 5.16. Ambas as zeólitas dessorveram o CO<sub>2</sub> conforme o esperado no processo sem aquecimento, apenas com passagem de He (inerte), visto que o processo se deu por fisissorção assim como os anteriores. Porém a zeólita PB precisou de um tempo maior de regeneração, mostrando uma interação de força mais forte entre o CO<sub>2</sub> e a Zeólita. Isso pode acarretar em um custo maior devido ao gasto com o gás para Purga e a obtenção de um gás menos concentrado no final do processo. Entretanto, quando o processo é levado a aquecimento de 300 °C, o tempo de regeneração da zeólita PB é reduzido pela metade, enquanto a zeólita 13X comercial mantém o mesmo padrão de dessorção.

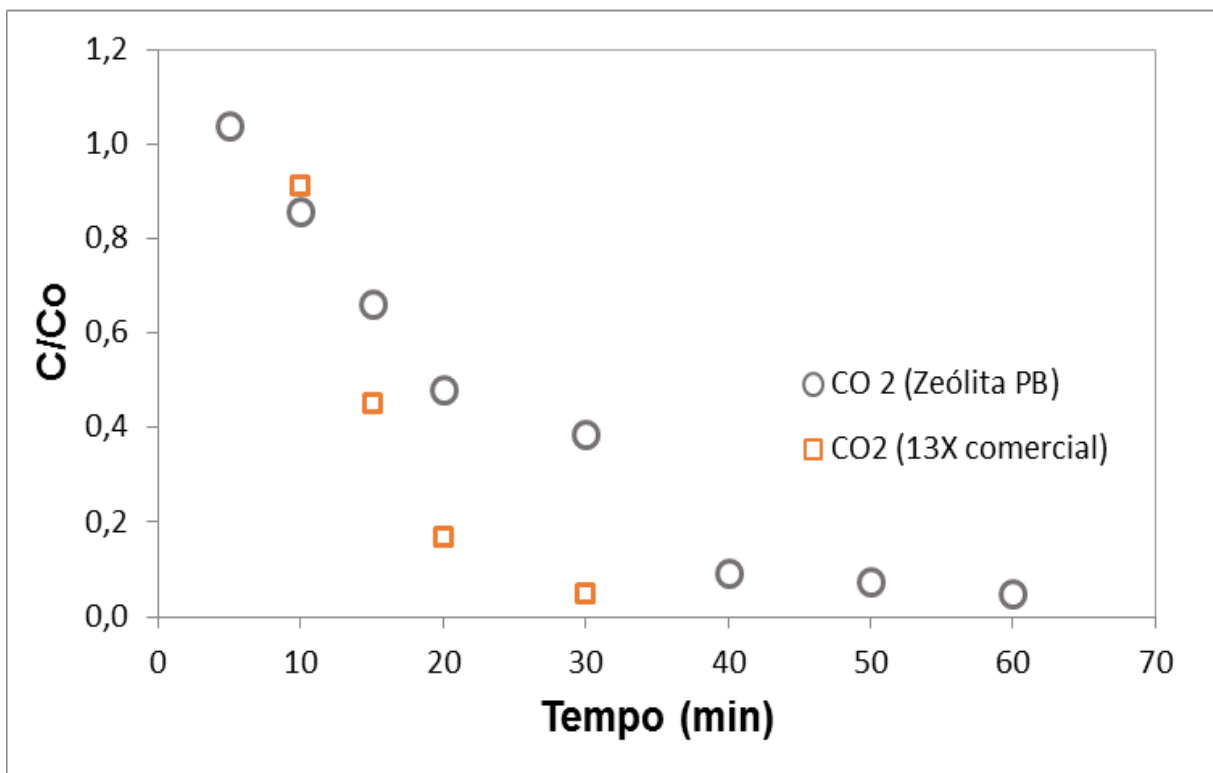


Figura 5.15. Curvas de dessorção de CO<sub>2</sub> a partir de purga com He e temperatura controlada em 30°C, em leito fixo de Zeólita 13X comercial e Zeólita PB. Processo realizado após procedimento de adsorção utilizando mistura padrão de CO/CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>)/He.

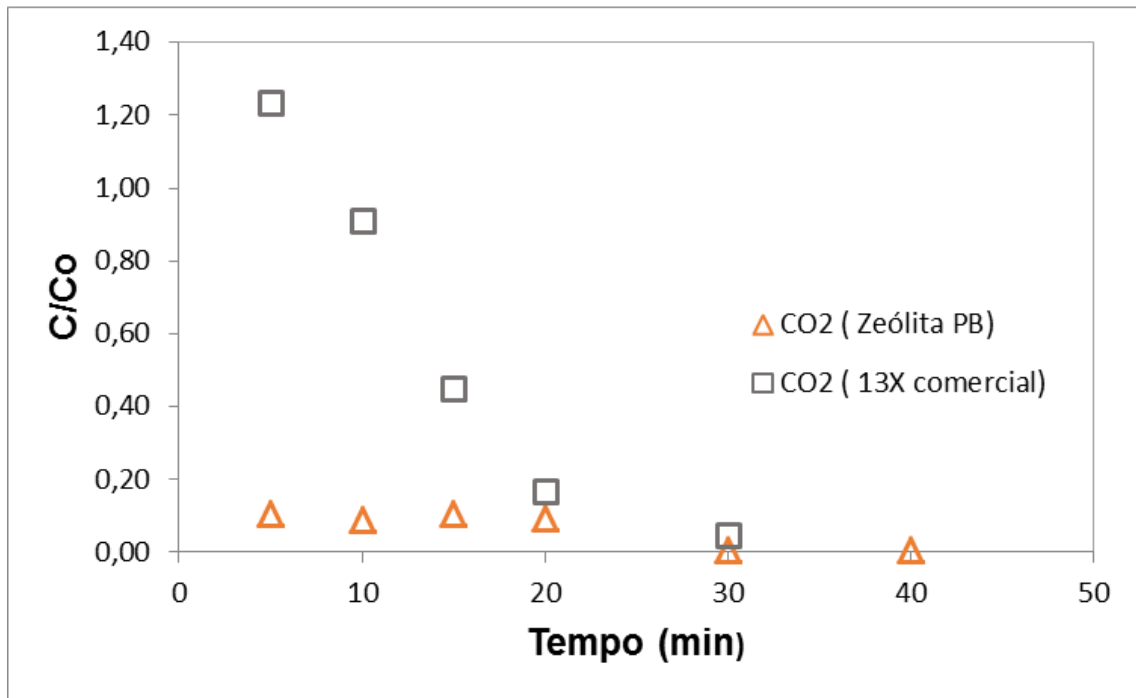


Figura 5.16. Curvas de dessorção de CO<sub>2</sub> a partir de purga com He e aquecimento a 300°C, em leito fixo de Zeólita 13X comercial e Zeólita PB. Processo realizado após procedimento de adsorção utilizando mistura padrão de CO/CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>)/He.

## 6. CONCLUSÕES

As cinzas leves oriundas da combustão do carvão do Complexo Termoelétrico de Jorge Lacerda C (CTJL, Unidade 7) demonstrou ter boas propriedades para síntese de zeólita objeto deste estudo, sendo possível convertê-las em zeólitas de alta capacidade adsorviva.

Os métodos e técnicas testados para quantificação de Si e Al demonstraram eficiência, sendo todos viáveis para aplicação proposta. Porém, notou-se que a técnica de FAAS para quantificação possui algumas características que a torna mais vantajosa sobre os métodos testados no UV-Vis, sendo essas, robustez, praticidade na operação do equipamento, menor tempo para preparo da amostra, menor manipulação evitando assim a introdução de contaminantes e geração de uma menor quantidade de efluentes.

A síntese de material adsorvente investigada neste estudo, tanto em menor (30 g de cinza) quanto maior (150 g de cinza) escala, mostrou-se eficiente para a produção de Zeólita FAU, porém obteve-se outra estrutura zeolítica em menor quantidade presente na amostra, zeólita A.

Os processos de sínteses apresentaram os resultados esperados e promissores. O processo B foi mais vantajoso quando comparado ao processo A, obtendo-se uma massa sete vezes maior de material zeolítico (38 g), sendo que o aumento de escala foi de 5 vezes. Também foi verificado para o processo B menor volume de efluente gerado por massa de zeólita formada e maior conversão de matéria-prima em zeólitas.

Não foram observadas alterações significativas na estrutura cristalina das zeólitas quando transformadas em pelotas, mantendo suas propriedades iniciais. As

pelotas demonstraram bom desempenho mecânico, não sofrendo alterações físicas após a adsorção/dessorção em ciclos. Porém observou-se não haver homogeneidade na forma das pelotas, necessitando o desenvolvimento de novos métodos para sua obtenção.

Os testes de adsorção nas pelotas zeolíticas sintetizadas apresentaram resultados bastante significativos. O material mostrou boa capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub>, dentro da faixa encontrada na literatura, porém menor quando comparado ao material comercial, isso se deve provavelmente a pequena contaminação de Zeólita A.

As curvas de ruptura se mostraram semelhantes para ambos adsorventes, mostrando afinidade das zeólitas com o CO<sub>2</sub> e boa seletividade do material quando exposto a uma mistura sintética (CO/CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>, balanço em N<sub>2</sub>).

Os adsorventes apresentaram facilidade na dessorção, indicando que o processo de adsorção ocorre provavelmente por fisissorção. Os resultados apresentaram a possibilidade de regeneração do material apenas com purga em He em temperatura de  $30 \pm 1$  °C, porém a regeneração neste caso não é total. Entretanto, quando a temperatura é elevada a 300 °C ocorre uma dessorção mais rápida, além de reduzir o volume de He na mistura com CO<sub>2</sub> obtido no final do processo, neste caso a regeneração é total.

Os resultados obtidos indicaram que a zeólita sintetizada (FAU + A) a partir de cinzas volantes de carvão por meio de síntese hidrotérmica de duas etapas, apresentou bons resultados para aplicação em adsorção de CO<sub>2</sub>, tanto individual quanto em presença de outros gases, com boa seletividade e capacidade de regeneração no processo de adsorção/dessorção.

## 7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Para os trabalhos futuros recomenda-se a otimização do processo de síntese de zeólita Faujasita, com o intuito de obter uma zeólita mais pura, e o aumento para escala piloto;

Investigar e aplicar outros métodos de pelletização, a fim de obter pelotas mais uniformes e com menor custo;

Realizar testes de adsorção/dessorção com mistura que simule as concentrações de um gás pós combustão de uma Usina Termoelétrica;

Complementar os testes de adsorção de CO<sub>2</sub> variando outros parâmetros como a pressão e temperatura;

Realizar caracterização através de DRX das pelotas após os testes de adsorção/dessorção em ciclos.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRUZZI, R. C.; Bonetti B.; Pires, M. J. R.; Dedavid, B. A.; Cardoso, A. M.; Luvizon, N. The Influence of Pelletization in Water Vapor and CO<sub>2</sub> Adsorption at Different Zeolites. **18 IZC- 18<sup>th</sup> International Zeolite Conference**. Rio de Janeiro. 2016.

ABRUZZI, R. C.; Da Costa, B. M.; Bonetti, B.; Pires, M. J. R.; Silva, R. Analysis of Alternative Materials for Collection and Storage of Greenhouse Gases. **XIV Brazil MRS Meeting**. Rio de Janeiro. 2015.

AMRHEIN, C.; Haghnia, G. H.; Kim, T. S; Mosher, P. A.; Gagajena, R. C.; Amanios, T.; De la torre, L. Synthesis and properties of zeolites from coal fly ash. **Environmental Science & Technology**. 30, p. 735– 742. 1996.

APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 190 Ed. Washington. 1995. 1530 p.

ASTM D859-10, Standard Test Method for Silica in Water, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010, [www.astm.org](http://www.astm.org). Acesso em: 02/2015.

ATLAS DE ENERGIA ELÉTRICA DO BRASIL – Carvão Mineral – ANEEL. 2008. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br> >. Acesso em: 13/06/2015

AUERBACH, S. M.; Carrado, K. A.; Dutta, P. K. **Handbook of Zeolite Science and Technology**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1170 p. 2003.

BRAGA, A. A. C.; Morgon, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, Vol. 30, p. 178-188, 2007.



BRASIL\_ Ministério de Minas e Energia. Balanço Energético Nacional 2014: Ano base 2013 / Empresa de Pesquisa Energética. – Rio de Janeiro : EPE, 2014.

BORGES, L. D.; **Preparação, Caracterização e Atividade Catalítica de Zeólitas Y desaluminizadas: Investigação das Interações Fluido-Sólido**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Química. UnB – Universidade de Brasília, Brasília, 2011.

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**. Porto Alegre. 2012. 107 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). PGETEMA, PUCRS, Brasil.

CAVENATI, S.; Grande, C.A.; Rodrigues, A.E. Adsorption Equilibrium of Methane Carbon Dioxide and Nitrogen on Zeolite 13X. **Journal of Chemical Engineering Data**, Vol. 49, p. 1095-1101, 2004.

DA COSTA, I. V. L.; **Análise do potencial técnico do sequestro geológico de CO<sub>2</sub> no setor petróleo no Brasil**. Rio de Janeiro. 2009. 96p. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético). COPPE, UFRJ, Brasil.

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

DANTAS, T. L. P. **Separação de dióxido de carbono por adsorção a partir de misturas sintéticas do tipo gás de exaustão**. Florianópolis. 2009. 172 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina. Brasil.

DENG, H.; Yi, H.; Tang, X; Yu, Q.; Ning, P.; Yang, L. Adsorption equilibrium for sulfur dioxide, nitric oxide, carbon dioxide, nitrogen on 13X and 5<sup>a</sup> zeolites. **Chemical Engineering Journal**. Vol. 188. 77-85. 2012.

FRANTZ, T. S. **Síntese e caracterização de zeólitas do tipo ZSM-5 para a adsorção de CO<sub>2</sub>**. Rio Grande. 2015. 80 p. Dissertação (Pós Graduação em Engenharia Química). FURG, Brasil.

FERRARINI, S. F.; Pires, M.; Inácio, T. D.; Aquino, T. F.; Melo, A. R.; Melo, C.R.; Estevam, S. T.; Marcello, R. R. Caracterização das cinzas leves da Usina Termelétrica Jorge Lacerda – SC visando sua aplicação na síntese de zeólitas de elevada pureza. **Congresso de Engenharia Ambiental do Sul do Brasil**. Porto Alegre, 2015.

FERRET, L. S. **Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso**. Porto Alegre. 2004. 139 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais) PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

GRANDE, C. A.; Blom, R. Cryogenic adsorption of methane and Carbon Dioxide on Zeolites 4<sup>a</sup> and 13X. **Energy & Fuels**, p. 6688-6693, 2014.

GEORGIEV, D.; Bogdanov, B.; Angelova, K.; Markovska, I.; Hristov, Y. **Synthetic zeolites - structure, clasification, current trends in zeolite synthesis review**. International Science Conference, Stara Zagora, Bulgaria, 2009.

GOMES, V. G.; Yee, K. W. K. Pressure swing adsorption for carbon dioxide sequestration from exhaust gases. **Separation and Purification Technology**, Vol. 28, p.161-171, 2002.

HARLICK, P. J. E.; Tezel, H. An experimental adsorbent screening study for CO<sub>2</sub> removal from N<sub>2</sub>. **Microporous and Mesoporous Materials**. Vol 76. P. 71-79, 2004.

HANDFORD, *et al.* Carbon capture and storage update. **Energy & Environmental Science**, Vol. 7, p. 130-189, 2014.

HARO, H. A. V., **Investigação Numérica do Processo de Separação de Dióxido de Carbono por Absorção com Amina para Aplicação em Projetos de**

**Armazenamento de Carbono (CCS).** Rio de Janeiro. 2009. 88p. Mestrado em Engenharia Mecânica, PUC- Rio, Brasil.

HART, A.; Gnanendran, N. Cryogenic CO<sub>2</sub> Capture in Natural Gas. **Energy Procedia**, Vol.1, p. 697-706, 2009.

HUI, K. S.; Chao, C. Y. H. Pure, single phase, high crystalline, chamfered-edge zeolite 4A synthesized from coal fly ash for use as a builder in detergents. **Journal of Hazardous Materials B137**, p. 401-409, 2006.

HUI, K. S.; Hui, k. N.; Lee, S.K., **A novel and Green Approach to produce Nanoporous Materials Zeolite A and MCM-41 from Coal Fly Ash and their Applications in Environmental Protection.** Engineering and Technology Vol:3, p. 162-172, 2009.

IPCC, 2014: **Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change** . Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

IZIDORO, J. C. **Síntese e Caracterização de Zeólita pura obtida a partir de cinzas volantes de carvão.** São Paulo. 2013. 148p. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais). Universidade de São Paulo, Brasil.

LESSA, M. O.; **Avaliação da capacidade de adsorção do CO<sub>2</sub> em Zeólita 13 X com Gases Sintéticos e originados da pirólise do Lodo de Esgoto.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Química. UFRN, Natal, 2012.

LIMA, Y. S.; Guimarães, P.R.B.; Carvalho, L. S.; Fagundes, R. C.; Silva, A. G.; Lisboa, D. O. Estudo da capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> em zeólita 13x para a separação de gases industriais. **4ºPDPETRO**, Campinas, SP. 2007.

LIU, L.; Du, T.; Li, G.; Yang, F.; Che, S. Using one waste to tackle another: preparation of a CO<sub>2</sub> capture material zeolite X from laterite residue and bauxite. **Journal of Hazardous Materials**, Vol. 278, p. 551-558, 2014.

LODGE Jr., J. P. **Methods o fair sampling and analysis**. 3rd Edition, Chelsea. 1991. 763p.

LUCAS, A. M. **Estudo comparativo de extratos voláteis de eucaliptos geneticamente modificados e não geneticamente modificados**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Brasil. Porto Alegre, 2011.

LUZ, D. A.; **Estudos de equilíbrio e dinâmica de adsorção em leito fixo para o Sistema Glicose/Frutose em resinas catiônicas: aplicação ao suco de caju clarificado**. Ceará. 2006. 133 p. Dissertação de Mestrado. UFC, Brasil.

KOHL, A. L.; NIELSEN, R.B., **Gas Purification**. 5th Edition, Houston, Texas, Gulf Publishing Company, 1997. 1395p.

KHUNPOLGRANG, J.; Yosantea, S.; Kongnoo, A.; Phalakornkule, C. Alternative PSA process cycle with combined vacuum regeneration and nitrogen purging for CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> separation. **Fuel**, Vol. 140, p. 171-177. 2015.

MA, L.; Yang, R. T.; Heats of Adsorption from Liquid Solutions and from Pure Vapor Phase: Adsorption of Thiophenic Compounds on NaY and 13X Zeolites. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Vol. 46, No. 14, 2007 P. 4874 -4882.

MAQSOOD, K.; Ali, A.; Shariff, A. B. M.; Ganguly, S. Synthesis of conventional and Hybrid Cryogenic Distillation Sequence for Purification of Natural Gas. **Journal of Applied Sciences**, p. 2722-2729, 2014.

MILLER, J. N.; Miller, J. C. **Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry**, 6 Ed, Pearson, England, 2010. p 39

MOFARAHI, M.; Khojasteh, Y.; Khaledi, H.; Farahnak, A. Design of CO<sub>2</sub> absorption plant for recovery of CO<sub>2</sub> from flue gases of gas turbine. **Energy**, p.1311-1319, 2008.

MULLER, J. M.; **Desenvolvimento de Zeólitas por desaluminização para desidratação de Álcoois**. Brasília. 2013. 107 p. Dissertação de Mestrado. UnB – Universidade de Brasília, Brasil.

NAKAJIMA, H. **Mass Transfer - Advances in Sustainable Energy and Environment Oriented Numerical Modeling**. 2013. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/mass-transfer-advances-in-sustainable-energy-and-environment-oriented-numerical-modeling>> Acesso em: 08/08/2016.

OLAJIRE, A. A. CO<sub>2</sub> capture and separation Technologies for end-of-pipe applications – a review. **Energy**, V. 35, p.2610 – 2628, 2010.

OLIVEIRA, T. G.; Machado, W. M.; Santos, S. C. G.; Souza, M. J. B., Pedrosa, A. M. G. Adsorção de CO<sub>2</sub> em peneiras moleculares micro e mesoporosas. **Química Nova**, Vol. 37, p. 610-617, 2014.

OKABE, K.; Mano, H.; Fujioka, Y. Separation and recovery of carbono dioxide by a membrane flash process. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, p. 485-491, 2008.

PAN, H; Yi, Y.; Lin, Q.; Xiang, G.; Zhang, Y.; Liu, F. Effect of Surface Chemistry and Textural properties of Activated Carbons for CH<sub>4</sub> Selective Adsorption through low – Concentration Coal Bed Methane. **Jornal of Chemical & Engineering**. p. 2120-2127. 2016.

PAPROCKI, A. **Síntese de Zeólitas a partir de cinzas de carvão visando sua utilização na descontaminação de drenagem ácida de mina**. Porto Alegre. 2009. 156p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Faculdade de Engenharia, Física e Química, PUCRS, Brasil.

PARK, y.; Lee, S.; Moon, J.; Choi, D.; Lee, C. Adsorption Equilibria of O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and Ar on Carbon Molecular Sieve and Zeolites 10X, 13X, and LiX. **Journal of Chemical and Engineering Data**, Vol. 51. p. 1001 -1008. 2006.

PIRES, J. C. M; Martins, F. G; Alvim-Ferraz, M. C. M.; Simões, M. Recent developments on carbon capture and storage: An overview. **Chemical Engineering Research and Design**, Vol. 89, p. 1446-1460, 2011.

QUEROL, X; Umanã, J. C; Plana, F; Alastuey, A; López-Soler, A; Medinaceli, A; Valero, A; Domingo, M. J; Garcia-Rojo, E. Synthesis of Na zeolites from fly ash in a pilot plant scale. Examples of potential environmental applications. **Fuel**, n. 80, p. 857– 865. 2001a.

QUEROL, X; Moreno, N; Umanã, J. C; Alastuey, A; Hernández, E; López-Soler, A; Plana, F. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. **International Journal of Coal Geology**, v. 50, p. 413-423, 2002.

RIOS, B. R.; Peixoto, H. R.; Torres, A. E. B., Azevedo, D. C. S.; Jr. Cavalcante, C. L. Adsorção Binária de CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> em Carbono Ativado. **6º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**. Santa Catarina, 2011.

ROHDE, G.M.; Zwonok, O.; Chies, F.; Silva, N. I. W. **Cinzas de Carvão Fóssil no Brasil – Aspectos Técnicos e Ambientais**. Porto Alegre: CIENTEC, 2006. 202p.

RONGSAYAMANONT, C; Sopajaree, K. Modification of Synthetic Zeolite Pellets from Lignite Fly Ash A: The Pelletization. **World of Coal Ash (WOCA)** Symposium, The American Coal Ash Association and The University of Kentucky Center for Applied Energy Research, Covington, Kentucky, USA. 2007.

RUTHVEN, D.,M. **Principles of adsorption and adsorption process**. 3rd Edition, United States. 1984. 453p.

SILVA, J. A. C.; Cunha, A. F.; Schumann, K.; Rodrigues, A. E. Binary adsorption of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> in binderless beads of 13X Zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, Vol. 187, p. 100-107, 2014.

SIRIWARDANE, R.V.; Shen, M-S; Fisher, E.P. Adsorption of CO<sub>2</sub> on Molecular Sieves and Activated Carbon. **Energy Fuels**, Vol. 15, p. 279-284, 2001.

TANAKA, H; Fujii, A. Effect of stirring on the dissolution of coal fly ash and synthesis of pure-form Na-A and – X zeolites by two-step process. **Advanced Powder Technology**, V. 20, p. 473-479,2009.

TEIXEIRA, E. C.; Pires, M. J. R. Meio Ambiente e Carvão- Impactos da exploração e utilização. Porto Alegre: FINEP/CAPES/PADCT/GTM/PUCRS/UFSC/FEPAM, 2002. 497p.

ZHANG, J.; Burke, N.; Zhang, S.; Liu, K.; Pervukhina, M. Thermodynamic analysis of molecular simulations of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorption in FAU zeolites. **Chemical Engineering Science**, Vol. 113, p. 54-61, 2014.

ZHENG, H.; Han, L.; Ma, H.; Zheng, Y.; Zhang, H.; Liu, D.; Liang, S. Adsorption characteristics of ammonium ion by zeolite 13X. **Journal of Hazardous Materials**. Vol. 158, p 577-584, 2008.

ZHAO, Z.; Cui, X.; Ma. J.; Li, R. Adsorption of carbon dioxide on alkali-modified zeolite 13X adsorbents. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, Vol I, p. 355-359, 2007.

WEITKAMP, J.. Zeolites and Catalysis. **Solid State Ionics**. Germany. Vol. 131, p. 175-188, 2000.

YANG, R. T.; **Adsorbents Fundamentals and Applications**. United States of America . 2003. 425 p.

YONG, Z.; Mata, V.; Rodrigues, A.E. Adsorption of carbon dioxide at high temperature – a review. **Separation and Purification Technology**, 26, p. 195-205, 2002.

YU, I.; Gong, J.; Zeng, C.; Zhang, L. Synthesis of binderless zeolite X microspheres and their CO<sub>2</sub> adsorption properties. **Separation and Purification Technology**. Vol 118. p. 188-195. 2013.



## APENDICES

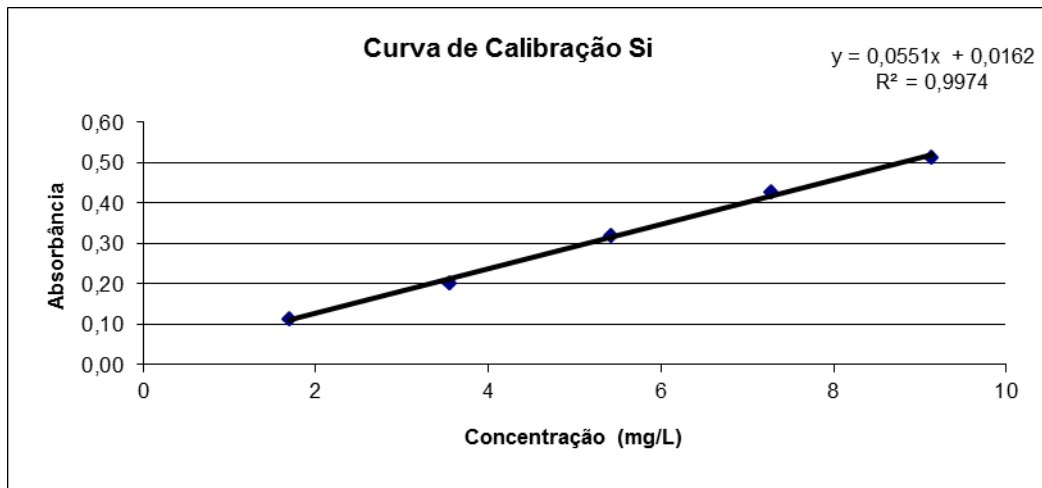


Figura A-1: Curva de calibração de Si, método Standard Test Method for Silica in Water D 859, 1994 (ASTM)

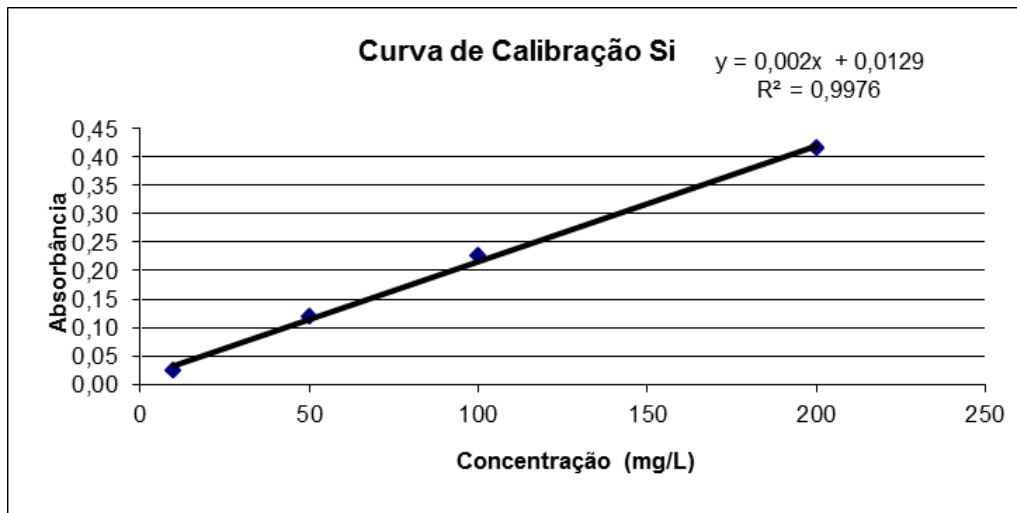


Figura A-2: Curva de Calibração de Si método FAAS

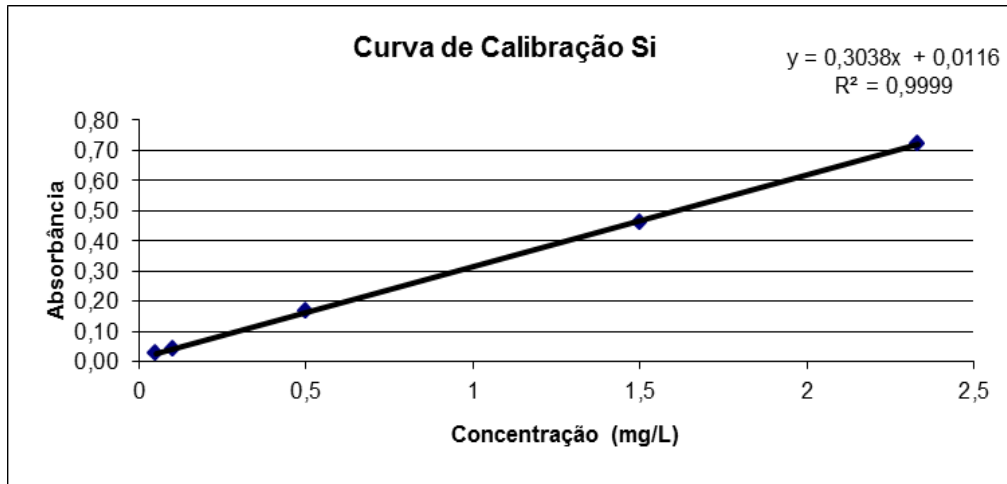


Figura A-3: Curva de Calibração de Si método Molybdosilicate Method Standard Methods, 1995 (APHA).

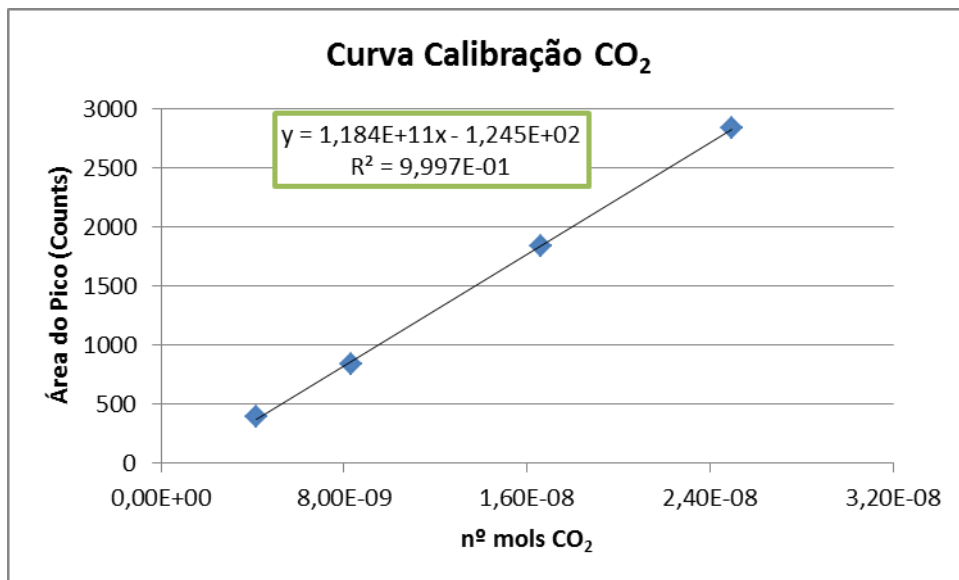


Figura A-4: Curva de calibração para testes de armazenamento em frascos DQO de CO<sub>2</sub>

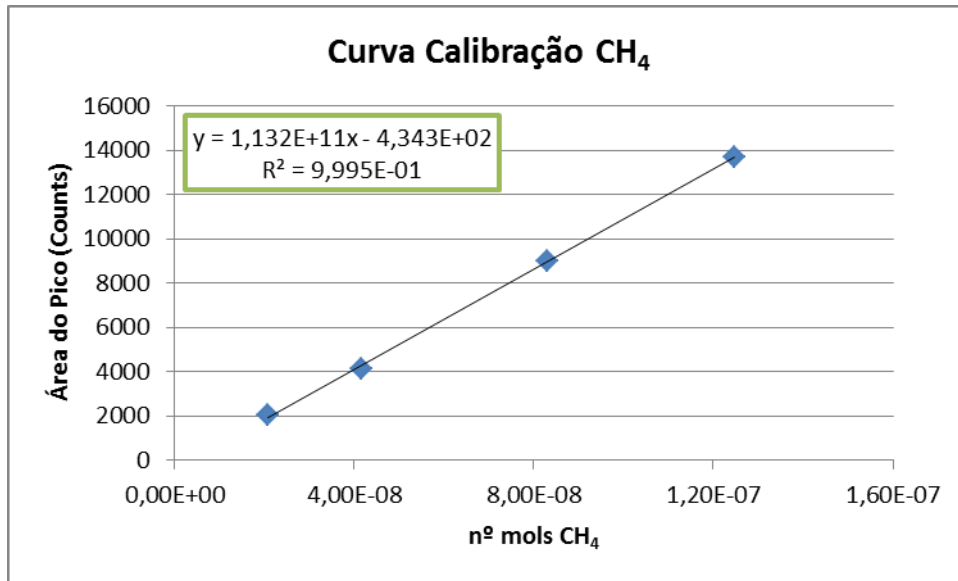
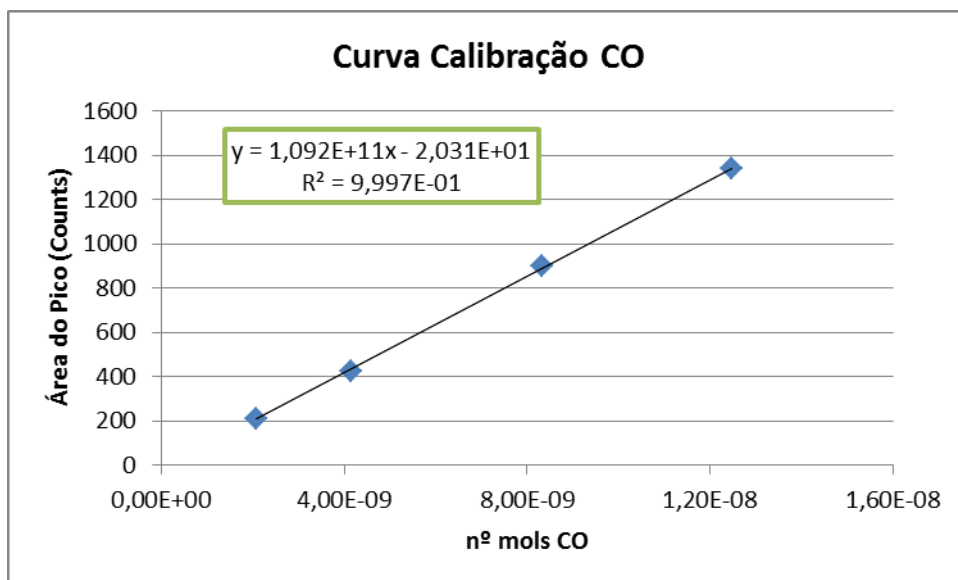
Figura A-5: curva de Calibração para testes de armazenamento em frascos DQO de CH<sub>4</sub>

Figura A-6: Curva de calibração para testes de armazenamento em frascos DQO de CO