AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL ZEOLÍTICO DE ALTA PUREZA A PARTIR DE CINZAS
DE CARVÃO PARA APLICAÇÃO NA CAPTURA DE DIOXIDO DE CARBONO**

DAVI HOMEM DE MELLO CASTANHO

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientadora:

Profa. Dra. Denise Alves Fungaro

São Paulo

2019

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação.**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**Desenvolvimento de material zeolítico de alta pureza a partir de cinzas de carvão
para aplicação na captura de dióxido de carbono**

DAVI HOMEM DE MELLO CASTANHO

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientador:
Profa. Dra. Denise Alves Fungaro

Versão Original

São Paulo
2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

HOMEM DE MELLO CASTANHO, D. ***Desenvolvimento de material zeolítico de alta pureza a partir de cinzas de carvão para aplicação na captura de dióxido de carbono.*** 2019. 96 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Homem de Mello Castanho, Davi
Desenvolvimento de material zeolítico de alta pureza a
partir de cinzas de carvão para aplicação na captura de
dióxido de carbono / Davi Homem de Mello Castanho; orientadora
Denise Alves Fungaro. -- São Paulo, 2019.
96 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2019.

1. Zeólita. 2. Adsorvente. 3. Síntese em duas etapas. 4.
Dióxido de Carbono. I. Alves Fungaro, Denise, orient. II.
Título.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todas as pessoas que conheci ao longo desta jornada, as pessoas que acreditaram em mim, as que me motivaram, as que me ensinaram e as que me ajudaram e contribuíram para minha formação como ser humano, a seguir:

Aos meus pais, Carlos e Sonia, por me acompanhar, orientar, fortalecer, ensinar, formar, e pela liberdade que sempre me deram, por todos os bons momentos que tivemos.

À minha linda, cativante, forte e dedicada amada Josiane pelo carinho, respeito, comprometimento, compreensão, incentivo e amor.

Aos meus amigos pelos momentos felizes e de superação juntos.

AGRADECIMENTOS

À Dra. Denise Alves Fungaro por toda orientação ao longo deste mestrado.

À banca examinadora.

Ao CQMA - Centro de Química e Meio Ambiente, ao CCTM - Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais, ao CLA - Laboratório Multiusuário do Centro de Lasers e Aplicações e ao CPG - Centro de Pós-graduação do IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela infraestrutura oferecida e pessoal qualificado.

À Profa. Dra. Maria de Fátima Andrade do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas-IAG-USP – pela disponibilização de cilindro de gás carbônico padrão e do equipamento Picarro.

Ao Prof. Dr. Thiago Nogueira pelo auxílio e acompanhamento dos ensaios no IAG-USP.

Ao Lucas Caetano Grosche, ao Carlos Rossati e à Juliana de C. Izidoro pelo auxílio na montagem do sistema para análise de gás.

À Copel por fornecer a matéria prima para o presente estudo.

Ao grupo de trabalho pelo apoio e incentivo.

RESUMO

CASTANHO, D. H. M. **Desenvolvimento de material zeolítico de alta pureza a partir de cinzas de carvão para aplicação na captura de dióxido de carbono.** 2019. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN - CNEN/SP, São Paulo

Atualmente o mundo vem passando por algumas mudanças climáticas, sendo que um dos fatores que contribuem para essas mudanças é o aumento da emissão de gases de efeito estufa, principalmente o CO₂. Uma das fontes de CO₂ é a queima de combustíveis fósseis. A combustão do carvão para produção de energia, além de emitir gases de efeito estufa, gera uma grande quantidade de cinzas. A utilização das cinzas de carvão para síntese de zeólitas de alta pureza e utilização dessas zeólitas para a adsorção do CO₂ pode ser uma estratégia interessante para mitigar a problemática da gestão de resíduos e da emissão de gases. O objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar zeólitas tipo Na-A de elevada pureza a partir de cinzas de carvão e avaliar sua aplicação como material adsorvente de CO₂. As amostras de três tipos de cinzas de carvão (cinzas manga, cinzas ciclone e cinzas pesadas) foram coletadas na usina termelétrica de Figueira-PR. O tempo total do processo de síntese pelo método de duas etapas foi otimizado. As seguintes características dos produtos de síntese foram determinadas: composição mineralógica, composição química, morfologia, grupos funcionais e capacidade de troca iônica. Os produtos de síntese apresentaram relação SiO₂/Al₂O₃ de 1,2 e uma relação de aproximadamente 80% de zeólita do tipo Na-A. As zeólitas foram usadas como material adsorvente de gás carbônico apresentando capacidade de adsorção entre 492 a 655 mg/g. A maior capacidade de adsorção foi obtida com a zeólita sintetizada a partir das cinzas pesadas. As zeólitas saturadas mostraram-se estáveis em temperatura ambiente e a dessorção do CO₂ ocorreu entre 140-150 °C.

Palavras-chave: zeólita; adsorvente; síntese em duas etapas; dióxido de carbono.

ABSTRACT

CASTANHO, D. H. M. **Development of zeolite material of high purity from coal ash for application in the capture of carbon dioxide.** 2019. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN – CNEN/SP, São Paulo

Currently the world is undergoing some climate change, one of the factors that contribute to these changes is the increase in greenhouse gas emissions, especially CO₂. One of the sources of CO₂ is the burning of fossil fuels. The combustion of mineral coal for energy production, in addition to emitting greenhouse gases, generates a large amount of ash. The use of coal ash for the synthesis of zeolites and the use of these zeolites for the adsorption of CO₂ can be an interesting strategy to mitigate the problems of waste management and the emission of gases. The objective of this work was to synthesize and characterize high purity Na-A zeolite from coal ash and evaluate its application as a CO₂ adsorbing material. Samples of three types of coal ash (fly ash, cyclone ashes and heavy ash) were collected at the Figueira-PR thermoelectric plant. The total time of the synthesis process by the two-step method was optimized. The following characteristics of the synthesis products were determined: mineralogical composition, chemical composition, morphology, functional groups and ion exchange capacity. The products synthesized presented a SiO₂ / Al₂O₃ ratio of 1,2 and approximately 80% Na-A zeolite content. Zeolites were used as adsorbent material of CO₂ having adsorption capacity between 492 and 655 mg / g. The higher adsorption capacity was obtained with the zeolite synthesized from the heavy ashes. The saturated zeolites were stable at room temperature and CO₂ desorption occurred between 140-150 °C.

Key words: zeolite; adsorbent; two step synthesis; carbon dioxide.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVOS.....	3
	2.1 Objetivo geral.....	3
	2.2 Objetivos Especificos.....	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
	3.1 Mudanças climáticas.....	4
	3.2 Efeito estufa.....	6
	3.3 Gases de efeito estufa.....	7
	3.4 Medidas para tentar controlar o impacto da emissão de CO ₂ sobre as mudanças climáticas.....	10
	3.5 Emissões de CO ₂ no Brasil.....	12
	3.6 Principais fontes de emissão de CO ₂ no Brasil.....	13
	3.7 Tecnologias para redução do impacto do CO ₂	14
	3.7.1 Absorção.....	15
	3.7.2 Captura e armazenamento de dióxido de carbono (CCS, sigla em inglês) por processo de compressão e transporte de CO ₂	16
	3.7.3 Criogenia.....	17
	3.7.4 Membranas.....	17
	3.7.5 Adsorção.....	17
	3.7.6 Tecnologias de baixo carbono no Brasil.....	18
	3.7.7 Desenvolvimento de materiais sorventes de CO ₂	19
	3.8 Técnicas de captura e sequestro de Carbono (CSC).....	19
	3.9 Técnicas de captura e sequestro de carbono por processo de adsorção em sólidos porosos.....	20
	3.10 Processo de Adsorção de CO ₂ usando zeólita.....	22
	3.10.1 Zeólitas.....	22
	3.10.2 Mecanismo de adsorção do CO ₂ na zeólita.....	26

3.10.3	Cinzas de carvão mineral.....	28
3.11	Síntese de zeólitas de elevada pureza a partir das cinzas de carvão.....	33
3.12	Zeólitas impregnadas com cálcio para adsorção de CO ₂	38
3.13	Emissões atmosféricas pela termelétrica de Figueira-PR.....	38
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
4.1	Coleta das amostras de cinzas de carvão mineral.....	40
4.2	Síntese das zeólitas de cinzas de carvão.....	40
4.2.1	Testes preliminares.....	40
4.2.2	Estudo da redução do tempo no processo de síntese de zeólitas Na-A de elevada pureza.....	41
4.3	Modificação das zeólitas Na-A com íons Ca ²⁺	43
4.4	Testes de aplicação da zeólita de elevada pureza do tipo Na-A e da zeólita impregnada com íons Ca ²⁺ para adsorção de CO ₂	43
4.4.1	Testes preliminares para desenvolvimento do sistema para análise da adsorção de CO ₂ em material zeolítico.....	44
4.4.2	Metodologia para análise da adsorção de CO ₂ em zeólita.....	45
4.5	Metodologia para análise da dessorção de CO ₂ em zeólita.....	47
4.6	Caracterização das cinzas de carvão e dos produtos.....	49
4.6.1	Morfologia.....	49
4.6.2	Caracterização da composição química.....	50
4.6.3	Composição mineralógica.....	50
4.6.4	Determinação da Capacidade de Troca catiônica.....	50
4.6.5	Determinação dos grupos funcionais.....	51
4.6.6	Análise termogravimétrica.....	52
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
5.1	Caracterização das cinzas de carvão.....	53
5.2	Estudo da redução do tempo de síntese de zeólita Na-A de elevada pureza obtida a partir de cinzas volantes de carvão.....	54
5.2.1	Caracterização mineralógica.....	55
5.2.2	Caracterização morfológica.....	56
5.2.3	Capacidade de Troca Catiônica.....	57

5.3	Caracterização físico-química das zeólitas Na-A de elevada pureza sintetizadas a partir das CM, CC e CP.....	58
5.3.1	Composição química.....	58
5.3.2	Composição mineralógica.....	60
5.3.3	Composição morfológica.....	62
5.3.4	Determinação dos grupos funcionais.....	63
5.4	Caracterização físico-química das zeólitas Ca-A sintetizadas a partir de CM, CC e CP.....	65
5.4.1	Composição química.....	65
5.4.2	Composição mineralógica.....	67
5.4.3	Composição morfológica.....	69
5.4.4	Determinação dos grupos funcionais.....	70
5.5	Ensaio de remoção de CO₂.....	72
5.5.1	Ensaio de remoção de CO ₂ usando zeólitas A pura sintetizadas a partir de CM, CC e CP.....	72
5.5.2	Ensaio de remoção de CO ₂ usando zeólitas modificadas com cálcio ZMCM, ZMCC, ZMCP.....	74
5.6	Análise térmica das zeólitas A em atmosfera de CO₂.....	78
5.7	Ciclos de adsorção e dessorção do CO₂.....	80
6	CONCLUSÕES.....	83
7	PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS.....	85
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	86

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1 – Histórico da anomalia térmica média da temperatura superficial combinada dos oceanos e continentes de 1850 – 2012.....	4
FIGURA 2 – Média observada de mudança de temperatura superficial na terra durante o período de 1901- 2012 em relação aos níveis pré-industriais.....	5
FIGURA 3 – Desenho esquemático de como ocorre o efeito estufa.....	7
FIGURA 4 - Emissão de gases de efeito estufa por setor econômico em 2010, em giga tonelada de CO ₂ equivalente (Gt CO ₂ -eq).....	8
FIGURA 5 – Concentrações médias dos gases de efeito estufa.....	9
FIGURA 6 – Emissões de CO ₂ por país.....	10
FIGURA 7 – Emissões de CO ₂ (t) no Brasil no período de 1996 – 2017.....	12
FIGURA 8 - Esquema de como ocorre a retirada do CO ₂ na usina de captura.....	16
FIGURA 9 – Representação da estrutura de alguns tipos de zeólitas comerciais com suas respectivas dimensões.....	23
FIGURA 10 – Representação da célula unitária da zeólita 4A.....	26
FIGURA 11 – Mecanismo de adsorção do CO ₂ em material zeolítico.....	26
FIGURA 12 – Filtros manga e ciclone (a) e fundo de caldeira (b).....	29
FIGURA 13 - Fotografia do estado atual do Aterro 2 que serve à Usina Termelétrica de Figueira.....	30
FIGURA 14 – Fluxograma do sistema integrado da usina termelétrica com tratamento das cinzas e utilização da zeólita.....	32
FIGURA 15 – Fluxograma de síntese de zeólita pelo método de duas etapas usando fusão.....	37
FIGURA 16 - Fluxograma da síntese de zeólita Na-A de alta pureza a partir das cinzas manga para o estudo de redução de tempo de síntese.....	42
FIGURA 17 - Esquema da coluna montada utilizada na análise de adsorção de gás.....	45

FIGURA 18 - Esquema do sistema utilizado para análise de adsorção de gás, com destaque para a válvula em T que está em vermelho.....	46
FIGURA 19 – Ilustração da área que representa o CO ₂ adsorvido na curva de ruptura....	47
FIGURA 20 – Esquema de ciclos de adsorção e dessorção com destaque nas áreas de interesse.....	48
FIGURA 21 - Difratomogramas de Raios X para os materiais zeolíticos sintetizados a partir das cinzas manga utilizando –se os tempos de tratamento hidrotérmico de 7, 5, 3 e 2h.....	55
FIGURA 22 - Micrografias da zeólitas do tipo Na-A sintetizadas em diferentes tempos de tratamento hidrotérmico 2h (a) 3h (b) 5h (c) e 7h (d).....	56
FIGURA 23 - Difrátograma da zeólita de elevada pureza do tipo Na-A sintetizada pelo processo com o tempo reduzido a partir de cinzas manga (ZCM).....	60
FIGURA 24 - Difrátograma da zeólita de elevada pureza do tipo Na-A sintetizada pelo processo com o tempo reduzido a partir de cinzas ciclone (ZCC).....	61
FIGURA 25 - Difrátograma da zeólita de elevada pureza do tipo Na-A sintetizada pelo processo com o tempo reduzido a partir de cinzas pesadas (ZCP).....	61
FIGURA 26 - Micrografias das zeólitas de elevada pureza do tipo Na-A sintetizadas a partir das cinzas manga (a) ciclone (b), das cinzas pesadas (c).....	62
FIGURA 27 - Espectro de Infravermelho da zeólita de elevada pureza do tipo Na-A sintetizada a partir da cinza manga (ZCM).....	64
FIGURA 28 - Espectro de Infravermelho da zeólita de elevada pureza do tipo Na-A sintetizada a partir das cinzas do tipo ciclone (ZCC).....	64
FIGURA 29 - Espectro de Infravermelho da zeólita de elevada pureza do tipo Na-A sintetizada a partir das cinzas pesadas (ZCP).....	65
FIGURA 30 - Difrátograma da zeólita de cinzas manga modificada com cálcio (ZMCM).....	67
FIGURA 31 - Difrátograma da zeólita de cinzas ciclone modificada com cálcio (ZMCC).....	68
FIGURA 32 - Difrátograma da zeólita de cinzas pesadas modificada com cálcio (ZMCP).....	68
FIGURA 33 - Micrografias das zeólitas de cinzas modificada com cálcio sintetizadas a partir das cinzas mangas (a), cinzas ciclone (b) e das cinzas pesadas (c).....	69
FIGURA 34 - Espectro de Infravermelho da zeólita de cinzas manga modificada com cálcio (ZMCC).....	71

FIGURA 35 - Espectro de Infravermelho da zeólita de cinzas ciclone modificada com cálcio (ZMCC).....	71
FIGURA 36 - Espectro de Infravermelho da zeólita de cinzas pesadas modificada com cálcio (ZMCP).....	72
FIGURA 37 - Curva de ruptura de adsorção de CO ₂ sobre a zeólita 4A comercial, ZCM, ZCC e ZCP.....	73
FIGURA 38 – Curva de ruptura de adsorção de CO ₂ sobre a ZMCM, ZMCC e ZMCP.....	75
FIGURA 39 - Gráfico da perda de massa em função da temperatura da amostra ZCM...	78
FIGURA 40 - Gráfico da perda de massa em função da temperatura da amostra ZCC....	78
FIGURA 41 - Gráfico da perda de massa em função da temperatura da amostra ZCP....	79
FIGURA 42 – Curvas de adsorção e dessorção de CO ₂ sobre a amostra de ZCP	80

1 INTRODUÇÃO

Os gases de efeito estufa são compostos gasosos capazes de absorver radiação na frequência do infravermelho, acumulando calor na atmosfera. O aumento das concentrações desses gases de efeito estufa (GEE), devido as atividades humanas, intensifica o efeito estufa contribuindo para o aquecimento global.

Os gases de efeito estufa mais relevantes são: o dióxido de carbono (CO_2), o metano (CH_4) e o óxido nitroso (N_2O). Estes gases são emitidos em processos de combustão, que podem ocorrer em motores e caldeiras, sendo que o CO_2 é o gás de efeito estufa mais relevante, e tem sua origem principalmente da queima de combustíveis fósseis, como o gás natural, petróleo e o carvão mineral, outras fontes importantes da emissão de CO_2 são o desmatamento e as atividades industriais, como produção de cimento.

O metano é gerado através de processos biológicos, como no tratamento de efluentes líquidos e em aterros sanitários, atividades agropecuárias, principalmente produção de ruminantes (gado e cavalos), queima de biomassa e refino de petróleo. Já o óxido nitroso pode ser emitido em processo agrícolas, como por exemplo uso de fertilizantes, ou em processos químicos, como por exemplo na produção de ácido adípico (ácido utilizado para produção de nylon) ou de alumínio.

Em 2016 foi levantada a atenção para essa problemática da emissão de CO_2 através do acordo de Paris, o qual foi aprovado por 195 países em 2017. O acordo de Paris teve a intenção de reduzir as emissões de GEE, no contexto de desenvolvimento sustentável. Foram criadas as Contribuições Nacionalmente Determinadas (NDC) em que os países se comprometeram no sentido de manter o aumento da temperatura média global em bem menos de 2°C acima dos níveis pré-industriais e de envidar esforços para limitar o aumento da temperatura a $1,5^\circ\text{C}$ acima dos níveis pré-industriais. Para atingir essas metas, seria necessária uma redução na emissão dos gases de efeito estufa, que no caso do Brasil essa meta corresponde em uma redução de 37% abaixo dos níveis de 2005, a ser atingido em 2025, com uma contribuição indicativa subsequente de reduzir as emissões de gases de efeito estufa de mais 6% no período de 2025 até 2030 (MCTIC, 2018).

O carvão é uma das fontes de energia utilizadas de modo estratégico por alguns países, sendo responsável por cerca de 40% da produção energética do mundo, segundo a Agência Internacional de Energia (IEA, sigla em inglês). Para a produção de energia o carvão mineral é queimado gerando vários tipos de resíduos conhecidos como produtos da combustão do carvão ou PCCs, entre eles encontram-se as cinzas volantes ou leves e as cinzas pesadas ou de fundo (SILVA. *et. al.* 2011). No Brasil, segundo a ROHDE e MACHADO (2016) produzem-se cerca de 8 milhões de toneladas/ano de cinzas provenientes da queima do carvão.

As cinzas geradas representam um dos resíduos sólidos de volume significativo no Brasil. A maior parte das cinzas reaproveitadas (~34% das cinzas volantes) é utilizada na mistura com cimento para produção do cimento *Portland* pozolânico, e quando não são utilizadas, são usualmente dispostas em aterros, minas abandonadas ou transportadas para bacias de sedimentação por bombeamento hidráulico. A disposição das cinzas em aterros oferece perigos potenciais aos mananciais hídricos, pois contaminam as águas superficiais, as águas subterrâneas e o solo, pela lixiviação das substâncias tóxicas presentes em suas partículas (FUNGARO e BRUNO, 2009).

Dentre as inúmeras utilizações que a cinza pode ter, para mitigar este impacto ambiental, a conversão em zeólita de elevada pureza após síntese em duas etapas é considerada uma estratégia avançada, pois esse material é um produto de valor agregado.

As zeólitas são largamente utilizadas a nível mundial numa vasta gama de aplicações industriais, tais como: sorventes para remoção de íons e moléculas em soluções e misturas gasosas, desidratantes, suporte de catalisadores, fibras geotêxteis, e agente suavizante de adubo e de detergentes, entre outras.

Assim as zeólitas de elevada pureza sintetizadas a partir das cinzas de carvão provenientes de usinas a carvão, e aplicadas como adsorventes de CO₂ para minimizar as emissões das mesmas, é uma alternativa interessante para reduzir os impactos ambientais deste tipo de atividade industrial.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral.

O objetivo do presente trabalho foi sintetizar e caracterizar a zeólita do tipo Na-A de alta pureza a partir de três tipos diferentes de cinzas de carvão geradas na usina termelétrica de Figueira-PR e avaliar a aplicação como adsorvente de dióxido de carbono.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar zeólitas de elevada pureza de diferentes tipos de cinzas de carvão;
- Caracterizar físico-quimicamente as diferentes zeólitas sintetizadas;
- Avaliar a capacidade adsortiva de CO₂;
- Avaliar a estabilidade do material após a adsorção de CO₂.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Mudanças Climáticas

O Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC, sigla em inglês), fundado em 1988, pela organização meteorológica mundial (WMO, sigla em inglês) e pelo Programa de desenvolvimento das nações unidas (UNEP, sigla em inglês) apresentou um monitoramento sobre o impacto que os gases de efeito estufa apresentaram no clima.

Em 2014, o IPCC em sua publicação mais recente, o AR5, mostra alguns históricos de aquecimento global, conforme é ilustrado nas FIGURAS 1 e 2.

FIGURA 1 – Histórico da anomalia térmica média da temperatura superficial combinada dos oceanos e continentes de 1850 – 2012

Fonte: adaptado do IPCC, 2014

FIGURA 2 – Média observada de mudança de temperatura superficial na terra durante o período de 1901- 2012 em relação aos níveis pré-industriais

Fonte: adaptado do IPCC, 2014

Conforme pode ser observado nas FIGURAS 1 e 2, o aquecimento médio presente nos períodos indicados demonstra um aumento anormal na temperatura em algumas regiões do mundo, e que a intensificação dessa anomalia (impacto causado pela ação humana) se dá nos últimos anos dos períodos em questão.

Este aquecimento global causou algumas mudanças climáticas em algumas regiões do mundo, sendo que em 2018 foram registrados alguns desses fatos no relatório Estado do Clima Global, da Organização Meteorológica Mundial, entre elas:

O gelo no oceano Ártico teve sua segunda menor extensão máxima e sua quarta menor extensão mínima. O teor de calor nos oceanos foi, de janeiro a setembro de 2018, o maior ou o segundo maior da história, e o número de ciclones tropicais (furacões e tufões) foi maior do que a média.

Ondas de calor também marcaram o ano de 2018, em especial no hemisfério Norte. A Organização Meteorológica Mundial relata a onda de calor que atingiu a Escandinávia no primeiro semestre, causando incêndios florestais raros acima do Círculo

Polar Ártico. A gélida Helsinque, na Finlândia, cuja média de temperatura no mês mais quente do ano é 17°C, viu 25 dias seguidos de calor acima de 25°C. O Japão e a Coreia do Sul bateram recordes nacionais de calor (41,1°C e 41°C, respectivamente), e uma cidade de Omã registrou a maior temperatura noturna já medida na Terra – 42,6°C. Em novembro, incêndios florestais arrasam partes da Califórnia, nos EUA. Também houve frio intenso na Europa em fevereiro e março (OC, 2018).

No começo de outubro de 2018, o IPCC, publicou um relatório especial mostrando que a humanidade terá 12 anos para cortar 45% das suas emissões se quiser evitar um aquecimento global potencialmente catastrófico acima de 1,5°C (IPCC, 2018).

Em 26 de novembro de 2018, a ONU Meio Ambiente lançou outro relatório indicando que mesmo para a meta menos ambiciosa de estabilizar o aquecimento em menos de 2°C em relação aos níveis pré-industriais será preciso triplicar os esforços (ONU, 2018).

Este aquecimento global está ligado a vários fatores, entre eles estão a ação do efeito estufa, o desmatamento, o desenvolvimento industrial, entre outros. Para este trabalho foi dado enfoque ao efeito estufa, onde se encontra a problemática da emissão de CO₂.

3.2. Efeito estufa

O efeito estufa é um fenômeno natural que ocorre devido à concentração de gases na atmosfera, os quais formam uma camada que permite a passagem dos raios solares e a absorção do calor.

Este processo em condições naturais é responsável pela manutenção da temperatura no planeta Terra, garantindo o calor necessário para se manter a vida.

Quando os raios solares atingem a superfície terrestre, devido à camada de gases atmosféricos, em torno de 50% deles ficam retidos na atmosfera. A outra parte, atinge a superfície terrestre, aquecendo-a e irradiando calor, parte deste calor é retido pelos gases de efeito estufa presentes na atmosfera. De acordo com a FIGURA 3 um esquema de como se dá esse processo pode ser observado.

FIGURA 3 – Desenho esquemático de como ocorre o efeito estufa

Fonte: MAGALHÃES, 2018

Nas últimas décadas a emissão de gases de efeito estufa, em virtude de atividades humanas, aumentou consideravelmente. Este aumento vem sendo monitorado pelo IPCC.

Com esse aumento dos gases de efeito estufa, uma maior quantidade de calor está sendo retida na atmosfera, contribuindo para o aumento da temperatura global.

3.3. Gases de efeito estufa

Os gases de efeito estufa são compostos gasosos capazes de absorver radiação na frequência do infravermelho, acumulando calor na atmosfera. Com o rápido aumento das concentrações desses gases de efeito estufa devido às atividades humanas, principalmente após a revolução industrial, é intensificado o efeito estufa, contribuindo para o aquecimento global.

Os gases de efeito estufa mais relevantes são: o dióxido de carbono (CO_2), o metano (CH_4) e o óxido nitroso (N_2O). Estes gases são emitidos em processos de combustão, que podem ocorrer em motores e caldeiras, sendo que o CO_2 é o gás de efeito estufa mais relevante, e tem sua origem principalmente da queima de combustíveis fósseis, como o gás natural, petróleo e o carvão mineral, outras fontes importantes da emissão de CO_2 são o desmatamento e as atividades industriais, como produção de cimento.

A FIGURA 4 ilustra a emissão de CO_2 , em giga toneladas (10^9 toneladas), por setor econômico no mundo, sendo a maior parte da emissão de CO_2 proveniente do setor de produção de energia e calor.

FIGURA 4 - Emissão de gases de efeito estufa por setor econômico em 2010 em giga tonelada de CO_2 equivalente (Gt $\text{CO}_2\text{-eq}$).

Fonte: IPCC, 2014

Os países continuaram a se desenvolver, e, em conjunto com o desenvolvimento, houve aumento na emissão de gases de efeito estufa e, conseqüentemente, aumento no impacto que essa emissão causa.

Portanto, com o desenvolvimento da sociedade e conseqüentemente aumento dos setores econômicos conforme é ilustrado na FIGURA 4, houve um aumento da concentração média dos gases de efeito estufa, como demonstrado, para os gases dióxido de carbono (CO_2), óxido nitroso (N_2O) e metano (CH_4), na FIGURA 5.

FIGURA 5 – Concentrações médias dos gases de efeito estufa.

Fonte: IPCC, 2014

Conforme ilustrado na FIGURA 6, que demonstra um panorama de como se dão as contribuições das emissões de CO_2 dividido nas nações, tendo como principais contribuintes Europa, Rússia e Estados Unidos, foram adotadas medidas para tentar diminuir estas emissões extremamente elevadas.

Segundo a organização meteorológica mundial (WMO, sigla em inglês), as concentrações de CO_2 atingiram novos recordes no mundo no ano de 2016, em que

houve um aumento de cerca de 50% nas emissões de CO₂ de 2016 para 2017. Alguns pesquisadores atribuem este aumento das emissões de CO₂ à combinação das atividades humanas e aos efeitos do El Niño atingindo o maior nível em 800 mil anos. (WORD METEOROLOGICAL ORGANIZATION, 2017)

FIGURA 6 – Emissões de CO₂ por país.

Fonte: Banco Mundial 2014

3.4. Medidas para tentar controlar o impacto da emissão de CO₂ sobre as mudanças climáticas.

O protocolo de Quioto, adotado em 1997, foi criado com intuito de ser uma medida prática e eficaz para a redução da emissão de gases de efeito estufa, como forma de evitar as mudanças climáticas que vêm ocorrendo desde a metade do século XIX. Os países desenvolvidos que assinaram o protocolo deveriam reduzir suas emissões de gases de efeito estufa em 5,2% no período de 2008 a 2012 em relação aos níveis de 1990.

Ao diferenciar os países desenvolvidos dos países em desenvolvimento, o protocolo reconhece que os países desenvolvidos são responsáveis pela maior parte das emissões de gases com efeito estufa e que estes países têm maior capacidade financeira e estrutural para arcar com os custos da redução das emissões, para isto foi criado o conceito de CO₂ equivalente (conversão de todos os gases de efeito estufa para equivalentes em CO₂). No entanto, países considerados chave para o sucesso da medida, como os Estados Unidos (responsável por 36,1% das emissões globais) e a Rússia (que responde por 17,4% das emissões totais), em 2004, não aderiram o tratado (ABDO, 2004).

Para atingir os objetivos, que o protocolo de Quioto propôs, foram estabelecidas uma série de medidas políticas e econômicas que tem o intuito de auxiliar os países desenvolvidos a atingirem seus objetivos aos custos mais baixos possíveis. Conhecidos como “*Kyoto Mechanisms*”, estes incluem:

- Cada país tem uma cota de emissão de gases de efeito estufa.
- Comércio Internacional de Emissões: permite que os países desenvolvidos comprem ou vendam cotas de emissão de outros países.
- “*Joint Implementation*”: permite que os países desenvolvidos alcancem os seus objetivos propostos investindo na redução de emissões em outros países industrializados (primeiramente na Rússia e Leste Europeu).
- Mecanismo de desenvolvimento Limpo: permite aos países desenvolvidos alcançarem seus objetivos investindo na regeneração de áreas poluídas nos países em desenvolvimento, bem como no desenvolvimento destes países seguindo o modelo de um desenvolvimento sustentado.

Em 2015, na 21ª Conferência das Partes (COP21) do quadro das nações unidas das mudanças climáticas (UNFCCC, sigla em inglês), em Paris foi adotado um novo acordo com o objetivo central de fortalecer a resposta global à ameaça da mudança do clima e de reforçar a capacidade dos países para lidar com os impactos decorrentes dessas mudanças.

Em 2016 foi intensificada a atenção para essa problemática crítica da emissão de gases de efeito estufa através do acordo de Paris, o qual foi aprovado por 195 países

partes da UNFCCC, em 2017, para reduzir as emissões de GEE, no contexto de desenvolvimento sustentável. Para os países participantes atingirem as metas propostas pelo acordo de Paris, as Contribuições Nacionalmente Determinadas (NDC) foram criadas em que os países se comprometem a manter o aumento da temperatura média global em bem menos de 2°C acima dos níveis pré-industriais e de empregar esforços para limitar o aumento da temperatura a 1,5°C acima dos níveis pré-industriais. Sendo assim necessário a redução da emissão dos gases de efeito estufa (BRASIL, MINISTERIO DO MEIO AMBIENTE, 2018).

3.5. Emissões de CO₂ no Brasil

O Brasil aderiu aos tratados de Quioto e ao acordo de Paris no qual a meta corresponde à redução na emissão dos GEE de 37%, em relação aos níveis de 2005, em 2025, com uma contribuição indicativa subsequente de reduzir as emissões de gases de efeito estufa em 43% abaixo dos níveis de 2005, a ser atingido em 2030. Conforme é ilustrado na FIGURA 7, um histórico das emissões de CO₂, em toneladas, de 1986 a 2017, no Brasil.

FIGURA 7 – Emissões de CO₂ (t) no Brasil no período de 1996 – 2017.

Fonte: AZEVEDO E ANGELO, 2018.

O gráfico apresentado na FIGURA 7 indica que o Brasil atingiu a redução da emissão de CO₂ proposto no acordo de Paris para 2025 em 2012, no qual constava em uma redução de 37% em relação às emissões de 2005.

O aumento da concentração média de CO₂ em regiões próximas a sua produção podem gerar diversos impactos à saúde humana, tanto de forma indireta, para o caso das mudanças climáticas citadas anteriormente dificultando o desenvolvimento saudável da vida no ambiente, quanto de forma direta, como por exemplo próximo a saída de uma chaminé de termoeleétrica, podendo provocar incomodo, irritação nos olhos, narinas, além de facilitar a instalação de doenças no organismo como: gripe, renite alérgica, bronquite alérgica a poeira e asma. As partículas mais finas que comumente são geradas junto com a emissão de CO₂ (para os casos de combustão, geralmente partículas siliciosas) causam danos ao aparelho respiratório, como os alvéolos pulmonares, brônquios, traqueia, faringe, laringe que podem levar a problemas mais severos com consequências sérias, como por exemplo o câncer de pulmão e pneumoconiose.(SILVA e BOIT, 2010)

3.6. Principais fontes de emissão de CO₂ no Brasil

As principais fontes de CO₂ no Brasil, por setor econômico, conforme é ilustrado na FIGURA 7, são:

- Mudança de uso da terra e florestas: desmatamentos, degradação ou conversão dos solos entre atividades rurais, calagem e queima de resíduos florestais, correspondem aproximadamente a 51% das emissões brutas (1167 Mt CO₂-eq);
- Agropecuária: fermentação entérica (processos digestivos de ruminantes), solos agrícolas (fertilizantes e manejo de organossolos), manejo de dejetos de animais, cultivo de arroz, e queima de resíduos, correspondem a 22% das emissões brutas (499 Mt CO₂-eq);
- Produção e consumo de energia: consumo de combustíveis em atividades de transporte e atividades produtivas industriais, geração de eletricidade,

produção de combustíveis, residencial, agropecuário, áreas comerciais e públicas, correspondem à 19% das emissões brutas (423 Mt CO₂-eq);

- Indústria: produção de metais, produtos minerais, emissões de HFCs, indústria química, uso não energético de combustíveis, solventes e emissões de SF₆, correspondem a 4% das emissões brutas (96 Mt CO₂-eq);
- Resíduos: disposição de resíduos, tratamento de efluentes industriais, tratamento de efluentes domésticos e incineração de resíduos, correspondem 4% das emissões brutas (92 Mt CO₂-eq).

No Brasil, segundo o Sistema de Registro Nacional de Emissões (SIRENE), em 2015, a queima dos combustíveis fósseis foi responsável por 31,3% das emissões totais de CO₂, sendo uma das fontes a queima do carvão mineral.

Apesar de todos os esforços já realizados pelas nações, suas pesquisas e desenvolvimento, em dezembro de 2018, na reunião do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas, foi realçada a necessidade de aumentar os esforços para redução das emissões de CO₂ tornando, se possível, a taxa de emissão negativa, ou seja, retirar mais CO₂ que é emitido na atmosfera.

Ao longo dos períodos de estudos para essa problemática de emissão de CO₂ alguns pesquisadores desenvolveram tecnologias para a redução ou a captura e sequestro de CO₂ emitido, enquanto outras linhas de estudo levaram a utilização de materiais sorventes de CO₂ para retirada do CO₂ da atmosfera.

3.7. Tecnologias para redução do impacto do CO₂.

Uma das formas de reduzir esse impacto causado pelo excesso de CO₂ é a redução das emissões (tecnologias de baixo carbono) ou a retirada dos CO₂ da

atmosfera utilizando adsorventes ou absorventes. A seguir serão apresentadas as principais técnicas de remoção de CO₂.

3.7.1. Absorção

Este processo de sequestro baseia-se na capacidade de reversibilidade das reações químicas de um solvente alcalino em meio aquoso, geralmente uma amina, atuando como base, e CO₂, atuando como ácido.

A absorção com solventes é aplicável a todos os processos de captura de CO₂. A escolha correta do solvente a ser utilizado é essencial já que as quantidades e vazão de circulação do solvente determinam as dimensões dos equipamentos requeridos, e consequentemente o custo de investimentos e os custos operacionais dos projetos (GRESSLER, 2011).

Segundo Matt McGrath, da BBC News, uma empresa canadense afirma ter inventado uma tecnologia capaz de remover o CO₂ do ar a preços acessíveis, o que pode ser uma forma eficiente de controlar as concentrações de CO₂ atmosféricas.

Esta empresa, a *Carbon Engineering* publicou no periódico *Joule* um estudo dizendo que seu equipamento é capaz de capturar o CO₂ por menos de US\$ 100 a tonelada. (MCGRATH, 2019)

A tecnologia de remoção de gás CO₂ já existe, porém, a tecnologia existente remove o CO₂ a custos mais altos: cerca de US\$ 600 a tonelada.

Esta tecnologia consiste em sugar o ar atmosférico por meio de turbinas, passar este ar por um sorvente de KOH aquoso e recuperar o sorvente de KOH em um ciclo com cálcio. Com isto é possível capturar em uma usina cerca de 1 Mt CO₂/ano. Como ilustrado esquematicamente na FIGURA 8 para esta usina.

FIGURA 8 - Esquema de como ocorre a retirada do CO₂ na usina de captura.

Fonte: <https://els-jbs-prod-cdn.literatumonline.com/cms/attachment/65b048a2-d89e-4312-ab5c-b5089de86fdb/gr1.jpg>. Acesso em 25 novembro de 2018

Após a extração do CO₂ presente na atmosfera, o gás é utilizado pela *Carbon Engineering* para a produção de combustível sintético líquido.

3.7.2. Captura e armazenamento de dióxido de carbono (CCS, sigla em inglês) por processo de compressão e transporte de CO₂

A CCS é uma tecnologia capaz de capturar até 90% das emissões de dióxido de carbono decorrentes da queima de combustíveis fósseis nos processos industriais ou na geração de eletricidade.

Esta técnica pode ocorrer de três formas diferentes, pós-combustão, pré-combustão e combustão de oxi-combustível (CCSA, 2018)

1. Em pós-combustão: a captura do CO₂ ocorre com a presença de um solvente que absorve e separa o CO₂ da combustão.
2. Em pré-combustão: os combustíveis são processados antes, de forma a se obter CO₂ e H₂ separadamente em tanques.
3. Combustão oxi-combustível: corresponde à queima do combustível com oxigênio puro no lugar do ar atmosférico, tendo como resultado uma queima mais eficiente e, por consequência, o gás resultante constituído principalmente de vapor e CO₂ com maiores concentrações, facilitando assim seu sequestro.

Após a captura do CO_2 , este é comprimido e transportado através de dutos, navios, caminhões, etc. E o CO_2 é finalmente armazenado geologicamente no subsolo, sendo em aquíferos profundos, cavernas ou domos de sal, reservatórios de gás ou óleo e camadas de carvão (CCSA, 2018).

3.7.3. Criogenia

Separação por meio de resfriamento e condensação do CO_2 . Técnica utilizada para purificação nos casos em que existam altas concentrações de CO_2 na mistura, não podendo ser utilizada em gases com alta diluição de CO_2 (OLAJIRE, 2010).

3.7.4. Membranas

Outra forma de separação de CO_2 de um efluente gasoso é através de aplicação de membranas seletivas. Conhecem-se membranas que permitem a separação de diversos elementos, como H_2 , CO_2 , ou O_2 . O uso de membranas para capturar gases, envolve a separação de componentes individuais de cada gás e baseia-se na diferença da taxa de permeabilidade. Esta taxa é determinada pelas características do componente, da membrana e do diferencial da pressão parcial ao longo da membrana (COSTA, 2016).

Contudo, a baixa pressão parcial do CO_2 , comum em efluentes gasosos (entre 3 e 15 kPa) origina forças, de interação gás adsorvente, fracas que faz com que o gás a atravesse a membrana, dificultando por isso a separação do CO_2 (MORO, 2006).

3.7.5. Adsorção

A adsorção é um processo de transferência onde um ou mais constituintes de uma mistura fluida (adsorbato ou adsorvato) ficam retidos a superfície de um sólido

(adsorbente ou adsorvente). Diferente da absorção, onde a fase fluida se infiltra no interior de um sólido ou líquido. As variáveis que influenciam na adsorção são: temperatura, pressão forças nas superfícies dos materiais e o tamanho dos poros na superfície (área superficial). Os adsorventes em geral mais utilizados, conforme a literatura são as zeólitas, o carvão ativado, a peneira molecular com amina e os compostos organometálicos (SAMANTHA, 2011).

3.7.6. Tecnologias de baixo carbono no Brasil

Estas tecnologias visam à redução da emissão do CO₂ através de modificações nos processos já existentes. A seguir são apresentadas algumas tecnologias de baixo carbono.

- Uma inovação estrutural no virabrequim da ThyssenKrupp e o sistema que elimina o reservatório de gasolina nos veículos *flex-fuel*, da Magneti Marell: torna o sistema do automóvel mais eficiente reduzindo o consumo de combustível, e consequentemente reduz a quantidade emitida de CO₂ na queima de combustível.
- Evaporador de percolado (chorume) com queima de biogás: o lixo das cidades gera considerável quantidade de CO₂ equivalente, sendo assim o biogás gerado é utilizado para a produção de energia, e consequentemente a redução do CO₂ equivalente emitido pelo lixo.
- A tecnologia *flex* na indústria: visa através de adaptadores nos queimadores industriais a possibilidade de utilização de combustíveis mais limpos, como o etanol, reduzindo as emissões de CO₂ geradas pelos outros combustíveis, como gasolina ou diesel, nas indústrias.
- Redes inteligentes (*smart grids*): sistema inteligente que determina rotas e consumos energéticos mais eficientes eliminando emissões desnecessárias (Ereno, 2011).
- O uso de mastro de velas em navios: reduz o consumo de combustível e aproveitando a energia eólica, reduz a emissão de CO₂ proveniente da queima de combustível no motor.

3.7.7. Desenvolvimento de materiais sorventes de CO₂

Materiais sólidos e líquidos promissores e que possuem propriedades adequadas para a sorção do CO₂ estão sendo estudados, como por exemplo: materiais a base de carbono (carvão ativado, nanotubo de carbono grafeno), zeólitas e zeólitas modificadas, sílica mesoporosas, organometais modificados, materiais básicos a base de amina, de lítio e de cálcio (SAMANTA *et al.*, 2012).

Muitos processos para remediações ou mitigações para os danos causados por ações antropológicas têm sido descritos na literatura. Dentre estes o uso de zeólitas naturais ou sintéticas como adsorventes para os poluentes em efluentes tem sido de grande interesse (ALVES *et al.*, 2014, IZIDORO, 2013, WANG, DUANMU, SPALDING, 2009). Neste trabalho foi dado o enfoque na adsorção de CO₂ em sólidos, mais especificamente em zeólitas.

3.8. Técnicas de captura e sequestro de Carbono (CSC)

A captura e sequestro de carbono consiste em remover o CO₂ da atmosfera, que pode ser feita na fonte de emissão (onde as concentrações de CO₂ locais são superiores à concentração média atmosférica) ou no ar da atmosfera como apresentado nas tecnologias citadas anteriormente. Este processo de remoção pode se dar de forma física (fisissorção), de forma química (quimissorção) ou por separação em membrana.

Este processo de remoção do CO₂ se dá ao passar um fluxo de gás rico em CO₂, que no caso da atmosfera possui sua concentração média em torno de 400 ppm, para o período pós-revolução industrial (IPCC, 2014), sobre o material adsorvente.

Este material adsorvente separa o CO₂ da mistura gasosa e o armazena estavelmente, como uma espécie química produto de uma reação química ou como um composto estável no caso de uma fisissorção.

Para o caso da fisisorção o adsorbato (no caso o CO_2) se liga a superfície do adsorvente por uma ligação fraca do tipo de Van de Waals ou por interação eletrostática.

Para o caso de quimissorção, há uma interação química formando novas espécies que, para o caso do CO_2 ocorre normalmente a formação de espécies de carbonato, como foi exemplificado na tecnologia anterior da usina de captura de CO_2 atmosférico.

Na situação em que ocorre quimissorção, os adsorventes, para o CO_2 , mais indicado foram as soluções alcanolaminas, porém essas soluções possuem algumas desvantagens, que são o alto poder corrosivo dos equipamentos, o custo energético muito elevado para a regeneração e a necessidade de volumes elevados para o uso desse tipo de solução na adsorção (ROCHELLE, 2009).

Sendo assim o processo de adsorção em sólidos, no qual ocorre muitas vezes simultaneamente os processos de quimissorção e fisisorção, se tornou uma alternativa promissora para superar essas desvantagens.

3.9. Técnicas de captura e sequestro de Carbono por processo de adsorção em sólidos porosos

O processo de adsorção em sólidos porosos tem se mostrado promissor conforme relatam diversos pesquisadores (RYU, *et al.*, 2006; SAMANTA, *et al.*, 2012; COSTA, 2016; DA LUZ, 1995; EL-NAGGAR, *et al.*, 2008). Segundo SAYARI *et al.* (2011), para que este processo ocorra é preciso que o sólido tenha algumas propriedades, que são apresentadas a seguir.

- Alta capacidade de adsorver CO_2

A capacidade de adsorção de CO_2 é uma das propriedades mais importantes para definir novos adsorventes. O conhecimento das isotermas de adsorção é de total

importância para a determinação de um potencial adsorvente. Um ótimo adsorvente deverá apresentar uma capacidade de adsorção de 88 a 176 mg/g (SAYARI *et al.*, 2011).

Além das características apresentadas nas isotermas, o material adsorvente deverá apresentar elevada área superficial, tendo assim maior número de sítios com capacidade de adsorver (OLIVARES-MARÍN e MAROTO-VALER, 2012).

- Adsorção a baixas temperaturas

Esta adsorção, segue a lei de Hendrix, na qual diz que para pressões parciais do sorbato maiores e temperaturas mais baixas há maiores adsorções, e para pressões parciais do sorbato e maiores temperaturas é reduzida a capacidade de adsorção (Lima *et al.*, 2007).

A adsorção abrange a remoção seletiva de CO₂ a partir de um fluxo de gás no adsorvente (zeólita), seguida de regeneração (dessorção), a qual pode ser conseguida por redução da pressão, por aumento da temperatura ou pela passagem de uma corrente elétrica através do adsorvente (OLAJIRE, 2009).

- Cinética rápida
- Alta seletividade por CO₂

Apesar de se ter CO₂ na atmosfera, geralmente há presença de umidade, e outros gases, sendo assim quanto maior a seletividade para CO₂ melhor será o adsorvente indicando maior capacidade de adsorção do CO₂.

A presença de outros contaminantes no sólido, pode reduzir a capacidade de adsorção como por exemplo, em alguns casos em que a presença de água pode reduzir em torno de 30% da capacidade de adsorção do sólido (WANG *et al.*, 2011).

- Estabilidade térmica, química e mecânica para vários ciclos de aplicação

Após a adsorção, o material tem que ser estável o suficiente para que não libere o CO₂ espontaneamente na atmosfera. Ou seja, este material deverá ser estável nas condições de operação, como por exemplo nos casos de termelétricas em que deverá ser mais estável a adsorção do CO₂ em relação a outros gases (SO_x e NO_x), e na

presença de umidade. Estas propriedades devem ser estáveis quando utilizado por um tempo prolongado e sob condições de temperaturas associadas com o fluxo de gás em termelétricas (50 - 120 °C) (SONG *et al.*, 2005).

- Baixo custo dos materiais

Para que uma tecnologia seja aplicável, a mesma tem de ter vantagens do ponto de vista sócio econômico. Em vista disso, nos últimos anos, vários grupos de pesquisa estiveram envolvidos no desenvolvimento de novos sorventes sólidos para captura de CO₂ a partir de gás de combustão com desempenho superior e economia desejada (SAMANTA *et al.*, 2012).

A captura do CO₂ de pós-combustão, em fluxo de gás, é uma das principais opções tecnológicas, pois pode ser potencialmente adaptado às chaminés e outras fontes de CO₂ existentes em usinas termelétricas a carvão (SAMANTA *et al.*, 2012).

O desafio da pesquisa atual envolvendo o processo de captura e sequestro de carbono usando a adsorção foi desenvolver adsorventes com essas características citadas, principalmente, aumentando a interação adsorvente-adsorbato e a seletividade para CO₂.

3.10. Processo de Adsorção de CO₂ usando Zeólita

3.10.1. Zeólitas

O mineralogista sueco Freiherr Axel Frederick Cronstedt, em 1756, teve seu primeiro contato com um mineral a base de silício que, quando submetido a aquecimento, começava a saltitar. Os termos *zéo* e *lithos*, oriundos do idioma grego, cujos significado literal seria “pedra que ferve” foram escolhidos para nomear tal mineral e criar a palavra zeólita (TSCHERNICH, 1992).

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos e alcalinos terrosos (principalmente Na, K, Mg e Ca), estruturados em redes cristalinas tridimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO_4 ($T = \text{Si}$ e Al , geralmente) unidos nos vértices através de átomos de oxigênio (BRECK, 1974; DYER, 1988; VAN BEKKUN *et al.*, 1991).

A estrutura da zeólita apresenta canais e cavidades de dimensões moleculares onde se encontra eventuais cátions de compensação, moléculas de água ou outros adsorbatos ou sais. Assim a variedade de zeólitas existentes se dá ao fato de como os tetraedros se organizam (FERREIRA, 1998).

Seguem algumas formas de zeólitas disponíveis comercialmente conforme o ilustrado na FIGURA 9.

FIGURA 9 – Representação da estrutura de alguns tipos de zeólitas comerciais com suas respectivas dimensões.

Fonte: WEITKAMP, 2000

Como pode ser observado na FIGURA 9, cada tetraedro contendo alumínio tem uma carga negativa, que é balanceada por cátions de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, chamados de cátions de compensação, intersticiais ou trocáveis (normalmente,

Na^+ , K^+ e Ca^{2+}) que são livres para se moverem nos canais da rede e podem ser trocados por outros cátions em solução (AGUIAR *et al.*, 2002; FERREIRA, 1998).

Portanto a relação Si/Al presente no material zeolítico irá determinar a capacidade de troca catiônica desse material. A preferência de uma dada zeólita por um determinado cátion é própria de sua capacidade como peneira molecular ou da competição entre a zeólita e a fase aquosa, para os cátions presentes (FERRET, 2004).

Segundo GIANNETTO (1990), a fórmula química da célula unitária da zeólita é representada por:

Em que, M é o cátion de valência n, m o número de moléculas de água e $x+y$ é o número de tetraedros por célula unitária.

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).

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).

As zeólitas sintéticas são amplamente utilizadas comercialmente com maior frequência que as zeólitas naturais, devido principalmente à pureza dos produtos cristalinos e à uniformidade de tamanhos de partículas. As maiores vantagens são que estes materiais podem ser modificados com vasta variedade de propriedades químicas, tamanhos de poros, possuindo assim, maior estabilidade térmica (GEORGIEV, 2009).

As zeólitas podem ser classificadas quanto a sua proporção de Si/Al conforme o demonstrado na TABELA 1. As zeólitas naturais são de baixa sílica e eventualmente de

sílica intermediária. Já as zeólitas de alta sílica são aquelas obtidas sinteticamente (PAYRA e DUTTA, 2003).

TABELA 1 – Classificação quanto ao teor de sílica na zeólita

Quanto ao teor de sílica	Si/Al	Exemplo
Baixa sílica	1 a 1,5	A e X natural e sintética
Intermediária sílica	~2 a 8	Y sintética, mordenita natural
Alta sílica	~10 a <infinito	ZSM-5 sintética

Fonte: PAYRA e DUTTA, 2003

Entre a infinidade de classes e tipos de zeólitas citadas na literatura, os materiais com estrutura faujasita tipo X têm sido utilizados para a adsorção de CO₂ (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 uso desta zeólita específica na captura de CO₂ está relacionado ao fato deste material possuir tamanho de poro superior ao diâmetro crítico molecular do dióxido de carbono (> 4,0 Å) (OLIVEIRA, 2014).

A zeólita a ser estudada para este trabalho é a zeólita faujasita do tipo Na-A que apresenta um diâmetro efetivo do poro de 4 Å (VIEIRA *et al.*, 2012), e por isso também conhecida comercialmente por zeólita 4A.

A zeólita 4A é sintetizada na forma sódica e apresenta relação Sílica/Alumina entre 1,0 e 1,2 (WANG *et al.*, 2009) com morfologia cubica (HUI e CHAO, 2006, WANG *et al.*, 2008, SAADA *et al.*, 2009), conforme ilustrado na FIGURA 10.

FIGURA 10 – Representação da célula unitária da zeólita 4A.

Fonte JOHNSON E ARSHAD, 2014

3.10.2. Mecanismo de adsorção do CO₂ na Zeólita

O material zeolítico apresenta em sua superfície diversos grupos hidroxilas (-OH) provenientes dos tetraedros, que podem atuar como base de Lewis (BELTRAO-NUNES, 2018), assim se ligando com o CO₂, que atua como ácido de Lewis, como demonstrado na FIGURA 11

FIGURA 11 – Mecanismo de adsorção do CO₂ em material zeolítico

Fonte: BELTRAO-NUNES, 2018.

Esta interação ácido base se dá devido à basicidade presente na superfície da zeólita, mas como a estrutura da zeólita não é homogênea, podendo conter vários tetraedros com silício ou alumínio como átomo central, distribuídos em ordem aleatória dentro da estrutura, a zeólita apresenta uma heterogeneidade na sua basicidade superficial (BELTRAO-NUNES, 2018).

A troca dos cátions de compensação em zeólitas, com metais alcalinos ou alcalinos terrosos podem levar ao aumento da basicidade do material zeolítico e, portanto, poderá aumentar o poder adsorativo de gases ácidos, como o CO_2 (LEE e JO, 2010).

Vários materiais zeolíticos (misturas com proporções diferentes de zeólitas do tipo 4A e zeólitas do tipo X), sintetizados a partir de sílica extraída de cinzas volantes e resíduos ricos em alumínio, como sorvente para CO_2 , SO_2 e NH_3 , apresentaram resultados promissores, adsorvendo aproximadamente em torno de $74\text{mg g}^{-1}\text{material zeolítico}$ para o gás CO_2 (QUEROL, 2002).

Segundo LIU (2011) a mistura de zeólitas do tipo NA-A com zeólitas do tipo Na-X ou apenas zeólita do tipo Na-A, apresentaram melhor performance quando se trata de adsorção de CO_2 , em atmosfera de N_2 , quando comparado com a zeólita X, por ter uma maior seletividade para o CO_2 em relação ao N_2 .

Segundo LISBOA (2018) a zeólita comercial 13X apresentou maior capacidade adsorção de CO_2 quando comparada com a zeólita comercial 5A, indicando que a zeólita 13X tem maior afinidade para CO_2 que a zeólita 5A, por apresentar um diâmetro efetivo do poro de 7,8 Å.

Como foi citado anteriormente, uma das características para que o adsorvente seja interessante, é o baixo custo dos materiais, sendo assim o material zeolítico pode apresentar um custo de síntese baixo quando as matérias primas utilizadas para a sua síntese são de menor custo. A utilização de resíduos de processos industriais como fonte de silício ou de alumínio para a síntese de zeólitas torna o processo de produção da zeólita mais barato.

As zeólitas do tipo Na-A sintetizadas podem apresentar baixo custo quando as matérias primas são cinzas leves de carvão (custo de US \$83,87/Kg) sendo assim torna-se um material favorável do ponto de vista econômico (PANITCHARN *et al.*, 2014).

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).

3.10.3. Cinzas de carvão mineral

As cinzas de carvão têm sua origem de fonte mineral, e por isso, são ricas em compostos químicos inorgânicos, principalmente silício e alumínio, mas também podem conter metais contaminantes (RHODE, 2013).

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 as cinzas, quando utilizadas em aplicações de construção (QUEROL *et al.*, 2002).

Portanto, uma das matérias primas de alto interesse para a síntese de zeólitas são as cinzas de carvão que em geral são classificadas em cinzas leves ou volantes, que são arrastadas pelo fluxo de gás e ficam retidas no filtro eletrostático ou no filtro ciclone (cinzas leves), quando presente, e filtro manga (cinzas volantes), e cinzas pesadas ou de fundo, que ficam no fundo da caldeira.

As cinzas de carvão são um dos resíduos sólidos mais significativos em termos de volume no Brasil. As cinzas geradas nas usinas termelétricas a carvão são produzidas em grandes quantidades, representando cerca de 50% do carvão queimado. As usinas termelétricas brasileiras movidas a carvão mineral geram uma grande quantidade de cinzas de carvão, sendo de 70% a 85% de cinzas leves e 15% a 30% de cinzas pesadas (LEVANDOWSKI e KALKREUTH 2008).

A Usina Termelétrica de Figueira, durante a sua atividade carbonífera gera cinzas leves que ficam retidas no filtro ciclone, além das cinzas pesadas ou de fundo de caldeira e das cinzas volantes que ficam retidas em filtros manga (particulado mais fino). Ciclones são coletores centrífugos de baixo custo e de baixa manutenção que são normalmente utilizados para remover partículas na faixa de tamanho de 10 a 100 microns. (Fungaro *et al.*, 2013). Os filtros citados estão ilustrados na FIGURA 12.

Estudos mostraram que as cinzas retidas no filtro ciclone contêm partículas maiores do que as cinzas volantes retidas no filtro de mangas ou no precipitador eletrostático e partículas menores do que as cinzas pesadas. As suas principais características físico-químicas encontram-se em literatura (FUNGARO *et al.*, 2013).

FIGURA 12 – Filtros manga e ciclone (a) e fundo de caldeira (b).

Fonte: autor da dissertação

A queima (combustão) do carvão brasileiro gera uma quantidade expressiva de cinzas, ou seja, em torno de 50% do carvão queimado, enquanto que nos outros países a geração é de no máximo 15% devido à qualidade do carvão nacional (ROHDE, 2013). Desta forma o reuso destas cinzas torna-se necessário, no sentido de reduzir a poluição e por consequência trazer benefícios à saúde humana e meio ambiente.

Atualmente as cinzas não utilizadas são depositadas em aterros, minas abandonadas, ou bacias de sedimentação, sendo que apenas em torno de 30% das cinzas leves, retidas nos filtros manga ou filtro eletrostático, são utilizadas para a produção de cimento *Portland pozolânico*. (ROHDE e MACHADO, 2016)

No caso da usina termelétrica de Figueira, são gerados em torno de 97200 toneladas ao ano, sendo que em torno de 24300 toneladas ao ano vão para o aterro, onde são misturadas as cinzas volantes e de fundo (RHODE, 2016).

Os aterros das cinzas de carvão são a céu aberto conforme ilustra a FIGURA 13.

FIGURA 13 - Fotografia do estado atual do Aterro 2 que serve à Usina Termelétrica de Figueira

Fonte: ROHDE e MACHADO, 2016.

As cinzas de carvão se forem dispostas de maneira inadequada podem causar grande impacto ambiental no solo e nas águas subterrâneas e superficiais devido à lixiviação de elementos tóxicos, principalmente As, Cd, Mo, Pb, Tl, U, Zn e Hg, presentes em sua composição (DEPOI *et al.*, 2008; QUISPE *et al.*, 2012)

Além do impacto ambiental que esse tipo de descarte causa, a poeira siliciosa das cinzas pode atingir a população residente próximo às instalações pela ação do vento sobre a superfície das bacias de sedimentação.

SILVA e BOIT (2010) estudaram os efeitos causados na saúde humana pelas cinzas pesadas geradas na usina Jorge Lacerada, SC. A presença de nanocristais de óxido de ferro misturados com partículas de silicato amorfo foi identificada. Há um grande risco à saúde humana associado com a inalação devido à natureza bioreativa desses materiais.

A utilização das cinzas de carvão como subproduto resulta em numerosos benefícios, entre os quais podem ser citados: uma diminuição significativa da necessidade de áreas destinadas aos aterros, à conservação de recursos naturais, um ambiente mais limpo e seguro, à redução de emissão de dióxido de carbono, impulso no desenvolvimento econômico e à redução geral do custo de geração de eletricidade.

Apesar das cinzas volantes de carvão terem 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).

Sendo assim a utilização das cinzas, para produção de zeólitas, e as zeólitas utilizadas para a captura e sequestro de CO₂, produzido pela própria termelétrica a carvão, torna-se uma tecnologia interessante do ponto de vista ambiental e econômico, pois reduzirá os gases emitidos pelas termelétricas e a quantidade de resíduos perigosos gerados.

Conforme o exemplificado na FIGURA 14, sugere-se um fluxograma onde o processo de utilização das cinzas para produção de zeólita, e esta ser reaproveitada na

termelétrica como um adsorvente para a redução da emissão de CO_2 na chaminé da usina termelétrica.

FIGURA 14 – Fluxograma do sistema integrado da usina termelétrica com tratamento das cinzas e utilização da zeólita.

Fonte: Adaptado de TISSOT, 2010.

Como citado anteriormente o processo de adsorção é reversível, e em condições adequadas de temperatura e pressão, este adsorvente poderá ser reciclado e utilizado novamente, tendo assim como resultado uma fonte de gás de CO_2 que poderá ser utilizado para outros processos industriais, como por exemplo produção de combustível sintético.

Para a aplicação desse adsorvente torna-se necessário um sistema de refrigeração do gás de saída da chaminé, o qual pode ser aproveitada a troca de calor para reciclar a zeólita.

3.11. Síntese de zeólitas de elevada pureza a partir das 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).

Desde 1985, vários pesquisadores passaram a sintetizar materiais zeolíticos a partir das cinzas volantes de carvão, sob diferentes condições (HENMI, 1987; OKADA, 1991; SHIGUEMOTO *et al.*, 1992; BANG-SUP *et al.*, 1995; AMRHEIN *et al.*, 1996; KIKUCHI, 1999; QUEIROL *et al.*, 2002 e 2007; SCOTT *et al.*, 2001; WANG *et al.*, 2001; MURAYAMA *et al.*, 2002; UMAÑA-PEÑA, 2002; FERRET, 2004; OJHA *et al.*, 2004; SARBAK *et al.*, 2004; RYU *et al.*, 2006; IZIDORO, 2008, 2013; NASCIMENTO *et al.*, 2009)

Todas as metodologias desenvolvidas para sintetizar zeólitas estão baseadas na dissolução das fases sustentadas por Si e Al com soluções alcalinas (principalmente soluções de NaOH, KOH e $\text{Ca}(\text{OH})_2$) em diferentes condições de temperatura, pressão e tempo de reação. Após esta etapa, ocorre a subsequente precipitação do material zeolítico (MURAYAMA *et al.*, 2002).

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)

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).

Existem basicamente três métodos para converter cinzas de carvão em zeólitas.

O primeiro método consiste no tratamento hidrotérmico em uma única etapa (ou tratamento hidrotérmico clássico), no qual obtém-se somente cerca de 50% de conversão de cinza em zeólita, resultando em um produto que contém basicamente zeólita e fases não reativas das cinzas (ELLIOT, 2006).

O segundo método consiste em duas etapas, a primeira sendo uma fusão prévia da mistura cinza-álcali, seguida de uma segunda etapa que consiste no tratamento hidrotérmico. A primeira etapa de fusão tem o objetivo de converter as fases cristalinas de sílica e alumina das cinzas de carvão em silicatos e aluminatos de sódio solúveis. Na segunda etapa, o produto da fusão é dissolvido em água e aí que segue ao tratamento hidrotérmico. O método de duas etapas resulta em uma elevada conversão de cinzas de carvão em zeólitas quando comparado ao método convencional de uma etapa, e pode ser direcionado para a síntese de um único tipo de zeólita mediante a variação dos parâmetros de ativação na etapa do tratamento hidrotérmico (SHIGUEMOTO *et al.*, 1993, ELLIOT, 2006, IZIDORO *et al.*, 2013).

As reações que ocorrem durante o processo de duas etapas para a síntese de zeólitas usando cinzas de carvão podem ser representadas pelas reações apresentadas em (2), (3) e (4).

O terceiro método consiste na síntese de zeólita também em duas etapas. Na primeira etapa o silício das cinzas de carvão é extraído por meio de agitação com solução alcalina e reage hidrotérmicamente com alumínio de fonte externa na segunda etapa. Esse método também produz material zeolítico de alta pureza (ELLIOT, 2006), porém não são apontadas aplicações para o resíduo sólido gerado quando essa metodologia é utilizada. Dependendo das condições experimentais e da composição química das

cinzas utilizadas, obtêm-se diferentes tipos de zeólitas por qualquer que seja o método de síntese aplicado.

As pesquisas mais recentes têm focado os processos que geram zeólitas puras ao invés de uma mistura de materiais. Geralmente, as novas melhorias estão relacionadas à introdução da etapa de fusão antes do tratamento hidrotérmico e/ou à extração de soluções alcalinas das cinzas, processos esses citados anteriormente.

Para este trabalho será dado enfoque no método em duas etapas utilizando a fusão alcalina, para a obtenção com maior pureza adequando-se à aplicação desejada.

No processo de duas etapas, a fusão da mistura cinza-álcali e sua consequente reação no estado sólido, facilita a decomposição da sílica e alumina cristalinas presentes, nas formas de quartzo e mulita (QUEROL *et al.*, 2002), nas cinzas, resultando na formação de silicatos e aluminatos de sódio altamente reativos, os quais ficam rapidamente solúveis em água, favorecendo a formação de zeólitas e aumentando sua quantidade (OJHA *et al.*, 2004; EL-NAGGAR *et al.*, 2008; RÍOS *et al.*, 2009; SANTOS *et al.*, 2010).

O uso do NaOH como agente de ativação na síntese de zeólitas é preferível, pois o sódio normalmente faz ligações fracas com a zeólita formada, favorecendo posteriores trocas com outros cátions, resultando na formação de produtos com maiores capacidades de trocas catiônicas (Paprocki, 2009).

Segundo MURAYAMA *et al.*, 2003, o cátion utilizado como contra íon, irá direcionar o processo hidrotérmico para estruturas zeolíticas diferentes, afetando o tempo de nucleação e a cinética do processo.

A fim de maximizar a quantidade de zeólita no produto final e direcionar a formação de uma única fase, SHIGUEMOTO *et al.* (1993) desenvolveram a fusão alcalina das cinzas seguida do tratamento hidrotérmico para sintetizar a zeólita Na-X. O uso da fusão seguida do processo hidrotérmico fez com que a zeólita X fosse seletivamente sintetizada. A adição de aluminato de sódio à cinza antes da fusão para o ajuste da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ teve sucesso na obtenção da zeólita Na-A.

De acordo com a TABELA 2, os estudos mostram que é possível a síntese de zeólita de elevada pureza a partir de cinzas de carvão provenientes de usinas termelétricas de diferentes partes do mundo, no entanto, algumas desvantagens

relacionadas com a síntese puderam ser observadas com esses estudos: (1) somente um tipo de cinza de carvão foi usado, portanto, não existe conclusão se a mesma metodologia era adequada à síntese de zeólita a partir de cinzas diferentes; (2) usando-se a metodologia de extração de soluções das cinzas, ocorre a geração de resíduos sólidos com a presença de compostos em que não há interesse; (3) o uso de sementes ou agentes direcionadores de estrutura, o uso de pré-tratamento das cinzas ou a aplicação de longos tempos de cristalização (dias ou semanas) são fatores que tornam as sínteses extremamente caras (IZIDORO, 2013).

Em vista do apresentado nas investigações da TABELA 2, IZIDORO (2013) propôs uma metodologia de síntese em duas etapas que foi possível formar zeólitas de elevada pureza do tipo Na-A e Na-X a partir de diversos tipos de cinzas volantes.

TABELA 2 – Revisão das relações molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ das cinzas volantes de carvão e os tipos de zeólitas sintetizadas de acordo com diferentes investigações.

Tipo de Zeólita	Relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Pesquisador
Na-X e CAN	2,06	RÍOS <i>et al.</i> , 2009
Na-X e Na-A	3,72	SHIGEMOTO <i>et al.</i> , 1993
Na-X, Na-A e NaP	3,83	CHANG E SHIH, 1998
Na-X e Na-A	3,83	CHANG E SHIH, 2000
Na-Y, Na-X e Na-A	3,41	RAYALU <i>et al.</i> , 2000
Na-X	3,12	OJHA <i>et al.</i> , 2004
Na-A-X (mistura)	3,21	EL-NAGGAR <i>et al.</i> , 2008
Na-A	2,53	WANG <i>et al.</i> , 2008
Na-P1, Na-X e Na-A	3,22	YAPING <i>et al.</i> , 2008
Na-A e Na-X	4,18	TANAKA <i>et al.</i> , 2009

Fonte: IZIDORO, 2013.

A metodologia, proposta por IZIDORO (2013), se baseia em uma primeira etapa de fusão alcalina utilizando o NaOH, seguido de um ajuste da razão molar Si/Al para a

zeólita desejada, e posteriormente o tratamento hidrotérmico, seguido de lavagem. Como é demonstrado no fluxograma da FIGURA 15.

A adição de NaAlO_3 se dá para ajustar a relação molar de Si/Al para 1, para o caso da zeólita do tipo Na-A.

FIGURA 15 – Fluxograma de síntese de zeólita pelo método de duas etapas usando fusão

Fonte: IZIDORO, 2013.

3.12. Zeólitas impregnadas com cálcio para adsorção de CO₂

LEE e JO (2010) sintetizaram zeólitas Na-P1 e Na-A e impregnaram as zeólitas sintéticas com metais alcalinos e alcalinos terrosos, através de troca catiônica. Em sua investigação a capacidade adsortiva para CO₂ apresentou melhores resultados para a zeólita impregnadas com íons cálcio, devido às cargas eletrostáticas e à interação ácido base.

Alguns estudos indicam que o contra íon (normalmente K⁺, Na⁺ e Ca²⁺) irá determinar o tipo de adsorção e como CO₂ será adsorvido, sendo que para íons maiores e com menor carga, o CO₂ é adsorvido na forma de carbonatos polidentados, e para contra íons menores e com maiores cargas, há formação de carbonatos bidentados. Sendo assim a ordem preferencial de contra íons nas zeólitas, como sorventes para CO₂, se dá: Ca²⁺ > Na⁺ > K⁺ (VILLARREAL, 2017).

As zeólitas impregnadas com cálcio realizam preferencialmente quimissorção (adsorção formando carbonatos, CO₃²⁻) tornando a adsorção mais estável, enquanto a adsorção da zeólita Na-A ocorre por fisissorção, tornando o processo de dessorção menos energético (VILLARREAL *et al.*, 2017).

No entanto apesar das zeólitas terem um poder adsortivo melhor quando impregnadas com íons Ca²⁺, o íon Na⁺ faz com que a zeólita tenha a morfologia adequada no momento da síntese, sendo assim necessário realizar após a síntese uma troca catiônica (PAPROCKI, 2009, LEE e JO, 2010, VILLARREAL *et al.*, 2017).

Este processo de troca catiônica se dá devido à interação dos íons cálcio com a zeólita ser mais estável do que com os íons sódio, sendo assim a zeólita do tipo Na-A, em solução saturada contendo Ca²⁺ irá realizar a troca catiônica.

3.13. Emissões atmosféricas pela termelétrica de Figueira-PR

As principais emissões atmosféricas das unidades termelétricas são os óxidos de nitrogênio (NO_x), os óxidos de enxofre (SO_x), os compostos orgânicos voláteis (COV), os materiais particulados, o monóxido de carbono (CO), o dióxido de carbono (CO_2), o metano (CH_4) e o óxido nitroso (N_2O) (COELHO 2014).

Em 2002, a usina termelétrica de Figueira foi responsável por 1% das emissões de CO_2 por parte das emissões provenientes da queima de carvão do Brasil, que correspondia a aproximadamente 180 mil t/ano (LICKS, 2008).

Segundo Copel, empresa responsável pela usina termelétrica de Figueira-PR, em seu inventário de 2017, a usina foi responsável pela emissão de 174039,7 toneladas de CO_2e (TEIXEIRA, 2018). Em 2018 a usina passou por uma modernização e o esperado é de se ter uma redução das emissões.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Coleta das amostras de cinzas de carvão mineral

As amostras usadas nesse estudo foram as cinzas volantes (as cinzas com particulado mais fino proveniente dos filtros mangas), cinzas leves (cinzas provenientes do filtro ciclone) e as cinzas pesadas geradas na Usina Termelétrica de Figueira coletadas diretamente no local onde foram produzidas, durante o mês de julho de 2015 e as mesmas foram identificadas neste trabalho como indicado na TABELA 3. Todas as cinzas foram usadas sem pré-tratamento e não foram utilizadas sementes ou agentes direcionadores de estrutura durante as sínteses.

TABELA 3- Tipos de cinzas coletados

Tipo de cinza	Sigla	Sistema de retenção
Cinzas Volantes	CM	Filtro Manga
Cinzas Leves	CC	Filtro Ciclone
Cinzas Pesada	CP	Leito da caldeira

Fonte: autor da dissertação

4.2. Síntese das Zeólitas de cinzas de carvão

Toda a metodologia aplicada neste estudo foi baseada na metodologia presente na literatura e desenvolvida nos trabalhos do grupo da Profa. Dra. Denise A. Fungaro (IZIDORO, 2013).

4.2.1. Testes preliminares

Testes preliminares foram realizados utilizando-se a metodologia de síntese em duas etapas proposta por IZIDORO (2013), com as amostras de CM.

A etapa 1 do processo foi constituída pelos seguintes estágios:

(a) estágio da fusão: mistura das cinzas com NaOH sólido em mufla à 550 °C por 1 h.

(b) estágio da cura ou envelhecimento: após o resfriamento à temperatura ambiente, a mistura fundida foi triturada, colocada em um béquer de teflon e adicionou-se água e fonte de alumínio (aluminato de sódio). A suspensão foi agitada à temperatura ambiente por 16 h à 150 rpm.

A etapa 2 do processo - tratamento hidrotérmico:

A suspensão foi aquecida em estufa, à 100 °C por 7 h. Filtração em papel de filtro quantitativo, lavagem com água deionizada até pH ~ 11 e secagem do material sólido em estufa a 105°C. (IZIDORO, 2013)

4.2.2. Estudo da redução do tempo no processo de síntese de zeólitas Na-A de elevada pureza

Para a redução do tempo no processo da síntese partiu-se do método descrito no item anterior e somente as cinzas manga foram utilizadas como matéria-prima.

Na síntese, primeiramente 10 g de cinzas de carvão do tipo CM foram trituradas vigorosamente com 12 g de hidróxido de sódio em cápsula e pistilo até formar uma mistura homogênea. Em seguida, a mistura foi colocada em cadinho de porcelana e aquecida em mufla a 550 °C por uma hora. Depois de resfriar à temperatura ambiente, trituroou-se a massa fundida e adicionou-se uma solução de aluminato de sódio previamente preparada com a massa necessária de aluminato para o controle da razão molar Si/Al da zeólita do tipo Na-A (1:1) e 100 mL de água desionizada.

A suspensão foi agitada em *shaker* a temperatura ambiente por 16h a 120 rpm (estágio da cura ou envelhecimento) e aquecida em estufa a 100 °C por tempos diferentes (7h, 5h, 3h e 2h). Depois de resfriar à temperatura ambiente a suspensão foi filtrada e o sólido foi lavado com 1L de água desionizada. A etapa posterior foi a secagem

a 105 °C por 16h em estufa. Os produtos obtidos foram simbolizados por ZXh, em que X corresponde ao tempo de tratamento hidrotérmico. A síntese detalhada da zeólita Na-A está apresentada no fluxograma da FIGURA 16.

Após a otimização no tempo de tratamento hidrotérmico foi realizada uma avaliação da redução no tempo de cura ou envelhecimento. Para isso, a síntese foi realizada mantendo-se 3 h na etapa do tratamento hidrotérmico e empregou-se agitação de 2 h à 150 rpm no estágio da cura ou envelhecimento.

Após a constatação que a zeólita Na-A a partir das cinzas mangas foi obtida com sucesso com esses parâmetros, os mesmos foram utilizados com as cinzas ciclone e pesadas como matéria-prima. As amostras resultantes das sínteses foram denominadas de ZCM, ZCC e ZCP, para as zeólitas obtidas a partir das cinzas manga, ciclone e pesadas, respectivamente.

FIGURA 16 - Fluxograma da síntese de zeólita Na-A de alta pureza a partir das cinzas manga para o estudo de redução de tempo de síntese.

Fonte: autor da dissertação

4.3. Modificação das zeólitas Na-A com íons Ca^{2+}

Um processo de troca catiônica foi utilizado com a finalidade de obtenção de zeólitas Ca-A a partir das zeólitas Na-A sintetizadas no método de duas etapas.

No ensaio, 3 g de zeólita Na-A foi colocada em contato com 300 mL de solução de acetato de sódio 1 mol L^{-1} ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). A suspensão foi agitada à 25°C por 24 h à 120 rpm. Em seguida, a suspensão foi filtrada e o sólido retido no filtro foi lavado com 1 L de água desionizada e seco em estufa a 80°C . A amostra seca foi pesada e agitada à 25°C por 24 h a 120 rpm com 100 mL de solução de acetato de cálcio 1 mol L^{-1} ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$).

Estas amostras modificadas com cálcio foram denominadas por ZMCM (zeólita modificada proveniente da zeólita sintetizada a partir das cinzas do filtro manga), ZMCC (zeólita modificada proveniente da zeólita sintetizada a partir das cinzas do filtro ciclone) e ZMCP (zeólita modificada proveniente da zeólita sintetizada a partir das cinzas pesadas).

4.4. Testes de aplicação da zeólita de elevada pureza do tipo Na-A e da zeólita impregnada com íons Ca^{2+} para adsorção de CO_2

Para o teste de adsorção de CO_2 na zeólita Na-A sintetizada ou na zeólita impregnada com Ca^{2+} , foram utilizados sistemas com fluxo contínuo e analisador Picarro modelo G2301 para determinação da concentração, em ppm, do CO_2 não retido na coluna. Um cilindro padrão de mistura de CO_2 em nitrogênio com concentração de 0,1% de CO_2 da marca Air Products foi utilizado. As medidas para a determinação da concentração de CO_2 foram realizadas em analisador por medida direta.

Para a realização das análises foi necessário garantir que chegasse ao analisador um fluxo mínimo de 500 mL/min, fluxo mínimo em que o analisador Picarro opera para se obter uma análise confiável.

4.4.1. Testes preliminares para desenvolvimento do sistema para análise da adsorção de CO₂ no material zeolítico.

Testes preliminares foram realizados utilizando colunas de HPLC, com diâmetro interno de 0,3 cm e comprimento de 6 cm, preenchidas com 3 g de cinzas mangas (cinzas com menores partículas e maior taxa de empacotamento) e as duas extremidades preenchidas com lã de vidro ultrapura, de modo a conectar uma extremidade (entrada de gás) a uma válvula conectada a um compressor e a outra extremidade (saída de gás) ligada a um fluxômetro.

Após avaliação da perda de carga de vazão (entrada – saída) foi feito um cálculo rápido adaptando-se as dimensões para uma coluna adequada para o sistema em questão.

Para a realização dos cálculos foi utilizada a equação 5 (MOTIT, 2017) que demonstra a relação entre a massa que foi mantida constante e a área da seção da coluna.

$$Q_v = \rho \times v \times A \quad (5)$$

Q_v representa a vazão volumétrica, ρ é a densidade do material por onde o gás irá passar, v é a velocidade do escoamento e A é a área da seção transversal da tubulação.

Como no sistema em questão, a velocidade de escoamento é constante por não se alterar o fluido (gás atmosférico), e as análises foram feitas com massa de amostra constante, foi possível adaptar a coluna aumentando-se a área da seção transversal.

Sendo assim foi testada uma coluna com 3 cm de diâmetro interno e 8,5 cm de comprimento, preenchida com 3 g de cinzas do tipo manga e lã de vidro ultrapura

formando um sanduíche de amostra no centro da coluna. Conforme o ilustrado esquematicamente na FIGURA 17.

Uma vez adaptada uma coluna adequada para o sistema de análise para adsorção do gás carbônico realizou-se os ensaios para medição de adsorção do gás.

FIGURA 17 - Esquema da coluna montada utilizada na análise de adsorção de gás.

Fonte: autor da dissertação

4.4.2. Metodologia para análise da adsorção de CO₂ em zeólita.

Inicialmente purgou-se o sistema sem a coluna com um fluxo de N₂ a 900mL/min por 2 min, na sequência mediu-se o padrão de CO₂, através do sistema montado sem a coluna, com fluxo de 900mL/min, em seguida purgou-se N₂ a fim de limpar o sistema novamente. Após medido o padrão e estabilizar a limpeza com N₂ acoplou-se a coluna previamente montada conforme o ilustrado na FIGURA 17, contendo uma das amostras.

A coluna previamente montada, foi acoplada em um sistema de gás com fluxo contínuo, onde uma extremidade da coluna (saída) estava ligada ao analisador e a outra (entrada) ligada à uma válvula em T. Esta válvula em T estava ligada a uma fonte de gás N₂ e ao padrão de CO₂, conforme demonstrado na FIGURA 18.

FIGURA 18 - Esquema do sistema utilizado para análise de adsorção de gás, com destaque para a válvula em T que está em vermelho.

Fonte: autor da dissertação

Após o sistema estar montado, purgou-se a coluna com um fluxo de 900 mL/min de N₂ por 3 min (tempo testado previamente para obtenção de remoção de possível CO₂ livre presente na amostra), em seguida mudou-se a válvula em T para cessar o fluxo de N₂ e purgar CO₂ com fluxo de 900 mL min⁻¹ durante 20 min. Ao término dos 20 min repetiu-se o procedimento para a próxima amostra.

Coletou-se os dados do analisador ao término do experimento.

Para a análise dos dados utilizou-se o modelo presente na literatura (LEE e JO, 2010), seguindo a equação (6).

$$q = \frac{Q \times C_0 \times 24,45}{W} \int_0^{t_s} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (6)$$

Em que q é a quantidade adsorvida (mmol/g), Q é o fluxo do gás na saída do cilindro (l/min), W é a massa de sorvente na amostra (g), C_0 e C são as concentrações do gás na entrada e na saída da coluna (ppm) e t_s representa o tempo de saturação ou

o tempo de análise, e o fator de 24,45 é o volume molar, fator que corresponde à pressão e temperatura de operação (1 atm e 25 °C).

Sendo assim a área acima da curva de ruptura $\frac{c}{c_0}$ vs. t , $\int_0^{t_s} (1 - \frac{c}{c_0}) dt$, obtido, representa a quantidade de CO₂ adsorvido indicando a capacidade de utilização do material. Conforme o ilustrado na FIGURA 18.

FIGURA 19 – Ilustração esquemática de uma situação hipotética da área que representa o CO₂ adsorvido em uma análise de adsorção.

Fonte: VIEIRA, 2012

4.5. Metodologia para análise da dessorção de CO₂ no material zeolítico.

Para a análise de dessorção foi escolhida a amostra que se obteve a melhor adsorção, a esta amostra foram feitos ciclos de adsorção e dessorção. A adsorção foi realizada seguindo a metodologia descrita no item 4.4.2.

Após a adsorção, foi feita a dessorção na qual foi encerrada a alimentação de CO_2 , e iniciado um fluxo de N_2 , com aquecimento.

Para a dessorção, a amostra foi aquecida até a temperatura de $150\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando uma resistência elétrica em torno da coluna, (temperatura determinada pela análise termogravimétrica em quem há maior taxa de liberação de CO_2 na amostra), com rampa de aquecimento de $32\text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, e fluxo de N_2 de 900 mL/min , em seguida foi mantida a temperatura a $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min.

Após os 30 min, foi cessado o aquecimento, e manteve-se o fluxo de N_2 , até a amostra atingir a temperatura ambiente. Ao atingir a temperatura ambiente, foi mantido o fluxo de N_2 por 30 min. Ao termino dos 30 min foram feitos mais dois ciclos de adsorção/dessorção. Os dados foram coletados em equipamento PICARRO modelo G2301.

Para a análise dos dados obtidos, estes foram separados e analisados em adsorção e dessorção separadamente. Os dados de adsorção (área sombreada de azul acima do gráfico) foram analisados como indicado anteriormente e os dados de dessorção foram analisados utilizando a área abaixo (sombreada em vermelho) do gráfico conforme ilustrado na FIGURA 20.

FIGURA 20 – Esquema de ciclos de adsorção e dessorção com destaque nas áreas de interesse.

Fonte: autor da dissertação

Os cálculos realizados para os dados de dessorção seguiram a equação 7 (adaptada da equação 6 para a dessorção).

$$q = \frac{Q \times 24,45 \times 44 \times 10^{-6}}{W} \int_0^{t_f} (C) dt \quad (7)$$

Em que q é a quantidade dessorvida ($\text{mg}_{\text{CO}_2}/\text{g}$), Q é o fluxo do gás de arraste na saída do cilindro (mL/s), C é a concentração do gás carbônico na saída da coluna (ppm), W é a massa de adsorvente na coluna, t_f representa o tempo de análise e $\int_0^{t_f} (C) dt$ representa a área abaixo do gráfico, o fator de 24,45, fator que corresponde ao volume molar à pressão e temperatura de operação (1 atm. e 25 °C), e 44 é a massa molar, em g/mol , do CO_2 gás de interesse.

4.6. Caracterização das cinzas de carvão e dos produtos

4.6.1. Morfologia

Para a análise da morfologia das zeólitas de elevada pureza sintetizadas e das amostras impregnadas com cálcio, estas foram colocadas em suporte metálico com auxílio de uma fita de carbono, e recobertas com uma fina camada de Au para torná-las melhores condutoras e gerar imagens com melhores resoluções. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo TM3000, marca HITACHI, com aumento 5000x a 15 kV. Esse ensaio foi realizado no Centro de Lasers e Aplicações (CLA) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

4.6.2. Caracterização da composição química

As composições químicas das cinzas, das zeólitas sintetizadas e das zeólitas modificadas com cálcio foram determinadas pelo espectrômetro de fluorescência de raios X modelo S8 Tiger, da marca Brucker. A análise foi realizada no Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (LCT poli/USP).

A técnica utilizada foi a amostra prensada, na calibração STD⁻¹ (Standardless), relativa à análise sem padrões dos elementos químicos compreendidos entre o flúor e o urânio. O resultado desta análise é obtido na forma de óxidos de cada espécie, em sua % mássica.

4.6.3. Caracterização mineralógica

As amostras de zeólita sintetizadas e das zeólitas modificadas com cálcio foram colocadas em porta mostras de vidro e analisadas em difratômetro de raios X (DR-X) Rigaku modelo Miniflex II, com monocromador e radiação de Cu K α , gerada a 30 kV e 15 mA. A velocidade de varredura de 0,05%, e com 2 θ variando de 5 a 80 graus. A identificação das fases cristalinas nas amostras foi realizada com o auxílio do programa de computador Search-Match. A análise foi realizada no Centro de Células a Combustível e Hidrogênio (CCCH) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

4.6.4. Determinação da Capacidade de Troca Catiônica

Os estudos de Capacidade de Troca Catiônica (CTC) das zeólitas de elevada pureza sintetizadas foram feitos para determinar a quantidade de zeólita sintetizada no produto.

A metodologia utilizada foi a saturação de 1 g de amostra com 100 mL de solução de acetato de sódio 1 mol L⁻¹ (CH₃COONa.3H₂O). A suspensão foi agitada à 25 °C por 24h a 120 rpm. Em seguida, as amostras foram filtradas e o retido no filtro foi lavado com 1,0 L de água desionizada e seco em estufa a 80 °C. As amostras secas foram pesadas e agitadas à 25 °C por 24h a 120 rpm com 100 mL de solução de acetato de amônio 1 mol L⁻¹ (CH₃COONH₄) (IZIDORO, 2013).

A suspensão foi filtrada e o íon Na⁺ deslocado pelo íon NH₄⁺ foi determinado pela técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

Os resultados obtidos de CTC foram comparados com a CTC da zeólita do tipo 4A comercial pura (ZA Comercial).

A partir do resultado calculou-se o q_f que é a capacidade de adsorção em mg g⁻¹, miliequivalentes por grama (meq g⁻¹) utilizando a equação 8.

$$q_f = \frac{(C_0 - C_e)}{M} V \quad (8)$$

Em que, C₀ e C_e são as concentrações inicial e final do íon Na⁺ (mg L⁻¹), V é o volume da fase aquosa (em litros) e M (g) é a quantidade de adsorvente usado.

4.6.5. Determinação dos grupos funcionais

As caracterizações em infravermelho das zeólita sintetizadas e das zeólitas modificadas com cálcio foram feitas no equipamento de infravermelho modelo Nexus 870 FT-IR da marca Nicolet. A análise foi realizada no Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

A técnica utilizada foi a de pastilhamento, em que foi dissolvida 0,001 g da amostra em 0,1 g de KBr previamente seco em estufa, colocou-se o pó resultante da mistura homogênea em um pastilhador e submeteu-se o sistema a uma pressão de 10000 psi,

por aproximadamente 1 min. A pastilha resultante foi colocada em um suporte de modo a pastilha ficar no caminho do feixe de luz do equipamento, e foi realizada a análise.

4.6.6. Análise termogravimétrica

Análises termogravimétricas (TG) das zeólitas de elevada pureza sintetizadas foram feitas. O equipamento utilizado foi o analisador termogravimétrico modelo TGA/SDTA 851e da marca Mettler Toledo. A análise foi realizada no Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

Os estudos termogravimétricos para as zeólitas sintetizadas foram feitos com atmosfera de CO₂ (mesmo padrão de CO₂ do procedimento de adsorção) em fluxo constante de 50 mL por minuto, com uma rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 300 °C, com a finalidade de se estudar a estabilidade do composto zeólita saturada com CO₂.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização das cinzas de carvão

A primeira parte do estudo consistiu na caracterização química dos três tipos de cinzas (CM, CC e CP) para a realização da síntese das zeólitas de elevada pureza do tipo Na-A.

A caracterização química dos três tipos de cinzas (CM, CC e CP) se encontra na TABELA 4.

TABELA 4 – Composição química das cinzas de carvão (% em massa)

Amostra	CP	CC	CM
SiO ₂	45,4	46,0	49,2
Al ₂ O ₃	17,0	16,2	21,6
Fe ₂ O ₃	10,2	13,2	9,86
CaO	2,76	3,57	2,06
K ₂ O	2,46	2,20	2,74
SO ₃	1,46	1,54	1,65
Na ₂ O	0,942	1,01	1,23
MgO	0,936	0,848	1,02
TiO ₂	0,863	0,860	1,20
ZnO	0,136	0,222	0,682
MnO	0,084	0,099	0,061
ZrO ₂	0,063	0,067	0,099
V ₂ O ₅	0,060	0,053	0,082
Cr ₂ O ₃	0,055	0,062	0,048
P ₂ O ₅	0,039	<0,001	0,097
BaO	0,038	<0,001	<0,001
As ₂ O ₃	0,026	0,034	0,160
SrO	0,020	0,022	0,029
Y ₂ O ₃	0,016	<0,001	0,028
MoO ₃	0,014	0,016	0,030
CuO	0,012	0,015	0,022
Rb ₂ O	0,012	0,011	0,014
NiO	<0,001	0,009	0,011
PbO	<0,001	0,020	0,049
PF	17,4	13,9	8,00

PF = Perda ao fogo

Fonte: autor da dissertação

Os compostos apresentados na forma de óxidos são dos componentes inorgânicos presentes em cada amostra. Possíveis componentes orgânicos ou que não são sensíveis à técnica de fluorescência de raios X, estão representados na PF (perda ao fogo) variou entre 17,4% em massa nas CP, 13,9% em massa nas CC e 8% em massa nas CM.

Os componentes majoritários são o SiO_2 e Al_2O_3 , que somados representam de aproximadamente 65% a 70% em massa para todas as amostras de cinzas de carvão estudadas. O conteúdo de SiO_2 (apresentado em % mássica) variou de 49,2 % para CM, 46,0 % para CC e 45,4 % para CP e o conteúdo de Al_2O_3 variou de 21,6% para CM, 16,2% para CC e 17% para CP.

Os conteúdos individuais de Ca, K, Mg e S foram menores que 5 % para todas as amostras. Segundo Ferret (2004), esses elementos com conteúdo superior a 5% são prejudiciais para a formação da zeólita do tipo Na-A. Estas amostras de cinza apresentaram elementos tóxicos como As e Cr.

A relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ calculada para as cinzas de carvão variou entre de 2,84 a 2,28. Estes valores indicam boa possibilidade de síntese de zeólitas (SHIGUEMOTO *et al.*, 1993).

5.2. Estudo da redução do tempo de síntese de zeólita Na-A de elevada pureza obtida a partir de cinzas volantes de carvão

O processo de síntese relatado em literatura demora pelo menos 24 h para a finalização, sem contar períodos de secagem do material zeolítico (IZIDORO, 2013).

No estudo da redução do tempo do processo de síntese, primeiramente, foi feita a caracterização mineralógica, a morfológica e a determinação de rendimento da síntese das zeólitas sintetizadas com diferentes tempos de tratamento hidrotérmico utilizando apenas a cinza coletada a partir do filtro manga. O rendimento da síntese foi determinado a partir da capacidade de troca catiônica.

5.2.1. Caracterização mineralógica

A técnica de difratometria de raios X foi utilizada para análise qualitativa das fases cristalinas formadas. A FIGURA 21 representa os difratogramas obtidos no estudo da redução do tempo de tratamento hidrotérmico de 2h a 7h.

FIGURA 21 - Difratogramas de Raios X para os materiais zeolíticos sintetizados a partir das cinzas manga utilizando –se os tempos de tratamento hidrotérmico de 7, 5, 3 e 2h.

Fonte: autor da dissertação

Em todas as amostras foram identificadas as fases cristalinas correspondentes à zeólita do tipo Na-A bem como quartzo e mulita. As intensidades relativas dos picos podem ser devido a diferentes proporções das fases encontradas, assim como pode ser resultado da preparação de amostra (formação de texturas devido à compactação do pó no porta amostras) durante os ensaios de difratometria de raios X. (ROSSATTI, *et al.*, 2017).

5.2.2. Caracterização morfológica

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para complementar a composição mineralógica e para avaliar a forma das partículas presentes nas amostras de zeólitas obtidas nas diferentes condições de tempo de tratamento hidrotérmico.

Micrografias eletrônicas de varredura foram realizadas para cada tempo de síntese, obtendo-se as micrografias da FIGURA 22.

FIGURA 22 - Micrografias da zeólitas do tipo Na-A sintetizadas em diferentes tempos de tratamento hidrotérmico. 2 h (a) 3h (b) 5h (c) e 7h (d)

Em todas as micrografias, foi possível verificar a formação da zeólita do tipo Na-A com características morfológicas bem definidas na forma de cubo.

Para a amostra com tratamento hidrotérmico de 2h, observou-se além das zeólitas, há muitos sítios ou agrupamentos contendo material com morfologia não definida ou com reação incompleta, indicando um processo não tão eficiente quando comparado com as outras amostras. Entre as sínteses com tratamento hidrotérmico de 3h e de 5h não se observa mudanças significativas, e a síntese com tratamento hidrotérmico de 7h apresentou maior proporção de material zeolítico (cubos) comparado com as demais sínteses, fato não observado na caracterização mineralógica das amostras (FIGURA 21).

5.2.3. Capacidade de troca Catiônica

Na TABELA 5 estão apresentados os valores de teor de zeólita obtidos para cada produto da síntese calculados a partir da Equação 8. O procedimento experimental também foi realizado com a zeólita Na-A comercial para fins de comprovação do ensaio.

Um ganho significativo no tempo total de síntese foi constatado em relação ao processo relatado por IZIDORO (2013) ao se realizar o tratamento hidrotérmico por 3 h, obtendo-se uma redução no tempo de tratamento de aproximadamente 60 %. Apesar do tratamento hidrotérmico com duração de 7 h produzir um material zeolítico com maior teor de zeólita, não houve diferença significativa entre os três ensaios.

TABELA 5 – CTC e teor de zeólita determinados para cada uma das amostras.

Amostra	M(g)	(Co - Ce)	qf(mg _{adsorbato} /g _{adsorvente})	CTC	teor de zeólita (%)
Z3h	0,68	574	84,79	3,67	81
Z5h	0,75	643	85,62	3,72	82
Z7h	0,59	526	89,00	3,87	85
ZA Comercial	0,56	584	104,66	4,55	100

Fonte: autor da dissertação

Um ganho significativo no tempo de síntese foi constatado ao se realizar o tratamento hidrotérmico por 3h, obtendo-se uma redução no tempo de tratamento de aproximadamente 60%, apesar da síntese de 7h apresentar maior quantidade de material zeolítico, 4% a mais, não houve diferença significativa de 5h para 3h.

5.3. Caracterização físico-química das zeólitas Na-A de elevada pureza sintetizadas a partir de CM, CC e CP

Após o estudo prévio, selecionou-se a melhor condição de síntese (síntese com tempo de cura de 2h, com agitação de 150 rpm, e 3h de tratamento hidrotérmico) e aplicou-se às demais cinzas.

5.3.1. Composição Química

Após as reações de síntese, foi determinada a composição química das zeólitas sintetizadas através da fluorescência de raios X.

Os resultados obtidos para as composições químicas das zeólitas sintetizadas estão conforme apresentados na TABELA 6.

As zeólitas de elevada pureza do tipo Na-A sintetizadas a partir das cinzas manga (ZCM), das cinzas ciclone (ZCC) e das cinzas pesadas (ZCP) apresentaram concentrações de Cr de 0,016 % para ZCM, 0,011 % para ZCC e 0,009 % para ZCP, o que são bem menores que as concentrações presentes no material precursor. As zeólitas sintetizadas também não apresentaram As, um elemento observado em grande quantidade nas cinzas, conforme mostrado na TABELA 4.

TABELA 6 – Composição química das zeólitas de elevada pureza do tipo Na-A sintetizadas (% em massa)

Amostra	ZCP	ZCC	ZCM
SiO ₂	29,6	30,1	32,8
Al ₂ O ₃	23,8	24,2	26,9
Fe ₂ O ₃	6,15	7,75	6,89
CaO	1,82	2,34	1,53
K ₂ O	0,610	0,575	0,712
MgO	0,577	0,481	0,636
TiO ₂	0,554	0,531	0,807
SO ₃	0,191	0,115	0,106
ZnO	0,062	0,096	0,319
MnO	0,051	0,074	0,042
ZrO ₂	0,040	0,039	0,070
SrO	0,013	0,013	0,019
WO ₃	0,012	0,018	0,059
Y ₂ O ₃	0,009	<0,001	0,019
Cr ₂ O ₃	0,009	0,011	0,016
CoO	0,005	0,008	0,047
PbO	0,005	0,010	0,031
Ge ₂ O ₃	<0,001	0,002	0,014
CuO	0,007	0,006	0,010
NiO	0,006	0,005	0,008
Rb ₂ O	0,003	0,003	0,003
V ₂ O ₅	0,009	<0,001	<0,001
P ₂ O ₅	0,012	<0,001	<0,001
PF	20,9	17,6	12,6

PF = Perda ao fogo

Fonte: autor da dissertação

Os materiais sintetizados apresentaram perda ao fogo (PF) indicando possível presença de material orgânico ou em quantidade que não é sensível à técnica de fluorescência de raios X, variando entre 20,9% em massa nas ZCP, 17,6% em massa nas ZCC e 12,6% em massa nas ZCM.

A relação SiO₂/Al₂O₃ calculada para as zeólitas variou de 1,22 a 1,26. Estes valores indicam uma relação SiO₂/Al₂O₃ dentro da faixa esperada para zeólitas do tipo Na-A (WANG *et al.*, 2009).

5.3.2. Composição mineralógica

A técnica de difratometria de raios X foi utilizada para análise qualitativa das fases cristalinas formadas. As FIGURAS 23, 24 e 25 mostram os difratogramas das zeólitas sintetizadas ZCM, ZCC e ZCP.

FIGURA 23 - Difratograma da zeólita de elevada pureza do tipo Na-A sintetizada pelo processo com o tempo reduzido a partir de cinzas manga (ZCM).

Fonte: autor da dissertação

FIGURA 24 - - Difratoograma da zeólita de elevada pureza do tipo Na-A sintetizada pelo processo com o tempo reduzido a partir de cinzas ciclone (ZCC).

Fonte: autor da dissertação

FIGURA 25 - Difratoograma da zeólita de elevada pureza do tipo Na-A sintetizada pelo processo com o tempo reduzido a partir de cinzas pesadas (ZCP).

Fonte: autor da dissertação

Em todos as zeólitas de elevada pureza sintetizados foram identificadas as fases cristalinas correspondentes à zeólita do tipo Na-A bem como quartzo e mulita. As intensidades relativas observadas encontram-se iguais ao estudo anterior.

Vale ressaltar que outros compostos presentes na amostra que não se apresentam com fase cristalina, e que foram identificados na composição química se encontram em pequena quantidade ou de forma não sensível à técnica de caracterização, uma vez que a parte amorfa presente na amostra é quase imperceptível.

5.3.3. Composição morfológica

As imagens geradas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura são complementares às técnicas previamente discutidas e são apresentadas na FIGURA 26, para as zeólitas ZCM, ZCC e ZCP.

FIGURA 26 – Micrografias das zeólitas de elevada pureza do tipo Na-A sintetizadas a partir das cinzas mangas (a), cinzas ciclone (b) e das cinzas pesadas (c)

Fonte: autor da dissertação

No estudo da morfologia verificou-se a presença de cubos de diversos tamanhos característicos da fase cristalina zeolítica do tipo Na-A, como citado na literatura (HUI e CHAO, 2006 e WANG *et al.*, 2008), pois o tamanho final irá depender da taxa de crescimento dos cristais durante o tratamento hidrotérmico.

5.3.4. Determinação dos grupos funcionais.

A análise de infravermelho foi realizada a fim de verificar os grupos presentes nas amostras zeolíticas e os espectros estão apresentados nas FIGURAS 27, 28 e 29.

Todos os espectros de infravermelho, conforme representados nas FIGURAS 27, 28 e 29, apresentaram um pico largo e intenso na faixa de 1000 cm^{-1} referente ao modo vibracional da ligação O-Si-O, e também apresentaram picos na região de 460 cm^{-1} indicando a presença de grupos do tipo TO4 (onde T pode ser Al ou Si).

A análise também apresenta uma banda larga em 3400 cm^{-1} o que indica a presença de grupos (-O-H). Nas amostras de ZCC e ZCP há a presença de pequena quantidade de CO_2 , porém não há um sinal de ligação química entre C-Si ou C-O, indicando que este CO_2 , presente na amostra, está adsorvido pelo fenômeno da fisissorção que ocorre do contato deste material com o ar ao preparar a amostra para a análise.

FIGURA 27 - Espectro de Infravermelho da zeólita de elevada pureza do tipo Na-A sintetizada a partir da cinza manga (ZCM)

Fonte: autor da dissertação

FIGURA 28 - Espectro de Infravermelho da zeólita de elevada pureza do tipo Na-A sintetizada a partir das cinzas do tipo ciclone (ZCC)

Fonte: autor da dissertação

FIGURA 29 - Espectro de Infravermelho da zeólita de elevada pureza do tipo Na-A sintetizada a partir das cinzas ciclone (ZCP)

Fonte: autor da dissertação

5.4. Caracterização físico-química das zeólitas Ca-A sintetizadas a partir de CM, CC e CP

5.4.1. Composição química

Após as reações de troca catiônica, a composição química das zeólitas de cinzas de carvão modificadas com cálcio foi determinada através da fluorescência de raios X.

Os resultados obtidos para as composições químicas das zeólitas de cinzas de carvão modificadas com cálcio estão conforme apresentados na TABELA 7.

TABELA 7 – Composição química das zeólitas de cinzas de carvão modificadas com cálcio (% em massa)

Amostra	ZMCP	ZMCC	ZMCM
SiO ₂	26,8	21,1	23,5
Al ₂ O ₃	19,3	15,9	18,1
CaO	10,7	16,5	16,3
Fe ₂ O ₃	7,12	9,23	6,45
Na ₂ O	4,88	2,42	2,85
TiO ₂	0,64	0,57	0,76
MgO	0,56	0,40	0,45
K ₂ O	0,44	0,17	0,17
SO ₃	0,28	0,19	0,16
BaO	0,1	0,08	0,12
ZnO	0,06	0,09	0,23
MnO	0,05	0,05	0,04
ZrO ₂	0,05	0,05	0,07
CuO	0,04	<0,01	<0,01
SrO	0,03	0,04	0,05
Cr ₂ O ₃	0,02	0,02	0,02
NiO	0,01	0,01	0,01
Y ₂ O ₃	0,01	<0,01	0,02
PbO	0,01	0,01	0,03
Rb ₂ O	<0,01	0,04	nd
Cl	<0,01	nd	0,01
P ₂ O ₅	<0,01	0,01	<0,01
GeO ₂	nd	nd	<0,01
Nb ₂ O ₅	nd	0,1	nd
PF	28,9	32,9	30,7

PF = Perda ao fogo

Fonte: autor da dissertação

As zeólitas de cinzas de carvão modificadas com cálcio sintetizadas a partir das cinzas manga (ZMCM), das cinzas ciclone (ZMCC) e das cinzas pesadas (ZMCP) apresentaram concentrações de Ca de 16,3 % para ZCM, 16,5 % para ZCC e 10,7 % para ZCP, indicando uma troca catiônica com incorporação de cálcio às amostras.

Os materiais sintetizados apresentaram perda ao fogo (PF) indicando possível presença de material orgânico, água ou em quantidade que não é sensível à técnica de

fluorescência de raios X, variando entre 28,9% em massa nas ZMCP, 32,9% em massa nas ZMCC e 30,7% em massa nas ZMCM.

A relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ calculada para as zeólitas variou de 1,30 a 1,39. Estes valores indicam uma relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dentro da faixa esperada para zeólitas do tipo A (WANG *et al.*, 2009).

5.4.2. Composição mineralógica

A técnica de difratometria de raios X foi utilizada para análise qualitativa das fases cristalinas formadas. As FIGURAS 30, 31 e 32 mostram os difratogramas das zeólitas de cinzas de carvão modificadas com cálcio ZMCM, ZMCC e ZMCP.

FIGURA 30 - Difratograma da zeólita de cinzas manga modificada com cálcio (ZMCM).

Fonte: autor da dissertação

FIGURA 31 - Difratoograma da zeólita de cinzas ciclone modificada com cálcio (ZMCC).

Fonte: autor da dissertação

FIGURA 32 - Difratoograma da zeólita de cinzas pesadas modificada com cálcio (ZMCP).

Fonte: autor da dissertação

Em todas as zeólitas de cinzas modificadas com cálcio foram identificadas as fases cristalinas correspondentes à zeólita do tipo A bem como quartzo e mulita. As intensidades relativas observadas encontram-se iguais ao estudo anterior.

Vale ressaltar que outros compostos presentes na amostra que não se apresentam com fase cristalina, e que foram identificados na composição química se encontram em pequena quantidade ou de forma não sensível à técnica de caracterização, uma vez que a parte amorfa presente na amostra é quase imperceptível.

5.4.3. Composição morfológica

As imagens geradas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura são complementares às técnicas previamente discutidas e são apresentadas na FIGURA 33, para as zeólitas ZMCM, ZMCC e ZMCP.

FIGURA 33 – Micrografias das zeólitas de cinzas modificada com cálcio sintetizadas a partir das cinzas mangas (a), cinzas ciclone (b) e das cinzas pesadas (c)

Fonte: autor da dissertação

No estudo da morfologia verificou-se a presença de cubos de diversos tamanhos característicos da fase cristalina zeolítica do tipo A, como citado na literatura (HUI e CHAO, 2006 e WANG *et al.*, 2008). No item (c) foi possível verificar a formação de um corte longitudinal nas arestas dos cubos formando planos facetados e presença de materiais com morfologia desconhecida.

5.4.4. Determinação dos grupos funcionais

A análise de infravermelho foi realizada a fim de verificar os grupos presentes nas amostras das zeólita de cinzas modificada com cálcio sintetizada a partir das cinzas e os espectros estão apresentados nas FIGURAS 34, 35 e 36.

Todos os espectros de infravermelho, conforme representados nas FIGURAS 34, 35 e 36, apresentaram um pico largo e intenso próximo de 1000 cm^{-1} referente ao modo vibracional da ligação O-Si-O, e também apresentaram picos na região de 460 cm^{-1} indicando a presença de grupos do tipo TO4 (onde T pode ser Al ou Si).

A análise também apresenta uma banda larga em 3400 cm^{-1} o que indica a presença de grupos (-O-H). Nas amostras de ZMCM, ZMCC e ZMCP há a presença de pequena quantidade de CO_2 , e os picos nas regiões de 1650, 1380 indicam que este se apresenta na forma de carbonato, indicando uma quimissorção.

FIGURA 34 - Espectro de Infravermelho da zeólita de cinzas manga modificada com cálcio (ZMCM)

Fonte: autor da dissertação

FIGURA 35 - Espectro de Infravermelho da zeólita de cinzas ciclone modificada com cálcio (ZMCC)

Fonte: autor da dissertação

FIGURA 36 - Espectro de Infravermelho da zeólita de cinzas pesadas modificada com cálcio (ZMCP)

Fonte: autor da dissertação

5.5. Ensaios de remoção de CO₂

5.5.1. Ensaios de remoção de CO₂ usando zeólitas do tipo Na-A sintetizadas a partir de CM, CC e CP

A remoção de CO₂ foi avaliada comparando-se o processo de adsorção sobre a zeólita 4A comercial com as zeólitas produzidas a partir dos três tipos de cinzas de carvão. Os resultados com o padrão de CO₂ (CO₂/N₂ 0,1%) são apresentados na FIGURA 37, onde é possível verificar a afinidade do adsorbato e do adsorvente.

As curvas de ruptura geradas pela adsorção do CO₂ mostraram-se semelhantes para todas as zeólitas sintetizadas comprovando que não houve influência do tipo de

cinzas usado na síntese para a afinidade com o CO₂. A partir dos dados obtidos das curvas de ruptura foi possível determinar o tempo de saturação e calcular a quantidade de CO₂ adsorvido para cada amostra, conforme a TABELA 8.

FIGURA 37 – Curva de ruptura de adsorção de CO₂ sobre as zeólitas 4A comercial, ZCM, ZCC e ZCP

Fonte: autor da dissertação

TABELA 8 – Tempo de saturação e capacidade de adsorção de CO₂ para as zeólitas de elevada pureza.

Amostra	Tempo de saturação (s)	C_0 (ppm)	Q (mL.min ⁻¹)	$\int_0^t (1 - \frac{C}{C_0}) dt$	CO ₂ adsorvido (mg/g amostra)
Zeólita 4A comercial	1221	1387,68	900	66,64	497,41
ZCM	1225	1387,68	900	74,55	556,48
ZCC	1206	1012,13	930	87,51	492,29
ZCP	1211	1387,68	900	87,73	654,82

Fonte: autor da dissertação

O tempo de saturação não variou para as todas as zeólitas ficando em torno de 1200 s. Já a capacidade de adsorção sofreu influência do tipo de zeólita apresentando valores entre ~ 492 a 655 mg/g.

Todas as zeólitas sintetizadas puderam ser consideradas como excelentes adsorventes, pois apresentaram valores muito superiores a 176 mg/g, que segundo SAYARI *et al.* (2011) é um dos parâmetros para se considerar como ótimo material adsorvente.

Conforme os cálculos presentes na TABELA 8, a amostra que apresentou melhor resultado de adsorção foi a zeólita do tipo A sintetizada a partir das cinzas pesadas, isto pode ser devido à presença de matéria orgânica ou outros constituintes que podem estar atuando como sorventes para o CO₂. A presença desses outros elementos está evidenciada nos resultados de composição química, onde pode ser observado o maior valor de perda ao fogo, de 20,9 %, dessas zeólitas conforme apresentado na TABELA 6.

Cabe ressaltar que a capacidade de adsorção das zeólitas de cinzas leve sintéticas ficou próximo daquela da zeólita comercial e até mesmo 32% maior para o caso da zeólita das cinzas pesadas.

5.5.2. Ensaios de remoção de CO₂ usando zeólitas do tipo Ca-A sintetizadas a partir de CM, CC e CP

Ensaios de remoção de CO₂ sobre zeólitas de elevada pureza impregnada com íons Ca²⁺ foram realizados com o objetivo de avaliar a eficiência do processo de adsorção desses adsorventes após a modificação. As curvas de rupturas das amostras ZMCM, ZMCC e ZMCP estão apresentadas na FIGURA 38.

Como no caso da zeólita Na-A, não houve influência do tipo de cinzas usado na síntese no aspecto da curva de ruptura. O tempo de saturação não variou significativamente ficando também em torno de 1200-1230 s (TABELA 9). A capacidade de adsorção variou com o tipo de zeólita, porém foi uma variação muito menor do que

aquela observada com as zeólitas do tipo Na-A, conforme pode ser observado na TABELA 9.

As amostras impregnadas com cálcio apresentaram menor adsorção em relação as amostras não impregnadas. Este fato se dá, possivelmente, porque as zeólitas impregnadas com cálcio são mais higroscópicas que as zeólitas com sódio, e, portanto, adsorvem preferencialmente a água, afetando a sua adsorção em relação ao CO_2 . Este resultado está de acordo com a literatura (LEE e JO, 2010).

FIGURA 38 – Curva de ruptura de adsorção de CO_2 sobre a ZMCM, ZMCC e ZMCP.

Fonte: autor da dissertação

TABELA 9 – Tempo de saturação e capacidade de adsorção de CO₂ para as zeólitas de elevada pureza impregnada com cálcio.

Amostra	Tempo de saturação (s)	C ₀ (ppm)	Q(mL.min ⁻¹)	$\int_0^t (1 - \frac{C}{C_0}) dt$	CO ₂ adsorvido (mg/g amostra)
ZMCM	1204	1012,27	900	35,24	191,86
ZMCC	1230	1012,27	900	32,22	175,41
ZMCP	1224	1012,27	900	36,43	198,34

Fonte: autor da dissertação

As capacidades de adsorção do CO₂ em materiais zeolíticos encontradas na literatura e dos adsorventes sintetizados neste estudo estão apresentadas na TABELA 10. Este valor serve como uma comparação preliminar entre os materiais, porém cabe ressaltar que a capacidade máxima de adsorção depende das condições experimentais.

TABELA 10 - Comparação da capacidade de adsorção do CO₂ em vários adsorventes (continua)

ADSORVENTE	CONDIÇÃO	q (mg g ⁻¹)	REFERENCIA
Zeólita (FAU+ A)	<i>Pellets</i> Q= 2L min ⁻¹ Diâmetro – 1,2 mm (30°C)	40,5	COSTA, 2016
13X sintética	Pó P = 0,1-0,5 Bar Q= 85 mL min ⁻¹ (50°C)	8,8-14,9	DENG <i>et al.</i> , 2012.
Zeólita 4A	Pó Q= 85 mL min ⁻¹ Diâmetro – 2,7 cm	0,46	VIEIRA <i>et al.</i> , 2012
Na-X	Pó Microtubo de quartzo Q= 30mL min ⁻¹	1,03	DIAZ <i>et al.</i> , 2008
13X comercial	P = 4 Bar (25°C)	103,8	LIMA <i>et al.</i> , 2007

Q = fluxo de gás na coluna

TABELA 10 - Comparação da capacidade de adsorção do CO₂ em vários adsorventes
(conclusão)

ADSORVENTE	CONDIÇÃO	q (mg g ⁻¹)	REFERENCIA
4ª comercial	Pó		
	P = 1 atm $Q = 1000$ mL min ⁻¹ Diâmetro – 3 cm	497,41	Este estudo
ZCM	Pó		
	P = 1 atm $Q = 1000$ mL min ⁻¹ Diâmetro – 3 cm	556,48	Este estudo
ZCC	Pó		
	P = 1 atm $Q = 1000$ mL min ⁻¹ Diâmetro – 3 cm	492,27	Este estudo
ZCP	Pó		
	P = 1 atm $Q = 1000$ mL min ⁻¹ Diâmetro – 3 cm	654,82	Este estudo
ZMCM	Pó		
	P = 1 atm $Q = 1000$ mL min ⁻¹ Diâmetro – 3 cm	191,86	Este estudo
ZMCC	Pó		
	P = 1 atm $Q = 1000$ mL min ⁻¹ Diâmetro – 3 cm	175,41	Este estudo
ZMCP	Pó		
	P = 1 atm $Q = 1000$ mL min ⁻¹ Diâmetro – 3 cm	198,34	Este estudo

Q = fluxo de gás na coluna

Fonte: autor da dissertação

5.6. Análise Térmica das Zeólitas Na-A em atmosfera de CO₂

As análises térmicas foram realizadas para observar o comportamento térmico das zeólitas sintetizadas com o aumento da temperatura em atmosfera de CO₂. Os resultados estão apresentados graficamente pelas FIGURAS 39, 40 e 41.

FIGURA 39 – Gráfico da perda de massa em função da temperatura da amostra ZCM

Fonte: autor da dissertação

Observa-se na FIGURA 39 que a amostra ZCM perdeu água a temperaturas acima de 60 °C, e que após 100 °C o CO₂ foi dessorvido da estrutura tendo a sua maior taxa de saída em torno de 136 °C.

FIGURA 40 – Gráfico da perda de massa em função da temperatura da amostra ZCC

Fonte: autor da dissertação

Observa-se na FIGURA 40 que a amostra ZCC perdeu água a temperaturas acima de 90 °C, e que após 130 °C o CO₂ foi retirado da estrutura tendo a sua maior taxa de saída em torno de 150 °C.

Observa-se na FIGURA 41 que a amostra ZCP perdeu água a temperaturas acima de 70 °C, e que após 120 °C o CO₂ foi retirado da estrutura tendo a sua maior taxa de saída em torno de 150 °C, indicando uma estabilidade do material com o gás adsorvido para temperaturas ambientes.

Todos os resultados indicaram a adsorção de CO₂ à temperatura ambiente. O fato do CO₂ ser dessorvido a determinadas temperaturas (~150°C) indicou a possibilidade reciclar as zeólitas de elevada pureza ou utilizá-las em ciclos de adsorção dessorção coletando o CO₂.

FIGURA 41 – Gráfico da perda de massa em função da temperatura da amostra ZCP

Fonte: autor da dissertação

Os resultados apresentados estão de acordo com estudos da literatura que demonstram a primeira perda de massa em torno de 150 °C (COSTA, 2016; DIAZ *et al.*, 2007).

5.7. Ciclos de adsorção e dessorção do CO₂.

A análise de ciclos de adsorção e dessorção foi realizada para verificar quanto do CO₂ pode ser dessorvido, e se há regeneração total ou parcial da zeólita de elevada pureza. Para esta análise utilizou-se amostra de ZCP (zeólitas de elevada pureza do tipo Na-A sintetizadas a partir de cinzas pesadas), pois apresentou os melhores resultados para adsorção.

Conforme os dados obtidos, as curvas de adsorção e dessorção foram ilustradas na FIGURA 42.

FIGURA 42 – Curvas de adsorção e dessorção de CO₂ sobre a amostra de ZCP

Fonte: autor da dissertação.

Os resultados obtidos dos ciclos de adsorção e dessorção de CO₂ foram apresentados na FIGURA 42, onde verificou-se que houve uma mudança do comportamento após a primeira dessorção semelhante ao estudo apresentado por

COSTA (2016). Indicando que possivelmente, ocorreu uma ativação da zeólita ao sofrer o primeiro aquecimento (dessorção).

Os dados de adsorção e dessorção de CO₂ mostrados na FIGURA 42 serviram de base para os cálculos da TABELA 11.

TABELA 11 – Tempos de saturação e dessorção de CO₂ e quantidades de CO₂ adsorvido e desorvido em ZCP durante os ciclos de dessorção.

Ciclo	Fenômeno	Tempo (s)	Q (mL.min ⁻¹)	$\int_0^t (1 - \frac{C}{C_0}) dt$	$\int_0^t (C) dt$	CO ₂ (mg/g)
1º	Adsorção	1236	900	109,64	-	616,88
1º	Dessorção	2073	930	-	404217	2174,28
2º	Adsorção	1222	900	431,39	-	2427,19
2º	Dessorção	2011	930	-	422384,58	2272,01
3º	Adsorção	1224	900	440,82	-	2480,25
3º	Dessorção	1743	930	-	425713,02	2289,91

Fonte: autor da dissertação

Conforme o demonstrado na TABELA 11, a primeira adsorção apresentou resultados semelhantes ao teste realizado ao item 5.4.1, apresentando uma adsorção de 616,88 mg_{CO2} por grama de zeólita.

Possivelmente, durante a dessorção no primeiro ciclo ocorreu uma possível ativação superficial da zeólita, fazendo com que houvesse maior liberação de CO₂ do que a quantidade adsorvida no experimento, possivelmente CO₂ adsorvido do ar atmosférico durante o manuseio do material.

As adsorções dos ciclos 2 e 3 apresentaram uma capacidade de capturar 2427,19 e 2480,25 mg_{CO2} por grama de zeólita, respectivamente, e demonstraram que após a

dessorção do primeiro ciclo havia mais sítios ativos capazes de adsorver CO_2 , em relação à primeira adsorção.

Os ciclos de adsorção/dessorção 2 e 3 demonstraram a dessorção de em torno de 93% do CO_2 adsorvido pelo material a 150°C em 30 min.

6 CONCLUSÕES

Na primeira etapa do trabalho, zeólitas de elevada pureza do tipo Na-A foram obtidas a partir de cinzas volantes retidas no filtro de mangas, de cinzas leve retidas no filtro ciclone e de cinzas pesadas.

Os constituintes principais dos três tipos de cinzas de carvão foram a sílica, alumina, óxidos de ferro, cálcio e potássio. A determinação da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ permitiu o ajuste da razão molar apropriada para obtenção da zeólita do tipo Na-A pela adição de fonte de alumínio em cada amostra.

O processo de síntese de duas etapas para obtenção da zeólita Na-A foi otimizado em relação ao tempo total de duração resultando em tempo de cura 2 h à 150 rpm e tempo de tratamento hidrotérmico de 3 h.

Os três tipos de cinzas puderam ser utilizados como matéria-prima na síntese de zeólita Na-A de alta pureza usando o processo com tempo reduzido.

Os difratogramas de raios-X, os espectros de absorção na região do infravermelho e as micrografias de varredura apresentaram evidências e confirmações da estrutura da zeólita do tipo Na-A obtidas com os três tipos de cinzas.

No processo de síntese um teor de zeólita em torno de 80% foi alcançado em todos os materiais zeolíticos.

Os valores das capacidades de adsorção de CO_2 das zeólitas Na-A de cinzas manga, ciclone e pesadas foram 556, 494 e 654 mg/g, respectivamente. Sendo que, estes são maiores que os valores obtidos com as zeólitas Ca-A.

As análises térmicas das zeólitas em atmosfera de CO_2 mostraram que o material com o gás adsorvido é estável em temperatura ambiente e há a possibilidade de dessorção com o aumento da temperatura entre 140-150 °C.

Na presença de água as zeólitas impregnadas com cálcio não são adsorventes adequados para o CO_2 .

Nos ciclos de adsorção e dessorção foi possível recuperar até 93% do CO_2 adsorvido, podendo reutilizar a zeólita em ciclos posteriores.

Conclui-se, portanto, que as zeólitas de elevada pureza do tipo Na-A sintetizadas pelo método em duas etapas, utilizando fusão alcalina, a partir das cinzas de carvão do filtro manga, do filtro ciclone e de fundo podem ser utilizadas como material adsorvente para remover o CO₂.

7 PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

Complementando este trabalho, sugere-se:

1. Sintetizar a zeólita na forma de *pellets* e realizar o estudo de adsorção de CO₂ em coluna preenchida com os mesmos.
2. Realizar ensaios de seletividade da zeólita de elevada pureza do tipo Na-A com misturas de gases mais complexas.
3. Aplicar o processo de adsorção em coluna no tratamento de emissões reais que contenham emissão de CO₂.
4. Realizar ensaios de adsorção da emissão da usina em escala piloto e *in situ*.

8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDO, F. N. Comércio europeu de cotas de emissão de gases de efeito estufa: como funcionará e quais são os possíveis impactos para a economia europeia e o meio-ambiente, VII SEMEAD, 10 e 11 de agosto 2004, São Paulo, SP.

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Quim. Nova**, n. 6B, v.25, p1145-1154, 2002.

ALVES, J. A. B. L. R. A.; DANTAS, E. R. S. B.; PERGHER, S. B. C. A.; MELO, D. M. A. A.; MELO, M. A. F. B. *Synthesis of High Value-added Zeolitic Materials Using Glass Powder Residue as a Silica Source*. **Materials Research**, n 1, v 17, p. 213-218, 2014.

AMRHEIN, C.; HAGHNIA, G. H.; KIM, T. S.; MOSHER, P. A.; GAGAJENA, R. C.; AMANIOS, T.; TORRE. L. *Synthesis and properties of zeolites from coal fly ash*. **Environ. Sci. Technol.**, v. 30, p. 735-742, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Resíduos sólidos - Classificação**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004. (NBR 10004).

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

AZEVEDO T. R.; ANGELO C. Emissões de GEE no Brasil e suas implicações para políticas e a contribuição brasileira para o Acordo de Paris. Observatório do clima, Brasil 2018.

BANCO MUNDIAL: banco de dados. Disponível em: <<https://data.worldbank.org/indicator/EN.ATM.CO2E.KT?end=2014&start=2014&type=shaded&view=map>>. Acesso em 6 de Novembro de 2018.

BANG-SUP, S.; SUNG-OH, L.; NAM-PYO, K. *Preparation of zeolitic adsorbent from waste coal fly ash*. **J. Chem. Eng.**, v. 12, p. 352-356, 1995.

BELTRAO-NUNES, A.-P.; SENNOUR, R.; ARUS, V.-A.; ANOMA, S.; PIRES, M.; BOUAZIZI, N.; ROY R.; AZZOUZ A. *CO₂ capture by coal ash-deriving zeolites- roles of the intrinsic basicity and hydrophilic character*, **Journal of Alloys and Compounds**, 2018.

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

BRASIL. MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES – MCTIC. **Estimativas anuais de emissões de gases de efeito estufa no Brasil**. 4ed. 2017. Brasília. Disponível em: <http://sirene.mcti.gov.br/>. Acesso em 2 de agosto de 2018.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Acordo de Paris. 2017. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/acordo-de-paris>. Acesso em 2 de agosto de 2018.

BRECK, D. W. **Zeolite Molecular Sieves**, Wiley: New York, 1974.

CABRAL L. Conheça os gases de efeito estufa e sua influência no aquecimento global, **eCycle** Disponível em: <https://www.ecycle.com.br/6037-gases-de-efeito-estufa/>. Acesso em 2 de agosto de 2018

CCSA, ASSOCIAÇÃO DE CAPTURA E SEQUESTRO de CO₂, Disponível em: <http://www.ccsassociation.org/>. Acesso em 2 de dezembro de 2018.

CHANG, H. L.; SHIH, W. H. *A general method for the conversion of fly ash into zeolites as ion exchangers for cesium*. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 37, p. 71-78, 1998.

CHANG, H. L.; SHIH, W. H. *Synthesis of zeolites A and X from fly ashes and their ion-exchange behavior with cobalt ions*. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 39, p. 4185- 4191, 2000.

COELHO, O. S. **Avaliação das Emissões Atmosféricas das Principais Termelétricas Brasileiras a Gás Natural** Trabalho Final de Curso, Faculdade de Engenharia da UFJF, 2014

COSTA, B. M. **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão para captura de dióxido de carbono**. 2016. 91p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais), Porto Alegre.

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

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 5A zeolites*. **Chemical Engineering Journal**. Vol. 188. 77-85. 2012.

DEPOI, F.S.; POZEBON, D.; KALKREUTH, W.D. *Chemical characterization of feed coals and combustion-by-products from Brazilian power plants*. **Int. J. Coal Geol.**, v. 76, p. 227-236, 2008.

DIOGENES, T. S. **Captura de CO₂ em zeólita natural por adsorção**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Fortaleza, 2016.

DIAZ, E.; MUÑOZ, E.; VEGA, A.; ORDÓÑEZ S. Enhancement of the CO₂ retention capacity of X zeolites by Na- and Cs-treatments. **Chemosphere**, v. 70, p.1375-1382, 2008.

DYER, A. **An Introduction to Zeolite Molecular Sieves**, John Wiley and Sons: Chichester, 168p. 1988.

ELLIOT, A. D. **An investigation into the hydrothermal processing of coal fly ash to produce zeolite for controlled release fertilizer applications**. 2006. Tese (Doutorado) – Curtin University of Technology, Austrália.

EL-NAGGAR, M. R.; EL-KAMASH, A. M.; EL-DESSOUKY, M. I.; GHONAIM, A. K. *Two-step method for preparation of NaA-X zeolite blend from fly ash for removal of cesium ions*. **J. Hazard. Mater.**, v. 154, p. 963-972, 2008.

ERENO D. Inovações reduzem emissão de carbono. **Revista Pesquisa FAPESP**, edição 188, outubro de 2011 p. 69-73. Disponível em: <<http://revistapesquisa.fapesp.br/2012/03/30/folheie-a-edi%C3%A7%C3%A3o-n%C3%BAmero-188/>>. Acesso em 20 de dezembro de 2018.

FERREIRA, K. D. **Uso de zeólitas na redução do teor do cátion níquel de efluentes galvânicos**. 1998. Dissertação (mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

FERRET, L. S. **Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso**. 2004. [Tese]. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

FUNGARO, D. A.; BRUNO, M. Remoção de azul de metileno de solução aquosa usando zeólitas sintetizadas com amostras de cinzas de carvão diferentes. **Química Nova**, n. 4, v. 32, p. 955-959, 2009.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C.; SANTOS, F. S.; WANG, S. *Coal Fly Ash from Brazilian Power Plants: Chemical and Physical Properties and Leaching Characteristics*. In: SARKER, P.K. (Ed.). **Fly Ash: Chemical Composition, Sources and Potential Environmental Impacts**. Hauppauge, N.Y: Nova Science Publishers, Chapter 5, pp. 145-164, 2013.

GEORGIEV, D.; BOGDANOV, B.; ANGELOVA, K.; MARKOVSKA, I.; HRISTOV, Y. *Synthetic zeolites - structure, clasification, current trends in zeolite synthesis review*. *International Science Conference, Proceedings*. Stara Zagora, Bulgaria, 2009.

GRESSLER, P. D. **Avaliação da eficiencia de desmodesmussubspicatus (R. Chodat)**. 2011. 119p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia – Ambiental), Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul.

GIANNETTO, G. **Zeólitas – características, propiedades y aplicaciones industriales**. Caracas: EdIT Editorial Innovación Tecnológica, 1990.

HENMI, T. **Synthesis of hydroxi-sodalite (“zeolite”) from waste coal ash**. *Soil Science Plant Nutrition*., v. 33, p. 517-521, 1987.

IZIDORO, J. C. **Estudos sobre a remoção de íons metálicos em água usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão**. 2008. 93p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

IZIDORO, J.C. ***Síntese e caracterização de fase zeolítica de cinzas de carvão obtida por processo de duas etapas.*** 2013. 146p. [Tese]. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

IPCC, *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, 2014.

IPCC, *Summary for Policymakers. In: Global warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty.* 32 p. World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, 2018.

JOHNSONSAZMAL, E. B. G. e ARSHAD, E. *Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: a review*, 2014.

KEITH D. W.; HOLMES G.; ANGELO D. S.; HEIDEL K.; *A process for capturing CO₂ from the atmosphere*, ***periodic Joule***, v. 2 p1573-1594, Agosto 2018

KIKUCHI, R. *Aplication of coal ash to environmental improvement. Transformation into zeolite, potassium fertilizer, and FGD absorbent.* ***Resour. Conserv. Recy.***, v. 27, p. 333-346, 1999.

LEE, K.-M.; JO, Y.-M. *Synthesis of zeolite from waste fly ash for adsorption of CO₂.* ***J Mater Cycles Waste Manag.*** v.12, p. 212–219, 2010

LEVANDOWSKI J.; KALKREUTH W. *Chemical and petrographical charactetipo arization of feed coal, fly ash and bottom ash from the Figueira power plant, Paraná, Brazil.* ***Int J Coal Geol*** v. 77,p. 269–81, 2008.

LICKS, L. A. S. ***Avaliação do processo de captura de dióxido de carbono por absorção química visando a aplicação em termelétricas a carvão no brasil.*** 2008. 96p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

LIMA, Y. S.; GUIMARÃES, P. R. B.; CARVALHO, L. S.; FAGUNDES, R. C.; SILVA, A.C.; LISBOA, D. O. Estudo da capacidade de adsorção de CO₂ em zeólita 13X para a separação de gases industriais. 4º PDPETRO, Campinas – SP, 2007.

LISBOA, D. O.; FAGUNDES R. C.; LIMA Y. S. Avaliação da capacidade de adsorção de co2 em zeólitas 13x e 5a através do método gravimétrico. v. 10 n.1 9p. 17ª ed **Revista eletrônica SEPA** - Seminário Estudantil de Produção Acadêmica, Salvador, 2018. Disponível em: <<https://revistas.unifacs.br/index.php/sepa/article/view/40/34>>. Acesso em 20 de Dezembro 2018.

LIU L.; SINGH R.; XIAO P.; WEBLEY P. A.; ZHAI Y. *Zeolite synthesis from waste fly ash and its application in CO₂ capture from flue gas streams*. *Adsorption*, 2011.

MAGALHÃES L. Efeito estufa, **Toda Materia** Disponível em: <<https://www.todamateria.com.br/efeito-estufa/>>. Acesso em 30 de novembro de 2018.

MAJCHRZAK-KUCEBA, I.; NOWAK, W. *A thermogravimetric study of the adsorption of CO₂ on zeolite synthesized from fly ash*. **Thermochim Acta**, v 437, p 67–74, 2005.

MARCOVITCH, Jacques (Org.). *Sustentabilidade e Tecnologias de Baixo Carbono no Brasil*. São Paulo: FEA/USP, 2011. Disponível em: <<http://www.usp.br/mudarfuturo/2011>>. Acesso em 20 de Dezembro 2018.

MCGRATH, M, *A tecnologia que promete remover CO₂ do ar e transformar em pó*. **BBC** Disponível em: <<https://www.bbc.com/portuguese/geral-47858794>>. Acesso em 10 de Abril 2019.

MOTIT, H.M. **Unitary Analysis, Synthesis, and Classification of Flow Meters**. CRC Press, 2017.

MORO, D. B. **Captura e Armazenamento de CO₂**. 2006. 40p. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MURAYAMA, N.; YAMAMOTO, H.; SHIBATA, J. *Mechanism of zeolite from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction*. Int. **J. Miner. Process.**, v. 64, p. 1-17, 2002.

MURAYAMA, N.; TANABE, M.; YAMAMOTO H.; SHIBATA, J. **Reaction, Mechanism and Application of Various Zeolite Syntheses from Coal Fly Ash**. *Materials Transactions* v. 44, n. 12, p. 2475-2480, 2003.

NASCIMENTO, M.; SOARES, P. S. M.; SOUZA, V. P. *Adsorption of heavy metal cations using coal fly ash modified by hydrothermal method*. **Fuel**. v. 88, p. 1714- 1719, 2009

OC. 2018 foi o quarto ano mais quente. 29 de novembro de 2018. **Observatório do Clima**, Brasil. Disponível em: <<http://www.observatoriodoclima.eco.br/2018-foi-o-quarto-ano-mais-quente-da-historia/>>. Acesso em 15 de dezembro de 2018.

OJHA, K.; PRADHAN, N. C.; SAMANTA, A. M. *Zeolite from fly ash: synthesis and characterization*. **Bull. Mater. Sci.**, v. 27, p. 555-564, 2004.

OKADA Y., *Synthesis of zeolite using fly ash on closed system*. **Japanese J. Soil Sci. and Plant Nutr.**, v. 62, p. 1-6, 1991.

OLAJIRE, A. A. *CO2 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 CO2 em peneiras moleculares micro e mesoporosas. **Química Nova**, Vol. 37, p. 610-617, 2014.

OLIVARES-MARÍN M.; MAROTO-VALER M.M. **Development of adsorbents for CO2 capture from waste materials: a review**. *Greenhouse Gas Sci Technol* v. 2, p. 20-35, 2012.

ONU Países precisam “triplicar esforços” para conter aumento de temperatura a 2 °C. 27 de novembro de 2018. Disponível em < <https://news.un.org/pt/story/2018/11/1649131>>. Acesso em 20 de dezembro 2018.

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

PAYRA, P.; DUTTA, P. K. *Zeolites: A Primer*. In: AUERBACH, S.; M.M CARRARO, K. A.; DUTTA, P. K. **Handbook of Zeolite Science and Technology**, Marcel Dekker Inc., p 1-17, 2003.

PANITCHAKARN, P.; LAOSIRIPOJANA, N.; VIRIYA-UMPIKUL, N.; PAVASANT, P. *Synthesis of high-purity Na-A and Na-X zeolite from coal fly ash*. **J. Air Waste Manage. Assoc.** v 64, p 586, 2014.

QUEROL, X.; UMAÑA, J. C.; PLANA, F.; ALASTUEY, A.; LÓPEZ-SOLER, A.; MEDINACELI, A.; VALERO, A.; DOMINGO, M. J.; GARCIA-ROJO, E. *Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale. Examples of potential applications*. **Fuel**, v.80, p. 857 – 865, 2001.

QUEROL, X.; MORENO, N.; UMANA, J.C.; JUAN, R.; HERNANDEZ, S.; FERNANDEZ, P.C.; AYORA, C.; JANSSEN, M.; GARCIA, J. M. J.; LINARES, S. A.; CAZORLA, A. D. *Application of zeolitic material synthesized from fly ash to the decontamination of waste water and flue gas*. **J. Chem. Technol. Biotechnol.** 77, 292–298, 2002

QUEROL, X.; MORENO, N.; ALASTUEY, A.; JUAN, R.; ANDRÉS, J. M.; LÓPEZ-SOLER, A.; AYORA, C.; MEDINACELI, A.; VALERO, A. *Synthesis of zeolites of high ion exchange zeolites from coal fly ash*. **Geologica Acta.**, n. 1, v. 5, p. 49-57, 2007.

QUISPE, D.; PEREZ-LOPEZ, R.; SILVA, L. F.; NIETO, J. M. *Changes in mobility of hazardous elements during coal combustion in Santa Catarina power plant (Brazil)*. **Fuel**, v. 94, p. 495-503, 2012.

RAYALU, S.; MESHAM, S. U.; HASAN, M. Z. *Highly crystalline faujasitic zeolites from fly ash*. **J. Hazard. Mater.** v. B77, p. 123-131, 2000.

RÍOS, C. A.; WILLIAMS, C. D.; ROBERTS, C. L. *A comparative study of two methods for the synthesis of fly ash-based sodium and potassium type zeolites*. **Fuel**, v. 88, p. 1403-1416, 2009.

ROCHELLE, G.T. *Amine Scrubbing for CO₂ Capture*. **Science** v. 325, p. 1652–1654, 2009.

ROHDE, G. M. Cinzas, a outra metade do carvão fóssil: nova estratégia para a termoeletricidade. In: IV CONGRESSO BRASILEIRO DE CARVÃO MINERAL, 24-24, Agosto, 2013, Gramado, Rio Grande do Sul.

ROHDE, G. M.; MACHADO C. S. **Quantificação das Cinzas de Carvão Fóssil Produzidas no Brasil** [Boletim Técnico] Porto Alegre: CIENTEC, 40 p, 2016.

ROSSATTI, C.; CASTANHO D.; IZIDORO, J. C.; FUNGARO D. A. Otimização da síntese de zeólita NA-A de elevada pureza obtida a partir de cinzas volantes de carvão. V Congresso Brasileiro de Carvão Mineral- VCBCM, Criciúma, Santa Catarina, 2017.

RYU, T. G., RYU, J. C., CHOI, C. H., KIM, C. G., YOO, S. J., YANG, H. S., KIM, Y. H. *Preparation of Na-P1 zeolite with high cation exchange capacity from coal fly ash. J. Ind. Eng. Chem.*, v.12, p. 401-407, 2006.

SAADA, M.A.; SOULARD, M.; PATARIN, J. & REGIS, R. **Synthesis of zeolite materials from asbestos wastes: An economical approach. Microporous and Mesoporous Materials**, v. 122, n. 1-3, p. 275-282, 2009.

SAMANTA, A.; ZHAO, A.; SHIMIZU, G. K. H.; SARKAR, P.; GUPTA, R. *Post-combustion CO₂ capture using solid sorbents: A review. Ind. & Eng. Chem. Res.*, v.51, p. 1438-1463, 2012.

SANTOS, F. S., IZIDORO, J. C., FUNGARO, D. A. Síntese de zeólita de cinzas de carvão pelo método de duas etapas e aplicação na remoção do íon cálcio. In: 10º CONGRESSO NACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA – CONIC., São Paulo. 2010.

SARBAK, Z., STANCZYK, A., KRAMER-WACHOWIACK, M. *Characterization of surface properties of various fly ashes. Powder technology.*, v. 145, p. 82-87, 2004.

SAYARI, A., BELMABKHOUT, Y. and SERNA-GUERRERO, R. *Flue Gas Treatment via CO₂ Adsorption. Chem. Eng. J.* 171: 760–774, 2011.

SCOTT, J., GUANG, D., NAERAMITMARNUSUK, K., THABUOT, M., AMAL, R. *Zeolite synthesis from coal fly ash for the removal of lead ions from aqueous solution. J. Chem. Technol. Biotechnol.*, v. 77, p. 63-69, 2001.

SHIGUEMOTO, N.; SHIRAKAMI, K.; HIRANO, S.; HAYASHI, H. *Preparation and characterization of zeolites from coal ash*. **Nippon Kagaku Kaishi**, v. 5, p. 484-492, 1992.

SILVA, L.F.O.; BOIT, K.M. *Nanominerals and nanoparticles in feed coal and bottom ash: implications for human health effects*. **Environ. Monit Assess.** v. 74, p. 187-197, 2011.

SONG, W.; GRASSIAN, V. H.; LARSEN, S. C. *High yield method for nanocrystalline zeolite synthesis*. **Chem Commun**, Cambridge, 2005.

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*. **Adv. Powder Technol.** v. 20, p. 473-479, 2009.

TEIXEIRA G. M, **Inventário de emissões de gases de efeito estufa**. Registro Público de Emissões, Disponível em: <<http://www.registropublicodeemissoes.com.br/participantes/954>>. Acesso em 20 de dezembro de 2018

TISSOT, R.; MÍSSEL, R. Tratamento dos efluentes atmosféricos na UTE Termelétrica de Charqueadas, Tractebel Energia, 2010.

TSCHERNICH, R. W. *Zeolites of the world*. **Geoscience Press Inc.**, Phoenix, p. 563, 1992.

UMAÑA-PEÑA, J. C. **Síntesis de zeólitas a partir de cenizas volantes de centrales termoeléctricas de carbón**. Tese (Doutorado) – Universidad Politécnica de Catalunya, Barcelona, Espanha, 2002.

VAN BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M.; JANSEN, J.C. **Introduction to Zeolite Science and Practice**, Elsevier: Amsterdam, 1991.

VIEIRA L. O.; MADEIRA A. C.; MERLINI A.; MELO C. R.; MENDES E.; SANTOS M. G. S.; ANGIOLETTO E. Síntese de Zeólitas “Tipo A” para adsorção de CO₂. Parque Científico e Tecnológico da UNESC – IPARQUE, Criciúma, Santa Catarina, 2012.

VIEIRA L. O.; MADEIRA A. C.; MERLINI A.; MELO C.R.; MENDES E.; SANTOS M. G. S.; ANGIOLETTO E. **Síntese de zeólitas “tipo a” para adsorção de CO₂**. Curitiba, PR, 2012.

VILLARREAL, A.; CASTILLO-VILLALÓN, P.; RAMIREZ J. *Analysis of interaction of CO₂ with Na, K, and Ca-exchanged Modernite. A infrared spectroscopic study.* **Sociedad Química de México**, v61 (2), p 102-108, 2017.

WANG, H., ZHANG, Q., SONG, C., LIU, F. *Synthesis of zeolites by alkaline activations of fly ash.* **Journal of University of Science and Technology Beijing**, v. 8, p. 161-163, 2001.

WANG, C., LI, J., SUN, X., WANG, L., SUN, X. *Evaluation of zeolites synthesized from fly ash as potential adsorbents for wastewater containing heavy metals.* **Journal of Environmental Sciences**, v 21, p. 127-136, 2009.

WANG, Y.; DUANMU D.; SPALDING M. H. *Carbon dioxide concentrating mechanism in Chlamydomonas reinhardtii: inorganic carbon transport and CO₂ recapture.* **Photosynth Res**, n. 109, v 1-3, p. 115-122, 2011.

WEITKAMP J. **Zeolites and catalysis. Institute of Chemical Technology, University of Stuttgart**, D- 70550 Stuttgart, Germany, p. 175-188, 2000.

WORD METEOROLOGICAL ORGANIZATION *Greenhouse gas bulletin: The State of Greenhouse Gases in the Atmosphere Based on Global Observations through 2016.*, n.13, Oct 2017. (ISSN 2078-0796).

YAPING, Y., XIAOQIANG, Z., WEILAN, Q., MINGWEN, W. *Synthesis of pure zeolites from supersaturated silicon and aluminum alkali extracts from fused coal fly ash.* **Fuel**, v.87, p. 1880-1886, 2008.