

MODIFICAÇÃO DE ZEÓLITAS DO TIPO NaX SINTETIZADAS A PARTIR DE CINZAS VOLANTES DE CARVÃO MINERAL PARA A CAPTURA DE CO₂

Tainá Domingos da Silva¹

Thiago Fernandes de Aquino²

Resumo: A utilização de zeólitas para a captura de CO₂ vem sendo amplamente estudada. A busca por um maior aprimoramento desse material, cresce cada vez mais, devido a suas propriedades físicas, químicas e estruturais. Neste trabalho buscou-se modificar uma zeólita NaX sintetizada a partir de cinzas volantes de carvão mineral, com solução de CaCl₂, em diferentes concentrações, tempo e temperatura, além da modificação utilizando uma solução de polietilenoimina, em diferentes concentrações de zeólita/PEI e tempos de troca. As amostras modificadas com CaCl₂ foram analisadas quanto a sua estrutura antes e após a troca quanto a sua composição mineralógica, composição química dos elementos majoritários, propriedades texturais e análise termogravimétrica, na qual obteve-se como maior porcentagem de troca de sódio por cálcio, cerca de 89,74%, resultado da modificação na concentração de 1 M, na temperatura de 75°C por 4 horas, porém as amostras modificadas na concentração de 0,2 M por 1 hora à 23°C apresentou cerca de 84,46 % de troca, não sendo necessário haver um maior tempo e temperatura de troca. Tratando-se de capacidade de adsorção não se alcançou uma capacidade de adsorção de CO₂, superior a capacidade da amostra comercial (2,40 mmol/g), nem a amostra sintetizada sem modificação (2,30 mmol/g), alcançando a capacidade máxima de 2,02 mmol/g. Para as amostras modificadas com amina, obteve-se um aumento da capacidade de adsorção, conforme o aumento da quantidade de PEI impregnada, porém estes valores de capacidade, não alcançaram a capacidade de adsorção da amostra comercial, nem da amostra sintetizada sem modificação.

Palavras-chave: Modificação. Zeólita. Adsorção de CO₂.

1 INTRODUÇÃO

A queima de combustíveis fósseis contribui para o aumento da geração de gases do efeito estufa, sendo os principais o dióxido de carbono (CO₂), o metano (CH₄), o óxido nitroso (N₂O) e os clorofluorcarbonetos (CFC's).

As autoridades e cientistas buscam minimizar e/ou impedir que estes gases sejam lançados na atmosfera com altas concentrações, já que suas altas cargas contribuem para a taxa de aquecimento global, maximizando o aumento do efeito

¹ Graduanda em Engenharia Química. E-mail: taina_domingos@hotmail.com

² Professor Doutor em Engenharia Química. E-mail: thiago.aquino@satc.edu.br

estufa. Segundo Roth et al. (2013), o CO₂ desempenha um papel importante no aquecimento global, sendo a captura e armazenamento de carbono (CCS) uma opção viável para reduzir as emissões deste gás. As termelétricas são responsáveis por grande parte das emissões de CO₂, resultantes do processo de combustão para geração de energia elétrica. Além disso, as produções de toneladas de cinzas geram problemas de proporção econômica e ambiental quando não são totalmente absorvidas pela indústria cimenteira. Estudos recentes comprovam a eficácia de materiais adsorventes sólidos para a captura de CO₂, como por exemplo, os materiais zeolíticos, carbonos ativados e estruturas organometálicas (AQUINO, 2018; DANTAS, 2009; PHILIPPI, 2017).

Estes materiais zeolíticos, sintetizados a partir de cinzas volantes, destacam-se no espaço do ramo científico por suas características estruturais, econômicas e ambientais, pois utiliza-se de um resíduo, a cinza, como base para fabricação do material, sendo considerado um material promissor e de grande disponibilidade. Com base nisso, esse trabalho busca então aprimorar a capacidade de adsorção de CO₂ de uma zeólita sintetizada a partir de cinzas leves de carvão mineral empregando troca iônica com cálcio e dopagem da mesma com Polietilenoimina (PEI).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir serão descritos os principais conceitos necessários para o entendimento do trabalho e análise dos resultados que posteriormente serão obtidos.

2.1 CINZAS VOLANTES DE CARVÃO MINERAL

Segundo Izidoro (2013), as usinas termelétricas possuem como resíduo resultante de seu processo de queima de carvão mineral uma grande quantidade de cinzas, gerando milhões de toneladas anualmente. O destino deste resíduo em sua maior parte é a indústria de cimento, além do uso na pavimentação de rodovias e produção de asfalto. As cinzas podem também retornar para minas de carvão abandonadas, aterros, lagoas de sedimentação, bacias de decantação ou depositadas a céu aberto. Pode-se agregar um valor maior às cinzas quando utilizadas para a síntese de zeólitas do que quando aplicadas como material na

indústria da construção civil (FERRET, 2004). Segundo Aquino (2018), é possível sintetizar zeólitas de excelente qualidade a partir de cinzas volantes e de fundo de carvão mineral para captura de CO₂.

2.2 ZEÓLITA

Do grego, atribuiu-se a denominação de que zeólitas (*zéo* e *lítos*) significa pedra que ferve. As zeólitas são constituídas por uma rede tridimensional composta por tetraedros do tipo TO₄, onde T são os átomos de silício (Si), alumínio (Al), boro (B), germânio (Ge), ferro (Fe), fósforo (P), cobalto (Co), dentre outros (LUZ, 1995).

Conforme Izidoro (2013), a predominância nas zeólitas são de átomos de Si e Al, originando tetraedros de alumina (AlO₄)⁻⁵ e sílica (SiO₄)⁻⁴, em que cada oxigênio do tetraedro é dividido com o próximo tetraedro, tendo assim a união das estruturas por meio dos átomos de oxigênio em comum.

Devido a valência do alumínio de +3 ser menor que a valência do silício +4, uma carga negativa é gerada para cada átomo de alumínio que está presente na estrutura das zeólitas. Izidoro (2013) menciona que essa carga negativa é balanceada por cátions de compensação como os de sódio (Na⁺), potássio (K⁺) e cálcio (Ca⁺²). Estes cátions movem-se nos canais da estrutura da zeólita e são passíveis de troca por outros cátions.

Com estruturas regulares e microporos de tamanhos moleculares, as zeólitas possuem propriedades de grande importância industrial, como: seletividade, permuta iônica, capacidade de adsorção e catalítica. Nas estruturas trincadas, a existência dos canais e gaiolas permitem a adsorção de inúmeras moléculas (CEJKA; CORMA; ZONES, 2010).

As zeólitas podem ser de ocorrência natural, tendo origem em regiões de ativação alcalina de rochas vulcânicas ou de natureza sintéticas, obtidas por soluções de composição definida (IZIDORO, 2013).

2.2.1 Zeólitas sintéticas

Segundo a Associação Internacional de Zeólitas (IZA), existem cerca de

200 tipos de zeólitas sintéticas, Izidoro (2013) menciona como exemplo as zeólitas A, X, Y, L, F, ZSM-5, ZSM-11, dentre outras. Segundo Breck (1974), para síntese de zeólitas com características estruturais e composições químicas diferentes, varia-se a composição da solução e as condições operacionais. De acordo com Melo e Riella (2010), as zeólitas vem sendo cada mais utilizadas devido as suas características de sistema de poros tridimensionais e também abertura de seus poros, em que a troca de determinados cátions acontece com certa facilidade.

As zeólitas sintéticas podem ser utilizadas para aplicações industriais, como por exemplo craqueamento catalítico, hidrocraqueamento, hidroisomerização, transformação de metanol em gasolina, alquilação, isomerização de aromáticos, polimerização, síntese orgânica e química inorgânica (LUZ, 1995), além da purificação de gases, como SO_x , NO_x , CO_2 , dentre outros (IZIDORO, 2013). Além disso, a busca por tecnologias para a captura de CO_2 tem incentivado estudos para a síntese de adsorventes sólidos para a purificação dos gases de efeito estufa (AQUINO et al., 2017).

2.2.2 Zeólita X

As zeólitas do tipo X pertencem ao grupo de estrutura cristalina denominado faujasita (FAU) (BIESEKI, 2012). Com uma estrutura estável e rígida as zeólitas do tipo faujasita são consideradas, segundo Breck (1974), a estrutura com maior espaço vazio, cerca de 50% maior em volume, do que quando comparada com outras zeólitas, considerando-se o volume do cristal desidratado.

Lima (2012) menciona que dentre as zeólitas existentes, as zeólitas do tipo X e Y são as que possuem maior aplicabilidade em processos de captura de CO_2 .

Através dos poros, tem-se o acesso as cavidades internas e a zeólita X por possuir canais extensos, permite que grandes moléculas orgânicas adentrem em sua estrutura, possuindo assim uma aplicabilidade mais ampla para o campo industrial (IZIDORO, 2013).

2.3 ADSORÇÃO DE CO_2 EM ZEÓLITAS

Atualmente busca-se maneiras para controlar as emissões de gases do

efeito estufa, estando o dióxido de carbono como a emissão mais preocupante (ARULDOSS; SAIGOANKER; SAVATIMUTHU, 2014). A adsorção dependendo do tipo de cada adsorbato pode ser classificada em física ou química. A primeira ocorre com força do tipo Van der Waals e eletrostáticas, sem ligações químicas envolvidas e a segunda acontece com a formação de ligações químicas entre o adsorbato-adsorvente, havendo liberação de uma elevada energia. As zeólitas por serem materiais adsorventes microporosos, possuindo poros de tamanho médio menor que 2 nm são promissores para a captura de CO₂ (LIMA, 2012).

Devido as suas propriedades, as zeólitas do tipo X e Y são facilmente aplicadas para a adsorção em separação de gases segundo Yang (1997). As zeólitas, segundo Aruldoss, Saigoanker e Savatimuthu, (2014), são capazes de adsorver o CO₂ em temperaturas ambiente ou mais baixas. Zeólitas do tipo X, sintetizadas a partir de cinzas leves podem ser aplicadas para a adsorção de CO₂, como mostram os resultados obtidos por Aquino et al. (2017), em que obtiveram zeólitas sintéticas de alta qualidade, com propriedades adequadas para captura de CO₂. Aquino (2018) em seu estudo, obteve uma capacidade de adsorção em zeólita do tipo NaX de 2,21 mmol/g em uma atmosfera de 14% de CO₂ e 86% de N₂.

Um dos problemas enfrentados para o aumento da capacidade de adsorção de CO₂ é a presença de água nos gases de exaustão, sendo que as zeólitas perdem parte de sua capacidade em adsorver CO₂, já que possuem afinidade com as moléculas de água (H₂O). Para isso, deve-se realizar a desumidificação antes da captura, porém este processo aumenta o custo de energia e dificulta a operação da adsorção (LIU et al., 2016).

2.4 MODIFICAÇÃO DE ZEÓLITAS

Ribeiro e Rodrigues (2010), mencionam que a cinética de troca e a seletividade do cátion, são importantes propriedades que conferem à zeólita a sua alta aplicação para troca iônica. Em sua estrutura, formada por canais e cavidades, as zeólitas possuem os cátions de compensação e as moléculas de água, sendo estes os responsáveis pela troca iônica que permitem o movimento dos cátions e sua desidratação. Os fatores que podem influenciar na troca vão desde a natureza, tamanho e carga do cátion, concentração e a associação do ânion ao cátion quando

em solução, potencial hidrogeniônico (pH) e temperatura da solução além da estrutura cristalina do material zeolítico (MELO, 2009). Melo e Riella (2010), citam que as zeólitas permitem facilmente a troca de cátions, devido as suas características de poros tridimensionais e sua grande abertura de poros. As zeólitas buscam manter a neutralidade, atraindo o cátion mais próximo ao seu desequilíbrio de cargas, como mencionado por Luz (1995). Miotto e Machado (2002) concluíram a partir de seus estudos, que quanto mais completa for a troca iônica nas zeólitas mais eficiente o adsorvente resultante será, já que seu número de cátions de compensação será maior.

2.4.1 Capacidade de Troca Catiônica

A capacidade de troca catiônica (CTC) é compreendida, segundo Izidoro (2013), como a quantidade de cátions que um material pode trocar. Esta característica está vinculada ao desequilíbrio de cargas presente na estrutura das zeólitas, que garante a este material uma grande capacidade de troca catiônica (MELO; RIELLA, 2010).

O desequilíbrio de cargas está relacionado com a relação Si/Al utilizada na síntese, em que para cada Si substituído por um Al, uma carga negativa é gerada e posteriormente é compensada por um cátion. Este cátion pode migrar da estrutura da zeólita ou através da migração de um cátion presente em soluções na qual as zeólitas estejam imersas (FERRET, 2004). A migração deste cátion visa a estabilidade das zeólitas (LUZ, 1995).

Para calcular a quantidade de sódio trocada (PST), Melo e Riella (2010) utilizaram a Eq. 1, no qual leva em conta somente o íon sódio antes e depois da troca.

$$PST = \frac{100 \times (X^{Inicial} - X^{Final})}{X^{Inicial}} \quad (1)$$

Onde:

$X^{Inicial}$ = Concentração inicial de sódio antes da troca (%);

X^{Final} = Concentração final de sódio após a troca (%).

2.4.2 Modificação com solução de cálcio

A zeólita na sua forma sódica, segundo Melo e Riella (2010), possui maior capacidade de troca iônica do que quando comparada com zeólitas na forma cálcica, visto que íons de Ca^{+2} estão fortemente ligados à estrutura da zeólita. Melo (2009) explica que em uma troca iônica com cloreto de cálcio, os íons Na^+ desprendem-se da zeólita em questão e fixam-se íons Ca^{+2} na zeólita.

Rigo e Pergher (2009) relacionaram o diâmetro efetivo do cátion com sua área superficial, no qual o cátion Na^+ possui 4 Å de diâmetro efetivo e o cátion Ca^{+2} 5 Å, com isso, os materiais quando trocados com Ca^{+2} geralmente possuem uma maior área superficial. Miotto e Machado (2002) realizaram estudos sobre a utilização de zeólitas modificadas com solução de cálcio e constataram a ocorrência do aumento de poros, tanto microporos quanto mesoporos. O aumento de poros também é justificado por Salehi e Anbia (2017) pelo fato de que na troca iônica é necessário um cátion Ca^{+2} para realizar a troca com dois íons de Na^+ , devido a sua estequiometria.

2.4.3 Modificação com amina

Segundo Roth et al. (2013) as amostras modificadas com amina possuem um alto potencial de captura de CO_2 . Além disso a utilização de adsorventes sólidos possui vantagens quando comparados aos métodos convencionais utilizados (meios líquidos), como a baixa energia para regeneração, não ocorrência de corrosão e a separação pode ocorrer em baixas pressões.

Aruldoos, Saigoanker e Savatimuthu (2014), mencionam que quando dopado com amina, o material de origem ganha um aumento na capacidade de adsorção, porém como consequência tem o tamanho dos poros e área superficial diminuída. A utilização de amina para adsorção mostra ser eficaz, porém possui um elevado custo e apresenta problemas operacionais, como por exemplo a corrosão (LIMA, 2012). A modificação química de adsorventes já existentes, como por exemplo com grupos de aminas para a obtenção de uma maior capacidade de adsorção é uma estratégia que vem sendo avaliada (LIMA, 2012).

A camada formada sobre a zeólita a partir de grupos amino, poderá reagir

com H₂O e com CO₂, formar inicialmente carbamatos e depois converter em carbonatos ou bicarbonatos, impedindo dinamicamente a H₂O de entrar no núcleo da zeólita. Logo a adsorção de CO₂ em condições úmidas mostra-se mais promissora do que em condições secas, quando a zeólita é carregada com polietilenoimina (PEI). (LIU et al., 2016).

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Nesta sessão serão descritos os equipamentos, materiais e métodos para a realização dos experimentos laboratoriais, as análises para a síntese da zeólita do tipo NaX e o procedimento para a realização de troca iônica.

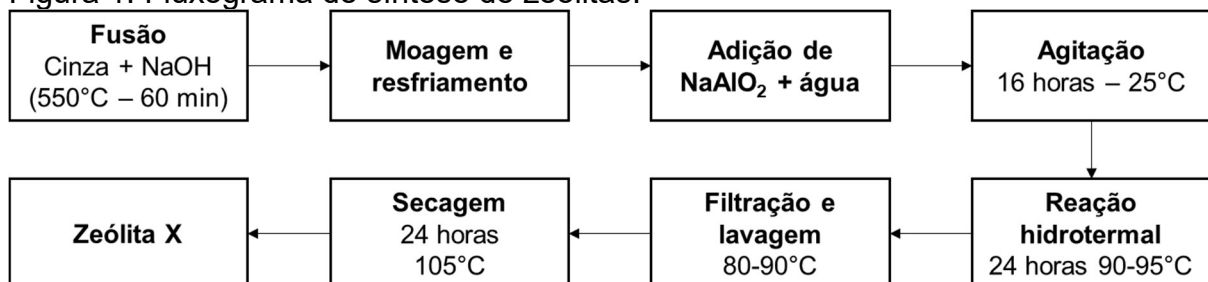
Todos os experimentos e análises foram realizados no LABSATC I e no Laboratório de Captura de CO₂ – LABSATC II, pertencentes ao Centro Tecnológico da Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina (SATC), localizados na cidade de Criciúma - SC.

3.1 SÍNTESE DA ZEÓLITA NaX

A síntese de zeólita do tipo NaX empregada para a realização deste trabalho, foi realizada utilizando as cinzas volantes de carvão provenientes de uma termoelétrica, com relação de SiO₂/Al₂O₃ = 3,5 e Na₂O/SiO₂ = 2,05.

A metodologia para realização da síntese seguiu o mesmo procedimento descrito por Aquino et al. (2017), como ilustrada na Fig. 1.

Figura 1: Fluxograma de síntese de zeólitas.



Fonte: Adaptado de Aquino et al. (2017, p. 03)

Após a síntese, o material zeolítico foi caracterizado através das análises

de difração de raios X (DRX), espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX), análise textural (BET) e análise termogravimétrica (TGA-DSC).

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Para realização da análise do potencial hidrogeniônico (pH) utilizou-se um equipamento da marca Ohaus, modelo starter 2100. A composição mineralógica foi realizada utilizando a técnica de difração de raios X (DRX), no equipamento da marca Shimadzu, modelo LabX XRD-6100. A identificação das fases foi obtida através da comparação de difratogramas contidos no banco de dados *Portable Document Format* (PDF) do *International Center for Diffraction Data, 2003* (ICDD) e *Crystallography Open Database, 2016* (COD) empregando o software *Match!3*.

A composição química dos elementos majoritários foi realizada através do método de espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX), no equipamento da marca Shimadzu, modelo EDX 70.

A determinação da capacidade de adsorção e a quantidade de amina enxertada foram realizadas pela técnica de termogravimetria utilizando o equipamento Analisador Termogravimétrico Simultâneo (TGA-DSC), modelo Discovery SDT 650, da marca TA Instruments. Os testes para avaliação da capacidade de adsorção de CO₂, para as amostras modificadas com cálcio foram realizados com as concentrações de CO₂ similares às encontradas em gases de exaustão provenientes da queima de carvão mineral, contudo sem a presença de água.

Os testes foram realizados com base nos estudos realizados por Aquino (2018), sendo empregada uma pressão de 1,01 bar e uma temperatura de adsorção de 30°C. O procedimento acontece de acordo com a seguinte sequência:

- a) Pré-tratamento das amostras a 450°C por 30 minutos a uma vazão de 100 mL/min de N₂ para a ativação do material;
- b) Troca da atmosfera gasosa de N₂ por uma mistura composta de 14% CO₂/N₂, com vazão de 100 mL/min por 20 minutos a 30°C para a adsorção de CO₂;
- c) Troca novamente para a atmosfera de N₂ a uma vazão de 100 mL/min por 10 minutos para a dessorção de CO₂;
- d) Regeneração das amostras a 300°C por 30 minutos a uma vazão de 100 mL/min de N₂ para dessorver o CO₂.

Para as amostras modificadas com amina, primeiramente foi realizada a capacidade de adsorção de CO₂, que seguiu as seguintes etapas de análise:

- a) Pré-tratamento das amostras a 100°C por 60 minutos a uma vazão de 100 mL/min de N₂ para a ativação do material, com rampa de aquecimento de 10°C/min.
- b) Troca da atmosfera gasosa de N₂ por uma mistura composta de 14% CO₂/N₂, com vazão de 100 mL/min por 60 minutos a 70°C para a adsorção de CO₂.
- c) Troca de atmosfera de N₂ a 100 mL/min e aquecimento a 10°C por mim até 100°C por 60 minutos para a etapa de dessorção.

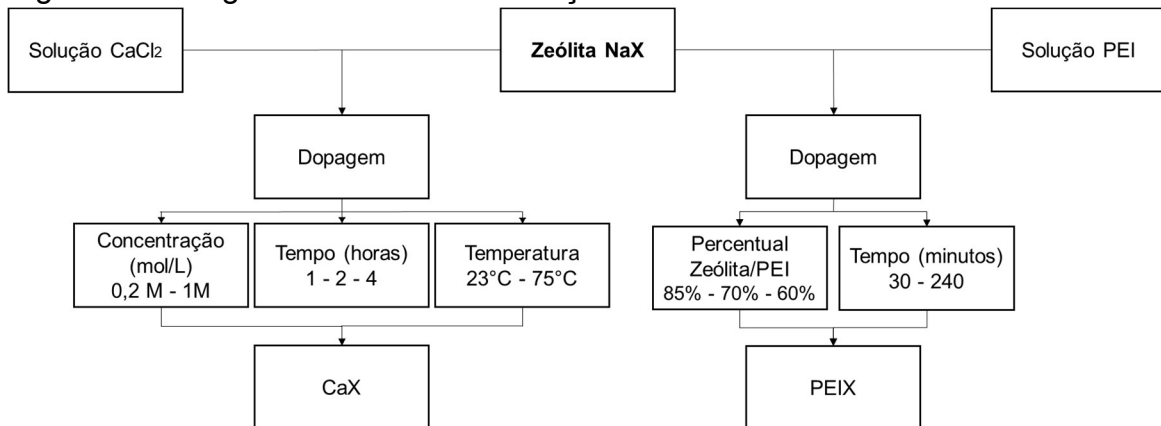
Para avaliar a quantidade de amina dopada, também se fez uso da técnica de análise termogravimétrica na qual, inicialmente a amostra foi aquecida com nitrogênio na vazão de 60 mL/min até 100°C, manteve-se esta temperatura por 60 minutos, a fim de remover a água. Após este tempo, a amostra foi aquecida até 600°C a uma taxa de 20°C/min e mantendo por 60 minutos para remoção da amina enxertada efetivamente. A diferença de massa da amostra entre 100°C e 600°C refletirá na quantidade de amina dopada na amostra.

Para a caracterização textural das amostras, utilizou-se o equipamento da marca Quadrasorb Instruments, sendo a área superficial determinada através do método BET (*Brunauer-Emmelt-Teller*). Para a preparação das amostras empregou-se a degaseificação a 180°C durante 3 horas a partir da utilização de nitrogênio gasoso (N₂).

3.3 MODIFICAÇÃO DE ZEÓLITAS

A modificação das zeólitas seguiu o fluxograma mostrado na Fig. 2.

Figura 2: Fluxograma base de modificação.



Fonte: Do autor (2018)

3.3.1 Dopagem com solução de cálcio

Para obtenção da dopagem com cálcio, foi utilizado cloreto de cálcio (CaCl_2), no qual o cátion trocável é Ca^{+2} , o reagente utilizado para a troca é da marca Dinâmica e possui um teor de 99% de pureza. A solução de CaCl_2 foi realizada nas concentrações de 0,2 e 1 mol/L. As trocas foram realizadas com uma quantidade fixa de 5g de zeólita, feitas em um béquer de vidro, com o auxílio de um agitador magnético. Após a adição da solução de CaCl_2 à zeólita, a suspensão foi deixada sob agitação de 300 rpm com variação de tempo de 1, 2 e 4 horas e variação de temperatura de 23°C e 75°C. As amostras foram analisadas, quanto ao seu pH antes e após a troca, afim de verificar a estabilidade das amostras. As suspensões após a troca, foram filtradas à vácuo e secas em estufa, à 110°C por 24 horas, utilizando uma estufa da marca Quimis. As amostras secas foram pesadas e analisadas no espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX) a fim de calcular a porcentagem de cálcio trocada. Na sequência as amostras com maior porcentagem de troca foram analisadas quanto as suas propriedades texturais e capacidade de adsorção de CO_2 .

Baseando-se em Melo e Riella (2010), utilizou-se o cálculo de PST, porém no presente trabalho realizou-se os cálculos levando em consideração o íon de cálcio para o cálculo da porcentagem de troca (PCT), visto que na análise de FRX o elemento mais leve detectável no equipamento utilizado é o sódio, com número atômico 11. Quando o sódio se apresenta em concentrações baixas, inferiores a cerca de 1,95%, não é possível detectar sua presença, sendo necessária a adaptação no cálculo do percentual de troca iônica.

Utilizou-se uma zeólita comercial do tipo X disponibilizada pelo *National Energy Technology Laboratory* (NETL) adquirida junto a empresa *Shanghai Hengye Chemical Industry*, para analisar a qualidade desta amostra (DRX), a quantidade de cálcio e a capacidade de adsorção de CO₂ e comparar com a amostra de zeólita sintética e as amostras modificadas.

3.3.2 Dopagem com solução de polietilenoimina (PEI)

Para a preparação da solução de polietilenoimina (PEI) foi utilizado o reagente da marca Sigma-Aldrich, através do método de impregnação em via úmida, no qual antes da dopagem, o reagente PEI precisou ser dissolvido em metanol para permitir a dissolução da amina. Para isso utilizou-se metanol de concentração 99,8%, da marca Sigma-Aldrich. A dissolução aconteceu na proporção de 8:1 metanol/PEI em um béquer de vidro, com agitação magnética de 300 rpm por 30 minutos para todas as concentrações.

Para a dopagem, utilizou-se porcentagens com diferentes concentrações de zeólita e solução de PEI, sendo estes valores 85,70 e 60%. Após a dopagem as amostras foram secas em um preparador com fluxo de N₂ contínuo e uma manta térmica, o fluxo de nitrogênio e a temperatura controlada para se manter a 65°C. A secagem durou cerca de 14 a 18 horas. Em seguida as amostras secas foram conduzidas para as análises de capacidade de adsorção de CO₂ e verificação da quantidade de amina dopada.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A descrição das amostras utilizadas no presente trabalho, zeólita comercial, a zeólita sintetizada e as amostras modificadas estão descritas no Qd. 1.

Quadro 1: Apresentação das zeólitas utilizadas no trabalho com suas respectivas marcas/origens e nomenclaturas criadas.

Tipo de Zeólita	Marca/matéria prima	Nomenclatura
Zeólita comercial 13 X	<i>National Energy Technology Laboratory</i> (NETL)/Shanghai Hengye Chemical Industry	ZCX
Zeólita NaX sintetizada	SATC/Cinzas leves de carvão mineral	ZSX

Zeólita NaX sintetizada modificada	SATC/Cinzas leves de carvão mineral, Concentração de 0,2 M de CaCl ₂ , tempo de troca de 1,2 e 4 horas e temperatura de 23°C.	ZSX_A1h23 ZSX_A2h23 ZSX_A4h23
Zeólita NaX sintetizada modificada	SATC/Cinzas leves de carvão mineral, Concentração de 0,2 M de CaCl ₂ , tempo de troca de 1,2 e 4 horas e temperatura de 75°C.	ZSX_A1h75 ZSX_A2h75 ZSX_A4h75
Zeólita NaX sintetizada modificada	SATC/Cinzas leves de carvão mineral, Concentração de 1 M de CaCl ₂ , tempo de troca de 1,2 e 4 horas e temperatura de 23°C.	ZSX_B1h23 ZSX_B2h23 ZSX_B4h23
Zeólita NaX sintetizada modificada	SATC/Cinzas leves de carvão mineral, Concentração de 1 M de CaCl ₂ , tempo de troca de 1,2 e 4 horas e temperatura de 75°C.	ZSX_B1h75 ZSX_B2h75 ZSX_B4h75
Zeólita NaX sintetizada modificada	SATC/Cinzas leves de carvão mineral, metanol, tempo de troca 30 e 240 minutos e temperatura de 23°C.	ZSX_Metanol30m ZSX_Metanol240m
Zeólita NaX sintetizada modificada	SATC/Cinzas leves de carvão mineral, relação de Zeólita/PEI de 85,70 e 60%, tempo de troca de 30 minutos e temperatura de 23°C.	ZSX_8515-30m ZSX_7030-30m ZSX_6040-30m
Zeólita NaX sintetizada modificada	SATC/Cinzas leves de carvão mineral, relação de Zeólita/PEI de 85,70 e 60%, tempo de troca de 240 minutos e temperatura de 23°C.	ZSX_8515-240m ZSX_7030-240m ZSX_6040-240m

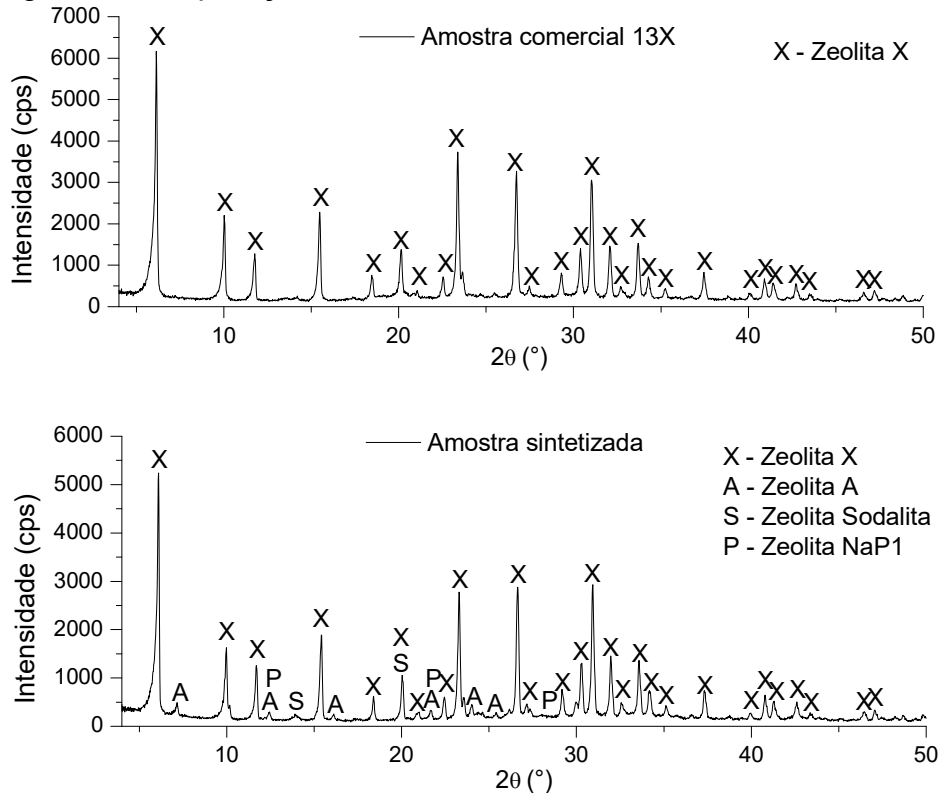
A: refere-se a valores de concentração de 0,2 M. B: refere-se a valores de concentração de 1 M.

Fonte: Do autor (2019)

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os difratogramas mostrados na Fig. 3 apresenta o material sintetizado em comparação com a amostra comercial, no qual evidencia que o material sintetizado está formado, indicando boa cristalinidade da zeólita tipo X, seguido de outras fases de zeólitas dos tipos A, NaP1 e Sodalita. É possível verificar boa equivalência entre a amostra sintetizada e a comercial.

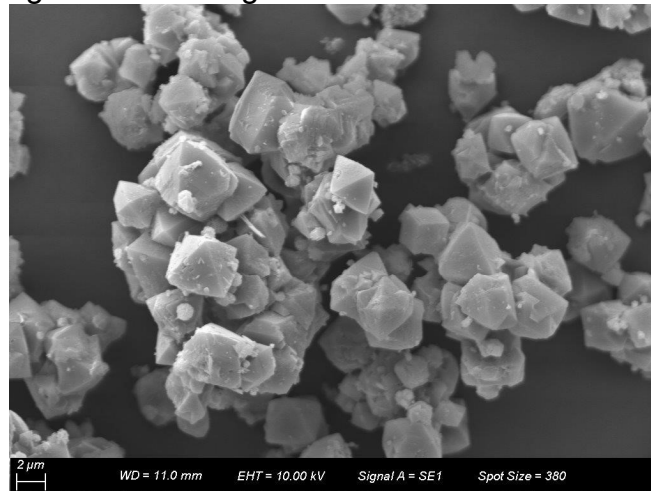
Figura 3: Comparação da zeólita comercial e da zeólita sintetizada.



Fonte: Do autor (2019)

Para confirmação das fases de zeólitas formadas, realizou-se a análise de MEV, como mostra a Fig. 4, comprovando as fases identificadas no DRX, na qual as estruturas octaédricas confirmam boa formação da zeólita tipo X.

Figura 4: Morfologia da zeólita NaX sintetizada.



Fonte: Do autor (2018)

4.2 MODIFICAÇÃO COM CÁLCIO

A Tab. 1 apresenta a composição química da amostra comercial, da amostra sintetizada sem troca e das amostras de zeólitas modificadas levando em consideração somente o CaO. Tem-se como os dois principais valores para a elaboração deste trabalho, o óxido de sódio (Na_2O) e o óxido de cálcio (CaO), na qual a partir das dopagens, busca-se diminuir a quantidade de Na_2O e aumentar a quantidade de CaO, podendo obter como resultado o percentual de cálcio trocado (PCT).

Tabela 1: Resultado análise química (FRX) das amostras de zeólita sintetizada modificada.

Amostras	CaO (%)	PCT(%)
ZCX	0,72	--
ZSX	1,87	--
ZSX_A1h23	12,00	84,46
ZSX_A2h23	11,84	84,25
ZSX_A4h23	12,83	85,46
ZSX_A1h75	13,81	86,49
ZSX_A2h75	13,74	86,43
ZSX_A2h75	13,71	86,39
ZSX_B1h23	14,92	87,50
ZSX_B2h23	15,07	87,62
ZSX_B4h23	14,91	87,49
ZSX_B1h75	17,05	89,06
ZSX_B2h75	17,70	89,46
ZSX_B4h75	18,17	89,74

Fonte: Do autor (2019)

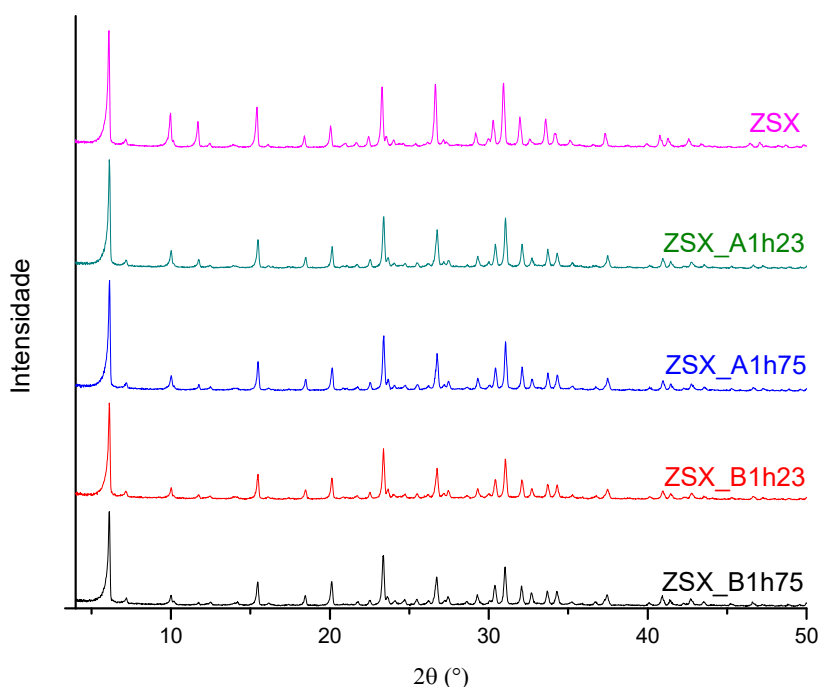
A partir da análise dos resultados, nota-se que as amostras modificadas obtiveram uma grande porcentagem de troca, sendo o valor máximo de 89,74% para a amostra ZSX_B4h75. Pode-se afirmar que a troca de íons foi realizada com êxito, como mencionado no estudo por Melo (2009), no qual ocorre o desprendimento dos íons de Na^+ da estrutura da zeólita e ocorre a fixação dos íons de Ca^{2+} .

Analisando as porcentagens de troca, percebe-se que as amostras modificadas no tempo de 1 hora obtiveram uma porcentagem de troca satisfatória, não sendo necessário haver a modificação por mais tempo, 2 ou 4 horas, visto que os resultados obtidos para estas amostras são próximos aos de 1 hora. A baixa diferença na porcentagem de troca quando aumentada a temperatura de 23°C para 75°C indica que é possível aplicar o procedimento a temperatura ambiente. Em relação ao efeito da concentração de CaCl_2 sobre a troca catiônica, pode-se verificar um aumento na

eficiência de troca, comprovado entre as amostras ZSX_A1h23 e ZSX_B1h23, mas não o suficiente para justificar um aumento de concentração de 0,2 para 1 M. Testes adicionais aplicando concentrações ainda menores, da ordem de 0,1 M podem ser empregados.

Afim de analisar a estrutura da zeólita após a troca, para constatar se houve ou não alteração, realizou-se a análise de composição mineralógica nas amostras ZSX_A1h23, ZSX_A1h75, ZSX_B1h23, ZSX_B1h75, sendo os resultados apresentados na Fig. 5.

Figura 5: Análise morfológica das amostras modificadas



Fonte: Do autor (2019)

A partir dos difratogramas, pode-se notar que as estruturas das amostras modificadas não foram alteradas, mantendo-se muito semelhante à amostra original sem modificação, ZSX, indicando que o processo de troca catiônica não causa destruição da estrutura.

Durante a modificação foi realizado a medição de pH a fim de analisar a estabilidade das amostras sob diferentes concentrações e temperaturas. Os resultados das variações de pH são apresentados na Tab.2.

Tabela 2: Variação de pH das melhores amostras.

Amostras	pH (variação)
ZSX_A1h23	8,58 – 8,60

ZSX_A1h75	7,06 – 7,17
ZSX_B1h23	7,63 – 7,89
ZSX_B1h75	6,11 – 6,20

Fonte: Do autor (2019)

A partir dos resultados, observa-se que durante a modificação não ocorreu mudança no valor do pH, mantendo-se constante durante o processo. Nota-se que as amostras modificadas na temperatura de 75°C obtiveram um pH inferior ao das amostras modificadas a 23°C, indicando que a temperatura de troca é inversamente proporcional a seu pH.

Os resultados de capacidade de adsorção e propriedades texturais, de uma amostra comercial (ZCX), da amostra sintetizada sem troca (ZSX) e das amostras com maior porcentagem de cálcio trocada são apresentados na Tab. 3.

Tabela 3: Resultado de Capacidade de adsorção de CO₂ e propriedades texturais das melhores amostras modificadas com zeólita sintetizada.

Amostras	Capacidade de adsorção (mmol/g)	Área superficial (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)	Diâmetro médio de poros (Å)
ZXC	2,40	482,043	0,356	29,617
ZSX	2,31	338,426	0,206	24,416
ZSX_A1h23	2,02	459,571	0,289	25,194
ZSX_A1h75	1,84	425,463	0,300	28,207
ZSX_B1h23	1,81	385,106	0,289	30,067
ZSX_B1h75	2,01	389,159	0,274	28,226

Fonte: Do autor (2019)

Conforme apresentado na Tab. 3 nota-se que as amostras modificadas não obtiveram um valor de capacidade de adsorção superior a amostra comercial (ZCX) e a amostra sintetizada sem modificação (ZSX), mas obteve-se capacidades próximas, como visto nas amostras ZSX_A1h23 e ZSX_B1h75 que obtiveram as maiores capacidades de adsorção, 2,02 e 2,01 mmol/g respectivamente.

As literaturas mencionam que o aumento da área superficial e do volume de poros estão associadas com uma maior capacidade de adsorção, pois existirá uma maior disponibilidade para que o gás seja adsorvido, porém nos resultados apresentados nota-se que o aumento da área superficial e do volume de poros não resultou em uma maior capacidade de adsorção. Analisando as propriedades texturais, ao relacionar a amostra ZSX com a amostra de maior capacidade de adsorção ZSX_A1h23, nota-se uma grande diferença de valores de área superficial,

devido ao diâmetro efetivo do cátion Na^+ ser de 4 Å e o do cálcio ser 5 Å, como descrito por Rigo e Pergher (2009).

O aumento do volume de poros das amostras modificadas para com a amostra ZSX é justificado devido a estequiometria de troca, visto que é necessário um íon de Ca^{+2} para a troca de dois íons de Na^+ , como mencionado por Salehi e Anbia (2017).

Com os valores obtidos de capacidade de adsorção de CO_2 para as amostras submetidas a trocas de cálcio, comparando-se a amostra sem troca (ZSX) e comercial (ZCX), não se indica realizar a modificação das zeólitas para aumentar sua capacidade de adsorção, porém considerando a grande eficiência obtida, indica-se realizar sua aplicação como adsorventes de compostos orgânicos (MIOTTO; MACHADO, 2002), adsorventes para adsorver metais pesados de efluentes industriais (MELLO; RIELLA, 2010), remoção do teor de cátions de efluentes galvânicos (RIBEIRO; RODRIGUES, 2010), dentre outras aplicações.

4.3 MODIFICAÇÃO COM POLIETILENOIMINA

Para a modificação com amina, utilizou-se a mesma zeólita sintetizada do tipo NaX, na qual realizou-se as modificações seguidas das análises de capacidade de adsorção de CO_2 e quantidade de amina enxertada. Para o cálculo da quantidade de amina enxertada, tornou-se necessário realizar a modificação com zeólita e metanol, com a finalidade de analisar a umidade e a perda de água presente nas zeólitas, para então descontar dos valores das amostras modificadas. Obteve-se então valores para as amostras ZSX_Metanol30m e ZSX_Metanol240m cerca de 8,25 e 7,85%, estes valores foram então subtraídos das amostras tratadas com PEI de seus respectivos tempos de modificação, obtendo assim somente a quantidade de amina enxertada de cada amostra.

A Tab. 4 apresenta os resultados obtidos de capacidade de adsorção das amostras, a quantidade de amina enxertada e a eficiência de impregnação, na qual foi tomada como base superior o valor de amina que se pretendia enxertar.

Tabela 4: Resultado de Capacidade de adsorção de CO₂ e quantidade de amina enxertada

Amostra	Capacidade de adsorção (mmol/g)	Quantidade de amina enxertada (%)
ZSX_8515-30m	0,354	9,05
ZSX_7030-30m	0,854	27,82
ZSX_6040-30m	0,911	24,63
ZSX_8515-240m	0,429	13,87
ZSX_7030-240m	0,883	30,22
ZSX_6040-240m	0,819	37,53

Fonte: Do autor (2019)

Durante os testes, analisou-se que as amostras impregnadas com 40% de amina, ZSX_6040-30m e ZSX_6040-240m apresentaram um aspecto 'úmido' mesmo após a secagem, este acontecimento pode ter relação com o total de PEI que se pode carregar na zeólita.

Analisando os resultados obtidos, de um modo geral nota-se que apesar das melhores capacidades obtidas tenham sido aquelas onde as concentrações de PEI enxertada foram maiores, pode-se afirmar que as capacidades de adsorção caíram drasticamente a partir da impregnação de PEI quando comparadas com a capacidade da amostra sem PEI (2,31 mmol/g).

Uma das possíveis razões é que a difusão de CO₂ através da zeólita modificada com PEI pode estar dificultando a cinética de adsorção, já que o CO₂ pode estar reagindo na superfície com o PEI. Porém, como já indicado pela literatura, é preciso verificar como será a capacidade de adsorção na presença de umidade no gás. Considerando o caráter hidrofílico das zeólitas, a camada de PEI pode deixar de ser um agente prejudicial na adsorção do CO₂, para ser um agente facilitador pela retenção da umidade nos níveis mais externos das partículas, preservando o núcleo das zeólitas para adsorver o CO₂.

5 CONCLUSÕES

Por meio da pesquisa realizada pode-se confirmar a excelente capacidade de troca iônica da zeólita NaX sintetizada a partir de cinzas leves de carvão, do íon de compensação de Na⁺ por Ca²⁺. Além da análise da composição mineralógica ter evidenciado que a estrutura da zeólita sintetizada permanece inalterada após o processo de troca.

Constatou-se que as amostras de zeólita sintética modificadas com solução de cálcio, modificadas no tempo de 1 hora obtiveram uma porcentagem de troca satisfatórias, não justificando realizar a modificação por um tempo maior.

Com a modificação realizada obteve-se amostras com uma alta porcentagem de troca e um aumento das propriedades texturais, quando comparadas com a amostra de zeólita sem modificação (ZSX), tendo um aumento de área superficial de 338,426 m²/g para 459,571 m²/g na amostra ZSX_A1h23, no volume de poros de 0,206 cm³/g para até 0,300 cm³/g na amostra ZSX_A1h75 e de diâmetro de poros de 24,416 Å para 30,067 Å na amostra ZSX_B1h23.

A baixa diferença de porcentagem de troca vista nas amostras modificadas a 23°C e a 75°C, mostrou que pode-se realizar a modificação a temperatura ambiente. Em relação a concentração utilizada pode-se constatar que uma menor concentração, de 0,2 M já é suficiente para uma alta eficiência de troca.

Pode-se analisar que as amostras modificadas com cálcio obtiveram uma capacidade de adsorção inferior a amostra comercial, não sendo indicado este processo para o aumento da capacidade de adsorção de CO₂, mas pode-se indicar a aplicação desta zeólita como adsorventes de compostos orgânicos, adsorventes de metais pesados de efluentes industriais, remoção do teor do cátion níquel de efluentes galvânicos, dentre outras aplicações.

Para as amostras modificadas com amina, analisou-se que com o aumento da impregnação de PEI obteve-se um aumento da capacidade de adsorção de CO₂, mas quando comparado com a amostra sem impregnação (ZSX) nota-se um decaimento alto da capacidade de adsorção.

O estudo envolvendo a modificação com polietilenoimina, é considerado um início para os próximos estudos referente ao CCS, já que se torna necessário um aparato de secagem mais eficiente e testes envolvendo umidade, para haver uma maior preservação do núcleo para adsorver o CO₂.

REFERÊNCIAS

AQUINO, Thiago Fernandes de. **Síntese de zeólitas do tipo X a partir de cinzas volantes e de fundo de carvão mineral para a captura de CO₂**. 2018. 199f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

AQUINO, Thiago Fernandes.; ESTEVAM, Sabrina Teixeira.; CORRÊA, Gabriela Roveda; MARQUES, Carolina Resmini Melo; MELO, Aline Resmini; MARCELLO, Regildo Rosso; PIRES, Marçal; HAMMERSHIMMITT, Marta; RIELLA, Humberto Gracher Síntese de Zeólitas do Tipo X a partir de Cinzas Volantes e de Fundo de Carvão Mineral. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CARVÃO MINERAL, 5., 2017, Criciúma. **Anais eletrônicos...** Criciúma: CBCM, 2017. Disponível em: <<http://www.swge.inf.br/ANAIS/CBCM2017/PDF/CBCM2017-0111.PDF>>. Acesso em: 21 maio. 2018.

ARULDOSS, Daisy; SAIGOANKER, Rahul; SAVATIMUTHU Jerome Das. **Amine-grafted zeolites-mesoporous ceramics: Synthesis and adsorption characteristics**. Elsevier, v.40, p.7583-7587, jun. 2014. Disponível em: <https://ac.els-cdn.com/S0272884213015666/1-s2.0-S0272884213015666-main.pdf?_tid=9383b1a9-87a6-42d3-b34d-144cbc271fe5&acdnat=1539784991_2285e6c86d175ec82a680779d12eb46e>. Acesso em: 01 set. 2018.

BIESEKI, Lindiane. **Síntese de zeólitas e argilas ácidas pilarizadas a partir de matérias primas naturais**. 2012. 129f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012. Disponível em: https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/12754/1/LidianeB_DISSERT.pdf. Acesso em: 25 ago. 2018.

BRECK, Donald W. **Zeolite Molecular Sieves**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

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

DANTAS, Tirzhá Lins Porto. **Separação de dióxido de carbono por adsorção a partir de misturas sintéticas do tipo gás de exaustão**. 2009. 172f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/xmlui/bitstream/handle/123456789/92549/262745.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 01 ago 2018.

FERRET, Lizete Senandes. **Zeólitas de Cinzas de Carvão: Síntese e Uso**. 2004. 154f. Tese (Doutorado em Engenharia de Mina, Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/6643>>. Acesso em: 09 set. 2018.

International Zeolite Association – Database of Zeolite Structures – Disponível em: <<http://www.iza-structure.org/databases/>>. Acesso em: 17 ago. 2018.

IZIDORO, Juliana Carvalho. **Síntese e caracterização de zeólita pura tida a partir de cinzas volantes de carvão**. 2013. 148f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2013. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-03042013-092703/pt-br.php>>. Acesso em: 19 jul 2018.

LIMA, Adriano Enrique de Oliveira. **Estudo da Captura de CO₂ Utilizando Adsorventes Modificados Via Simulação Molecular**. 2012. 120f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/4041/1/2012_dis_aeolima.pdf>. Acesso em: 21 jul 2018.

LUZ, Adão Benvindo; **Zeólitas: propriedades e usos industriais**. Série Tecnologia Mineral 68, CETEM/CNPq: Rio de Janeiro, 1995. Disponível em: <<http://www.cetem.gov.br/series/serie-tecnologia-mineral/item/339-zeolitas-propriedades-e-usos-industriais>>. Acesso em: 02 ago. 2018.

LIU, Xiaowei; GAO, Fei; XU, Jian; ZHOU, Lihui; LIU, Honglai; HU, Jun. Zeolite@Mesoporous Silica-Supported-Amine Hybrids for the Capture of CO₂ in the Presence of Water. **Microporous and Mesoporous Materials**. V 222, p 113-119, 2016. Disponível em: <<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S138718111500551X?token=8A3C82256137E0FA8CCBD9CE91948128372B6F6591A0A8A485E67A1F7200921ED9B9BE5D0C535BE80DD043131F46D52D>>. Acesso em: 10 jul. 2018.

MELO, Carolina Resmini. **Síntese de zeólitas tipo 5A a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas**. 2009. 89f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/xmlui/bitstream/handle/123456789/92262/263958.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 01 abr. 2018.

MELO, Carolina Resmini; RIELLA, Humberto Gracher. Síntese de zeólita tipo NaA a partir de caulim para obtenção de zeólita 5A através de troca iônica. **Cerâmica**. Florianópolis, v. 56, n. 1, p.340-346, 2010. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/ce/v56n340/v56n340a05.pdf>>. Acesso em: 19 set. 2018.

MIOTTO, Denise Maria Malachini; MACHADO, Nádia Regina Camargo Fernandes. Utilização de zeólitas modificadas CaX e MgX como adsorventes de compostos orgânicos. **Acta Scientiarum**, v. 24, n. 6, p. 1627–1635, 2002. Disponível em: <<http://periodicos.uem.br/ojs/index.php/ActaSciTechnol/article/view/2477/1558>>. Acesso em: 06 ago. 2018.

PHILIPPI, Marília. **Síntese e caracterização de metal-organic framework (mof) para uso na adsorção de CO₂**. 2017. 94f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017. Disponível: < <http://tede2.pucrs.br/tede2/handle/tede/7727>>. Acesso em: 27 jun. 2018.

RIBEIRO, Kátia Dias Ferreira; RODRIGUES, Sérgio. Uso de zeólitas na redução do teor do Cátion Níquel de Efluentes Galvânicos. **Cerâmica Industrial**. V 15, p.5-6, 2010. Disponível em:< <http://s3.amazonaws.com/host-article-assets/ci/587657447f8c9d6e028b4797/fulltext.pdf>>. Acesso em 28 jul. 2018.

RIGO, Reus; PERGHER, Sibeles. Um novo procedimento de síntese da zeólita A empregando argilas naturais. **Química Nova**, Vol. 32, No. 1, 21-25, 2009. Disponível em:< <http://www.scielo.br/pdf/qn/v32n1/v32n1a04.pdf>>. Acesso em: 10 set. 2018.

ROTH, Elliot; AGARWAL, Sushant; GUPTA, Rakesh. Nanoclay-Based Solid sorbents for CO₂ Capture. **Energy & Fuels**, 2013, p. 4129 - 4136. Disponível em:< <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ef302017m>>. Acesso em: 28 ago. 2018.

SALEHI, Samira; ANBIA, Mansoor. Characterization of CPs/Ca-exchanged FAU- and LTA-type zeolite nanocomposites and their selectivity for CO₂ and N₂ adsorption. **Elsevier**, Journal of Physics and Chemistry of Solids, v.110, p.116-128, nov. 2017. Disponível em:< <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0022369717300136?token=A2CB59386DE95F6DDE401ADE18D889CA0F6F5E5927305A27FCB948A34E3C15AA9E88190A7468AE0D63AFB33BCB7442F1>>. Acesso em: 02 ago. 2018.

YANG, Ralph T. **Gas Separation by adsorption process**. Boston: Butterworths, 1997.

AGRADECIMENTOS

Aos docentes Thiago Fernandes de Aquino e Sabrina Estevam pela orientação, paciência, incentivo e oportunidade de aprendizado profissional e à professora Carolina Resmini Melo pela oportunidade de estudo no ramo científico.

Ao meu namorado, Anderson Pacheco, por todo apoio, incentivo e paciência. A minha família pela estrutura proporcionada.