



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

IAGO MOZER FERREIRA

**UTILIZAÇÃO DE ZEÓLITAS COMO ADSORVENTES PARA A REMOÇÃO DE
CO₂: UMA REVISÃO DA LITERATURA**

JOÃO PESSOA – PB

2021

IAGO MOZER FERREIRA

**UTILIZAÇÃO DE ZEÓLITAS COMO ADSORVENTES PARA A REMOÇÃO DE
CO₂: UMA REVISÃO DA LITERATURA**

Trabalho final de curso apresentado à
Universidade Federal da Paraíba como
requisito para a obtenção de título de
graduação em Engenharia Química.

Orientador: Dr. ^o Genaro Zenaide Clericuzi

JOÃO PESSOA –PB

2021

UTILIZAÇÃO DE ZEÓLITAS COMO ADSORVENTES PARA A REMOÇÃO DE CO₂:
UMA REVISÃO DA LITERATURA

Trabalho final de curso apresentado à
Universidade Federal da Paraíba como
requisito para a obtenção de título de
graduação em Engenharia Química.

Aprovado em __/__/__

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Genaro Zenaide Clericuzi DEQ/CT/UFPB
(Orientador)

Pricila de Souza Araújo – PPGEQ/CT/UFPB
(Avaliadora)

Me. Rafael Batista de Aquino – DEQ/CT/UFPB
(Avaliador)

Tente mover o mundo - o primeiro passo será mover a si mesmo.

Platão

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus pais Norma e José que sempre batalharam muito para me oferecer uma educação de qualidade e por todo o apoio e incentivo que serviram de alicerce para as minhas realizações.

A minha irmã Brigida pela amizade e atenção dedicadas quando sempre precisei.

A minha avó, que sempre acreditou no meu potencial e nunca negou uma palavra de incentivo.

Ao meu professor orientador Genaro pelas valiosas contribuições dadas durante todo o processo.

Aos meus amigos pela companhia e bons momentos.

A todos os meus colegas do curso de graduação que compartilharam dos inúmeros desafios que enfrentamos.

Também quero agradecer à Universidade Federal da Paraíba e o seu corpo docente.

RESUMO

As emissões de dióxido de carbono (CO₂) podem ocorrer a partir de diversos fatores como desmatamento, processos industriais, queima de combustíveis fósseis e se tornaram uma séria preocupação ambiental em toda a esfera. Com tal problemática ocorreu um aumento nas demandas ambientais por tecnologias eficientes de separação de CO₂. As tecnologias de adsorção são amplamente utilizadas para separar o CO₂ de outros gases leves devido aos seus múltiplos benefícios tecnológicos, incluindo, fatores como eficiência energética e baixo impacto ambiental. Nesse cenário, as zeólitas vem sendo frequentemente utilizadas devido à sua capacidade intrínseca de peneiramento molecular em aplicações de adsorção de CO₂ devido às suas cavidades e tamanhos de poros adaptáveis. Tal como os demais adsorventes, as zeólitas podem ser modificadas para melhorar sua capacidade de adsorção, através de tratamentos físicos e químicos. Diversos tipos de zeólitas vem sendo utilizadas em estudos e de diferentes formas, como a zeólita comercial 13x, zeólitas sintetizadas a partir das cinzas volante de carvão, membranas zeólitas, zeólitas embutidas em alguma matriz, entre outros. Diante disso, o presente trabalho tem como objetivo a avaliação da capacidade de adsorção das zeólitas na remoção de CO₂, e a influência dos tratamentos no seu processo de adsorção.

Palavras-chave: adsorção, zeólitas, CO₂.

ABSTRACT

Carbon dioxide (CO₂) emissions can occur from several factors such as deforestation, industrial processes, burning of fossil fuels and have become a serious environmental concern throughout the sphere. With this problem, there was an increase in the environmental demands for efficient CO₂ separation technologies. Adsorption technologies are widely used to separate CO₂ from other light gases due to their multiple technological benefits, including factors such as energy efficiency and low environmental impact. In this scenario, zeolites have been frequently used due to their intrinsic molecular sieving capacity in CO₂ adsorption applications due to their adaptable cavities and pore sizes. Like other adsorbents, zeolites can be modified to improve their adsorption capacity through physical and chemical treatments. Several types of zeolites have been used in studies and in different ways, such as 13x commercial zeolite, zeolites synthesized from coal fly ash, zeolite membranes, zeolites embedded in some matrix, among others. Therefore, this work aims to evaluate the adsorption capacity of zeolites in CO₂ removal, and the influence of treatments on their adsorption process.

Keywords: adsorption, zeolites, CO₂.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Variação na concentração de CO ₂ na atmosfera medida no Observatório de Mauna Loa no Havaí localizado a 3.500 m de altitude.....	14
Figura 2 - Unidades estruturais básicas das zeólitas.....	16
Figura 3 – Distribuição de poros em adsorventes microporosos.....	17
Figura 4 – ATG/CDV curvas para membrana zeólita.....	18
Figura 5 - Fotografia MET de pó de nanosilicalite-1 sintetizado.....	19
Figura 6 - Imagens MEV da superfície de membranas zeólitas preparadas com diferentes teores de alumínio.....	20
Figura 7 – Exemplo de isoterma de adsorção.....	23

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATG - Análise termogravimétrica

BET - Brunauer-Emmett-Teller

CDV - Calorímetro diferencial de varredura

CO₂ – Dióxido de carbono

CVC – Cinzas volante de carvão

DR-X - Difração de raios-X

MBTSA - Adsorção com modulação de temperatura em leito móvel

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

MEV-EC - Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

PDMS - Polidimetilsiloxano

TR - Tempo de residência

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	13
2.1 OBJETIVO GERAL.....	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	14
3.1 CO ₂ E SEUS EFEITOS NO MEIO AMBIENTE	14
3.2 ZEÓLITAS	15
3.2.1 Técnicas de caracterização das zeólitas	17
3.2.1.1 Análise termogravimétrica (ATG).....	17
3.2.1.2 Calorímetro diferencial de varredura (CDV).....	18
3.2.1.3 Difração de raio-x (DR-X)	19
3.2.1.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	19
3.2.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	20
3.2.2 Classificação das zeólitas.....	20
3.2.2.1 Zeólitas naturais.....	20
3.2.2.2 Zeólitas sintéticas	20
3.3 ADSORÇÃO.....	21
3.3.1 Isotermas de adsorção	22
3.3.1.1 Isoterma de Langmur.....	23
3.3.1.2 Isoterma de Freundlich	24
4. ESTADO DA ARTE.....	25
4.1 UTILIZAÇÃO DE ZEÓLITAS PARA A REMOÇÃO DE CO ₂	25
4.1.1 Zeólita comercial 13X.....	25
4.1.2 Zeólitas a partir de cinzas volantes de carvão.....	26
4.1.3 Zeólita Na13X embutida em uma matriz de geopolímero	27
4.1.4 Membranas zeólitas ZSM-5	27
5. CONCLUSÃO.....	30
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	31

1.INTRODUÇÃO

A poluição ambiental tornou-se um sério problema para os ecossistemas atualmente devido ao rápido crescimento dos processos de industrialização e sua reciclagem inadequada de resíduos. Dentre esses problemas temos a emissão de dióxido de carbono (CO_2) que, apesar da necessidade de se manter na atmosfera para a preservação das espécies, a sua alta concentração pode ocasionar em poluição do ar, chuva ácida e o efeito estufa, em decorrência da elevação da temperatura do planeta, causando, conseqüentemente, o derretimento das calotas de gelo e elevação dos níveis de água dos oceanos. O Brasil está entre os 10 países que mais emitem CO_2 na atmosfera e não somente por conta da indústria, mesmo que a atividade industrial seja forte no Brasil, mas do desmatamento (IPÊ). As emissões de dióxido de carbono (CO_2) podem ocorrer a partir de diversos fatores como desmatamento, processos industriais, queima de combustíveis fósseis e se tornaram uma séria preocupação ambiental em toda a esfera. As emissões de CO_2 na atmosfera podem ser reduzidas por vários métodos, como melhoria na eficiência do processo, mudança de combustível fóssil para combustível verde, sua captura e/ou sequestro por meio de processos economicamente viáveis (Herzog et al., 2004, Hussain et al., 2010). Dando sua importância crítica, alternativas eficientes para captura e utilização de CO_2 têm atraído muita atenção de pesquisadores que atuam na academia e na indústria (Shi et al., 2019).

A maioria dos processos de captura de CO_2 aplicados hoje em dia usa princípios de absorção, onde as aminas reagem facilmente com o CO_2 mesmo quando em baixos níveis de pressão parcial, sendo uma boa escolha para o solvente a ser usado no processo. Infelizmente, esses processos são caros e não eficientes (Lima, 2012; Wilcox, 2012). Além disso, a degradação térmica e oxidativa do solvente, a perda de solvente e a corrosão são outros fatores associados que influenciam diretamente os custos de capital e operacionais nesses processos (Kim et al., 2016). Processos envolvendo adsorção têm sido apontados como funcionais e economicamente viáveis, devido à menor necessidade de energia por tonelada de CO_2 capturada (Wilcox, 2012).

Muitos zeólitos diferentes, naturais, sintéticos e funcionalizados, são utilizados para a separação do CO₂ de correntes e propriedades de gás, como basicidade, tamanho dos poros, força do campo elétrico causada pelas ações estruturais em suas cavidades, pode influenciar significativamente as capacidades de adsorção de CO₂ desses zeólitos (Samanta et al., 2012). Os zeólitos são aluminossilicatos cristalinos que são implementados universalmente como catalisadores e sorventes altamente eficientes (Yang, 2003). Os zeólitos são comumente usados como peneiras moleculares em aplicações de adsorção de CO₂ devido às suas cavidades e tamanhos de poros adaptáveis. O mecanismo do CO₂ das moléculas de CO₂ induzido por moléculas de carbonato firmemente ligadas pelo processo de adsorção π em zeólitas tem confirmado a coordenação de adsorção física ou interações íon-dipolo (Liu et al., 2016)

De acordo com o que foi abordado, este trabalho tem como objetivo o estudo da adsorção do dióxido de carbono, utilizando zeólitas como adsorvente, por possuírem baixa densidade, esses materiais apresentam alta capacidade de adsorção, altos volumes de espaços vazios, alta estabilidade da estrutura cristalina e canais com dimensões uniformes.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo a realização de uma revisão bibliográfica para analisar a adsorção de zeólitas em geral, para a remoção de CO₂.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a capacidade de adsorção das zeólitas;
Avaliar a eficiência das zeólitas na remoção de CO₂ em efluentes;
- Estudar os tratamentos realizados nas zeólitas para seu aprimoramento nos processos de adsorção, bem como seus estudos cinéticos e termodinâmicos.

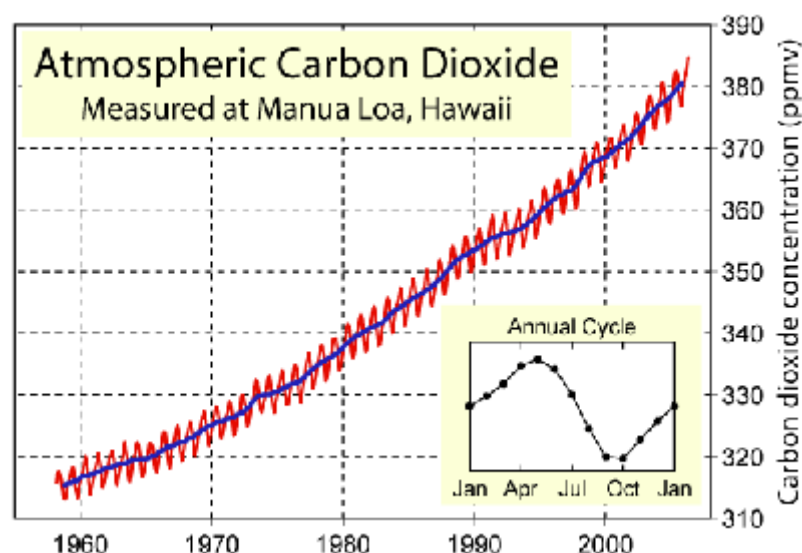
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 CO₂ e seus efeitos no meio ambiente

Desde a década de 1990, os líderes mundiais têm discutido este tema relevante em duas ocasiões importantes: as conhecidas reuniões de Kyoto e Paris, em 1997 e 2015, respectivamente. Com base nas evidências científicas, foi sugerido que, para evitar consequências catastróficas, a temperatura média global não deveria aumentar mais de 2°C. Portanto, as emissões de CO₂ em todo o mundo devem ser reduzidas em pelo menos 50% até 2050 (Agñrali et al., 2018) para atingir essa meta.

Através de produções, manuseios, queima de derivados do petróleo e pelas indústrias, o CO₂ é um dos compostos lançados na atmosfera pelo homem e com o seu lançamento sem controle na atmosfera, se tornam responsáveis pelo efeito estufa, que ocasiona na elevação da temperatura do planeta terra, sua composição e equilíbrio (SILVA et al., 2016).

Figura 1 - Variação na concentração de CO₂ na atmosfera medida no Observatório de Mauna Loa no Havaí localizado a 3.500 m de altitude.



O CO₂ funciona como uma cortina de gás que vai da superfície da Terra em direção ao espaço, impedindo que a energia do sol absorvida pela Terra durante o dia seja emitida de volta para o espaço. Sendo assim, parte do calor fica “retido” próximo

da Terra (onde o ar é mais denso), o que faz com que a temperatura média do nosso planeta se eleve, o que chamamos de efeito estufa. (USP, 2006)

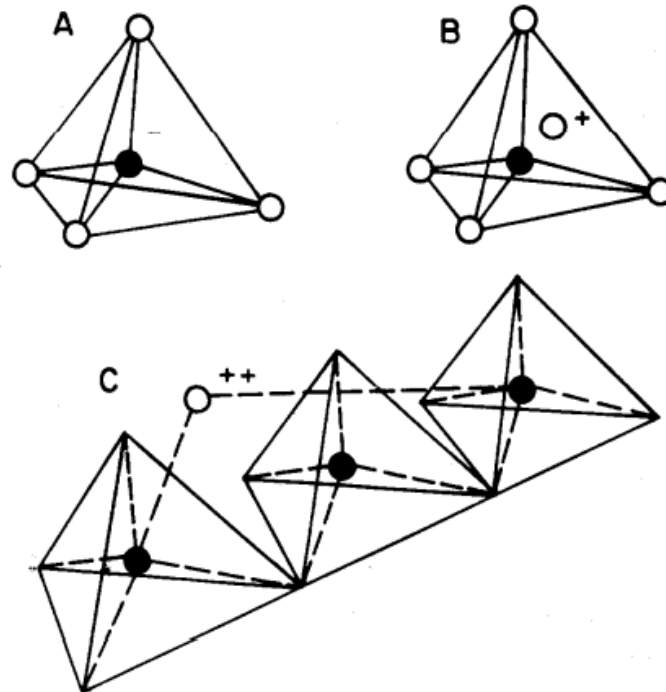
Com isso podemos destacar alguns impactos causados ao meio ambiente como: Acidificação dos rios e florestas, prejudicando a vida de animais e o desenvolvimento da flora, mudanças climáticas e chuvas ácidas (SILVA et al., 2016).

Nesse contexto diversos estudos são realizados ao redor do mundo na busca de novos métodos e materiais capazes de atuar na captura de CO₂, como as zeólitas.

3.2 Zeólitas

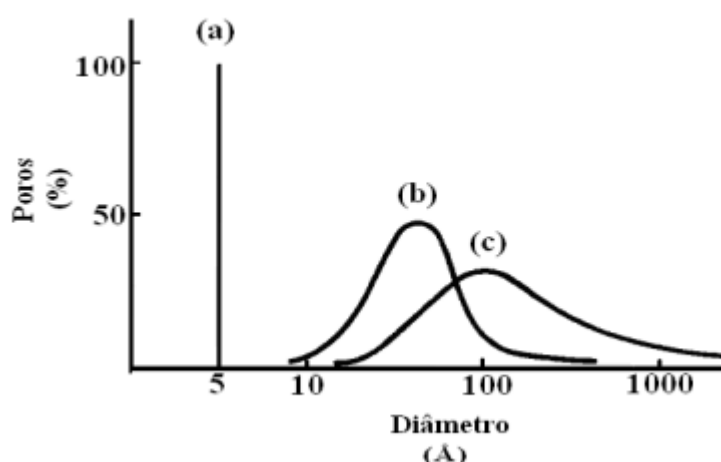
Zeólitas são aluminossilicatos hidratados altamente cristalinos do grupo dos metais alcalinos e alcalinos terrosos, cujo arranjo estrutural apresenta cavidades e canais interconectados nos quais estão presentes íons de compensação, como, por exemplo, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ e H₂O (Falcão et al., 2005). Seu arranjo estrutural se dá a partir de redes cristalinas tri-dimensionais, compostas de tetraedros.

Figura 2 - Unidades estruturais básicas das zeólitas. A) Tetraedro com um átomo de silício (círculo cheio) no centro e átomos de oxigênio nos vértices. B) Tetraedro com átomo de Al substituindo o Si e ligado a um cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre o Si e o Al. C) Átomo divalente para balancear as cargas entre o Al e o Si numa cadeia múltipla de tetraedro.



Este tipo de estrutura microporosa faz com que as zeólitas apresentem uma enorme superfície interna em relação à externa. A estrutura da zeólita permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, no entanto essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas (Rabo, 1976). Os zeólitos podem ser distinguidos de acordo com diferentes padrões, sendo a abertura dos poros de maior interesse. Além disso, têm um destaque a mais devido a sua estrutura cristalina apresentar poros com um único diâmetro, ao contrário dos demais adsorventes com tamanhos variáveis de poros (Melo et al., 2010).

Figura 3 – Distribuição de poros em adsorventes microporosos. (a) Zeólita desidratada, (b) Sílica gel e (c) Carvão ativado



Fonte: BRECK, 1974

A partir da topologia da estrutura, as zeólitas foram classificadas em 7 grupos, segundo a tabela 2 (CLIFTON, 1987)

Tabela 01 – Grupos estruturais das zeólitas

Grupo	Unidade de Construção Secundária	Zeólita
1	anel simples de 4 tetraedros (S4R)	analcima, phillipsita
2	anel simples de 6 tetraedros (S6R)	erionita, offretita
3	anel duplo de 4 tetraedros (D4R)	zeólita A e P
4	anel duplo de 6 tetraedros (D6R)	faujasita, chabazita
5	complexa 4 - 1 T_5O_{10}	natrolita, thomsonita
6	complexa 5 - 1 T_8O_{16}	mordenita, epistilbita
7	complexa 4 - 4 - 1 $T_{10}O_{20}$	heulandita, stilbita

Fonte: US Bureau of Mines IC-9140,p.5 (CLIFTON, 1987)

3.2.1 Técnicas de caracterização das zeólitas

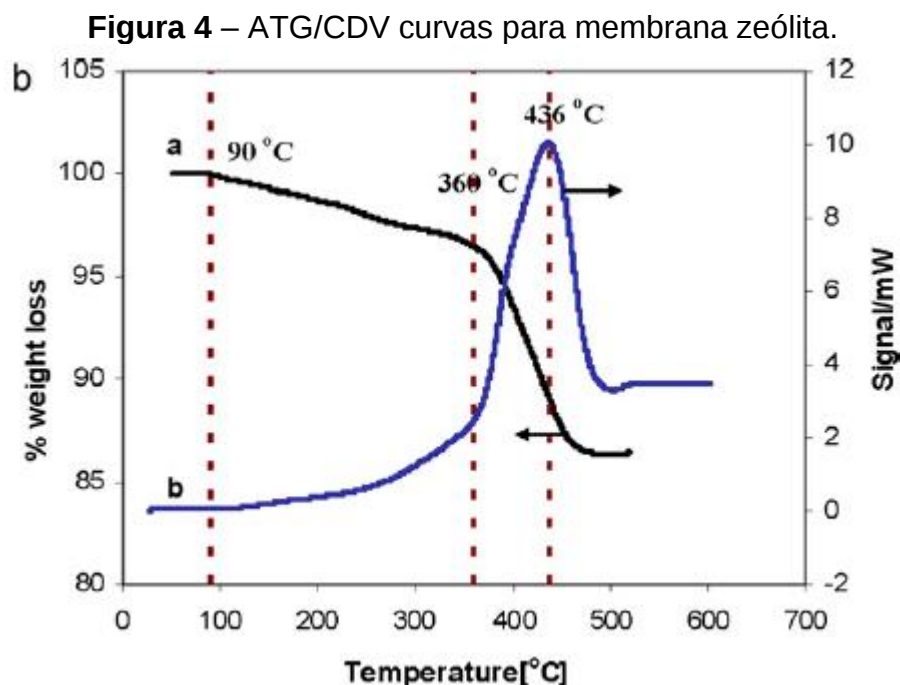
3.2.1.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica analítica quantitativa que monitora a massa de uma amostra enquanto a temperatura aumenta sob um fluxo de gás estável ou variável. A massa cai conforme a amostra se decompõe, os compostos voláteis evaporam ou o estado de oxidação diminui, enquanto em ambientes reativos

(com O₂, por exemplo), a massa dos metais de transição pode aumentar. ATG é incapaz de detectar transições de fase, transformações polimórficas ou reações para as quais a massa é invariante (SAADATKHAH et al., 2020).

3.2.1.2 Calorímetro diferencial de varredura (CDV)

A calorimetria de varredura diferencial (DSC) surgiu como uma técnica experimental poderosa para determinar as propriedades termodinâmicas de biomacromoléculas. A técnica de DSC tem como fator de análise a metrificação do fluxo de calor de um material em função da temperatura e do tempo. Um material em análise, juntamente com um material referência, é submetido a um programa de temperatura programado. Ao realizar o ensaio, o fluxo de calor medido refere-se a transições térmicas sofridas, o que permite determinar algumas propriedades químicas do material em análise como Temperatura de Transição Vítrea, Temperatura de Fusão e Temperatura de Cristalização.



Fonte: Banihashemi et al., 2011

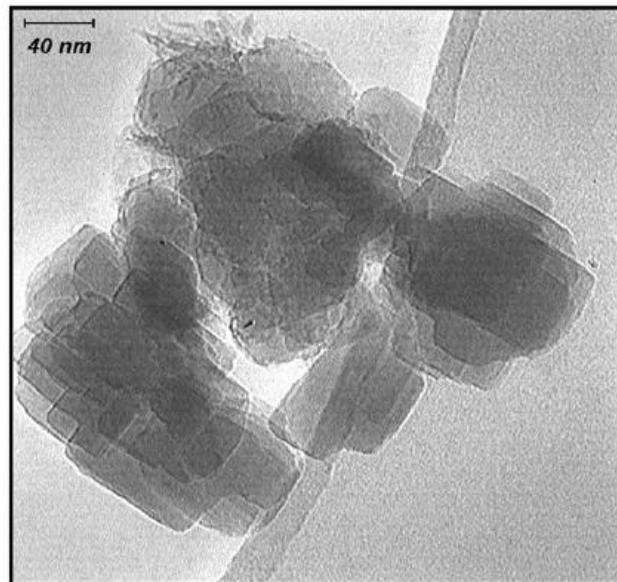
3.2.1.3 Difração de raio-x (DR-X)

Neste tipo de análise, o difratômetro determina os ângulos em que ocorre as difrações em amostras pulverizadas, considerando planos da estrutura cristalina e a diferença de caminho percorrida pelos raios-X (Callister 2002). Esta análise revela informações estruturais, como composição química, estrutura do cristal, tamanho do cristalito, orientação preferida e espessura da camada.

3.2.1.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Utilizam um feixe de elétrons como fonte de “iluminação, que interage com uma amostra suficientemente fina à medida que a atravessa, sendo os elétrons transmitidos e projetados em uma tela fosforescente ou dispositivo de aquisição de imagem (câmera de alta resolução) (CMABio). A interação desse feixe de elétrons com o material ocasiona a emissão de raios-X característicos que fornecem informações sobre a composição química elementar da amostra.

Figura 5 - Fotografia MET de pó de nanosilicalite-1 sintetizado.

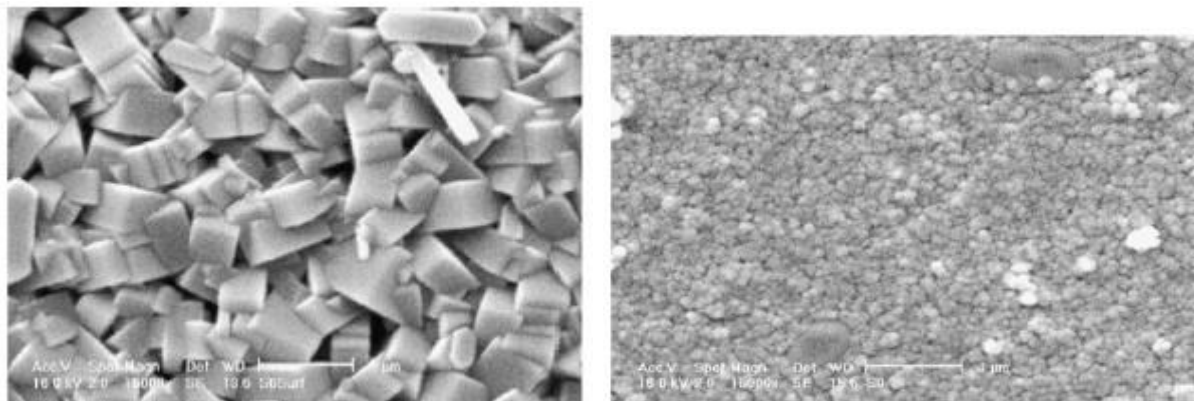


Fonte: Banihashemi et al., 2011

3.2.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O princípio do funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura se baseia na utilização de um feixe de elétrons que são defletidos por um sistema de bobinas, guiando o feixe de modo a varrer a superfície da amostra. Com isso permite estudar a superfície de materiais, avaliando a microestrutura e correlacioná-las com suas possíveis propriedades, bem como defeitos, visando aplicações funcionais dessas amostras (CMABio).

Figura 6 - Imagens MEV da superfície de membranas zeólitas preparadas com diferentes teores de alumínio.



Fonte: Banihashemi et al., 2011

3.2.2 Classificação das zeólitas

As zeólitas podem ser naturais ou sintéticas.

3.2.2.1 Zeólitas naturais

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

3.2.2.2 Zeólitas sintéticas

As zeólitas sintéticas são fabricadas a partir de materiais variados, como por exemplo, resíduos de indústrias, argilominerais, dentre tantos outros. Elas são

elaboradas sob condições rígidas de variáveis físicas e químicas. Variando as suas condições de síntese, é possível obter zeólitas com características estruturais e composições químicas diferentes (Melo et al., 2010).

Existem dois processos básicos usados comercialmente na produção de zeólitas (Sniart, 1988). São eles: a formação e cristalização a partir de um hidrogel alumino-silicatado e a cristalização a partir de caulim calcinado.

São excelentes quando usadas como peneiras moleculares, pois se trata de sólidos microporosos, podendo reter quase todo tipo de gás ou líquido. As zeólitas têm um destaque a mais devido a sua estrutura cristalina apresentar poros com um único diâmetro, ao contrário dos demais adsorventes com tamanhos variáveis de poros. Assim, o uso de zeólitas como peneiras moleculares possibilita a fabricação de um adsorvente específico a uma dada separação pela escolha apropriada do cátion trocável, sendo necessário levar em consideração o diâmetro da mesma

Zeólitas e outras peneiras moleculares são usadas para muitos propósitos, incluindo adsorção, membranas, troca iônica e catálise, devido à sua alta área de superfície, estabilidade hidrotérmica e características seletivas de estrutura (Weitkamp, 1999; Qu, 2020).

3.3 Adsorção

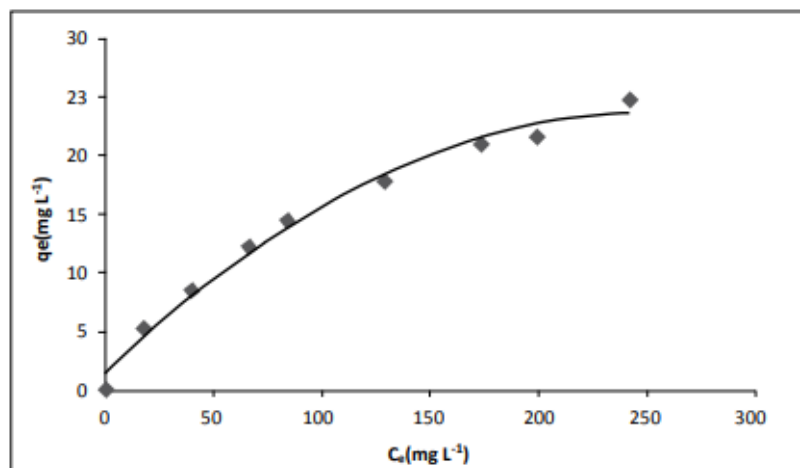
A adsorção é uma operação de transferência de massa, em que consiste na habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias presentes em fluidos, tornando possível a separação de alguns componentes desses fluidos (NASCIMENTO et al., 2014). Uma vez que os componentes adsorvidos, concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (RUTHVEN, 1984). A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorvato ou adsorbato; e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, de adsorvente ou adsorbente (RUTHVEN, 1984).

Os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Desta forma, são vários os fatores que influenciam o processo de adsorção como a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio (NASCIMENTO et al., 2014). Estão entre as características do adsorvente a área superficial, tamanho dos poros, densidade, grupos funcionais presentes, enquanto a natureza do adsorvato depende da polaridade, tamanho da molécula, da solubilidade e da acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem, principalmente, temperatura, pH e natureza do solvente (COONEY, 1999).

3.3.1 Isotermas de adsorção

Isotermas de adsorção são equações matemáticas usadas para descrever, em termos quantitativos, a adsorção de solutos por sólidos, a temperaturas constantes. Uma isoterma de adsorção mostra a quantidade de um determinado soluto adsorvida por uma superfície adsorvente, em função da concentração de equilíbrio do soluto. A técnica usada para gerar os dados de adsorção é, a princípio, bastante simples, pois uma quantidade conhecida do soluto é adicionada ao sistema contendo uma quantidade conhecida de adsorvente. Admite-se que a diferença entre a quantidade adicionada e a remanescente na solução encontra-se adsorvida na superfície adsorvente (Bohn et al., 1979).

Figura 7 – Exemplo de isoterma de adsorção



Fonte: NASCIMENTO et al. 2014

Duas equações de adsorção são comumente utilizadas para descrever a adsorção. A equação de Langmuir, que foi inicialmente utilizada para descrever a adsorção de gases por sólidos e a equação de Freundlich utilizada para soluções bem diluídas.

3.3.1.1 Isoterma de Langmuir

A equação de Langmuir é uma das equações mais utilizadas para representação de processos de adsorção e baseia-se em três suposições: (a) a superfície de adsorção é homogênea, isto é, a adsorção é constante e independente da extensão da cobertura da superfície; (b) a adsorção ocorre em sítios específicos, sem interação com as moléculas do soluto; (c) a adsorção torna-se máxima quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície do adsorvente.

A equação 2.2, representa a isoterma de Langmuir (LANGMUIR I, 1916):

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

Onde:

q_e : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio

$q_{\max}$: Capacidade máxima da adsorção

K_L : constante de Langmuir

C_e : concentração do adsorbato no equilíbrio

O ajuste dos resultados experimentais de adsorção à equação de Langmuir não dá informações sobre o mecanismo químico da reação além de constituir um procedimento de ajuste de curva, no qual os parâmetros obtidos apenas são válidos para as condições nas quais o experimento foi desenvolvido (Sposito, 1982).

3.3.1.2 Isoterma de Freundlich

Este modelo difere do de Langmuir, pois considera uma heterogeneidade dos sítios, com interação entre as moléculas adsorvidas. Portanto, aplica-se em sistemas não-ideais, e adsorção em multicamadas (NASCIMENTO et al., 2014). A equação de Freundlich pode ser representada por:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

Aplicando o logaritmo de cada lado, a equação anterior pode ser expressa na forma linearizada, tornando-a:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

Onde:

q_e : quantidade de soluto adsorvido

C_e : concentração de equilíbrio do adsorbato

K_F : constante de adsorção de Freundlich

$1/n$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície

Assim, para a determinação dos parâmetros K_F e $1/n$, a partir da regressão linear, um gráfico de q versus $\log C_e$ fornecerá uma inclinação de $1/n$ e um intercepto $\log K_F$ (FEBRIANTO, et al., 2009).

4. Estado da arte

4.1 Utilização de zeólitas para a remoção de CO₂

4.1.1 Zeólita comercial 13X

Santos et al. (2021) estudaram a capacidade de adsorção do CO₂ em um protótipo de uma coluna de adsorção com modulação de temperatura em leito móvel (MBTSA) em escala de bancada, utilizando zeólita comercial 13X. A coluna de adsorção foi construída em acrílico, representando uma parte da área da planta piloto real. A distância entre as placas perfuradas variou para que pudesse ser avaliada a influência de sua distância no tempo de residência (TR) e como influenciaria na adsorção.

As zeólitas utilizadas nas experiências são zeólitas comerciais 13X, as partículas possuem tamanho médio de 2,1 mm, densidade de 1360 kg/m³, calor específico de 880 J/kg.K e condutividade térmica de 0,17 W/m. K.

Considerando os testes realizados com injeção de uma mistura de gases CO₂: N₂, foi observado que existe uma relação entre o tempo de residência e a adsorção. À medida que o tempo de residência aumenta, também aumenta a porcentagem de remoção de CO₂ até a capacidade limite de adsorção.

Os resultados demonstraram que a adsorção foi efetiva atingindo aproximadamente 95,5% de remoção de CO₂ para TR de 10,65 s e 99,3% foi alcançada para um TR de 15 s. Considerando os testes realizados com injeção com a mistura de gases CO₂: N₂, podemos afirmar que existe uma relação entre o tempo de residência e a adsorção, à medida que o tempo de residência aumenta, também aumenta a porcentagem de remoção de CO₂ até a capacidade limite de adsorção. Os resultados deste estudo mostram que é possível obter altos níveis de remoção de CO₂ com pequeno tempo de residência facilitando a operação de um sistema MBTSA.

4.1.2 Zeólitas a partir de cinzas volantes de carvão

Verrecchia et al. (2020) estudaram a capacidade de adsorção do CO₂, utilizando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas volantes de carvão (CVC) coletadas em Calcutá (Índia), e também, a capacidade de otimização desse processo. O efeito de três parâmetros (relação peso NaOH/CVC, tempo de cristalização e temperatura de cristalização) envolvidos na síntese de zeólitas a partir de CVC foi investigado a fim de se obter um material eficaz para a captura de dióxido de carbono.

O CVC, o produto e uma zeólita comercial 13X (Alfa Aesar) foram quimicamente e fisicamente caracterizados usando diferentes técnicas. A microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-EC) realizada por um microscópio de alta resolução (Auriga-Zeiss) ajudou a investigar a microestrutura do CVC bruto e zeólitas.

As composições químicas iniciais de CVC foram determinadas usando MEV-EC com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X, e a porcentagem de óxidos foi calculada. A área superficial específica foi medida por adsorção de nitrogênio em amostras de pó pré-tratadas sob vácuo, usando um analisador Micromeritics 3Flex 3500. A área de superfície específica de Brunauer-Emmett-Teller (BET) foi calculada. A cristalinidade das amostras foi examinada por difração de raios-X (DR-X) com um difratômetro Philips PW 1830 GENERATOR.

A zeólita comercial 13X foi utilizada como parâmetro para comparação. As melhores condições para a capacidade máxima de adsorção de CO₂ foram encontradas como razão em peso NaOH/CVC de 1,4, temperatura de cristalização de 80°C e tempo de cristalização de 7 h. O produto relativo apresentou capacidade de adsorção de CO₂ de 3,3 mol CO₂/kg, atingindo 86% da capacidade de adsorção de 13X.

Este estudo oferece uma abordagem nova e alternativa para a reciclagem de CVC, propondo um método para fabricar uma zeólita do tipo X de baixo custo que no futuro pode ser altamente demandado por processos reversíveis de captura de gases de efeito estufa.

4.1.3 Zeólita Na13X embutida em uma matriz de geopolímero

Minelli et al. (2018) estudaram e caracterizaram novos materiais compósitos formados por zeólita Na13X embutida em uma matriz de geopolímero para aplicações de captura de CO₂ em baixa temperatura. Esse novo material combina a micro porosidade peculiar e bem definida de uma zeólita Na13X com a meso-macro porosidade de uma matriz de geopolímero. O metacaulim foi usado como o principal precursor da matriz do geopolímero, pois a microestrutura de um geopolímero à base de metacaulim consiste em nanopartículas separadas por micro e mesoporos.

Uma solução ativadora de silicato ou hidróxido de potássio ou sódio foi usada para o processo de geopolimerização, enquanto a zeólita Na13X foi usada como carga, considerando que as zeólitas X são amplamente utilizadas para a adsorção de gás CO₂.

As caracterizações funcionais realizadas no aparelho termogravimétrico e no equipamento de decaimento de pressão estiveram em boa concordância. Foram observados melhores valores para o composto Na-G1.2-Z.

Os compósitos desenvolvidos combinam a micro-porosidade funcional da zeólita com a meso-porosidade da matriz do geopolímero, permitindo consolidar efetivamente a fase zeólita, e isso é de grande importância a nível industrial.

4.1.4 Membranas zeólitas ZSM-5

Banihashemi et al. (2011) estudaram, sintetizaram e caracterizaram membranas zeólitas ZSM-5 com e sem revestimento polimérico de polidimetilsiloxano (PDMS) suportadas em alumina.

Alguns métodos de caracterização das membranas utilizados foram Difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise

termogravimétrica (ATG), calorímetro diferencial de varredura (CDV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e técnicas de permeação de gás.

Os poros não zeolíticos presentes na membrana são geralmente maiores e fazem com que diminua a seletividade ideal de CO_2 . Com o objetivo de melhorar o desempenho na separação de gases da membrana da zeólita, principalmente quanto à seletividade, o PDMS foi depositado uniformemente na superfície das membranas sintetizadas. Após o revestimento de PDMS foi observado uma ligeira diminuição da permeação de CO_2 , enquanto a permeação de CH_4 e N_2 diminuem significativamente, ocasionando um aumento na seletividade de CO_2 . As seletividades de CO_2/N_2 e CO_2/CH_4 para as membranas zeólitas não revestidas encontradas foram de 9,6 e 6,5 enquanto para as membranas zeólitas revestidas foram de 21 e 14,2.

Sebastián et al. (2007) estudaram a aplicação de membranas zeólitas ZSM-5 para a separação seletiva de CO_2 de suas misturas com N_2 . A separação CO_2/N_2 foi estudada sob pressões de até 30 bar. Isso é interessante porque em algumas aplicações de separação de CO_2 a mistura de gases está em alta pressão. O estudo incluiu a medição da permeação do gás puro e da separação das misturas, com composição variável.

Foi utilizada uma técnica baseada na dessorção dinâmica de um gás previamente adsorvido (n-butano) na membrana, sob diferença de pressão de um gás não adsorvente (hidrogênio). Observou-se notável concordância entre as curvas de permeação transiente de H_2 e a seletividade CO_2/N_2 .

Como consequência de uma pequena contribuição do fluxo de Knudsen e um mecanismo de adsorção-difusão para CO_2 , respectivamente, um grande máximo aparece no fator de separação CO_2/N_2 em pressões entre 6 e 16 bar (Fig. 1). Entre as membranas de zeólita testadas, os melhores resultados são obtidos com a zeólita B-ZSM-50.

Um máximo de seletividade foi encontrado para uma pressão total entre 6 e 16 bar para a melhor membrana, dando um fator de separação entre 12 e 13. Após o desconto da permeação estimada pelo fluxo de Knudsen, que é uma pequena contribuição para o total Permeação de CO_2 , a permeação através de micro poros

concorda bem com um mecanismo de adsorção-difusão, sendo a adsorção governada por uma isoterma de Langmuir.

5. CONCLUSÃO

Visando reduzir as emissões de gases prejudiciais ao meio ambiente, é essencial separar o CO₂ em locais que ocorrem a sua produção, como nos processos industriais. Nesse contexto, as zeólitas são amplamente utilizadas na adsorção de CO₂ devido às suas cavidades e tamanhos de poros adaptáveis, alta área de superfície, estabilidade térmica, baixo custo e alta acessibilidade. Assim como outros tipos de adsorventes, podem ser modificadas para aprimorar sua capacidade de adsorção, como tratamentos físico-químicos com o intuito de melhorar a compatibilidade e as adesões interfaciais entre as matrizes de enchimento e poliméricas obtendo uma melhor seletividade do gás. Assim, é fundamental aceitar uma abordagem apropriada para explorar as propriedades benéficas das zeólitas modificadas e estruturas semelhantes a zeólitas. Conclui-se que as zeólitas são eficazes no processo de remoção de CO₂, apresentando elevadas taxas de remoção se tratadas adequadamente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agç ralı, S., Üc,tugç , F.G., Türkmen, B.A., 2018. An optimization model for carbon capture & storage/utilization vs. carbon trading: a case study of fossil-fired power plants in Turkey. J. Environ. Manage. 215, 305–315

AHMAD, N. A. MOHD NOH, A. N. LEO, C. P. AHMAD, A. L. CO₂removal using membrane gas absorption with PVDF membrane incorporated with POSS andSAPO-34 zeolite. Chemical Engineering Research and Design, 2017.

BANIHASHEMI, F.; PAKIZEH, M.; AHMADPOUR, A.. CO₂ separation using PDMS/ZSM-5 zeolite composite membrane. Separation And Purification Technology, [s. l], p. 293-302, 2011.

BOHN, H.L.; McNEAL, B.L.; O'CONNOR, G.A. Soil chemistry New York: John Wiley, 1979. 329p.

BOSCHERINI, M.; MICCIO, F.; PAPA, E.; MEDRI, V.; LANDI, E.; DOGHIERI, F.; MINELLI, M. The relevance of thermal effects during CO₂ adsorption and regeneration in a geopolymer-zeolite composite: Experimental and modelling insights. Chemical Engineering Journal, v. 408, 2021.

CALLISTER Jr., W.D. Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução. LTC Ed.5ª Ed., Rio de Janeiro, 2002.

CLIFTON, R. A. Natural and synthetic zeolites, Washington: Bureau of Mines, 1987. 21p. (Information Circular; 9140).

CMABIO. Microscopia Eletrônica. Disponível em: <https://cmabio.uea.edu.br/microscopia-eletronica/>. Acesso em: 18 nov. 2021.

COONEY, D. O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Florida: CRC Press, 1999.

Falcão. G. F, Paiva. P. R. P, Caracterização de zeólita e sua aplicação como adsorvente de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, XIII Jornada de Inic. Cient., CETEM, Rio de Janeiro, RJ (2005).

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, p. 616-645, 15 mar. 2009.

Herzog H, Golomb D. Carbon capture and storage from fossil fuel use. *Encycl Energy* 2004;1:277–87 .

Hussain A , Hägg MB . A feasibility study of CO₂ capture from flue gas by a facilitated transport membrane. *J Membr Sci* 2010;359:140–8 .

IPÊ - Instituto de Pesquisas Ecológicas

LANGMUIR, I. The dissociation of hydrogen into atoms. III. The mechanism of the reaction. *Journal of the American Chemical Society*, v. 38, n. 6, p. 1145-1156, jun. 1916.

Lima, A.E.O., 2012. CO₂ Capture Study Using Modified Adsorbents Via Molecular Simulation [in Portuguese]. Federal University of Ceará (UFC), Brazil.

Luz. A. B., Zeólitas: propriedades e usos industriais, CETEM, Série Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, RJ (1995).

Liu. X, Gao. F, Xu. J, Zhou. L, Liu H, Hu. J, Zeolite@Mesoporous silica-supported-amine hybrids for the capture of CO₂ in the presence of water, *Microporous Mesoporous Mater.* 222 (2016) 113–119.

Melo. C. R, Riella. H. G, Síntese de zeólita tipo NaA a partir de caulim para obtenção de zeólita 5A através de troca iônica. *Cerâmica* 56, 340-346 (2010)

MINELLI, M; PAPA, E; MEDRI, V; MICCIO, F; BENITO, P; DOGHIERI, F; LANDI, E. Characterization of novel geopolymer – Zeolite composites as solid adsorbents for CO₂ capture. Chemical Engineering Journal, 2018.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do; LIMA, Ari Clecius Alves de; VIDAL, Carla Bastos; MELO, Diego de Quadros; RAULINO, Giselle Santiago Cabral. ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (Ufc), 2014. 256 p.

Qu. H, Ma. Y, Li. B, Wang. L, Hierarchical zeolites: synthesis, structural control, and catalytic applications, Emergent Mater. 3 (2020) 225–245 10.1007/s42247-020-00088-z .

Rabo. J, Zeolite chemistry and catalysis, Am. Chem. Soc. Washigton DC, EUA (1976).

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Process. New York: John Wiley & Sons, 1984

SAADATKHAH, Nooshin; GARCIA, Adrián Carillo; ACKERMANN, Sarah; LECLERC, Philippe; LATIFI, Mohammad; SAMIH, Said; PATIENCE, Gregory S.; CHAOUKI, Jamal. Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis —TGA. 2020. The Canadian Journal of Chemical Engineering, [S. l.], p. 34-43.

Samanta. A, Zhao. A, Shimizu. GKH, Sarkar. P, Gupta. R, Post-combustion CO₂ capture using solid sorbents: A review. Ind Eng Chem Res 2012;51:1438–63.

SANTOS, Guilherme Cancelier dos; BLEYER, George Clarke; MARTINS, Lauber S.; PADOIN, Natan; WATZKO, Elise Sommer; AQUINO, Thiago Fernandes de; VASCONCELOS, Lídía Baraky. CO₂ adsorption in a zeolite-based bench scale moving bed prototype: Experimental and theoretical investigation. Chemical Engineering Research And Design, v. 171, p. 225-236, 2021.

SEBASTIÁN, Víctor; KUMAKIRI, Izumi; BREDESEN, Rune; MENÉNDEZ, Miguel. Zeolite membrane for CO₂ removal: Operating at high pressure. *Journal Of Membrane Science*. , p. 92-97. jan. 2007.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. *Colloid and Interface Science*, v. 279, p. 307-313, 15 nov. 2004.

Shi, K., Yu, B., Zhou, Y., Chen, Y., Yang, C., Chen, Z., 2019. Spatiotemporal variations of CO₂ emissions and their impact factors in China: a comparative analysis between the provincial and prefectural levels. *Appl. Energy* 233–234, 170–181.

SILVA, M. M. M; SILVA, L. X.; SILVA, M. A; DUARTE, T. G; OLIVEIRA, A. C. A. EFEITOS DO DIÓXIDO DE CARBONO NA SAÚDE E NO MEIO AMBIENTE., 2016. 5º Seminário Pesquisar.

SNIART, M. Zeolites. CEH Product Review. In: *Chemical Economic Handbook*. Stanford: SRI, 1988.

SPOSITO, G. On the use of the Langmuir equation in the interpretation of "adsorption" phenomena: II. The "two-surface" Langmuir equation. *Soil Science Society of America Journal*, v.46, p.1144-1152, 1982.

USP. EFEITOS DO DIÓXIDO DE CARBONO NA SAÚDE E NO MEIO AMBIENTE. In: *Educação Ambiental e Cidadania: Efeito Estufa*. [S. l.], 2006. Disponível em: <http://www.usp.br/qambiental/tefeitoestufa.htm>. Acesso em: 28 set. 2021.

VERRECCHIA, G; CAFIERO, L; CAPRARIIS, B; DELL'ERA, A; PETTITI, I; TUFFI, R; SCARSELLA, M. Study of the parameters of zeolites synthesis from coal fly ash in order to optimize their CO₂ adsorption. *FUEL*, v. 276, 2020.

Weitkamp. J, Puppe L, Catalysis and Zeolites – Fundamentals and Applications, Springer, 1999.

Wilcox, J., 2012. Carbon Capture. Springer New York, New York, NY

Yang. R.T, Adsorbents: Fundamentals and Applications, Wiley, New York, 2003
10.1002/047144409X .