

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA
ENGENHARIA QUÍMICA**

GABRIELLA LUCENA

**ADSORÇÃO DE CO₂ PRESENTE EM MISTURA GASOSA UTILIZANDO CINZAS
LEVES DA COMBUSTÃO DO CARVÃO MINERAL**

**Bagé
2022**

GABRIELLA LUCENA

**ADSORÇÃO DE CO₂ PRESENTE EM MISTURA GASOSA UTILIZANDO CINZAS
LEVES DA COMBUSTÃO DO CARVÃO MINERAL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a Dr^a Ana Rosa Costa Muniz

Coorientadora: Prof^a Dr^a Gabriela Silveira da Rosa

**Bagé
2022**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

L113a Lucena, Gabriella

Adsorção de CO₂ Presente em Mistura Gasosa Utilizando
Cinzas Leves da Combustão do Carvão Mineral / Gabriella Lucena.
63 p.

Trabalho de Conclusão de Curso(Graduação)-- Universidade
Federal do Pampa, ENGENHARIA QUÍMICA, 2022.

"Orientação: Ana Rosa Costa Muniz".

1. Cromatografia Gasosa. 2. Curva de ruptura. 3. Cinética
de adsorção .. 4. Adsorção gasosa. I. Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal do Pampa

GABRIELLA LUCENA

**ADSORÇÃO DE CO₂ PRESENTE EM MISTURA GASOSA UTILIZANDO CINZAS LEVES DA
COMBUSTÃO DO CARVÃO MINERAL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química.

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em 09 de agosto de 2022.

Banca examinadora:

Profa. Dra. Ana Rosa Costa Muniz
Orientadora
(UNIPAMPA)

Profa. Dra. Gabriela Silveira da Rosa
Coorientadora
(UNIPAMPA)

Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida
(UNIPAMPA)

Prof. Dr. Marcilio Machado Moraes
(UNIPAMPA)



Assinado eletronicamente por **ANDRE RICARDO FELKL DE ALMEIDA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 12/08/2022, às 15:58, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **ANA ROSA COSTA MUNIZ, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 12/08/2022, às 16:03, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **MARCILIO MACHADO MORAIS, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 12/08/2022, às 16:12, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **GABRIELA SILVEIRA DA ROSA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 15/08/2022, às 09:56, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0889366** e o código CRC **F5F16E66**.

Referência: Processo nº 23100.016182/2022-21 SEI nº 0889366

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu pai Luiz Lucena e ao meu avô Ailton Nascimento que fizeram tudo para que eu estivesse aqui hoje, mas não puderam estar aqui para me ver.

AGRADECIMENTO

Primeiramente à Deus por ter me abençoado todos os dias e colocado pessoas incríveis no meu caminho que me deram forças para continuar a seguir meu sonho de ser Engenheira Química.

À professora doutora "desorientadora" Ana Rosa por ter sido não só uma orientadora/professora, mas sim uma amiga, mãe, parceira, me apoiando em todos os momentos da minha vida acadêmica (desde o meu primeiro semestre na EQ) de forma única e especial. Hoje estou mais perto do meu diploma de Engenheira graças a senhora.

À professora doutora Gabriela Silveira por ter não só coorientado, mas acompanhado todos os momentos difíceis, sido apoio e segurança neste período tão conturbado. Muito obrigada por tudo prof.

À professora doutora Tânia pelo apoio e pelo exemplo de mulher e engenheira. Obrigada pelas palavras no momento mais frágil que tive na vida. Elas me ajudaram a seguir em frente e não desistir.

Aos docentes do curso de Engenharia Química e Licenciatura em Química, e aos técnicos administrativos da Unipampa, por terem fomentado minha vontade de pesquisar e aprender cada vez mais sobre a profissão que escolhi, e me auxiliado em todos os aspectos do meu TCC.

Ao Laboratório de Energia e Carboquímica e aos amigos discentes e docentes que fiz lá. Em especial aos colegas Illgner, Elizandra e Tereza.

Ao meu herói, meu pai Luiz Lucena, obrigada pelo exemplo de pessoa, profissional, alegria. Você é o melhor pai do mundo.

À minha rainha, minha mãe que esteve comigo em todos os momentos dessa trajetória, chorou, sorriu e se orgulhou junto comigo. Ao seu lado eu tenho força para enfrentar qualquer obstáculo pois sei que tenho meu porto seguro para me proteger sempre. Você é parte essencial da minha vida.

Ao meu vózinho Ailton Nascimento, obrigada por todo apoio, orgulho, preocupação que o senhor teve comigo, sua Bibi. Você é o melhor avô do mundo.

À minha vó Naná que me ensinou, me educou, me apoiou, me amou e se preocupou todos os dias comigo. Você é o exemplo de mulher que eu quero ser. Minha melhor amiga desde sempre. Cheguei até aqui graças à senhora.

Ao meu primo João Pedro e ao meu afilhado Micael Brito pelo seu amor e sua alegria que me dão forças para continuar. Por vocês eu me mantenho forte.

As minhas irmãs Ana Oliveira e Beatriz Brito por serem minhas almas gêmeas, meus apoios, minhas parceiras e meus amores. Agradeço imensamente por tê-las na minha vida. Com vocês tudo fica mais fácil. Vocês são parte essencial da minha vida, e toda vitória será compartilhada entre nós.

A minha professora e amiga de sempre Solange Costa por não só ter sido meu primeiro exemplo de Engenheira Química, como por todo apoio ao longo dos anos tanto no curso técnico como na graduação. Obrigada por não ter me abandonado Solzinha.

A minha tia Carla, ao Panda e ao Rinaldo por toda a preocupação, carinho e atenção que tiveram comigo desde sempre. Vocês são incríveis, e são peças essenciais para essa trajetória.

Ao Breno Silva por ter aguentado meus dias de choro, de raiva, de amor, sempre me apoiando e sendo paciente (quase sempre), inclusive me auxiliando nas práticas do TCC.

À minha amiga/irmã Milena Silveira por tudo que vivemos desde 2017 quando chegamos a Bagé. Não foram dias fáceis, mas vencemos amiga! Agradeço também a sua mãe Sandra pelos abraços maravilhosos e carinho de mãe que sempre teve comigo.

Aos meus eternos IC/amigos Lucas Wille e Giovanni por terem me ajudado nas práticas do TCC, além de terem me apoiado nos meus momentos de tristeza e se animando quando as coisas davam certo.

Ao meu amigo João Pedro Sgarbi por ter estado comigo desde o início da faculdade, me ajudando desde as crises de ansiedade até um café com doce de leite por algum canto de Rivera. E aos amigos Guilherme Paro e Leonardo Soares por todos os dias em que estivemos juntos, por todas as loucuras, choros e risadas. Por sermos uma família. Tenho muito orgulho de vocês.

À minha amiga Ana Klein por ter estado comigo em momentos bons e em momentos de desespero. Obrigada por toda força e carinho, e pelos nossos cafés bonitos da tarde.

À Universidade Federal do Pampa e ao programa capes BRAFITEC.

E a todos que me auxiliaram de forma direta ou indireta na minha permanência em Bagé e na minha trajetória na UNIPAMPA.

“Precisamos encorajar mais mulheres a se atreverem a mudar o mundo.”

Chimamanda Ngozi Adichie

RESUMO

A Captação, Utilização e Armazenamento de Carbono (CCUS) é um conjunto de processos que objetiva a redução das emissões de CO₂ de origem industrial. Para auxiliar tais processos, a pesquisa sobre a adsorção de CO₂ vem sendo desenvolvida, sendo estudados diversos materiais que interajam com esta molécula de forma favorável. A cinza da combustão do carvão mineral vem sendo utilizada em aplicações na engenharia como a adsorção, pois constitui em um material passivo ambiental, com estrutura química rica em aluminossilicatos. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar o potencial de uso das cinzas leves na adsorção de CO₂. A parte experimental incluiu a caracterização das cinzas leves, desenvolvimento de uma adaptação do método de quantificação da mistura gasosa de CO₂ e N₂ através de cromatografia gasosa e estudo da influência da temperatura no processo de adsorção de CO₂ em leito fixo. Na caracterização das cinzas leves, obtiveram-se resultados característicos, com altas concentrações de SiO₂ e Al₂O₃, as quais foram reafirmadas nas análises de DRX, FTIR e FRX. Além disso, foram encontradas fases significativas de hematita e quartzo. Para ρ_{real} e ρ_{bulk} foi encontrado 2,64 g/cm³ e 0,71 g/cm³, respectivamente, obtendo valor de 0,65 para porosidade do leito estático de partículas. Com relação a adaptação do método cromatográfico desenvolvida para análise deste trabalho, concluiu-se que o parâmetro determinante para a separação do N₂ e CO₂ foi a vazão do gás de arraste em 40 mL/min, permitindo quantificar o CO₂ e o N₂ efluente do leito de adsorção e obtendo a curva de ruptura para leito de cinzas. No processo de adsorção em leito fixo, observou-se que a temperatura influenciou diretamente no processo, sendo que quanto maior a temperatura, maior é o deslocamento do ponto de ruptura. Com relação ao processo, a maior capacidade de adsorção foi obtida e maior tempo até o ponto de ruptura foi a de 100°C, com qt aproximado de 452 mg/g, sendo que a menor eficiência de remoção até o ponto de saturação do leito foi de aproximadamente 55%. Para as temperaturas de 15, 100 e 300°C, os modelos cinéticos ajustados os quais foram adequados foram os de *Thomas* e *Yoon-Nelson*, com R^2 de 93, 96 e 96%, respectivamente, para ambos os modelos.

Palavras-chave: Cromatografia Gasosa. Caracterização de partículas. Curva de ruptura. Cinética de adsorção. Adsorção gasosa.

RÉSUMÉ

Le captage, l'utilisation et le stockage du carbone (CCUS) est un ensemble de processus visant à réduire les émissions de CO₂ d'origine industrielle. Pour aider à de tels processus, des recherches sur l'adsorption du CO₂ ont été développées, et plusieurs matériaux qui interagissent favorablement avec cette molécule ont été étudiés. Les cendres de la combustion du charbon ont été utilisées dans des applications d'ingénierie telles que l'adsorption, car elles constituent un matériau environnemental passif, avec une structure chimique riche en aluminosilicates. Dans ce contexte, l'objectif de ce travail était d'étudier l'utilisation potentielle des cendres volantes dans l'adsorption du CO₂. La partie expérimentale comprenait la caractérisation des cendres volantes, le développement d'une adaptation de la méthode de quantification du mélange gazeux de CO₂ et N₂ par chromatographie en phase gazeuse et l'étude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption du CO₂ en lit fixe. Dans la caractérisation des cendres volantes, des résultats caractéristiques ont été obtenus, avec des concentrations élevées de SiO₂ et Al₂O₃, qui ont été réaffirmés dans les analyses XRD, FTIR et XRF. De plus, des phases significatives d'hématite et de quartz ont été trouvées. Pour ρ_{real} et ρ_{bulk} , on a trouvé 2,64 g/cm³ et 0,71 g/cm³, respectivement, obtenant une valeur de 0,65 pour la porosité du lit statique de particules. Concernant l'adaptation de la méthode chromatographique développée pour l'analyse de ce travail, il a été conclu que le paramètre déterminant pour la séparation du N₂ et du CO₂ était le débit du gaz vecteur à 40 mL/min, permettant la quantification du CO₂ et du N₂ effluent du lit d'adsorption et obtention de la courbe de rupture du lit de cendres. Dans le procédé d'adsorption en lit fixe, il a été observé que la température influençait directement le procédé, et plus la température est élevée, plus le déplacement du point de rupture est important. En ce qui concerne le procédé, la capacité d'adsorption la plus élevée a été obtenue et le temps le plus long jusqu'au point de rupture était à 100 °C, avec un qt approximatif de 452 mg/g, avec l'efficacité d'élimination la plus faible jusqu'au point de saturation du lit d'environ 55 %. Pour des températures de 15, 100 et 300°C, les modèles cinétiques ajustés qui convenaient étaient ceux de Thomas et Yoon-Nelson, avec des R² de 93, 96 et 96 %, respectivement, pour les deux modèles.

Mots-clés: Chromatographie des gaz. Caractérisation des particules. Courbe de cassure. Cinétique d'adsorption. Adsorption gazeuse.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Emissão de CO ₂ (em milhões de toneladas) no Brasil.....	24
Figura 2 - Porcentagem do total de emissão de CO ₂ por país.	24
Figura 3 - Emissões de CO ₂ no mundo entre os anos de 1990 a 2019.	25
Figura 4 - Encadeamento de processos tecnológicos do CCUS.....	26
Figura 5 - Isotermas de adsorção (BDET).	29
Figura 6 - Curva de ruptura genérica comparada à posição da zona de transferência de massa.	31
Figura 7 - MEV de diferentes morfologias das fases mineralógicas encontradas na cinza leve: a) partículas esféricas de quartzo; b) quartzo (Q); c) anidrita (A); d) hematita e muscovita (H e M); e) calcita e hematita (C e H); f) anidrita, calcita e quartzo (A, C).....	33
Figura 8 - Estrutura de aluminossilicatos	35
Figura 9 - Interação do CO ₂ com as cinzas.....	35
Figura 10 - Esquema da metodologia aplicada no TCC.	38
Figura 11 - Cromatógrafo Gasoso	40
Figura 12 - Reator tubular com coluna de quartzo.	41
Figura 13 - Análise gráfica da granulometria a laser.....	44
Figura 14 - Difratoograma das CL.....	45
Figura 15 - MEV da CL.....	46
Figura 16 - Análise do BET para CL.....	44
Figura 17 - FTIR da CL.....	47
Figura 18 - Cromatograma da análise da mistura de CO ₂ e N ₂ em método mais adequado	48
Figura 19 - Curvas de calibração do CO ₂ e N ₂	49
Figura 20 - Curva de ruptura nas temperaturas de 15, 100 e 300°C.....	49

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Comparação entre fisissorção e quimissorção, relacionando a interação entre o sólido e o gás.	27
Quadro 2 - Etapas de Adsorção.	28

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições de operação no desenvolvimento do método cromatográfico.....	40
Tabela 2 - Variação de Temperatura de Adsorção.	42
Tabela 3 - Composição Química da CL.	47
Tabela 4 - Valores de eficiência e quantidade adsorvida	51
Tabela 5 - Parâmetros para ajuste dos modelos <i>Thomas</i> e <i>Yoon-Nelson</i>	52

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

D_K - Coeficiente de difusão de Knudsen

V_{ads} - Volume adsorvido

V_{al} - Volume de alimentação

d_{pore} - Diâmetro dos poros

t_{total} - Tempo total

τ_h - Vazão/massa

BET - Brunauer Emmett Teller

CCUS - Captação, Utilização e Armazenamento de Carbono

C_o - Concentração de equilíbrio

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

COP - Conferência das Nações Unidas sobre Mudança do Clima

DRX - Difrátômetros de Raios X

EPE - Empresa de Pesquisa Energética

FRX - Fluorescência de Raios X

FTIR - Espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier

GC - Cromatografia Gasosa

GEE - Gases do Efeito Estufa

IEA - International Energy Agency

K_{th} - Constante de Thomas

K_{yn} - constante de Yoon-Nelson

M - Massa molecular

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

ONU - Organização das Nações Unidas

ppm - Partes por Milhão

q_e - Capacidade de adsorção

q_t - Capacidade máxima de adsorção

T - Temperatura

TGA - Termogravimetria

UNIPAMPA - Universidade Federal do Pampa

ZTM - Zona de Transferência de Massa

Q - Vazão volumétrica

ε - Porosidade

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	19
2.1 Objetivo Geral.....	22
2.2 Objetivos Específicos	22
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	23
3.1 Dióxido de Carbono (CO₂).....	23
3.2 Princípios de Adsorção Gasosa.....	26
3.2.1 Modelagem Matemática de Adsorção.....	29
3.2.2 Leito Fixo	30
3.3 Geração de resíduos da combustão do carvão mineral	32
3.4 Adsorção de CO₂ em Cinzas leves	34
3.5 Análises por Cromatografia Gasosa	36
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
4.1 Caracterização das cinzas leves	38
4.2 Ajustes das condições cromatográficas.....	40
4.3 Ensaio de adsorção	41
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
5.1 Caracterização das Partículas	44
5.2 Método de Análise por Cromatografia Gasosa	48
5.3 Ensaio de adsorção em leito fixo	49
6 CONCLUSÃO.....	53
REFERÊNCIAS.....	55

1 INTRODUÇÃO

A preocupação com o ambiente vem crescendo continuamente, especialmente em relação aos impactos causados por ações antropogênicas (MOSCON, 2019). O Dióxido de Carbono (CO₂) é um composto encontrado naturalmente no ambiente de forma gasosa. Ele é considerado como sendo um poluente emergente, devido ao fato de ser emitido por inúmeros setores, possuindo características que contribuem para o efeito estufa, responsável por cerca de 74% dos Gases do Efeito Estufa (GEE), causando um grande impacto ambiental no sistema natural (GE, 2020).

Segundo a Organização das Nações Unidas (ONU), a quantidade de CO₂ na atmosfera ultrapassou a marca de 400 partes por milhão (ppm) no ano de 2015, sendo que em 2020, este nível chegou a 413 ppm, apresentado por eles como um valor extremamente preocupante e alarmante. Torna-se, então, necessário estudar a problemática de efluentes gasosos, podendo agregar valor a esse poluente, usando-o de forma responsável e sustentável.

Existem inúmeros processos que emitem efluentes gasosos em seu ciclo de processamento. Pela Resolução nº 03, de 28/06/1990, do CONAMA, efluente gasoso é definido como sendo:

“qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tomem ou possam tomar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde; inconveniente ao bem-estar público; danoso aos materiais, à fauna e flora, prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade”.

Quando utilizado de forma adequada, o CO₂ deixa de se tornar poluente e passa a ser matéria prima principal em certos tipos de processos industriais. Sendo assim, a problemática da emissão de CO₂ se desenvolve, principalmente, devido ao efeito que esse gás causa, intensificando o efeito estufa global, sendo necessário responsabilizar o industrial de averiguar e assegurar que os impactos ambientais sejam analisados e manuseados de forma responsável e adequada.

Na 26ª Conferência das Nações Unidas sobre Mudança do Clima (COP 26), que ocorreu em 2021, o Brasil apresentou sua meta para redução de GEE, almejando alcançar uma neutralização de emissões de carbono até 2050, pretendendo até 2030 alcançar 50%

da meta (ONU, 2021). Para isso, é necessário um amplo desenvolvimento tecnológico voltado para os GEE, propiciando a criação e aplicação de novas tecnologias.

Um exemplo interessante economicamente e ambientalmente é a purificação do Hidrogênio (H_2) presente em correntes gasosas de processos industriais, de forma a separar o CO_2 de misturas gasosas finais de alguns processos como gaseificação e reforma a vapor do metano. Tal solução propicia o transporte do gás poluente, destinando-o a locais adequados, seja para sua venda, sendo aplicado como matéria-prima nas sínteses de metanol, amônia, ureia, entre outros, ou para seu armazenamento e descarte seguros (CHAGAS, 2007; FILHO, 2011; MOTA, 2014).

Assim, é aplicado o processo de adsorção gasosa, com o intuito de reter o CO_2 presente em misturas gasosas. Para isso, estudos aplicam tal processo em leito fixo, de forma a obter a curva de ruptura a qual fornece o comportamento da adsorção numa coluna de leito fixo ao longo do tempo, considerando efeitos de dispersão e transferência de massa até sua total saturação, analisando parâmetros como o desenvolvimento da adsorção, a capacidade máxima de adsorção, a saturação do leito e seu tempo total (DANTAS, 2009; CANTELI, 2018).

Para o auxílio de tal processo, a literatura apresenta a aplicação da impregnação de Nitrogênio a fim de auxiliar o material sólido utilizado neste processo, devendo ele, preferencialmente, possuir grande quantidade de poros.

O Carvão Mineral é uma matéria orgânica amplamente encontrada no mundo. No Brasil, o estado do Rio Grande do Sul possui a maior quantidade de carvão, tendo a jazida de Candiota como a maior do país, possuindo aproximadamente 7 bilhões de toneladas (LOPES, 2017). Ele é caracterizado pelo baixo poder calorífico e pelos elevados teores de cinzas e enxofre, e classificado como sub-betuminoso. Devido à disponibilidade de reservas dessa fonte fóssil no país e tendo em vista suas características intrínsecas, o material é comumente utilizado para geração de energia elétrica através de sua combustão (TOLMASQUIM, 2016). Neste processo, um dos principais problemas ambientais, além da geração de gases poluentes, é a geração de resíduos sólidos como as cinzas leves e pesadas (COSTA, 2016). Essas cinzas são geradas pela queima induzida do carvão mineral.

Tendo em vista que as usinas termelétricas são consideradas as maiores produtoras de resíduo sólido do mundo, tendo uma taxa de reciclagem mundial destas cinzas de apenas 15%, incluindo o aproveitamento parcial em indústrias cimentícias, e que o passivo que sobra causa grandes impactos ambientais e desafios na gestão de

resíduos, a aplicação de tal resíduo em processos secundários se torna interessante (HUI *et al*, 2009; FLORES, 2016).

Pelo exposto, o presente trabalho se justifica com o intuito de atender uma demanda mundial de descarbonização até 2050, através de um processo de adsorção usando um adsorvente que tem como precursor um resíduo abundante na região de estudo deste trabalho. O resíduo oriundo do processamento do carvão mineral (cinzas leves) foi submetido à operação unitária de adsorção física gasosa devido a correlação entre seus sítios ativos de silicatos e aluminatos, analisando a sua potencialidade adsortiva para a molécula de CO₂ em leito fixo impregnado com N₂.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar o potencial de adsorção de CO₂ presente em mistura gasosa, em coluna de leito fixo, usando como adsorvente as cinzas leves da combustão do carvão mineral.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar as cinzas leves através de ensaios físico-químicos como: estrutura molecular, granulometria, composição química, morfologia, massa específica e mineralogia.
- Adaptar um método quantitativo para análise e quantificação de CO₂ em misturas gasosas por cromatografia gasosa.
- Levantar a curva de ruptura do processo de adsorção CO₂ de uma mistura gasosa contendo CO₂ e N₂, analisando a influência da temperatura, do tempo de ruptura e de saturação, bem como a capacidade de adsorção, e propor modelos cinéticos representativos do processo de adsorção.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo serão abordados conceitos relacionados à produção de cinzas da combustão do carvão mineral, com ênfase na sua aplicação como material adsorvente no processo de adsorção de CO₂ presente em misturas gasosas.

3.1 Dióxido de Carbono (CO₂)

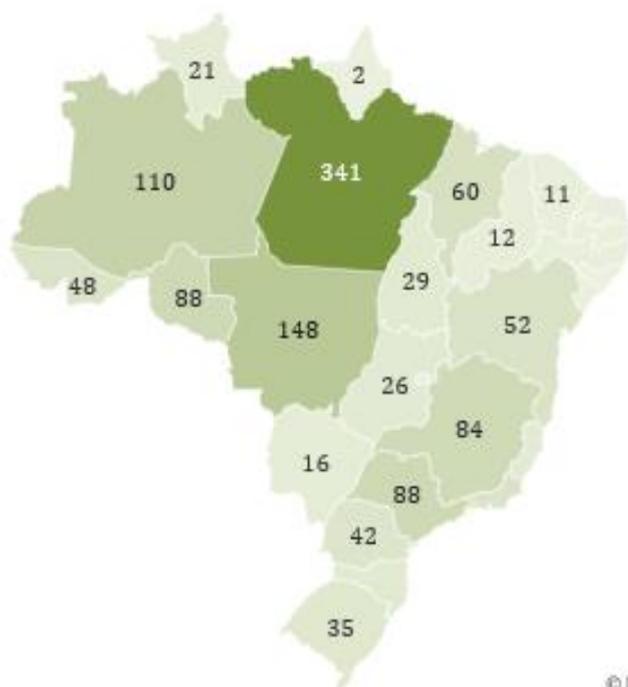
É possível analisar a definição de impacto ambiental pela resolução CONAMA nº 1/864, que considera que tal ação é a alteração do meio ambiente que afeta direta ou indiretamente:

“à saúde, a segurança e o bem-estar da população; as atividades sociais e econômicas; a biota; as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente; a qualidade dos recursos ambientais...”.

O CO₂ é um composto encontrado naturalmente no ar atmosférico, tendo sua principal característica a grande capacidade em absorver e emitir energia solar (DIÓGENES, 2016). Como é um subproduto de inúmeros processos industriais, acaba gerando grandes emissões, as quais interferem diretamente no equilíbrio do planeta, causando problemas ambientais e de saúde pública (doenças do trato respiratório; acidificação de rios e florestas, precarização da vida animal e da flora, e mudanças climáticas), causando grande impacto ambiental (SILVA, 2016).

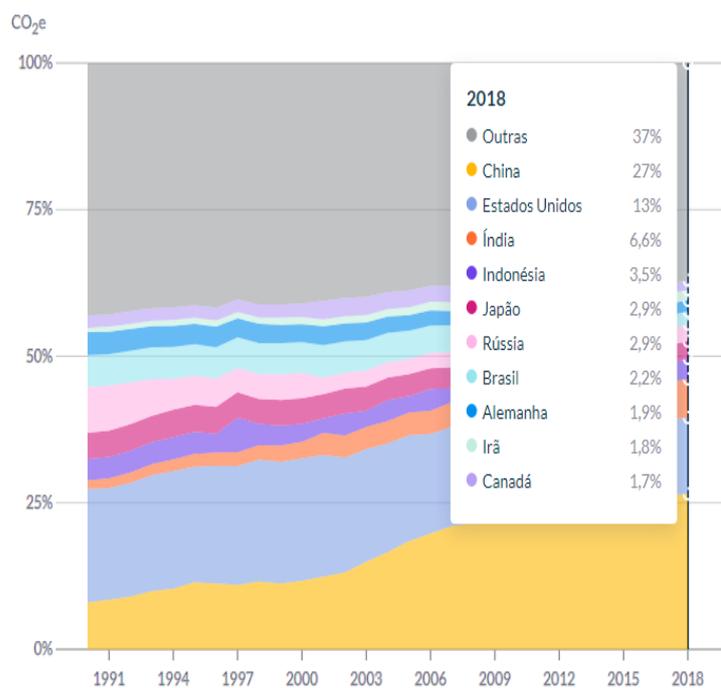
Em 2018, o Brasil foi considerado o 14º país que mais emite CO₂ no mundo (BBC, 2019), sendo possível observar os valores emitidos (em milhões de toneladas) por estado em 2020 na Figura 1. Já em vistas gerais, a questão ambiental da emissão de CO₂ apresenta níveis preocupantes, sendo possível analisar graficamente a porcentagem emitida por país no ano de 2018 na Figura 2.

Figura 1 - Emissão de CO₂ (em milhões de toneladas) no Brasil.



Fonte: Adaptado de SEEG eco Brasil, total_emission

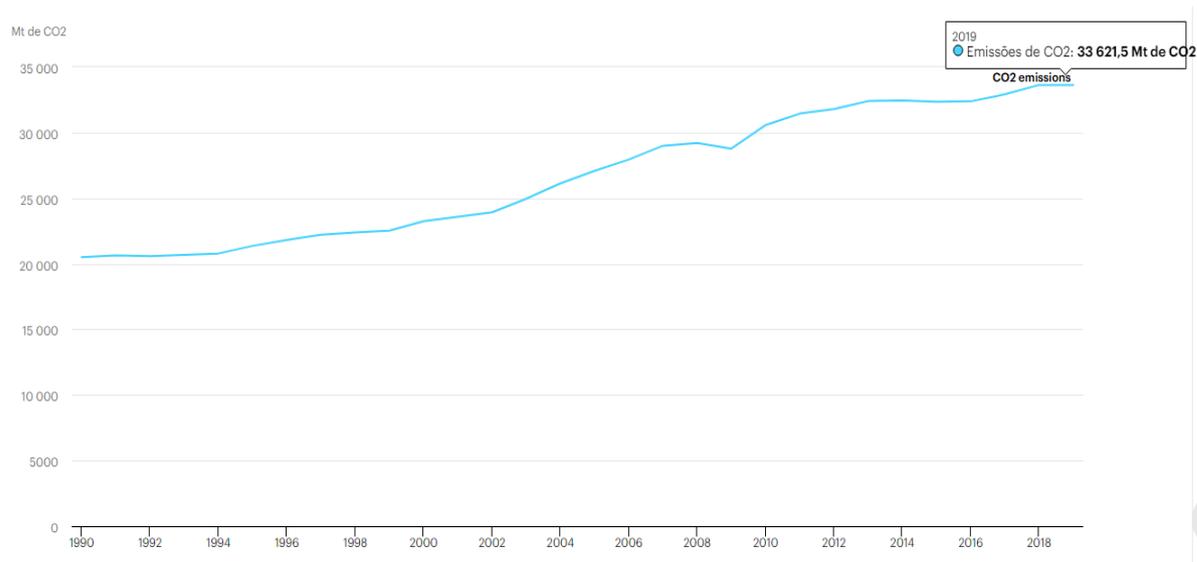
Figura 2 - Porcentagem do total de emissão mundial de CO₂ por país.



Fonte: climate watch, Emissões de GEE

A *International Energy Agency* (IEA) mapeou os panoramas de emissão de CO₂ no mundo, apresentando valores entre 1990 e 2019. É possível observar na Figura 3 que a emissão de CO₂ cresce majoritariamente de forma contínua, chegando a um valor de 33621,5 milhões de toneladas em 2019.

Figura 3 - Emissões de CO₂ no mundo entre os anos de 1990 a 2019.



Fonte: IEA, All rights reserved

No Brasil, o segundo principal responsável pelas emissões de CO₂ é o setor industrial, perdendo apenas para o setor de transporte. Além disso, analisando apenas o ramo industrial de energia, entre os anos de 2012 e 2019 a indústria de óleo combustível foi a primeira que mais emitiu vindo de encontro com a de gás natural e a de carvão mineral, como segunda e terceira, respectivamente, o que corrobora para o impacto ambiental vivido nos anos atuais (IEA, 2021).

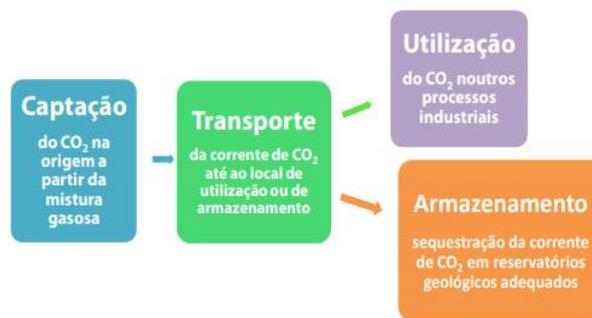
Sendo assim, as alternativas para sequestro do CO₂ englobam absorção química e física, adsorção, por membranas, líquidos iônicos e processo criogênico (SOUZA, 2021), sendo necessário analisar o comportamento e a interação da molécula com o método a ser proposto. Tais processos se tornam interessantes não somente para o sequestro do gás nocivo, como também na separação do mesmo de outros gases e armazenamento para aplicação industrial.

Os malefícios do CO₂ são evidentes quando se trata de sua emissão inadequada. Porém, quando se trata de sua aplicação industrial, o insumo poluente pode se tornar produto importante. Mesmo sendo pouco utilizado como matéria-prima, a busca de

processos de conversão do CO₂ em produtos químicos permanece em ascensão, de forma a trazer benefícios econômicos e ambientais (MOTA, 2014).

A Captação, Utilização e Armazenamento de Carbono (CCUS) é um conjunto de processos, descritos na Figura 4, que objetiva a redução das emissões de CO₂ de origem industrial proveniente de grandes fontes estacionárias, prevenindo o seu envio para a atmosfera através da sua captação e do seu transporte até outro ponto de utilização industrial ou até ao local de armazenamento geológico (OLIVEIRA, 2016).

Figura 4 - Encadeamento de processos tecnológicos do CCUS.



Fonte: OLIVEIRA, 2016

Algumas aplicações do CO₂ incluem os processos de carbonatação na indústria química e na indústria alimentar, embalagem em atmosfera modificada, tratamento de efluentes (para correção do pH), agricultura intensiva em estufas, produção de microalgas, síntese de polímeros e de combustíveis (OLIVEIRA, 2016).

Um exemplo de processo no qual é possível obter CO₂ em sua mistura gasosa é no gás de síntese (*syngas*), proveniente da gaseificação do carvão mineral. Nesse sistema, a gaseificação do combustível fóssil, através da injeção de água, promove a quebra das moléculas de forma térmica, produzindo *syngas*, constituído por monóxido de carbono, CO₂, H₂ e metano (MASSANEIRO, 2019). Devido a tais misturas, a adsorção gasosa é estudada como uma alternativa para auxílio no processo de separação de compostos.

3.2 Princípios de Adsorção Gasosa

A adsorção é uma técnica empregada na remoção de contaminantes, tendo como princípio a interação meio/partícula de um dado sistema, sendo determinada por um transporte de massa, a qual é transferida de uma fase para outra. Assim, um componente

de uma corrente de gás é removido e adsorvido na superfície de um material sólido (BARBOSA, 2018; NARDELI, 2020).

No processo de adsorção, as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do sólido, estando intimamente ligada à tensão superficial da fase móvel, dependendo diretamente da temperatura, da natureza e da concentração da substância adsorvida (adsorvato), da natureza e estado de agregação do sólido (adsorvente) (DANTAS, 2009).

A adsorção se classifica em dois principais tipos, de acordo com o fenômeno envolvido. São eles, a adsorção física (fisissorção), onde as partículas que são separadas ficam retidas na superfície do material adsorvente devido às forças de *Van der Waals*, e a adsorção química (quimissorção), onde ocorrem ligações entre os átomos ou moléculas das partículas que serão separadas e as partículas do material adsorvente (CASTELLAN, 1978; MATOS, 2015).

Na adsorção gasosa, a interação entre o adsorvente e o adsorvato pode ser analisado de acordo com o fenômeno em que ocorre o processo, sendo apresentado no Quadro 1.

Quadro 1 - Comparação entre fisissorção e quimissorção, relacionando a interação entre o sólido e o gás.

CARACTERÍSTICA	FISSORÇÃO	QUIMISSORÇÃO
Tipo de sólido	Ocorre em todos os sólidos	Depende do gás
Tipo de gás	Ocorre em todos os gases	Depende do sólido
Cobertura	Geralmente multicamadas	Monocamada
Reversibilidade	Fácil	Difícil
Energia de ativação	Nula	Maior que zero
Calor de adsorção	Baixo (-0,5 a 5 kcal/mol)	Alto (-10 a -100 kcal/mol)

Fonte: Adaptado de LESSA, 2012

Canteli (2018) explica que os principais aspectos que devem ser levados em conta em um estudo da adsorção são: termodinâmico, efeito do processo de adsorção no equilíbrio interfacial final do sistema, e cinético, taxa na qual o processo de adsorção ocorre. O aspecto termodinâmico pode ser exemplificado através da variação da energia livre de Gibbs, da entalpia e da entropia. No processo, é apresentado uma diminuição da energia livre superficial do sistema, apresentando um processo espontâneo, com ΔG

menor do que zero. Há também uma diminuição do número de graus de liberdade do sistema, devido ao deslocamento das moléculas do adsorvato sobre a superfície do adsorvente, apresentando um ΔS menor do que zero. Sendo considerado $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, o ΔH será negativo, mostrando que ocorre liberação de energia no processo, o tornando exotérmico (RUTHVEN, 1984).

Para aplicações de grande escala, é necessário analisar a compreensão da dinâmica do processo e, conseqüentemente, dos efeitos de transferência de massa (DANTAS, 2009). Esta dinâmica depende da velocidade relativa entre as etapas descritas no quadro 2.

Quadro 2 - Etapas de Adsorção.

TRANSPORTE	FENÔMENO
No seio da solução	Movimento do adsorvato através do seio da fase fluida para a camada-limite
Por difusão através da camada limite (Difusão Externa)	Transporte do adsorvato por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente
Através dos poros (Difusão Interna)	Transporte do adsorvato através dos poros da partícula por uma combinação de difusão molecular através do fluido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente;

Fonte: Adaptado de Dantas, 2022.

O processo de adsorção ocorre através da ligação do adsorvato em um sítio disponível do adsorvente, tendo os mecanismos de difusão controlados por um conjunto de resistências oferecidas à transferência de massa dentro do adsorvente (DANTAS, 2015).

A difusão dos sólidos porosos é um importante fator controlado na transferência de massa por adsorção, podendo ocorrer através da difusão do adsorvato dentro da partícula porosa por difusão molecular, difusão de Knudsen, difusão superficial e fluxo viscoso (RUTHVEN, 1984; PERRY, 1999).

Esta correlação apresenta boas estimativas para a difusividade em misturas gasosas binárias, sendo que tal D_{AB} está diretamente proporcional à temperatura, tendo mais eficiência em altas temperaturas (PERRY, 1999).

Na forma intramolecular, em pequenos poros, a difusão que ocorre é a do tipo Knudsen que se caracteriza pela maior frequência de colisões com as paredes dos poros do adsorvente que entre as próprias moléculas de gás, sendo apresentada pela Equação 1 (PERRY, 1999).

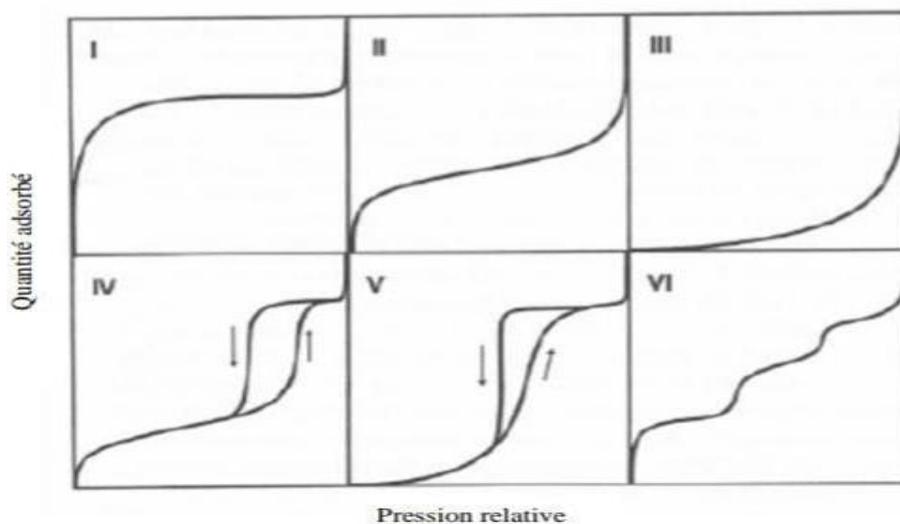
$$D_K = 48,5 * d_{pore} * \left(\frac{T}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Eq.1})$$

3.2.1 Modelagem Matemática de Adsorção

Isotermas de adsorção são modelos matemáticos quantitativos os quais descrevem a relação entre a quantidade de gás adsorvido por uma superfície adsorvente no equilíbrio em uma temperatura constante (ALLEONI, 1998).

Em 1940, Brunauer, Deming, Emmett e Teller classificaram as isotermas para equilíbrio gás-sólido em 5 tipos, os quais são apresentados na Figura 5.

Figura 5 – Tipos de isotermas de adsorção gasosa (BDET).



Fonte: Randrianarijaona, 2019.

O tipo I está associada ao modelo de Langmuir, caracterizado pela monocamada. Este processo é típico de adsorção em monocamada microporosa. Já nos tipos II e IV, os adsorventes com variação de tamanhos de poros permitem o avanço do processo de forma contínua, em uma adsorção monocamada para multicamada, seguida de condensação capilar. As isotermas dos tipos III e V são relativamente raras, aparecendo quando as forças que originam a monocamada são fracas (OLIVEIRA, 2016).

Os modelos matemáticos cinéticos de adsorção representam o comportamento característico da interação do adsorvente com o adsorvato em modo contínuo, na adsorção em leito fixo.

Para previsão do comportamento da interação adsorvato-adsorvente em leito fixo, existem os modelos de *Thomas* e o de *Yoon-Nelson*, os quais são capazes de descrever ensaios em leito fixo em escala laboratorial (FILHO, 2021).

O modelo de *Thomas* é o mais adequado, quando o processo de adsorção não é limitado por aspectos difusos, assumindo que a cinética de adsorção segue a isoterma de Langmuir (cinética reversível de pseudo-segunda ordem) (BEJAR, 2019).

No modelo de *Yoon-Nelson*, a diminuição da probabilidade de adsorção é determinada para cada molécula de adsorvato, estando ligada proporcionalmente à probabilidade de ruptura do adsorvato no adsorvente e à probabilidade de adsorção do adsorvato (FILHO, 2021).

3.2.2 Leito Fixo

O processo de adsorção gasosa pode se desenvolver em um sistema contínuo em que se utiliza uma coluna de leito fixo como sistema operacional, sendo frequentemente utilizado por ser um processo econômico e de boa eficiência no ramo da separação e purificação de produtos (JÚNIOR, 2020).

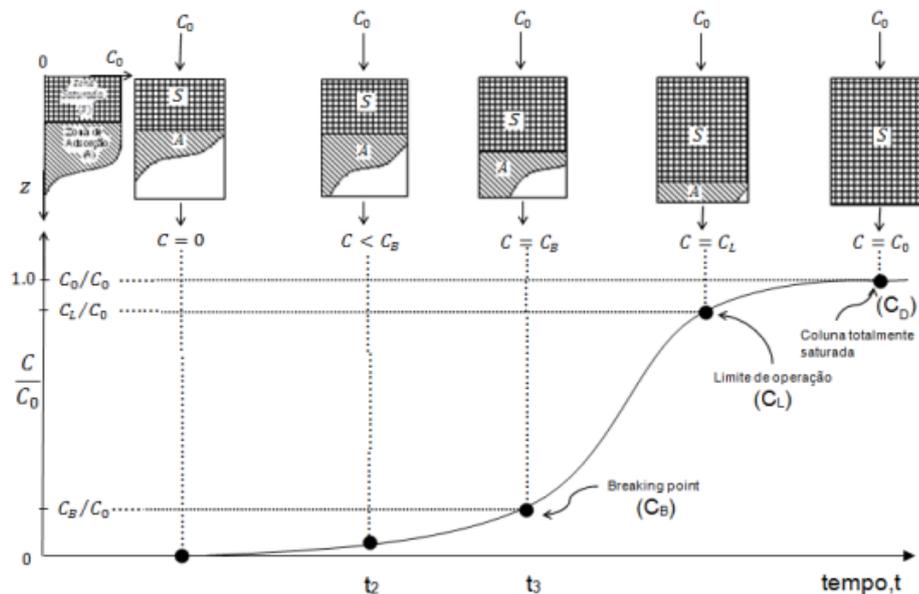
Tal coluna consiste em um cilindro oco, cujo volume interno é preenchido por um leito de partículas de material adsorvente com granulometria, tamanho de poros, área superficial e fator de empacotamento conhecidos, sendo necessário analisar dados de comprimento do leito, vazão do fluido e concentração do adsorvato para caracterização da operação (MARIA, 2016; JUNIOR, 2020).

No leito fixo, a adsorção contínua depende dos parâmetros termodinâmicos e cinéticos do sistema. Tais valores são obtidos através das curvas de ruptura as quais

representam o movimento progressivo da zona de transferência de massa (ZTM) no leito (NASCIMENTO *et al.*, 2014; MELO, 2017).

O tamanho da ZTM é determinado através das interações adsorvente-adsorvato, do tamanho e forma do adsorvente, da quantidade de adsorvente no leito, da concentração de alimentação, da vazão de alimentação e do tempo de residência do adsorvato no leito. Sua representação pode ser analisada na Figura 6, se formando no início da coluna onde a adsorção está ocorrendo, e se movendo através do leito na medida em que o adsorvente se satura, até atingir a saída do leito (CANTELI, 2018).

Figura 6 - Curva de ruptura genérica comparada à posição da zona de transferência de massa.



Fonte: CANTELI, 2018.

Em uma situação ideal, a remoção do adsorvato é completa na etapa inicial de operação. Assim, no ponto inicial a camada da superfície do adsorvente entra em contato com o efluente saturado que ingressa na coluna, ocorrendo a adsorção rápida do contaminante. Este período se perdura até o tempo t_2 , onde a concentração do soluto na saída da coluna é próxima de zero até quando a zona de transferência de massa alcança a saída do leito, no tempo, cuja concentração de adsorvato é C_0 . Ao decorrer do processo, é apresentado a saturação do leito ocasionando a liberação de uma quantidade de contaminante no ponto. Então, a concentração da saída começa a aumentar até chegar ao ponto C_B , que é chamado de “*break point*”, onde a concentração do adsorvato na coluna é igual a 5% do total contido no efluente. Alcançado este ponto, a concentração da saída

umenta rapidamente até o ponto C_D , que caracteriza o final da curva de ruptura, e indica que o leito está saturado. O ponto C_L é o limite de operação, tendo inviabilidade do uso da coluna devido ao limite de saturação, possuindo cerca de 90% da concentração do adsorvato (NASCIMENTO *et al*, 2014; CANTELI, 2018; MEMLAK, 2019).

O material adsorvente utilizado neste processo é o responsável por reter impurezas, possuindo um grande potencial na utilização de limpeza e remoção de poluentes emergentes, tornando-se extremamente interessante ecologicamente. Porém, devido a muitos materiais utilizados como adsorventes serem de alto custo e de caráter não renovável, é incentivado o desenvolvimento de adsorventes não convencionais através de fontes diversas, trazendo eficácia para o processo de adsorção (FLECK, 2013; JORGE, 2015).

Assim, tem-se estudado coprodutos de processos industriais para a produção de materiais adsorventes, agregando valor aos materiais que deixa de serem resíduos industriais (ANDRETTA, 2018; ALMEIDA, 2015; ROSSI, 2021).

3.3 Geração de resíduos da combustão do carvão mineral

As cinzas são subprodutos da combustão do carvão mineral, as quais são compostas por componentes não combustíveis de carvão, além de partículas não queimadas (incombusto) devido à combustão incompleta do carvão pulverizado. Elas podem ser classificadas como leves ou volantes e pesadas, dependendo da granulometria das partículas e da quantidade de carbono incombusto presente na composição. As cinzas leves ou volantes possuem entre 10% e 20% de carvão incombusto, e as cinzas pesadas possuem entre 5% e 10% (IZIDORO, 2013; NARDI, 1975).

As cinzas leves ou volantes produzidas no país correspondem a 60-70% do total de resíduos da combustão do carvão, enquanto que as cinzas pesadas somam cerca de 30-40% (LOPES, 2011; IZIDORO, 2013). Tais produtos possuem grande potencial econômico, os quais são interessantes para o desenvolvimento de pesquisas voltadas ao seu aproveitamento.

No ramo industrial, o destino desse material particulado é geralmente a aplicação como substitutos do clínquer na indústria de cimento, ou o descarte em locais que incluem aterros, minas abandonadas, lagoas de sedimentação e bacias de decantação, o que ocasiona em diversos problemas ambientais como a contaminação da vegetação e de rios

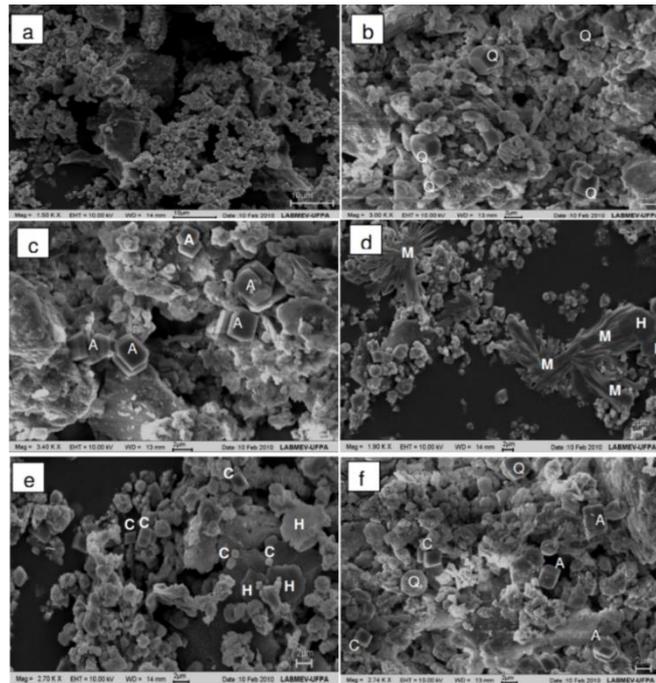
próximos, gastos com a manutenção desses locais, entre outras problemáticas (IZIDORO, 2013; ROHDE, *et al.*, 2006). Nas usinas termelétricas de Candiota/RS - Brasil, uma parte das cinzas é vendida para outras empresas de cimento e concreto, enquanto a outra parte retorna à mina, a qual é depositada nos túneis de onde foi minerado o carvão.

As cinzas leves possuem características físicas, químicas e mineralógicas que variam de acordo com a composição do carvão de origem, as condições de combustão, o tipo e a eficiência do sistema de controle de emissões (ADRIANO, 1980).

Elas possuem em sua composição uma diversidade de óxidos, como SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , TiO_2 (SUNDSTRON, 2012), entre outros, sendo as principais fases minerais encontradas as de quartzo (SiO_2), mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), hematita (Fe_2O_3), gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e anidrita (CaSO_4) (BAGATINI, 2007). Tais fases são formadas basicamente por compostos de silício e alumínio, baixos teores em ferro e menores quantidades de Mg, Ca, Ti, P, S, Na e K, sendo o teor de cálcio elevado para cinzas provenientes de combustão com dessulfuração interna, em decorrência da adição de calcário (processo como recorrente no contexto brasileiro, devido à eficiência e baixo custo da matéria-prima) (RODRIGUES, 2018).

O silício e o alumínio são oriundos dos argilominerais (caulinita, montmorilonita, muscovita), dos óxidos (quartzo, cristobalita, etc.) e dos silicatos (cloritas, etc.). O ferro é derivado principalmente dos sulfetos como pirita (FeS_2) e de seus óxidos (hematita (Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4)). Já o cálcio e o magnésio, oriundos dos seus correspondentes carbonatos e sulfatos (gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), anidrita (CaSO_4), calcita (CaCO_3), MgCO_3 e outros). Tais partículas podem ser analisadas visualmente através da microscopia de eletrovarredura desenvolvida por Rocha (2010), disponível na Figura 7.

Figura 7 - MEV de diferentes morfologias das fases mineralógicas encontradas na cinza leve: a) partículas esféricas de quartzo; b) quartzo (Q); c) anidrita (A); d) hematita e muscovita (H e M); e) calcita e hematita (C e H); f) anidrita, calcita e quartzo (A, C)



Fonte: ROCHA, 2010.

3.4 Adsorção de CO₂ em Cinzas leves

O sólido adsorvente deve ter afinidade e seletividade pelo componente específico a que se quer adsorver (COSTA, 2016).

As cinzas possuem sítios ativos de silicatos e aluminatos, que no processo de adsorção é explicado por Beltrão-Nunes (2018), apresentando uma relação entre a interação com a molécula de CO₂, sendo associada à reação ácido-base de Lewis, devido a basicidade intrínseca nos átomos de oxigênio, os quais dependem da localização dos sítios trocáveis de Si-O-Al.

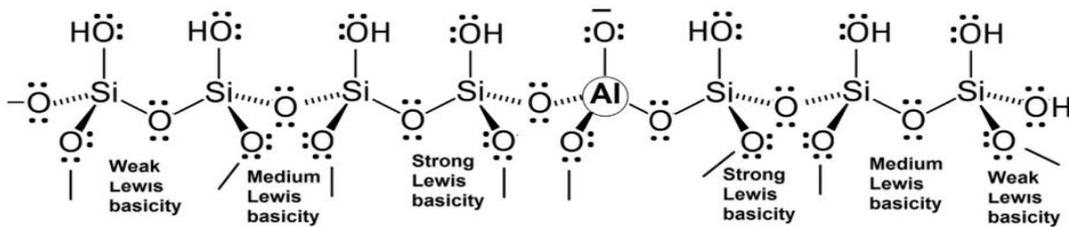
Caso ocorra o aquecimento do material, ocorrerá também a saída dos grupos na forma de água, que atuam como doadores de pares de elétrons, ocasionando na formação de sítios ácidos de Lewis.

Em torno de um átomo central de Al, a basicidade forte é induzida pelos átomos de oxigênio pertencentes à segunda camada tetraédrica apresentada na Figura 8, sendo que as basicidades média e fraca são atribuídas a camadas mais periféricas. Já os cátions

de sódio se comportam como ácidos fracos de Lewis, devido a sua baixa capacidade de polarização (BELTRAO-NUNES, 2018).

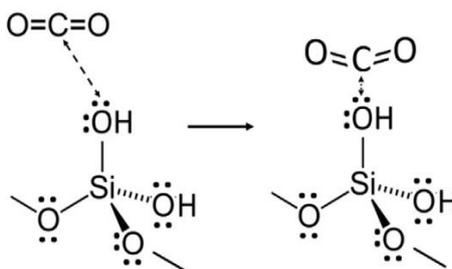
Todos os oxigênios presentes na rede devem atuar como doadores de pares de elétrons, enquanto as moléculas de CO_2 devem se comportar como ácido de Lewis, originando associações do tipo carbonato como visto na Figura 9. Assim, possivelmente será mais ou menos estável de acordo com a força da basicidade de Lewis dos átomos de oxigênio e, posteriormente, sua localização e topologia de superfície (BELTRAO-NUNES, 2018).

Figura 8 - Estrutura de aluminosilicatos



Fonte: BELTRAO-NUNES, 2018

Figura 9 - Interação do CO_2 com as cinzas.



Fonte: BELTRAO-NUNES, 2018

Na ausência de moléculas de água, as pontes de C:O podem ser facilmente decompostas mediante aquecimento rápido ou até à temperatura ambiente sob vácuo, levando em conta os sítios básicos fracos a médios que promovem puramente adsorção física de CO_2 . Já na ocasião de uma adsorção química do CO_2 , é necessário envolver uma basicidade mais forte (BELTRAO-NUNES, 2018).

Para propiciar a adsorção de misturas gasosas, é necessário desenvolver uma metodologia a qual auxilie nesta separação. O nitrogênio interfere diretamente no aumento de grupos básicos, modificando a distribuição de cargas na superfície do adsorvente, quando presente em uma matriz carbonácea.

O aumento da capacidade adsortiva de CO₂ permanece diretamente ligada à incorporação de N₂ para o aumento da basicidade dos poros de adsorção. Ela auxilia as propriedades adsortivas de adsorventes com seletividade para CO₂ (ZHENNING, 2021; LIWEI, 2018; JIA, 2014; ADIB, 2000).

3.5 Análises por Cromatografia Gasosa

A cromatografia gasosa é uma técnica de análise quantitativa capaz de demonstrar um determinado composto de maneira proporcional a sua concentração devido a um detector acoplado (SKOOG, 1980).

As misturas gasosas são injetadas no equipamento com um volume reprodutível utilizando micro-seringa ou válvula de injeção automática. Essa mistura é arrastada por um gás inerte (fase móvel), o qual percola por uma coluna cromatográfica (fase estacionária), e devido a diferenças de interação dos componentes presentes na fase móvel com a fase estacionária, ocorre a separação dos mesmos ao longo da coluna.

Tais misturas são quantificadas de forma proporcional à área abaixo do pico, necessitando haver uma padronização. Para isso, é necessário desenvolver uma curva de calibração, respeitando o método a ser desenvolvido para a análise.

Após a padronização, é possível avaliar o analito conforme o tempo de residência na coluna. Para tais misturas gasosas, pode ser utilizado um sistema relativamente simples e de ampla aplicação chamado de cromatografia gasosa, a qual pode utilizar um detector por condutividade térmica (TCD), analisando se há alguma alteração na condutividade térmica, causada pelos compostos misturados ao gás de arraste. Dessa maneira e em conjunto com o tempo de retenção na coluna, é possível identificar os compostos presentes na amostra (SKOOG, 1980; SCOTT, 1996).

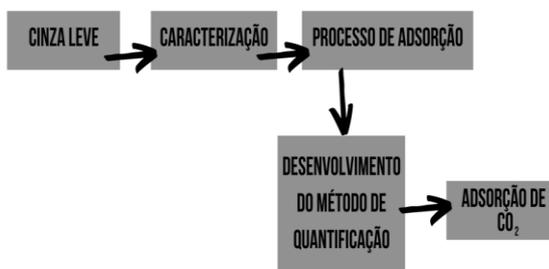
A metodologia de análise é diretamente interligada a parâmetros de tempo, temperatura e vazão. Sendo assim, é necessário desenvolver um método em função do objetivo que se pretende alcançar.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão abordadas as metodologias que foram seguidas para o desenvolvimento do trabalho. As cinzas leves foram doadas por termelétrica do município de Candiota - RS, retiradas do processo final da combustão do carvão mineral. A corrente gasosa utilizada foi oriunda de cilindros os respectivos gases puros. O material foi submetido a um processo de secagem prévia em estufa à 105°C, para padronização do teor de umidade, a fim de auxiliar no processo de caracterização.

A metodologia desenvolvida neste trabalho é mostrada na Figura 10, a qual sintetiza os passos seguidos, desde a coleta das cinzas leves até sua aplicação, como adsorvente, no processo de adsorção do CO₂ em mistura gasosa com N₂.

Figura 10 - Esquema da metodologia aplicada no TCC.



Fonte: Autora, 2022.

As cinzas leves foram caracterizadas através de análises subscritas na seção 4.1. Após a caracterização, o material de estudo foi aplicado no processo de adsorção. Para este processo, foi desenvolvido um método cromatográfico de quantificação afim de conseguir analisar o efluente do reator. E por fim, ocorre a adsorção de CO₂.

4.1 Caracterização das cinzas leves

Nesta seção estão descritas as análises realizadas para Cinza Leve – CL, as quais foram: Distribuição Granulométrica, Massa específica real e *bulk*, Composição Química – FRX, Estrutura molecular – FTIR, Composição Mineralógica – DRX e Morfologia – MEV.

A distribuição granulométrica, diâmetro e volume médio de poros se deu através da análise por granulometria a laser (CILAS, 1190 Líquido) das partículas retidas na peneira de 60 *mesh*.

A determinação da massa específica real foi obtida através do ensaio de picnometria gasosa em equipamento da marca ULTRAPYC 1200e *Quantachrome Instruments*, obtendo ρ_{real} , por variação da pressão de gás hélio (WEBB *et al*, 2015), utilizando a norma NBR 12076. Já o ρ_{bulk} foi obtida através do ensaio de proveta.

A estimativa da porosidade (ε) do leito foi feita utilizando valores da massa específica real e *bulk* (Equação 2).

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{real}}{\rho_{Bulk}} \quad (\text{Eq. 2})$$

A composição química é dada pela técnica não destrutiva de espectrometria de fluorescência de raios X, sendo uma análise quantitativa e qualitativa ideal para identificação de elementos como SiO₂ e Al₂O₃ (SANTOS, 2014). Rocha (2010) descreve o preparo e a análise de Fluorescência de raio X. Tal análise identificou de forma quantitativa os elementos químicos presentes na amostra de CL, através do equipamento Panalytical modelo *Axios*.

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier apresenta evidências de grupos funcionais presentes na estrutura de uma substância, utilizada na identificação de um composto (THERMOFISHER, 2022). A análise foi desenvolvida em espectrômetro *Shimadzu* RF-5301PC, em temperatura ambiente com 20 *scans* e 1,0 cm⁻¹ de resolução, utilizando uma faixa espectral de detecção de infravermelho de 150 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹.

A difração de raios-X é o método com natureza dos raios X em condições em que esses difratam influência direta no estudo dessas substâncias cristalinas (SILVA, 2013). A análise da CL foi realizada no Laboratório LFRX do *Campus* Bagé - UNIPAMPA, em ambiente controlado no Difratorômetro de Raios X *Rigaku* ULTIMA IV, JP, utilizando os ângulos de varredura de 10° a 100° (2 θ).

O procedimento se deu a partir do acondicionamento da CL em suporte metálico e recoberta com uma fina camada de ouro para torná-las condutoras, gerando uma imagem de alta resolução da amostra (COSTA, 2016), sendo possível observar se há superfície porosa. Para as magnitudes analisadas, foram feitas aproximações 500x, 100x, 200x, 1000x, 2000x e 3000x. Tal análise foi realizada no equipamento *Zeiss* - MA-10.

4.2 Ajustes das condições cromatográficas para análise da composição da mistura gasosa

Os gases de adsorção foram quantificados através de cromatógrafo gasoso com detector de condutividade térmica (TCD) em equipamento da marca *Shimadzu-GC 2014* e coluna cromatográfica Carboxen 1000 da marca Supelco. Para gás de arraste, utilizou-se o argônio. O sistema pode ser observado através da Figura 11.

Figura 11 - Cromatógrafo Gasoso



Fonte: Autora, 2022.

O processo de análise de N_2 e CO_2 em método padrão ocorre no tempo de retenção de 25 min (procedimento recomendado pela Supelco Note 112). Devido à necessidade de levantamento da curva de ruptura do leito, esse tempo foi considerado muito longo e por isso, foi necessário ajustar as condições analíticas que suprissem a demanda de análise e, portanto, tivesse intervalo de tempo inferior.

Os parâmetros estudados foram temperatura inicial da coluna, taxa de aquecimento da coluna, temperatura final, vazão do gás de arraste e tempo de reinício do procedimento. Tais parâmetros afetam diretamente o tempo de retenção de cada substância a ser analisada.

As condições operacionais testadas estão dispostas na Tabela 2.

Tabela 1 – Condições de operação no desenvolvimento do método cromatográfico

Temperatura inicial da coluna (°C)	35	60
Temperatura final da coluna (°C)	225	180

Taxa de Aquecimento (°C/min)	15		20		
Vazão do gás de arraste (mL/min)	20	25	30	35	40

Fonte: Autora, 2022.

A escolha do método foi realizada em função da seletividade para o CO₂ e N₂, e maior eficiência de separação dessas substâncias, visando minimizar erros de concentração. A concentração é determinada pela integração das áreas abaixo das curvas mostradas em cromatograma.

O método desenvolvido foi utilizado tanto para obtenção das curvas de calibração para a mistura gasosa de CO₂ e N₂ quanto para análise dos gases efluentes do processo de adsorção. Tal curva foi ajustada de acordo com o modelo linear. Para fim de melhor visualização, os dados foram plotados em *software* Origin®, e ajustados da mesma forma que o próprio sistema do GC.

4.3 Ensaio de adsorção

O ensaio foi realizado em reator tubular localizado no LEC e mostrado na Figura 12.

Figura 12 - Reator tubular com coluna de quartzo.



Fonte: Autora, 2022.

O reator de aço inox PFR foi recheado com 13 g do material adsorvente (cinzas leves), e colocado no interior do forno de quartzo que é enrolado com resistência elétrica

(Bobina 220 com contator LCU D25A), uma camada de lã de vidro e grade de proteção (amarela), sendo vedado através do engate rápido (entrada dos gases) em uma pressão atmosférica. Este leito passou por ativação com N₂ à 300°C por um período de 2 h.

Para início do processo, foi ajustada a temperatura do reator, o qual é controlada por um termopar conectado no interior do forno. Após o ajuste, iniciou-se o processo de adsorção contando uma vazão de entrada de 24:76% de CO₂:N₂. Tanto a vazão de entrada como a saída foram aferidas com auxílio de um bolhômetro.

O processo ocorreu em 3 temperaturas diferentes, utilizando a mesma vazão de entrada de 24 mL/s, conforme mostradas na Tabela 3.

Tabela 2 - Variação de Temperatura de Adsorção.

CL	15°C
	100°C
	300°C

Fonte: Autora, 2022.

A porosidade do leito de partículas presente na coluna foi calculada pela Equação 2.

Para calcular a capacidade de adsorção, bem como a eficiência do processo nas condições descritas, foi necessário calcular o volume de CO₂ alimentado na coluna, através da Equação 4, multiplicando a vazão volumétrica pelo tempo total do processo.

$$V_{al} = Q * t_{total} \tag{Eq. 4}$$

A porcentagem de CO₂ que foi removido da corrente pode ser expressa pela Equação 5, sendo a razão entre o volume total adsorvido pelo volume alimentado. Para encontrar o volume adsorvido, basta integrar a área total acima da curva de ruptura através do *software* Origin®.

$$\%Remoção = \frac{V_{ads}}{V_{al}} * 100 = \frac{\int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt}{t_{total}} * 100 \tag{Eq. 5}$$

Para capacidade máxima de adsorção, utilizou-se a Equação 6.

$$qt = \frac{C_0 * V_{al}}{m} \quad (\text{Eq. 6})$$

A mistura gasosa, efluente da coluna de adsorção, foi coletada e analisada no intervalo de 10 min, devido à limitação de tempo do método de análise cromatográfico. As concentrações de CO₂ foram utilizadas na obtenção da curva de ruptura do leito. Através dessa curva, foi possível acompanhar o desenvolvimento do processo de adsorção, por meio da determinação da capacidade de adsorção, do tempo de saturação do leito e tempo total.

Os modelos utilizados foram os de *Thomas* e *Yoon-Nelson*, descritos pelas Equações 7 e 8.

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp \left[\left(\frac{K_{Th} * qe * x}{Q} \right) - K_{Th} * C_0 t \right]} \quad (\text{Eq. 7})$$

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp (K_{yn} (* \tau_h - t))} \quad (\text{Eq. 8})$$

Através de ajuste não linear pelo *software* Origin® foram determinados os parâmetros dos modelos, sendo a qualidade dos ajustes avaliada através do *Chi*² e *R*².

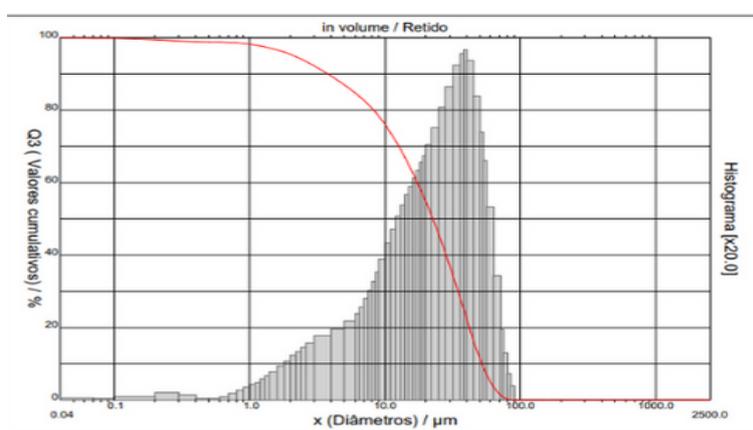
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, foram apresentados os resultados obtidos através da caracterização do material adsorvente, bem como análise do método cromatográfico e processo de adsorção em leito fixo.

5.1 Caracterização das Partículas

A Figura 13 mostra o histograma obtido no ensaio de granulometria das CL.

Figura 13 - Análise gráfica da granulometria a laser.



Fonte: Autora, 2022.

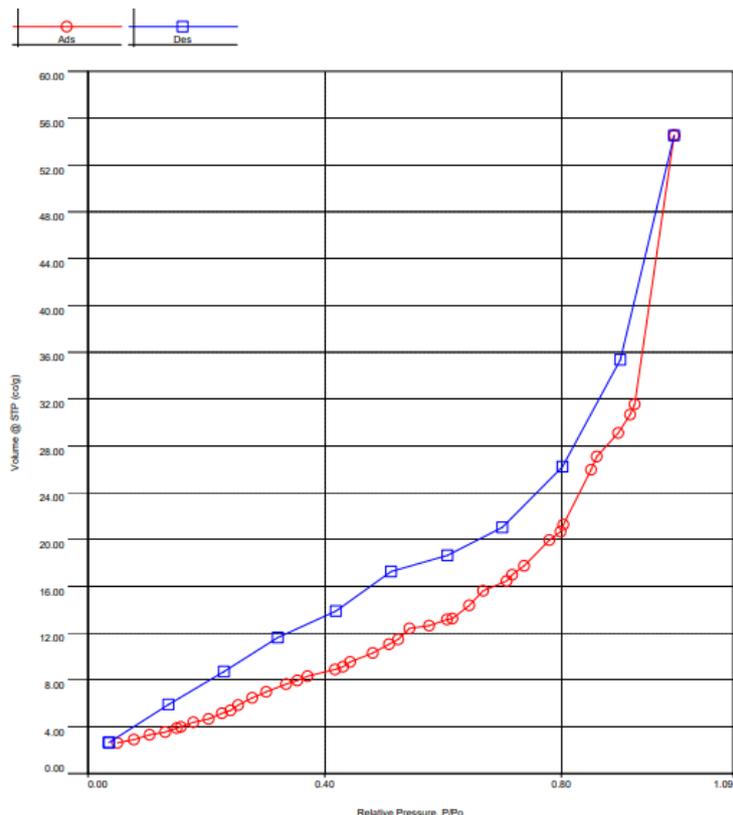
A Figura 13 mostra que as CL apresentam uma distribuição unimodal de partículas homogêneas, com diâmetros de até 100 μm . 10% das partículas possuem diâmetros maiores do que 51,95 μm , e 50% possui diâmetro de até 22,57 μm . O diâmetro médio de partículas foi apresentado como sendo 25,75 μm .

Para ρ_{real} , foi encontrado para as CL um valor de 2,64 g/cm^3 , apresentando um desvio de 0,0005. Esse valor está de acordo com valores obtidos na literatura de 2,38 - 2,6 g/cm^3 (MAGDALENA, 2015; GUTERRES, 2019; SILVA, 2019).

No ensaio de proveta, o valor obtido para ρ_{bulk} foi de 0,71 g/cm^3 . Para porosidade do leito de partículas, foi encontrado o valor de 0,65. Maia (2018) explica que em leitos com partículas de esfericidades variadas observam-se menores valores de porosidade quando comparados a leitos de partículas uniformes, em decorrência do deslizamento das partículas finas entre as maiores preenchendo os espaços vazios.

Na Figura 16 é mostrada a análise de BET desenvolvida.

Figura 14 - Análise do BET para CL.



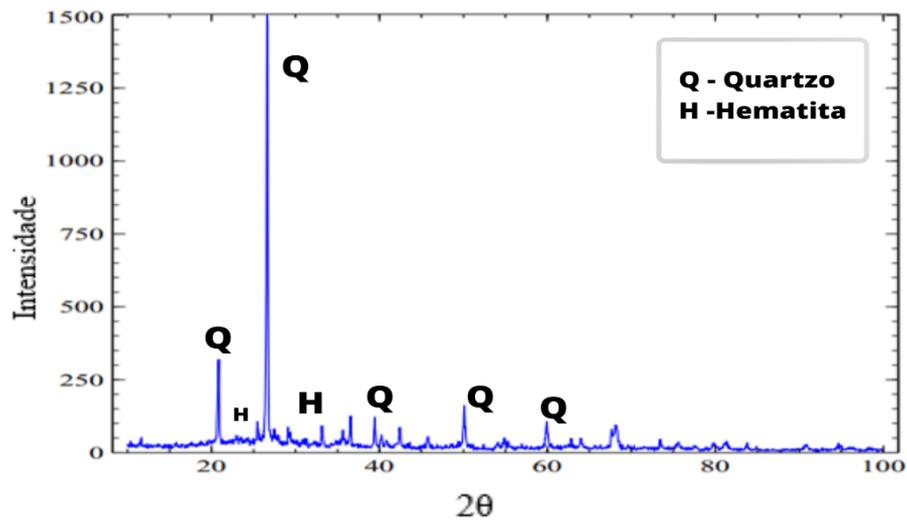
Fonte: Autora, 2022.

De acordo com Silva (2021) as cinzas leves da combustão caracterizam-se por apresentarem elevada porosidade. Em seu estudo o material foi caracterizado através da análise de BET, obtendo o mesmo comportamento. A Figura 16 aparenta uma isoterma de tipo III, a qual é reportado na literatura como sendo uma isoterma relativamente rara, aparecendo quando as forças que originam a monocamada são fracas. Reis (2013) explica que esse tipo de isoterma é reversível. O que acontece neste tipo de processo é que as forças entre o adsorvente-adsorvato são menores que as forças entre o adsorvato-adsorvato, fazendo com que a adsorção seja maior após a formação da monocamada.

Ainda, Pinheiro (2005) explica que valores como os encontrados para as CL, característicos de compostos contendo quartzo, cuja estrutura atômica é constituída por um retículo tridimensional de tetraedros SiO₄ ligado em uma estrutura bem compacta. Tal característica é reafirmada nas análises de DRX e MEV.

O difratograma obtido pelo DRX foi feito através do *software Veusz* e pode ser analisado através da Figura 14.

Figura 15 - Difratograma das CL

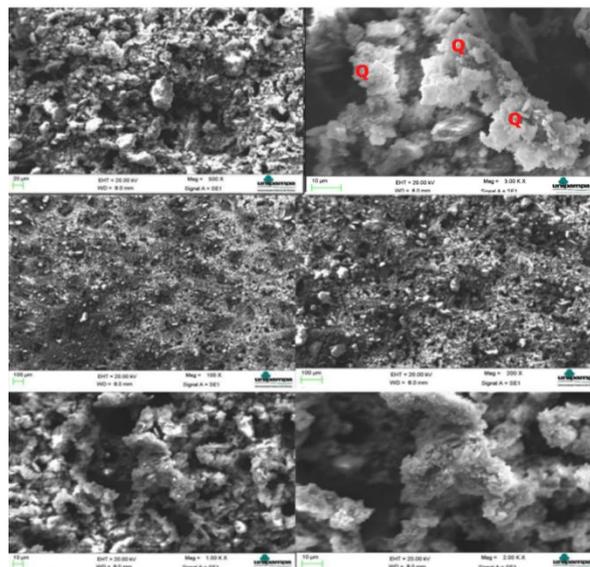


Fonte: Autora, 2022

Para a fase amorfa, a principal fase identificada foi a de quartzo (SiO_2), sendo característico de cinzas leves do carvão mineral (SANTA, 2017; ESTEVAM, 2018), e a menor fase cristalina encontrada foi a hematita, vindo de encontro com os resultados encontrados por Estevam (2018). Tais resultados são satisfatórios, devido ao fato dos sítios de aluminosilicatos serem propícios para adsorção de CO_2 .

A morfologia das CL foi analisada por ensaio de microscopia eletrônica de varredura e é apresentado na Figura 15.

Figura 16 - MEV da CL.



Fonte: Autora, 2022.

Tais imagens se assemelham a MEV's encontrados na literatura (GOMES, 2018; ROCHA, 2010), onde é apresentado um material poroso, possuindo microporos e fases predominantes de quartzo e hematita.

Para composição química das CL foram dispostos valores em porcentagem através da Tabela 4.

Tabela 3 - Composição Química da CL.

COMPOSTO	QUANTIDADE (%)
SiO ₂	63,2
Al ₂ O ₃	14,2
Fe ₂ O ₃	4,6
CaO	4,6
MgO	2,9
SO ₃	2,8
K ₂ O	1,3
Outros	6,4

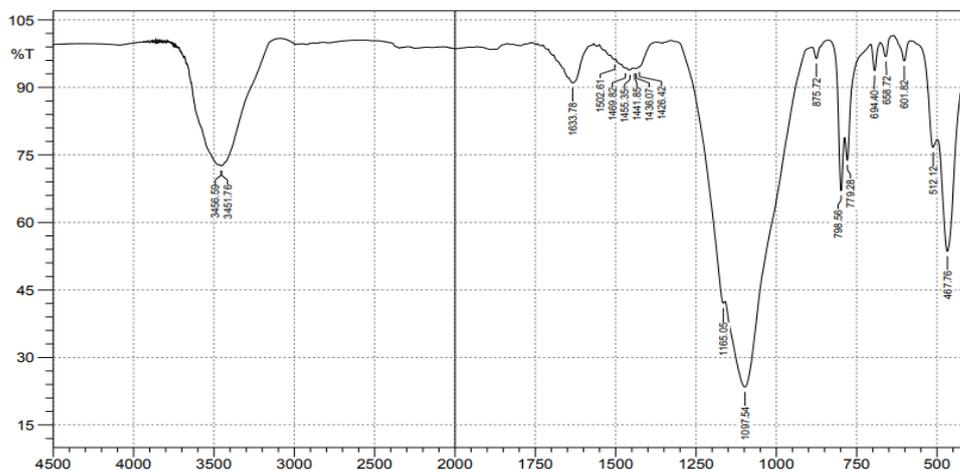
Fonte: Autora, 2022.

Nota-se que os compostos de SiO₂ e Al₂O₃ são majoritários no material, totalizando mais de 70% da amostra. Isso explica sinais de boa eficiência do processo, devido à alta concentração de compostos de aluminatos e silicatos.

Os valores encontrados são coerentes para cinzas de caldeira, sendo encontrado valores para SiO₃ entre 35-53% (ROCHA, 2009) e para Al₂O₃ valores entre 13-23% (ROCHA, 2011; SANTA, 2017; SOARES, 2019).

O FTIR está disposto na Figura 16.

Figura 17 - FTIR da CL.



Fonte: Autora, 2022.

Na banda de 3400, pode ser caracterizada por estiramentos de grupo O-H (PAVIA, 1996). Na região acima de 3400 cm^{-1} , é indicada como sendo um deslocamento do sinal da hidroxila no espectro, devido a pirolise do carvão no processo de combustão.

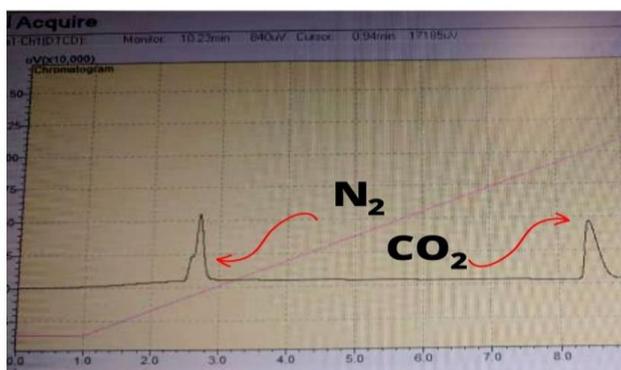
Na região de 770-790 cm^{-1} , é constatado por Hernández-Calderon (1982) como presença de sílica devido a banda dupla nesta região.

A presença de bandas na região de 600 cm^{-1} pode estar associada a deformação angular de compostos minerais (MANDEJÓVA, 2003), como ligações do tipo O-Si-O e O-Al-O.

5.2 Método de Análise por Cromatografia Gasosa

O método que atendeu aos objetivos da análise está apresentado na Figura 18.

Figura 18 - Cromatograma da mistura de CO_2 e N_2 em método mais adequado



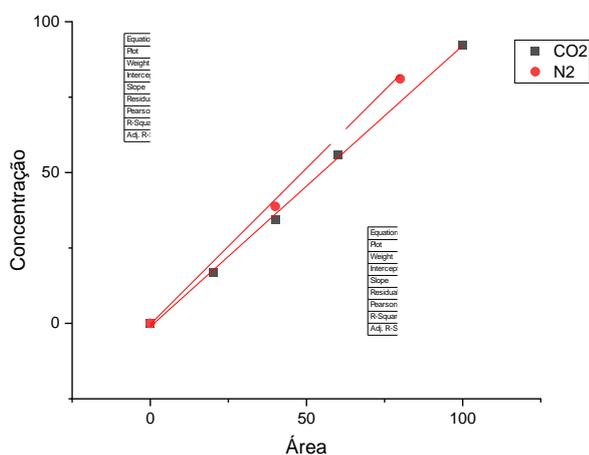
Fonte: Autora, 2022.

Foi possível observar que a vazão do gás de arraste influenciou diretamente na separação do pico de CO_2 . Quanto maior a vazão do gás de arraste (Argônio), mais bem definida é a substância. Além disso, foi perceptível que o aumento na vazão do gás de arraste reduziu o tempo de retenção de CO_2 , sendo favorável ao objetivo deste estudo, para o levantamento da curva de ruptura com maior número de pontos.

Para o parâmetro de taxa de aquecimento, foi analisado a relação entre o tempo em que o pico era formado e a temperatura a qual ele começava a descer. Para que o perfil e o tempo estivessem de acordo, sem presença de erros de cromatograma, a taxa se manteve fixada em 15°C/min. Assim, a metodologia definida para análise dos gases foi a de T_{inicial} 60°C, taxa de aquecimento 15°C/min, T_{final} 185°C e vazão de gás de arraste de 40 cm^3/min .

As curvas de calibração para o CO₂ e N₂ foram plotadas com auxílio do *software* Origin®, ajustadas no modelo matemático linear, sendo apresentadas na Figura 19.

Figura 19 - Curvas de calibração do CO₂ e N₂.



Fonte: Autora, 2022.

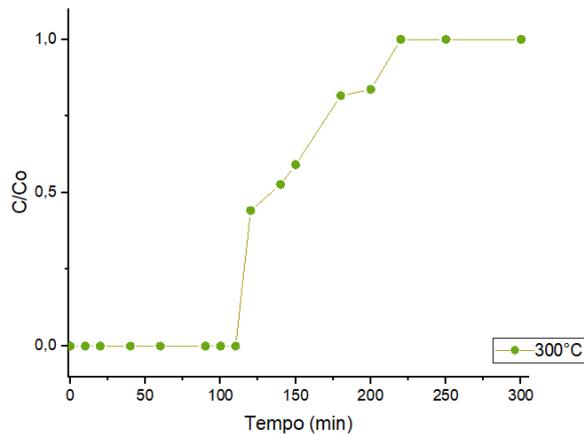
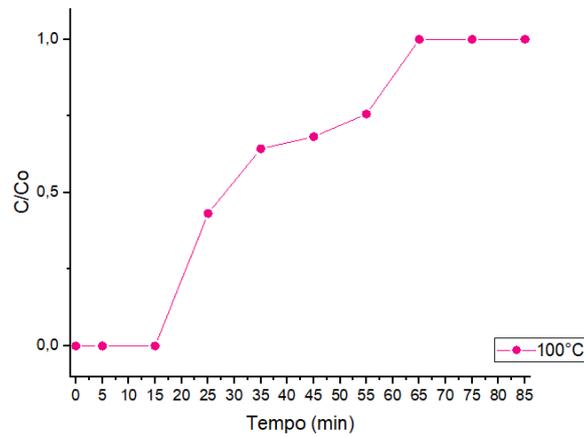
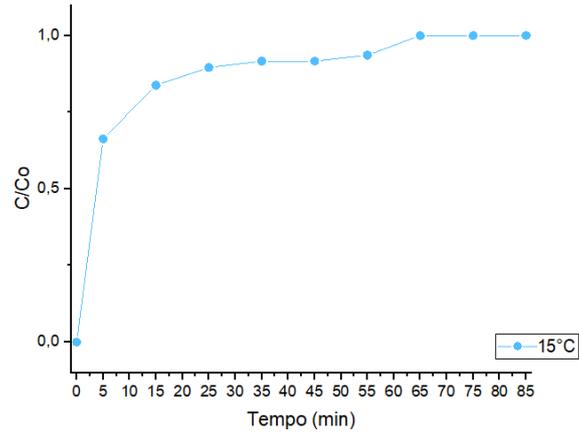
Os valores de R² deram 0,99, trazendo confiabilidade no processo de análise de quantificação dos gases, devido ao elevado.

5.3 Ensaio de adsorção em leito fixo

O volume total alimentado no leito fixo durante cada processo foi calculado obtendo para as temperaturas de 15, 100 e 300°C, valores de 100800, 122400 e 432000 mL, respectivamente.

Os resultados obtidos para a adsorção de CO₂ em leito fixo permitiram a obtenção das curvas de ruptura, apresentadas na Figura 20.

Figura 20 - Curva de ruptura nas temperaturas de 15, 100 e 300°C



Fonte: Autora, 2022.

No gráfico de 15°C é possível analisar que o processo não se assemelha a curva S característica da adsorção em leito fixo. Isso pode ser explicado devido ao fato de a adsorção ter ocorrido de forma mais lenta.

No gráfico de 100°C, o ponto de ruptura se aproxima de 17 min, ocorrendo a completa saturação do leito em 70 min. Sendo que na temperatura de 300°C o ponto de ruptura foi 120 min, com completa saturação do leito em 220 min. As curvas de ruptura

representam o movimento progressivo da zona de transferência de massa no leito. Ambas as curvas possuem comportamento característico de curva S para processos em leito fixo, o que caracteriza o processo de adsorção em leito fixo (MELO, 2017; GEANKOPLIS, 2000).

Como apresentado na revisão bibliográfica, o processo de adsorção do CO₂ em sólidos particulados de aluminossilicatos é majoritariamente física. Gonçalves (2019) apresenta que este tipo de adsorção física é diretamente influenciado pela temperatura, por ser caracterizado por interações fracas entre o adsorvente e adsorvato, sendo favorecida com a redução do grau de agitação das moléculas em solução. Tal afirmação vai de encontro com os resultados obtidos nas curvas de ruptura, onde em temperaturas mais elevadas, o leito demora mais tempo para chegar ao ponto de saturação. Então, devido ao aumento da temperatura, ocorre o aumento de tempo para início da adsorção, de acordo com o tamanho dos poros.

O processo de adsorção nestes casos ocorre devido ao fato da quantidade de macroporos e microporos presentes, o que ocasiona no aumento de tempo para o início da saturação do leito. Memlak (2019) ainda explica que tal fenômeno ocorre devido à alta disponibilidade de sítios ativos, onde a camada inicial do leito que recebe o adsorvato está praticamente saturada e a adsorção ocorre em uma zona relativamente estreita, a zona de transferência de massa.

Utilizando os dados obtidos do ensaio de adsorção, foi possível obter valores de eficiência de adsorção e quantidade adsorvida no tempo, sendo analisados na Tabela 6.

Tabela 4 - Valores de eficiência e quantidade adsorvida

Temperatura	15°C	100°C	300°C
<i>qt</i> médio (mg/g)	268,83	452,93	445,29
Porcentagem de remoção (%)	33,71	56,79	55,33
Tempo de ruptura (min)	5	25	120

Fonte: Autora, 2022.

Lessa (2012) afirma que a capacidade de adsorção aumenta com a elevação da temperatura. Na temperatura mais baixa (15°C) o processo ocorre de forma rápida, com 33% de eficiência de remoção. Porém, nas temperaturas mais elevadas, este processo é

mais demorado, possuindo uma eficiência de remoção próxima a 55%. O que difere a temperatura de 100°C e 300°C é o tempo considerável de saturação.

Assim, foram escolhidos modelos cinéticos para ajustes dos valores experimentais, a fim de identificar o comportamento do processo, conforme dispostos na Tabela 7.

Tabela 5 - Parâmetros para ajuste dos modelos *Thomas* e *Yoon-Nelson*.

Parâmetro	Modelo <i>Thomas</i>			Parâmetro	Modelo <i>Yoon-Nelson</i>		
	15°C	100°C	300°C		15°C	100°C	300°C
<i>K_{th}</i>	2,19	0,095	0,051	<i>K_{yn}</i>	3,96	0,094	0,059
R ²	0,93	0,95	0,96	R ²	0,93	0,95	0,96
Chi ²	0,078	0,011	0,007	Chi ²	0,006	0,096	0,007

Fonte: Autora, 2022.

O processo de adsorção se ajustou aos modelos de *Thomas* e *Yoon-Nelson*.

No modelo de *Thomas* é definido a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente em sistemas contínuos em leito fixo (RESKE, 2020; NASCIMENTO, 2020). Também são considerados desprezíveis as propriedades físicas constantes do adsorvato e do adsorvente, as condições de processo isobáricas e isotérmicas, a difusão intrapartícula e a resistência externa à transferência de massa (DIAS, 2013).

Já no modelo de *Yoon-Nelson*, a probabilidade de adsorção da molécula de CO₂ é inversamente proporcional à cobertura da superfície e à probabilidade de ruptura do leito (SONOBE, 2018). Este modelo representa interações com adsorvato em estado gasoso (RESKE, 2020).

6 CONCLUSÃO

A CL obteve resultados característicos, possuindo altas concentrações de SiO_2 e Al_2O_3 , as quais foram reafirmadas nas análises de DRX, FTIR e FRX. Além disso, foram encontradas fases significativas de hematita e quartzo.

Para ρ_{real} , foi encontrado para as CL um valor de $2,64 \text{ g/cm}^3$. No ensaio de proveta, o valor obtido para ρ_{bulk} foi de $0,71 \text{ g/cm}^3$. Para porosidade do leito de partículas, foi encontrado o valor de 0,65.

O material apresentou fases de quartzo, indo ao encontro com as análises feitas pelo DRX, além de apresentar uma superfície porosa, visto na análise MEV, sendo interessante sua aplicação no processo de adsorção.

No método cromatográfico desenvolvido para análise deste trabalho, concluiu-se que o parâmetro determinante para a separação do N_2 e CO_2 foi a vazão do gás de arraste em 40 mL/min . Através da análise das curvas de calibração, para o N_2 e CO_2 , foi possível obter valores de R^2 igual a 0,99 para ambos, o que traz confiabilidade nos valores das concentrações obtidas.

No processo de adsorção em leito fixo, foi possível analisar que a temperatura influencia diretamente no processo, sendo que quanto maior a temperatura, maior é o deslocamento do ponto de ruptura. Com relação ao processo, a temperatura que obteve maior capacidade de adsorção e maior tempo até o ponto de ruptura foi a de 100°C , com qt aproximado de 452 mg/g , sendo que a menor eficiência de remoção até o ponto de saturação do leito foi de aproximadamente 55%.

Para as temperaturas de 15, 100 e 300°C , os modelos cinéticos adequados foram os de *Thomas* e *Yoon-Nelson*, com R^2 de 93, 96 e 96%, respectivamente, para ambos os modelos.

Com relação ao modelo de *Thomas*, o processo é definido como sendo de pseudo-segunda-ordem reversível. No modelo de *Yoon-Nelson*, a probabilidade de adsorção da molécula de CO_2 é inversamente proporcional à cobertura da superfície e à probabilidade de ruptura do leito, sendo caracterizado por adsorção gasosa.

7 PROPOSTAS FUTURAS

- Variação da vazão de entrada do adsorvato;
- Promover a separação do CO₂ presente em mistura gasosa contendo H₂, utilizando cinzas leves da combustão ou gaseificação impregnadas com N₂
- Avaliar eficácia do método cromatográfico em outros tipos de misturas contendo CO₂
- Desenvolver a termodinâmica do processo de adsorção

REFERÊNCIAS

ALLEONI, Luís Reynaldo Ferracciu e CAMARGO, O. A. e CASAGRANDE, J. C. **Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados**. *Scientia Agricola*, v. 55, n. 3, p. 379-387, 1998. Acesso em: 05 ago. 2022.

ADRIANO, D. C. *et al*, Utilization and disposal of fly ash and other coal residues in terrestrial ecosystems: a review. **Journal of Environment Quality**, v. 9, n 3, 1980. Disponível em: doi:10.2134/jeq1980.00472425000900030001x. Acesso em: 07 out. 2021.

ALMEIDA, B. **Remoção do corante amarelo reativo B2R utilizando bagaço de cana-de-açúcar**. TCC (Trabalho de Conclusão de Curso do curso de Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2015. Disponível em: <https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/16446>. Acesso em: 04 out. 2021.

ANDRETTA, F. **Resíduo de vitivinicultura como material adsorvente para corante têxtil**. TCC (Trabalho de Conclusão de Curso do curso de Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/234119/001101892.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 14 jan 2022.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10850: Carvão mineral - Análise química das cinzas por complexometria, fotometria de chama, espectrocolorimetria e gravimetria - Método de ensaio**. 1989.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 12076: Carvão ativado pulverizado - Determinação da massa específica aparente - Método de ensaio**. 1991.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 8689: Carvão mineral - Análise granulométrica**. 2010.

BAGATINI, M. C. *et al*. Estudo da fusibilidade das cinzas de carvões em função da composição química e mineralógica. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 3, n. 4, p. 52, 2007. Disponível em: <https://tecnologiammm.com.br/doi/10.4322/tmm.00304009>. Acesso em: 01 nov 2021.

BARBOSA, G. P. **Operações da Indústria Química - Princípios, Processos e Aplicações**. Editora Érica, 2018.

BBC. **Os 15 países que emitiram mais CO2 nos últimos 20 anos (e em que posição está o Brasil)**. 2019. Disponível em: <https://www.bbc.com/portuguese/brasil-50811386>. Acesso em: 22 dez 2021.

BELTRAO-NUNES, A. *et al.* CO₂ capture by coal ash-derived zeolites- roles of the intrinsic basicity and hydrophilic character. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 778, p. 866, 2019. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/SgXNGCDBp3mWRv9TNR63kXj/?lang=pt>. Acesso em: 12 jan 2022.

BEJAR, H. K. A. **Adsorción de contaminantes orgánicos e inorgánicos mediante el uso de filtros basados en minerales arcillosos**. Tesis presentada para optar por el título de Magíster de la Universidad de Buenos Aires en Ciencias Ambientales, 2019. Disponível em: [tesis_n6882_AranibarBejar.pdf \(uba.ar\)](tesis_n6882_AranibarBejar.pdf). Acesso em: 24 jul 2022.

CANTELI, A. M. D. **Adsorção de corante por um biossorvente obtido do casulo do bicho-da-seda (bombyx mori): experimentos e modelagem**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/58189>. Acesso em 13 fev 2022.

CASTELLAN, G.W. **Adsorção sobre sólidos: Físico-Química**. Livros Técnicos e Científicos, 3ª edição, 1978.

CHAGAS, A. P. A síntese da amônia: alguns aspectos históricos. **Química Nova**, V. 30, 2007. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/vZbtpYKWR7JgfW6sFw4qNhs/?lang=pt>. Acesso em: 14 fev 2022.

CLIMATE WATCH. **Net-Zero Tracker**. Disponível em: https://www.climatewatchdata.org/net-zero-tracker?indicator=nz_year. Acesso em: 11 dez 2021.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 01, de 23 de janeiro de 1986**. Ministério do Meio Ambiente. 1986.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 03, de 28 de junho de 1990**. Ministério do Meio Ambiente. 1990.

COSTA, F. R. T. **Microscopia eletrônica de varredura: potencialidades e aplicações**. TCC (Trabalho de Conclusão de Curso do curso de Química Industrial) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2016. Disponível em: <https://monografias.ufma.br/jspui/bitstream/123456789/1506/1/FernandaCosta.pdf>. Acesso em: 24 jan 2022.

DANTAS, T. L. P. **Separação de dióxido de carbono por adsorção a partir de misturas sintéticas do tipo gás de exaustão**. TCC (Trabalho de Conclusão de Curso) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009. Disponível em: <repositorio.ufsc.br/xmlui/bitstream/handle/123456789/92549/262745.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 02 fev 2022.

DIAS, Y. R. ; RODRIGUES, R. ; MUNIZ, A.R.C. Caracterização prévia das cinzas volantes, coproduto da gaseificação do carvão mineral de Candiota - RS. **8º Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão**, 2016.

DIAS, Y. R.; RODRIGUES, R.; MUNIZ, A. R. C. Estudo da adsorção em leito fixo de cinzas volantes na remoção de compostos de enxofre do gás obtido na gaseificação do carvão. **V Congresso Brasileiro de Carvão Mineral**, 2017.

DIAS, N. C. **Adsorção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário em coluna de leito fixo com vermiculita expandida**. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, 2013. Disponível em: ([Microsoft Word - Nat\341lia Costa Dias_Disserta\347\343o_FINAL](#)) (ufpr.br). Acesso em: 05 ago 2022.

EMISSÕES TOTAIS. **SEEG Eco Brasil**. Disponível em: https://plataforma.seeg.eco.br/total_emission. Acesso em: 12 dez 2022.

ESTEVAM, S. T. *et al.* Síntese de zeólita do tipo NaA a partir de cinzas leves de carvão mineral. **XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2018. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/SabrinaEstevam/publication/327899389_SINTES_E_DE_ZEOLITA_DO_TIPO_NaA_A_PARTIR_DE_CINZAS_LEVES_DE_CARVAO_MINERAL/links/5bcdee2792851c1816b935ca/SINTESE-DE-ZEOLITA-DO-TIPO-NaA-A-PARTIR-DE-CINZAS-LEVES-DE-CARVAO-MINERAL.pdf. Acesso em: 21 fev 2022.

FILHO, C. B. S. **Síntese de uréia enriquecida com isótopo ¹³C e/ou ¹⁵N**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Paulo, Piracicaba, 2011. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/64/64135/tde-03082011-141751/publico/Doutorado.pdf>. Acesso em: 14 fev 2022.

FLECK, L.; TAVARES, M. H. F.; EYNG, E. Adsorventes naturais como controladores de poluentes aquáticos: uma revisão. **Revista Eixo**, v. 2, n. 1, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.19123/eixo.v2i1.105>. Acesso em: 18 jan 2022.

FLORES, C. G. **Síntese de zeólitas potássicas a partir de cinza de carvão e aplicação no cultivo de trigo**. Tese (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/150582>. Acesso em: 22 dez 2021.

GE, M.; FRIEDRICH, J. **4 Gráficos para entender as emissões de gases do efeito estufa por país e por setor**. Disponível em: <https://wribrasil.org.br/pt/blog/2020/02/quatro-graficos-explicam-emissoes-de-gases-de-efeito-estufa-por-pais-e-por-setor>. Acesso em: 01 dez 2021.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Separation Process Principles**. 4ª ed. Prentice Hall, Nova Jersey, 2000.

GONÇALVES, A. C.; CARVALHO, F. A. O. Estudos de adsorção de corantes industriais usando carvão ativado obtido da casca da castanha do pará (*bertholletia excelsa*). **V Seminário de Iniciação Científica**, 2019. Disponível em: [Microsoft Word - submissao_15673741981921567598899417 \(unifesspa.edu.br\)](https://repositorio.unifesspa.edu.br/bitstream/15673741981921567598899417). Acesso em: 01 ago 2022.

GUTERRES, F. P. **Adsorção de azul de metileno por zeólita sintetizada a partir das cinzas leves da gaseificação do carvão mineral de Candiota/RS**. Tese (Mestre) - Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2019. Disponível em: <https://dspace.unipampa.edu.br/bitstream/rii/5170/1/Fernanda%20Pedroso%20Guterres%20-%202019.pdf>. Acesso em: 12 jan 2022.

GUTERRES, F. P. et al. Estudo do potencial de adsorção de corante azul de metileno pelas cinzas leves e pesadas do processo de gaseificação do carvão mineral de Candiota. **V Congresso Brasileiro de Carvão Mineral**, 2017.

HERNÁNDEZ-CALDERON, I *et al* (1982). Espectroscopia do Infravermelho de Carvões Minerais Naturais e Tratados Termicamente. **Revista Brasileira de Física**, v. 12, n. 1, p. 161-188.

HUI, K. S.; HUI, K. N.; LEE, S.K. A novel and green approach to produce nanoporous materials zeolite A and MCM-41 from coal fly ash and their applications in environmental protection. **Engineering and Technology**, v. 3, p. 162, 2009. Disponível em: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.193.2017&rep=rep1&type=pdf>. Acesso em: 18 dez 2021.

IEA. **Dados e estatísticas**. 2021. Disponível em: <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-browser/?country=WORLD&fuel=CO2%20emissions&indicator=CO2BySource>. Acesso em: 12 dez 2021.

IZIDORO, J. C. **Síntese e caracterização de zeólita pura obtida a partir de cinzas volantes de carvão**. Dissertação (Doutorado) - Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 2013. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-03042013-092703/pt-br.php>. Acesso em: 22 dez 2021.

JORGE, I. R. et al. Remoção do corante azul de metileno no tratamento de efluentes por adsorção em bagaço de cana de açúcar. **XXXVII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados**, v. 2, n. 1, 2015. Disponível em: <https://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/remoo-do-corante-azul-de-metileno-no-tratamento-de-efluentes-por-adsoro-em-bagao-de-cana-de-acar-20637>. Acesso em: 18 jan 2022.

LESSA, M. O. **Avaliação da capacidade de adsorção do CO₂ em zeólita 13X com gases sintéticos e originados da pirolise do lodo de esgoto**. Tese (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012. Disponível em: https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/15836/1/MayaraOL_DISSERT.pdf. Acesso em: 15 fev 2022.

LOPES, L. S. E. **Análise do comportamento mecânico e ambiental de misturas solo-cinzas de carvão mineral para camadas de base de pavimentos**. Tese (mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011. Disponível em: https://www.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0913419_2011_pretextual.pdf. Acesso em: 25 out 2021.

LOPES, E. M. **Determinação das camadas de carvão a partir de tomografia de refração sísmica: uma aplicação na mina de Candiota/RS**. TCC (Trabalho de Conclusão de Curso) – Universidade Federal do Pampa, Caçapava do Sul, 2017. Disponível em: <https://dspace.unipampa.edu.br/bitstream/rii/2845/1/Eduardo%20Monteiro%20Lopes%20-%202017.pdf>. Acesso em: 10 jan 2022.

LUCENA, G; MUNIZ, A. R. C.; RODRIGUES, T. L. Caracterização físico-química do carvão incombusto separado das cinzas da gaseificação. **VI Congresso Brasileiro de Carvão Mineral**, 2021, Porto Alegre. Disponível em: <https://proceedings.science/cbcm-2021/papers/caracterizacao-fisico-quimica-do-carvao-incombusto-separado-das-cinzas-leves-da-gaseificacao?lang=pt-br>. Acesso em: 31 jan. 2022.

MAGDALENA, C. P. **Síntese de zeólitas de cinzas de carvão modificada por surfactante e aplicação na remoção de ácido laranja 8 de solução aquosa: estudo em leito móvel, coluna de leito fixo e avaliação ecotoxicológica**. Dissertação (Doutorado) Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-06032015-141323/>. Acesso em: 15 jan 2022.

MARIA, M. E. **Modelagem da adsorção de manganês em carvão de ossos bovinos**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016. Disponível em: https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/BUBD-AEAP75/1/modelagem_da_adsor_o_de_mangan_s_em_carv_o_de_ossos_bovinos.pdf. Acesso em: 15 fev 2022.

MASSANEIRO, J. **Remoção de compostos sulfurados a partir de syngas obtido por hidrogaseificação do carvão mineral**. TCC (Trabalho de Conclusão de Curso do curso de Engenharia Química) - Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2019. Disponível em: <https://dspace.unipampa.edu.br/bitstream/rii/4623/1/TCC%20Jonas%20Massaneiro%202019.pdf>. Acesso em: 14 dez 2021.

MATOS, S. P. D. **Operações Unitárias - Fundamentos, Transformações e Aplicações dos Fenômenos Físicos e Químicos**. Editora Saraiva, 2015.

MAIA, C. L. S. **Determinação de equação empírica para predição de perda de carga no módulo de leito fixo de aulas práticas**. TCC (Trabalho de Conclusão de Curso) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 20187. Disponível em: [297208081.pdf](https://core.ac.uk/doi/10.13102/2177-7664.201808081) (core.ac.uk). Acesso em: 19 jul 2022.

MELO, J. V. F. **Desempenho de um reator de leito fixo operado em batelada sequencial no tratamento de efluente de indústria farmacêutica.** TCC (Trabalho de Conclusão de Curso) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2017. Disponível em: [https://files.cercomp.ufg.br/weby/up/140/o/TCC_2 - J. V. F. MELO.pdf](https://files.cercomp.ufg.br/weby/up/140/o/TCC_2_-_J._V._F._MELO.pdf). Acesso em: 1 mar 2022.

MEMLAK, D. M. **Aplicação de coluna de leito fixo na adsorção e dessorção mono e multicomponente de metais tóxicos presentes em água utilizando adsorvente alternativo.** Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Pinhalzinho, 2019. Disponível em: <https://sistemabu.udesc.br/pergamumweb/vinculos/00006d/00006d41.pdf>. Acesso em: 12 fev 2022.

MOSCON, K. G. **Tratamento de efluente gasoso ácido de indústria têxtil automotiva por neutralização seguida de sistema biológico.** TCC (Trabalho de Conclusão de Curso do curso de Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2019. Disponível em: http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/9206/1/CT_COQUI_2019_1_22.pdf. Acesso em: 4 dez 2021.

MOTA, C. J. A. et al. O dióxido de carbono como matéria-prima para a indústria química. Produção do metanol verde. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 1, 2014. Disponível em: <https://rvq-sub.s bq.org.br/index.php/rvq/article/view/429>. Acesso em: 18 dez 2021.

MUNIZ, A.R.C.; BERNARDES, L. H. . Caracterização de Cinzas Pesadas de Carvão Mineral para Utilização como Fonte de Aluminossilicatos na Síntese de Zeólitas. **14ª Mostra de Iniciação Científica**, 2017.

NAÇÕES UNIDAS. **Concentrações de gases do efeito estufa atingem recorde.** Disponível em: <https://news.un.org/pt/story/2021/10/1767782>. Acesso em: 19 dez 2021.

NARDI, J. V. **Estabilização de areia com cinza volante e cal – Efeito do cimento como aditivo e de brita na mistura.** Tese (Mestre) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1975. Disponível em: <https://pantheon.ufrj.br/handle/11422/2751>. Acesso em: 22 jan 2022.

NASCIMENTO, R. F. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014.

O que esperar da COP26. **Organizações das Nações Unidas**, 2021. Disponível em: <https://www.unep.org/pt-br/noticias-e-reportagens/reportagem/o-que-voce-precisa-saber-sobre-conferencia-das-nacoes-unidas>. Acesso em: 16 jan 2022.

OLIVEIRA, G. M. T. S. **Roteiro tecnológico (roadmap) da captação, utilização e armazenamento de dióxido de carbono (CCUS) em Portugal.** Tese (doutorado) -

Universidade Fernando Pessoa, Porto, 2016. Disponível em: <https://bdigital.ufp.pt/handle/10284/5636>. Acesso em: 16 dez 2021.

PAVIA, D. L. *et al.* **Introduction to spectroscopy**. New York : Saunders Golden Sunburst Series : 1996.

PERRY, H. R. ; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers handbook**, 7th Edition, 1999.

PINHEIRO, B. C. A. **Análise microestrutural de porcelana tradicional**. Tese (mestrado) - Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2005. Disponível em: <https://uenf.br/posgraduacao/engenharia-de-materiais/wp-content/uploads/sites/2/2013/07/Tese-de-Bruno-UENF.pdf>. Acesso em: 22 fev 2022.

RIBEIRO, P. et al. Caracterização física de cinzas pesadas e leves provenientes da gaseificação do carvão mineral de Candiota/RS visando aplicação industrial. **Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**, 2017.

ROCHA, C. A. F. J. et al. Caracterização de cinza leve de caldeira e possibilidade de uso industrial. **54º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2010, Foz do Iguaçu. Disponível em: https://abceram.org.br/wp-content/uploads/area_associado/54/01-016.pdf. Acesso em: 31 jan. 2022.

RODRIGUES, I. C. P. **Dessulfurização de gases de combustão de carvão por absorção com lama de cal residual da indústria de papel e celulose**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018. Disponível em: <http://epqb.eq.ufrj.br/download/dessulfurizacao-de-gases-de-combustao-de-carvao-por-absorcao-com-lama-de-cal-residual.pdf>. Acesso em: 12 jan 2022.

ROSSI, E. et al. Serragem de eucalipto e bagaço de cana: adsorventes naturais para remoção de corantes residuais da indústria têxtil. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v. 13, n. 1, 2021. Disponível em: <https://www.revistas.uepg.br/index.php/ret/article/view/17607/209209214276>. Acesso em: 10 jan 2022.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption & adsorption processes**. Canada, John Wiley & Sons, 1984.

SANTA, R. A. B. *et al.* Avaliação das propriedades das cinzas leves e pesadas para produção de geopolímeros: estudo comparativo. **V Congresso Brasileiro de Carvão Mineral**, 2017. Disponível em: <http://www.swge.inf.br/ANAIS/CBCM2017/PDF/CBCM2017-0126.PDF>. Acesso em: 21 fev 2022.

SANTOS, L. V. A. **Síntese e caracterização das zeólitas ferrierita e ZSM-5 para pirólise de óleos vegetais**. Tese (Mestrado) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2014. Disponível em:

https://ri.ufs.br/bitstream/riufs/3495/1/LIVIA_VIVIANE_ANJOS_SANTOS.pdf.
Acesso em: 22 jan 2022.

SCOTT, P. W. R. **Chromatographic detectors: Design, function, and operation**. Marcel Dekker, Inc. 1996.

SILVA, N. S.; LOPES, F. D. Caracterização de cinzas volantes de carvão mineral para aproveitamento em matrizes cimentícias. **Open Science Research III**, vol 3, 2022. Disponível em: DOI:1037885/220308164. Acesso em: 19 jul 2022.

SILVA, A. L. **Caracterização mineralógica por difração de raios X e determinação de terras raras por ICP-MS de rochas da região sul da Bahia**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, 2013. Disponível em: https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/BUBD-97XP2T/1/dissertacao_amanda.pdf. Acesso em: 25 jan 2022.

SILVA, E. O. et al. Avaliação do Potencial de Adsorção do Corante Azul de Metileno pela Cinza Leve Proveniente da Gaseificação do Carvão de Candiota - RS. **Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**, 2017.

SILVA, L. S. **Utilização de zeólita provenientes das cinzas leves do carvão mineral de Candiota - RS como peneiras moleculares para a desidratação do etanol**. TCC (Trabalho de Conclusão de Curso da Engenharia Química) - Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2019. Disponível em: <https://dspace.unipampa.edu.br/handle/riu/4621>. Acesso em: 15 jan 2022.

SILVA, M. M. M. et al. Efeitos do dióxido de carbono na saúde e no meio ambiente. **Seminário Pesquisar**, 1 ed, 2016. Disponível em: http://www.faculdadealfredonasser.edu.br/files/Pesquisar_5/21-11-2016-21.34.56.pdf. Acesso em: 12 nov 2021.

SOUZA, J. S. **Revisão bibliográfica das principais tecnologias de captura do CO₂**. TCC (Trabalho de Conclusão de Curso do curso de Engenharia Química) - Universidade Católica do Salvador, Salvador, 2021. Disponível em: <http://ri.ucsal.br:8080/jspui/bitstream/prefix/4525/1/TCCJULIANASOUZA.pdf>. Acesso em: 20 dez 2021.

SONOBE, H. G. **Remoção de Microcistina por Filtros de Carvão Ativado Granular: Aplicação de Modelos Matemáticos para Obtenção de Parâmetros de Dimensionamento**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2018. Disponível em: [DissertSonobeHenriqueGamonCorrig.pdf \(usp.br\)](https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/10000/1/DissertSonobeHenriqueGamonCorrig.pdf). Acesso em: 06 ago 2022.

SUNDSTRON, M. G. **Caracterização e avaliação das cinzas da combustão de carvão mineral geradas na região do baixo Jacuí-RS**. Tese (Mestrado) - Centro Universitário La Salle, Canoas, 2012. Disponível em:

<https://repositorio.unilasalle.edu.br/bitstream/11690/550/1/mgsundstron.pdf>. Acesso em: 20 jan 2022.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of Instrumental Analysis**. Editora Thomson, 1998.

THERMOFISHER. **CONCEITOS BÁSICOS DE FTIR**. 2022. Disponível em: <https://www.thermofisher.com/br/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-basics.html>. Acesso em: 25 jan 2022.

TOLMASQUIM, M. T. **Energia Termelétrica: Gás Natural, Biomassa, Carvão, Nuclear**. Rio de Janeiro, 2016. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-173/Energia%20Termel%C3%A9trica%20-%20Online%2013maio2016.pdf>. Acesso em: 07 out. 2021.

WEBB, P.; ORR, C. **Operações Unitárias - Fundamentos, Transformações e Aplicações dos Fenômenos Físicos e Químicos**. Editora Saraiva, 2015.