

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

LAUREN SOUZA DA SILVA

**UTILIZAÇÃO DE ZEÓLITAS PROVENIENTES DAS CINZAS LEVES DO CARVÃO
MINERAL DE CANDIOTA-RS COMO PENEIRAS MOLECULARES PARA A
DESIDRATAÇÃO DO ETANOL**

**Bagé
2019**

LAUREN SOUZA DA SILVA

**UTILIZAÇÃO DE ZEÓLITAS PROVENIENTES DAS CINZAS LEVES DO CARVÃO
MINERAL DE CANDIOTA-RS COMO PENEIRAS MOLECULARES PARA A
DESIDRATAÇÃO DO ETANOL**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado para o Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida.

Coorientadora: Msc. Fernanda Pedroso Guterres

**Bagé
2019**

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)

D111u Da Silva, Lauren Souza da Silva
Utilização de zeólitas provenientes das cinzas leves do
carvão mineral de candiota-rs como peneiras moleculares para a
desidratação do etanol / Lauren Souza da Silva Da Silva.
50 p.

Trabalho de Conclusão de Curso(Graduação)-- Universidade
Federal do Pampa, ENGENHARIA QUÍMICA, 2019.
"Orientação: André Ricardo Felkl de Almeida De Almeida".

1. Cinza leve. 2. Zeólita. 3. Carvão mineral. 4.
Gaseificação. 5. Adsorção. I. Título.

LAUREN SOUZA DA SILVA

UTILIZAÇÃO DE ZEÓLITAS PROVENIENTES DAS CINZAS LEVES DO CARVÃO
MINERAL DE CANDIOTA-RS COMO PENEIRAS MOLECULARES PARA A
DESIDRATAÇÃO DO ETANOL

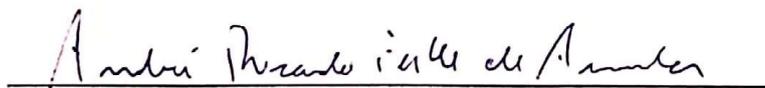
Trabalho de Conclusão de Curso,
apresentado para o Curso de Engenharia
Química da Universidade Federal do
Pampa como requisito para obtenção do
título de bacharel em Engenharia
Química.

Orientador: Prof. Dr. André Ricardo Felkl
de Almeida.

Coorientadora: Msc. Fernanda Pedroso
Guterres

Trabalho de conclusão de curso apresentada em 12/07/2019.

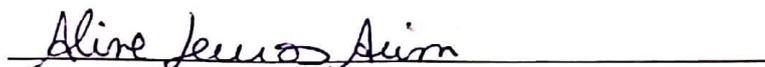
Banca examinadora:



Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida
Orientador
UNIPAMPA



Prof. Dr. Marcilio Machado Morais
UNIPAMPA



Dra. Aline Lemos Arim
UNIPAMPA

Dedico este trabalho aos meus pais, as pessoas mais importantes da minha vida. Inclusive meus seis cachorros, dois gatos e aos outros irmãos de quatro patas que passaram pela minha vida.

RESUMO

O carvão mineral é um recurso energético brasileiro que possui reservas suficientes para suprir a demanda energética nacional por mais de 100 anos. Cerca de 42,9% das reservas de carvão brasileiro estão localizadas nas jazidas de Candiota, no Rio Grande do Sul. Devido ao baixo poder calorífico (<3200 kcal/kg) e ao alto teor de cinzas (52 a 59%), o carvão mineral não é indicado para combustão direta. A gaseificação desse carvão surge como uma opção atraente, uma vez que permite maior eficiência na conversão em energia elétrica e redução na emissão de compostos sulfurosos e de outros gases nocivos ao meio ambiente. O processo de gaseificação gera produtos como o *syngas* e cinzas e consiste na reação do carvão com oxigênio subestequiométrico e vapor de água. As cinzas, compostas principalmente por Al e Si, podem ser utilizadas como matéria-prima para a formação de zeólitas. As zeólitas são estruturas cristalinas hidratadas que possuem canais e cavidades uniformes com dimensões regulares. As zeólitas mais comuns são aluminossilicatos, que apresentam uma carga negativa devido à diferença na valência dos átomos de O e Al presentes em sua estrutura. Tais cargas são neutralizadas por cátions de compensação, que comumente são metais alcalinos ou alcalinos terrosos. A presença desses cátions confere às zeólitas sua capacidade de troca catiônica. Além disso, o tamanho de seus poros e a seletividade geométrica permite sua utilização em aplicações do tipo peneiras moleculares. Com base no que foi exposto, este Trabalho de Conclusão de Curso teve como objetivo a síntese de zeólitas utilizando as cinzas leves obtidas do processo de gaseificação do carvão mineral de Candiota/RS, bem como a aplicação do produto obtido como peneira molecular para a separação de etanol/água. O material sintetizado através de DRX foi identificado como zeólita X, com tamanho de poros de 8Å. Com o ajuste de dados de massa específica na curva de calibração das soluções iniciais, notou-se que o material zeolítico, permitiu a permeação do etanol por entre suas cavidades devido ao tamanho de poro ser maior que a molécula do etanol, além de ter tido perda do etanol por evaporação ao meio ambiente devido suas propriedades físicas.

Palavras-chave: Cinzas leves. Gaseificação. Carvão mineral. Zeólitas. Peneiras moleculares.

ABSTRACT

Coal is a Brazilian energy resource that has sufficient reserve to supply the national energy demand for more than 100 years. About 42.9% of the Brazilian coal reserves are located in the Candiota deposits in Rio Grande do Sul. The use of Candiota coal is currently used for the production of energy through direct combustion. However, this type of use in thermoelectric plants is not the most indicated due to the low calorific value ($<3200 \text{ kcal kg}^{-1}$) and the high ash content (52 to 59%) of this coal generated in these techniques. The gasification of this coal appears as an attractive option, since it allows greater efficiency in the conversion into electrical energy and reduction in the emission of sulfurous compounds and other gases harmful to the environment. The gasification process has as products the *syngas*, coal tar and ash and consists of the reaction of the coal with substoichiometric oxygen and steam. The ash, composed mainly of Al and Si, can be used as feedstock for the formation of zeolites. Zeolites are hydrated crystalline structures with uniform channels and cavities of regular size. The most common zeolites are aluminosilicates, which exhibit a negative charge due to the difference in valence of the O and Al atoms present in their structure. Such charges are neutralized by compensating cations, which are commonly alkaline or alkaline earth metals. The presence of these cations gives the zeolites their capacity for cation exchange. In addition, pore size and geometric selectivity allow its use in molecular sieve-type applications. Based on the above, the objective of this work was the synthesis of zeolites using the light ash obtained from the carbonization process of the Candiota/RS mineral coal as well as the application of the product obtained as molecular sieve for the separation of ethanol / water. The material synthesized was identified through XRD as zeolite X, which contains 8 Å pore size. With the adjustment of specific mass data in the calibration curve of the initial solutions, it was observed that the zeolitic material allowed the permeation of ethanol through its cavities due to the pore size being larger than the ethanol molecule, besides the loss of ethanol by evaporation into the environment due to its physical properties

Keywords: Adsorption. Coal ashes. Hydrothermal treatment. Zeolites.

LISTA DE FIGURAS DO TCC

Figura 1 – Localização de jazidas de carvão no Rio Grande do Sul.....	17
Figura 2 – Processo de gaseificação do carvão mineral.....	19
Figura 3– a) Esquema da unidade básica da zeólita; b) Esquema ilustrativo mostrando as unidades básicas na estrutura de zeólitas e o cátion (M) compensando a carga negativa gerada ao redor do átomo de Al.....	22
Figura 4 – Unidade secundária de construção da estrutura das zeólitas.....	25
Figura 5 – Representação gráfica dos sistemas de seletividade de formas das zeólitas.....	26
Figura 6 – Estrutura das zeólitas; (a) estrutura da zeólita X sintética; (b) estrutura da zeólita A sintética; (c) estrutura da sodalita.....	27
Figura 7 – (a) molécula linear entrando nos canais da Zeólita; (b) uma molécula ramificada que é incapaz de entrar na estrutura.....	30

LISTA DE FIGURAS DO ARTIGO

Figura 1 – Curva padrão da densidade em função de diferentes concentrações da mistura etanol-água com ajuste linear.....	35
Figura 2 – Difratoograma das cinzas leves.....	37
Figura 3 – Difratoograma da zeólita sintetizada. (Q = Quartzo, Ca = Caulinita, S1 = Hidroxissodalita e X = zeólitaX).....	38
Figura 4 – Curva da densidade em função de diferentes concentrações da mistura etanol-água após agitação de 30 min em mesa agitadora (Em vermelho, a curva após a adsorção).....	39

LISTA DE TABELAS DO TCC

Tabela 1 – Principais reações do processo de gaseificação do carvão.....	20
Tabela 2 – Classificação quanto ao teor de sílica na rede.....	23
Tabela 3 – Tamanho de poros das zeólitas.....	24
Tabela 4 – Grupos estruturais das zeólitas.....	25

LISTA DE TABELAS DO ARTIGO

Tabela 1 – Massa específica real e aparente para cinzas leves e zeólitas.....	36
Tabela 2 – Fórmulas químicas das fases cristalinas identificadas na amostra de zeólitas sintetizadas por tratamento hidrotérmico.....	38
Tabela 3 – Concentração de água inicial das soluções em comparação com a concentração de água remanescente da adsorção após ajuste dos dados.....	39

LISTA DE SIGLAS

ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica
ASTM – *American Society for Testing and Materials*
BET – Brunauer, Emmett e Teller
CGTEE – Companhia de Geração Térmica de Energia Elétrica
CPRM – Companhia de Pesquisa e Recursos Minerais
CRM – Companhia Riograndense de Mineração
CTC – Capacidade de Troca Catiônica
D4R – Anel duplo de 4 tetraedros
D6R – Anel duplo de 6 tetraedros
DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX – Difractometria de Raios X
FRX – Fluorescência de Raios X
LEC – Laboratório de Energia e Carboquímica
M+ – Cátion de Compensação
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
RS – Rio Grande do Sul
S4R – Anel simples de 4 tetraedros
S6R – Anel simples de 6 tetraedros
SBU – Second Building Unit
TCC – Trabalho de Conclusão de Curso
TGA – Análise Termogravimétrica
UNIPAMPA – Universidade Federal do Pampa

NOMENCLATURA

ΔH	Varição de entalpia	$[M L^2 T^{-2} MOL^{-1}]$
T	Íon metálico	[-]
M	Cátion	[-]
v	Valência do cátion	[-]
w	Número de moléculas de água	[-]
x	Número total de tetraedros	[-]
y	Número total de tetraedros	[-]
ρ	Massa específica	$[M L^{-3}]$

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1 Carvão mineral	16
2.2 Gaseificação	18
2.3 Zeólitas.....	21
2.4 Síntese de zeólitas	28
2.5 Adsorção.....	29
3 ARTIGO	31
4 REFERÊNCIAS.....	45

1 INTRODUÇÃO

O carvão mineral foi uma das primeiras fontes de energia de origem fóssil utilizadas em larga escala pelo homem. Sua aplicação na geração de vapor para movimentar as máquinas foi um dos pilares da Primeira Revolução Industrial, iniciada na Inglaterra no século XVIII. Já no fim do século XIX, o vapor foi aproveitado na produção de energia elétrica. Ao longo do tempo, contudo, o carvão perdeu espaço na matriz energética mundial para o petróleo e o gás natural, com o desenvolvimento dos motores a explosão (AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA, 2008).

Atualmente, o carvão é fundamental para a economia mundial, sendo maciçamente empregado na geração de energia e na produção de aço. Além disso, entre os recursos energéticos não renováveis, o carvão ocupa a primeira colocação em abundância e perspectiva de vida útil, sendo a longo prazo a mais importante reserva energética mundial. As maiores jazidas do Brasil se encontram nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, sendo que as reservas brasileiras ocupam o 10º lugar no ranking mundial e totalizam 32,3 bilhões de toneladas de carvão (AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA, 2008; BORBA, 2001; EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2009).

Os carvões fósseis das jazidas do sul do Brasil são de baixo poder calorífico (3200 kcal/kg) e têm alto teor de cinzas (52 – 59%) e de enxofre (0,32 – 9,8%). Devido a essas características, não são ideais para a combustão direta em termelétricas, porém é a técnica mais utilizada nas usinas brasileiras. O processo de gaseificação, contudo, permite um melhor aproveitamento do poder calorífico do carvão e aumenta a eficiência da conversão em energia elétrica (GUTERRES, 2017; AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA, 2008; KALKREUTH *et al.*, 2011; ROHDE; MACHADO, 2016; COMPANHIA DE GERAÇÃO TÉRMICA DE ENERGIA ELÉTRICA, 2017).

O processo de combustão do carvão gera produtos voláteis, além de uma grande quantidade de alcatrão e altas emissões de gás carbônico. Com intuito de reduzir a quantidade desses resíduos, o processo de gaseificação surge como opção por ser um método mais limpo e versátil, reduzindo os impactos ambientais. O termo gaseificação tem por definição a reação de um combustível sólido com o vapor d'água ou dióxido de carbono, submetido à alta temperatura e obtendo-se um

produto gasoso denominado gás de síntese ou *syngas*, que se destina à geração de energia ou serve como matéria-prima para outros processos (RIBEIRO, 2016; PELLEGRINO, 2006; NUNES, 2012).

Além do *syngas*, o processo de gaseificação tem mais dois coprodutos, o alcatrão de carvão e as cinzas. A cinza com dimensão inferior a 150 μm , denominadas cinzas leves são transportadas pelo fluxo dos gases do processo durante a gaseificação e separada por ciclones. As cinzas pesadas são compostas por partículas com granulometria maior que 150 μm que caem para o fundo do reator e tem teores de carbono não queimado de 5 a 10% (RIBEIRO, 2016; ROHDE; MACHADO, 2016; SILVA, 2011).

As cinzas são compostas basicamente por silício e alumínio o que possibilita sua utilização na produção de zeólitas após um tratamento hidrotérmico em meio alcalino. As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, constituída por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados entre si por átomos de oxigênio. Possui poros em cujo interior há cátions trocáveis para neutralizar a carga aniônica causada pelo alumínio da estrutura, além de grandes quantidades de água que são móveis dentro das cavidades. Esses poros, de dimensões moleculares, permitem a adição e remoção de moléculas hospedeiras reversivelmente, tornando as zeólitas excelentes adsorventes (BARRER, 1981; LUNA, 2001).

O caráter microporoso com dimensões de poros uniformes, as propriedades de troca de cátions e sua alta estabilidade térmica tornaram as zeólitas interessantes para indústria petroquímica (KAWI, 1991). A desidratação catalítica de álcoois é um dos processos alcoolquímicos que vem sendo muito estudado. O Etanol anidro é uma substância de destaque formada com a desidratação de álcoois. As zeólitas, como catalisadores heterogêneos, além de serem facilmente manuseadas e ambientalmente amigáveis, podem ser recuperadas com tratamentos simples para então serem reutilizadas (BRAGA, 2016; FIGUEIREDO, 1987; MÜLLER, 2013).

Em vista disto, o presente trabalho visou à produção de zeólitas, a partir da cinza leve do carvão mineral, a fim de utilizá-las como peneiras moleculares para a desidratação do etanol. Para alcançar este objetivo foram realizadas as seguintes etapas:

a) caracterização da cinza leve (massa específica real e aparente, e difratometria de Raios X);

- b) produção das zeólitas utilizando as cinzas leves obtidas do processo de gaseificação do carvão de Candiota – RS;
- c) caracterização das zeólitas obtidas (massa específica real e aparente edifratometria de Raios X);
- d) realização de estudos da desidratação de solução contendo etanol e água em adsorção em batelada das zeólitas obtidas no presente trabalho;
- e) comparação dos resultados obtidos com dados da literatura; e
- f) escrita de um artigo científico.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Carvão mineral

O carvão mineral é um combustível fóssil sólido formado a partir da matéria orgânica de vegetais depositados em bacias sedimentares (BORBA, 2001). É considerada uma rocha combustível proveniente da compactação ou endurecimento de plantas remanescentes, similar aos depósitos de turfa. Os diversos tipos de plantas, com diferentes graus de carbonificação e escala de pureza, caracterizam as variedades dos carvões existentes (AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA, 2015).

Os precursores do carvão mineral foram plantas e árvores que cresceram e constituíram grandes florestas favorecidas pelo clima quente e úmido e pela atmosfera rica em dióxido de carbono do período carbonífero da era paleozoica, que ocorreu entre 345 e 280 milhões de anos atrás. Tais plantas afundaram em regiões pantanosas, ficando submersas em águas rasas, onde sofreram uma decomposição parcial, por meio de bactérias anaeróbicas. Tal decomposição causou a perda de oxigênio e hidrogênio, resultando em um material rico em carbono. O produto desta primeira etapa é chamado de turfa (SPEIGHT, 2008; BORSATO *et al.*, 2009; GUTERRES, 2017). Desta maneira, a matéria orgânica passa ou pelos distintos estágios de carbonificação ou '*rank*'. A série evolutiva da matéria orgânica pode ser dividida em quatro partes, a turfa, o linhito, a hulha e o antracito (GOMES, 2004).

A turfa, de baixo conteúdo carbonífero, constitui um dos primeiros estágios do carvão, com teor de carbono na ordem de 45%; o linhito apresenta um índice que varia de 60% a 75%; o carvão betuminoso (hulha), presente em Candiota e mais utilizado como combustível, contém cerca de 75% a 85% de carbono, e o mais puro dos carvões; o antracito, apresenta um conteúdo carbonífero superior a 90% (AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA, 2005).

O carvão mineral está presente em várias regiões do território brasileiro, desde o linhito até o antracito (GARCIA, 2002). Na Figura 1, é apresentada a localização das reservas de carvão no estado do Rio Grande do Sul.

Figura 1 – Localização de jazidas de carvão no Rio Grande do Sul



Fonte: Bagatini (2007)

As jazidas de carvão do estado do Rio Grande do Sul possuem reservas de mais de 28 bilhões de toneladas de carvão "*in situ*" correspondendo a aproximadamente 87% das reservas brasileiras de carvão mineral. A jazida de Candiota é a mais importante do país, com espessura média variando desde 4,5 até 6 m. Além disso, o poder calorífico e a ocorrência de impurezas são variáveis, caracterizando como de baixa ou alta qualidade devido ao teor de carbono contido no minério (BAGATINI, 2007; AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA, 2010).

Os carvões sul-brasileiros, em geral, se caracterizam por apresentarem um elevado teor de cinzas (entre 40 - 60%), condicionado pelo ambiente de deposição da matéria orgânica. Além disso, a matéria mineral está intimamente ligada à matéria carbonosa, o que dificulta o beneficiamento desses carvões (BAGATINI, 2007).

As cinzas são formadas pela combustão direta do carvão fóssil, que é uma matéria-prima sólida, constituída por duas frações intimamente misturadas, uma orgânica (matéria volátil e carbono fixo) e uma fração mineral (argilas, quartzo, piratas, carbonatos etc.). A combustão do carvão pulverizado, geralmente para a produção de energia elétrica, se dá em altas temperaturas, entre 1200 e 1600 °C,

num ambiente gasoso oxidante. Pela ação do calor, a fração orgânica gera voláteis e coque, enquanto a fração mineral se transforma em cinza com uma mineralogia modificada, tendo em vista, a perda de água das argilas, decomposição dos carbonatos e oxidação dos sulfetos (SILVA, 2011; SILVA, 1999; ROHDE *et al.*, 2006).

Devido ao alto teor de cinzas (em torno de 52%), o carvão de Candiota não é ideal para a queima direta em termelétricas, porém é indicado para o processo de gaseificação, uma vez que a gaseificação gera o *syngas*, aumentando a eficiência de conversão em energia elétrica e permitindo um melhor aproveitamento do poder calorífico do carvão. Além disso, a quantidade de umidade presente é apropriada para a reação de gaseificação, já que a água é um dos reagentes deste processo (GUTERRES, 2017; AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA, 2008).

2.2 Gaseificação

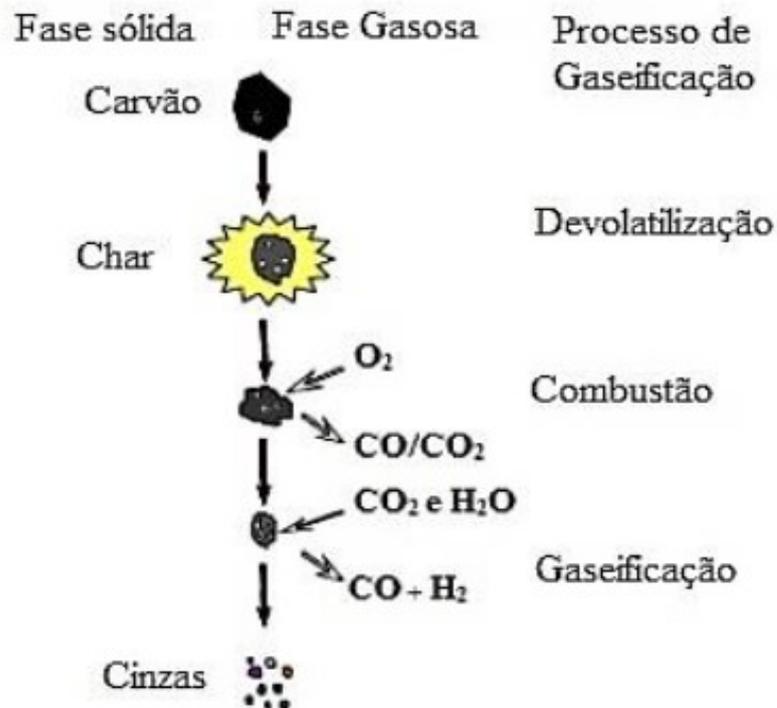
A gaseificação do carvão é um processo que ocorre quando o carvão reage com um agente oxidante para produzir um produto combustível. Os principais reagentes são o oxigênio, vapor d'água, dióxido de carbono, enquanto os produtos desejados são normalmente monóxido de carbono, hidrogênio e metano. O principal objetivo da gaseificação do carvão é produzir *syngas*, ou gás de síntese. Esse destina-se a geração de energia elétrica ou serve como matéria-prima para a indústria química. A composição química dos produtos formados está diretamente relacionada com parâmetros como composição e *rank* do carvão, granulometria da partícula, agente gaseificante, temperatura, pressão, taxa de aquecimento, tempo de residência e às características da planta (NUNES, 2012; SMOOT; SMITH, 1985).

Além disso, este método é uma alternativa para estudar a redução dos impactos ambientais e aumentar o rendimento de carvão, que se distingue de outras rotas, pelo desenvolvimento e uso de tecnologias que visam diminuir os níveis de emissão sem comprometer sua eficiência térmica. Com a gaseificação, alguns subprodutos são também formados, como o alcatrão e as cinzas (RIBEIRO, 2016; PELLEGRINO, 2006; SINGH *et al.*, 2011).

O primeiro estágio da conversão de carvão mineral em combustível gasoso é a devolatilização, na qual há a quebra das ligações químicas mais fracas, liberando

gases voláteis, levando à produção de *char*, que será gaseificado quando aquecido à temperatura aproximada de 700 °C sofrendo reações heterogêneas com espécies gasosas (DOMENICO, 2013). Um esquema deste processo pode ser observado na Figura 2.

Figura 2 – Processo de gaseificação do carvão mineral



Fonte: Adaptada de Domenico (2013)

Este processo envolve reações de conversão de energia exotérmica e endotérmica. Nas reações exotérmicas a energia é liberada na forma de calor consumido no processo ou na formação dos gases de combustão, enquanto nas reações endotérmicas a energia é absorvida para liberar os elementos voláteis (ORTIZ, 2011). As principais reações heterogêneas (sólido-gás) e homogêneas (gás-gás) estão expostas no Tabela1.

Tabela 1 – Principais reações do processo de gaseificação do carvão

Reação	ΔH (kJ/kmol)	Número
$C_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow CO$	-110,6	1
$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_2$	-393,8	2
$C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightarrow 2CO$	+173,0	3
$C_{(s)} + H_2O_{(g)} \rightarrow CO + H_2$	+135,0	4
$C_{(s)} + 2H_{2(g)} \rightarrow CH_4$	-74,9	5
$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightarrow CO_2 + H_2$	-38,0	6
$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	+ 250,340	7

Fonte: Adaptada de Pellegrino (2006)

As reações citadas na Tabela 1 são afetadas por diversos fatores como temperatura, pressão, umidade do combustível, teor de oxigênio no agente gaseificador e tipo de combustível. A taxa, em que ocorrem as reações, são controladas pela cinética da reação e pelo tempo de exposição dos reagentes entre si. Analisando os valores de entalpia (ΔH) do Tabela1, observa-se que as reações 1 e 2 são fortemente exotérmicas e rápidas e podem ser consideradas irreversíveis nas temperaturas normais de gaseificação (750 °C -1000 °C). Concomitantemente à estas, a reação 6 que também é exotérmica, fornecem calor necessário para que ocorram as reações endotérmicas 3 e 4 que acontecem na maior parte do gaseificador juntamente com a reação 7, a qual é denominada metanação. O equilíbrio das reações 3 e 4 é controlado pela reação 6, que é a reação de *shift* da água (BARUFFI, 2016; GUTERRES, 2017; PELLEGRINO, 2006; PERRY; GREEN, 1999).

Segundo o The Gasification Technologies Council (2010), a seleção do tipo de gaseificador depende das características do combustível a ser gaseificado e do uso final do gás energético produzido.

Além do *syngas*, a gaseificação tem dois subprodutos, as cinzas e o alcatrão de carvão. O alcatrão é formado pelos gases condensáveis produzidos no processo. Segundo Ribeiro (2016), o alcatrão da gaseificação é totalmente miscível em água, sendo composto majoritariamente por fenol.

As cinzas são definidas quanto a sua granulometria como sendo cinza leve, cinza pesada e escória. As escórias são produtos originados na queima ou gaseificação do carvão granulado em grelhas móveis e com alto teor de carbono. As

cinzas pesadas, que possuem granulometria maior que 150 μm , caem para o fundo das fornalhas e gaseificadores e contém geralmente teores de carbono não queimado de 5 a 10%. As cinzas leves são constituídas de partículas extremamente finas (menor que 150 μm) e que são arrastadas pelos gases de combustão de fornalhas ou gases gerados em gaseificadores industriais (SILVA, 2011; ROHDE; MACHADO, 2016).

As cinzas são constituídas basicamente por compostos de silício e alumínio, baixos teores em ferro e em menores quantidades de magnésio, cálcio, titânio, fósforo, enxofre, sódio e potássio. O silício e o alumínio são oriundos dos argilominerais (caulinita, montmorilonita, illita), dos óxidos (quartzo) e dos silicatos (cloritas). O ferro é derivado principalmente dos sulfatos como a pirita e o cálcio e o magnésio dos seus correspondentes carbonatos e sulfatos (GUTERRES, 2017; SILVA *et al.*, 1999; IZIDORO, 2013).

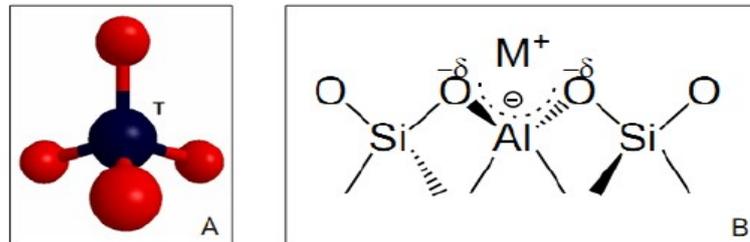
As cinzas leves são constituídas por uma fração ativa (fase vítrea), que pode ser de natureza silicosa ou silico-aluminosa. A semelhança na composição química das cinzas de carvão com o material vulcânico precursor das zeólitas naturais foi a principal razão do desenvolvimento de experimentos envolvendo a síntese de zeólitas a partir desta matéria-prima (DIAS, 2004; ROCHA *et al.*, 2012; QUEROL *et al.*, 2001).

2.3 Zeólitas

As zeólitas foram descobertas em 1756 por um mineralogista sueco, Freiherr Axel Frederick Cronstedt, que denominou o grupo de minerais a partir das palavras gregas “*zeo*” (ferver) e “*lithos*” (pedra), ou seja, “pedras que ferverem”, devido à sua característica peculiar de liberar bolhas ao serem imersas em água. Em 1932, McBrien descreveu que o termo “peneira molecular” se aplicava a sólidos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permitiam sua entrada nos canais (COOMBS *et al.*, 1997; FLANIGEN, 2001; SOARES, 2010).

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos microporosos, compostos de tetraedros TO_4 ($T = \text{Si}, \text{Al}$) com átomos de oxigênio conectando os tetraedros vizinhos, conforme Figura 3 (IZIDORO, 2013).

Figura 3 – a) Esquema da unidade básica da zeólita; b) Esquema ilustrativo mostrando as unidades básicas na estrutura de zeólitas e o cátion (M) compensando a carga negativa gerada ao redor do átomo de Al



Fonte: Martins; Cardoso (2006)

Os tetraedros primários são formados por um átomo denominado *T* cercado de quatro átomos de oxigênio localizados nos vértices. Arranjos tridimensionais variados resultam nas superestruturas contendo canais de dimensões moleculares (BALKUS *et al.*, 1997; GARCIA, 2008). A armação estrutural inclui cavidades ocupadas por cátions de tamanhos relativamente grandes (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg⁺) e moléculas de água, ambos tendo considerável liberdade de movimento, permitindo troca iônica e desidratação reversíveis (BRECK, 1974; GHOBARKAR *et al.*, 1999). A remoção das moléculas de água e a substituição de cátions não alteram a estrutura básica das zeólitas (LUZ, 1994).

De acordo com Shiver e Atkins (2006), as zeólitas podem trocar seus íons por aqueles presentes em uma solução, os quais, juntamente com as moléculas de água, outros adsorbatos e sais, estão localizados nos canais e cavidades da estrutura. Os arranjos tetraédricos e a presença de diferentes cátions de compensação resultam em canais e cavidades, fazendo com que as zeólitas apresentem superfície interna muito grande quando comparada a sua superfície externa e se diferenciem de outros sólidos porosos por impedir o acesso ao seu interior de moléculas maiores que as dimensões dos seus poros, propriedade que origina o termo peneira molecular. (MARTINS; CARDOSO, 2006; NAGY, 2008; VANSANT, 1945; BIASSE, 2009).

A fórmula estrutural por célula unitária das zeólitas é descrita pela Equação 1 (BRAGA; MORGON, 2007):

$$M_{xv} [(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O \quad (1)$$

sendo $M_{x/w}$ cátion metálico (geralmente um metal alcalino ou metal alcalino terroso) e w é o número de moléculas de água.

É usual referir-se às zeólitas em função do seu teor de Si e Al na rede, em bases atômicas. Esta classificação é dada em três níveis, sendo eles zeólitas de baixo teor de Si (Si/Al = 1,0 – 1,5); zeólitas com teores intermediários de Si (Si/Al = 2,0 – 5,0), e zeólitas com altos teores de Si (Si/Al = 10 – 100) (AUERBACH *et al.*, 2003). Os tipos de zeólitas classificadas quanto ao teor de sílica na rede estão expostas na Tabela 2.

Tabela 2 – Classificação quanto ao teor de sílica na rede

Teor de sílica	Si/Al	Tipo de zeólita
Baixo	1 a 1,5	A e X natural e sintética
Intermediário	2 a 5	Y sintética, Modernita natural
Alto	~10	ZSM – 5 sintética

Fonte: Carvalho (2011)

A razão de Si e Al na estrutura da zeólita é uma propriedade extremamente importante, pois afeta a densidade de carga negativa na rede cristalina. Estruturas constituídas somente por Si e O são de carga neutra. A presença de Al acarreta no surgimento de uma carga negativa, a qual é contrabalanceada com um cátion e afeta a densidade e força dos ácidos de *Bronsted*, assim como a estabilidade térmica, a hidrofiliabilidade/hidrofobicidade das superfícies interna e externa, e as dimensões da cela unitária. Portanto, essa relação entre os átomos de Si e Al fornece a zeólita a propriedade de troca catiônica (WEITKAMP, 2000).

A composição química da estrutura da célula unitária, bem como a conectividade dos tetraedros, independentemente da natureza das espécies que a compõem, influenciam diferentes características e propriedades das zeólitas. A estrutura que descreve a conectividade dos átomos do tetraedro determina o tamanho e a forma da abertura dos poros, as dimensões dos sistemas de canais, bem como o volume e arranjo das células unitárias. Já a composição química da célula unitária e a natureza das espécies dentro dos canais desempenham um papel importante na determinação de propriedades específicas de um tipo particular de zeólita (GUTERRES, 2017; MCCUSKER; BAERLOCHER, 2007).

Na classificação das zeólitas é considerado o número de átomos de oxigênio que formam os anéis ou poros pelos quais penetram nos espaços intracristalinos. As

zeólitas apresentam diâmetro de poros bem definidos, a partir de 9 Å, e uma complexa rede de canais pela combinação tridimensional de tetraedros TO_4 , unidos entre si por átomos de oxigênio comuns, que lhe confere diferentes tipos de seletividade de forma, de reagente, de produto e de estado de transição (DUTTA, 2005; GIANETTO, 2000). A Tabela 3 classifica os tipos de zeólitas com o diâmetro do poro.

Tabela 3 – Tamanho de poros das zeólitas

Tamanho do poro	Átomos de oxigênio	Diâmetro do poro	Tipo de zeólita
Extra grande	18	$\theta > 9\text{Å}$	MCM-9, VPI-5
Grande	12	$6\text{Å} < \theta < 9\text{Å}$	β, Ω, X
Médio	10	$5\text{Å} < \theta < 6\text{Å}$	ZSM – 5, ZSM-11
Pequeno	8	$3\text{Å} < \theta < 5\text{Å}$	Erionita, A, Sodalita

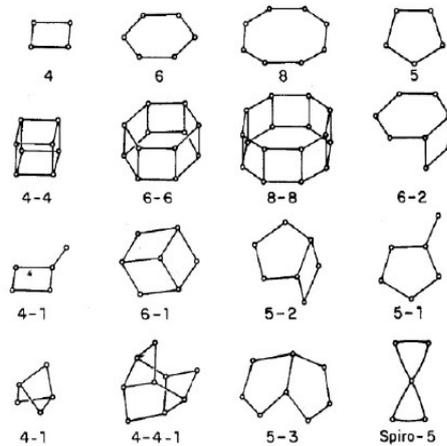
Fonte: Araújo (2006)

Zeólitas estruturalmente diferentes podem ser obtidas, ajustando-se variáveis que influenciam o processo de síntese, como temperatura, pressão, concentração, tempo, pH, fontes de alumínio, silício e contraíons catiônicos (BRAGA; MORGON, 2007).

A classificação das zeólitas é dada em sete grupos, onde cada um se caracteriza por apresentar estruturas secundárias com arranjos específicos de tetraedros em TO_4 ($T = \text{Si}, \text{Al}$), formando unidades primárias ou básicas, as quais se conectam a subunidades de tetraedros chamadas de UCS (Unidades de Construção Secundárias). As unidades de construção secundária (SBU) contêm até 16 átomos T, tendo-se a formação de anéis simples ou duplos de quatro, seis ou oito tetraedros (S4R, D4R, S6R, D6R, S8R, D8R), de acordo com a Figura 4 (ARAÚJO, 2010; CARVALHO, 2012; MÉIER; OLSON, 1992).

Segundo Melo (2009), as SBU's são a mais simples e útil classificação, a qual descreve todas as estruturas conhecidas de zeólitas. Esta representação leva em consideração somente o esqueleto do aluminossilicato e exclui cátions adsorvidos e a água.

Figura 4 – Unidade secundária de construção da estrutura das zeólitas



Fonte: Méier; Olson (1992)

Conforme Breck (1974), os sete grupos de classificação são baseados na topologia da estrutura conforme a Tabela 4.

Tabela 4 – Grupos estruturais das zeólitas

Grupo	Unidade de construção secundária - SBU	Tipo de zeólita
1	Anel simples de 4 tetraedros (S4R)	Analcima, phillipsita
2	Anel simples de 6 tetraedros (S6R)	Sodalita, offretita
3	Anel duplo de 4 tetraedros (D4R)	Zeólita A e P
4	Anel duplo de 6 tetraedros (D6R)	Faujasita (X), chabazita
5	Complexa 4 – 1 T ₅ O ₁₀	Natrolita, thomsonita
6	Complexa 5 – 1 T ₈ O ₁₆	Mordenita, epistilbita
7	Complexa 4 – 4 – 1 T ₁₀ O ₂₀	Heulandita, stilbita

Fonte: Adaptada de Luz (1995)

As zeólitas possuem uma série de propriedades importantes como o alto grau de hidratação, a baixa densidade e grande volume de vazios quando desidratada, estabilidade da estrutura cristalina e propriedades de troca catiônica. Além disso, possuem alta condutividade elétrica, propriedades catalíticas e são metaestáveis, ou seja, são estáveis sempre que se mantenham a temperatura e o pH adequados. Dentre as propriedades listadas, destaca-se a seletividade geométrica ou de forma (BARSÍ, 2005; GIANETTO, 2000).

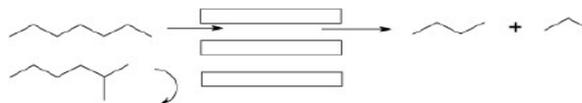
A seletividade geométrica ou de forma das zeólitas é determinada pelas dimensões dos poros e das moléculas que desejam penetrar no espaço intracristalino. Esse tamanho pode ser alterado pela troca iônica ou pela deposição de espécies inorgânicas (de alumínio, boro, fósforo, silício etc.) na entrada ou no seu interior (ARAÚJO, 2010).

De acordo com Gianetto (2000), existem três tipos de seletividade geométrica, conforme descrito nos itens a seguir e ilustrados na Figura 5:

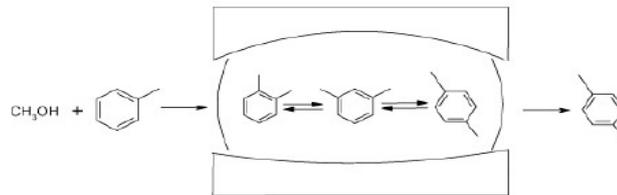
- seletividade de reagentes – está ligada a dificuldade ou impossibilidade de certas moléculas de reativos alcançarem os sítios ativos das zeólitas;
- seletividade em relação a produtos – está relacionada com a dificuldade que certas moléculas de produtos apresentam em sua difusão no exterior dos poros da zeólita;
- seletividade em relação aos estados de transição – refere-se a dificuldade de formação de certos estados de transição devido ao espaço limitado existente nas proximidades dos centros ativos.

Figura 5 – Representação gráfica dos sistemas de seletividade de formas das zeólitas

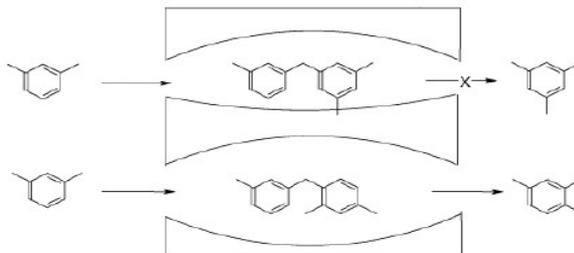
Seletividade de reagente:



Seletividade de produto:



Seletividade do estado de transição:



Fonte: Dutta (2005)

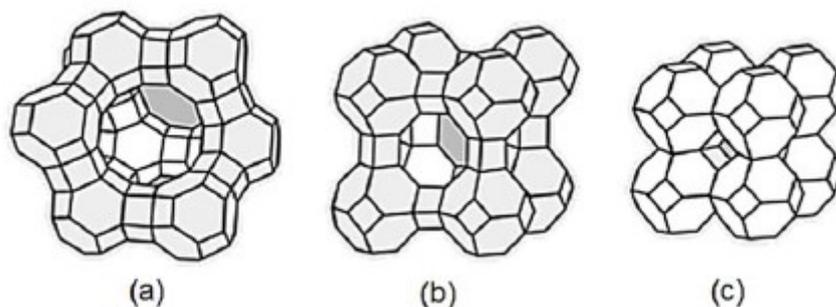
A natureza das cavidades e canais nas zeólitas desidratadas é importante na determinação das suas propriedades físicas e químicas. Os sistemas de canais são classificados em três tipos: sistema unidimensional, no qual os canais não se interceptam; sistema bidimensional, no qual os canais podem, ou não, ser ligados entre si através de canais paralelos, e sistema tridimensional que é constituído por canais que se interceptam em três dimensões (BRECK, 1984).

Por serem materiais com poros e canais altamente ordenados, a perspectiva de aplicação dessas peneiras moleculares no peneiramento seletivo de moléculas com diâmetro na faixa de 2-50 nm tem aumentado continuamente (LUNA, 2001; BECK, 1991).

As zeólitas X e A são usadas como trocadores iônicos para diminuir a dureza de águas domésticas e industriais. Esta capacidade de troca é usada para a atuação no suporte de fertilizantes, medicamentos e rejeitos radioativos. Além disso, são consideradas as zeólitas de maior utilização industrial. Ambas possuem poros e cavidades considerados grandes comparados a outros tipos de zeólitas, conferindo diversos tipos de aplicações. (GIANNETTO, 1990).

A zeólita X apresenta relação de teor de Si/Al baixo, com acesso à cavidade interna através de poros de 8 Å e diâmetro interno de 12 Å. Os canais grandes da zeólita X permite o acesso de uma grande quantidade de moléculas orgânicas (GIANNETTO, 1990; IZIDORO, 2013). Na Figura 6, observa-se a estrutura cristalina das zeólitas X, A e Sodalita.

Figura 6 – Estrutura das zeólitas; (a) estrutura da zeólita X sintética; (b) estrutura da zeólita A sintética; (c) estrutura da sodalita



Fonte: Lacerda (2016)

Quanto à zeólita A, também com relação de teor de Si/Al baixo, o acesso à cavidade interna através de poros de 3 ou 4Å (LACERDA, 2015).

2.4 Síntese de zeólitas

A síntese de zeólitas que ocorre pelo processo hidrotérmico utiliza como reagentes uma fonte de silício, uma fonte de alumínio e um agente mineralizante, como o OH^- na forma de hidróxido de sódio (NaOH). A presença de espécies solúveis na fase amorfa e reações de polimerização e despolimerização ocasionam a síntese da zeólita suscetível a efeitos físicos como agitação. O conteúdo de fases não reativas presentes nas cinzas é o principal fator que limita a obtenção de zeólitas de alta pureza e alta capacidade de troca iônica utilizando-se o método hidrotérmico convencional (LACERDA, 2016).

O processo de síntese de zeólita a partir de cinzas do carvão já parte com a presença da fonte do silício e alumínio, material rico destes componentes. Segundo Izidoro (2013), o método que proporciona uma maior conversão das cinzas em zeólitas é o método de duas etapas. O método consiste na fusão prévia da mistura cinzas-álcali, seguida do tratamento hidrotérmico. A primeira etapa consiste na fusão de uma mistura de cinzas e NaOH seguida do tratamento hidrotérmico convencional e tem o objetivo de converter as fases cristalinas de sílica e alumina das cinzas de carvão em silicatos e aluminatos de sódio solúveis. Na segunda etapa, o produto da fusão é dissolvido em água e segue para o tratamento hidrotérmico. (SHIGEMOTO *et al.*, 1993; IZIDORO *et al.*, 2013).

O mecanismo de reação hidrotérmica envolve três etapas. A primeira é a dissolução, que inicia com o aumento da temperatura (entre 25 e 120°C), na qual os silicatos e aluminatos de sódio da mistura fundida são dissolvidos. A velocidade é altamente dependente da concentração de OH^- , aumentando a concentração de silicos reativos, aluminatos e aluminossilicatos, favorecendo a rápida solubilidade dos (alumino) silicatos amorfos.

A segunda etapa é a condensação ou gelatinização, na qual há a reação dos íons silicato e aluminato formando o gel aluminossilicato (fases amorfas primária e secundária).

Finalmente, a terceira etapa é a cristalização, fase em que o gel se transforma nos cristais de zeólita. A cristalização inicia antes de a temperatura atingir 120°C. A

taxa de cristalização é controlada pela quantidade de íons Na^+ presente na solução, uma vez quando etapa de cristalização é iniciada, a conversão do gel de síntese para cristais é muito rápida. A etapa da nucleação torna-se, por sua vez, a etapa limitante do processo de formação de zeólitas (JANSEN, 1991; LACERDA, 2015; MURAYAMA *et al.*, 2002; GUTERRES, 2017).

2.5 Adsorção

Adsorção é definida como um processo de separação no qual ocorre a retenção superficial de um composto, e dessorção denota o processo contrário. O material adsorvido é chamado adsorbato e o material onde se faz a retenção superficial é chamado adsorvente (ZAMBÓN, 2003).

Por causa das diferentes forças de ligação que ocorrem entre as moléculas do adsorbato e do adsorvente que estão envolvidas no fenômeno de adsorção, este comumente diferencia-se em adsorção física (fisissorção) ou química (quimissorção). A adsorção pode ocorrer em uma única camada de moléculas ou em diversas camadas (CIOLA, 1981).

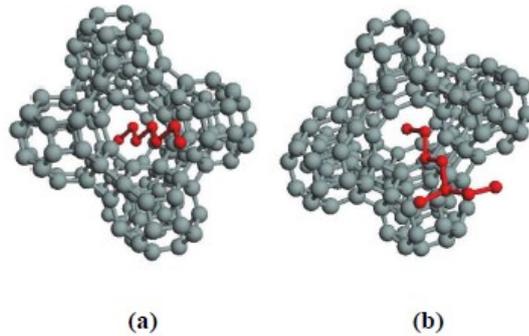
Na adsorção física ou fisissorção, ocorrem interações fracas, do tipo *van der Waals*, caracterizando-se um processo reversível. Ocorre também, um decréscimo na energia livre e entropia em conjunto com a liberação de energia (processo exotérmico). Observa-se nesse tipo de adsorção a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente (formação de multicamadas) e as energias liberadas são relativamente baixas, atingindo rapidamente o equilíbrio (ZAMBÓN, 2003).

A adsorção química (quimissorção) ocorre a ligação química onde envolve uma troca de elétrons entre sítios específicos da superfície e moléculas do soluto. É caracterizada pelas energias de interação entre a superfície e o adsorbato, energias comparáveis às forças de ligações químicas (dezenas de kcal/mol); desse modo, a quimissorção é mais forte e mais estável a altas temperaturas do que a adsorção física. Geralmente apenas uma única camada molecular pode ser adsorvida (CARVALHO, 2010).

No processo de desidratação de etanol por peneira molecular utiliza-se zeólitas como elemento desidratante. A zeólita, em determinadas condições de pressão e de temperatura, tem a capacidade de adsorver a água contida na mistura

água-etanol. Esta capacidade é maior ou menor de acordo com a variação dos parâmetros citados (BRAGA, 2016; GIANETTO, 2000).

Figura 7 – (a) molécula linear entrando nos canais da Zeólita; (b) uma molécula ramificada que é incapaz de entrar na estrutura



Fonte: Braga (2006)

A molécula de etanol possui uma dimensão de 4,4 Å enquanto a molécula de água tem dimensão de aproximadamente 2,8 Å. Para que haja a seletividade do reagente, a dimensão do poro da zeólita escolhida deve ser da mesma grandeza do tamanho da molécula de água. A mistura alcoólica, passando pela peneira molecular, deixa a água adsorvida nessa peneira e o etanol, por ser maior, passa sem interação (SOUZA, 2002).

3 ARTIGO

UTILIZAÇÃO DE ZEÓLITAS PROVENIENTES DAS CINZAS LEVES DO CARVÃO MINERAL DE CANDIOTA-RS COMO PENEIRAS MOLECULARES PARA A DESIDRATAÇÃO DO ETANOL

RESUMO: Usinas termoelétricas a carvão mineral geram aproximadamente 3 milhões de toneladas de cinzas por ano. As cinzas leves podem ser utilizadas para a produção de zeólitas, em função da sua composição em silício e alumínio. A estrutura microporosa das zeólitas permite que ela seja utilizada como peneira molecular para a desidratação do etanol, com vistas à produção de etanol anidro. Desta forma, no presente trabalho foram sintetizadas zeólitas, utilizando-se cinzas volantes do carvão mineral da região de Candiota-RS, na presença de NaOH como agente alcalinizante juntamente com o tratamento hidrotérmico. O produto formado foi caracterizado por DRX, em que comprovou-se a obtenção da Zeólita X, que possui poros de 8 Å. A zeólita obtida apresentou uma massa específica real de $2,372 \pm 0,001 \text{g/cm}^3$ e massa específica aparente de $0,427 \pm 0,010 \text{g/cm}^3$. Através do método da picnometria foi feita a medição da massa específica das soluções, onde estas variavam de 0% a 100% em concentração de água. Cada concentração diferente foi posta juntamente com as zeólitas, em duplicata, à agitação de 30 minutos e finalizada a etapa da adsorção, uma nova medição de massa específica do adsorbato foi feita através de picnometria. Com o ajuste de dados de massa específica na curva de calibração das soluções iniciais, notou-se que a zeólita X permitiu a permeação do etanol por entre suas cavidades devido ao tamanho de poro ser maior que a molécula do etanol, além de ter tido perda do etanol por evaporação ao meio ambiente devido suas propriedades físicas.

Palavras-chave: Zeólita. Cinzas leves. Carvão mineral. Gaseificação.

UTILIZATION OF ZEOLITES FROM CANDIOTA-RS FLY ASH AS MOLECULAR SIEVES FOR ETHANOL DEHYDRATION

ABSTRACT: Coal-fired power plants generate approximately 3 million tons of ash a year. These ashes can receive a noble application as, for example, dehydration of ethanol. This is possible through the use of ash as the source of silicon for the synthesis of zeolites. In this work, zeolites were synthesized using fly ash from the Candiota-RS, in the presence of NaOH as the alkalinizer jointly with the hydrothermal treatment. The products formed were characterized by XRD. According to the XRD, the Zeolite X was obtained which contains 8 Å pore size. The obtained zeolite presented actual specific mass value obtained was $2,372 \pm 0,001 \text{g/cm}^3$ and an apparent specific mass of $0.427 \pm 0.010 \text{g/cm}^3$. The adsorption capacity of the water in an ethanol-water mixture was measured using the pycnometry method for density measurement of the solutions, where they ranged from 0% to 100% in water concentration. Each different concentration was put together with the zeolites, in

duplicate, agitated for 30 minutes and after this, the measurement of adsorbate concentration was obtained by using the pycnometry method. With the adjustment of specific mass data in the calibration curve of the initial solutions, it was observed that the zeolitic material allowed the permeation of ethanol through its cavities due to the pore size being larger than the ethanol molecule, besides the loss of ethanol by evaporation into the environment due to its physical properties.

Keywords: Adsorption. Coal ashes. Hydrothermal treatment. Zeolites.

INTRODUÇÃO

O crescimento tecnológico tem ocorrido ao redor do mundo em uma velocidade insustentável. O consumo desenfreado de energia, o baixo tempo de validade dos produtos e principalmente o descarte muitas vezes inadequado de resíduos sólidos, líquidos e gasosos gerados pela atividade humana são os maiores problemas enfrentados pela sustentabilidade (CARVALHO, 2010).

O carvão mineral é um combustível fóssil sólido formado a partir da matéria orgânica de vegetais depositados em bacias sedimentares (BORBA, 2001). É considerada uma rocha combustível proveniente da compactação ou endurecimento de plantas remanescentes, similar aos depósitos de turfa. Os diversos tipos de plantas, com diferentes graus de carbonificação e escala de pureza, caracterizam as variedades dos carvões existentes (AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA, 2015).

O Rio Grande do Sul possui reservas de mais de 28 bilhões de toneladas de carvão "*in situ*", correspondendo a aproximadamente 87% das reservas brasileiras de carvão mineral. A jazida de Candiota é a mais importante do país, com espessura média variando desde 4,5 até 6 m, porém possui baixo poder calorífico (3200 kcal/kg) e tem alto teor de cinzas (52 – 59%) e de enxofre (0,32 – 9,8%). Portanto, não são ideais para a combustão direta em termelétricas, porém são indicados para uso no processo de gaseificação, o qual permite um melhor aproveitamento do poder calorífico do carvão e aumenta a eficiência da conversão em energia elétrica (AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA, 2008; COMPANHIA DE GERAÇÃO TÉRMICA DE ENERGIA ELÉTRICA, 2017; COMPANHIA RIOGRANDENSE DE MINERAÇÃO, 2016; KALKREUTH *et al.*, 2011).

O termo gaseificação tem por definição a reação de um combustível sólido com o vapor d'água ou dióxido de carbono, submetido a alta temperatura e obtendo-

se um produto gasoso denominado gás de síntese ou *syngas*, que tem como destino a geração de energia ou serve como matéria-prima para outros processos.

A gaseificação do carvão acontece a partir da reação com o carvão, oxigênio subestequiométrico e vapor d'água resultando em um gás combustível, chamado *syngas* ou gás de síntese, composto principalmente por CO, CO₂, H₂ e CH₄. Além do *syngas*, a gaseificação tem como coproduto as cinzas volantes de carvão. (GUTERRES, 2017; RIBEIRO, 2016)

As cinzas leves são constituídas de partículas extremamente finas (menor que 150µm) e que são arrastadas pelos gases de combustão de fornalhas ou gases gerados em gaseificadores industriais. São constituídas basicamente de sílica (SiO₂) e alumina (Al₂O₃), que respondem por cerca de 50% e 30% da sua massa, respectivamente, sendo uma fonte alternativa no tratamento hidrotérmico para síntese de zeólitas (FUNGARO; SILVA, 2002; SILVA, 2011; ROHDE; MACHADO, 2016).

A zeólita é um aluminossilicato cristalino com armação estrutural incluindo cavidades ocupadas por cátions grandes e moléculas de água, ambos tendo considerável liberdade de movimento, permitindo troca iônica e desidratação reversível. São compostas de tetraedros TO₄ (T = Si, Al) com átomos de oxigênio conectando os tetraedros vizinhos (DUTTA, 2005).

A remoção das moléculas de água e a substituição dos cátions não alteram a estrutura básica das zeólitas. As vantagens do uso da zeólita obtida a partir das cinzas de carvão sintetizada a partir de resíduo abundante a estrutura da zeólita confere seletividade por tamanho, forma e carga (FUNGARO; SILVA, 2002; IZIDORO, 2013).

Na utilização das cinzas para a síntese de zeólitas há uma considerável redução nos custos de produção das zeólitas, além de agregar valor às cinzas (FUNGARO; SILVA, 2002; IZIDORO, 2013). O tratamento hidrotérmico consiste em dissolver ou recristalizar materiais, que são relativamente insolúveis em condições normais, sob condições de alta pressão (≥ 1 atm) e alta temperatura ($\geq 100^\circ\text{C}$) (BYRAPPA; YOSHIMURA, 2011).

As principais aplicações das zeólitas são nas áreas de catálise e adsorção, sendo que para esta última pode-se destacar a utilização para o tratamento de correntes gasosas, águas e efluentes industriais, ou como na desidratação do álcool etílico, devido à propriedade da seletividade geométrica ou de forma das zeólitas,

determinada pelas dimensões dos poros e das moléculas que desejam penetrar no espaço intracristalino (ARAÚJO, 2010; IZIDORO, 2010; GUTERRES, 2017).

Pelo exposto, o presente trabalho teve como objetivo sintetizar uma zeólita a partir do tratamento hidrotérmico de cinzas leves obtidas do processo de gaseificação do carvão mineral de Candiota/RS, caracterizar tanto o produto obtido como a matéria-prima e usá-la como material adsorvente para a desidratação do álcool etílico.

MATERIAIS E MÉTODOS

As cinzas leves do processo de gaseificação do carvão foram obtidas na unidade piloto de gaseificação do Laboratório de Energia e Carboquímica (LEC) do campus Bagé, da Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA), e utilizadas sem nenhum tratamento prévio.

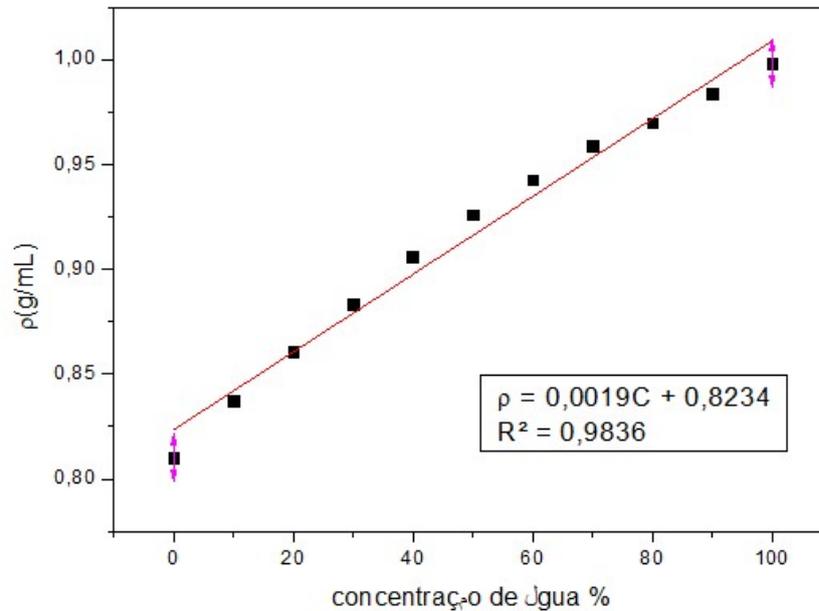
Conforme Guterres (2010) e Isidoro (2008), a síntese da zeólita, uma mistura de 75g de cinzas leves de carvão e 150 g NaOH sólido foi macerada, colocada em um cadinho de porcelana e aquecida em mufla a 650 °C por uma hora para que ocorresse a fusão alcalina. A suspensão foi agitada à temperatura ambiente por 12 h a 200 rpm e aquecida em estufa à 100 °C por 6 h. Então, sob temperatura ambiente, a suspensão foi lavada com 1 L de água deionizada e filtrada. A etapa seguinte foi a secagem a 105 °C por 16 h em estufa para obtenção da zeólita.

As cinzas leves e a zeólita sintetizada foram caracterizadas quanto à sua massa específica real e aparente, através de picnometria gasosa (picnômetro gasoso a gás hélio, marca Quantachrome Instruments, mod. Ultrapyc 1200e, EUA) e ensaio de proveta, respectivamente. Também foi realizada uma análise das fases cristalinas através de difratometria de raios X (DRX), utilizando um difratômetro de raios X da marca Rigaku, mod. Ultima IV, EUA, com geometria de Bragg-Bretano, e análises da morfologia das partículas através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Para a avaliação da capacidade de adsorção, foram realizados ensaios utilizando 8 amostras de 0,1 g de zeólita em contato com 25 mL de soluções de etanol e água com concentrações de 0, 10, 30, 50, 70, 80, 90 e 100% de água. Foi feita análise picnométrica para obtenção da massa específica de cada solução em função a variação da concentração de água nas soluções. A curva padrão foi obtida

através de ajuste linear conforme Figura 1, onde ρ é a massa específica e C é a concentração de água presente em cada solução.

Figura 1 – Curva padrão da densidade em função de diferentes concentrações da mistura etanol-água com ajuste linear



Fonte: Autora (2019)

A curva padrão foi realizada sob temperatura do ambiente à 20 °C sendo a água com densidade de 0,998 g/mL e o etanol de 0,79 g/mL sob tal condição (ÇENGEL; CIMBALA, 2007).

As amostras foram agitadas em mesa agitadora durante 30 min a 150 rpm. Com a etapa de adsorção concluída, as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm por 15 min e a concentração remanescente na solução foi obtida através da análise picnométrica.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela 1, podem ser observados os valores de massa específica real (ρ_r) e aparente (ρ_a) das cinzas leves e da zeólita obtidos, além de valores da literatura (CARVALHO; FUNGARO; IZIDORO, 2010; GUTERRES, 2017; IZIDORO, 2008, 2013; RIBEIRO, 2016; SABEDOT *et al.*, 2015; SILVA, 2011) para materiais semelhantes.

Tabela 1 – Massa específica real e aparente para cinzas leves e zeólitas

Material	Fonte	ρ_r (g/cm ³)	ρ_a (g/cm ³)	Referência
Cinzas leves	Combustão de carvão mineral	2,17 a 2,19	-	Sabedot et al. (2015)
		2,44± 0,002	-	Silva (2011)
	Gaseificação de carvão mineral	2,437±0,005	0,722±0,005	Guterres (2017)
		2,218±0,005	-	Ribeiro (2016)
Zeólitas	Cinzas leves	2,372±0,001	0,4279±0,01	Autor (2019)
		2,38±0,001	0,442±0,006	Guterres (2017)
		2,45	-	Izidoro (2013)
		2,54	-	Carvalho, Fungaro, Izidoro (2010)

Fonte: Adaptada de Guterres (2017)

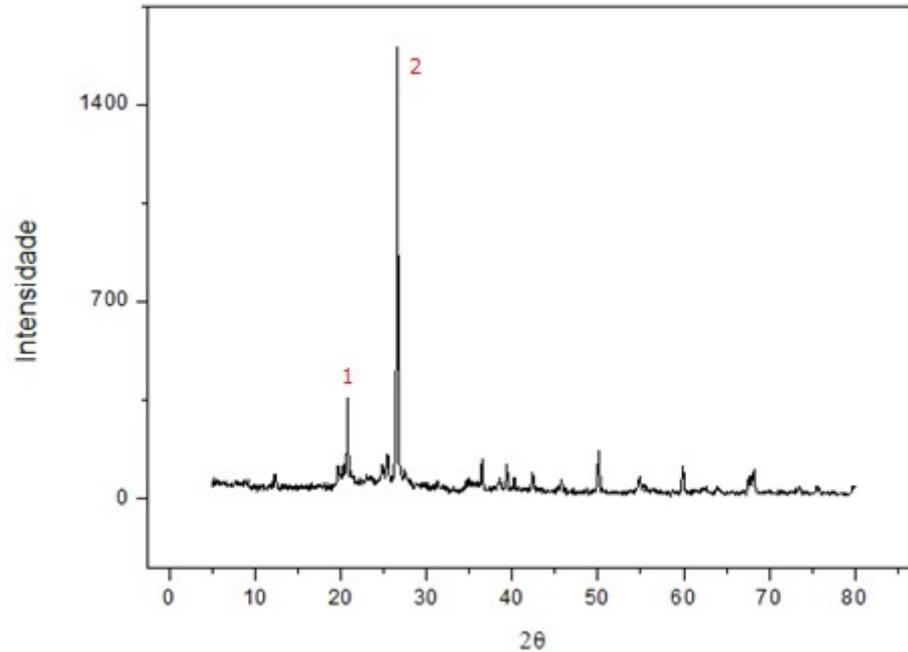
A cinza proveniente da gaseificação do carvão do presente estudo é de mesmo lote utilizado por Guterres (2017), sendo a massa específica real encontrada no presente estudo a mesma e apresentou uma diferença de 9% quando comparado com o valor obtido na literatura para cinzas leves do processo de gaseificação do carvão mineral de Candiota/RS (RIBEIRO, 2016), devido ao fato de que as amostras utilizadas são de lotes diferentes.

Quanto à massa específica real encontrada para cinzas leves de combustão direta do carvão os valores apresentaram diferenças médias de 0,4 (SILVA, 2011) e 10% (SABEDOT *et al.*, 2015). Tal diferença nos valores pode ser devido a processos distintos de obtenção das cinzas, os quais utilizam temperaturas diferentes, bem como carvões de jazidas e composição diferentes.

A zeólita sintetizada apresentou massa específica real dentro da faixa encontrada na literatura (CARVALHO; FUNGARO; IZIDORO, 2010; IZIDORO, 2008; IZIDORO, 2013) para diferentes tipos de zeólita, bem como dentro da faixa para partículas com fase vítrea de aluminossilicatos, mulita e quartzo (2 a 2,5 g/cm³) (HEMMINGS; BERRY, 1985). Destaca-se também que o valor da massa específica real da zeólita sintetizada foi muito próxima do valor das cinzas leves (2,37g/cm³), porém ainda menor, fato que está de acordo com o que descreve a literatura para zeólitas de cinzas leves (IZIDORO, 2013).

O difratograma das cinzas leves, obtido por DRX, está mostrado na Figura 2.

Figura 2 – Difratoograma das cinzas leves

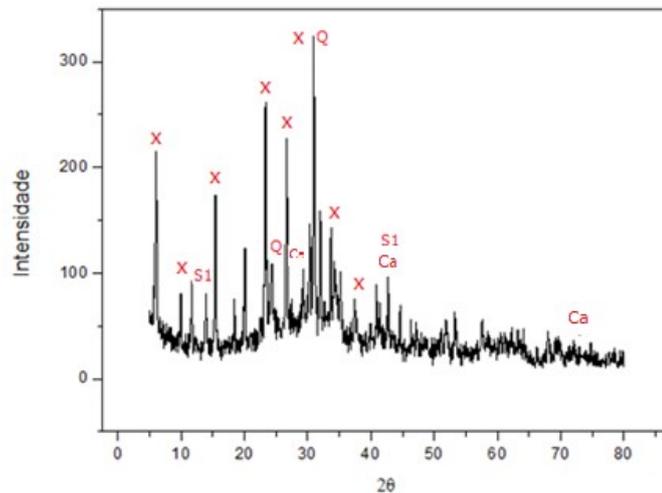


Fonte: Autora (2019)

Na Figura 2, observam-se as fases cristalinas presentes no difratograma. Nessa figura, o pico 1 representa a caulita e o pico 2 e o quartzo (SiO_2) (RIBEIRO, 2016). Através do difratograma obtido, constata-se uma larga sinuosidade entre 15 e 35°, que, segundo Paprocki (2009), está relacionada com fases de aluminossilicatos amorfas das cinzas.

O difratograma da zeólita sintetizada, obtido por DRX, pode ser observado na Figura 3, além das fases cristalinas identificadas na amostra apresentada na Tabela 2.

Figura 3 – Difratoograma da zeólita sintetizada. (Q = Quartzo, Ca = Caulinita, S1 = Hidroxissodalita e X = zeólita x)



Fonte: Autora (2019)

A Tabela 2 apresenta as fases cristalinas encontradas para a amostra de zeólita, bem como as fórmulas químicas de cada fase, respectivamente.

Tabela 2 – Fórmulas químicas das fases cristalinas identificadas na amostra de zeólitas sintetizadas por tratamento hidrotérmico

Fases cristalinas	Fórmula química
Quartzo (Q)	SiO ₂
Hidroxissodalita (S1)	1,08Na ₂ OAl ₂ O ₃ 1,68SiO ₂ 1.8H ₂ O
Zeólita X (X)	Na ₂ Al ₂ Si _{2,5} O ₉ 6,2H ₂ O

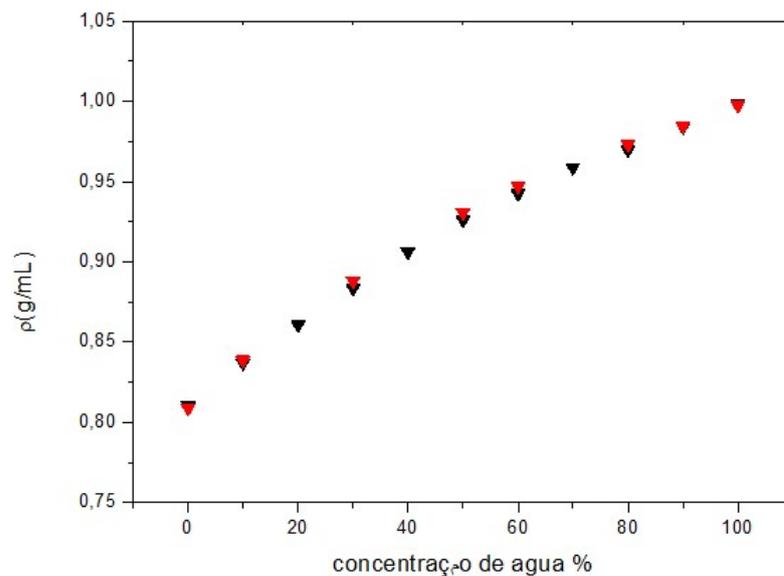
Fonte: Izidoro (2013)

O quartzo e a caulinita não podem ser dissolvidos no processo hidrotérmico e permanecem na zeólita. A baixa intensidade da caulinita mostra que grande parte da substância foi degradada devido ao tratamento térmico acima de 100 °C. Portanto, os compostos nas quais formam a zeólita mediante ao tratamento utilizado foram principalmente SiO₂ e Al₂O₃ amorfos. A zeólita hidroxissodalita foi formada, porém em pouca quantidade. Esse tipo de zeólita possui elevada estabilidade mediante variações de temperatura que ocorrem na síntese de zeólitas usando carvão como matéria prima (FERRET, 2004; IZIDORO, 2013; IZIDORO, 2008; LACERDA, 2015).

A amostra apresentou duas fases de zeólitas: a zeólita X e a hidroxissodalita. A zeólita X foi sintetizada a partir de cinzas com teor de alumínio.

As soluções de etanol e água em diferentes concentrações foram usadas para a adsorção da água nas zeólitas sintetizadas. Após o procedimento de adsorção em batelada, obteve-se a seguinte curva de massa específica em função da concentração de água, observado na Figura 4 mostrada a seguir:

Figura 4 – Curva da densidade em função de diferentes concentrações da mistura etanol-água após agitação de 30 min em mesa agitadora (Em vermelho, a curva após a adsorção)



Fonte: Autora (2019)

Observando a Figura 4, percebe-se que a curva da concentração do adsorvato, após os 30 minutos, acompanha a curva das soluções iniciais, prévias a adsorção.

Utilizando a curva de calibração, observada na Figura 1, foi feito ajuste dos dados para se obter a concentração de água final após adsorção conforme Tabela 3:

Tabela 3 – Concentração de água inicial das soluções em comparação com a concentração de água remanescente da adsorção após ajuste dos dados

(continua)

Concentração de água inicial das soluções (%)	Concentração de água remanescente da adsorção após ajuste (%)
---	---

Tabela 3 – Concentração de água inicial das soluções em comparação com a concentração de água remanescente da adsorção após ajuste dos dados (conclusão)

100	99,6
90	84,9
80	78,8
60	65,1
50	56,5
30	34,1
10	8,07
0	0

Fonte: Autora (2019)

Observando a Tabela 3, percebe-se que com concentrações iniciais das soluções de 90%, 80% e 10% houve uma ligeira redução de 1 a 5% de concentração de água após a adsorção. Quanto às concentrações de 60%, 50% e 30%, nota-se o aumento de concentração de água após a adsorção. A zeólita X apresenta acesso à cavidade interna através de poros de 8 Å e diâmetro interno de 12 Å. Os canais grandes da zeólita X permitem o acesso de uma grande quantidade de moléculas orgânicas. A molécula de etanol possui uma dimensão de 4,4 Å enquanto a molécula de água tem dimensão de aproximadamente 2,8 Å, ambos menores que a cavidade da Zeólita X. A zeólita X, permite a permeação de ambas as substâncias através de seus poros (GIANNETTO, 1990; IZIDORO, 2013; SOUZA, 2002).

CONCLUSÕES

Quanto à caracterização das cinzas leves, a massa específica real obtida foi de $2,44 \pm 0,005 \text{ g/cm}^3$, enquanto a massa específica aparente, com e sem compactação do leito de partículas, apresentou valores de $0,72 \pm 0,02$ e $0,50 \pm 0,005 \text{ g/cm}^3$, respectivamente.

As propriedades físicas das cinzas leves e da zeólita sintetizada apresentaram valores dentro da faixa encontrada na literatura para cinzas leves e para diferentes materiais zeolíticos, respectivamente.

A massa específica real das partículas foi de $2,372 \pm 0,001$ g/cm³. Os ensaios de proveta revelaram valores de massa específica aparente, com e sem compactação do leito de partículas, de $0,54 \pm 0,02$ e $0,42 \pm 0,01$ g/cm³.

A zeólita sintetizada através do tratamento hidrotérmico das cinzas leves obtidas do processo de gaseificação do carvão mineral de Candiota/RS apresentou duas fases zeolíticas, sendo a Zeólita X e a Hidroxissodalita. A identificação foi realizada através da análise dos difratogramas obtidos por DRX, que permitiram também a identificação de outras fases cristalinas presentes, sendo elas mulita e hematita.

As cinzas de carvão mineral como matéria-prima para síntese da zeólita mostram-se adequadas para a obtenção de material zeolítico por tratamento hidrotérmico clássico, além de contribuir para a redução dos danos ambientais do descarte deste resíduo e proporciona um destino para as cinzas, transformando-as em um produto utilizado em diversos setores da indústria química.

A utilização das zeólitas obtidas para adsorção em batelada de água não desmonstrou-se satisfatória sob as condições propostas por este estudo devido ao tamanho da molécula do etanol ser inferior ao acesso a cavidade interna da zeólita através de poros de 8 Å, permitindo a permeação do etanol por entre as cavidades do material zeolítico. Além disso, pode-se contar com a taxa de etanol perdida por evaporação ao meio ambiente durante a agitação na mesa agitadora devido as suas propriedades físicas.

AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Energia e Carboquímica (LEC) da Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA) pelo fornecimento da matéria-prima. À Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA) pelos reagentes e instalações utilizadas.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Atlas da energia elétrica no Brasil**. Brasília: Agência Nacional de Energia Elétrica, 2015. Disponível em: <http://www.aneel.gov.br/>. Acesso em: 22 ago. 2018.

ARAÚJO, A. P. **Síntese de membrana zeolítica (filme zeolítico Y/ α -alumina) visando sua aplicação na catálise**. 2010. 84 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2010. Disponível em: <http://livros01.livrosgratis.com.br/cp147917.pdf>. Acesso em: 23 ago. 2018.

BORBA, R. F. Carvão mineral. *In*: BALANÇO MINERAL BRASILEIRO. Brasília: DNPM, 2001. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001-carvao-mineral>. Acesso em: 25 ago. 2018.

BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. **Handbook of hydrothermal technology**. Oxford: William Andrew Publishing, 2001.

CARVALHO, T. E. M. **Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão**. 2010. 119 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-29082011-102142/pt-br.php>. Acesso em: 30 ago. 2018.

ÇENGEL Y. A., CIMBALA J. M. **Mecânica dos fluidos, fundamentos e aplicações**. Reno: Amgh, 2007.

COMPANHIA DE GERAÇÃO TÉRMICA DE ENERGIA ELÉTRICA. **Candiota**. Porto Alegre, 2017. Disponível em: <http://cgtee.gov.br/UNIDADES/CANDIOTA/>. Acesso em: 07 jul. 2018.

COMPANHIA RIOGRANDENSE DE MINERAÇÃO. **Carvão Mineral**. Porto Alegre, 2018. Disponível em: <http://www.crm.rs.gov.br/>. Acesso em: 20 abr. 2019.

FERRET, L. S. **Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso**. 2004. 154 p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Porto Alegre, 2004. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/6643>. Acesso em: 25 ago. 2018.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C.; BRUNO, M. Aplicação de material zeolítico sintetizado de cinzas de carvão como adsorvente de poluentes em água. **Eclética Química**, v. 34, n. 1, p. 45–50, 2009. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-46702009000100007&script=sci_abstract&tlng=pt. Acesso em: 3 set. 2018.

GIANNETTO, G.; MONTES, A.; RODRÍGUEZ G. **Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales**. 2 ed. Caracas: EdIT Editorial Innovación Tecnológica, 2000.

GUTERRES, F. P. **Síntese e caracterização de zeólita utilizando as cinzas leves obtidas do processo de gaseificação do carvão de Candiota-RS**. Orientador: Marcílio Machado Moraes. 2017. 104 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pampa, Campus Bagé, Bagé, 2017.

HEMMINGS, R. T.; BERRY, E. E. Speciation in size and density fractioned fly ash. Fly ash and conversion by-products: characterization, utilization and disposal. Materials Reserched Society. **Simposia Proceedings**. 113, p. 3-38, 1985.

IZIDORO, J. C. **Estudos sobre a remoção de íons metálicos em água usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão**. 2008. 94 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
doi:10.11606/D.85.2008.tde-21092009-171526. Disponível em:
http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Juliana%20de%20Carvalho%20Izidoro_M.pdf. Acesso em: 19 set. 2018.

IZIDORO, J. C. *et al.* Synthesis of zeolites X and A from fly ashes for cadmium and zinc removal from aqueous solutions in single and binary ion systems. **Fuel**, v. 103, p. 827–834, 2013. doi: 10.1016/j.fuel.2012.07.060. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236112006205?via%3Dihub>. Acesso em: 19 set. 2018.

KALKREUTH, W. *et al.* Camadas inferiores e superiores da jazida de Candiota, RS – caraterização geológica, petrológica, química e ensaios de reatividade e beneficiamento visando a geração de energia elétrica. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE CARVÃO MINERAL 3., 2011, Porto Alegre. **Anais [...]**. Porto Alegre: UFRGS, 2011. p. 1-19. Disponível em:
www.ufrgs.br/rede-carvao/Sessões_B4_B5_B6/B5_ARTIGO_02.pdf. Acesso em: 23 ago. 2018.

LACERDA, L. V. **Síntese e caracterização de zeólita tipo sodalita obtida a partir de cinzas volantes de carvão mineral utilizado na usina termoeletrica de Candiota-RS**. 2015. 66 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Porto Alegre, 2015. Disponível em:
<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/135356>. Acesso em: 25 ago. 2018.

PAPROCKI, A. **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão visando sua utilização na descontaminação de drenagem ácida de mina**. 2009. 156 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009. Disponível em:
<https://repositorio.unifei.edu.br/xmlui/handle/123456789/1407> Acesso em: 23 ago. 2018.

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

RIBEIRO, P. B. **Investigação de coprodutos provenientes da gaseificação, em leite fluidizado, do carvão mineral de Candiota/RS**. Orientador: Ana Rosa Costa Muniz. 2016. 102 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pampa, Campus Bagé, Bagé, 2016.

ROHDE, G. M.; MACHADO, C. S. **Quantificação das cinzas de carvão fóssil produzidas no Brasil**. Porto Alegre: CIENTEC, 2016. Disponível em: http://www.cientec.rs.gov.br/upload/20160708140547boletim_tecnico_36.pdf. Acesso em: 30 ago. 2018.

SABEDOT, S. *et al.* Caracterização e aproveitamento de cinzas da combustão de carvão mineral geradas em usinas termelétricas. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE CARVÃO MINERAL 3., 2011, Porto Alegre. **Anais** [...]. Porto Alegre: UFRGS, 2011. p. 1-19. Disponível em: http://www.ufrgs.br/rede-carvao/Sess%C3%B5es_B4_B5_B6/B6_ARTIGO_01.pdf. Acesso em: 23 ago. 2018.

SILVA, M. V. **Desenvolvimento de tijolos com incorporação de cinzas de carvão e lodo provenientes de estação de tratamento de água**. 2011. 132 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-05032012-143621/pt-br.php>. Acesso em: 25 ago. 2018.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Atlas da energia elétrica no Brasil**. 2. ed. Brasília: Agência Nacional de Energia Elétrica, 2005. Disponível em: <http://www.aneel.gov.br/>. Acesso em: 22 ago. 2018.

_____. **Atlas de energia elétrica do Brasil**. 3. ed. Brasília: Agência Nacional de Energia Elétrica, 2008. Disponível em: <http://www.aneel.gov.br/>. Acesso em: 22 ago. 2018.

_____. **Atlas de energia elétrica do Brasil – Parte III - Fontes não renováveis**. Brasília: Agência Nacional de Energia Elétrica, 2010. Disponível em: <http://www.aneel.gov.br/>. Acesso em: 22 ago. 2018.

_____. **Atlas da energia elétrica no Brasil**. Brasília: Agência Nacional de Energia Elétrica, 2015. Disponível em: <http://www.aneel.gov.br/>. Acesso em: 22 ago. 2018.

ARAÚJO, A. P. **Síntese de membrana zeolítica (filme zeolítico Y/ α -alumina) visando sua aplicação na catálise**. 2010. 84 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2010. Disponível em: <http://livros01.livrosgratis.com.br/cp147917.pdf>. Acesso em: 23 ago. 2018.

ARAÚJO, A. S. **Desenvolvimento de catalisadores zeolíticos destinados à reforma do metano**. 2006. 153 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2006. Disponível em: <http://livros01.livrosgratis.com.br/cp147917.pdf>. Acesso em: 23 ago. 2018.

AUERBACH, S. M. *et al.* **Handbook of zeolite science and technology**. Nova Iorque: Marcel Dekker Inc. 2003.

BAGATINI, M.C. *et al.* Estudo de fusibilidade das cinzas de carvões em função da composição química e mineralógica. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 3, p. 52-58, 2007. Disponível em: <http://tecnologiammm.com.br/files/v3n4/v3n4a09.pdf>. Acesso em: 15 jul. 2018.

BALKUS, K. J. *et al.* A capacitance type chemical sensor based on AIPO4-5 molecular sieves. **Chemistry of materials**, v. 9, n. 1, p. 380-386, 1997. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm960041n>. Acesso em: 20 jul. 2018.

BARRER, R. M. Zeolites and their synthesis. **Zeolites**, v. 1, p. 130-140. 1981. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144244981800012>. Acesso em: 15 jul. 2018.

BARSI, F. V., **Isomerização de n-hexano sobre Pt-Ni/USY empregando zeólita com alto teor de Al**, 2005. 145 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/3972/DissFVB.pdf?sequence=1>. Acesso em: 23 ago. 2018.

BECK, J. S. *et al.* A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **American Chemical Society**. 114, 27, p. 10834-10843. 1992. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja00053a020?rand=9lnqt2ok>. Acesso em: 23 ago. 2018.

BESSA, R. D. A. **Síntese e caracterização de compósitos de zeólitas magnéticas utilizando caulim para abrandamento de águas**. 2016. 68 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016. Disponível em: <https://www.tratamentodeagua.com.br/wp-content/uploads/2016/10/S%C3%ADntese-e-caracteriza%C3%A7%C3%A3o-de-comp%C3%B3sitos-de-ze%C3%B3litas-magn%C3%A9ticas-utilizando-caulim-para-abrandamento-de-%C3%A1guas.pdf>. Acesso em: 23 ago. 2018.

BIASSE, A. D. **Modelos estocásticos e de rede no estudo de fenômenos de adsorção e difusão em adsorventes porosos**. 2009. 92 f. Dissertação (Mestrado em Matemática Aplicada e Computação Científica) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2009. Disponível em: http://bdtd.ibict.br/vufind/Record/UERJ_901b6a229a128b5dad483c8fa3eb8138. Acesso em: 30 ago. 2018.

BORBA, R. F. Carvão mineral. *In*: BALANÇO MINERAL BRASILEIRO. Brasília: DNPM, 2001. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001-carvao-mineral>. Acesso em: 25 ago. 2018.

BORSATO, D.; GALÃO, O. F.; MOREIRA, I. **Combustíveis fósseis: carvão e petróleo**. Londrina: Eduel, 2009.

BRAGA, V. G. P. Produção de peneiras moleculares (zeólitas) como alternativa de desidratação do etanol. **Revista Científica Semana Acadêmica**. Fortaleza, ano MMXVI, Nº. 000097, 28 dez. 2016. Disponível em: <https://semanaacademica.org.br/artigo/producao-de-peneiras-moleculares-zeolitas-como-alternativa-de-desidracao-do-etanol>. Acesso em: 25 ago. 2018.

BRAGA, A. A. C., MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitas. **Quim. Nova**, v. 30, 1. p. 178-188, 2007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422007000100030>. Acesso em: 25 ago. 2018.

BRECK, D. W. **Zeolite molecular sieve**. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1974.

BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. **Handbook of hydrothermal technology**. Oxford: William Andrew Publishing, 2001.

CARMO, M. J. **Estudo da separação etanol-água via adsorção através de um processo P. S. A.** 1999. 252 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1999.

CARVALHO, T. E. M. **Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão.** 2010. 119 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-29082011-102142/pt-br.php>. Acesso em: 30 ago. 2018.

CARVALHO, A. F. M., **Síntese da zeólita A a partir de diatomita como fonte de aluminossilicato.** 2011. 81 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Natal, 2011. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/12781>. Acesso em: 30 ago. 2018.

CARVALHO, D. R., **Preparação de zeólita beta nanoestruturada através da funcionalização de sementes com organossilanos.** 2012. 94 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Bahia, Programa de Pós-Graduação em Química, Salvador, 2012. Disponível em: <https://repositorio.ufba.br/ri/handle/ri/11727>. Acesso em: 30 ago. 2018.

ÇENGEL Y. A., CIMBALA J. M. **Mecânica dos fluídos, fundamentos e aplicações.** Reno: Amgh, 2007.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise.** São Paulo: Moderna. 1981.

COMPANHIA DE GERAÇÃO TÉRMICA DE ENERGIA ELÉTRICA. **Candiota.** Porto Alegre, 2018. Disponível em: <http://cgtee.gov.br/UNIDADES/CANDIOTA/>. Acesso em: 07 jul. 2018.

COMPANHIA RIOGRANDENSE DE MINERAÇÃO. **Carvão mineral.** Porto Alegre, 2018. Disponível em: <http://www.crm.rs.gov.br/>. Acesso em: 20 abr. 2019.

COOMBS, D. S. *et al.* Recommended nomenclature for zeolite minerals: Report of the Subcommittee on Zeolites of the IMA CNMMN. **The Canadian Mineralogist**, v. 35, p. 1571–1606, 1997. Disponível em: [http://www.minsocam.org/msa/IMA/ima98\(13\).pdf](http://www.minsocam.org/msa/IMA/ima98(13).pdf). Acesso em: 20 nov. 2018.

DARTT, C. B.; DAVIS, M. E., Applications of zeolites to fine chemicals synthesis. **Catalysis Today**, v. 19, n. 1, p. 151-186, 1994. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0920586194850062>. Acesso em: 20 nov. 2018.

DEPOI, F.S.; POZEBON, D.; KALKREUTH, W.D. Chemical characterization of feed coals and combustion-by-products from Brazilian power plants. **Int. J. Coal Geol.**, v. 76, p. 227-236, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0166516208001456>. Acesso em: 25 ago. 2018.

DIAS, C. R. C. **Estudo de misturas de areia-asfalto para emprego em pavimentos urbanos**. 2004. 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Porto Alegre, 2004. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/4749>. Acesso em: 23 ago. 2018.

DOMENICO, M. D. **Gaseificação de carvão mineral brasileiro na presença de ortossilica de lítio visando a produção aumentada de hidrogênio**. 2013. 198 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2013. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/bitstream/handle/123456789/122608/325600.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 23 ago. 2018.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balço energético nacional 2015, ano base 2014**. Rio de Janeiro, 2015. 289 p. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/Balanco-Energetico-Nacional-2015>. Acesso em: 25 ago. 2018.

FERRET, L. S. **Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso**. 2004. 154 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Porto Alegre, 2004. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/6643>. Acesso em: 25 ago. 2018.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R.; **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fund. Calouste Gulbenkian, 1987.

FLANIGEN, E. M. Zeolites and Molecular Sieves: An Historical Perspective. Introduction to Zeolite Sciences and Practice. *In*: BEKKUM, H., *et al.* **Studies in Surface Science and Catalysis 137**. [S. l.]: Elsevier, 2001. p. 11-35. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167299101802433>. Acesso em: 25 ago. 2018.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C.; BRUNO, M. Aplicação de material zeolítico sintetizado de cinzas de carvão como adsorvente de poluentes em água. **Eclética Química**, v. 34, n. 1, p. 45–50, 2009. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-46702009000100007&script=sci_abstract&tlng=pt. Acesso em: 3 set. 2018.

GARCIA, L. S. **Influência dos parâmetros de síntese nas propriedades da zeólita MCM-22**. 2008. 87 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/colecao.php?strSecao=resultado&nrSeq=12197@1>. Acesso em: 3 set. 2018.

GARCIA, R. **Combustíveis e combustão industrial**. Rio de Janeiro: Interciência, 2002.

GHOBARKHAR, H., SCHÄF, O.; GUTH, U. Zeolites - from kitchen to space. **Prog. Solid State Chem.**, v. 27, n. 2-4, p. 27-29, 1999. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079678600000029>. Acesso em: 3 set. 2018.

GIANNETTO, G.; MONTES, A.; RODRÍGUEZ, G. **Zeolitas**: características, propiedades y aplicaciones industriales. 2 ed. Caracas: EdIT Editorial Innovación Tecnológica, 2000.

GOMES, M. L. I. **Avaliação da viabilidade técnica da utilização de misturas do carvão faxinal com importados para injeção em altos-fornos**. 2004. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Porto Alegre, 2004. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/4201>. Acesso em: 25 ago. 2018.

GUTERRES, F. P. **Síntese e caracterização de zeólita utilizando as cinzas leves obtidas do processo de gaseificação do carvão de Candiota-RS**. Orientador: Marcílio Machado Moraes. 2017. 104 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pampa, Campus Bagé, Bagé, 2017.

HEMMINGS, R. T.; BERRY, E. E. Speciation in size and density fractioned fly ash. Fly ash and conversion by-products: characterization, utilization and Disposal. Materials Reserched Society. **Simposia Proceedings**. 113, p. 3-38, 1985.

IZIDORO, J. C. **Estudos sobre a remoção de íons metálicos em água usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão**. 2008. 94 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. doi:10.11606/D.85.2008.tde-21092009-171526. Disponível em: http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Juliana%20de%20Carvalho%20Izidor o_M.pdf. Acesso em: 19 set. 2018.

IZIDORO, J. C. *et al.* Synthesis of zeolites X and A from fly ashes for cadmium and zinc removal from aqueous solutions in single and binary ion systems. **Fuel**, v. 103, p. 827–834, 2013. doi: 10.1016/j.fuel.2012.07.060. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236112006205?via%3Dihub>. Acesso em: 19 set. 2018.

KALKREUTH, W. *et al.* Camadas inferiores e superiores da jazida de Candiota, RS – caraterização geológica, petrológica, química e ensaios de reatividade e beneficiamento visando a geração de energia elétrica. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE CARVÃO MINERAL 3., 2011, Porto Alegre. **Anais [...]**. Porto Alegre: UFRGS, 2011. p. 1-19. Disponível em: www.ufrgs.br/rede-carvao/Sessões_B4_B5_B6/B5_ARTIGO_02.pdf. Acesso em: 23 ago. 2018.

KAWI, S.; GATES, C. Chemistry in cages: synthesis and reversible decarbonylation of [Ir₆(CO)₁₆] isomers in NaY zeolite. **Journal Chemical Society**, Chem Commun. p. 994-995. 1991. doi:10.1039/C39910000994. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1991/c3/c39910000994/unauth#!divAbstract>. Acesso em: 19 set. 2018.

LACERDA, L. V. **Síntese e caracterização de zeólita tipo sodalita obtida a partir de cinzas volantes de carvão mineral utilizado na usina termoeletrica de Candiota-RS**. 2015. 66 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Porto Alegre, 2015. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/135356>. Acesso em: 25 ago. 2018.

LEANDRO, R. P. **Estudo laboratorial acerca da possibilidade de aproveitamento da cinza pesada de termoeletrica em bases e sub-bases de pavimentos flexiveis**. 2005. 195 f. Dissertação (Mestrado em Transportes) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005. doi: 10.11606/D.18.2005.tde-13082008-113532. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18137/tde-13082008-113532/pt-br.php>. Acesso em: 25 set. 2018.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Quim. Nova**, v. 24, 6. p. 885-892. 2001. Disponível em: http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol24No6_885_26.pdf. Acesso em: 23 ago. 2018.

LUZ, A. B. **Tecnologia mineral; zeólitas: propriedades e usos industriais**. MCT/CNPq/CETEM, 35, v. 68, 1995.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 358-364, 1 abr. 2006. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422006000200028. Acesso em: 16 ago. 2018.

MARTINS, L. **Aplicação de peneiras moleculares contendo cátions orgânicos em catálise básica**. 2008. 172 f. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/3873?show=full>. Acesso em: 16 ago. 2018.

MCCUSKER, L. B.; BAERLOCHER, C. Zeolite structure. *In*: CEJKA, J. *et al*. **Introduce to zeolite science and practice**. 3. ed. Amsterdam: Elsevier, 2007.

MÉIER, W. M., OLSON, D. H., **Atlas of zeolites structure types**. 3. ed. London: Butterworth-Heinemann, 1992.

MELO, C. R. **Síntese de zeólita tipo 5A a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas**. 2009. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2009. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/92262/263958.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 7 ago. 2018.

MÜLLER, J. M. **Desenvolvimento de zeólitas por desaluminação para desidratação de álcool**. 2013. 107 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Brasília, Brasília, 2013. Disponível em: <https://core.ac.uk/download/pdf/33546443.pdf>. Acesso em: 23 ago. 2018.

MURAYAMA, N.; YAMAMOTO, H.; SHIBATA, J. Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction. **International Journal of Mineral Processing**, v. 64, n. 1, p. 1–17, 2002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0301751601000461>. Acesso em: 23 ago. 2018.

NAGY, J. B. *et al.* **Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials**. Budapeste: DecaGen Ltd, 2008.

NUNES, K. G. P. **Determinação dos parâmetros cinéticos da reação de oxidcombustão de carvão mineral**. Orientador: Nilson Romeu Marcílio. 2012. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/76233>. Acesso em: 23 ago. 2018.

ORTIZ, P. A. S. **Avaliação técnico-econômica de Sistemas IGCC utilizando coque de petróleo e carvão mineral como combustível**. 2011. 141 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2011. Disponível em: <https://repositorio.unifei.edu.br/xmlui/handle/123456789/1407> Acesso em: 23 ago. 2018.

PAPROCKI, A. **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão visando sua utilização na descontaminação de drenagem ácida de mina**. 2009. 156 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009. Disponível em: <https://repositorio.unifei.edu.br/xmlui/handle/123456789/1407> Acesso em: 23 ago. 2018.

PAYRA, P., DUTTA, P. K. Zeolites: a primer. *In*: AUERBACH, S., M. M., CARRARO, K. A., DUTTA, P. K., **Handbook of zeolite science and technology**. Nova Iorque: Marcel Dekker Inc., p. 1-17, 2003.

PELLEGRINO, R. **Gaseificação de carvão mineral com adição de vapor e remoção de H₂S, em leito fluidizado**. 2006. 146 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006. Disponível em: http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/264140/1/Pellegrino_Roberto_M.pdf f. Acesso em: 23 ago. 2018.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's chemical engineers' handbook**. 7 ed. New York: McGraw-Hill Professional, 1999.

RIBEIRO, P. B. **Investigação de coprodutos provenientes da gaseificação, em leite fluidizado, do carvão mineral de Candiota/RS**. Orientador: Ana Rosa Costa Muniz. 2016. 102 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pampa, Campus Bagé, Bagé, 2016.

ROCHA JUNIOR, C. A. R. *et al.* Síntese de zeólitas a partir de cinza volante de caldeiras: caracterização física, química e mineralógica. **Cerâmica**, v. 58, n. 345, p. 43-52, 2012. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0366-69132012000100008&script=sci_abstract&lng=pt. Acesso em: 12 ago. 2018.

ROHDE, G. M.; MACHADO, C. S. **Quantificação das cinzas de carvão fóssil produzidas no Brasil**. Porto Alegre: CIENTEC, 2016. Disponível em: http://www.cientec.rs.gov.br/upload/20160708140547boletim_tecnico_36.pdf. Acesso em: 30 ago. 2018.

ROHDE, G. M. *et al.* **Cinzas de carvão fóssil no Brasil**. Aspectos técnicos e ambientais. Porto Alegre: CIENTEC, 2006. Disponível em: <http://www.cientec.rs.gov.br>. Acesso em: 30 ago. 2018.

SABEDOT, S. *et al.* Caracterização e aproveitamento de cinzas da combustão de carvão mineral geradas em usinas termelétricas. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE CARVÃO MINERAL 3., 2011, Porto Alegre. **Anais [...]**. Porto Alegre: UFRGS, 2011. p. 1-19. Disponível em: http://www.ufrgs.br/rede-carvao/Sess%C3%B5es_B4_B5_B6/B6_ARTIGO_01.pdf. Acesso em: 23 ago. 2018.

SANTANA, E. R. R. *et al.* Caracterização de cinzas sulfatadas de carvão visando utilização na indústria de cimento - reconstrução mineralógica do carvão de Candiota (Brasil). **Revista Brasileira de Geociências**, v. 41, n. 2, p. 220-227, 2011. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2317-48892011000200220&lng=en&nrm=iso. Acesso em: 23 ago. 2018.

SHINZATO, M. C. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: revisão crítica. **Revista do Instituto Geológico**, v. 27-28, n. 1/2, p. 65-78, 2007. Disponível em: <http://ppegeo.igc.usp.br/index.php/rig/article/view/8911>. Acesso em: 23 ago. 2018.

SILVA, M. V. **Desenvolvimento de tijolos com incorporação de cinzas de carvão e lodo provenientes de estação de tratamento de água**. 2011. 132 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-05032012-143621/pt-br.php>. Acesso em: 25 ago. 2018.

SILVA, N. I. W. *et al.* Caracterização de cinzas volantes para aproveitamento cerâmico. **Cerâmica**, v. 45, n. 296, p. 184-187, 1999. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0366-69131999000600004&script=sci_abstract&lng=pt. Acesso em: 25 ago. 2018.

SINGH, R. P. *et al.* An overview for exploring the possibilities of energy generation from municipal solid waste (MSW) in Indian scenario. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p. 4797-4808, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032111003169>. Acesso em: 25 ago. 2018.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química inorgânica**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

SMOOT, L. D.; SMITH, P. **Coal combustion and gasification**. Nova Iorque: The Plenum Chemical Engineering Series. 1985.

SOARES, F. S. C. **Caracterização e aplicação de zeólitas naturais**. 2010. 228 f. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010. Disponível em: http://bdtd.ibict.br/vufind/Record/SCAR_381f6f29020b0bee707e3d7ccedff8af. Acesso em: 4 ago. 2018.

SOUZA, J. R. **Dessulfurização de gás natural usando peneiras moleculares**. 2002. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos em Plantas de Petróleo e Gás Natural) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002. Disponível em: http://www.nupeg.ufrn.br/documentos_finais/dissertacoes_de_mestrado/dissertacoes/joseroberto.pdf. Acesso em: 6 ago. 2018.

SPEIGHT, J. **Synthetic fuels handbook: properties, process and performance**. New York: McGraw-Hill, 2008.

THE GASIFICATION TECHNOLOGIES COUNCIL. **What is coal gasification?** 2010. Disponível em: <http://www.gasification.org/>. Acesso em: 10 out. 2018.

VANSANT, E. F. **Pore size engineering in zeolites**. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1990.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**, v. 131, n. 1-2, p. 175-188, 2000. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167273800006329>. Acesso em: 25 ago. 2018.

ZAMBON, G. A. **Remoção de chumbo (Pb²⁺) utilizando zeólita natural clinoptilolita**. 2003. 98 f. Dissertação (mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003. Disponível em: http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/267461/1/Zambon_GicelaAna_M.pdf. Acesso em: 6 ago. 2018.