

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA (PEQ-UFS)

VICTOR HUGO DOS SANTOS RAMOS

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE CO₂ EM ZEÓLITA LTA
OBTIDA DE ARGILA PINHEIRO DO ESTADO DE SERGIPE**

São Cristóvão (SE)

(2019)

VICTOR HUGO DOS SANTOS RAMOS

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE CO₂ EM ZEÓLITA LTA
OBTIDA DE ARGILA PINHEIRO DO ESTADO DE SERGIPE**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química
como requisito parcial à obtenção do título
de Mestre em Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Edilson de Jesus

Coorientador: Prof Dr. Paulo Henrique Leite Quintela

São Cristóvão (SE)

(2019)

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

R175a Ramos, Victor Hugo dos Santos
Avaliação da capacidade de adsorção de CO₂ em zeólita LTA obtida de argila pinheiro do Estado de Sergipe / Victor Hugo dos Santos Ramos ; orientador Edilson de Jesus. – São Cristóvão, SE, 2019.
74 f.: il.

Dissertação (mestrado em Engenharia química) – Universidade Federal de Sergipe, 2019.

1. Engenharia química. 2. Zeólitos. 3. Argila. 4. Dióxido de Carbono. 5. Sergipe. I. Jesus, Edilson de, orient. II. Título.

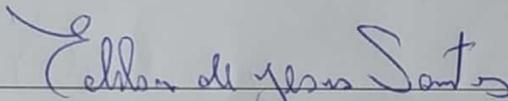
CDU 66.0:661.183.6(813.7)

VICTOR HUGO DOS SANTOS RAMOS

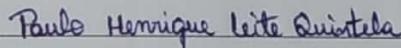
**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE CO₂ EM ZEÓLITA LTA
OBTIDA DE ARGILA PINHEIRO DO ESTADO DE SERGIPE**

Dissertação de Mestrado aprovada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Sergipe em 24 de Julho de 2019.

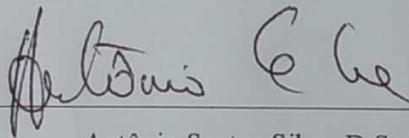
BANCA EXAMINADORA



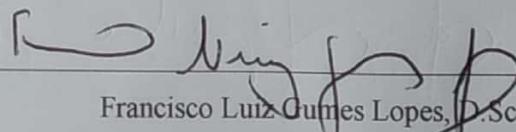
Edilson de Jesus Santos, D.Sc. – Orientador
DEQ/CCET/UFS



Paulo Henrique Leite Quintela, D.Sc. – Coorientador
DEQ/CCET/UFS



Antônio Santos Silva, D.Sc.
DMA/CCET/UFS



Francisco Luiz Gomes Lopes, D.Sc.
IFSE

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida, pela sabedoria e discernimento permitindo finalizar mais um ciclo sem precisar passar por cima de ninguém. Aos meus pais, Maria Ednalva e Joeliton por todo amor, cuidado e esforços para que eu pudesse priorizar minha formação acadêmica. Aos meus amigos de infância e de graduação por não desistirem de mim nos momentos de ausência.

À equipe do Laboratório de Química Industrial (LQI/DEQ) Danilo, Diego, Ícaro, e em especial Jéssica por todo apoio científico, emocional e principalmente psicológico. Afinal, atingimos nossa meta de finalizar esse ciclo sem danos psicológicos, e a isso sou muito grato. Aos meus amigos de turma de mestrado Juliana, Lucas, Nayara, Mirele, Rafael e Jefferson.

Aos discentes do Programa de Engenharia Química e do Departamento de Engenharia química pelo conhecimento compartilhado. Em especial, agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Edilson de Jesus e ao meu Coorientador Prof. Dr. Paulo Henrique Leite Quintela por conduzirem este trabalho, por acreditar no meu potencial, sempre me incentivando a ir além.

Agradeço a Prof. Dra Eliana Midori Sussuchi (DQI/UFS) por disponibilizar o FT-IR, Cochiran Pereira dos Santos (DFI/UFS) por disponibilizar o DRX, ao Prof. Dr. Euler Araújo dos Santos e Shirlei Santana Soares (DCEM/UFS) pelas análises de FRX, MEV e TG/DTG dando suporte assim para toda a parte de caracterização dos materiais da pesquisa.

À FAPITEC/SE pelo apoio financeiro e a UFS por toda infraestrutura.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo obter a zeólita LTA a partir da argila Pinheiro do estado de Sergipe (LTA-PIN), argila atualmente limitada para a produção de artefatos cerâmicos, para a adsorção de CO₂ em sistema estático. A argila Pinheiro foi tratada com HCl para a remoção de matéria orgânica e de metais. A zeólita LTA foi sintetizada por rota com duas etapas, utilizando calcinação seguida de tratamento hidrotérmico. A caracterização foi feita mediante as técnicas de DRX, FRX, MEV, TG/DTA e FTIR. As principais fases cristalinas identificadas na argila Pinheiro foram muscovita, illita, calcita, montmorilonita e quartzo. A reestruturação cristalina da argila foi evidenciada por DRX sendo comprovada a síntese de zeólita LTA por comparação com as fichas cristalográficas sendo obtida com 95,79% de pureza. Os ensaios de adsorção de CO₂ em zeólita LTA foram realizados utilizando o método volumétrico estático realizados à temperatura de 25°C, tempo de 1 hora, variando a pressão inicial de CO₂ entre a faixa de 0,05-0,36 MPa utilizando 2 g de adsorvente. O estudo cinético mostrou que a adsorção de CO₂ nos poros da zeólita LTA-PIN ocorre nos primeiros 30 minutos sendo melhor representada pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresentando Q_e de 101,26 mg g⁻¹ e k₂ de 0,0014 g mg⁻¹ min⁻¹. A zeólita LTA-PIN apresentou capacidade adsorptiva de 131,44 mg g⁻¹ com equilíbrio químico descrito pela isoterma de Langmuir indicando adsorção química e apresentando alta capacidade regenerativa.

PALAVRAS-CHAVE: zeólita LTA; argila Pinheiro; CO₂

ABSTRACT

This study aimed to synthesize the LTA zeolite using Pinheiro clay state of Sergipe (LTA-PIN), currently limited clay for the production of ceramic artifacts, for CO₂ adsorption in static system. The Pinheiro clay was treated with HCl for the removal of organic matter and metals. The LTA-PIN zeolite was synthesized by two-step route using calcination followed by hydrothermal treatment. The characterization was performed using the techniques of XRD, XRF, SEM, TG/DTA and FT-IR. The main crystalline phases identified in Pinheiro clay were muscovite, illite, calcite, montmorillonite and quartz. The crystalline restructuring of the clay was evidenced by XRD and the synthesis of LTA zeolite was verified by comparison with the crystallographic cards being obtained with 95.70% of purity. The CO₂ adsorption experiments on LTA zeolite were performed using the static volumetric method performed at 25°C, for 1 h, by varying the initial CO₂ pressure between 0.05-0.36 MPa using 2 g of adsorbent. The kinetic study showed that the adsorption of CO₂ in the pores of the LTA-PIN zeolite occurs in the first 30 min and is best represented by the pseudo second order kinetic model with Q_e of 101.26 mg g⁻¹ and k₂ of 0.0014 g mg⁻¹ min⁻¹. The LTA-PIN zeolite presented adsorption capacity of 131.44 mg g⁻¹ with chemical equilibrium described by the Langmuir isotherm indicating chemical adsorption and presenting high regenerative capacity.

KEYWORDS: LTA zeolite; Pinheiro clay; CO₂

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química das argilas natural (PIN) e modificada (PIN-MOD) via análise de FRX.....	46
Tabela 2. Composição química das zeólitas determinadas por FRX.....	52
Tabela 3. Dados texturais por fisiossorção de N ₂	58
Tabela 4. Densidade real das argilas e das zeólitas	58
Tabela 5. Dados preliminares de adsorção de CO ₂ com pressão inicial de 0,1 MPa.....	59
Tabela 6. Parâmetros cinéticos para adsorção de CO ₂ em zeólitas LTA-PIN e LTA-Padrão (P _{inicial} = 0,26 MPa).....	61
Tabela 7. Parâmetros de equilíbrio de adsorção de CO ₂ em zeólita LTA-PIN	63
Tabela 8. Comparação da quantidade adsorvida de CO ₂ em diferentes adsorventes medidos a 25°C, 0,1 MPa.....	64

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da adsorção	19
Figura 2. Estrutura da zeólita LTA	28
Figura 3. Esquema do sistema de adsorção de CO ₂ em leito fixo.	39
Figura 4. DRX. (a) argila PIN e (b) argila PIN-MOD	47
Figura 5. DRX. Síntese de zeólita LTA com calcinação em t= (a) 2 horas, (b) 4 horas e (c) 6 horas a 600°C e 4 horas de tratamento hidrotérmico a 100°C	48
Figura 6. DRX. Síntese de zeólita LTA com 6 horas de calcinação e tratamento hidrotérmico em t= (a) 3 horas, (b) 4 horas e (c) 6 horas a 100°C	49
Figura 7. DRX. (a) zeólita LTA-PIN e (b) zeólita LTA-Padrão	51
Figura 8. Espectros FTIR da argila PIN, PIN-MOD, zeólita LTA-PIN e LTA-Padrão. (a) espectro completo (b) região 100-400 cm ⁻¹ aproximada.....	53
Figura 9. Micrografias da argilas PIN (a), PIN-MOD (b), e das zeólitas LTA-PIN (c) e LTA- Padrão (d)	55
Figura 10. Curvas TG, DTG e DTA da argila PIN (a), PIN-MOD (b), zeólita LTA-PIN (c) e LTA-Padrão (d).....	56
Figura 11. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂	57

Figura 12. Cinética de adsorção usando zeólitas LTA-PIN e LTA-Padrão ($P_{\text{inicial}} = 0,26 \text{ MPa}$)..	60
Figura 13. Isotermas de adsorção de CO_2 em zeólita LTA-PIN e zeólita LTA-Padrão	62
Figura 14. Ciclos de regeneração de adsorção de CO_2 em zeólita LTA-PIN e LTA-Padrão ($P_{\text{inicial}} = 0,036 \text{ MPa}$)	65

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS.....	16
2.1. Objetivo geral	16
2.2. Objetivos específicos	16
3. REVISÃO DA LITERATURA	17
3.1. Captura e armazenamento de CO ₂ (CCS)	17
3.2. O fenômeno da adsorção	18
3.2.1 Cinética de Adsorção.....	21
3.2.2 Isotermas de adsorção.....	22
3.2.3 Adsorventes.....	24
3.3. Argilas	25
3.4. Zeólitas	26
3.4.1. Síntese de Zeólitas.....	29
3.4.2. Obtenção de zeólitas a partir de fontes alternativas	30
3.5. Caracterização de argilas e zeólitas.....	33
4. MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1. Preparação e tratamento ácido das argilas	34
4.2. Obtenção da zeólita LTA por rota convencional (LTA-Padrão).....	34

4.3.	Obtenção da zeólita LTA a partir da argila Pinheiro (LTA-PIN)	35
4.3.1.	Influência do tempo de calcinação.....	36
4.3.2.	Influência do tempo de tratamento hidrotérmico.....	36
4.4.	Determinação do percentual de Matéria Orgânica	36
4.5.	Capacidade de Troca Catiônica (CTC)	36
4.6.	Densidade Real por Picnometria de Hélio	37
4.7.	Análise estrutural por Difractometria de Raios X (DRX)	37
4.8.	Análise morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	37
4.9.	Análise da composição química por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX)	38
4.10.	Análises Térmicas (TG, DTG, DTA)	38
4.11.	Análise de grupos funcionais por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	38
4.12.	Análise textural por fisiossorção de N₂ (BET)	38
4.13.	Descrição do sistema de adsorção de CO₂	39
4.13.1.	Influência do tempo de contato e cinética de adsorção de CO ₂	42
4.13.2.	Influência da pressão inicial e equilíbrio químico de adsorção de CO ₂	43
4.13.3.	Ciclos de regeneração da zeólita LTA.....	43
4.14.	Estimação de parâmetros	43
5.	RESULTADOS	45
5.1.	Caracterização dos materiais	45
5.2.	Adsorção de CO ₂ em zeólita LTA-PIN e LTA-Padrão	58
6.	CONCLUSÃO	66

REFERÊNCIAS.....67

1. INTRODUÇÃO

O último relatório do Intergovernmental Panel on Climate Change (2014) mostrou que se não houver esforços adicionais para reduzir as emissões de gases causadores do efeito estufa, em especial o CO₂, o aumento da temperatura global já previsto para 3,7°C poderá subir para 4,8°C em 2100. Além da questão ambiental, o CO₂ é muitas vezes considerado impureza nas correntes gasosas, como por exemplo nas correntes de gás natural e biogás (MOFARAHÍ e GHOLIPOUR, 2014), surgindo assim a necessidade de estudar formas de reduzir esse problema.

A adsorção destaca-se dentre as tecnologias de captura de CO₂ por apresentar vantagens como por exemplo requerer um dispositivo simples, ser de fácil operação e apresentar eficiência na remoção de impurezas. O processo de adsorção de CO₂ utilizando adsorventes secos envolve a separação seletiva do CO₂ baseada nas interações gás-sólido (LEE e PARK, 2015). Dentre os adsorventes mais usuais para a adsorção de CO₂ estão zeólitas e materiais à base de sílica com ou sem modificações, (CHEN e AHN, 2014; ZHANG *et al.*, 2017; JEDLI *et al.*, 2018), polímeros porosos (YOON *et al.*, 2018) e estruturas porosas de carbono (YANG, G. *et al.*, 2019).

As zeólitas são sólidos microporosos do tipo aluminossilicatos com estrutura cristalina que vêm recebendo atenção dos pesquisadores devido ao baixo custo e simplicidade de produção, alto percentual de microporos e por apresentar alta capacidade adsortiva a baixas pressões (LEE e PARK, 2015). Dentre as zeólitas utilizadas na adsorção de CO₂, destacam-se as zeólitas do tipo A (MOFARAHÍ e GHOLIPOUR, 2014) e do tipo X (KALVACHEV *et al.*, 2016) pois podem adsorver pequenas moléculas devido a uniformidade das aberturas dos poros (GARSHASBI *et al.*, 2017). Segundo a Associação Internacional de Zeólitas (IZA, 2019), as zeólitas podem ser obtidas em sua forma natural ou sintéticas. As zeólitas sintéticas são produzidas, em sua maioria, pelo

método hidrotérmico utilizando na mistura reacional fontes de sílica, alumina e metais alcalinos ou alcalinos terrosos como compensadores de carga.

Embora as zeólitas sintéticas possam ser obtidas com alto grau de pureza e cristalinidade, os reagentes analíticos utilizados são geralmente de alto custo. Assim, com a finalidade de reduzir os custos de síntese e tornar o produto ecologicamente mais interessante, diversas fontes alternativas de sílica e alumina estão sendo utilizadas na síntese de zeólitas, como argilas naturais (GARCÍA *et al.*, 2015; GARSHASBI *et al.*, 2017), bentonita (CHEN *et al.*, 2014), caulim (ROCHA JUNIOR *et al.*, 2015), cinzas volantes (KALVACHEV *et al.*, 2016) entre outros materiais.

Uma etapa de purificação da fonte alternativa de sílica e alumina se faz necessária para reduzir a quantidade de componentes que podem atuar como interferentes durante a obtenção de zeólitas. O tratamento ácido de argilas é muito utilizado devido a propriedade de expansibilidade das argilas em meio aquoso, permitindo a retirada de cátions entre as folhas tetraédricas e octaédricas das argilas. A calcinação é utilizada para enfraquecer as ligações químicas da estrutura das argilas, aumentando a reatividade da mistura reacional na obtenção de zeólitas.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Estudar a potencialidade da argila Pinheiro do Estado de Sergipe como material de partida na obtenção de zeólita LTA para a adsorção de CO₂.

2.2. Objetivos específicos

- Obter e caracterizar zeólita LTA a partir de argila Pinheiro (LTA-PIN) ;
- Obter e caracterizar zeólita LTA por rota convencional (LTA-Padrão);
- Estimar parâmetros cinéticos e de equilíbrio de adsorção de zeólitas obtidas;
- Avaliar a capacidade regenerativa de zeólitas LTA obtidas na adsorção de CO₂.

3. REVISÃO DA LITERATURA

O embasamento teórico permite o levantamento de conhecimentos de áreas específicas reportados na literatura a fim de dar suporte às discussões dos resultados de experimentos laboratoriais. Desta forma, nesta seção são explanados os principais tópicos voltados para o desenvolvimento, argumentação e compreensão deste trabalho.

3.1. Captura e armazenamento de CO₂ (CCS)

A vertente de estudo CCS abrange três áreas: a captura, em que o CO₂ é separado dos outros gases produzidos por plantas industriais; o transporte, em que o CO₂ separado é comprimido e transportado via tubulações, tanques, navios ou outro método para um local cuidadosamente selecionado e seguro para armazenamento geológico; e armazenamento, em que o CO₂ é injetado profundamente em uma formação rochosa onde é permanentemente armazenado (“Global CCS Institute”, 2018; MODAK e JANA, 2019).

A captura de CO₂ corresponde a 70-80% dos custos totais da tecnologia CCS sendo este o maior obstáculo da implementação (DINDI *et al.*, 2019; JUNG *et al.*, 2019) e pode ser classificada em tecnologias de pré-combustão, pós-combustão e oxí-combustíveis.

O processo de captura de CO₂ na pré-combustão converte o combustível em uma mistura de hidrogênio e CO₂ após a reforma primária e secundária. O hidrogênio é separado e pode ser queimado sem produzir nenhum CO₂. O CO₂ separado pode ser comprimido, transportado e então armazenado. Apesar facilidade de separação dos gases antes da combustão devido a densidade e pressão do CO₂, o processo de conversão é complexo e de alto custo dificultando a aplicação da tecnologia nas usinas existentes. Este método é mais utilizado na produção de amônia, fertilizantes e hidrogênio (“Global CCS Institute”, 2018; LEE e PARK, 2015).

A captura de CO₂ na combustão com oxi-combustível utiliza oxigênio de alto grau de pureza ao invés de ar. Essa combustão produz um gás de exaustão contendo majoritariamente vapor d'água e CO₂ que pode ser facilmente separado, obtendo assim uma corrente de CO₂ com alta pureza. Apesar de ser uma técnica mais simples que a captura na pré-combustão, a separação de oxigênio do ar tem alto consumo energético (MODAK e JANA, 2019).

Por sua vez, o processo de captura pós combustão envolve a coleta de CO₂ dos gases de exaustão. Dentre as tecnologias disponíveis, a captura de CO₂ pós combustão é a mais facilmente aplicada por existir diversas fontes de emissões. Essa captura pode ocorrer por meio de processos como absorção, adsorção, membranas seletivas e criogenia (LEE e PARK, 2015). A adsorção tem se destacado por ser de fácil operação, sistema de baixo custo e alta eficiência energética podendo reduzir os gastos da captura de CO₂ em 20-30% (DINDI *et al.*, 2019).

3.2.O fenômeno da adsorção

Nascimento *et al.* (2014) definem adsorção como uma operação unitária de transferência de massa a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar em sua superfície determinadas substâncias presentes em fluidos líquidos ou gasosos, promovendo assim a separação dos componentes deste fluido. De forma análoga, a dessorção é a habilidade deste sólido em liberar as substâncias previamente retidas.

A força motriz para o fenômeno de migração de uma espécie da fase fluida para a superfície do sólido, segundo McCabe *et al.* (2004), é a diferença que existe entre a concentração da substância no fluido e na superfície do sólido (interface).

Na adsorção, o material sólido que fornece a superfície para a adsorção é denominado adsorvente e a espécie que será adsorvida é denominada adsorvato, como ilustrado na Figura 1.

Como a adsorção é um fenômeno de superfície, a área superficial é o parâmetro chave de qualidade dos adsorventes (WORCH, 2012). Assim, uma maior área superficial implica numa maior quantidade de sítios ativos onde podem ocorrer as interações entre adsorvente e adsorvato e, eventualmente, a adsorção.

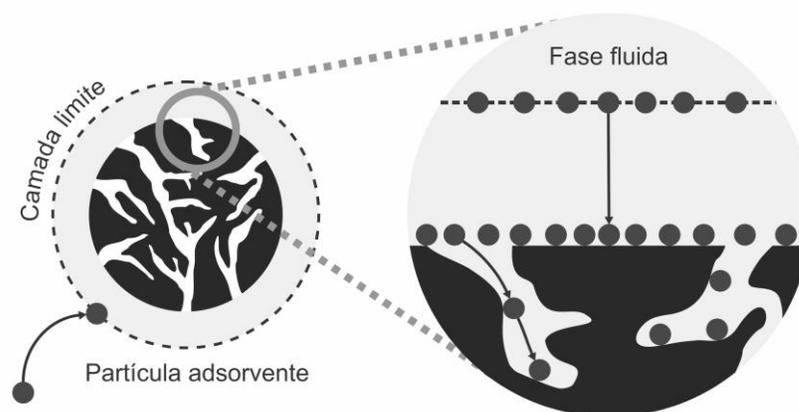


Figura 1. Representação da adsorção

Segundo convenção relatada pela IUPAC (SING, 2007), a superfície pode ser caracterizada tanto como externa, quando envolve protuberâncias e cavidades com a largura maior do que a profundidade, quanto como interna quando envolve poros e cavidades que tem profundidade maior que largura. Nem todas as superfícies são lisas, elas apresentam picos e vales a nível microscópico. Esses poros variam de tamanho e podem ser classificados como microporos (diâmetro < 2 nm), mesoporos ($2 \text{ nm} \leq \text{diâmetro} \leq 50 \text{ nm}$) ou macroporos (diâmetro $> 50 \text{ nm}$).

Além das características físicas do adsorvente, outros fatores como composição química do adsorvente (grupos funcionais presentes), propriedades do adsorvato e condições operacionais (tempo de contato entre adsorvente e adsorvato, pressão inicial, temperatura, pH do meio de adsorção, massa de adsorvente, entre outros) influenciam no processo de adsorção. Segundo

Worch (2012), a depender da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada quanto a sua intensidade em dois tipos: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção). Em alguns casos, como por exemplo em materiais heterogêneos, a adsorção química e física pode acontecer simultaneamente.

No caso de adsorção física, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de Van der Waals e a entalpia de adsorção está na faixa observada para entalpias de condensação ou evaporação dos gases. Neste tipo de adsorção podem se formar camadas moleculares sobrepostas, sendo que a força de adsorção diminui com o aumento do número de camadas. A fisissorção ocorre a temperaturas baixas e é mais pronunciada quanto mais próxima a temperatura da análise for da temperatura de condensação do gás. Devido à baixa energia de interação com a superfície e à inexistência de uma energia de ativação na adsorção, a fisissorção atinge rapidamente o equilíbrio, sendo um processo reversível. Entretanto, em materiais com poros muito pequenos (zeólita, carvões) a fisissorção é lenta e significa que o processo é limitado pela difusão do gás nos poros (SCHMAL, 2013; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Diferentemente, segundo Nascimento *et al.* (2014), a quimissorção envolve a troca ou partilha de elétrons entre a molécula do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma nova ligação química e, portanto, mais forte que no caso da fisissorção. A quimissorção é irreversível e ocorre em temperaturas superiores às de condensação dos gases e, por ser uma interação específica entre o fluido e o sólido, ocorre em só uma camada (SCHMAL, 2013).

Nascimento *et al.* (2014) relatam que os processos de separação por adsorção estão baseados em três mecanismos distintos: o mecanismo estérico, os mecanismos de equilíbrio e os mecanismos cinéticos. Para o mecanismo estérico, os poros do material adsorvente possuem

dimensões características, as quais permitem que determinadas moléculas possam entrar, excluindo as demais. Para os mecanismos de equilíbrio, têm-se as habilidades dos diferentes sólidos para acomodar diferentes espécies de adsorvatos, que são adsorvidos, preferencialmente, a outros compostos. O mecanismo cinético está baseado nas diferentes difusividades das diversas espécies nos poros dos adsorventes.

3.2.1 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção estuda a velocidade em que ocorre as interações entre adsorvente e adsorvato avaliando a quantidade de adsorvido por unidade de tempo. Este estudo permite determinar o mecanismo de adsorção correlacionando os dados experimentais com modelos matemáticos bem como determinar parâmetros para possível aplicação industrial.

Segundo Rani *et al.* (2018), o transporte de gás ocorre em dois estágios, no primeiro ocorre difusão rápida nos macroporos (responsáveis pela porosidade secundária) e no segundo ocorre difusão lenta nos microporos (responsável pela porosidade primária).

Dentre os modelos cinéticos mais utilizados na literatura para explicar a interação entre adsorvente e adsorvato em relação ao tempo, destacam-se os modelos de pseudo-primeira ordem, o modelo de pseudo-segunda ordem e o modelo de difusão intraparticular.

O modelo de pseudo-primeira ordem é representado pela Equação 1.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

Em que q_t (mg g^{-1}) representa a quantidade adsorvida no tempo t , q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}) e k_1 (min^{-1}) representa a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem.

O modelo cinético de pseudosegunda ordem é representado pela Equação 2.

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (2)$$

Em que q_t (mg g^{-1}) representa a quantidade adsorvida no tempo t , q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio, e k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) representa a constante de velocidade da reação de pseudo-segunda ordem.

3.2.2 Isotermas de adsorção

A quantidade de gás adsorvido pelo sólido é proporcional à massa da amostra e depende, também, da temperatura, da pressão, do tipo de sólido e de gás. A isoterma de adsorção é a função que relaciona a quantidade de gás adsorvido com a pressão de equilíbrio à temperatura constante (SCHMAL, 2013). O estudo das isotermas de adsorção é fundamental para compreender a forma que ocorre as interações entre adsorvente e adsorvato, bem como para determinar parâmetros como capacidade máxima dos adsorventes, tipo de mecanismo, área superficial, volume de poros e distribuição de tamanho de poros, como também observado por Nascimento *et al.* (2014) e Shahrom *et al.* (2018).

O modelo de Langmuir, Equação 3, assume que a adsorção ocorre em monocamada, em uma quantidade finita de sítios localizados. Assume também que cada sítio só pode acomodar uma molécula do adsorvato, sem que haja interações laterais, apresentando entalpia e energia de ativação constante em cada molécula adsorvida (FOO e HAMEED, 2010). O grau de

desenvolvimento e da espontaneidade da reação de adsorção podem ser obtidos a partir da avaliação do parâmetro de equilíbrio ou fator de separação R_L (Equação 4), que indica se a reação de adsorção é favorável ou desfavorável, por meio da relação:

$$q_e = \frac{q_{\max} k_L P_e}{1 + k_L P_e} \quad (3)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L P_0} \quad (4)$$

Em que q_e (mg g^{-1}) é a quantidade de adsorvido na fase sólida em equilíbrio com a fase fluida a uma pressão P ; q_{\max} (mg g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção; P_e (MPa) é a pressão de equilíbrio; k_L é a constante de Langmuir (Mpa^{-1}). O valor de R_L indica a natureza da adsorção, podendo ser desfavorável ($R_L > 1$), favorável ($0 < R_L < 1$) ou irreversível ($R_L = 0$) (FOO e HAMEED, 2010; GARSHASBI *et al.*, 2017).

Foo e Hameed (2010) ainda relatam que o modelo empírico de Freundlich (Equação 5) é utilizado para descrever adsorção não ideal, reversível e sem restrição de monocamada. Assim, este modelo pode ser aplicado em adsorção em multicamada, com distribuição não uniforme de energia e com afinidades por superfícies heterogêneas. O parâmetro $1/n$ entre 0 e 1 mede a intensidade da adsorção ou a heterogeneidade da superfície, se tornando mais heterogênea quando o valor se aproxima de zero. Valores de $1/n$ inferiores a 1 indicam adsorção química, enquanto que valores superior a 1 indicam adsorção cooperativa.

$$q_e = k_F P_e^{1/n} \quad (5)$$

Em que P_e (MPa) é a pressão de equilíbrio k_F é a constante de Freundlich ($\text{mg g}^{-1} \text{Mpa}^{-n}$) e n é a constante de equilíbrio de Freundlich. Para $1/n > 1$, é indicativo de adsorção cooperativa, enquanto $0 < 1/n < 1$ a adsorção é considerada química, favorável e não-linear, sendo que quanto mais próximo de 0, mais heterogênea a superfície.

3.2.3 Adsorventes

Diversos sólidos apresentam a capacidade de acumular substâncias fluidas em sua superfície podendo assim ser utilizados como adsorventes. Assim, surge a necessidade de estudar as interações entre adsorvente e adsorvato com a finalidade de caracterizar o adsorvente quanto a capacidade adsorptiva, tempo de adsorção bem como condições de uso para o sistema adsorvente-adsorvato em estudo. Como descrito anteriormente, os adsorventes, em sua maioria, são porosos, apresentam alta área superficial e afinidades com grupos específicos de adsorvatos, sejam esses grupos metálicos, orgânicos, gases ácidos, cátions ou ânions, entre outros.

A escolha do adsorvente apresenta-se como uma etapa importante no processo de adsorção. Nascimento *et al.* (2014) relatam os principais fatores a serem avaliados na escolha do adsorvente: como alta capacidade de adsorção; alta seletividade com o adsorvato; condições brandas de regeneração; estabilidade durante ciclos de adsorção-dessorção e tolerância a presença de umidade. O adsorvente ainda precisa ter baixo custo e alta disponibilidade para facilitar e viabilizar a sua aplicação.

Segundo Bamdad *et al.* (2018), os adsorventes podem conter estruturas amorfas e/ou cristalinas tanto em macro quanto em nano escala. Os adsorventes mais comumente utilizados no tratamento de gases produzidos ou naturais para captura de gases ácidos (dióxido de carbono e

sulfeto de hidrogênio), ainda segundo Bamdad *et al.* (2018), são materiais a base de carbono (carvão ativado e suas modificações), de sílica (argilas naturais, modificadas e zeólitas), e de estruturas metal-orgânicas (MOFs).

3.3.Argilas

A argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que adquire certa plasticidade, quando umedecido com água. É constituída de argilominerais, partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais, que quimicamente, são compostos por silicatos hidratados de alumínio e ferro contendo ainda certo teor de elementos alcalinos e alcalinos terrosos (SANTOS, 1975).

Uma argila qualquer pode ser composta por partículas de um argilomineral ou por mistura de diversos argilominerais. Os grupos fundamentais, dos quais são construídos todos os tipos de estruturas cristalinas dos argilominerais conhecidos são grupos tetraédricos e octaédricos de átomos ou íons de oxigênio e de íons hidroxila ao redor de pequenos cátions, principalmente Si^{4+} e Al^{3+} nos grupos tetraédricos e Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} e Ti^{4+} nos grupos octaédricos (GOMES, 1988).

Os argilominerais têm capacidade de troca de íons fixados na superfície, entre as camadas e dentro dos canais do retículo cristalino que podem ser trocados sem que isso venha trazer modificações de sua estrutura cristalina. Essa capacidade de troca tem influência direta nas propriedades físico-químicas podendo modificar as propriedades plásticas (SANTOS, 1975).

A plasticidade, propriedade do material úmido se deformar, sem que haja rompimento, pela aplicação de uma tensão, confere à argila uma gama de aplicações em diversas áreas tais como:

cerâmica, materiais de construção, saúde, agricultura, engenharia ambiental, indústria química, entre outras (MORENO-MAROTO e ALONSO-AZCÁRATE, 2018).

As argilas têm sido estudadas em diversas aplicações industriais devido a suas propriedades químicas e físicas, bem como por ser de baixo custo e ter alta disponibilidade em toda parte do mundo. Por ter considerável área superficial e ser porosa, as argilas podem ser utilizadas como adsorventes de diversos sistemas, seja líquido ou gasoso.

Estudos publicados na literatura mostram que as argilas *in natura* têm sido utilizadas na adsorção de CO₂, apresentando-se como adsorvente com alta capacidade regenerativa. Chen *et al.* (2013) estudaram a eficiência de argila bentonita que apresentou capacidade adsorptiva de CO₂ de 6,0 mg g⁻¹ a 25°C. A argila montmorilonita estudada por Volzone e Ortiga (2004) apresentou capacidade adsorptiva de CO₂ de 7,1 mg g⁻¹ a 25°C. Volzone e Ortiga (2006) também estudaram três tipos de argila caulinita na adsorção de CO₂, apresentando capacidade máxima de adsorção na faixa 1,9 a 6,6 mg g⁻¹ a 25°C.

Embora as argilas apresentem resultados expressivos na adsorção de CO₂, a plasticidade associada a esse material permite realizar modificações que têm beneficiado a retenção de gases em sua estrutura. Dentre as modificações estudadas em argilas para o favorecimento da adsorção de CO₂, destacam-se o tratamento térmico e ácido (Volzone e Ortiga, 2006), adições de polímeros (AZZOUZ *et al.*, 2010; CHEN *et al.*, 2013), sais orgânicos (VOLZONE *et al.*, 2006) e beneficiamento na obtenção de zeólitas (GARCÍA *et al.*, 2015; GARSHASBI *et al.*, 2017).

3.4. Zeólitas

As zeólitas são sólidos microporosos constituídas de uma rede cristalina de aluminossilicatos, geralmente contendo metais alcalinos e alcalinos terrosos como compensadores

de carga, são estruturadas a partir de tetraédricas TO_4 (T= Si ou Al) ligadas por átomos de oxigênio para formar estruturas tridimensionais, mais complexas originando redes cristalinas bem definidas(AUERBACH *et al.*, 2003).

A variedade de zeólitas existe pelos diferentes arranjos das unidades TO_4 que dão origem a unidades secundárias de construção (SBU), e essas unidades são ligadas entre si formando redes tridimensionais. Apesar das zeólitas terem sido descobertas em sua forma natural, após anos de estudos de suas estruturas e aplicações, as zeólitas começaram a ser sintetizadas em grande escala com o avanço da era industrial.

A estrutura zeolítica pode ser descrita por diferentes termos cristalográficos. Para muitos sistemas, é possível especificar as seguintes características estruturais: unidades secundárias de construção, densidade estrutural, sequência de coordenação, dimensão e composição da célula unitárias e dimensão da abertura (janela) dos poros (ROUQUEROL *et al.*, 1999). Essas características estruturais, bem como seus roteiros experimentais, podem ser encontradas no Atlas dos Tipos de Estrutura Zeolíticas (Atlas of Zeolite Structure Types) na base de dados da Associação Internacional de Zeólitas (IZA) para os duzentos e trinta e cinco tipos de zeólitas descobertas até o momento (IZA, 2019).

Estes materiais têm aplicações em campos como agricultura, tratamento de água e efluentes, petróleo, petroquímica e indústria de detergentes devido a suas proeminentes propriedades como alta porosidade, alta área superficial, excelente estabilidade hidrotérmica e química (ANBIA *et al.*, 2017). Segundo Auerbach *et al.*, (2003), a estrutura da zeólita permite a transferência de substâncias nos espaços intercristalinos, sendo essa transferência limitada pelo diâmetro do poro da zeólita. Apenas moléculas com diâmetro menor que o valor crítico podem passar pelos espaços intercristalinos.

A zeólita LTA, ou A, é um aluminossilicato sódico sintético representado pela fórmula química $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$ formado a partir da estrutura primária sodalita, como ilustrado na Figura 2. Sua estrutura cristalina é cúbica com parâmetro de rede de $12,32\text{\AA}$. A zeólita A é caracterizada por apresentar uma rede tridimensional constituída de por cavidades esféricas de $11,4\text{\AA}$ de diâmetro separadas por aberturas circulares de $4,2\text{\AA}$ de diâmetro, segundo García *et al.* (2015). A abertura de poro de $4,2\text{\AA}$ é referente a presença do íon Na^+ como compensador de carga, essa abertura pode ser modificada para 3\AA ou 5\AA fazendo troca iônica com soluções salinas de potássio e cálcio, respectivamente (GHAREHAGHAJI *et al.*, 2018). Dentre as principais aplicações da zeólita LTA destacam-se o uso da produção de detergentes, como aditivo em PVC termoplásticos, secagem de gás industrial e separação de hidrocarbonetos de cadeia linear e ramificada (AUERBACH *et al.*, 2003).

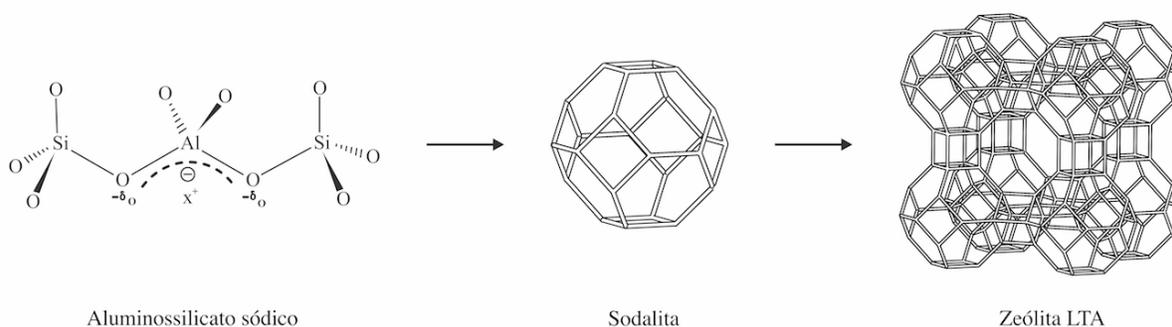


Figura 2. Estrutura da zeólita LTA

Mofahari e Gholipour (2014) utilizaram a zeólita LTA comercial para a adsorção de CO_2 e CH_4 em sistemas monocomponente e multicomponentes. A zeólita LTA apresentou-se eficiente para ambos os gases em adsorção monocomponente e com seletividade maior para a adsorção de CO_2 quando testada em sistemas binários (CH_4/CO_2). Segundo os autores, a preferência da adsorção de CO_2 a CH_4 na zeólita foi explicada pelo momento quadrupolar e pelo grau de

polarizabilidade que mostraram que as interações entre a zeólita e o CO₂ são maiores que as interações com o CH₄.

Chen e Ahn (2014) estudaram o efeito da mesoporosidade da zeólita LTA na adsorção de CO₂. Zeólitas meso e microporosas foram obtidas e aplicadas na adsorção de CO₂. O estudo mostrou que a zeólita mesoporosa apresentou adsorção rápida à pressão de 0,1 MPa, atingindo equilíbrio antes de 7 minutos, enquanto que a zeólita microporosa atingiu equilíbrio em 30 minutos. Esta adsorção rápida foi atribuída à mesoporosidade, que facilitou o transporte do gás na estrutura da zeólita. Embora apresente uma adsorção mais lenta, a zeólita microporosa apresentou maior capacidade adsorptiva em baixas pressões. Porém, em pressões acima de 0,15 MPa, a zeólita mesoporosa apresentou maior capacidade adsorptiva, tal característica foi atribuída ao tamanho de poro maior podendo assim comportar maior volume de CO₂ em altas pressões.

3.4.1. Síntese de Zeólitas

Segundo Auerbach *et al.*, (2003), a maioria dos processos de obtenção de zeólitas é feita em meio aquoso, porém também pode ser realizada utilizando solventes ou líquidos iônicos que atuam como direcionadores e/ou solventes no processo de síntese.

O método hidrotérmico aplicado à síntese de zeólitas, segundo Cundy e Cox, (2005), corresponde a cristalização de zeólitas a partir de sistema aquoso saturado que contém os componentes químicos necessários em quantidades definidas sob temperatura e pressão pré-estabelecidas. Assim, fazendo variar a composição da mistura reacional e/ou condições operacionais é possível direcionar a síntese para diferentes tipos de zeólitas com características estruturais distintas.

A IZA descreve a síntese de zeólitas seguindo as seguintes etapas: preparação da mistura reacional, em que os reagentes devidamente calculados de acordo com a composição molar referente ao tipo de zeólita são misturados; envelhecimento da mistura reacional, etapa em que os reagentes são mantidos sob agitação; tratamento hidrotérmico da mistura reacional, etapa em que ocorre o rearranjo estrutural sob condições de temperatura e pressão controlada, separação lavagem e secagem dos sólidos obtidos.

Embora as zeólitas sintéticas possam ser obtidas com alto grau de pureza e cristalinidade, os reagentes analíticos utilizados são geralmente de alto custo. Assim, com a finalidade de reduzir os custos de síntese e tornar o produto ecologicamente correto, diversas fontes alternativas de sílica e alumina são utilizadas na síntese de zeólitas, como argilas naturais (GARCÍA *et al.*, 2015; GARSHASBI *et al.*, 2017), bentonita (CHEN *et al.*, 2014), caulim (ROCHA JUNIOR *et al.*, 2015), cinzas volantes (KALVACHEV *et al.*, 2016) entre outros materiais. Nestes casos, faz-se necessário conhecer a composição química da fonte alternativa para fazer as devidas correções da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ se necessário, referente ao tipo de zeólita a ser sintetizado.

3.4.2. Obtenção de zeólitas a partir de fontes alternativas

A obtenção de zeólitas utilizando fontes alternativas como material de partida vem ganhando espaço nos últimos anos devido ao interesse em reduzir, sempre que possível, a utilização de reagentes químicos. Dentre as fontes alternativas mais utilizadas destacam-se os resíduos industriais e materiais de baixo custo e alta disponibilidade que têm seu valor agregado após a obtenção da zeólita.

García *et al.* (2015) obtiveram zeólita LTA utilizando argila do grupo montmorilonita e caulim comercial como fontes de sílica e alumina. Para baixar a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi utilizado

aluminato de sódio no preparo da mistura reacional. A zeólita foi obtida utilizando o método hidrotérmico com duas etapas, em que a mistura reacional foi tratada termicamente a 600°C por 1 hora em forno mufla antes das etapas de envelhecimento e tratamento hidrotérmico. A zeólita obtida utilizando as duas fontes alternativas foram obtidas e comprovadas com a identificação das fases cristalinas por DRX, mostrando maior cristalinidade no tempo de 4 horas.

Ayele *et al.* (2016) utilizaram caulim da Etiópia como fonte de sílica e alumina na síntese de zeólita LTA por duas rotas diferentes, método convencional (tratamento hidrotérmico) e utilizando método com duas etapas (calcinação e tratamento hidrotérmico). A zeólita obtida pelo método convencional, com condições de síntese 12 horas de envelhecimento sob agitação e 3 horas de tratamento hidrotérmico, apresentou cristalinidade de 75% e estrutura cúbica bem definida observada por MEV. A zeólita LTA obtida pelo método com duas etapas, com calcinação a 600°C por 3 horas, 1 hora de envelhecimento sob agitação e 3 horas de tratamento hidrotérmico, apresentou cristalinidade de 84% e estrutura cúbica bem definida observada por MEV. Dessa forma a zeólita LTA foi obtida com menor tempo de síntese, menor gasto energético e maior qualidade utilizando o método com duas etapas.

O estudo de Jiang *et al.* (2012) utilizaram a argila paligorsquita como fonte de sílica na obtenção de zeólita LTA via ativação ácida. Neste estudo foi variada a concentração de ácido clorídrico durante o tratamento ácido da argila a ser utilizada na mistura reacional da síntese de zeólita LTA. Foi identificado a melhor condição de tratamento ácido utilizando 3 mol L⁻¹ de HCl sob agitação por 48 horas a 80°C em que foi observado a remoção de impurezas bem como o aumento da reatividade da mistura reacional, obtendo zeólita LTA com maior cristalinidade na condição de 5 horas de tratamento hidrotérmico.

Garshasbi *et al.* (2017) sintetizaram a zeólita 13X utilizando argilas naturais (caulim, bentonita e feldspato) como fontes de sílica e alumina fazendo a devida correção para manter adequada a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ da mistura reacional. As zeólitas foram sintetizadas e comprovadas com a análise de difratometria de Raios X (DRX) mostrando a alteração na estrutura cristalina e comparando com o difratogramas padrão da zeólita 13X. Foi possível observar também a alteração nas morfologias das amostras utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As zeólitas apresentaram picos característicos de zeólitas 13X e a zeólita sintetizada a partir do caulim apresentou maior cristalinidade, sendo a fonte alternativa mais eficiente nas condições experimentais estudadas.

Kalvachev *et al.* (2016) sintetizaram a zeólita X utilizando cinzas volantes oriundas da queima de carvão lignito da Bulgária como fonte de sílica e alumina. A síntese foi realizada sem a correção da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ usando cinzas volantes e NaOH na proporção 1:2 com método hidrotérmico em dois estágios. Os difratogramas comprovaram a síntese da zeólita apresentando cristalinidade de 60% em comparação com os picos da zeólita Na-X pura. Análises térmicas (TG/DTG) e MEV também foram realizadas para caracterizar a zeólita a partir de cinzas volantes.

A zeólita 13X sintetizada por Kongnoo *et al.* (2017) teve como fonte de sílica e alumina cinzas volantes de moinho de óleo de palma (POMFA). Foi realizada uma etapa de extração de sílica da POMFA, determinada a composição química deste novo material, chamado POMFAS, para então ser aplicado na síntese da zeólita. A adição de 44% de Al_2O_3 foi feita para manter a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3. Os autores variaram a quantidade de NaOH, temperatura e tempo de síntese para determinar as melhores condições operacionais. A zeólita foi sintetizada com sucesso podendo ser comprovada pelas análises de DRX e MEV.

3.5. Caracterização de argilas e zeólitas

A identificação e caracterização de argilas e zeólitas é relativamente simples, segundo Santos (1975), quando a amostra é pura, isto é, com apenas um argilomineral (no caso da argila) ou apenas uma estrutura zeolítica (no caso da zeólita). Para misturas de argilominerais e de estruturas zeolíticas são utilizados como métodos de estudo a análise química, análise térmica diferencial, microscopia eletrônica, difratometria de raios X e espectroscopia no infravermelho, pois cada um pode fornecer um dado, de cujo conjunto a composição mineralógica pode ser determinada com maior precisão (IZA, 2019; SANTOS, 1975).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos deste trabalho foram realizados no Laboratório de Química Industrial (DEQ), Laboratório Multiusuário (DEQ), Laboratório de Química Multiusuários (DQI), Laboratório de Análises Térmicas (DCEM), Laboratório de Microscopia Eletrônica (DCEM), Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia (NUPEG).

4.1. Preparação e tratamento ácido das argilas

A argila Pinheiro (PIN) foi coletada no município de Laranjeiras-SE (coordenadas geográficas Latitude: 10° 48'12" Sul e Longitude: 37°10'11" Oeste) foi moída em moinho de bolas (SOLAB SL34/3P), selecionada em peneira 100 mesh e seca em estufa (IMCAMO 4) a 60°C por 12 horas. Foi realizado tratamento ácido com a finalidade de remover cátions trocáveis e matéria orgânica presentes na argila que podem atuar como interferentes na síntese de zeólitas. No tratamento ácido, 100 g de amostra de argila foram dispersos em 500 mL de HCl 3 mol L⁻¹ (IMPEX) e mantido sob agitação (Logen Scientific LS59110P) por 10 horas a 80°C, segundo adaptação do método descrito por Jiang *et al.* (2012). Em seguida o material foi filtrado à vácuo, lavado com água destilada, seco em estufa a 80°C por 12 horas e pulverizado com almofariz e pistilo. Posteriormente, argila modificada com tratamento ácido (PIN-MOD) foi usada na granulometria de 100 mesh segundo a NBR 6502 (ABNT, 1995) para manter a uniformidade do tamanho de partículas.

4.2. Obtenção da zeólita LTA por rota convencional (LTA-Padrão)

A zeólita LTA-Padrão foi obtida por rota convencional seguindo a metodologia descrita pela IZA (2019), em que 4,28 g de NaOH (ALPHATEC 99%) foram dissolvidos em 590,1 g de água

destilada, sendo a solução alcalina dividida em duas partes iguais em frascos de polipropileno. No primeiro frasco foram dissolvidos 45,86 g de NaAlO_2 (ALDRICH Al_2O_3 57%, Na_2O 38%) e no segundo foram dissolvidos 59,22 g de metassilicato de sódio (SIGMA SiO_2 50,1%, Na_2O 49,9%). Em seguida, a solução de silicato foi vertida na solução de aluminato, formando mistura reacional de composição molar 3,165 Na_2O : Al_2O_3 : 1,926 SiO_2 : 128,0 H_2O . A mistura foi agitada vigorosamente por 5 minutos e, então, levada ao tratamento hidrotérmico em estufa (IMCAMO 4) a 100°C por 4 horas. Por fim, a mistura foi resfriada em banho de gelo e separada por filtração à vácuo. A zeólita obtida foi lavada com água destilada até pH 8-9, seca em estufa (IMCAMO 4) a 80°C por 12 horas e desagregada utilizando almofariz e pistilo.

4.3.Obtenção da zeólita LTA a partir da argila Pinheiro (LTA-PIN)

A zeólita LTA-PIN foi obtida por rota com duas etapas, calcinação e tratamento hidrotérmico, utilizando método adaptado de García *et al.* (2015). Foram misturados 31,20 g da argila PIN-MOD (fonte de SiO_2 e Al_2O_3), 25,81 g de NaAlO_2 (Dinâmica 99,81%) e 37,43 g de NaOH (ALPHATEC), macerado até formar uma mistura homogênea, e então calcinado a 600°C por diferentes tempos em mufla (GP Científica). A mistura então foi novamente macerada, dissolvida em 444,2 g de água destilada formando mistura reacional de composição molar 3,165 Na_2O : Al_2O_3 : 1,926 SiO_2 : 128,0 H_2O . A mistura foi envelhecida sob agitação por 1 hora, transferida para frasco de polipropileno e levada a 100°C em estufa (IMCAMO 4), com diferentes tempos de tratamento hidrotérmico. Por fim, a mistura foi resfriada em banho de gelo e separada por filtração à vácuo. A zeólita obtida foi lavada com água destilada até pH 8-9, seca em estufa a 80°C por 12 horas e pulverizada com almofariz e pistilo.

4.3.1. Influência do tempo de calcinação

A influência do tempo de calcinação na obtenção da zeólita LTA-PIN foi avaliada em $t = 2$, 4 e 6 horas a 600°C em mufla (GP Científica). Nesse estudo, as condições do tratamento hidrotérmico utilizadas foram de 100°C por 4 horas em estufa (IMCAMO 4) como indicado na seção 4.2.

4.3.2. Influência do tempo de tratamento hidrotérmico

A influência do tempo de tratamento hidrotérmico na obtenção da zeólita LTA-PIN foi avaliada nos tempos de 2, 4 e 6 horas a 100°C em estufa (IMCAMO 4) utilizando a melhor condição de calcinação determinada na seção 4.3.1.

4.4. Determinação do percentual de Matéria Orgânica

O teor de matéria orgânica (g/g) da argila *in natura* foi determinado por ignição segundo método ASTM D 2974-00 (2011), em que a argila foi tratada termicamente a 440°C por 2 horas em mufla (GP Científica) e o teor de matéria orgânica foi calculado pela perda de massa. Esse teor foi utilizado para corrigir a composição dos componentes inorgânicos na mistura reacional para obtenção da zeólita, bem como para caracterizar a argila coletada, uma vez que a matéria orgânica presente em argilas tende a variar de acordo com o dia e o local de coleta.

4.5. Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A capacidade de troca catiônica foi determinada pelo método da mancha de azul de metileno, de acordo com a norma ASTM C 837-09 (2014) com a finalidade de analisar o grau em que a argila pode adsorver e trocar cátions.

4.6. Densidade Real por Picnometria de Hélio

A densidade real das argilas *in natura* e das zeólitas foram medidas utilizando picnômetro a gás Hélio Micromeritics AccuPyc II 1340. Cada amostra foi pesada em cápsula de alumínio e em seguida acoplada ao equipamento que quantifica a massa específica real passando quantidade conhecida de gás hélio. Com a densidade real foi possível determinar o volume ocupado pelos adsorventes dentro da coluna de adsorção, e assim determinar o volume ocupado pelo CO₂.

4.7. Análise estrutural por Difractometria de Raios X (DRX)

As estruturas das amostras de argilas *in natura* e zeólitas foram analisadas pela técnica de difratometria de raios X na forma de pó num difratômetro de raios X Shimadzu LabX XRD-6000 com radiação K α do cobre, tensão de 30 kV e corrente de 30 mA, tamanho de passo de 0,02 θ e tempo por passo de 0,6 s e ângulo percorrido de 4° a 60°. A identificação dos difratogramas foi feita utilizando software X'Pert HighScore (PANalytical) em comparativo com as fichas catalográficas disponibilizadas na base de dados ICSD utilizando o método de Rietveld.

4.8. Análise morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras de argilas e zeólitas LTA em forma de pó foram dispersas em abas adesivas de carbono e revestidas à vácuo com prata em metalizador Kurt J Lesker Company 108 e então analisadas em Microscópio Eletrônico de Varredura Carry Scope JCM-5700 Jeol.

4.9. Análise da composição química por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX)

As composições químicas das amostras de argilas e zeólitas foram analisadas na forma de pó por espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva em Bruker S8-Tiger em atmosfera de He.

4.10. Análises Térmicas (TG, DTG, DTA)

A estabilidade térmica das amostras das argilas e zeólitas foram analisadas em analisador térmico simultâneo (TG,DTG,DTA) Netzsch STA 449 F1 Jupiter no intervalo de temperatura de 30-1000°C, taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em atmosfera de N₂ com vazão de 100 ml min⁻¹.

4.11. Análise de grupos funcionais por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os principais grupos funcionais presentes nas argilas e zeólitas foram identificados utilizando a técnica de FTIR. Espectros de infravermelho foram analisadas na forma de pastilhas de KBr em espectrofotômetro FTIR Varian 640-IR, na região compreendida entre 4000 e 400 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹.

4.12. Análise textural por fisiossorção de N₂ (BET)

A análise textural das argilas e zeólitas foram analisadas por adsorção e dessorção de N₂ utilizando os métodos propostos por Brunauer, Emmett e Teller (BET) para determinar a área superficial específica, em Quantachrome NOVA 1200e utilizando degás a temperatura de 150°C por 2 h sob vácuo.

4.13. Descrição do sistema de adsorção de CO₂

Os ensaios de adsorção foram realizados através do método volumétrico estático, descrito por Sarker *et al.* (2017) e adaptado por Araújo *et al.* (2018). O método consiste em pressurizar a coluna de leito fixo, ilustrada na Figura 3, contendo massa de adsorvente, com CO₂ em diferentes pressões iniciais. Este sistema permite avaliar a queda da pressão inicial do sistema ao longo da adsorção até que haja o equilíbrio.

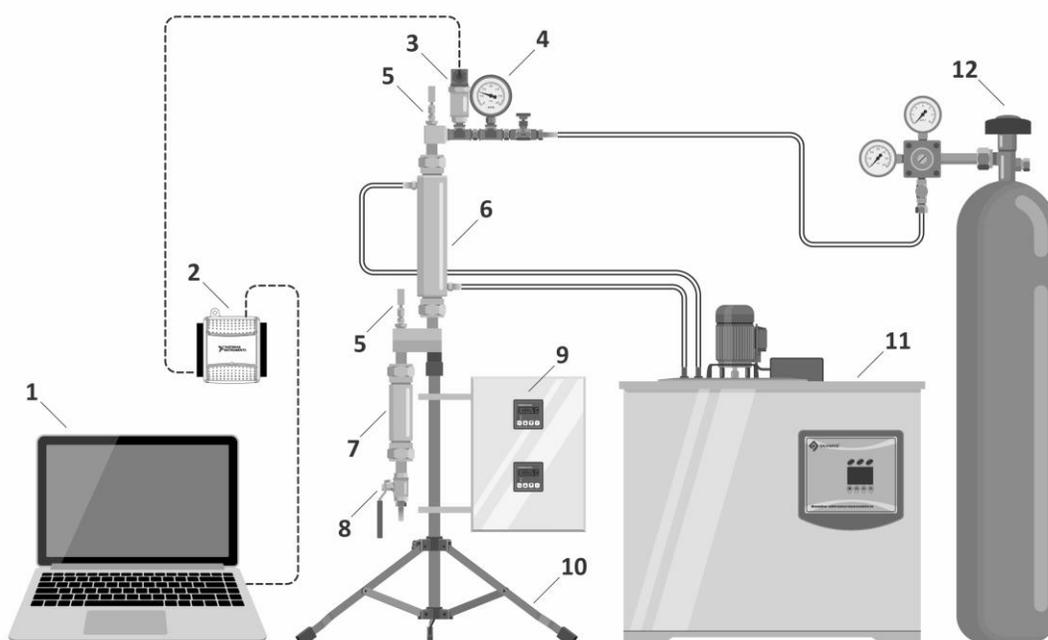


Figura 3. Esquema do sistema de adsorção de CO₂ em leito fixo. Legenda: (1) Área de trabalho criada para aquisição dos dados no software Matlab/SIMULINK®; (2) Placa de aquisição de dados marca National Instruments modelo USB-6008; (3) Transmissor de pressão marca Velki modelo VKP-011 com capacidade de medição de 0 a 0,2 MPa; (4) Manômetro tipo Bourdon de marca ASTA com faixa de pressão de 0 a 0,1 MPa; (5) PT-100 em aço inox marca Ecil 1/8" NPT, para medição da temperatura no leito e no reservatório; (6) Coluna em aço inox (ANSI 304) com 2 cm de diâmetro interno e 25 cm de altura acoplado com uma camisa térmica com entrada e saída em espigões de 1/4" NPT para controle de temperatura do leito; (7) reservatório tipo "pulmão" em aço inox ANSI 304 com 2 cm de diâmetro interno, com a finalidade de

promover volume extra de CO₂ ao leito fixo de adsorção; (8) Válvula para despressurização da coluna; (9) Display de temperatura; (10) Tripé em aço inox; (11) Banho ultratermostático QUIMIS; (12) Cilindro de CO₂ a 99%, fornecido pela White Martins

Este método permite determinar a quantidade de CO₂ adsorvida por medição indireta da pressão inicial do sistema uma vez que se conhece o volume da coluna e o volume ocupado pelo adsorvente (ARAÚJO *et al.*, 2018). Para isto, será necessário determinar o volume ocupado pelo CO₂ livre dentro da coluna utilizando a Equação 6:

$$V_d = V_t - V_s \quad (6)$$

Em que V_d é o volume ocupado pelo CO₂ na coluna (cm³); V_t é o volume total do sistema (138,5471 cm³); V_s é o volume ocupado pelo adsorvente (cm³).

O volume ocupado pelo adsorvente foi determinado pela Equação 7:

$$V_s = \frac{m_{ads}}{\rho_{ads}} \quad (7)$$

Em que V_s é o volume ocupado pelo adsorvente (cm³); m_{ads} é a massa de adsorvente (g); ρ_{ads} é a massa específica real do adsorvente (g cm⁻³).

Já para o cálculo do número de mols no início do processo e no equilíbrio, foram utilizadas as Equações 8 e 9, respectivamente:

$$n_{\text{inicial}} = \frac{V_d}{(V_m)_{\text{inicial}}} \quad (8)$$

$$n_{\text{eq}} = \frac{V_d}{(V_m)_{\text{eq}}} \quad (9)$$

Em que n_{inicial} é número de mols de CO_2 no início do processo; n_{eq} é o número de mols de CO_2 no equilíbrio; V_d é o volume ocupado pelo CO_2 na coluna (cm^3); $(V_m)_{\text{inicial}}$ é o volume específico do CO_2 no início do processo (cm^3); $(V_m)_{\text{eq}}$ é o volume específico de CO_2 no equilíbrio (cm^3).

A equação de estado virial truncada no segundo termo (Equação 10) e as correlações de Pitzer para o cálculo do segundo coeficiente de virial (Equações 11, 12 e 13) foram utilizadas, em razão das baixas pressões utilizadas (0,1 a 0,5 MPa), para determinar o volume específico do CO_2 (Equação 14) tanto no início do processo como no equilíbrio.

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (10)$$

$$B^0 = 0,083 - \frac{0,422}{T_r^{1,6}} \quad (11)$$

$$B^1 = 0,139 - \frac{0,172}{T_r^{4,2}} \quad (12)$$

$$B = \frac{RT_c}{P_c} (B^0 + \omega B^1) \quad (13)$$

$$V_m = \frac{ZRT}{P} \quad (14)$$

Em que T_r é a temperatura reduzida; T_c é a temperatura crítica; R é a constante universal dos gases; P_c é a pressão crítica; P é a pressão inicial ou no equilíbrio; ω é o fator acêntrico para o CO_2 ; Z é o fator de compressibilidade; V_m é o volume específico do CO_2 inicial ou no equilíbrio.

A variação do número de mols de CO_2 , fornecida por meio das Equações 9 e 10, por sua vez, estabelece a quantidade real de CO_2 adsorvida, o que permite obter a massa de CO_2 adsorvida através da relação de números de mols pela massa molar do dióxido de carbono ($40,1 \text{ g mol}^{-1}$). Logo, a quantidade máxima de adsorção de CO_2 é obtida, fazendo-se o uso da Equação 15:

$$q_e = \frac{m_{\text{CO}_2\text{ads}}}{m_{\text{ads}}} \quad (15)$$

Em que q_e é a quantidade máxima adsorvida; $m_{\text{CO}_2\text{ads}}$ é a massa de CO_2 adsorvida (g); m_{ads} é a massa de adsorvente (g).

4.13.1. Influência do tempo de contato e cinética de adsorção de CO_2

Os ensaios de influência de tempo de contato foram realizados em triplicata sob condições de pressão inicial variando na faixa de 0,05-0,36 MPa, massa de adsorvente de 1 g, temperatura de 25°C , variando o tempo de contato na faixa de 1-60 min. Os dados experimentais foram utilizados para determinar as constantes cinéticas usando os modelos de pseudo-primeira ordem (Equação 1) e pseudo-segunda ordem (Equação 2) (MUTYALA *et al.*, 2019), descritos na seção 3.2.1.

4.13.2. Influência da pressão inicial e equilíbrio químico de adsorção de CO₂

Os experimentos de equilíbrio foram realizados em triplicatas sob as condições de m_{ads} 1 g, temperatura de 25°C, tempo de contato de 1 hora, variando-se a pressão inicial de CO₂ de 0,05 a 0,36 MPa. Os resultados experimentais foram utilizados para estimar a capacidade máxima do adsorvente e possíveis ajustes dos modelos de Langmuir (Equação 3), fator de separação de Langmuir (Equação 4) e Freundlich (Equação 5) descritos na seção 3.2.2.

4.13.3. Ciclos de regeneração da zeólita LTA

A regeneração da zeólita LTA impregnada com o CO₂ após adsorção foi realizada por meio de tratamento térmico em estufa a 100°C por 1 hora. Após a regeneração, o adsorvente foi reutilizado sob as mesmas condições do primeiro ciclo com a finalidade de observar a variação quantidade de CO₂ adsorvido ao longo de quatro ciclos adicionais.

4.14. Estimação de parâmetros

Os parâmetros da cinética e equilíbrio químico de adsorção foram estimados utilizando os softwares STATISTICA 8.0® e GAMS (General Algebraic Modelling System) com solver CONOPT com programação matemática não linear (NLP) para minimizar a função objetivo Soma de Quadrados do Erro (SQE) (Equação 16). A identificação do melhor modelo para o ajuste dos modelos cinéticos e de equilíbrio foi feita utilizando a função discriminadora erro médio relativo (ARE) (FOO e HAMEED, 2010).

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^n (q_{e,calc} - q_{e,exp})^2 \quad (16)$$

Em que n é o número de experimentos; $q_{e,calc}$ é a quantidade adsorvida de CO_2 obtida pelo modelo matemático; $q_{e,exp}$ é quantidade adsorvida medida experimentalmente.

5. RESULTADOS

5.1. Caracterização dos materiais

A análise de composição química da argila PIN (Tabela 1) mostrou que os principais constituintes inorgânicos são SiO_2 e Al_2O_3 , espécies a serem utilizadas como material de partida na síntese da zeólita LTA. Além disso, a argila apresentou teores de CaO e de Fe_2O_3 em sua composição, sendo necessária a purificação com a finalidade de reduzir o teor de cálcio e ferro uma vez que podem atuar como interferentes na síntese de zeólita LTA (JIANG *et al.*, 2012). O tratamento ácido reduziu o teor de CaO e Fe_2O_3 em 97,94% e 82,68%, respectivamente, tornando a argila modificada majoritariamente composta por sílica e alumina.

Tabela 1. Composição química das argilas natural (PIN) e modificada (PIN-MOD) via análise de FRX

Principais Componentes	Argila PIN (%m/m)	Argila PIN-MOD (%m/m)
SiO ₂	56,02%	75,85%
Al ₂ O ₃	18,88%	15,67%
CaO	8,26%	0,17%
Fe ₂ O ₃	7,45%	1,29%
K ₂ O	3,32%	3,26%
MgO	3,26%	1,09%
Na ₂ O	1,46%	1,61%
TiO ₂	0,96%	0,96%
P ₂ O ₅	0,18%	-
BaO	0,09%	0,08%
MnO	0,06%	-
ZrO ₂	0,03%	0,03%
ZnO	0,02%	-
SrO	0,02%	-
Total	100,01%	100,01%

Após tratamento ácido também foi observada a redução da porcentagem de matéria orgânica de 1,76% na argila PIN para 1,25% na argila PIN-MOD. A redução da quantidade de cátions trocáveis na estrutura da argila também foi evidenciada pela análise de CTC que apresentou 6,33 cmol kg⁻¹ para a argila PIN e 3,94 cmol kg⁻¹ para a argila PIN-MOD sendo atribuída a redução da quantidade de cátions orgânicos trocáveis com o tratamento ácido.

A Figura 4 apresenta os difratogramas para as argilas PIN e PIN-MOD. As principais fases cristalinas identificadas na argila PIN foram quartzo (SiO₂), muscovita (KAl₂(AlSi₃O₁₀)(F,OH)₂), illita ((K,H₃O)(Al,Mg,Fe)₂(Si,Al)₄O₁₀[(OH)₂,H₂O]), e montmorilonita

$((\text{Mg,Ca})\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{Si}_5\text{O}_{10}\cdot n\text{H}_2\text{O})$ e calcita (CaCO_3), enquanto que para a argila PIN-MOD as fases calcita, illita e montmorilonita não estão presentes. Este comportamento evidencia a mudança na estrutura cristalina ocasionada pelo enfraquecimento de ligações químicas decorrente de reações termoquímicas durante o tratamento ácido (ESPAÑA *et al.*, 2019), sendo comprovada pela redução dos teores de cálcio (presente na calcita e montmorilonita) e de ferro, alumínio e magnésio (presentes na illita e montmorilonita).

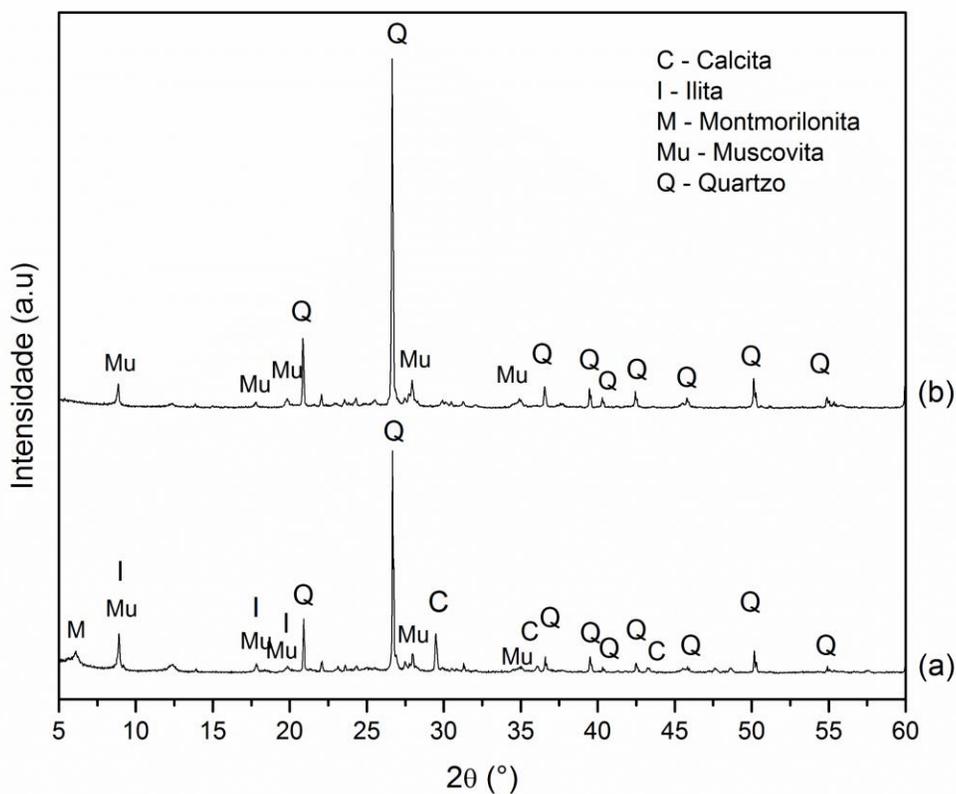


Figura 4. DRX. (a) argila PIN e (b) argila PIN-MOD

No estudo da influência do tempo de calcinação na obtenção da zeólita LTA (Figura 5), foram avaliados em $t = 2, 4$ e 6 horas de calcinação. A presença de quartzo e alumina com alta intensidade no produto final resultante do emprego de duas horas de calcinação indica que não foi

fornece energia suficiente para enfraquecer e romper as ligações da estrutura cristalina da mistura reacional, havendo o possível aumento da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reativa que direcionou para a formação da zeólita X ao invés da zeólita LTA (ZHANG *et al.*, 2017). Em $t = 4$ e 6 horas de calcinação foi possível obter a zeólita LTA sem formação simultânea de outras estruturas zeolíticas simultâneas, apresentando cristalinidade de 42,72% e 71,60% referente à zeólita LTA-Padrão, respectivamente, mostrando que o tempo de calcinação influenciou a formação de zeólita LTA. Também foi identificada a presença de quartzo não reagido remanescente da argila PIN-MOD, também observado por Sen *et al.* (2018) utilizando argila e Yang *et al.*, (2015) utilizando cinzas volantes na obtenção de zeólita LTA.

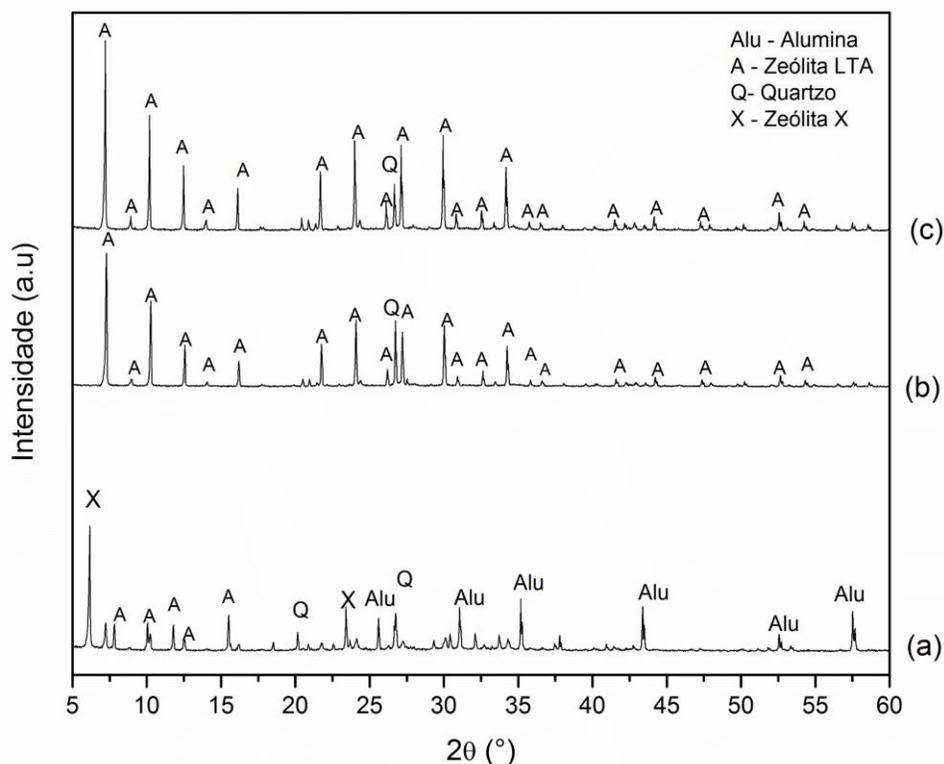


Figura 5. DRX. Zeólita LTA com calcinação em $t =$ (a) 2 horas, (b) 4 horas e (c) 6 horas a 600°C e 4 horas de tratamento hidrotérmico a 100°C

O estudo da influência do tempo de tratamento hidrotérmico (Figura 6) mostrou que a zeólita LTA foi obtida nos diferentes tempos avaliados, apresentando cristalinidade de 63,88%, 71,60% e 63,24% nos tempos de 3, 4 e 6 horas, respectivamente. A zeólita LTA foi obtida com cristalinidade mais alta (71,60%) utilizando 4 horas de tratamento hidrotérmico, mesmo tempo descrito pela IZA no procedimento da rota convencional. A zeólita LTA obtida através de argila PIN-MOD utilizada nos estudos seguintes foi a sintetizada nas condições de 6 horas de calcinação e de 4 horas de tratamento hidrotérmico.

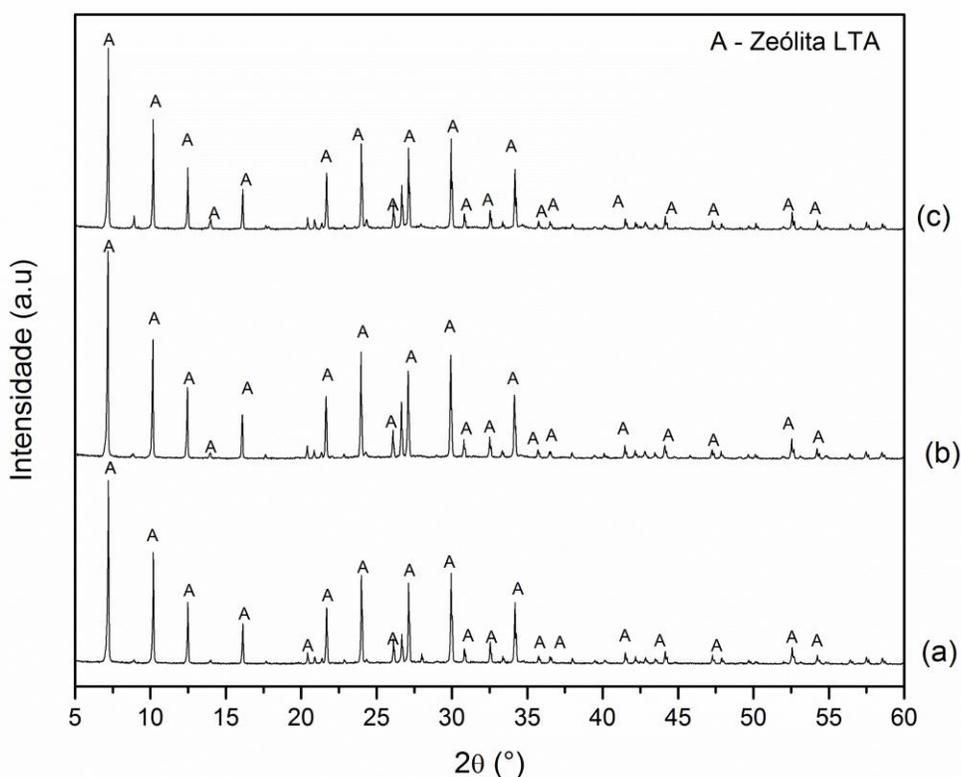


Figura 6. DRX. Zeólita LTA com 6 horas de calcinação e tratamento hidrotérmico em t= (a) 3 horas, (b) 4 horas e (c) 6 horas a 100°C

Além do cálculo de grau de cristalinidade, determinado pela intensidade dos principais picos, os difratogramas das zeólitas LTA-PIN e LTA-Padrão apresentados na Figura 7 foram refinados utilizando o padrão cristalográfico disponível na base de dados IZA referente à estrutura da Zeólita LTA. Dentre os parâmetros utilizados no refinamento pelo método de Rietveld (LANCASTER, 1989) estão o fator de escala, linha de base, perfil de pico, parâmetros de célula, fator de estrutura, deslocamento e orientação preferencial sendo possível quantificar as fases cristalinas bem como determinar a composição da estrutura zeolítica. A zeólita LTA-PIN apresentou 95,70% da fase LTA com composição $\text{Na}_{62}\text{Si}_{96}\text{Al}_{96}\text{O}_{692}$ e 4,30% de quartzo (SiO_2), enquanto que a zeólita LTA- Padrão apresentou 100% da fase LTA com composição $\text{Na}_{58}\text{Si}_{96}\text{Al}_{96}\text{O}_{696}$. Ambas as zeólitas apresentaram baixa deficiência de sódio na estrutura quando comparadas com a composição teórica $\text{Na}_{64}\text{Si}_{96}\text{Al}_{96}\text{O}_{710}$ (IZA, 2019), comportamento que indica formação de intercristais durante o tratamento hidrotérmico, também observado por Ayele *et al.* (2016), em que um cristal se forma dentro do outro. Apesar da presença de quartzo remanescente, a zeólita LTA-PIN não apresentou deficiência de sílica em sua estrutura cristalina evidenciando que a mistura reacional forneceu a composição reativa necessária para a obtenção da zeólita LTA.

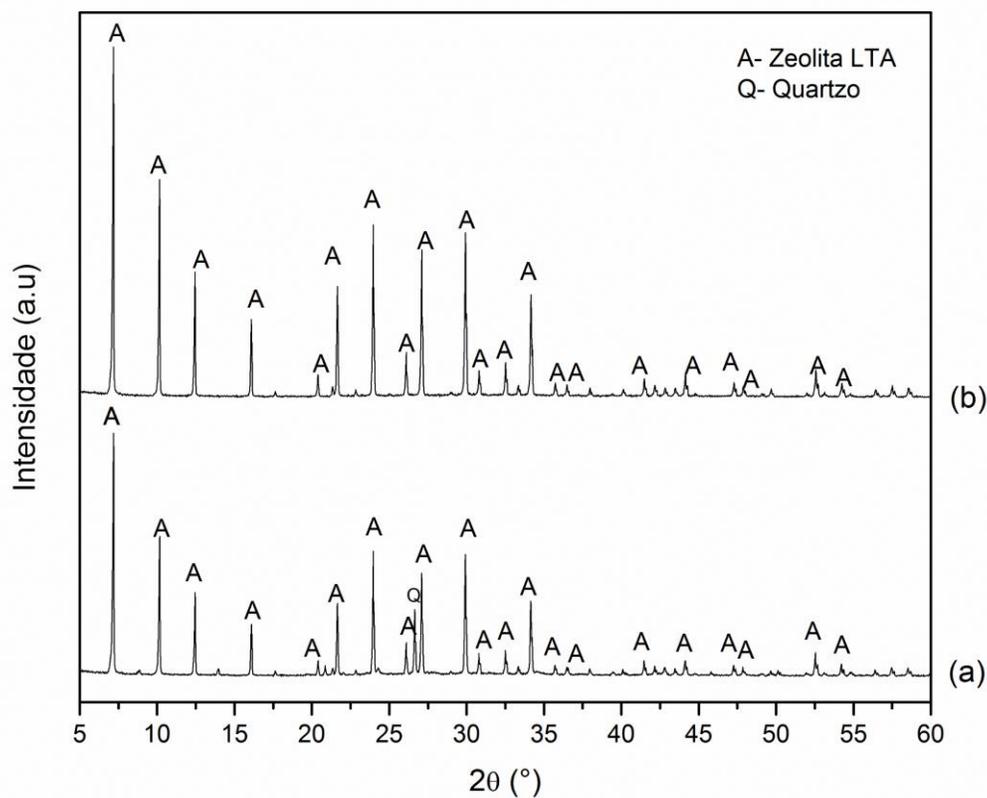


Figura 7. DRX. (a) zeólita LTA-PIN e (b) zeólita LTA-Padrão

A composição química da zeólita LTA-PIN produzida com argila (Tabela 2) mostra que os principais componentes identificados foram SiO_2 , Al_2O_3 e Na_2O apresentando quantidades semelhantes à zeólita LTA-Padrão. Na zeólita LTA-PIN percebe-se teores abaixo de 1% de outros componentes constituintes da argila PIN-MOD e que foram pouco influentes na obtenção da zeólita LTA-PIN a partir da argila PIN.

Tabela 2. Composição química das zeólitas determinadas por FRX

Principais Componentes	Zeólita LTA-PIN	Zeólita LTA-Padrão	Zeólita LTA-	Zeólita LTA-
	(%m/m)	(%m/m)	PIN (mol)	Padrão (mol)
SiO ₂	41,26%	39,27%	2,1525	1,9019
Al ₂ O ₃	32,53%	35,04%	1,0000	1,0000
Na ₂ O	23,36%	25,67%	1,1815	1,2053
K ₂ O	0,88%	-	0,0293	-
Fe ₂ O ₃	0,72%	0,02%	0,0141	0,0004
TiO ₂	0,59%	-	0,0231	-
MgO	0,48%	-	0,0373	-
CaO	0,11%	-	0,0061	-
BaO	0,05%	-	0,0010	-
ZrO ₂	0,01%	-	0,0002	-
Total	100%	99,99%		

Os principais grupos funcionais característicos das argilas e zeólitas foram identificados por FTIR (Figura 8). O espectro da argila PIN e PIN-MOD apresentam bandas características em 3455 cm⁻¹ atribuídas às vibrações dos grupos hidroxila de moléculas de água, e deformação angular para a molécula da água adsorvida identificada em 1648 cm⁻¹, como também observado por Elkhalifah *et al.* (2015) e Sidorenko *et al.* (2018). A banda identificada em 3621 cm⁻¹ foi atribuída ao -OH estrutural (SIDORENKO *et al.*, 2018). A banda de absorção em 1421 cm⁻¹ na argila PIN atribuída às vibrações do estiramento do íon CO₃²⁻ (proveniente da calcita) desaparece após o tratamento ácido devido à reação com HCl formando CO₂ e H₂O, como também evidenciado por Sidorenko *et al.*, (2018). As bandas em 1027, 798 e 470 cm⁻¹ associadas às vibrações do estiramento assimétrico Si-O-Si (COLTHUP *et al.*, 1990; AHMED *et al.*, 2018; YUAN *et al.*, 2018) se tornam mais largas e menos intensas após o tratamento ácido, indicando o enfraquecimento dessas

ligações, tornando o material menos cristalino. O ombro identificado em 910 cm^{-1} foi atribuído às ligações Al-OH enquanto que a banda em 696 cm^{-1} foi atribuída às vibrações Al-O-Al (SIDORENKO *et al.*, 2018). A banda em 873 cm^{-1} identificada na argila PIN, atribuída às vibrações do estiramento e (AHMED *et al.*, 2018), desaparece após o tratamento ácido, evidenciando o rompimento das ligações envolvendo o ferro também observada pelas análises de DRX (com o desaparecimento da ilita) e de FRX (com a redução de ferro na composição da argila). Outras bandas em 669, 557, 445 e 410 cm^{-1} na região de absorção de ligações metálicas (COLTHUP *et al.*, 1990) também desaparecem após o tratamento ácido, sendo atribuídas às ligações dos cátions metálicos presentes na argila PIN.

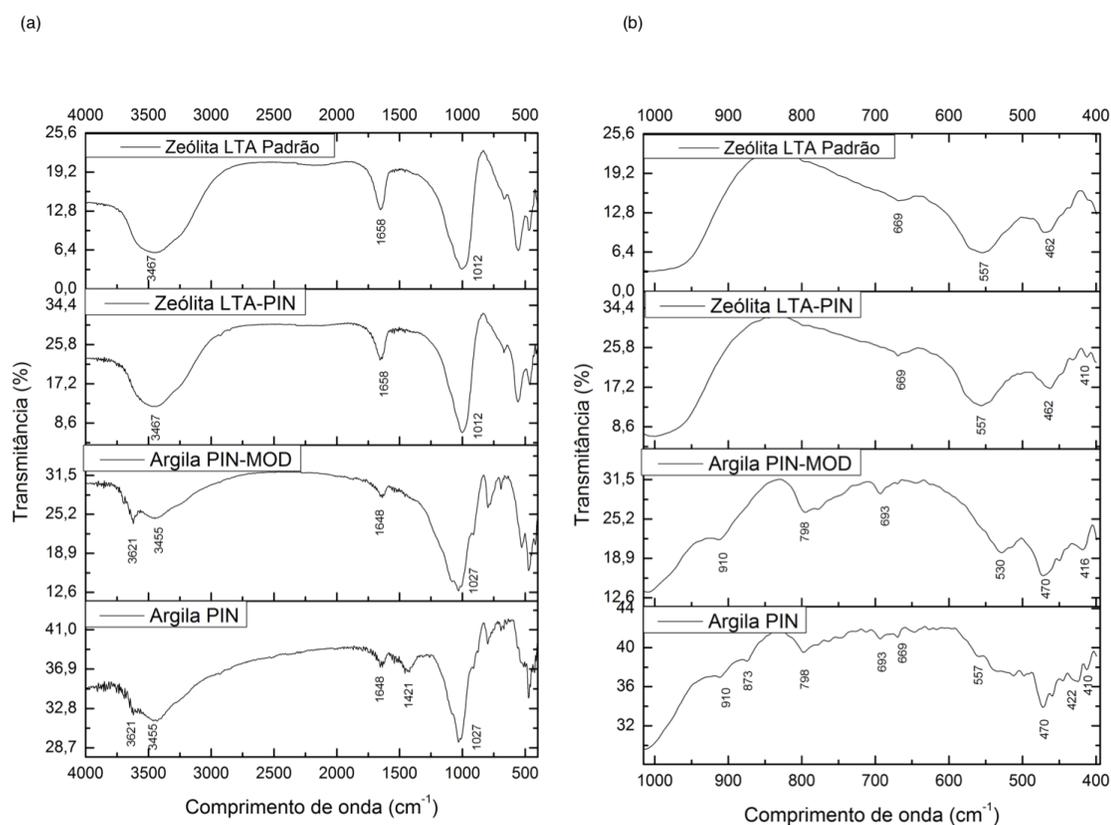


Figura 8. Espectros FTIR da argila PIN, PIN-MOD, zeólita LTA-PIN e LTA-Padrão. (a) espectro completo (b) região $100\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ aproximada

As principais bandas de absorção nas zeólitas LTA foram em 3467, 1658, 1012, 669, 557 e 462 cm^{-1} atribuídas ao estiramento -OH, deformação angular H-O-H, Si-O-Si, anel da estrutura da sodalita, vibrações bicíclicas em estrutura tetraédrica e vibrações T-O (T é Si ou Al), respectivamente (ANBIA *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2019b). Os espectros da zeólitas LTA-PIN e LTA-Padrão se mostraram semelhantes sendo possível observar os mesmos grupos funcionais em ambas estruturas corroborando com a reestruturação cristalina observada nas análises de DRX.

As micrografias mostraram as alterações morfológicas dos materiais, sendo possível observar a organização em flocos empilhados em formas de aglomerados da argila PIN (Figura 9a). Após o tratamento ácido, a argila PIN-MOD (Figura 9b) apresentou menor quantidade de flocos aglomerados, atribuído à ausência das fases calcita e ilita, observado pela análise de DRX. Foi observado também a redução do tamanho de partícula, indicando o decréscimo da densidade e o aumento da porosidade da argila, também observado por Jedli *et al.* (2018).

A reestruturação cristalina da argila PIN-MOD durante tratamento hidrotérmico, observada pela análise de DRX e confirmada com a micrografia da zeólita LTA-PIN (Figura 9c) apresentando estrutura cúbica bem definida assim como foi observada na zeólita LTA-Padrão (Figura 9d) como também relatado por Ayele *et al.*, (2016) e Yang *et al.*, (2019). A formação de intercristais nas zeólitas LTA-PIN e LTA-Padrão, observada nas micrografias (AYELE *et al.*, 2016; ANBIA *et al.*, 2017; MOREIRA *et al.*, 2019) foi provavelmente atribuída a ausência de agitação durante o tratamento hidrotérmico.

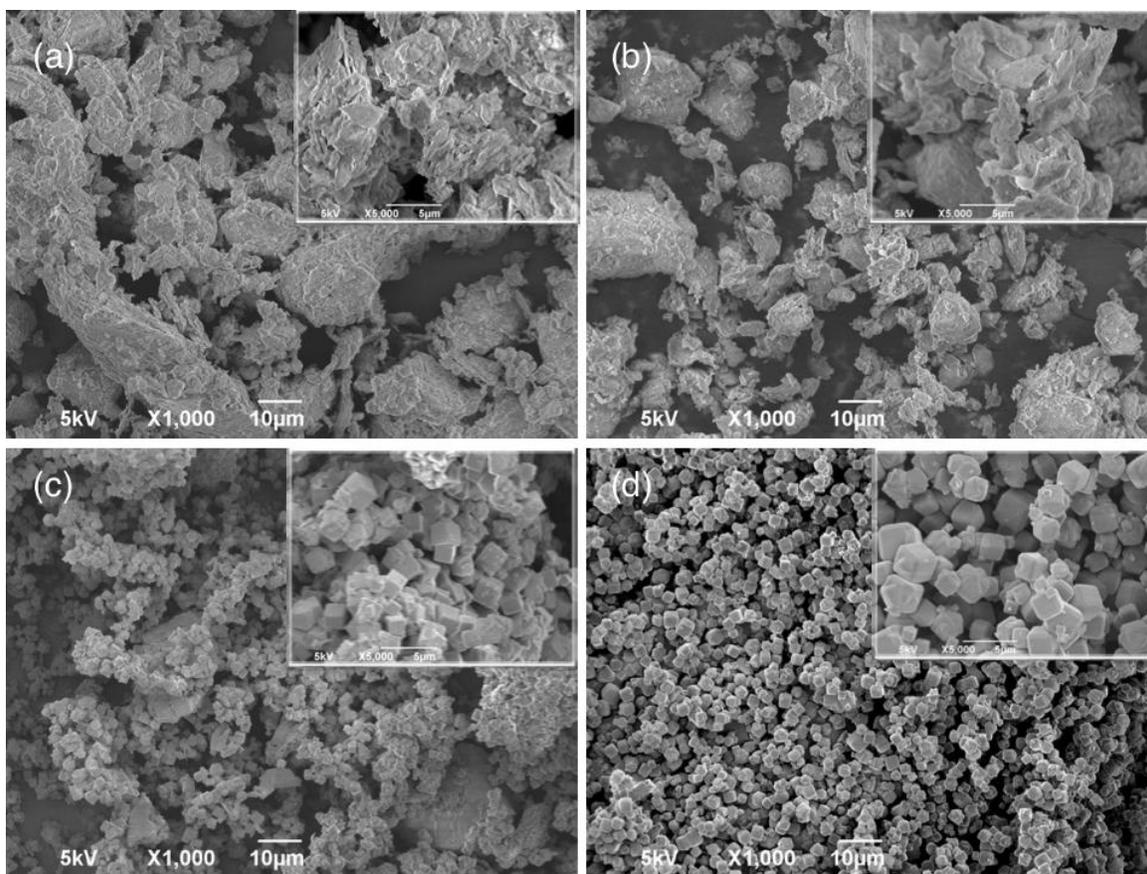


Figura 9. Micrografias das argilas PIN (a) e PIN-MOD (b), e das zeólitas LTA-PIN (c) e LTA-Padrão (d)

A análise térmica da argila PIN (Figura 10a) apresenta três eventos com registros de perdas de massa intensa nas faixas de 45-126°C com máximo em 70°C, de 420-561°C com máxima 479°C e de 645-764°C com intensidade máxima em 732°C. A banda endotérmica em 70°C foi atribuída a remoção de água adsorvida, a banda endotérmica em 479°C foi devido à desidroxilação dos argilominerais (SIDORENKO *et al.*, 2018) enquanto que a banda endotérmica em 732°C foi atribuída a decomposição da calcita (OLIVEIRA *et al.*, 2017). A argila PIN-MOD (Figura 10b) apresentou duas bandas endotérmicas na faixa 34-143°C com máxima em 75°C referente à perda de água adsorvida e na faixa 406-557°C com máxima em 473°C referente à desidroxilação. A ausência de evento térmico em 732°C argila modificada corrobora com a remoção da calcita com

o tratamento ácido, como evidenciada pela análise de DRX e FRX. As argilas PIN e PIN-MOD apresentaram perda de massa total de 11,32% e 5,68%, respectivamente. As zeólitas LTA-PIN (Figura 10c) e LTA-Padrão (Figura 10d) apresentaram estabilidade térmica semelhante com dois eventos térmicos nas faixas de 40-282°C e 289-478°C com máxima em 177 e 178°C referentes à perda de água adsorvida e 377 e 368°C referentes a desidroxilação, respectivamente. As zeólitas LTA-PIN e LTA-Padrão apresentaram perda de massa total de 20,23% e 19,63%, respectivamente, indicando uniformidade na capacidade de reter água por adsorção e na quantidade de água estrutural.

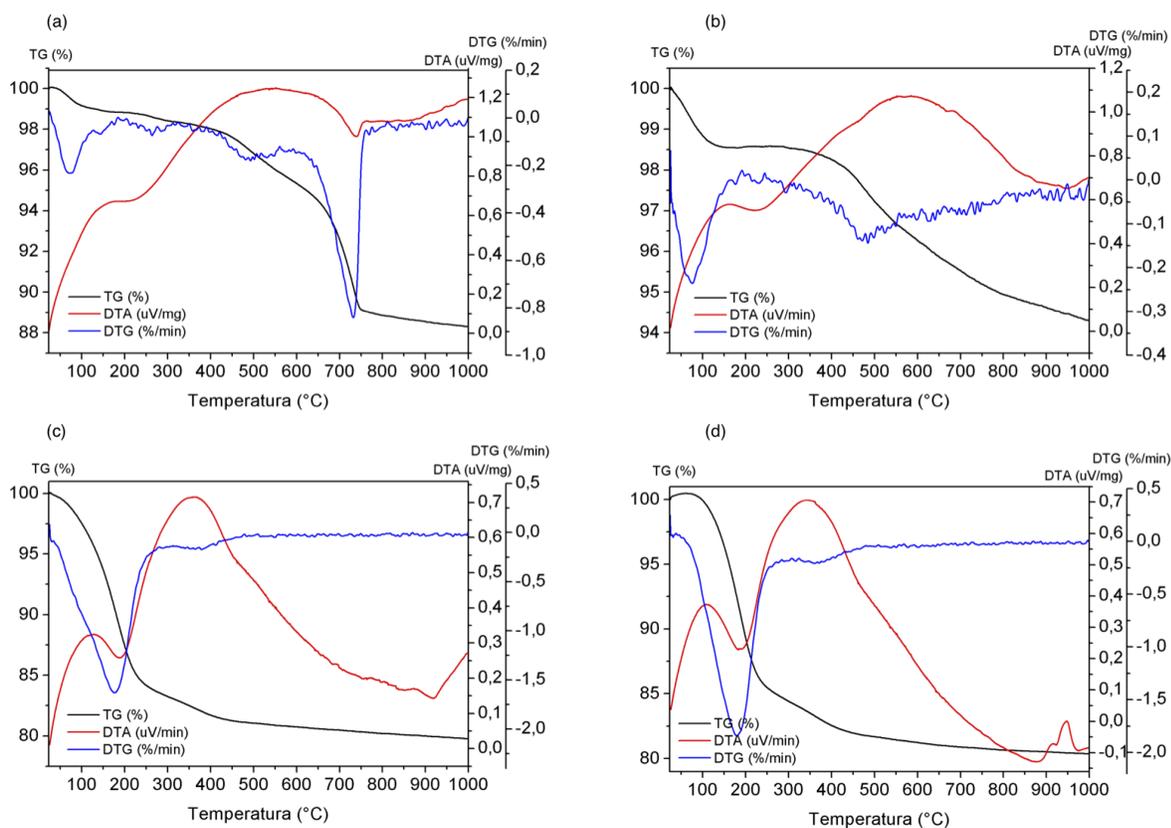


Figura 10. Curvas TG, DTG e DTA da argila PIN (a), PIN-MOD (b), zeólita LTA-PIN (c) e LTA-Padrão

(d)

A Figura 11 mostra as isotermas de fisiossorção de N_2 das amostras de argila PIN, argila PIN-MOD, zeólita LTA-PIN e zeólita LTA-Padrão. A Tabela 3 mostra os valores de área específica calculados pelo método de BET. Foi possível observar o aumento da área superficial da argila após o tratamento ácido devido à remoção de impurezas e cátions das estruturas cristalinas (SIDORENKO *et al.*, 2018). As zeólitas LTA-PIN e LTA-Padrão apresentaram baixa área superficial sendo atribuída estreita abertura de poros da estrutura e à restrição cinética da difusão de N_2 a 77K, impossibilitando obter valores com significados físicos como também observado por Chen e Ahn (2014) e Seabra *et al.* (2019).

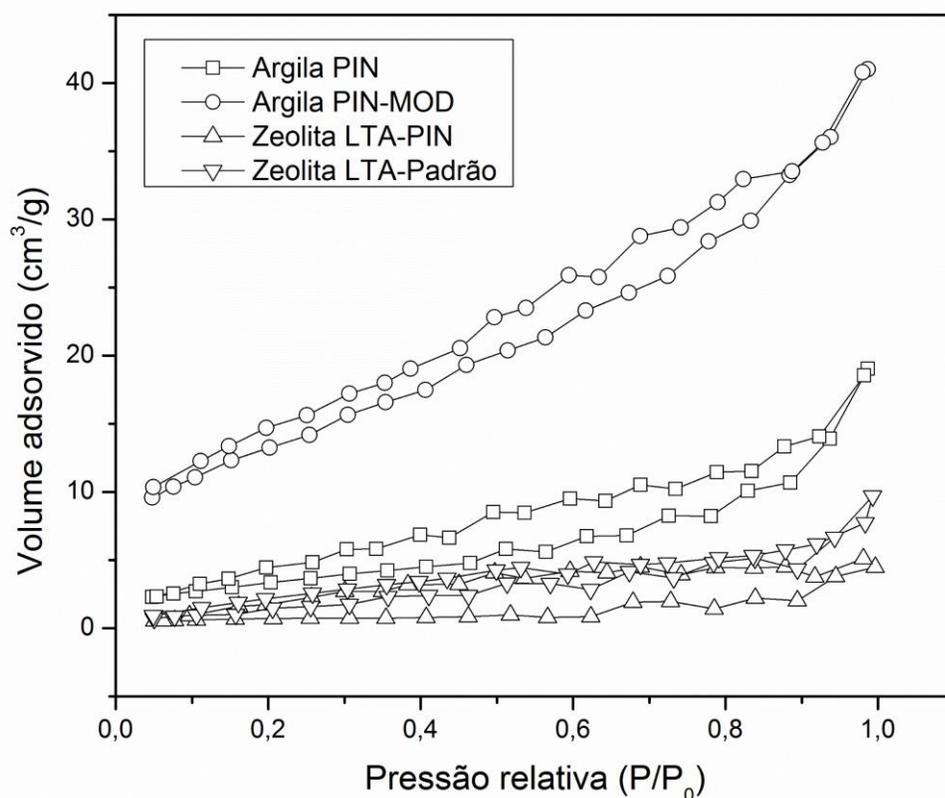


Figura 11. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2

Tabela 3. Dados texturais por fisiossorção de N₂

Materiais	Área específica BET (m ² g ⁻¹)
Argila PIN	12,47
Argila PIN-MOD	48,33
Zeólita LTA-PIN	2,30
Zeólita LTA-Padrão	6,08

O sistema de adsorção leva em consideração o volume ocupado pelo CO₂ na coluna de volume fixo (138,54 cm³), assim foi necessário determinar a densidade real dos materiais para o cálculo do volume ocupado pelo adsorvente e posterior correção do volume ocupado pelo CO₂ na coluna de adsorção (equações 1 e 2). A Tabela 4 mostra que a densidade diminuiu ao longo da modificação ácida e síntese da zeólita LTA-PIN, comportamento atribuído à retirada de cátions metálicos presentes na argila, se aproximando do valor da densidade da zeólita LTA-Padrão.

Tabela 4. Densidade real das argilas e das zeólitas

	Argila PIN	Argila PIN-MOD	Zeólita LTA-PIN	Zeólita LTA-Padrão
Densidade (g cm ⁻³)	2,7810 ± 0,0018	2,7342 ± 0,0020	2,0457 ± 0,0008	2,0638 ± 0,0031

5.2. Adsorção de CO₂ em zeólita LTA-PIN e LTA-Padrão

Foram realizados testes preliminares com a finalidade de identificar a quantidade adsorvida dos materiais em estudo (equações 3-10). O cálculo da quantidade de CO₂ adsorvido foi determinado utilizando as propriedades de temperatura crítica T_c=304,2 K, pressão crítica P_c=7,382 MPa, volume crítico V_c=94,8 cm³ mol⁻¹, fator de compressibilidade crítico z_c=0,277, fator acêntrico ω=0,239 e constante dos gases 8,314 cm³ MPa/K mol (SMITH *et al.*, 2007).

A Tabela 5 mostra a quantidade adsorvida nas condições de pressão inicial de CO₂ de 0,1 MPa, temperatura de 25°C e 1 hora de duração, em que foi observado o aumento da quantidade de CO₂ adsorvido em argila PIN-MOD, após o tratamento ácido, associado ao aumento da área superficial analisada por BET. Entretanto as argilas PIN e PIN-MOD apresentaram baixa capacidade adsortiva quando comparadas com as zeólitas LTA-PIN e LTA-Padrão. A baixa capacidade adsortiva das argilas PIN e PIN-MOD foi atribuída à fraca interação física entre o CO₂ e a superfície externa das argilas (CHEN *et al.*, 2013). A adsorção de CO₂ em zeólita LTA acontece no interior dos poros que possuem abertura de 4.1 Å (na forma sódica) permitindo a entrada de CO₂ que possui diâmetro cinético de 3.3 Å (BACSIK *et al.*, 2016). Dessa forma, os experimentos de avaliação de adsorção de CO₂ foram realizados utilizando os adsorventes Zeólita LTA-PIN e LTA-Padrão.

Tabela 5. Dados preliminares de adsorção de CO₂ com pressão inicial de 0,1 MPa.

	Argila PIN	Argila PIN-MOD	Zeólita LTA-PIN	Zeólita LTA-Padrão
Quantidade adsorvida (mg g ⁻¹)	2.29 ± 0,83	4,60 ± 0,14	63,64 ± 1,79	31,66 ± 0,68

A Figura 12 mostra o comportamento da adsorção de CO₂ nas zeólitas LTA-PIN e LTA-Padrão em função do tempo de contato. A quantidade de CO₂ adsorvida calculada foi de 90,67 mg g⁻¹ e 96,01 mg g⁻¹ para a zeólita LTA-PIN e LTA-Padrão, respectivamente, no tempo de 60 min. A rápida queda de pressão do sistema no início da adsorção, também evidenciada por Chen e Ahn (2014), sugere alta afinidade entre o CO₂ e a estrutura das zeólitas. Em ambos os sistemas, a adsorção acontece com maior velocidade no início da adsorção, quando a diferença de

concentração de CO_2 na fase fluida e sólida é maior, atingindo região de equilíbrio logo em seguida nos tempos de 40 e 20 minutos para a zeólita LTA-PIN e LTA-Padrão, respectivamente.

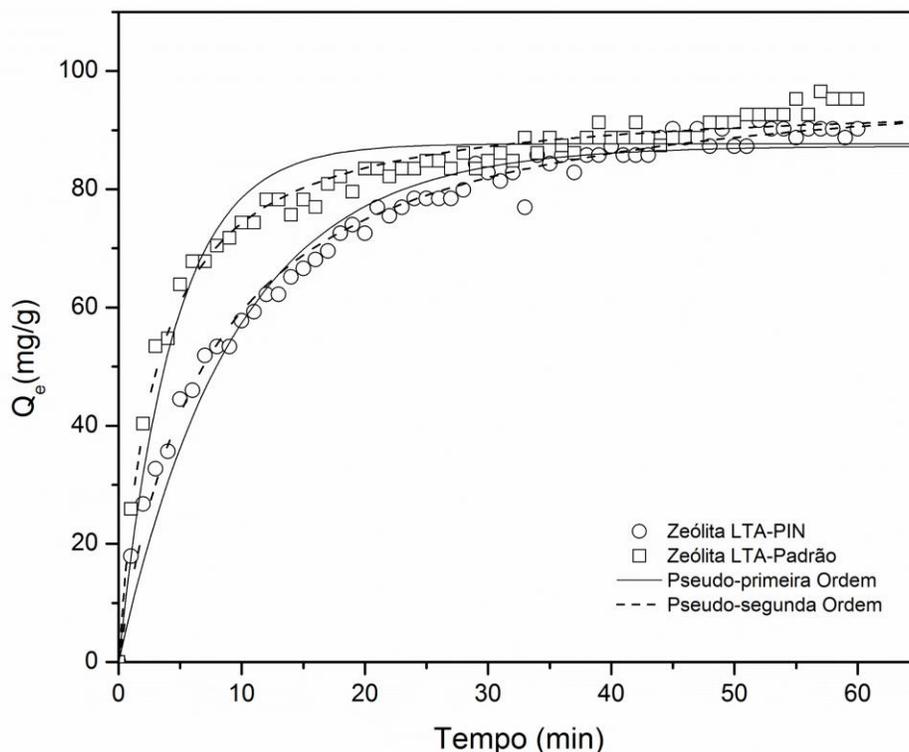


Figura 12. Cinética de adsorção usando zeólitas LTA-PIN e LTA-Padrão ($P_{\text{inicial}} = 0,26 \text{ MPa}$)

Dentre os modelos cinéticos utilizados (equações 1 e 2), o modelo de pseudo-segunda ordem melhor representou os dados experimentais para as zeólitas LTA-PIN e LTA-Padrão, apresentando maior coeficiente de determinação e menor erro médio. Os parâmetros cinéticos estimados (Tabela 6) mostram que o CO_2 acessa a estrutura da zeólita LTA-PIN com constante de velocidade (k_2) de $0,0014 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ e quantidade adsorvida no equilíbrio (q_e) de $101,26 \text{ mg g}^{-1}$, enquanto que a zeólita LTA-Padrão com constante de $0,0037 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ com saturação em $95,53 \text{ mg g}^{-1}$ em sistema de pressão inicial $0,26 \text{ MPa}$ assumindo regência pelo modelo cinético de pseudo-segunda

ordem, que indica processo de adsorção química através da relação entre a taxa de adsorção e o quadrado do número de sítios ativos no adsorvente (MUTYALA *et al.*, 2019).

Tabela 6. Parâmetros cinéticos para adsorção de CO₂ em zeólitas LTA-PIN e LTA-Padrão (P_{inicial}= 0,26 MPa)

	Parâmetro	LTA-PIN	LTA-Padrão
Pseudo-primeira Ordem	q _{e,cal} (mg g ⁻¹)	87,31 ± 0,72	87,71 ± 0,72
	k ₁ (min ⁻¹)	0,1072 ± 0,0039	0,2260 ± 0,0128
	r ²	0,9668	0,9214
	Erro médio	0,0534	0,0543
Pseudo-segunda Ordem	q _{e,cal} (mg g ⁻¹)	101,26 ± 0,72	95,53 ± 0,54
	k ₂ (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,0014 ± 0,0001	0,0037 ± 0,0002
	r ²	0,9906	0,9820
	Erro médio	0,0266	0,0225

A Figura 13 mostra o efeito da pressão inicial no estudo cinético, em que é possível observar que na faixa de pressão de 0,05-0,20 MPa a quantidade de CO₂ adsorvida pela zeólita LTA-PIN é superior a zeólita LTA-Padrão, indicando maior facilidade de acesso do adsorvato à estrutura da zeólita LTA-PIN até determinada pressão. Com o aumento da pressão de CO₂, a diferença entre a quantidade de adsorvido diminui até que a zeólita LTA-Padrão ultrapassa a zeólita LTA-PIN, que tende a saturação. O comportamento linear da zeólita LTA-Padrão indica que o material ainda se encontra com disponibilidade de sítios para reter o CO₂, não tendo atingido a região de saturação na faixa de pressão avaliada.

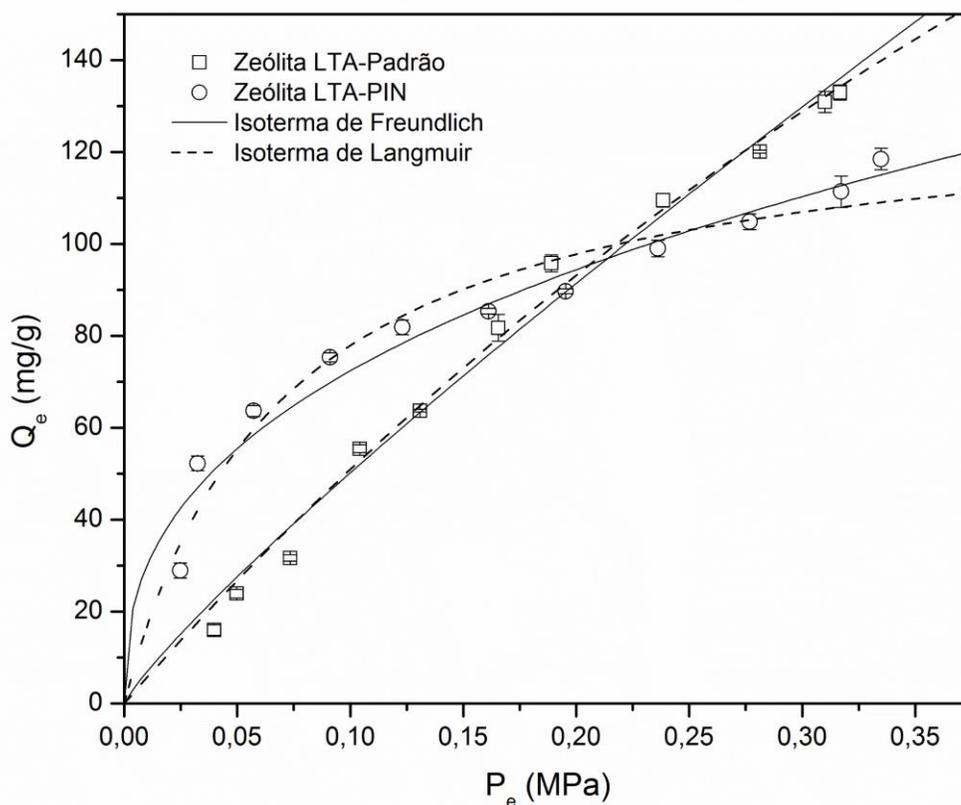


Figura 13. Isotermas de adsorção de CO₂ em zeólita LTA-PIN e zeólita LTA-Padrão

A Figura 14 também mostra os ajustes das isotermas de Langmuir (equações 3 e 4) e Freundlich (equação 5) aos dados experimentais. A Tabela 7 apresenta os parâmetros dos modelos estimados, em que foi observado que a isoterma de Langmuir melhor representou os dados experimentais para a zeólita LTA-PIN e LTA-Padrão apresentando menor erro médio relativo. O valor de R_L entre 0 e 1 indica que o processo de adsorção é favorável para ambas zeólitas LTA. O ajuste ao modelo de Langmuir indica adsorção química assim como observado pelo estudo cinético com melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem.

Tabela 7. Parâmetros de equilíbrio de adsorção de CO₂ em zeólita LTA-PIN

	Parâmetro	LTA-PIN	LTA-Padrão
Langmuir	q_{\max} (mg g ⁻¹)	131,44 ± 7,01	545,91 ± 122,99
	k_L (MPa ⁻¹)	14,53 ± 2,55	1,03 ± 0,29
	R_L	0,1605	0,7297
	r^2	0,9484	0,9916
	Erro médio	0,0727	0,0803
Freundlich	K_F (mg g ⁻¹ MPa ⁿ)	175,04 ± 10,05	367,83 ± 24,63
	n	2,61 ± 0,03	1,16 ± 0,04
	r^2	0,9558	0,9870
	Erro médio	0,0819	0,0977

A Tabela 8 mostra a comparação das capacidades adsorptivas de materiais utilizados para a adsorção de CO₂.

Tabela 8. Comparação da quantidade adsorvida de CO₂ em diferentes adsorventes medidos a 25°C, 0,1 MPa.

Adsorvente	Quantidade de CO ₂ adsorvida (mg g ⁻¹)	Referência
Argila PIN	2,29	Este trabalho
Argila PIN-MOD	4,60	Este trabalho
Bentonita tratada com ácido	25,78	(VENARUZZO <i>et al.</i> , 2002)
Carvão ativado modificado	50	(PEVIDA <i>et al.</i> , 2008)
Carvão ativado	45	(ARAÚJO <i>et al.</i> , 2018)
Sod-ZMOF	53	(CHEN <i>et al.</i> , 2011)
Zeólita LTA-PIN	63,64	Este trabalho
Zeólita LTA-Padrão	31,66	Este trabalho

O estudo da regeneração e reuso dos adsorventes (Figura 14) mostra que a zeólita LTA-PIN apresentou maior estabilidade adsortiva ao longo de 5 ciclos de reutilização apresentando baixa perda na eficiência do adsorvente. A zeólita LTA-Padrão, apesar de maior capacidade de adsorção que a LTA-PIN ao longo dos ciclos, apresentou redução de 12,76% na capacidade adsortiva no quinto ciclo, o que indica que parte dos sítios se tornaram inacessíveis ao longo dos ciclos de adsorção/dessorção.

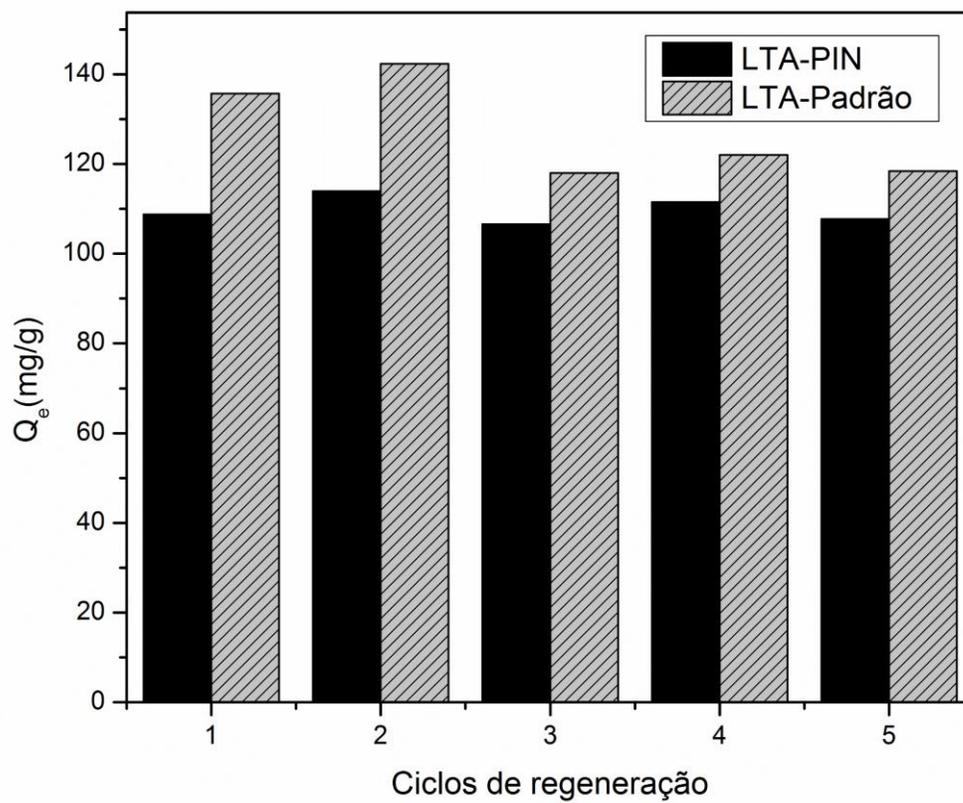


Figura 14. Ciclos de regeneração de adsorção de CO₂ em zeólita LTA-PIN e LTA-Padrão ($P_{\text{inicial}} = 0,036$ MPa)

6. CONCLUSÃO

O presente trabalho buscou inovar na aplicação de argila Pinheiro do Estado de Sergipe como fonte de sílica e alumina na obtenção de zeólita LTA para a adsorção de CO₂. A etapa tratamento ácido da argila PIN se mostrou eficiente em purificar o material de partida e torná-lo mais suscetível à recristalização na síntese de zeólita LTA. O tempo de calcinação e de tratamento hidrotérmico se mostraram influentes no processo de síntese, sendo obtida zeólita com maior cristalinidade utilizando 6 horas de calcinação e 4 horas de tratamento hidrotérmico. As zeólitas LTA com alto grau de cristalinidade obtidas foram comprovadas por DRX, FRX e FTIR apresentando 95,70% de pureza e cristalinidade de 71,60% em comparativo com zeólita LTA-Padrão evidenciando que o processo adotado e a argila PIN se mostraram eficientes para a obtenção de zeólita LTA. Os ensaios de adsorção de CO₂ mostraram que a argila PIN apresentou baixa capacidade adsortiva sendo favorecida com a síntese de zeólita LTA-PIN, material com capacidade adsortiva vinte e sete vezes maior que a argila PIN e capacidade regenerativa de 5 ciclos de adsorção sem perda de eficiência, agregando valor e apresentando nova aplicabilidade de um material de Sergipe com alta disponibilidade e baixo custo. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem melhor representou os dados experimentais com coeficiente de determinação (r^2) de 0,9906, q_e de $101,26 \pm 0,72 \text{ mg g}^{-1}$ e k_2 $0,0014 \pm 0,0037 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para adsorção de CO₂ em zeólita LTA-PIN. A isoterma de Langmuir melhor representou os dados experimentais de adsorção de CO₂ em zeólita LTA-PIN com coeficiente de determinação (r^2) de 0,9484, capacidade máxima estimada de $131,44 \pm 7,01 \text{ mg g}^{-1}$ e k_L $14,53 \pm 2,55 \text{ MPa}^{-1}$.

REFERÊNCIAS

ABNT, (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS). NBR 6502: Rochas e solos. **Abnt**, p. 18, 1995.

AHMED, A.; CHAKER, Y.; BELARBI, E. H.; ABBAS, O.; CHOTARD, J. N.; ABASSI, H. B.; NHIEN, A. N. VAN; HADRI, M. EL; BRESSON, S. XRD and ATR/FTIR investigations of various montmorillonite clays modified by monocationic and dicationic imidazolium ionic liquids. **Journal of Molecular Structure**, v. 1173, p. 653–664, dez. 2018.

ANBIA, M.; KOOHSARYAN, E.; BORHANI, A. Novel hydrothermal synthesis of hierarchically-structured zeolite LTA microspheres. **Materials Chemistry and Physics**, v. 193, p. 380–390, 2017.

ARAÚJO, P. C. C.; MARQUES, J. J.; SANTOS, E. D. J.; CARDOZO FILHO, L.; GONÇALVES JÚNIOR, D. R. Uso de carvão ativado na remoção de CO₂. **Scientia Plena**, v. 14, n. 5, p. 1–9, 2018.

ASTM C 837-0. Standard test method for methylene blue index of clay, ASTM designation: C837-81. v. 09, n. Reapproved, p. 837– 81 SRC, 2014.

ASTM D 2974-00. “Standard Test Methods for Moisture, Ash , and Organic Matter of Peat and Other Organic Soils”. **Annual Book of ASTM Standards**, 2011.

AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. **Handbook of Zeolite Science and Technology**. 1st. ed. [s.l.] CRC Press, 2003.

AYELE, L.; PÉREZ-PARIENTE, J.; CHEBUDE, Y.; DÍAZ, I. Conventional versus alkali fusion synthesis of zeolite A from low grade kaolin. **Applied Clay Science**, v. 132–133, p. 485–490, 2016.

AZZOUZ, A.; ASSAAD, E.; URSU, A. V.; SAJIN, T.; NISTOR, D.; ROY, R. Carbon dioxide

retention over montmorillonite-dendrimer materials. **Applied Clay Science**, v. 48, n. 1–2, p. 133–137, mar. 2010.

BACSIK, Z.; CHEUNG, O.; VASILIEV, P.; HEDIN, N. Selective separation of CO₂ and CH₄ for biogas upgrading on zeolite NaKA and SAPO-56. **Applied Energy**, v. 162, p. 613–621, 2016.

BAMDAD, H.; HAWBOLDT, K.; MACQUARRIE, S. A review on common adsorbents for acid gases removal: Focus on biochar. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, n. May 2017, p. 1705–1720, 2018.

CHEN, C.; AHN, W. S. CO₂ adsorption on LTA zeolites: Effect of mesoporosity. **Applied Surface Science**, v. 311, p. 107–109, 2014.

CHEN, C.; KIM, J.; YANG, D.-A.; AHN, W.-S. Carbon dioxide adsorption over zeolite-like metal organic frameworks (ZMOFs) having a sod topology: Structure and ion-exchange effect. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p. 1134–1139, 2011.

CHEN, C.; PARK, D. W.; AHN, W. S. Surface modification of a low cost bentonite for post-combustion CO₂ capture. **Applied Surface Science**, v. 283, p. 699–704, 2013.

CHEN, C.; PARK, D. W.; AHN, W. S. CO₂ capture using zeolite 13X prepared from bentonite. **Applied Surface Science**, v. 292, p. 63–67, 2014.

COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLY, S. E. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**. 3rd. ed. [s.l.] Academic Press, New york, 1990.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, n. 1–2, p. 1–78, jul. 2005.

DINDI, A.; QUANG, D. V.; VEGA, L. F.; NASHEF, E.; ABU-ZAHRA, M. R. M. **Applications of fly ash for CO₂ capture, utilization, and storage** **Journal of CO₂ Utilization**, 2019.

ELKHALIFAH, A. E. I.; AZMI BUSTAM, M.; SHARIFF, A. M.; MURUGESAN, T. Selective

adsorption of CO₂ on a regenerable amine-bentonite hybrid adsorbent. **Applied Clay Science**, v. 107, p. 213–219, 2015.

ESPAÑA, V. A. A.; SARKAR, B.; BISWAS, B.; RUSMIN, R.; NAIDU, R. Environmental applications of thermally modified and acid activated clay minerals: Current status of the art. **Environmental Technology & Innovation**, v. 13, p. 383–397, fev. 2019.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010.

GARCÍA, G.; AGUILAR-MAMANI, W.; CARABANTE, I.; CABRERA, S.; HEDLUND, J.; MOUZON, J. Preparation of zeolite A with excellent optical properties from clay. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 619, p. 771–777, jan. 2015.

GARSHASBI, V.; JAHANGIRI, M.; ANBIA, M. Equilibrium CO₂ adsorption on zeolite 13X prepared from natural clays. **Applied Surface Science**, v. 393, p. 225–233, 2017.

GHAREHAGHAJI, N.; DIVBAND, B.; ZAREEI, L. Nanoparticulate NaA zeolite composites for MRI: Effect of iron oxide content on image contrast. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 456, p. 136–141, 2018.

Global CCS Institute. Disponível em: <<https://www.globalccsinstitute.com>>. Acesso em: 20 ago. 2006.

GOMES, C. F. **Argilas: o que são e para que servem**. 1st. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. **Climate Change 2014 Mitigation of Climate Change**. [s.l: s.n.].

IZA. **International Zeolite Association**. Disponível em: <<http://www.iza-online.org/>>.

JEDLI, H.; BOUZGARROU, S.; SLIMI, K.; HEDFI, H.; BRAHMI, J.; MBAREK, M. Adsorption

kinetics and thermodynamics properties of Supercritical CO₂ on activated clay. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 166, n. November 2017, p. 476–481, 2018.

JIANG, J.; FENG, L.; GU, X.; QIAN, Y.; GU, Y.; DUANMU, C. Synthesis of zeolite A from palygorskite via acid activation. **Applied Clay Science**, v. 55, p. 108–113, 2012.

JUNG, S.; PARK, Y.-K.; KWON, E. E. Strategic use of biochar for CO₂ capture and sequestration. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 32, p. 128–139, jul. 2019.

KALVACHEV, Y.; ZGUREVA, D.; BOYCHEVA, S.; BARBOV, B.; PETROVA, N. Synthesis of carbon dioxide adsorbents by zeolitization of fly ash. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 124, n. 1, p. 101–106, 2016.

KONGNOO, A.; TONTISIRIN, S.; WORATHANAKUL, P.; PHALAKORNKULE, C. Surface characteristics and CO₂ adsorption capacities of acid-activated zeolite 13X prepared from palm oil mill fly ash. **Fuel**, v. 193, p. 385–394, 2017.

LANCASTER, M. **Summary for Policymakers**. [s.l.] Oxford: International Union of Crystallography, 1989. v. 53

LEE, S.-Y.; PARK, S.-J. A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 23, p. 1–11, mar. 2015.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 7th. ed. [s.l.] McGraw-Hill Education, 2004.

MODAK, A.; JANA, S. Advancement in porous adsorbents for post-combustion CO₂ capture. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 276, p. 107–132, mar. 2019.

MOFARAHI, M.; GHOLIPOUR, F. Gas adsorption separation of CO₂/CH₄ system using zeolite 5A. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 200, p. 1–10, 2014.

MOREIRA, J. C.; BOCA SANTA, R. A. A.; MIRAGLIA, G. L.; SOARES, C.; RIELLA, H. G.

Evaluation of different reaction systems to obtain zeolite 4A via reverse microemulsion.

Microporous and Mesoporous Materials, v. 279, n. June 2018, p. 262–270, maio 2019.

MORENO-MAROTO, J. M.; ALONSO-AZCÁRATE, J. What is clay? A new definition of “clay” based on plasticity and its impact on the most widespread soil classification systems. **Applied Clay Science**, v. 161, n. April, p. 57–63, 2018.

MUTYALA, S.; JONNALAGADDA, M.; MITTA, H.; GUNDEBOYINA, R. CO₂ capture and adsorption kinetic study of amine-modified MIL-101 (Cr). **Chemical Engineering Research and Design**, v. 143, p. 241–248, 2019.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. DE Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

OLIVEIRA, H. A.; SANTOS, C. P.; OLIVEIRA, R. M. P. B.; JESUS, E. DE; MACEDO, Z. S. Avaliação do potencial de argilas de Sergipe e Alagoas na produção de agregados para uso em concreto. **Cerâmica**, v. 63, n. 367, p. 318–328, set. 2017.

PEVIDA, C.; PLAZA, M. G.; ARIAS, B.; FERMOSE, J.; RUBIERA, F.; PIS, J. J. Surface modification of activated carbons for CO₂ capture. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 22, p. 7165–7172, set. 2008.

RANI, S.; PRUSTY, B. K.; PAL, S. K. Adsorption kinetics and diffusion modeling of CH₄ and CO₂ in Indian shales. **Fuel**, 2018.

ROCHA JUNIOR, C. A. F.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. Síntese de zeólita do tipo faujasita: comparação entre caulim beneficiado e caulim flint. **Cerâmica**, v. 61, n. 358, p. 259–268, 2015.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications**. San Diego: Academic Press, 1999.

SANTOS, P. DE S. **Tecnologia de argilas**. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1975.

SARKER, A. I.; AROONWILAS, A.; VEAWAB, A. Equilibrium and Kinetic Behaviour of CO₂ Adsorption onto Zeolites, Carbon Molecular Sieve and Activated Carbons. **Energy Procedia**, v. 114, n. November 2016, p. 2450–2459, 2017.

SCHMAL, M. **Cinética e reatores: aplicação na engenharia química: teoria e exercícios**. Rio de Janeiro: COPE/UFRJ: FAPERJ, 2013.

SEABRA, R.; RIBEIRO, A. M.; GLEICHMANN, K.; FERREIRA, A. F. P.; RODRIGUES, A. E. Adsorption equilibrium and kinetics of carbon dioxide, methane and nitrogen on binderless zeolite 4A adsorbents. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 277, p. 105–114, mar. 2019.

SEN, M.; DANA, K.; DAS, N. Development of LTA zeolite membrane from clay by sonication assisted method at room temperature for H₂-CO₂ and CO₂-CH₄ separation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 48, n. May, p. 299–310, 2018.

SHAHROM, M.; SHAHROM, R.; WILFRED, C. D.; CHONG, F. K. Journal of Physics and Chemistry of Solids Thermodynamic and kinetic studies on CO₂ capture with Poly [VBTMA] [Arg]. v. 116, n. June 2017, p. 22–29, 2018.

SIDORENKO, A. Y.; KRAVTSOVA, A. V.; AHO, A.; HEINMAA, I.; KUZNETSOVA, T. F.; MURZIN, D. Y.; AGABEKOV, V. E. Catalytic isomerization of α -pinene oxide in the presence of acid-modified clays. **Molecular Catalysis**, v. 448, n. February, p. 18–29, abr. 2018.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 2007.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M. . **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7th. ed. [s.l: s.n.].

VENARUZZO, J. L.; VOLZONE, C.; RUEDA, M. L.; ORTIGA, J. Modified bentonitic clay

minerals as adsorbents of CO, CO₂ and SO₂ gases. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 56, n. 1, p. 73–80, 2002.

VOLZONE, C.; ORTIGA, J. Influence of the exchangeable cations of montmorillonite on gas adsorptions. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 82, n. 2 B, p. 170–174, 2004.

VOLZONE, C.; ORTIGA, J. Removal of gases by thermal-acid leached kaolinitic clays: Influence of mineralogical composition. **Applied Clay Science**, v. 32, n. 1–2, p. 87–93, 2006.

VOLZONE, C.; RINALDI, J. O.; ORTIGA, J. Retention of gases by hexadecyltrimethylammonium-montmorillonite clays. **Journal of Environmental Management**, v. 79, n. 3, p. 247–252, 2006.

WORCH, E. **Adsorption Technology in Water Treatment Fundamentals, Processes, and Modeling**. Berlin: Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, 2012.

YANG, G.; SONG, S.; LI, J.; TANG, Z.; YE, J.; YANG, J. Preparation and CO₂ adsorption properties of porous carbon by hydrothermal carbonization of tree leaves. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 35, n. 5, p. 875–884, 2019.

YANG, L.; QIAN, X.; YUAN, P.; BAI, H.; MIKI, T.; MEN, F.; LI, H.; NAGASAKA, T. Green synthesis of zeolite 4A using fly ash fused with synergism of NaOH and Na₂CO₃. **Journal of Cleaner Production**, v. 212, p. 250–260, 2019.

YANG, N.; LIU, S.; YANG, X. Molecular simulation of preferential adsorption of CO₂ over CH₄ in Na-montmorillonite clay material. **Applied Surface Science**, v. 356, p. 1262–1271, 2015.

YOON, J. W.; YOON, T. U.; KIM, E. J.; KIM, A. R.; JUNG, T. S.; HAN, S. S.; BAE, Y. S. Highly selective adsorption of CO over CO₂ in a Cu(I)-chelated porous organic polymer. **Journal of Hazardous Materials**, v. 341, p. 321–327, 2018.

YUAN, J.; YANG, J.; MA, H.; SU, S.; CHANG, Q.; KOMARNENI, S. Green synthesis of nano-

muscovite and niter from feldspar through accelerated geomimicking process. **Applied Clay Science**, v. 165, n. August, p. 71–76, dez. 2018.

ZHANG, Z.; XIAO, Y.; WANG, B.; SUN, Q.; LIU, H. Waste is a Misplayed Resource: Synthesis of Zeolites from Fly Ash for CO₂Capture. **Energy Procedia**, v. 114, n. November 2016, p. 2537–2544, 2017.