



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**

**CENTRO DE ENERGIAS ALTERNATIVAS E RENOVÁVEIS**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS**



**NYARA ASCHOFF CAVALCANTI FIGUEIRÊDO**

**UTILIZAÇÃO DA CINZA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR NA SÍNTESE  
DE ZEÓLITA A PARA PURIFICAÇÃO DE ETANOL COM TESTE EM  
COLUNA PILOTO DE ADSORÇÃO**

**JOÃO PESSOA – PB**

**2020**

NYARA ASCHOFF CAVALCANTI FIGUEIRÊDO

**UTILIZAÇÃO DA CINZA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR NA SÍNTESE  
DE ZEÓLITA A PARA PURIFICAÇÃO DE ETANOL COM TESTE EM  
COLUNA PILOTO DE ADSORÇÃO**

Dissertação apresentada á Universidade Federal da Paraíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis do Centro de Energias Alternativas e Renováveis, área de concentração em Materiais Aplicados as Energias Renováveis, para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Pollyana Caetano Ribeiro Fernandes

Coorientadora

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Silvia Layara Floriani Andersen

JOÃO PESSOA – PB

2020

NYARA ASCHOFF CAVALCANTI FIGUEIRÊDO

**UTILIZAÇÃO DA CINZA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR NA SÍNTESE  
DE ZEÓLITA A PARA PURIFICAÇÃO DE ETANOL COM TESTE EM  
COLUNA PILOTO DE ADSORÇÃO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal da Paraíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis do Centro de Energias Alternativas e Renováveis, área de concentração em Materiais Aplicados as Energias Renováveis, “como um dos pré-requisitos para obtenção do título de Mestre”

Avaliada em 17 de fevereiro de 2020



Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Pollyana Caetano Ribeiro Fernandes  
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)  
Orientadora



Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Silvia Layara Floriani Andersen  
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)  
Coorientadora

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Vivian Stumpf Madeira  
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)  
Examinadora Externa



Dr. Erivaldo Genuino Lima  
Instituto Nacional do Semiárido (INSA)  
Examinador Externo



Prof<sup>a</sup>. Dra. Joelda Dantas  
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)  
Examinador Interno

JOÃO PESSOA – PB  
2020

**Catálogo na publicação**  
**Seção de Catalogação e Classificação**

F475u Figueirêdo, Nyara Aschoff Cavalcanti.  
UTILIZAÇÃO DA CINZA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR NA  
SÍNTESE DE ZEÓLITA A PARA PURIFICAÇÃO DE ETANOL COM  
TESTE EM COLUNA PILOTO DE ADSORÇÃO / Nyara Aschoff  
Cavalcanti Figueirêdo. - João Pessoa, 2020.  
104 f.

Orientação: Pollyana Caetano Ribeiro Fernandes  
Fernandes.

Coorientação: Silvia Layara Floriani Andersen Andersen.  
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CEAR.

1. Adsorção. Cinza de cana-de-açúcar. Zeólita. I.  
Fernandes, Pollyana Caetano Ribeiro Fernandes. II.  
Andersen, Silvia Layara Floriani Andersen. III. Título.

UFPB/BC

## AGRADECIMENTOS

A Deus por todas as oportunidades oferecidas a cada amanhecer, aos caminhos aos quais tem me guiado até aqui e por fortalecer a minha fé a cada dia para continuar, eu agradeço.

Aos meus pais pelo apoio incondicional, os aconselhamentos, ao apoio, a presença constante, pela educação que levarei para o resto da vida, por me tornar um ser humano com orgulho de si mesmo e das minhas conquistas, eu agradeço.

À professora Dr<sup>a</sup>. Pollyana Ribeiro Caetano Fernandes, pela orientação, segurança de que seria possível alcançar os objetivos deste trabalho, pela amizade e a paz que me foi transmitida durante todo o mestrado.

À professora Dr<sup>a</sup> Silvia Layara Floriani Andersen pelo apoio, a coorientação, tão importante e protagonista do ensino quanto a orientação, e a todos os ensinamentos que nos fizeram superar as dificuldades encontradas.

Aos que integram a Jápungu Agroindustrial LTDA, desde a diretoria, as gerências, todos os funcionários, operadores e terceirizados. Sem o apoio destes, esta pesquisa não haveria sido desenvolvida.

Aos engenheiros José Rodrigues e Arlindo Nunes pelo apoio, colaboração e investimentos, que sempre foram dados as minhas ideias e pesquisas.

Em especial ao Eng. Felipe Jubert Araújo, pelo companheirismo, pelo apoio em decisões estratégicas, pela amizade desde o primeiro momento, por todas as oportunidades de conhecimento e crescimento.

Ao Grupo da Central Analítica da Universidade Federal de Pernambuco por disponibilizarem as análises de CHNS/O.

Aos técnicos do Laboratório de Solidificação Rápida (LSR/UFPB).

Ao professor Dr. Alfredo Ismael Curbelo Garnica, coordenador do Laboratório de Operações Unitárias e os técnicos por toda ajuda concedida ao projeto.

Ao aluno de iniciação de científica, Alexandre da Silva Gurgel, pelo apoio e treinamento para utilização dos equipamentos, oferecido nesta pesquisa.

Aos amigos Larissa, Samantha, Yasmim, Raquel, Anna Caroline, Hevilyn Tamara, Mayara, Erivaldo, Andrea, Lânia, Pollyana Karla, Olinto, Ítalo, Daniel, Ingrid, Maria Luíza, Isaac, Arturo, Rennêr, Alex, Thiago, Paulo, e tantos outros, pelos momentos divertidos, por conversas sérias e descontraídas, que sempre acabavam em risadas e discussões acerca de tantos temas úteis que deveriam ser tratados em nosso mundo, mas

principalmente por estarem comigo sempre. Os momentos com vocês fizeram este caminho mais leve.

Aos que fazem parte do Instituto Nacional do Semiárido, dos colegas do projeto LabINSA, os servidores, funcionários terceirizados e todos aqueles que contribuíram da sua forma para o meu crescimento tanto pessoal, quanto profissional e pelas amizades conquistadas.

Aos professores/pesquisadores Dra. Vivian Stumpf, Dra. Joelda Dantas e ao Dr. Erivaldo Lima por aceitarem fazer parte da banca examinadora.

A todos, que diretamente e indiretamente contribuíram para a execução deste trabalho.

*“Só um sentido de invenção e uma  
necessidade intensa de criar levam o  
homem a revoltar-se, a descobrir e a  
descobrir-se com lucidez”.*  
*(Pablo Picasso)*

## RESUMO

A geração de energia ocorre com o uso do bagaço de cana como combustível em caldeiras, obtendo como resíduo final a cinza do bagaço de cana, cujo único destino praticado é o uso em lavouras e o envio do excedente para aterros. Além deste fato, a desidratação de etanol nestas indústrias, para a produção de álcool anidro utiliza solventes tóxicos no processo de destilação. Com o intuito de amenizar os impactos ambientais gerados por estes solventes e a deposição inadequada de resíduos como a cinza do bagaço de cana, foi realizada a síntese de zeólitas A, utilizando as cinzas do bagaço de cana-de-açúcar como precursor de silicatos para a sua formação. Foram realizados também, com a finalidade de testes de eficiência de desidratação de etanol, os projetos de uma coluna de adsorção em escala de produção de bancada e uma em escala piloto, empregando zeólitas comerciais e as produzidas neste trabalho. A composição das cinzas do bagaço de cana e dos materiais sintetizados foram investigadas por análise de fluorescência de raios X (FRX). Os materiais sintetizados foram caracterizados também por análise de difração de raios X (DRX) para demonstrar a formação de zeólitas do tipo A e a cristalinidade destes. Após caracterização, o material mais promissor para uso em desidratação, a SCBANA, passou por testes em coluna de adsorção em escala de bancada, assim como a zeólita comercial (ZC3A) foi testada em escala de bancada e escala piloto. O etanol passou por análise de densidade e cromatografia, antes e após o processo para demonstrar a eficiência de desidratação e da retirada de contaminantes pela SCBANA. Os resultados demonstraram que as cinzas de bagaço têm alto teor de silicatos em sua composição, sendo uma fonte em potencial para fabricação de adsorventes e suportes de catalisador. A caracterização dos materiais sintetizados identificou a formação de zeólita A, mesmo que contendo alguns picos que indicam a presença de outros componentes residuais do processo de síntese, com boa cristalinidade e intensidade, destacando o material denominado como SCBANA, que contém predominantemente característica da presença de zeólitas do tipo 4A e 5A, ambos se apresentando como promissores para o processo de desidratação do etanol.

**Palavras Chave:** Adsorção. Cinza de bagaço de cana-de-açúcar. Zeólita A. Etanol. Bioenergia.

## ABSTRACT

The generation of energy occurs with the use of sugarcane bagasse as fuel in boilers, obtaining sugarcane bagasse ash as final residue, the only destination practiced is the use in washing machines and the sending of surplus water. In addition, ethanol dehydration in these industries, to production of anhydrous alcohol, uses toxic solvents in the distillation process. In order to mitigate the environmental impacts generated by these solvents and the inadequate deposition of residues such as cane berry ash, the recording of zeolites A was carried out, using the sugarcane bagasse ash as a precursor to silicates for their formation. Also carried out, with ethanol purification efficiency tests, the designs of an adsorption column on a bank scale and one on pilot production scale, using commercial zeolites and produced in this work. A composition of sugarcane bagasse ash and synthesized materials were investigated by X-ray fluorescence analysis (FRX). The synthesized materials were also characterized by X-ray diffraction analysis (XRD) to demonstrate the formation of type A zeolites and their crystallinity. After characterization, the most promising material for use in dehydration, an SCBANA, underwent tests on the adsorption column on the bank scale, just as the commercial zeolite (ZC3A) was tested on the bank scale and on an experimental scale. Ethanol underwent density analysis and chromatography, before and after the process to demonstrate the efficiency of dehydration and removal of contaminants by SCBANA. The results demonstrated as bagasse ash have a high content of silicates in its composition, being a potential source for the manufacture of adsorbents and catalyst supports. The characterization of the synthesized materials shows the formation of zeolite A, the same that shows some details that show the presence of other residual components of the engraving process, with good crystallinity and intensity, highlighting the material called SCBANA, which predominantly contains the use of presence of zeolites type 4A and 5A, both are promising for the ethanol purification process.

**Keywords:** Adsorption. Sugarcane bagasse ash. Zeolite A. Ethanol. Bioenergy.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Participação de fontes renováveis na matriz energética

Figura 2. Fontes renováveis na matriz energética brasileira

Figura 3. Participação das fontes de energia na capacidade instalada

Figura 4. Oferta de energia elétrica no Brasil

Figura 5. Fluxograma de uma coluna de desidratação para obter etanol anidro

Figura 6. Unidades estruturais básicas da zeólita, os tetraedros: a) Si no centro; b) Al no centro, com íon positivo(monovalente) fazendo balanço de carga; c) átomo bivalente fazendo balanço de carga

Figura 7. Estrutura da zeólita A

Figura 8. Zeólita com poro de 3 angstroms adotado em sistemas de peneira molecular para desidratação de etanol

Figura 9. Conformações possíveis de uma isoterma de adsorção

Figura 10. Perfis de leito (superior e médio) e curva de avanço (inferior)

Figura 11. Curva de ruptura em um adsorvedor de leito fixo

Figura 12. Estoque de bagaço de cana-de-açúcar a esquerda e piscina de cinzas a direita com estoque de cinzas vazio

Figura 13. Preparo da matéria prima, bagaço de cana-de-açúcar e cinzas volantes, selecionadas para potenciais precursores de silicatos.

Figura 14. Processos de síntese de zeólita utilizando a cinza do bagaço de cana-de-açúcar.

Figura 15. Projeto piloto de coluna de adsorção por peneiramento molecular.

Figura 16. Componentes complementares da planta piloto em detalhe 3D e cortes a)condensador b)recipiente de vaporização c) coluna de leito fixo

Figura 17. Projeto em corte detalhado de coluna de adsorção em escala de bancada para testes com leito fixo de zeólitas.

Figura 18. a) Material zeolítico após 24h de reação em estufa a 80°C; b) Registro da formação de gel característico de reações de formação de material zeolítico, conferindo ao material decantado uma aparência de “nuvem”.

Figura 19. Análises de DRX de a) Amostra de zeólita (ZC3A); b) Zeólita SCBALix; c) Zeólita SCBANA; d) Material SCBAK

Figura 20. A) Coluna piloto piloto sem isolamento térmico; B) Condensador do sistema; C) Sistema de adsorção em escala piloto com isolamento térmico, monitoramento de temperatura interna da coluna, refeedor e monitoramento de pressão.

Figura 21. A) Coluna de adsorção em leito fixo escala de bancada e; b) Sistema de desidratação de etanol escala de bancada montado

Figura 22. Gráfico de densimetria do etanol desidratado com zeólitas SCBANA e ZC3A.

Figura 23. Gráfico de densimetria do etanol desidratado com zeólitas e ZC3A em coluna de adsorção em escala piloto.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Projeção de oferta da energia interna em consumo de energia per capita (tep).

Tabela 2. Taxas de crescimento dos energéticos no período de 2005 a 2030.

Tabela 3. Características de resíduos sólidos provenientes da manufatura da cana-de-açúcar em indústrias sucroalcooleiras.

Tabela 4 - Dimensões das zeólita.

Tabela 5 - Classificação da zeólita segundo o tamanho dos poros.

Tabela 6. Composição química elementar dos compostos inorgânicos presentes em ABCM1(bagaço de cana-de-açúcar in natura), ACCC1(cinzas volantes) e SCBA(após análise de teor de cinzas) detectada via fluorescência de Raios X, em base seca.

Tabela 7. Composição elementar inorgânica das zeólitas sintetizadas e zeólita comercial do tipo 3A.

Tabela 8. Análise de densidade de amostras coletadas no teste em coluna de adsorção em escala de bancada para testes com a zeólita SCBANA.

Tabela 9. Análise de densidade de amostras coletadas no teste em coluna de adsorção em escala de bancada para testes com a zeólita ZC3A.

Tabela 10. Quantitativo de contaminantes presentes no etanol na entrada e na saída do processo de desidratação com a zeólita SCBANA.

Tabela 11. Quantitativo de contaminantes presentes no etanol na entrada e na saída do processo de desidratação com a zeólita ZC3A.

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

$A_{(aq)}$  - adsorvato

$a^{aq}_A$  – parâmetro que representa a a atividade da espécie A em solução

*ASME* - American Society of Mechanical Engineers

*ASTM* - American Society for Testing and Materials

*b.s.* - base seca

*b.u.* - base úmida

*BEN* – Balanço Energético Nacional

$C_e$  – concentração de soluto na fase líquida

*CF* - Carbono Fixo

$C_o$  – concentração inicial de adsorvato

*EIA* – Energy Information Administration

*EPE* – Empresa de Pesquisa Energética

*ESA* – agente de separação e energia

*FCS* – fatores críticos significativos

*FRX* - Fluorescência de Raios X

*IUPAC* – International Union of Pure Applied Chemistry

$K_{ads}$  – constante de equilíbrio de adsorção

$K_e$  – constante de equilíbrio

*LES* – seção de equilíbrio equivalente

*LUB* – comprimento de leito equivalente não utilizado

$m$  – massa de adsorvente

$m_{eq}$  – massa equivalente

*MME* – Ministério de Minas e Energia

*MSA* – agente de separação de massa

*MV* - Material Volátil

*PCI* - Poder Calorífico Inferior

*PCS* - Poder Calorífico Superior

*PCZ* – ponto de carga

*PSA* – Adsorção por Oscilação de Pressão

$q$  – capacidade de adsorção

*SCBA* – Cinza de bagaço de cana

*SCBANa* – Zeólita A formada a partir da cinza do bagaço de cana-de-açúcar na presença de NaOH

*SCBALix* – Zeólita A formada a partir da cinza do bagaço de cana-de-açúcar com silicato lixiviado na presença de NaOH

*T* – Temperatura

*t* - Tempo

*tep* – consumo de energia per capita

*U* - Umidade

*V* – volume da solução

*Z* - Cinzas

*Z.A.* - zona de adsorção

*ZTM* – zona de transferência de massa

$\Delta G_{ads}$  – variação da energia livre de Gibbs relativa ao processo de adsorção

$\Delta H_{ads}$  – variação líquida de entalpia de um processo de adsorção

$\Delta S_{ads}$  – variação líquida de entropia de um processo de adsorção

$\theta$  – relação entre espécie adsorvida por grama de adsorvente sobre espécie necessária para formação da nova camada

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	15
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	17
2.1	Objetivo geral .....	17
2.2	Objetivos específicos .....	17
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	18
3.1	Energia Renovável.....	18
3.2	Biomassa.....	23
3.2.1	Uso da biomassa de cana-de-açúcar .....	24
3.2.2	Etanol anidro de cana de açúcar.....	28
3.3	Zeólitas .....	32
3.3.1	Características e propriedades.....	33
3.3.2	Síntese de zeólitas utilizando a cinza como precursor de silicatos .....	36
3.3.3	Adsorção.....	39
3.3.4	Fatores que influenciam o processo de adsorção.....	40
3.3.5	Equilíbrio de Adsorção .....	41
3.3.6	Termodinâmica de adsorção .....	44
3.4	Projetos em escala piloto e bancada para adsorção em leito fixo .....	47
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	55
4.1	Matéria prima.....	55
4.2	Preparo da matéria-prima.....	56
4.3	Caracterização.....	57
4.3.1	Fluorescência de Raios X (FRX) .....	57
4.3.2	Difração de raios X (DRX) .....	57
4.4	Síntese de zeólitas a partir da cinza do bagaço de cana-de-açúcar.....	58
4.5	Modelos de utilidade de coluna de adsorção.....	60
4.6	Análise de Densidade do Etanol.....	64
4.7	Análise de contaminantes no etanol por cromatografia a gás.....	65
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	65
5.1	Caracterização.....	66
5.1.1	Fluorescência de raios X (FRX) .....	66
5.2	Síntese de zeólitas a partir da cinza da biomassa de cana-de-açúcar .....	67
5.3	Caracterização das zeólitas .....	69
5.3.1	Análise por difração de raios X (DRX) .....	69

5.3.2	Análise por Espectroscopia de Fluorescência de raios X.....	71
5.4	Testes de zeólita comercial e sintetizada em modelos de utilidade de colunas de adsorção em escala de bancada e piloto .....	72
5.4.1	Análise de densidade do etanol.....	76
5.4.2	Análise de contaminantes no etanol por cromatografia a gás .....	79
6	CONCLUSÕES .....	84
	Sugestões de Trabalhos Futuros .....	86
7	REFERÊNCIAS .....	87
	ANEXO 1 .....	95

# 1 INTRODUÇÃO

O cenário ambientalmente negativo dos combustíveis fósseis, juntamente com diversos pontos positivos das energias renováveis, impulsionaram a adoção de tecnologias de desenvolvimento destas fontes em alguns países. Entretanto, estas tecnologias, em muitos casos, exigem um alto investimento inicial. Portanto, uma boa alternativa para o Brasil seria o uso de fontes energéticas existentes em abundância, como é o caso da biomassa vegetal, por existir no país um grande excedente produtivo do agronegócio, juntamente com políticas públicas de incentivo a produção de energia por empresas que processam este material (CONSTANTINO, 2017).

O termo biomassa se refere à materiais orgânicos, de origem não fóssil e de propriedade biodegradável que podem ser utilizados na geração de energia. Ao final do século XX e início do século XXI este termo tornou-se muito popular, em consequência do seu papel na redução de gases de efeito estufa e a possibilidade da diversificação da matriz energética mundial, porém a biomassa é utilizada desde o início da história da humanidade para fins de proteção, aquecimento e cocção de alimentos por meio da combustão.

Uma questão importante atualmente, é a “competição” envolvendo a utilização de terras aráveis, cuja finalidade poderia ser a produção de alimentos, mas que a ocupação destas terras serviria então, para produção de biomassa para finalidade de produção energética. Uma alternativa é a escolha de resíduos de fontes agrícolas, industriais e urbanas que geralmente não tem utilidade no local em que são gerados ou que mesmo tendo utilidade, são produzidos em excesso e acabam por acumular em estoques causando transtornos.

Resíduos como as cinzas geradas em caldeiras de destilarias de etanol, podem ser consideradas uma possível fonte de matéria-prima, podendo ser aproveitadas em processos termoquímicos, de reaproveitamento ou síntese para beneficiamento de novos produtos, proporcionando a mitigação de impactos ambientais gerados pelo seu descarte inadequado fora de aterros sanitários.

Um dos desafios para a utilização de cinzas como matéria-prima para síntese de produtos com maior valor agregado comercialmente, como é o caso de adsorventes ou zeólitas, é a sua composição química diversificada, com diferentes concentrações de compostos químicos, resultando em uma gama de reações químicas distintas para cada

variedade de material biológico, derivando em alterações das composições minerais e elementares, que são variáveis importantes em diversos processos.

As pesquisas, ao longo dos anos, demonstram a busca do desenvolvimento de uma série de processos para transformar resíduos industriais em materiais úteis a sociedade, diminuindo o impacto ambiental de seu descarte. Diante do exposto, este trabalho tem por finalidade a produção e caracterização de adsorventes alternativos e zeólitas, produzidos a partir da cinza do bagaço de cana-de-açúcar provenientes de uma destilaria de etanol localizada no estado da Paraíba, para a produção de etanol anidro em processo de desidratação.

O estudo conta também com o projeto e execução de uma planta em escala piloto e bancada de colunas de adsorção onde foi estudado o desempenho de um adsorvente comercial constituído de zeólitas A e um dos materiais sintetizados neste estudo (SCBANA), que apresentou grande potencial para a purificação de etanol hidratado, quando comparado com o material comercial.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Obter zeólita A, com potencial para ser utilizado como adsorvente na purificação de etanol, a partir de síntese utilizando como precursor de silicatos a cinza do bagaço de cana-de-açúcar, realizando a construção e processo de purificação de etanol em colunas projetadas em escala de bancada e em escala piloto.

### **2.2 Objetivos específicos**

De modo a atingir o objetivo geral, os objetivos específicos são:

- Caracterizar físico-quimicamente as cinzas de bagaço de cana-de-açúcar por meio da análise imediata, análise elementar, fluorescência de Raios X (FRX);
- Realizar a síntese de zeólitas A a partir da cinza do bagaço de cana para adsorção de água presente no etanol;
- Caracterizar físico-quimicamente os materiais sintetizados por fluorescência de Raios X (FRX) e cristalograficamente por difração de Raios X (DRX);
- Projetar e executar a construção de uma planta piloto e de coluna de adsorção em escala de bancada e em escala piloto;
- Testar os materiais quando a capacidade de purificação do etanol
- Realizar testes de cromatografia e densimetria do etanol utilizado no processo em ambas as colunas de adsorção projetadas, para observar a eficiência da zeólita comercial (ZC3A) e as que foram sintetizadas neste trabalho (SCBANA, SCBALix e SCBAK).

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Energia Renovável

O campo da energia está prosperando, devido a vários fatores: a crise mundial de energia, as tendências políticas que criam um aumento nos preços do petróleo e outros fatores ambientais. Tudo isto nos trouxe o surgimento de novos campos no setor energético. A introdução de fontes de energias renováveis para a rede elétrica trouxe a percepção de que existe uma necessidade de melhorar e otimizar a rede atual usando ferramentas modernas (FRIMAN, 2017).

Na última década os novos investimentos globais em energias de fontes renováveis, excluindo grandes projetos de hidrelétricas, receberam investimentos na ordem de 39,5 bilhões de dólares em 2004 para 270,2 bilhões de dólares em 2014 com a China sendo responsável por 83,3 bilhões (39% a mais do que em 2013), Estados Unidos 38,3 bilhões (crescendo 7% no ano) e o Japão, com 35,7 bilhões (um valor dez vezes maior do que o investido em 2013) como os maiores contribuidores para este crescimento (CEDRICK; LONG, 2017).

A geração de energia proveniente de fontes renováveis é geralmente visto como inerentemente menos poluente, sem emissão significativa de gases de efeito estufa durante a operação (CEDRICK; LONG, 2017). O Internacional Energy Outlook 2017 da US Energy Information Administration (EIA), projeta que o consumo mundial de energia pode aumentar em 28% no próximo quarto de século. Segundo o relatório expedido por este instituto, a energia renovável representa a fonte com crescimento mais rápido do mundo, cujo aumento de demanda é de cerca de 2,3% ao ano para o período de 2015 a 2040. Neste relatório, as energias de fonte não-hidrelétrica são projetadas para mais que dobrar sua contribuição relativa até 2040, de 7% para 15% da geração mundial total (EIA, 2017).

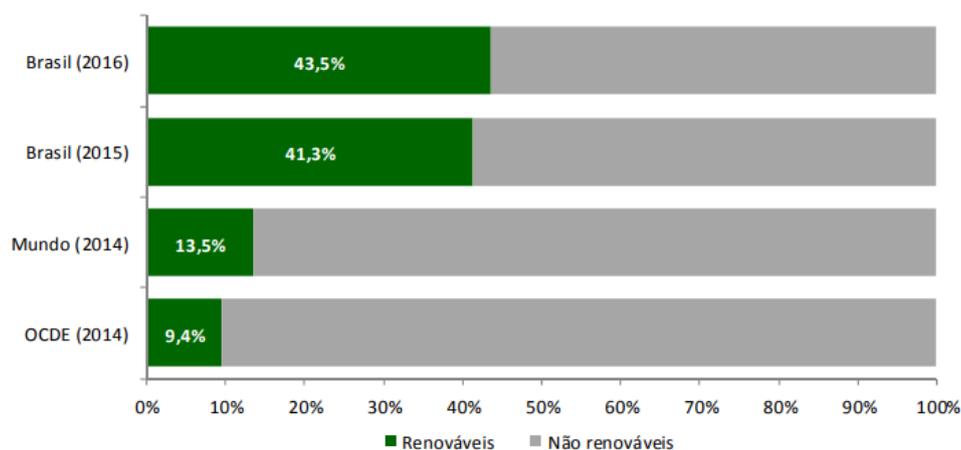
Ao final de 2016, as energias renováveis empregavam, direta e indiretamente, 9,8 milhões de pessoas em todo o mundo. Em termos de tecnologias, a energia fotovoltaica emprega 3,1 milhões de pessoas, biocombustíveis e energia eólica empregam cerca de 1,7 milhões e 1,2 milhões de pessoas respectivamente. Com referência aos grandes países, a China com 3,6 milhões, o Brasil com 876 mil e os Estados Unidos da América com 777 mil pessoas, são os três países que lideram o ranking de emprego em renováveis. Em

relação a cadeia de valor, a maior parte dos empregos é proporcionada na construção, instalação, operação e manutenção, sendo estes principalmente empregos locais que estão bem distribuídos pelos países (LUCAS et al., 2018)

Diante de todos os fatores acerca das energias renováveis, destacam-se as chances de sucesso de um projeto. Uma série de fatores críticos significativos (FCS) se combinam para decidir o sucesso ou o fracasso de um projeto de energia renovável em termos de seus objetivos, isto é, o tempo, os custos e o escopo. A identificação destes fatores, para alcançar os objetivos levará a uma efetiva distribuição de recursos, e os FCS podem ser determinados com base em opiniões de especialistas ou medidas quantitativas (MAQBOOL; SUDONG, 2018).

O relatório consolidado do Balanço Energético Nacional (BEN), documenta e divulga anualmente, a contabilidade relativa a oferta e consumo de energia no Brasil, contemplando as atividades de extração de recursos energéticos de fonte primária, a sua conversão em formas secundárias de energia, a importação e exportação, assim como a distribuição e uso final da energia pelo consumidor. A Empresa de Pesquisa Energética (EPE), publica o relatório de síntese no primeiro semestre posterior ao ano base, que apresenta um resumo dos dados acerca da contabilização da oferta, da transformação e do consumo final de produtos energéticos no Brasil. No ano de 2016, a participação de renováveis na Matriz Energética Brasileira manteve-se entre as mais elevadas do mundo, com pequeno crescimento devido particularmente à queda da oferta interna de petróleo e derivados com a expansão da geração hidráulica, como mostra a Figura 1 (BEN, 2017).

Figura 1. Participação de fontes renováveis na matriz energética



Fonte: BEN, 2017.

O Ministério de Minas e Energia (MME) é a instituição responsável por formular princípios básicos e diretrizes da política energética nacional. Como uma forma de subsídio, o MME promove, através de seus órgão e empresas vinculadas, vários estudos e análises acerca do setor energético (BEN, 2017). O MME (2007), publicou um estudo de projeções para o setor energético até o ano de 2030, onde as fontes de energia renováveis na oferta de energia interna (OIE), representada como “Outras Renováveis” apresentam uma grande taxa de crescimento no período de 2005 a 2030, de 8,7% ao ano. Passando de 6,3 milhões em consumo de energia per capita (tep) em 2005 para 50,6 milhões de tep em 2030, encontram-se nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1. Projeção de oferta da energia interna em consumo de energia per capita (tep).

	<b>2005</b>	<b>2010</b>	<b>2020</b>	<b>2030</b>
<b>Energia não renovável</b>	<b>121.349</b>	<b>159.009</b>	<b>216.007</b>	<b>297.786</b>
Petróleo e derivados	84.553	97.025	119.136	155.907
Gás natural	20.526	37.335	56.693	86.531
Carvão mineral e derivados	13.721	20.014	30.202	38.404
Urânio e derivados	2.549	4.635	9.976	16.944
<b>Energia renovável</b>	<b>97.314</b>	<b>119.999</b>	<b>182.430</b>	<b>259.347</b>
Hidráulica e eletricidade	32.379	37.800	54.551	75.067
Lenha e carvão vegetal	28.468	28.151	28.069	30.693
Cana-de-açúcar e derivados	30.147	39.330	69.475	103.026
Outras fontes primárias renováveis	6.320	14.718	30.335	50.561
<b>Total</b>	<b>218.663</b>	<b>279.008</b>	<b>398.437</b>	<b>557.133</b>

Fonte: MME, 2007

Tabela 2. Taxas de crescimento dos energéticos no período de 2005 a 2030.

	<b>2005/2010</b>	<b>2010/2020</b>	<b>2020/2030</b>	<b>2005/2030</b>
	<b>(%) aa</b>	<b>(%) aa</b>	<b>(%) aa</b>	<b>(%) aa</b>
<b>Energia não renovável</b>	<b>5,6</b>	<b>3,1</b>	<b>3,3</b>	<b>3,65</b>
Petróleo e derivados	2,8	2,1	2,7	2,47
Gás natural	12,7	4,3	4,3	5,92
Carvão mineral e derivados	7,8	4,2	2,4	4,20
Urânio e derivados	12,7	8,0	5,4	7,87
<b>Energia renovável</b>	<b>4,3</b>	<b>4,3</b>	<b>3,6</b>	<b>3,99</b>
Hidráulica e eletricidade	3,1	3,7	3,2	3,42
Lenha e carvão vegetal	-0,2	0,0	0,9	0,30
Cana-de-açúcar e derivados	5,5	5,9	4,0	5,04
Outras fontes primárias renováveis	18,4	7,5	5,2	8,67
<b>Total</b>	<b>5,0</b>	<b>3,6</b>	<b>3,4</b>	<b>3,81</b>

Fonte: MME, 2007

Com as análises realizadas, projeta-se que as fontes de energia hidráulica, produtos de cana de açúcar e outras fontes renováveis incorporam parcelas de energias alternativas que merecem ser destacadas. A hidráulica incorpora as pequenas centrais hidrelétricas que produzem menos de 30MW, os produtos de cana de açúcar e derivados incorporam o bagaço adicional para a geração de energia elétrica para consumo interno das fábricas e distribuição pública, enquanto as outras renováveis incorporam o biodiesel, o biogás e energia eólica. Vale destacar ainda, que estudos apontam para uma maior diversificação da matriz energética brasileira com a manutenção do alto percentual de energia renovável que sempre caracterizou a matriz do país. Uma grande parte deste movimento e das projeções, deve-se a introdução da biomassa no conjunto de opções para o desenvolvimento energético nacional (MME, 2007). A Figura 2 representa a projeção das fontes renováveis para a matriz energética brasileira de 2005 a 2030.

Figura 2. Fontes renováveis na matriz energética brasileira



Fonte: MME,2007

Tendo como base a dinâmica exposta pelo Ministério de Minas e Energia, em suas projeções pode-se esperar que a matriz energética brasileira até 2030, continua com uma forte presença de fontes de energias renováveis, de 46,6%, o que é um percentual superior ao de 2005, cujo valor alcança 44,5%. Esta situação é confortável para o Brasil em termos de emissões de partículas em processo de queima de combustíveis, em comparação com a matriz energética de países ricos, com apenas 6% de participação de fontes renováveis e com a matriz energética mundial, onde as fontes renováveis representam apenas 16% (MME, 2007). Com o problema ambiental cada vez mais sério causado pelos recursos petrolíferos, os pesquisadores priorizaram a exploração de recursos renováveis para substituir os combustíveis fósseis, evitando a mudança climática no futuro. Como uma espécie de combustível renovável e sustentável, o recurso de biomassa ganhou muita importância nos últimos anos (XU et al., 2015).

## 3.2 Biomassa

Por definição, biomassa é todo material de origem orgânica, não fóssil, biodegradável advindo de animais, plantas e microrganismos. Dentro desta conformidade estão incluídos resíduos florestais, agrícolas, industriais e domésticos, como também, material em estado líquido e gasoso recuperados de processos de decomposição de matérias orgânicos não-fósseis e biodegradáveis (UNFCCC, 2005). A biomassa é um dos recursos renováveis mais utilizados em todo o mundo, sendo a sua importância para a indústria energética e química cada vez maior, com vistas a transição dos combustíveis fósseis para as energias renováveis, de modo a cumprir vários objetivos climáticos e a criar uma sociedade mais sustentável a longo prazo. Em comparação com os recursos de combustíveis fósseis altamente densos em relação a sua energia, a biomassa é altamente difundida geograficamente, cuja forma original possui baixa densidade energética devido ao seu alto conteúdo de umidade, baixa densidade aparente e alto teor de oxigênio. Além disto, a biomassa vegetal tem natureza heterogênea e suas propriedades variam dentro das espécies de plantas, e até mesmo, dentro da mesma espécie (QIN; THUNMAN, 2015).

Em 2010, o consumo total de energia para biomassa no mundo era de aproximadamente 53 EJ, ou seja, 10% do consumo mundial de energia primária, das quais 70% são utilizados da mesma forma como no século IX. Em localidades rurais de países menos desenvolvidos da África e Ásia, a biomassa tradicional, que compreende as fontes vegetais lenhosas, continua a ser a principal fonte de energia, com cerca de 2,5 bilhões de habitantes. Os 30% restantes são originados de biomassa moderna, sendo utilizados sob várias formas com o auxílio de tecnologias mais avançadas para produção de etanol, biodiesel e biogás (biocombustíveis), calor e eletricidade com a queima de resíduos agrícolas (GOLDEMBERG, 2017).

A biomassa é processada de forma eficiente, para produção energética, quando mediante um processo termoquímico, como a combustão, por exemplo, que terá como produto final  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e liberação de calor e cinzas, que é formada pelos compostos volatilizados no processo. O dióxido de carbono que é produzido na combustão da biomassa pode ser recuperado por absorção para o processo de fotossíntese e formação de nova biomassa, sendo assim, uma forma mais rápida, eficiente e sustentável de recuperação, diferindo no caso do uso de combustíveis fósseis que necessitam de condições geológicas, de pressão, temperatura, e tempo favoráveis a sua formação. Desta

forma, a utilização da biomassa, contribui para a minimização de impactos ambientais causados por gases de efeito estufa (DEMIRBAS, 2001; MOHAN *et al.*, 2006).

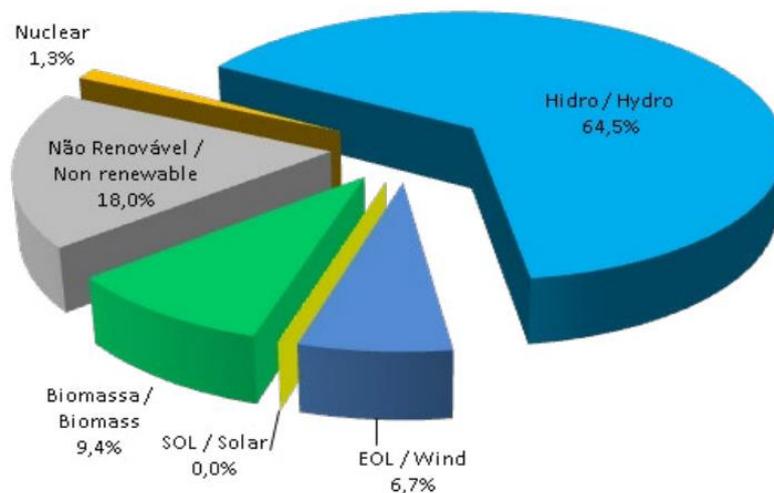
Existem várias razões para se utilizar biomassa como fonte de energia renovável, tendo destaque seu baixo custo e os altos valores de conversão alcançados, a depender do processo adotado, um exemplo são os estímulos para o setor agroindustrial com uma produção de excedentes, e a gaseificação. Além disto, a aplicação de impostos sobre o carbono, os subsídios governamentais e a adoção de políticas regionais, auxiliam no desenvolvimento de tecnologias de conversão da biomassa, assim como a utilização dos seus resíduos em processos para valoração deste material (MCKENDRY, 2002).

O bagaço de cana é um resíduo sólido perigo ao meio ambiente, quando gerado em grandes quantidades em usinas de açúcar, pois o seu acúmulo nos estoques, tem grande potencial de combustão espontânea, podendo causar incêndios de grandes proporções, prejudicando todo o ecossistema próximo e causando prejuízos a indústria atingida. A combustão do bagaço de cana em caldeiras, utilizada para geração de vapor e eletricidade, produz uma quantidade considerável de cinza de bagaço de cana (SCBA) (BIOPACT, 2011). Portanto, o desenvolvimento de novos procedimentos para sua reutilização produtiva é relevante. O acúmulo desse resíduo, que é abundante em quartzo, pode ser evitado se empregado como uma fonte de silício. Por exemplo, de um método de extração de fusão alcalina, partículas de quartzo podem ser dissolvidas e usadas como fonte de silício para sintetizar materiais à base de sílica, como zeólitas.

### **3.2.1 Uso da biomassa de cana-de-açúcar**

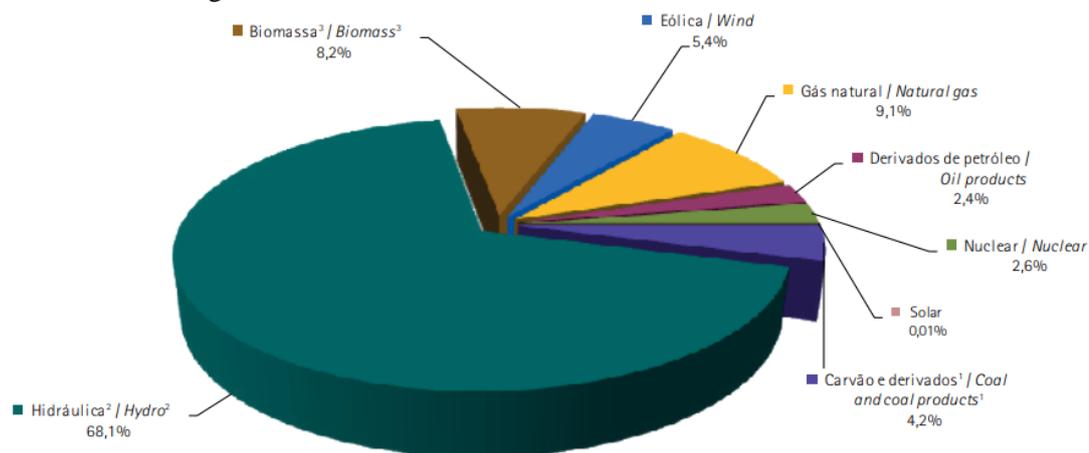
Na matriz energética brasileira, a biomassa tem uma participação importante em decorrência do uso da cultura de cana de açúcar para a produção de etanol, e eletricidade com o uso do seu resíduo, o bagaço de cana, representando 9,4%, enquanto o uso de fontes não renováveis representa 18% na participação das fontes de energia na capacidade instalada no ano base de 2017, como mostra a Figura 3, já a oferta interna de energia elétrica no Brasil, tem contribuição relativa a biomassa de 8,2%, como observado na Figura 4. Entre as diversas rotas de utilização de biomassa, a mais vantajosa do ponto de vista tecnológico e de maior significância econômica para o país, é a produção de etanol da cana de açúcar, cultivada no país a aproximadamente 500 anos com o intuito da produção primária de açúcar (GOLDEMBERG, 2017).

Figura 3. Participação das fontes de energia na capacidade instalada



Fonte: MME, 2018

Figura 4. Oferta de energia elétrica no Brasil



Fonte: MME, 2018

Complexos de destilarias de etanol constituem um dos principais produtores de biocombustíveis industriais. Os resíduos gerados no processo de manufatura da cana de açúcar em indústrias, estão expostos na Tabela 3, podendo haver diferenciação quanto a denominação. As principais características destes resíduos e a abordagem dada para a sua administração geral nas indústrias é resumida nesta Tabela. Dentre os resíduos são incluídos lixo de cana, bagaço, torta de filtro e cinzas volantes de bagaço (BIOPACT, 2011).

Tabela 3. Características de resíduos sólidos provenientes da manufatura da cana-de-açúcar em indústrias sucroalcooleiras.

<b>Resíduo sólido</b>	<b>Características</b>	<b>Administração</b>
<b>Lixo de Cana</b>	Refere-se às folhas, topos etc., que são obtidos na colheita de cana-de-açúcar. Este é um resíduo lignocelulósico, ou seja, um material com uma composição aproximada de 40% de celulose, 25% de hemicelulose e 18 e 20% de lignina. Cerca de 0.09 a 0.11 toneladas de lixo são gerados por tonelada de cana colhida (ABHILASH; SINGH, 2008)	O lixo é convencionalmente descartado pela queima nos campos.
<b>Bagaço</b>	Este é o resíduo fibroso obtido da extração do caldo da cana-de-açúcar e consiste em celulose (50%), hemicelulose (25%) e lignina (25%) (EZHUMALAI; THANGAVELU, 2010). Cerca de 0,25 a 0,30 toneladas de bagaço são produzidos por tonelada de cana-de-açúcar (PESSOA <i>et al.</i> , 1997), além de ter um poder calorífico de aproximadamente 8021 kJ / kg	É comumente usado como combustível em caldeiras para gerar vapor e eletricidade através da cogeração, Outras aplicações incluem o uso como matéria-prima em fábricas de celulose e papel com base em resíduos agrícolas.
<b>Torta de Filtro</b>	Este é o resíduo sólido obtido no processo de clarificação do caldo de cana. É um produto complexo contendo gordura vegetal bruta (5 a 14%), fibra (15 a 30%), proteína bruta (5 a 15%), açúcar (5e15%), SiO (4 a 10%), CaO (1 a 4%), PO (1 a 3%), MgO (0.5 a 1.5%) e cinza total (9 a10%) (VELMURUGAN, 2014). A geração estimada é de 0,03 tonelada por tonelada de cana processada (YADAV; SOLOMON, 2006).	É tipicamente descartada em aterros ou para aplicação direta como fertilizante, sendo também usado para biocompostagem.
<b>Cinza Volante de Bagaço</b>	É o resíduo gerado pela combustão de bagaço. Além da sílica, que é o principal componente, contém outros óxidos metálicos, bem como carbono não queimado (UMAMAHESWARAN; BATRA, 2008). Cerca de 0.005 a 0.066 toneladas de cinzas volantes (sem o carbono) são geradas por tonelada de cana-de-açúcar esmagada (IYER <i>et al.</i> , 2002).	Geralmente é descartado em poços, podendo ser também aplicado em terra para a alteração de propriedades do solo em algumas áreas.

Nem todas as abordagens acerca da gestão de resíduos sólidos gerados na indústria sucroalcooleira oferecem medidas mitigatórias aos impactos ambientais gerados. Por

exemplo pode-se tomar o descarte de cinzas volantes de bagaço de cana, que acaba por não ter um manejo atraente, visto que existe uma grande exigência de área terrestre para o despejo, assim como pode haver alterações de propriedades importantes do solo no qual foi depositado. Além disto, devido a presença de material de carbono não queimado no processo de combustão nas caldeiras destas indústrias, os depósitos de cinzas são propensos a combustão espontânea, devendo ser regularmente aspergidos com água para evitar incêndios (YADAV; SOLOMON, 2006). A queima de lixo de cana de açúcar é um fator que contribui para a poluição do ar, já que gera uma quantidade significativa de CO<sub>2</sub>, que contribui para o efeito estufa (BIOPACT, 2011). Da mesma forma, estoques de bagaço de cana para uso como combustível em caldeiras, podem representar um grande perigo para a segurança dos locais, por ter um grande poder calorífico, com valores na faixa de 15.000,0 kJ/kg a 18.000,00 kJ/kg (OLIVEIRA, 2014), entrando em combustão de forma rápida, resultando em incêndios de grandes proporções e causando prejuízos incalculáveis.

Gabra *et al.*,(2001), mencionava que a combustão de bagaço em caldeiras para geração de vapor e eletricidade era utilizada de forma comum em usinas sucroalcooleiras. Com o objetivo de otimizar a energia que pode ser gerada com este processo, estudos foram realizados com uma combinação de bagaço e lixo de cana, em operações de ciclo combinado de gaseificador, ou seja, uma turbina a gás integrada, sendo este processo defendido em grandes países produtores de cana-de-açúcar como o Brasil (LARSON *et al.*, 2001). As pesquisas mostraram que a suplementação de bagaço com lixo de cana pode aumentar a geração de eletricidade em até 500%, mas como consequência há a presença de metais alcalinos como sódio e potássio no gás resultante do processo, o que se torna prejudicial para as pás das turbinas a gás (GABRA *et al.*, 2001).

As pesquisas ocorrem principalmente nos países em desenvolvimento e a tecnologia aplicada precisa de adaptação quanto as condições econômicas dos países onde há produção de etanol e energia a partir de cana-de-açúcar(LARSON *et al.*, 2001; LEAL, 2009). Além disto, alguns fatores como a disponibilidade de alimentos para a população, a competição de culturas em terras aráveis com outras indústrias, a logística de fornecimento e custo de produção precisam ser considerados(BIOPACT, 2011). Em geral, o bagaço está estocado e disponível nas usinas, enquanto o lixo de cana-de-açúcar é disperso no campo, portanto um mecanismo efetivo de coleta se faz necessário caso este material seja utilizado na fábrica para a cogeração. Opções descentralizadas são boas alternativas de destino para este resíduo, como a conversão do lixo de cana em pó de

carvão para explorar a produção de briquetes. Estes briquetes de carvão podem ser usados como combustível em fogões domésticos (ARTI, 2007).

A produção de briquetes de carvão a partir do lixo de cana tem grande aplicação no sul da Índia, e tem potencial de ser explorado também no Brasil. Outra opção seria o uso do lixo de cana do tipo *mulching*, composto de folhas secas e folhas verdes da parte inferior da cana-de-açúcar. Segundo Mahimairaja et al.(2008), existem indícios de que o lixo *mulch* melhora as propriedades do solo quanto a eficiência do uso da água e a absorção de nutrientes, podendo aumentar o rendimento de culturas oleaginosas como amendoim e mamona, auxiliando também o controle de plantas daninhas (BIOPACT, 2011).

### **3.2.2 Etanol anidro de cana de açúcar**

Com a crescente preocupação com a saúde pública e a poluição ambiental resultante da combustão de combustíveis fósseis, o mundo tem solicitado recursos energéticos verdes e renováveis. A biomassa é considerada um recurso renovável de bioenergia devido à sua baixa emissão de ar, a capacidade de renovação e abundância relativa no Brasil. A bioenergia pode ser produzida convertendo-se a biomassa em combustíveis de diferentes formas, tais como pellets sólidos, biodiesel, etanol e biogás (TIAN et al., 2017).

O etanol é considerado um dos produtos químicos orgânicos mais úteis que contém oxigênio em sua composição. Isto se deve a sua combinação particular de propriedades como um solvente, que pode ser utilizado também como bebida, um anticongelante, um combustível, um depressivo, e especialmente a sua versatilidade como produto químico comercial do tipo intermediário para outras substâncias químicas orgânicas. O etanol geralmente é produzido em via aquosa por métodos sintéticos ou processos fermentativos, com o auxílio de microrganismos. A fermentação contínua do caldo de cana-de-açúcar tem duração de 8 a 14 horas, em média, podendo resultar num vinho com 6 a 8% de volume em etanol (FONSECA, 2011). Para a produção de etanol é usada a sacarose presente no caldo de cana, que passa pelo processo de fermentação (GOLDEMBERG, 2017). O etanol concentrado é produzido usualmente por três possibilidades: destilação extrativa; azeotrópica e adsorção via peneira molecular (RENUKA DO BRASIL, 2015).

Para a obtenção de etanol puro(anidro), os métodos convencionais de separação, ou remoção de água, incluem processos de destilação, porém estes são inaplicáveis uma vez que à pressão atmosférica o etanol forma um ponto de azeótropo com água a uma composição de etanol de 95% em peso, aproximadamente, e uma temperatura de 78,1°C (AL-ASHEH *et al.*,2004). As operações de destilação podem ser efetuadas em um único estágio (destilação *flash* ou súbita), em múltiplos estágios, estágios diferenciais (colunas de recheio) e, ainda, incrementais (colunas de pratos). A destilação pode ser aplicada a misturas homogêneas, mas também se podem separar líquidos que formam misturas heterogêneas (imiscíveis), o que leva o nome de destilação por arraste. Existem ainda processos de destilação a vácuos de grande intensidade (destilação molecular) e a vácuos moderados (destilação a vácuo propriamente dita), mas pode-se separar misturas a pressões ambiente, moderadas, alta e altíssima (COPERSUCAR, 1983; SEADER *et al.* 2011; ASCHOFF, 2017).

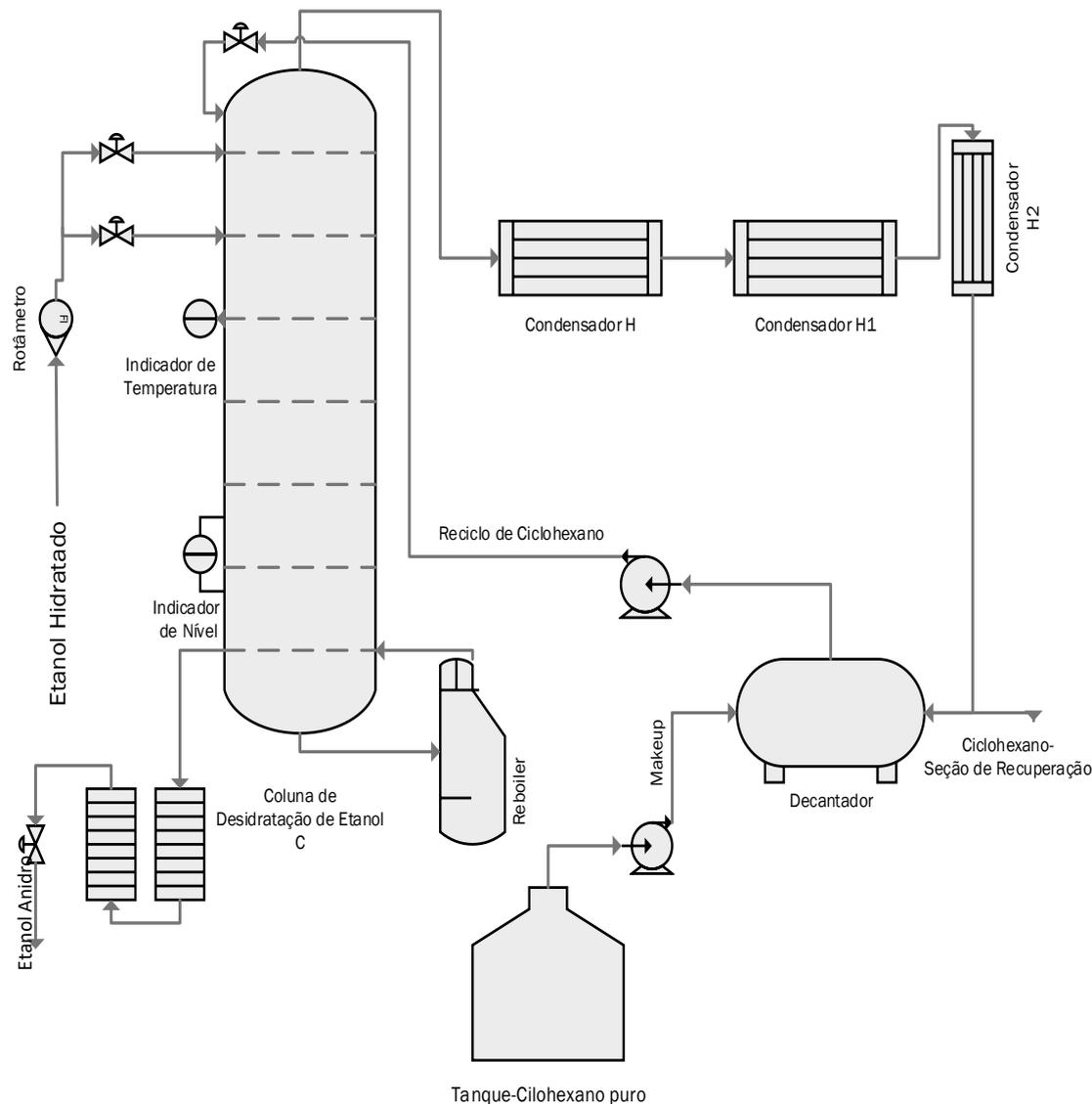
Tendo em vista as definições anteriormente citadas, processos de destilação onde não há incorporações ao meio, ou seja, a separação ocorre somente com a presença do agente de separação de energia-ESA (adição e retirada de entalpia), algumas variedades da operação necessitam da adição de um promotor externo para uma efetiva separação (agente de separação de massa-MSA, solvente). Exemplos de destilação que empregam o ESA e o MSA são a destilação azeotrópica e a destilação extrativa.

A destilação azeotrópica faz uso de um solvente de baixo ponto de ebulição para conseguir separar a mistura além do ponto azeotrópico dos constituintes envolvidos. Já a destilação extrativa utiliza do mesmo conceito, no entanto é empregado um solvente de alto ponto de ebulição. O processo de destilação do vinho, produto de fermentação do caldo de cana-de-açúcar para obtenção de etanol anidro é muito explorado no Brasil, tendo sua viabilidade principalmente pela utilização do bagaço como combustível para produção de vapor. O bagaço, por sua vez, é o resíduo do processo de moagem que não representa custos para a geração de vapor utilizado no processo de destilação.

Métodos especiais são utilizados para quebrar o azeótropo da mistura etanol-água, eles incluem destilação azeotrópica ou extrativa, onde solventes como ciclohexano ou etileno glicol são empregados (TREYBAL, 1981). O processo industrial de destilação azeotrópica para produção de etanol anidro, que ocorre comumente no Brasil, é consequência do fato de que ciclohexano, etanol e água, substâncias com as respectivas temperaturas de ebulição de 81,0; 78,3; e 100°C, em proporções determinadas, formam uma mistura azeotrópica cujo ponto de ebulição é 64,9°C, que é inferior aos componentes

de forma isolada. Este esquema de produção tradicional pode ser observado na Figura 5. Na mistura, denominada ternária, os componentes se encontram na proporção aproximada, em massa: ciclohexano 74,1%; etanol, 18,5%; e água, 7,4%. Devido a essas características tem-se o arraste da água para a fase vapor por meio da mistura ternária de alta volatilidade (SANTOS, et al., 2012). O etanol anidro é misturado à gasolina na proporção máxima de 26% com 99,3% de volume de etanol em sua composição, enquanto a graduação alcoólica do etanol hidratado deve possuir de 93,5 a 95,7% de volume quando for distribuído ou revendido (NOVACANA, 2017). Porém, este modo de produção representa grandes custos com solventes e grande potencial de impacto ambiental, pois o ciclohexano é uma substância de grande volatilidade, tóxico e inflamável.

Figura 5. Fluxograma de uma coluna de desidratação para obter etanol anidro



Fonte: Autora, 2018

Existem outros métodos além da desidratação azeotrópica para que se consiga obter etanol puro, um processo de membrana conhecido como pervaporação, por exemplo, foi realizado utilizando membranas de álcool polivinílico (AL-ASHEH *et al.*, 2004). A pervaporação envolve a passagem preferencial do etanol através de uma matriz de membrana densa. No entanto, estas membranas poliméricas não foram consideradas adequadas para aplicações que envolvem altas concentrações de água ou para desidratar etanol a níveis de água muito baixos, sendo as membranas a base de zeólitas consideradas muito mais eficientes neste processo (SHAH *et al.*, 2000).

Um dos métodos mais eficientes e que resultam num produto de alta qualidade é a adsorção, cujos adsorventes utilizados podem ser chamados também de dessecantes.

O etanol anidro que é produzido via peneira molecular não necessita da adição de insumos durante o processamento. Outra vantagem é o ganho no custo operacional visto o consumo de vapor é cerca de 30% menor que na destilação azeotrópica (RENUKA DO BRASIL, 2015). As peneiras moleculares são constituídas por colunas de leito fixo com rígidos controles de temperatura e pressão, preenchidos com partículas denominadas zeólitas, que tem a capacidade de adsorção seletiva, retendo as moléculas de água e permitindo a passagem do etanol. A temperatura, íons na zeólita, a pressão e a concentração têm grande influência na adsorção (FERREIRA; J.R.D., 2015).

### 3.3 Zeólitas

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados cristalinos, constituídos com elementos do grupo I e II da tabela periódica. Sua estrutura é baseada em infinitas redes tridimensionais de tetraedros de  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  e  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  unidos pelos vértices por oxigênio. Estas redes formam uma gama de espaços vazios abertos, que são responsáveis pela definição de inúmeras propriedades importantes nas zeólitas. A substituição de  $\text{Si}^+$  por  $\text{Al}^{3+}$  nos tetraedros explica a carga negativa da estrutura, gerando alta capacidade de troca iônica quando os poros e canais desenvolvidos permitem o acesso de cátions (ROCHA JUNIOR et al., 2012). Como consequência destas estruturas de zeólitas apresentarem muitas particularidades, estas tem a possibilidade de aplicação em várias vertentes industriais como material de troca iônica, adsorvente, catalisador, dentre outras, todas baseadas na seletividade eletrônica do material (ROCHA JUNIOR et al., 2012).

Os pesquisadores H. Höller e U. Wirsching (1985), foram os pioneiros nos estudos do uso das cinzas como material zeolítico, e demonstraram bons resultados em sua utilização. Em seguida, várias patentes e artigos científicos foram publicados, onde foram sugeridos diversos métodos de síntese a partir deste material, com o objetivo de obter tipos distintos de zeólitas (OJHA *et al.*, 2004).

A síntese alcalina a partir de cinza ocorre geralmente em três etapas: dissolução, formação de gel e cristalização (MURAYAMA *et al.*, 2002; BRUNO, 2008). A dissolução da cinza acontece entre 25 e 120°C, com destaque para a concentração de hidróxido nesta etapa. Posteriormente, ocorre uma reação com formação de um gel a partir de íons de alumínio e silício na superfície das partículas da cinza, ficando as concentrações destes metais no meio reacional, onde o limitante é o progresso da reação.

O processo de cristalização da zeólita ocorre a partir do aluminossilicato que se formou, cuja taxa de cristalização é controlada pela concentração do hidróxido utilizado no sistema (PAPROCKI *et al.*, 2008; ROCHA JUNIOR *et al.*, 2012).

Um desafio encontrado para a síntese de zeólitas são as características físicas, químicas e mineralógicas das cinzas volantes, pois há a dependência de vários fatores: a composição do material que lhes deu origem, as condições de combustão, tipo e eficiência do sistema de controle de emissões e os métodos de acondicionamento utilizados. Por este motivo, se torna difícil generalizar sobre suas características, o que levanta a necessidade de um estudo prévio acerca deste material, principalmente para a finalidade de produção zeolítica, uma vez que a síntese de zeólitas é diretamente afetada pelas características do material precursor (VASSILEV; VASSILEVA, 2007).

### 3.3.1 Características e propriedades

Zeólitas apresentam características e propriedades variadas conforme sua composição química e estrutura, que são particulares para cada sólido. O pesquisador Luz (1995), relacionou as propriedades das zeólitas, e algumas destas são mostradas a seguir:

- Adsorção de gases e vapores de baixa densidade devido ao grande volume de vazios quando desidratada;
- Alto poder de hidratação devido também, ao grande volume de vazios;
- Estrutura cristalina com estabilidade ao sofrer desidratação e exposição a altas temperaturas (Tabela 4);
- Canais com uniformidade nos cristais desidratados, o que confere às zeólitas a seletividade durante as reações;
- Propriedades de troca catiônica, pelo cátion de compensação pela presença do elemento alumínio na estrutura;
- Propriedades catalíticas, relacionadas principalmente ao sistema interno de poros, à superfície ativa e à propriedade de troca catiônica.

Giannetto (1990), em seu trabalho sobre zeólitas, expôs algumas das características que conferem propriedades catalíticas importantes às zeólitas nos processos reativos. Na Tabela 4 são mostradas as dimensões de cavidades de poros compatíveis com o tamanho de moléculas orgânicas, fato que possibilita que as reações ocorram dentro destes sólidos, em sua superfície interna extremamente grande devido a

estrutura de microporos. A estrutura de cavidades e poros também conferem seletividade às zeólitas, pois só é possível a entrada e saída de compostos cujos tamanhos sejam menores que os tamanhos dos poros (OLIVEIRA, 2016).

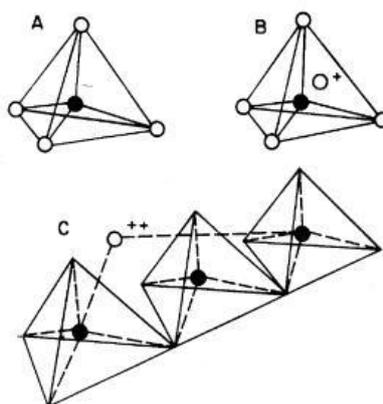
Tabela 4 - Dimensões das zeólita.

Características	Dimensões
Diâmetro de poros	2 a 12 Å
Diâmetro de cavidade	6 a 12 Å
Superfície interna	Centenas de m <sup>2</sup> /g
Capacidade de troca catiônica	650 meq/100g
Capacidade de adsorção	<0,35 cm <sup>3</sup> /g
Estabilidade térmica	200 até mais de 1000°C

Fonte: Adaptada de OLIVEIRA, 2016

A zeólita com estrutura cristalina é formada a partir de unidades primárias em forma de tetraedros (SiO<sub>4</sub> ou AlO<sub>4</sub>), onde os átomos de oxigênio situam-se nos vértices e o Si ou Al no centro do tetraedro, como é ilustrado na Figura 9 (a, b, c). Se o Al se encontrar no centro ao invés do Si, ocorrerá uma carga de compensação, onde um íon positivo é necessário para manter o equilíbrio de cargas (LUZ, 1995).

Figura 6. Unidades estruturais básicas da zeólita, os tetraedros: a) Si no centro; b) Al no centro, com íon positivo(monovalente) fazendo balanço de carga; c) átomo bivalente fazendo balanço de carga



Fonte: LUZ, 1995.

As estruturas primárias são então combinadas, resultando em estruturas secundárias, que por sua vez podem se combinar, dando origem às estruturas terciárias. A depender das combinações, zeólitas com propriedades diferentes podem ser formadas (OLIVEIRA, 2016). Segundo a IUPAC (1978), existem zeólitas naturais encontradas em

diversos países, e zeólitas sintéticas que são fabricadas em laboratório. A forma mais comum de classificação é de acordo com o tamanho de seus poros, podendo ser classificadas em microporosas, mesoporosas ou macroporosas, levando em consideração as dimensões apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Classificação da zeólita segundo o tamanho dos poros.

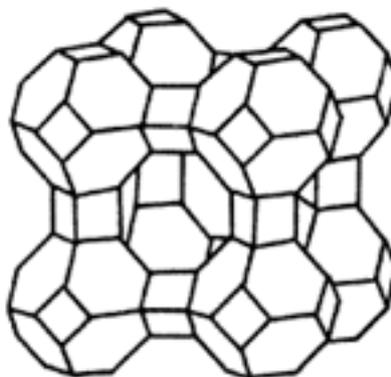
<b>Tipo de poro</b>	<b>Diâmetro de poros (nm)</b>
Microporos	>2,0
Mesoporos	>2,0 e ≤50,0
Macroporos	>50

Fonte: IUPAC, 1978.

Os tamanhos dos poros e a estrutura das zeólitas são o que conferem a seletividade da forma desses sólidos. Desta forma, é preciso que as dimensões das moléculas, produtos ou reagentes sejam compatíveis com a dimensão dos poros, como também dos canais da zeólita (OLIVEIRA, 2016). A zeólita do tipo A possui sua estrutura formada por uma grande cavidade, chamada de “supercavidade  $\alpha$ ”, com poros que possuem diâmetros internos iguais a 11,4 Å e 4,2 Å, e razão Si/Al de aproximadamente 1. O tamanho do poro efetivo pode variar dependendo do tipo de cátion de compensação na zeólita, dando origem às estruturas com características particulares, a estrutura da zeólita tipo A pode ser vista na Figura 10.

A adsorção com o objetivo da desidratação de etanol, as peneiras moleculares do tipo A, cujo diâmetro de poros são medidos em angströms (Å), são as mais aplicadas na separação do azeótropo etanol-água (AL-ASHEH *et al.*, 2004). Estudos sobre a recuperação de etanol do sistema etanol-água na composição azeotrópica por adsorção, usando leitos fixos embalados com vários tamanhos de poros de peneiras moleculares, demonstram que peneiras do tipo 4A tem capacidade de recuperação superior as peneiras do tipo 3A, enquanto as peneiras do tipo 5A foram determinadas como não adequadas, uma vez que existe uma grande possibilidade de adsorção de etanol dentro de seus poros (SOWERBY, 1988). Embora, tenha se observado que o uso de uma peneira molecular do tipo 3A, para a desidratação de etanol em vez do tipo 4A é de fato mais eficiente em termos de economia de energia, pois uma vez que, os requisitos de energia de regeneração para o tipo 3A são menores dos que o tipo 4A, tem-se como resultado a redução significativa de custos (TRENT, 1993; TERRIGEOL *et al.*, 2015).

Figura 7. Estrutura da zeólita A



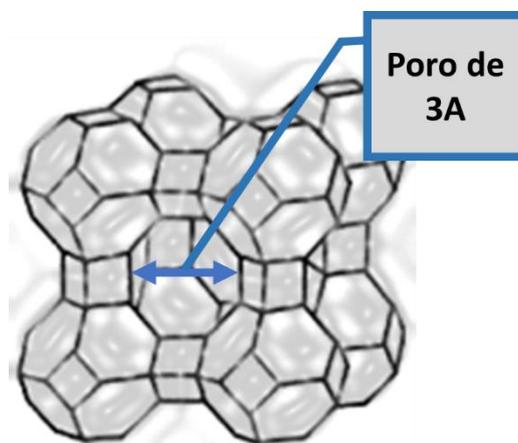
Fonte: AGUIAR *et al.*, 2002

Para ser considerado comercialmente importante, um adsorvente deve reunir uma série de características favoráveis de eficiência, seletividade, resistência mecânica, perda de carga, custo, aglomeração, inércia química e densidade. Entretanto, a propriedade mais importante é a área interfacial, ou seja, a área externa mais a área dos poros. Quando os poros atingem dimensões da mesma ordem de grandeza das moléculas, tem-se como consequência áreas de adsorção elevadas (GOMIDE, 1988). Desta forma, ao tentar reproduzir a síntese deste tipo de material e pesquisas estes fatores devem ser levados em consideração.

### 3.3.2 Síntese de zeólitas utilizando a cinza como precursor de silicatos

As zeólitas naturais são formadas a partir da alteração hidrotérmica da lava vulcânica, pela ação de água a altas temperaturas. Para a sintetização de zeólitas artificiais, busca-se reproduzir suas condições de obtenção naturais. Em peneiras moleculares em escala de produção industrial são utilizadas as zeólitas do tipo artificial, devido a vantagens de custos de produção e beneficiamento (FERREIRA; FINZER., 2015). Para o objetivo da desidratação do etanol são utilizadas zeólitas artificiais do tipo potássio-aluminosilicato, cujo cátion de potássio é o responsável por conferir o poro de 3Å, mostrado na Figura 11, o que é ideal para a seleção das moléculas de água, por estas possuírem 2,8Å de diâmetro, enquanto as moléculas de etanol possuem 4,4Å de diâmetro. E é desta forma, que as zeólitas adsorvem fisicamente as moléculas de água dentro dos seus poros, de maneira seletiva, com base no tamanho molecular (FERREIRA; J.R.D., 2015).

Figura 8. Zeólita com poro de 3 angstroms adotado em sistemas de peneira molecular para desidratação de etanol



Fonte: Autora, 2018

A síntese de zeólitas a partir de resíduos industriais como as cinzas do bagaço de cana de açúcar, cinza de casca de arroz e carvão vem sendo estudada por diversos pesquisadores. O intuito destes estudos é o uso de tais resíduos como fonte alternativa de fontes de silício e alumínio, mitigando impactos ambientais causados por fábricas que geram biomassa vegetal como subproduto em seus processos e agregando valor a um material antes sem valor algum (OLIVEIRA, 2016). Primeiramente, a maioria dos estudos publicados, se concentravam na obtenção da sílica e da alumina a partir das cinzas do carvão pelo método de extração em meio alcalino. No entanto, esse tipo de resíduo possui muitos outros compostos químicos além de silício e alumínio, tais como Mo, As, Cr e Pb. Estes compostos tem a capacidade de comprometer a qualidade das zeólitas que se pretende produzir, pois mesmo que sejam apenas traços, se torna quase impossível afirmar que não haverá nenhuma contaminação dos cristais. Por isto, surgiram pesquisas com a finalidade de obter zeólitas a partir das cinzas do bagaço de cana, que é um material base mais puro em relação as cinzas de carvão, além de possuir maior teor de silício em sua composição (MOISÉS et al., 2013).

O bagaço de cana é um resíduo sólido gerado em grandes quantidades em usinas de açúcar. A combustão do bagaço de cana em caldeiras, utilizada para geração de vapor e eletricidade, produz quantidade de outro resíduo sólido, denominado cinza de bagaço de cana (SCBA) (BIOPACT, 2011). Portanto, o desenvolvimento de novos procedimentos para sua reutilização produtiva é relevante. Na verdade, o acúmulo desse

resíduo, que é abundante em quartzo, pode ser evitado se empregado como uma fonte de silício, em um método de extração de fusão alcalina, por exemplo, as partículas de quartzo presentes em solução, podem ser dissolvidas e usadas como fonte de silício para sintetizar materiais à base de sílica, como zeólitas.

Ladisch e Dyck (1979), relatam a descoberta em termos energéticos que o processo de adsorção usando adsorventes de base biológica é mais eficiente que a destilação azeotrópica. O consumo de energia na destilação azeotrópica para o azeótropo etanol-água é de cerca de 88 kJm<sup>3</sup> de etanol, que é superior ao consumo de energia necessário para o processo de adsorção usando grãos de milho de 32 kJm<sup>3</sup> de etanol. Os fatos demonstrados em estudos realizados indicam que o processo de adsorção é mais barato que o processo de destilação azeotrópica. Os grãos de milho estão sendo usados atualmente na indústria para secar mais de 750 milhões de galões de etanol por ano, com 99,8% de secura em peso. No entanto, os dessecantes de base biológica são biodegradáveis e são derivados de recursos renováveis, o que pode acarretar questões econômicas e ambientais importantes ( BEERY; LADISCH, 2001; AL-ASHEH *et al.*, 2004).

O bagaço de cana foi explorado como um adsorvente de baixo custo para a remoção de poluentes em corpos aquáticos. Além do bagaço natural (sem modificações químicas), bagaço quimicamente modificado e carvão ativado a partir de bagaço de cana também foram estudados (KALDERIS *et al.*, 2008), ocorrendo relatos de superfícies de 500m<sup>2</sup>/g a mais de 1000m<sup>2</sup>/g. O uso de bagaço de cana como carvão ativado tem ocorrências desde a década de 60 (RUIZ e ROLZ, 1971). Porém, não há uma expressiva produção industrial para esta matéria-prima em decorrência da possível relutância na adoção do processo de ativação química para a obtenção de áreas superficiais expressivas. Ainda há outro problema, que pode levar ao não investimento no setor: A baixa densidade do bagaço. Este fator poderia levar a problemas de alimentação de fornos rotativos (tipicamente usados em processos de produção de carvão ativado), pois há tendência de causar entupimentos e compactação. Há também fatores como a sazonalidade e a variação de composição química do bagaço de cana (biomassa vegetal), a localização de clusters de produção de carvão ativado longe de indústrias sucroalcooleiras, o que afeta de forma negativa a cadeia de suprimentos e os custos de produção (BALAKRISHNAN; BATRA, 2011).

Recentemente, a cinza do bagaço de cana tem sido usada como material de partida para filtros de membrana cerâmica de baixo custo adequados para várias separações gás-

sólido e sólido-líquido (BATRA E TEWARI, 2006). Embora os filtros cerâmicos possam ser preparados a partir de cinzas de carvão, a cinza de bagaço de cana tem a vantagem de estar livre de componentes tóxicos como metais pesados (UMAMAHESWARAN; BATRA, 2008) e servir como base para produção de zeólitas com finalidade de desidratação de etanol.

### 3.3.3 Adsorção

A adsorção tem sido o objeto de interesse de pesquisadores desde o início do século, apresentando sua importância tecnológica em aplicações práticas na indústria e na proteção ambiental, destacando-se como uma ferramenta útil em vários setores (GURGEL, 2007). A adsorção é uma operação de transferência de massa, a qual estuda as habilidades de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos de natureza líquida ou gasosa, tornando possível a separação de componentes presentes nestes fluidos. Uma vez que, os componentes que foram adsorvidos concentram-se sobre a superfície externa dos poros do adsorvente, quanto maior for esta superfície por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção. Por este motivo, é interessante que os adsorventes sólidos sejam constituídos por partículas porosas. A espécie que é acumulada na interface do material, ou seja, é adsorvida, é denominada de adsorvato ou adsorbato, enquanto a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, denomina-se de adsorvente ou adsorbente (RUTHVEN, 1984; GOMIDE, 1988).

Os adsorventes são materiais naturais ou sintéticos de estrutura amorfa ou microcristalina. Aqueles utilizados em larga escala em ordem de volume de vendas são o carvão ativado, zeólitas, sílica -gel e produtos a base de alumina ativada. A maioria dos trocadores iônicos aplicados em escala industrial é baseada em resinas sintéticas preformadas e então quimicamente reagidas, como o poliestireno, ou formadas a partir de monômeros ativos, como ácidos olefinicos, aminas ou fenóis. As zeólitas naturais foram os primeiros trocadores de íons, sendo utilizados atualmente na sua forma natural ou sintética. Com base no tipo de interação, pode-se classificar as separações. No caso da adsorção o princípio base da separação pode ser o equilíbrio, a taxa ou o peneiramento molecular, onde estão relacionados: Diversos processos de purificação e recuperação de gases e líquidos; aplicações baseadas em carbono ativado, desidratação usando gel de sílica, aluminas e zeólitas; captura de oxigênio do ar usando zeólita do tipo 5A;

determinação da taxa de nitrogênio do ar usando peneira molecular de carbono; separação por peneiramento molecular em iso-parafinas usando zeólitas 5A; separação de xilenos com uso de zeólitas; dentre outros processos (PERRY et al., 1997).

A diferenciação quanto o composto ser física ou quimicamente adsorvida não é muito clara, pois apesar do conceito de quimissorção e fisissorção serem distintos, os dois não são necessariamente independentes (ADAMSON; GAST, 1997). Ambos os processos descritos, podem seguir os termos do princípio da adsorção física. Foust et al. (1982), constataram que a fisissorção decorre de forma rápida, reversivelmente, a partir de forças de atração intermoleculares fracas entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas. Isto vem a ser interessante, neste trabalho, ao mecanismo de adsorção via peneiras moleculares, onde há uma necessidade de regeneração do adsorvente para ciclos de uso, que tornem a vida útil de um sistema empregado em escala industrial, um fator importante a longo prazo. Deve-se destacar que, como não ocorre formação ou quebra de ligações, a natureza química do adsorvato não se altera, havendo também a possibilidade de várias camadas de moléculas adsorvidas (GOMIDE, 1988).

### **3.3.4 Fatores que influenciam o processo de adsorção**

A adsorção é um processo que depende de diversos fatores, entre eles: a natureza do adsorvente, a natureza do adsorvato e as condições operacionais do sistema projetado. Dentre as características do adsorvente estão inseridos: a área superficial, o tamanho dos poros, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e a hidrofobicidade do material. A natureza do adsorvato depende da polaridade, da solubilidade, do tamanho da molécula, da acidez ou basicidade do mesmo. As condições operacionais consistem principalmente, na temperatura, no pH e na natureza do solvente (COONEY, 1999; (NASCIMENTO et al., 2014).

A intensidade na qual ocorre a adsorção é proporcional à área superficial específica do adsorvente, visto que, este é um fenômeno que acontece na superfície. No caso de partículas consideradas grandes, a resistência à difusão é baixa e uma grande parte da superfície interna da partícula (nos seus poros) não fica disponível para adsorção (SEKAR et al., 2004). A natureza físico-química do adsorvente é uma propriedade determinante, pois, a capacidade e a taxa de adsorção dependem de fatores como a área superficial específica, a porosidade, o volume específico de poros, distribuição do

tamanho de seus poros e dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do adsorvente e da natureza do material precursor, ou seja, seu material base (DOMINGUES, 2005; NASCIMENTO et al., 2014).

O efeito da temperatura sobre o sistema, em termos da constante de velocidade de adsorção exerce muita influência, o aumento na temperatura pode ocasionar aumento na energia cinética e na mobilidade dos elementos do adsorvato, provocando um aumento na taxa de difusão intraparticular do adsorvato (JIMENEZ et al., 2004). Já a influência do efeito do pH pode ser maior ou menor conforme o adsorvente, visto que a carga da superfície do adsorvente depende da sua composição e das características da superfície, além de governar as interações eletrostática entre o adsorvente e o adsorvato (NASCIMENTO et al., 2014).

### 3.3.5 Equilíbrio de Adsorção

O equilíbrio de adsorção é uma área de compreensão essencial para se obter informações de relevância sobre projetos e análises de processos de separação por adsorção. A partir do momento no qual uma determinada quantidade de um sólido adsorvente, entra em contato com um dado volume de adsorvato, o processo de adsorção ocorre, até que o equilíbrio seja alcançado, ou seja, quando o adsorvato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente, até o momento em que a concentração do soluto na fase líquida permaneça constante. Neste estágio, se afirma que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente, assim como sua eficiência são determinados. Ao utilizar, então, uma massa de adsorvente e várias concentrações de adsorvato, pode-se aplicar uma modelagem com equações de isotermas, e desta forma, a relação da capacidade de adsorção ( $q$ ) *versus* a concentração de soluto na fase líquida ( $C_e$ ), pode ser expressa matematicamente, tornando a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente capaz de ser calculada experimentalmente (COONEY, 1999; NASCIMENTO et al., 2014).

Segundo Gomide (1988), a grande maioria dos dados que relacionam a concentração do soluto no fluido com a concentração no adsorvato foi obtida experimentalmente, pois nenhuma teoria conseguiu descrever até este momento, de forma quantitativa, o fenômeno de adsorção. Baseando-se em dados experimentais, pode-se

afirmar que gases diferentes podem ser adsorvidos em proporções diferentes, pois em geral, a facilidade de adsorção aumenta com a massa molecular do gás e varia inversamente com a temperatura crítica, mas a estrutura da molécula tem efeito importante neste processo. Do mesmo modo, a natureza do adsorvente pode alterar de modo fundamental a curva de equilíbrio. O processo para a obtenção de uma isoterma de adsorção é relativamente simples, pois necessita-se de uma massa de adsorvente que é adicionada a um determinado volume de leite ( $V$ ), uma série de soluções com concentrações iniciais ( $C_o$ ) diferentes e conhecidas. No momento em que o equilíbrio de adsorção é alcançado, obtém-se a concentração final de soluto na solução que está em estado de equilíbrio (onde  $C_e$ , é representado em gramas ou mols por litro de solução) e a capacidade de adsorção do adsorvente utilizado ( onde  $q$ , é expresso em massa ou moles de adsorvato, por unidade de massa de adsorvente) (NASCIMENTO, 2014).

De acordo com Nascimento et al. (2014), após experimentos, precisa-se descobrir os valores das variáveis  $C_e$  e  $q$ , para tal, separa-se o adsorvente da solução utilizando um filtro de membrana, papel de filtro ou por processo de centrifugação, e analisa-se a solução sobrenadante que representa a concentração residual de adsorvato ( $C_e$ ). A concentração de soluto na fase líquida pode então, ser determinada por técnicas analíticas como a cromatografia gasosa ou líquida, espectrometria em ultravioleta ou espectro visível, espectrometria de absorção ou emissão, ou ainda, outros meios que sejam adequados a metodologia. Para obter valores para a capacidade de adsorção, considera-se que a quantidade de adsorvato no adsorvente deve ser igual à quantidade de adsorvato que foi removido da solução, por meio de um balanço de massa, como pode ser visto na Equação (1).

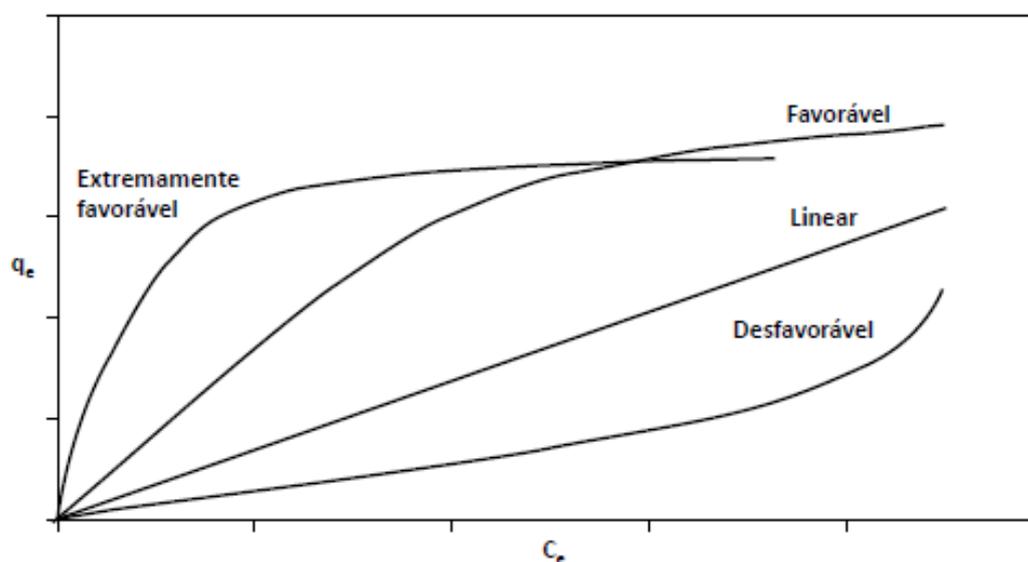
$$q = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Sendo,  $q$  a capacidade de adsorção do material adsorvente,  $C_o$  representa a concentração inicial do adsorvato,  $C_e$  representa a concentração do adsorvato no equilíbrio,  $V$  é o volume da solução e  $m$  é a massa do adsorvente.

Analisando as diversas formas de isotermas, é possível obter informações relevantes acerca de um processo de adsorção. Isotermas com característica linear, expressam que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato em fase líquida. A isoterma favorável por sua conformação, informa que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta, enquanto há um baixa concentração de equilíbrio do

adsorvato na fase líquida, já a isoterma desfavorável revela que a massa de adsorvato que foi retido, por unidade de massa do adsorvente, é independente da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, desta forma a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é relativamente baixa, mesmo para uma concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, respectivamente, como mostra a Figura 9 (MOREIRA, 2008).

Figura 9. Conformações possíveis de uma isoterma de adsorção



Fonte: MOREIRA, 2008; NASCIMENTO et al., 2014

Dentre as equações mais utilizadas para descrever isotermas, encontram-se as equações de Langmuir e Freundlich, mas existem ainda os modelos de Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin-Radushkevich, que propõem dois ou mais parâmetros com a finalidade de ajuste de dados experimentais para o cálculo dos valores de  $q$  versus  $C_e$  (SOUSA NETO, 2011). O foco na utilização destas equações se deve ao fato de se conseguir prever a capacidade máxima de adsorção do material (modelo de Langmuir é o mais usado) e a capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais, além de apresentarem dois parâmetros, os quais tornam seu uso mais simples, pois equações de isotermas que apresentam três ou mais parâmetros, dificilmente são adotadas, por requererem solução por métodos não lineares (NASCIMENTO et al., 2014).

### 3.3.6 Termodinâmica de adsorção

A energia é a grandeza que caracteriza o estado de movimento da matéria, é compreensível que transformações, de natureza física ou química, estejam associadas a variações energéticas. A termodinâmica é a ciência física que investiga estas variações, sendo assim, responsável pelo seu domínio e sua aplicação. O fluxo de energia entre um volume de controle e sua vizinhança pode ser avaliado e aplicado por critérios de espontaneidade. Os sistemas onde a energia é retirada, são denominados de exergônicos, apresentando um  $\Delta G < 0$  (energia de Gibbs), e podem ser disto espontâneos. Segundo Nascimento et al. (2014), quando a energia é adicionada ao sistema, apresentando um  $\Delta G > 0$ , o processo é denominado como endergônico e não é dito espontâneo. Estas observações se aplicam a adsorção, fenômeno de natureza físico-química, onde forças atrativas atuam de modo a permitir o recobrimento de uma superfície determinada, por espécies afins, de modo que há sempre liberação de energia, como pode ser visto na Equação (2).



Onde  $S$  representa o adsorvente e  $A_{(aq)}$  o adsorvato. Esta equação indica que todas as vezes em que, a uma dada temperatura, a variação da energia livre de Gibbs, relativa ao processo de adsorção for negativa, ou seja,  $\Delta G_{ads} < 0$ , o processo ocorrerá espontaneamente, embora nada se possa afirmar sobre o tempo necessário para que ele ocorra. A energia de Gibbs para um processo de adsorção pode ser expressa como na Equação (3).

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad (3)$$

Sendo  $\Delta H_{ads}$  e  $\Delta S_{ads}$  são, respectivamente, variações líquidas na entalpia e entropia de um processo de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014). Caso o sistema atinja o estado de equilíbrio termodinâmico, assume-se a condição de  $\Delta G_{ads} = 0$ , e portanto,  $\Delta S$  total do sistema é igual a zero. A entalpia de adsorção pode ser medida pela determinação da variação da temperatura de uma amostra cuja capacidade calorífica é conhecida, para valores de entalpia de até 25kJ/mol, há indicativos de que o processo ocorre por fisissorção, no momento em que a entalpia do processo assumir valores suficientes para indicar o rompimento e a formação de ligações químicas, ou seja, mais negativos que 40kJ/mol, o processo é dito espontâneo e a adsorção ocorre por quimissorção. Porém este critério não é absoluto, mesmo que seja válida a teoria de quanto mais energia for

liberada no processo, maior é a propensão para a formação de ligações químicas entre adsorvente e adsorvato.

Estimar valores para os parâmetros termodinâmicos da adsorção é muito útil, pois permite determinar se o processo em questão é espontâneo, se é regido majoritariamente por contribuições entálpicas ou entrópicas, torna-se possível estimar a capacidade de adsorção máxima do adsorvente, sendo viabilizado a obtenção de informações acerca da heterogeneidade da superfície do adsorvente e ainda indicar a natureza do processo, se por fisissorção ou quimissorção através do estudo de seu mecanismo. Mas aspectos cinéticos precisam ser considerado, neste caso, através de parâmetros termodinâmicos como constante de equilíbrio ( $K_e$ ), variação de energia de Gibbs ( $\Delta G_{ads}$ ), variação de entalpia ( $\Delta h^\circ_{ads}$ ) e a variação de entropia ( $\Delta S_{ads}$ ), as Equações (4) a (6) relacionam estes parâmetros entre si. Estes parâmetros podem ser estimados a partir de dados do equilíbrio ou das isotermas, desde que as medidas sejam realizadas em temperaturas distintas, com ao menos três pontos. Desta forma a isoterma é capaz de fornecer um gráfico ou vários que expressam a quantidade adsorvida de um componente por massa do adsorvente, em função da concentração de equilíbrio do componente adsorvido (MCQUARRIE, 1997).

$$\frac{\partial(\ln K_{ads})}{\partial(T^{-1})} = -\frac{\Delta S_{ads}}{R} \quad (4)$$

$$\ln K_{ads} = \frac{\Delta S_{ads}}{R} - \frac{\Delta H_{ads}}{RT} \quad (5)$$

$$\Delta G^\circ_{ads} = -RT \ln K_{ads} \quad (6)$$

Os modelos de Langmuir e de Freundlich são os mais empregados por necessitarem de apenas dois parâmetros. Portanto, considerando o equilíbrio expresso pela Equação (2), e a relação da Equação (7) (RAMESH *et al.*, 2005), a expressão para a adsorção de Langmuir pode ser vista na Equação (3.8).

$$\Delta G^\circ_{ads} = -RT \left[ \ln \frac{f(\theta)}{a_A^{aq}} \right] = -RT \ln K_{ads} \quad (7)$$

$$K_{ads} = \frac{f(\theta)}{a_A^{aq}} = \frac{\theta}{(1-\theta)a_A^{aq}} \quad (8)$$

Onde  $\theta$  é a relação entre a espécie adsorvida por grama do adsorvente sobre a espécie necessária para a formação de uma nova camada, como pode ser visto na Equação (9).

$$\theta = \frac{q_e}{q_{max}} \quad (9)$$

Rearranjando e linearizando a Equação (9), temos a Equação (10) e (11), respectivamente.

$$q_e = \frac{q_{max}K_{ads}a_A^{aq}}{1+K_{ads}a_A^{aq}} \quad (10)$$

$$\frac{a_A^{aq}}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_{ads}} + \frac{a_A^{ads}}{q_{max}} \quad (11)$$

Os parâmetros  $q_{max}$  e  $K_{ads}$ , são respectivamente os coeficientes angular e linear do gráfico de  $\frac{C_{eq}}{q_e}$  x  $C_{eq}$ , assim a atividade da espécie A em solução é simplificada para a concentração de equilíbrio,  $C_{eq}$ . Em linhas gerais, o modelo de Langmuir admite que a superfície do sólido contem um número definido de sítios de adsorção, e cada sítio poderá adsorver somente uma molécula. Este modelo considera também que há formação de monocamada na superfície, a qual se estabelece um valor para  $q_{max}$ , não havendo interação entre as moléculas vizinhas e onde todos os sítios são homogêneos e uniformes, proporcionando que a energia seja distribuída de maneira igual em relação a todos os sítios de adsorção (LANGMUIR I,1918).

Por sua vez, Freundlich (1960), publicou uma equação empírica de fonte da literatura, para a qual não havia nenhuma justificativa teórica, que então passou a ser denominada com seu nome, podendo ser vistas nas Equações (12) e (13) (DABROWSKI, 2001).

$$q_e = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (12)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_{eq} \quad (13)$$

Onde os termos  $n$  e  $K_F$  são constantes para um sistema a uma determinada temperatura e os demais termos são definidos previamente, e, a partir da linearização dos dados experimentais, de acordo com a Equação (13), os dois parâmetros podem ser determinados. Logo, o modelo de Freundlich corresponde a uma correlação entre a entalpia de adsorção e a concentração do adsorvato de forma logarítmica. A equação pode ser aplicada a superfícies não uniformes, porquê, empiricamente, o descréscimo da energia de adsorção à medida em que há o aumento da cobertura superficial do adsorvato se deve a heterogeneidade da superfície, portanto, a medida em que a adsorção acontece, a energia de adsorção tende a diminuir (FREUNDLICH, 1906; NASCIMENTO, 2014).

### 3.4 Projetos em escala piloto e bancada para adsorção em leito fixo

A escolha de um sistema de operação de adsorção depende do volume de fluido que se deseja tratar, da sua continuidade, composição e das condições de regeneração do adsorvente empregado no processo. O uso das isotermas de adsorção para a triagem preliminar de um adsorvente vem sendo difundida, pois é fornecido, desta forma, uma indicação da eficácia da adsorção para a remoção de elementos específicos, bem como a quantidade máxima que se é capaz de adsorver em uma unidade particular. Porém, experimentos realizados em batelada em pequena escala estão limitados ao processamento de pequenos volumes de fluido, e não fornecem dados para dimensionamento exato de sistemas contínuos de tratamento (GASPAR,2003).

Segundo FOGLER (1939), o projeto bem sucedido de reatores em escala industrial depende, primordialmente, da confiabilidade de parâmetros determinados experimentalmente, que são utilizados na ampliação de escala. Em consequência disto, é imperativo projetar equipamentos e experimentos que gerem dados precisos e significativos, mas não se pode dizer que existe um reator multipropósito específico, em escala laboratorial, que possa ser utilizado para todos os tipos de reações, catalisadores, e adsorventes. Entretanto, existem critérios que podem ser seguidos para avaliar os reatores em escala laboratorial, que são: A facilidade de amostragem e de análise de produtos; o grau de isothermicidade do equipamento construído; a eficácia do contato entre o catalisador ou adsorvente e o fluido de interesse; o tratamento da desativação de um catalisador ou recuperação de um adsorvente; o custo do reator e a facilidade de construção do sistema.

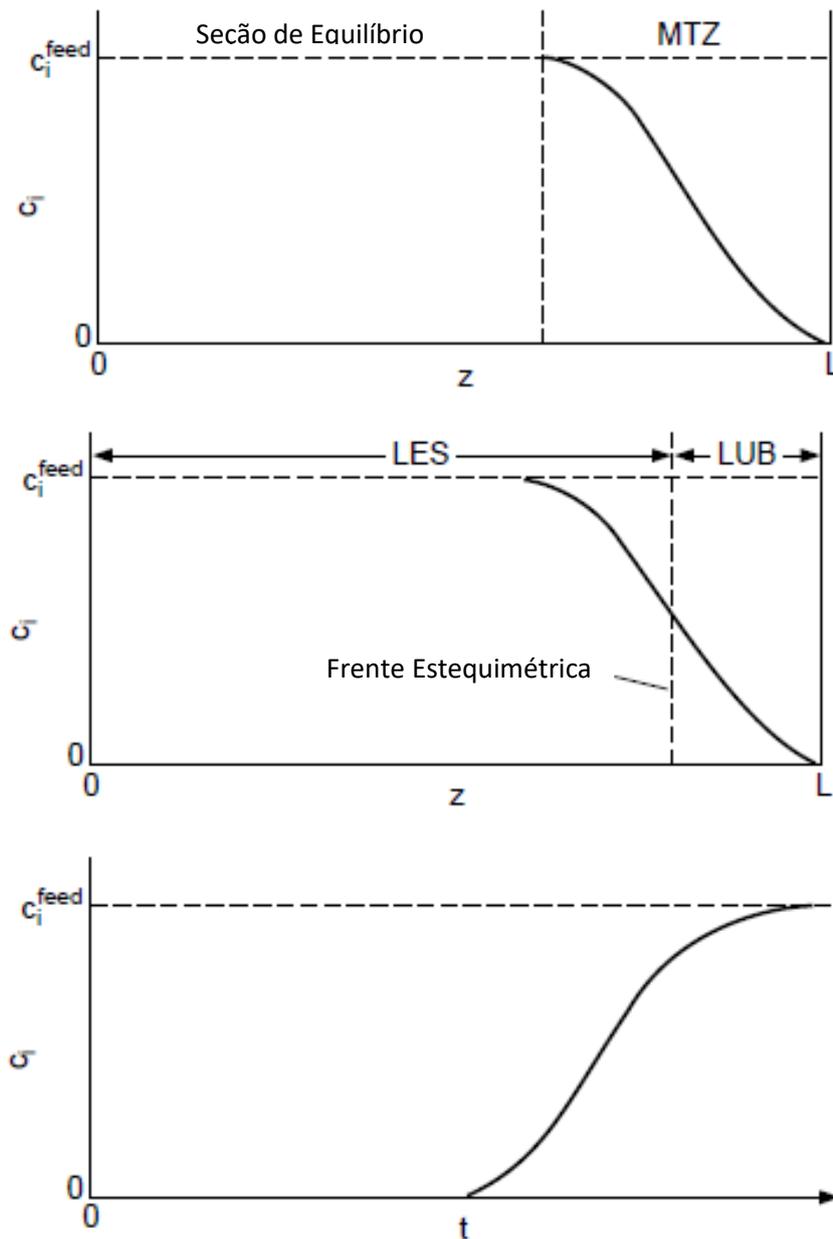
Sistemas em leito fixo são frequentemente mais econômicos e com grande aplicabilidade em diversos campos, tais como descoloração de óleos vegetais, purificação de proteínas, remoção de poluentes em efluentes líquidos e processos de desumidificação (TREYBAL, 1955). No funcionamento de processos de adsorção em escala industrial, colunas de leito fixo de fluxo contínuo ou semicontínuo são utilizadas (ASU E GONEN,2006), sendo uma das configurações mais eficazes para o tratamento de grandes volumes de fluidos e, com maior possibilidade de ciclos de adsorção-dessorção, ou seja, com maior taxa de regeneração do leito, o que permite o uso mais eficiente do adsorvente (SOUSA et al., 2007; NASCIMENTO, 2014). A maior aplicação da adsorção em leito fixo é a recuperação de vapores de solventes, sendo o rendimento que se atinge na

recuperação de etanol, por exemplo, é bastante elevado, chegando a até 99,8%, quando se parte de misturas extremamente diluídas (0,5 a 0,05% em volume) (GOMIDE, 1988).

Em operações de contato contínuo, o adsorvente e o fluido estão em contato dentro do equipamento. Pode-se operar em regime permanente, com uma movimentação contínua das duas fases, ou em operações semicontínuas nas quais o fluido se move através do leito, onde o adsorvente encontra-se estático. As adsorções com escoamento em contracorrente das fases são dispendiosas por causa da necessidade do movimento contínuo do sólido adsorvente, o que acaba causando muita erosão do equipamento, quebra das partículas, além da produção de finos. Por este motivo, o uso de leitos fixos é mais comum, encontrando boa aceitação, apesar de demonstrar um regime transiente como característica da operação e da necessidade de duplicação do equipamento para possibilitar a regeneração do leito, enquanto o outro está em uso (GOMIDE, 1988).

O comportamento dinâmico e a eficiência de uma coluna de adsorção em de leito fixo são demonstrados em termos da concentração de efluente/afluente *versus* tempo, ou seja, resultando na curva de ruptura, também conhecida como *breakthrough*. A forma desta curva, juntamente com o tempo de avanço são as características mais importantes para determinar o funcionamento e a dinâmica de uma coluna de adsorção (SOUSA et al., 2007). O número de transições que ocorrem, num leito fixo de composição inicialmente uniforme, antes de se tornar saturado por uma corrente de alimentação cuja composição é constante, é geralmente igual a variância do sistema. O projeto de sistemas de adsorção com regeneração e sem regeneração muitas vezes se baseia no conceito de zonas de transferência de massa ou ZTM, que se assemelha a padrões constantes. O tamanho desta zona, representada na Figura 10, juntamente com a estequiometria do sistema podem ser utilizados para prever com precisão, quanto tempo um leito por ser usado antes de sofrer seu rompimento. Os perfis de leito mostram a zona de transferência de massa ZTM e a seção do equilíbrio de ruptura, a estequiometria divide a ZTM em duas partes com contribuições para o comprimento da seção de equilíbrio equivalente (LES) e o comprimento de leito equivalente não utilizado (LUB) (PERRY et al., 1997).

Figura 10. Perfis de leito (superior e médio) e curva de avanço (inferior)



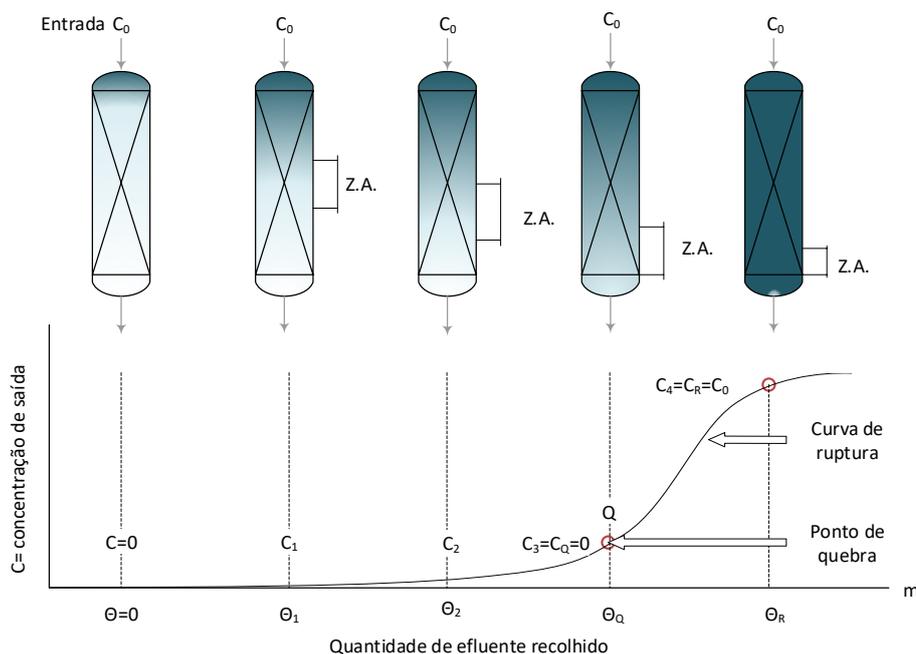
Fonte: PERRY et al., 1997

Segundo Perry et al.(1997), a montante da zona de transferência de massa, o adsorvente está em equilíbrio com a alimentação. A jusante, o adsorvente está em seu estado inicial. Dentro da zona de transferência de massa, a concentração da fase fluida cai do valor de alimentação para o estado inicial de pré-saturação. O equilíbrio com a alimentação não é atingido nesta região. Como um resultado, tem-se que um leito adsorção deve ser removido do serviço logo após o início da penetração, pois a capacidade total do leito não é utilizada. Obviamente, quanto mais ampla for a zona de transferência de massa, maior será a extensão da capacidade não utilizada. Também é mostrado na

Figura 15 o comprimento da seção de equilíbrio equivalente (LES) e o comprimento do leito equivalente não utilizado (LUB). O comprimento da ZTM é dividido entre estes dois. Adsorção com isothermas fortemente favoráveis e troca iônica entre eletrólitos fortes geralmente podem ser realizadas até que a maioria da capacidade estequiométrica do adsorvente foi utilizada, correspondendo a uma ZTM estreita.

Considerando-se uma solução líquida ou gasosa com concentração  $C_0$  atravessando um leito continuamente, de cima para baixo, com adsorvente inicialmente isento de adsorvato, ao penetrar no leito, o soluto é adsorvido rapidamente e, muito antes de sair do mesmo, todo o soluto terá sido removido pelo adsorvente que se encontra mais abaixo. A solução, então, sairá do leito sem a presença de soluto. O gráfico apresentado na parte inferior da Figura 11 indica a variação da concentração  $C$  da saída em cada instante durante a operação de um leito genérico, com a quantidade  $m$  de efluente recolhido até o instante  $\theta_R$ . O leito é representado em quatro instantes durante sua operação, cuja maior parte de adsorção tem lugar numa camada relativamente pouco espessa, chamada de zona de adsorção (Z.A.) e na qual a concentração da solução decresce rapidamente. À medida em que a solução continua atravessando o leito, a zona de adsorção desce como uma onda que se propaga com velocidade muito inferior a velocidade superficial da solução através do leito (GOMIDE, 1988).

Figura 11. Curva de ruptura em um adsorvedor de leito fixo



Fonte: Adaptado de GOMIDE, 1988

Parâmetros como a taxa real, o mecanismo envolvido no processo de adsorção, a natureza do equilíbrio de adsorção, a velocidade do fluido, a concentração de soluto na alimentação e a altura do leito contribuem para a forma da curva de ruptura. Constantemente, o parâmetro de tempo de ruptura (*breakthrough time*) tende a diminuir com o decréscimo da altura do leito, com o aumento do tamanho da partícula do adsorvente, com o aumento da velocidade do fluido através do leito e com o aumento da concentração inicial do soluto na alimentação (MUHAMAD, 2010). Uma zona de adsorção, em geral, fornece a base de um projeto que permite realizar *scale-up* (aumento de escala) de experimentos de bancada de laboratório (NASCIMENTO, 2014).

Existem várias preocupações específicas quanto ao processo, que são contabilizadas em um bom projeto de design. Em sistemas em que há regeneração do leito, os adsorventes “envelhecem”, perdendo capacidade de adsorção devido a incrustações por contaminantes, perda de área de superfície ou cristalinidade, processos de oxidação e semelhantes. Portanto a resistência a transferência de massa podem aumentar com o tempo. Além disto, critérios de segurança, incluindo a possibilidade de incêndio devem ser levados em consideração em um projeto piloto. Em processos de adsorção de fase gasosa, como é o caso de um sistema etanol-água para adsorção em

zeólitas, o aumento de escala de uma coluna de laboratório isotérmica, para uma coluna de planta piloto não isotérmica ou para uma coluna de processo amplamente adiabática requerem um julgamento cuidadoso. Em caso de utilização do conceito de ZTM, o comprimento do mesmo não pode ser confiavelmente determinado apenas pelo conhecimento de sistemas semelhantes, a experiência com o processo desempenha o papel fundamental na contabilização desses e de outros fatores (PERRY et al., 1997).

Os dados coletados em escala de laboratório ou testes em planta piloto servem como base para o design de colunas em grande escala de leitos fixos para adsorção. Podem ser feitas duas aproximações para este propósito. Na primeira, é selecionado um modelo teórico apropriado para o cálculo de curvas de ruptura, sendo requeridos parâmetros como coeficientes de transferência de massa e difusividade. Desta forma, utiliza-se de equações de balanço de massa do processo em estudo. Entretanto, para que estas equações sejam resolvidas, é interessante o uso de recursos computacionais. A segunda aproximação, é quase totalmente empírica, uma vez que são recomendados experimentos em colunas de diferentes comprimentos (em escala piloto), onde são fixados parâmetros como carga hidráulica, tamanho de partículas, concentração inicial do fluido, etc. Podem ser utilizados parâmetros cinéticos e as isotermas, mas por ser um critério empírico, baseia-se em estudos experimentais, mais simples de efetivar, porém mais onerosos (NASCIMENTO et al., 2014).

Em um projeto se torna crucial entender o desempenho do leito fixo em relação ao equilíbrio de adsorção e o comportamento da taxa de ruptura. Finalmente, muitos aspectos práticos devem ser incluídos no projeto para que um processo ao ser iniciado, continue a ter um bom desempenho, não sendo projetado com excessos gerando desperdícios. Embora vários destes aspectos sejam específicos de cada processo, eles incluem uma compreensão sobre fenômenos dispersivos na escala do leito e, para processos regenerativos, o conhecimento da perda de eficiência em características do material adsorvente com suas consequências nas mudanças do equilíbrio de adsorção (PERRY et al., 1997).

A aplicação de adsorventes em processos de adsorção segue algumas etapas que facilitam o processo de design de sistemas. Podendo ser citados os três principais: Ensaios de laboratório, uma etapa de planejamento, síntese e determinação de condições operacionais que requerem menor quantidade de recursos; ensaios em escala piloto, nesta etapa se objetiva principalmente modelar as condições operacionais para um *scale-up*; e testes em escala real, onde o material é testado em condições reais, porém, na maioria das

vezes, os materiais desenvolvidos não chegam a este ponto devido a custos operacionais ou má capacidade de adsorção. Estas etapas não são, porém, obrigatórias, sendo apenas uma orientação para aqueles que desejam iniciar ensaios de adsorção. Trabalhar em escalas reduzidas de laboratório, reduz custos e os ajustes necessários tornam-se mais simples e rápidos de serem realizados (NASCIMENTO et al., 2014).

Um equipamento típico de escala piloto tem um leito pequeno para que sua perda de carga seja minimizada quando o gás ou vapor atravessa o leito, valores entre 30cm e 1,0m são comuns. A área do leito é determinada pela vazão e a velocidade superficial dos gases, geralmente mantida entre 0,10 e 0,5m/s, pois valores elevados podem danificar o sólido adsorvente. Profundidades a ordem de 0,5m comumente não acarretam em perda de carga excessiva e a temperatura de operação não deve ser elevada (GOMIDE, 1988), apenas mantendo o suficiente para que os gases não condensem no leito, o que pode diminuir a velocidade de adsorção.

Experimentos feitos em laboratório podem ser divididos basicamente em batelada (banho finito) e coluna de leito fixo ou expandido. Em ensaios de batelada, utiliza-se um volume fixo de solução a ser tratada, e a partir destes experimentos, podem ser extraídas informações relevantes sobre equilíbrio do sistema, cinética e termodinâmica, todas de fundamental importância para a descrição de um processo de adsorção. Os experimentos em batelada são mais simples de serem montados, com capacidade alta de obtenção de informações relevantes acerca de um design de experimento em coluna ou até mesmo em escala piloto. A decisão da escolha do sistema está associada ao volume a ser tratado e o tempo de contato desejado, pois para grandes volumes e pequenos tempos de contato, o sistema em coluna é mais adequado, caso contrário, batelada é mais indicado (NASCIMENTO et al., 2014).

Um modelo de leito bastante conveniente para reduzir a área de implantação é o tipo cilindro vertical, cujo leito pode ser mantido entre duas telas ou placas perfuradas, o gás pode ser alimentado no topo, no caso de peneiras moleculares para desidratação de etanol, portanto o gás sai pela base da coluna. Este arranjo permite obter, simultaneamente, leitos de grande área e pouso espessos, minimizando a área de implantação. Somente ensaios em plantas piloto podem fornecer a um projetista dados precisos sobre o tempo de quebra e a forma da curva de ruptura para o projeto de um adsorvedor de leito fixo (GOMIDE, 1988).

Uma coluna de leito fixo muitas vezes é considerada um vaso de pressão, por ter em seu interior fluidos pressurizados, uma peneira molecular é considerada um vaso de

pressão, que não está sujeita a chama (TELLES, 1991). No interior de um equipamento como este estão um leito sólido constituído por zeólitas, ou outro adsorvente, cujo fluido pressurizado a ser tratado, ou desumidificado pode ser a mistura contendo etanol e água em sua composição azeotrópica. Este equipamento mesmo em escala piloto, está sujeito a pressão interna e a pressão externa por trabalharem sob vácuo em alguns momentos. Para o processo em questão neste trabalho, são necessários também permutadores de calor como refeedores e condensadores, além de bombas a vácuo para regeneração do leito (DEDINI, 2013).

Para este trabalho, será executado o projeto de uma planta piloto de coluna de adsorção em leito fixo, levando em consideração todos os aspectos inerentes ao projeto de um vaso de pressão com seus componentes auxiliares, seguindo as normas do código ASME, seção VIII, divisão I, para cascos cilíndricos expostos a pressão interna e externa.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Matéria prima

O bagaço e as cinzas volantes da caldeira foram coletados na indústria após o processos de moagem, no estoque de bagaço de cana-de-açúcar que alimenta a caldeira e na piscina de cinzas (onde as cinzas de bagaço que sai da fornalha da caldeira são acondicionados para que possa esfriar e ser destinado para aterros e lavoura) respectivamente como pode ser visto na Figura 12.

Figura 12. Estoque de bagaço de cana-de-açúcar a esquerda e piscina de cinzas a direita com estoque de cinzas vazio



Fonte: Autora, 2020.

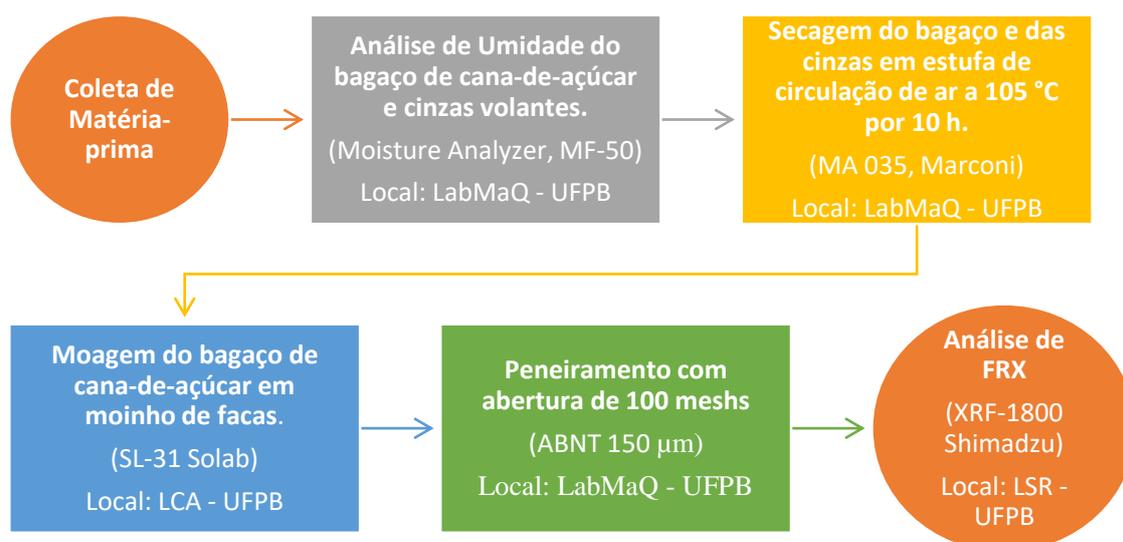
O bagaço se apresentou com umidade média de 52% enquanto as cinzas apresentavam 70% de umidade, devido a sua alocação na piscina, necessitando passar por um processo de preparo para posterior uso em síntese, além de conservar as suas propriedades sem degradação por microrganismos.

## 4.2 Preparo da matéria-prima

O bagaço de cana de açúcar (ABCM1) e a cinza volante do bagaço de cana (ACCC1), foram coletados na indústria sucroalcooleira em Santa Rita, Paraíba, e foram analisados quanto as suas umidades em balança de umidade Moisture Analyzer, MF-50. O bagaço coletado foi colocado em estufa de circulação de ar Modelo MA 035, Marconi, a uma temperatura de 105°C, por um período de aproximadamente 10h no Laboratório de Materiais e Química Ambiental (LabMaQ), da Universidade Federal da Paraíba, para a retirada da maior quantidade possível de umidade.

Após secagem, o bagaço passou por processo de moagem em moinho de facas Modelo SL-31 Solab, no Laboratório de Carvão Ativado (LCA), do Centro de Tecnologia da UFPB, para obter a redução granulométrica do material. Após moagem, tanto o bagaço quanto as cinzas volantes passaram por peneiramento em peneira de abertura 100 mesh MODELO ABNT (150µm). Ambos os materiais, ABCM1 (que após queima foi denominado de SCBA) e a ACCC1 foram caracterizados por análise elementar por fluorescência de Raios X para demonstrar qual dos dois tem maior viabilidade para servir de precursor de silicatos na síntese de zeólita. O Processo pode ser visualizado no esquema da Figura 13.

Figura 13. Preparo da matéria prima, bagaço de cana-de-açúcar e cinzas volantes, selecionadas para potenciais precursores de silicatos.



Fonte: Autora, 2020.

### **4.3 Caracterização**

#### **4.3.1 Fluorescência de Raios X (FRX)**

A fluorescência de raios X (FRX) é o método analítico utilizado para a determinação qualitativa e quantitativa, da composição elementar de uma amostra, determinada a partir da intensidade dos raios X emitidos pelos elementos da amostra, a partir de sua excitação por partículas de elétrons, prótons ou íons presentes. A amostra do material analisado pode estar presente na forma sólida, líquida ou em pó, mas, para isto, é necessário selecionar uma metodologia adequada para a quantificação dos elementos (NASCIMENTO, 1999; HASCHKE, 2014; CONSTANTINO, 2017).

Compostos de natureza inorgânica presentes no bagaço de cana-de-açúcar, das cinzas volantes e nas cinzas SCBA foram caracterizados e quantificados por meio da técnica descrita a partir de pastilhas de 30mm e análise a vácuo. O equipamento utilizado foi o XRF-1800 da Shimadzu, no Laboratório de Solidificação rápida (LSR) do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba. Da mesma forma foram caracterizados e quantificados por meio desta técnica os materiais sintetizados a partir do SCBA para a formação de zeólitas mas desta vez o equipamento utilizado foi o XRF-Bruker, no Laboratório de Mineralogia do solo do Instituto Nacional do Semiárido (INSA).

#### **4.3.2 Difração de raios X (DRX)**

A caracterização por difração de raios X (DRX) é um método analítico utilizado para a determinação da composição cristalográfica de um material. Esta análise é fundamental para que se tenha espectros característicos de cada material sintetizado e do material comercial determinando a natureza cristalina ou não do material, onde pode-se estimar o tamanho de cristalito de estruturas e compostos característicos da Zeólita A e demais compostos. A análise foi realizada no laboratório de solos e mineralogia do Instituto Nacional do Semiárido. O difratômetro utilizado é do Modelo D2 Phaser da fabricante Bruker com tempo de dois segundos, fenda de 1mm, passo de  $0,014\theta/s$ , fenda de 0,2mm, intervalo angular de 5 a  $70^\circ$  e abertura do detector de 3,02 resultando em 100 canais.

#### 4.4 Síntese de zeólitas a partir da cinza do bagaço de cana-de-açúcar

Para a síntese de zeólitas a partir das cinzas de bagaço de cana de açúcar, foi utilizada a metodologia proposta por MOISÉS et al., (2013), onde 30 g de cinzas provenientes do processo de queima em mufla a 600 °C de bagaço de cana de açúcar, originando o SCBA600, foram misturados homogeneamente com NaOH, numa proporção de 1,5( 45 g de NaOH). Em seguida as misturas foram aquecidas em cadinho em atmosfera de ar a 550 °C durante 40min. A mistura fundida resultante foi dissolvida em 1L de água destilada. Logo em seguida, uma quantidade de 1L de solução de aluminato de sódio  $0,48 \text{ mol.L}^{-1}$  (39 g de aluminato de sódio - Sigma-Aldrich - em 1,0 L de água destilada) foi adicionada à solução de silicato. A razão molar desta solução é de  $2\text{SiO}_2: 1\text{Al}_2\text{O}_3: 4\text{Na}_2\text{O}: 480\text{H}_2\text{O}$ . O processo foi repetido, porém ao invés de NaOH, foi utilizado KOH no processo, nas mesmas proporções. Uma nova variação do método foi também testada, mas desta vez realizando a lixiviação da sílica existente nas cinzas de bagaço de cana-de-açúcar com NaOH (30g) em 1 L de solução aquosa 45 %, com reação em chapa aquecedora em agitação por 30 min e em seguida filtração da solução, para que fosse utilizada apenas o líquido com os silicatos extraídos das cinzas. O esquema dos processos de síntese realizados podem ser vistos na Figura 14.

Figura 14. Processos de síntese de zeólita utilizando a cinza do bagaço de cana-de-açúcar.



Fonte: Autora, 2020.

As misturas (2,0 L de cada solução resultante) foram então, transferidas para 12 recipientes de polipropileno (0,2 L cada) e mantidas a 80 °C em estufa por diferentes períodos de cristalização ( 12, 24, 48, 72 h). Em seguida, as misturas foram separadas por filtração, lavadas com água destilada e seco a 100 °C por 12 h. Após este procedimento, as amostras de cada reator foram lavadas com água deionizada para a retirada de excesso de NaOH e KOH, secas em estufa a 100 °C para então serem caracterizadas físico e quimicamente, por espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX) e difração de raios X (DRX).

As amostras foram codificadas como *SCBANa* (sintetizada em presença de NaOH), *SCBALix* (sintetizada em presença de NaOH, com Si lixiviada) e *SCBAK*(sintetizada em presença de KOH) foram avaliadas após a caracterização para serem testadas em coluna de leito fixo para testes de adsorção.

#### **4.5 Modelos de utilidade de coluna de adsorção**

Uma coluna onde ocorre o processo de adsorção via peneiramento molecular é caracterizada como um vaso de pressão, e como tal, seu projeto deve seguir normas estabelecidas para sua construção. Os vasos projetados seguem a classe e finalidade de vasos de pressão não sujeitos a chamas, onde estão contidos os vasos de armazenamento e acumulação, torres de destilação, retificação, adsorção, etc, reatores e trocadores de calor, mesmo que em pequena escala, como para utilização como piloto e para bancada (MINISTÉRIO DO TRABALHO, 2017)

As dimensões que caracterizam um vaso de pressão são o diâmetro interno ( $D_i$ ), que se aplica a qualquer formato do vaso e é medido pela face da parede interna, e o comprimento entre tangentes (CET), que se aplica apenas a vasos cilíndricos, ou cilindros compostos, sendo o comprimento total do corpo cilíndrico (ASME,2018).

Para a aplicabilidade desta pesquisa foram projetadas duas colunas de adsorção, uma em escala piloto e outra em escala de bancada, como modelo de utilização com o objetivo de testar o desempenho da zeólita comercial em comparação com a zeólita sintetizada neste trabalho, ambos os sistemas estão localizados na usina sucroalcooleira que viabilizou o projeto. As duas colunas foram projetadas segundo os critérios do código ASME, Seção VIII, divisão I, levando em consideração tensões circunferenciais e longitudinais para determinação da espessura final do casco do vaso. A espessura do

casco foi calculada com base no código ASME seção VIII, divisão I, para cascos finos e foram calculadas as espessuras mínimas requeridas, a pressão máxima admissível e as tensões atuantes na estrutura. O projeto da planta piloto, desenvolvido no *software* de desenho AutoCAD 2016<sup>®</sup> pode ser visto na Figura 15.

Figura 15. Projeto piloto de coluna de adsorção por peneiramento molecular.



Fonte: Autora, 2018

O volume de leito projetado para a coluna em escala de testes piloto foi de 6L, com capacidade de processamento de 2L de etanol hidratado por batelada. A profundidade do leito é de 30cm, tendo a coluna, profundidade de 52,5cm. O tubo que constitui o casco da peneira é de aço liga tp304L, norma AS – 312, material comercialmente disponível para finalidade de tubulação classificação *schedule* 10. O casco foi projetado para uma tolerância de 200°C no sistema e para pressão máxima de trabalho admissível de 30,84kgf/cm<sup>2</sup>. Para evitar a deterioração e a contenção de partículas eventuais que possam surgir no sistema, o leito foi protegido por uma camada de esferas cerâmicas inertes na parte superior suportadas por uma grade, e na parte inferior uma cada dupla deste mesmo material.

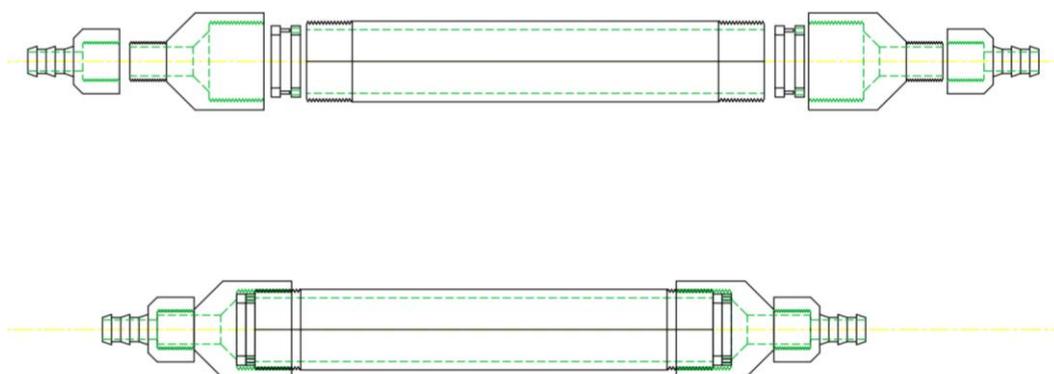
Este equipamento foi projetado para ser adaptado para uso em conjunto com diversos tipos de aquecedores que tenham a função de vaporizar a fase líquida que irá passar pelo interior do leito onde ocorrerá o processo de adsorção. Para este trabalho, a coluna foi utilizada em conjunto com uma chapa de aquecimento, condensador também de inox, fixado por flange aparafusada, mangueiras resistentes a vapor. Neste

equipamento foi testado apenas a zeólita comercial ZC3A por ser a única em quantidade capaz até o momento de preencher 3L do espaço destinado ao recheio nesta coluna.

O recipiente de vaporização de etanol, também chamado de caldeira foi fabricado com o mesmo material cilíndrico do casco da coluna de adsorção, com a capacidade total de 4L de etanol por batelada. A fonte de calor é promovida por uma chapa de aquecimento com temperatura máxima de trabalho de 150°C. O condensador projetado foi do tipo tubo reto, com corpo de 55cm de comprimento e diâmetro de 6,033cm, o tubo interno, onde o vapor de etanol será condensado tem diâmetro de 2,134cm, as imagens do projeto conceitual podem ser vistas na Figura 16.

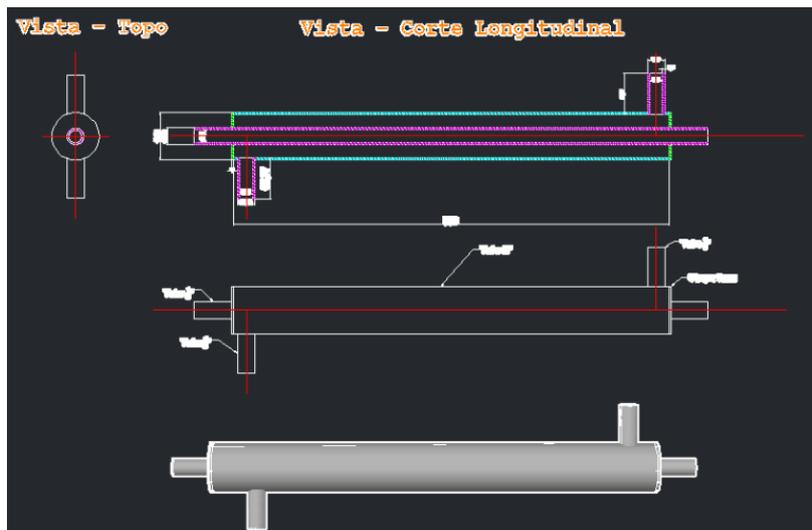
O volume de leito projetado para a coluna em escala de bancada foi de 0,042L, a profundidade do leito é de 10cm, tendo a coluna, profundidade de 15cm. O tubo que constitui o casco da peneira é de aço liga tp304L, norma AS – 312, material comercialmente disponível para finalidade de tubulação com diâmetro interno de  $\frac{3}{4}$  pol. Para evitar a deterioração e a contenção de partículas eventuais que possam surgir no sistema, além de evitar caminhos preferenciais e a compactação, o leito será protegido por uma camada de esferas cerâmicas inertes na parte superior e inferior suportadas por uma grade de abertura de 150 Mesh. O tubo conta ainda com uma redução personalizada de  $\frac{1}{2}$  polegada de uma rosca H whitworth para  $\frac{3}{8}$  de polegada, adaptada com uma conexão para mangueira Whitworth de  $\frac{3}{8}$  de polegada para a entrada e saída de vapores como pode ser observado na Figura 17.

Figura 16. Projeto em corte detalhado de coluna de adsorção em escala de bancada para testes com leito fixo de zeólitas.

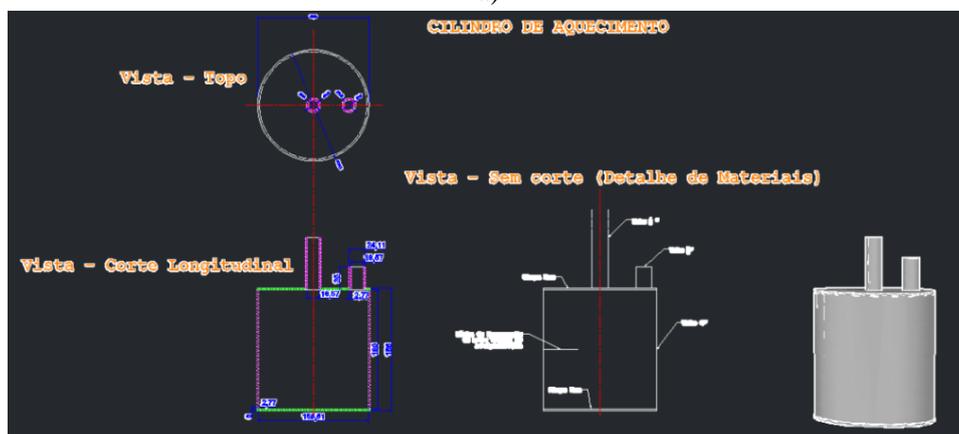


Fonte: Autora, 2020.

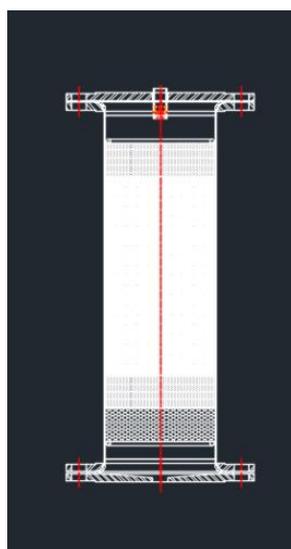
Figura 17. Componentes complementares da planta piloto em detalhe 3D e cortes  
 a) condensador b) recipiente de vaporização c) coluna de leito fixo



a)



b)



c)

Fonte: Autora, 2018.

Por sua vez a coluna de adsorção em escala de utilização em bancada foi projetada também para ser adaptado para uso em conjunto com diversos tipos de aquecedores que tenham a função de vaporizar a fase líquida que irá passar pelo interior do leito onde ocorrerá o processo de adsorção. Para este trabalho, a coluna foi utilizada em conjunto com uma chapa de aquecimento, condensador de vidro, mangueiras resistentes a vapor e hastes com suporte universal para o posicionamento do sistema.

#### 4.6 Análise de Densidade do Etanol

A densidade de um líquido é medida em geral por métodos que utilizam o conceito de pressão diferencial, onde ao se conhecer a diferença de pressão entre dois pontos separados por uma distância conhecida e determinada, é possível determinar a densidade do líquido em questão. Outro meio de medir a densidade segue o princípio da *lei da oscilação harmônica*, onde é empregado um tubo em formato de “U”, que quando excitado por um campo eletromagnético, passa a oscilar em sua frequência natural. Portanto o período de oscilação é função da densidade do líquido neste tubo e desta forma, medindo o período de oscilação, se obtém a densidade do líquido com precisão na ordem de  $0,0002 \text{ g/cm}^3$  (CARPINTIERI, 2014).

A análise de densidade foi realizada em um Densímetro de precisão Modelo DMATM 5000M, Anton Paar. Os resultados são dados em %m/m; %v/v; temperatura da amostra em °C e densidade da amostra em  $\text{g/cm}^3$ . Foram retiradas 6 amostras, as amostras o *vial* era trocado quando se completava o volume de 20mL cada. O etanol de entrada tinha graduação alcoólica de 91° INPM (91,0 %m/m) e volume de batelada de 200ml, passando pelo sistema da coluna de adsorção em escala de bancada. No teste de desidratação com uso do *SCBANA* foram retiradas 6 amostras, com o volume de 20ml cada e o processo ocorreu por uma hora contada a partir o surgimento da primeira gota de condensado. O mesmo procedimento ocorreu com a *ZC3A*. A mesma análise ocorreu desta vez na coluna em escala piloto apenas com a zeólita *ZC3A*, pois foi a única em quantidade suficiente para preencher o volume de 3L do leito e que foi conformada como pellets de fábrica, o que dificulta a sua perda por arraste neste tipo de equipamento com maiores dimensões.

A temperatura é muito importante para a medição com exatidão, pois o volume de um líquido é proporcional à variação da temperatura e do seu coeficiente de dilatação térmica. Uma implicação importante deste fenômeno é obter uma medição que utilize

uma unidade de medida em massa e não em volume como principal indicador. Assim, tem-se a unidade INPM (%m/m) que reflete a concentração de etanol e indica a relação entre a massa de etanol existente em uma amostra e a massa de água em porcentagem contida na mistura etanol-água.

#### **4.7 Análise de contaminantes no etanol por cromatografia a gás**

A cromatografia é um método de análise que se baseia no princípio da separação de componentes de uma mistura em solução, cujo método consiste, em geral, no uso de duas fases, onde uma permanece imóvel (por isto denominada de fase estacionária) e a outra se movimenta através desta (por isto denominada de fase móvel). A partir do momento no qual a fase móvel é constituída por um gás ou uma mistura de gases (inertes, ou seja, que não irão reagir com o analito de interesse), a técnica é então denominada como cromatografia gasosa ou a gás. Neste caso, a fase estacionária pode ser um sólido (processo conhecido como cromatografia gás-sólido) como neste caso, ou um líquido (processo conhecido como cromatografia gás-líquido).

Desta forma, as análises de cromatografia do etanol de pontos antes e depois de ingressar nas colunas de adsorção foram realizadas em cromatógrafo a gás Agilent Modelo 7890A, cujo gás de arraste (fase móvel) é nitrogênio (N<sub>2</sub>) de alta pureza, com detector tipo FID, coluna constituída de polietilenoglicol (PEG) apropriada para a detecção de compostos polares e etanólicos, com diâmetro interno de 0,25mm, comprimento de 60m, e diâmetro de poros de 0,25µm. As amostras foram coletadas para a medição de contaminantes presentes antes e depois do processo de desidratação em 6 coletas de 20ml para o processo realizado com a SCBANA. O mesmo método de coleta seguiu para o teste com a zeólita comercial (ZC3A), ambos em escala de bancada.

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

O bagaço de cana-de-açúcar utilizado foi previamente caracterizado conforme descrito na seção 4 e é demonstrado após análise elementar, que é mais viável utilizar o ABCM1 para a produção de cinzas com maior teor de silicato do que a ACCC1.

As amostras de material zeolítico sintetizado na presença de NaOH e KOH foram caracterizadas física e quimicamente por Difração de raios X (DRX) e Espectroscopia de

Fluorescência de raios X. Após caracterização, amostras da zeólita sintetizada codificada como *SCBANA* foi testada em coluna de leito fixo para testes de adsorção em escala de bancada. As amostras de condensado obtidas no processo foram analisadas por cromatografia a gás e densimetria para a determinação do teor de etanol e de contaminantes nas amostras antes e depois dos testes de adsorção.

A *SCBALix* não foi testada para adsorção em coluna pois se apresentou muito instável quando exposta ao ambiente, absorvendo umidade rapidamente dificultando a sua manipulação e aplicação para este processo, não estando nas conformidades para testes em uma coluna com recheio sólido. A *SCBAK* não foi testada em coluna de leito fixo porque após caracterização, não se mostrou um material formação de zeólitas A com cristalinidade de acordo com o padrão comercial adotado.

## **5.1 Caracterização**

### **5.1.1 Fluorescência de raios X (FRX)**

Para o processo de síntese de produtos químicos ou compostos como as zeólitas, é necessário o prévio conhecimento da composição química do bagaço e das cinzas obtidas no processo, pois existem compostos inorgânicos, tais como potássio, sódio, cálcio e magnésio, podendo ser encontrados na forma de óxidos, silicatos, carbonatos, sulfatos, cloridratos e fosfatos (CONSTANTINO, 2017). Os resultados da análise de FRX para o bagaço de cana cru, ou seja, coletado in natura (ABCM1), as cinzas volantes da caldeira (ACCC1) e a cinza do bagaço que passou por análise de teor de cinzas (SCBA) são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Composição química elementar dos compostos inorgânicos presentes em ABCM1(bagaço de cana-de-açúcar in natura), ACCC1(cinzas volantes) e SCBA(após análise de teor de cinzas) detectada via fluorescência de Raios X, em base seca.

Código da Amostra	Composição elementar inorgânica da biomassa (%)						
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Outros
ABCM1	48,40	28,03	9,003	2,73	2,57	1,85	5,45
ACCC1	9,18	24,42	4,92	15,11	5,90	9,75	30,72
SCBA	19,01	52,23	15,03	-	1,77	2,32	9,64

A partir dos resultados da análise de FRX, tornou-se possível ter compreensão da composição química elementar da cinza do bagaço de cana-de-açúcar analisada. Desta forma, nota-se que o óxido de silício, é o componente com maior predominância nas cinzas do bagaço de cana que passou pelo processo de análise de teor de cinzas realizado (SCBA) com 52.23% da massa total. Este fato pode estar relacionado a absorção de silício durante o período de crescimento da biomassa, o que o proporciona um grande potencial como material precursor para a síntese de zeólitas, já que os silicatos e aluminatos são muito importantes na formação deste tipo de material. O óxido de silício aparece também nas cinzas volantes, sendo o composto de maior porcentagem neste resíduo (24,42%). Sendo estes resultados positivos para o potencial de extração de silicatos e alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para fabricação de adsorventes com função de desidratação, dentre outras.

Segundo Moisés et al. (2013), a composição de uma zeólita A sintetizada a partir da cinza do bagaço de cana-de-açúcar foi de 86,2% SiO<sub>2</sub>, 2,8% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,6% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 2,4% K<sub>2</sub>O, 1,9% TiO<sub>2</sub>, 1,5% CaO, 2,9% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 0,7% de traços de outros elementos, e do SCBA600 foi de 92,0% SiO<sub>2</sub>, 1,6% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,1% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 1,0% K<sub>2</sub>O, 0,6% TiO<sub>2</sub>, 0,8% CaO, 1,5% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 1,4% de traços de outros elementos. Essa composição indica a aplicação potencial desse resíduo no processo de zeolitização.

## 5.2 Síntese de zeólitas a partir da cinza da biomassa de cana-de-açúcar

Foram escolhidos os materiais que permaneceram por 24h em reação na estufa, um de cada tipo, como representantes para a caracterização física e química. Devido aos resultados informadas pelos autores, não houve diferença significativa entre os demais

tempos, no que se refere a composição do material, mas sim com relação a cristalinidade dos mesmos. Para as condições empregadas é interessante obter amostras com menor tempo de reação para economia energética, porém com boa eficiência (Moisés *et al.*, 2013).

O material sintetizado tanto com a presença de NaOH (*SCBANa* e *SCBALix*), quanto na presença de KOH (*SCBAK*), podem ser vistos na Figura 18. Em ambas as reações, foi observada a formação de um gel bastante característico de reações de formação de zeólitas na região periférica de conglomerados de cinzas, o que demonstra o alto potencial das cinzas de cana-de-açúcar para a sua utilização como um precursor de materiais zeolíticos (LIMA, 2017; PAPROCKI *et al.*, 2008; ROCHA JUNIOR *et al.*, 2012)

Figura 16.a) Material zeolítico após 24h de reação em estufa a 80°C; b) Registro da formação de gel característico de reações de formação de material zeolítico, conferindo ao material decantado uma aparência de “nuvem”.



a)



b)

Fonte: Autora, 2019.

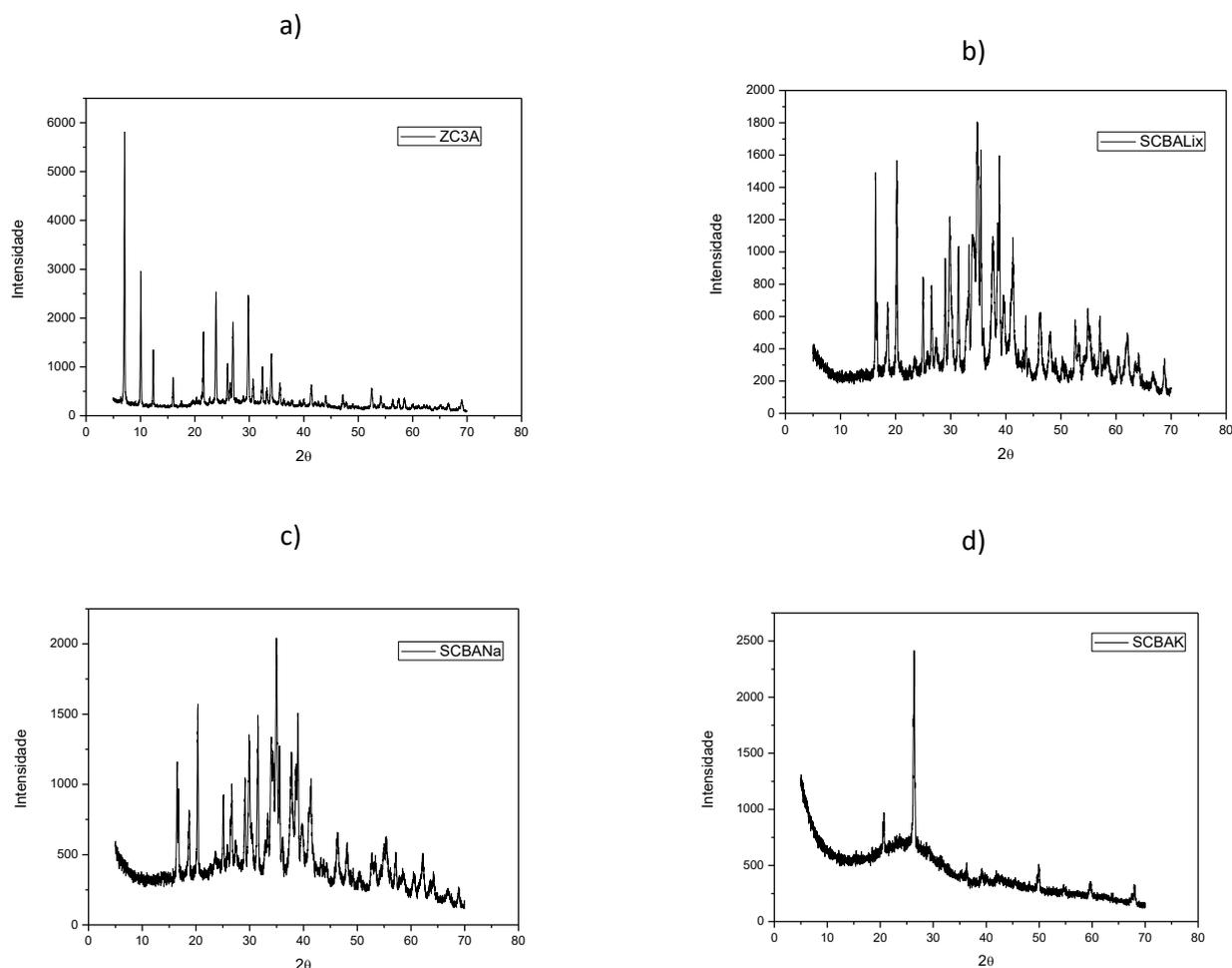
Os materiais SCBANA SCBALix e SCBAK foram então separados do meio aquoso por filtração, lavadas com água destilada e seco a 100°C por 12h. Após este procedimento, as amostras de cada reator foram caracterizadas físico e quimicamente, Difração de raios X (DRX) e Espectroscopia de Fluorescência de raios X (FRX).

### **5.3 Caracterização das zeólitas**

#### **5.3.1 Análise por difração de raios X (DRX)**

Três fontes de sílica foram utilizadas para a síntese de zeólita tipo A, onde a identificação das fases zeolíticas e o grau de cristalinidade foram investigados com o uso da difração de raios X para identificar se realmente houve a formação de zeólitas tipo A. Na Figura 19. são exibidos os difratogramas das amostras sintetizados neste trabalho (*SCBANA*, *SCBALix* e *SCBAK*), além do perfil da zeólita comercial do tipo 3A, chamado aqui de ZC3A. No Anexo 1 estão as cartas emitidas pelo software Expert para identificação da fase mais similar aos difratogramas encontrados. Nestas cartas a amostra ZC3A, SCBANA, SCBALix e SCBAK mostram alto grau de similaridade respectivamente a Calcio-Sodio- Aluminosilicato (zeólita A), Chabazite –Na (zeólita do tipo 4A), Terranovaite (zeólita 4A) e Gismandine (zeólita 4A).

Figura 17. Análises de DRX de a) Amostra de zeólita (ZC3A); b) Zeólita SCBALix; c) Zeólita SCBANA; d) Material SCBAK



Como pode ser observado na Figura 24 a), b) e c) os difratogramas apresentam picos referentes ao padrão de DRX da zeólita NaA de acordo com estudo publicado por BARBOSA (2019), baseado na biblioteca JCPDS n° 39-0222, que apresenta os picos característicos para  $2\theta$ , respectivamente em  $7,2^\circ$ ;  $10,3^\circ$ ;  $12,6^\circ$ ;  $16,2^\circ$ ;  $21,8^\circ$ ;  $24^\circ$ ;  $26,2^\circ$ ;  $27,2^\circ$ ;  $30^\circ$ ;  $30,9^\circ$ ;  $31,1^\circ$ ;  $32,6^\circ$ ;  $33,4^\circ$  e  $34,3^\circ$ ; como pode ser observado na Figura 21. apesar da presença provável de contaminantes provenientes das cinzas precursoras que continuam nos materiais pós síntese. Na Figura 20 d) são observados apenas picos com intensidade significativa a zeólita do tipo A em  $21,8^\circ$  e  $26,2^\circ$ .

Os picos para os materiais a), b) e c) são condizentes também com estudo realizado por MELO *et al.*, (2010) e MOISÉS *et al.*, (2013), que realizaram a síntese de zeólitas NaA com metacaulim como precursor de Si e com a cinza do bagaço de cana, respectivamente. São apresentados os picos característicos de zeólita 4A em  $2\theta$ , respectivamente em  $6,9^\circ$ ;  $10,5^\circ$ ;  $12,6^\circ$ ;  $15,1^\circ$ ;  $21,8^\circ$ ;  $23^\circ$ ;  $27,1^\circ$ ;  $30^\circ$  e  $33,4^\circ$ . A zeólita A

presente na amostra *SCBANA* apresenta alto grau de cristalinidade (BARBOSA, 2019), sendo um fator importante já que tanto a qualidade quanto a eficiência do material em processos de purificação está diretamente ligado ao grau de cristalinidade, que por sua vez influencia na conformação dos cristais para o tamanho de poro de interesse, neste caso de 3 Å a 5 Å, mais aplicados na separação do azeótropo etanol-água de interesse nesta pesquisa (AL-ASHEH *et al.*,2004).

### 5.3.2 Análise por Espectroscopia de Fluorescência de raios X

A caracterização por espectroscopia por fluorescência de raios X foi realizada com o intuito de se determinar a composição química das zeólitas *SCBANA*, *SCBAK* e *SCBALix* (tendo como fonte de sílica a própria cinza do bagaço de cana-de-açúcar) e zeólita comercial do tipo 3A (*ZC3A*), com fins de comparação de composição. A Tabela 7 apresenta a análise química destas em porcentagem de óxidos presentes na amostra.

Tabela 7. Composição elementar inorgânica das zeólitas sintetizadas e zeólita comercial do tipo 3A.

Código da amostra	Composição elementar inorgânica (%)						Relações globais (%)	
	Na <sub>2</sub> O	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Outros	Si/Al	Na/Si
<b>SCBANA</b>	20,2	5,7	37,91	30,87	0,54	4,78	1,22	0,53
<b>SCBAK</b>	11,8	8,2	42,09	24,93	6,66	6,32	1,68	0,28
<b>ZC3A</b>	11,1	3,7	42,80	33,21	7,05	2,14	1,28	0,25
<b>SCBALix</b>	67,5	-	2,16	30,23	-	-	0,0071	31,25

De acordo com os resultados da espectrometria mostrados na Tabela 12 verifica-se que a zeólita *SCBANA* apresenta um teor de óxido de silício (SiO<sub>2</sub>) 37,91% e um teor de óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de 30,87% o que lhe confere uma relação Si/Al global de 1,22. O valor baixo desta relação é característica de uma zeólita do tipo NaA e confere uma baixa acidez ao material. Além disto o teor de óxido de sódio foi de 20,2%, o que confere uma relação Na/Si global de 0,53, comprovando que a amostra encontra-se na fase sódica. A zeólita *SCBAK* apresenta um teor de óxido de silício (SiO<sub>2</sub>) 42,09% e um teor de óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de 24,93% o que lhe confere uma relação Si/Al global de 1,68. O valor desta relação é característica de uma zeólita do tipo A e também confere uma baixa acidez ao material. Esta zeólita possui uma relação Na/Si global de 0,28,

relativamente próxima a de zeólitas. Além disto o teor de óxido de sódio foi de 11,8% bastante próximo ao valor observado para a zeólita ZC3A (BARBOSA, 2019).

A zeólita ZC3A fornecida como zeólita do tipo 3A, pois de acordo com o fabricante, possui 3Å de diâmetro de poros efetivos do cristal e ser ideal para o processo de desidratação de etanol, possuindo teor de óxido de silício (SiO<sub>2</sub>) 42,80% e um teor de óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de 33,21% o que lhe confere uma relação Si/Al global de 1,28. O valor baixo desta relação é característica de uma zeólita do tipo A e confere uma baixa acidez ao material. Além disto o teor de óxido de sódio foi de 11,8% possuindo assim uma relação Na/Si global de 0,25, relativamente próxima a de zeólitas do tipo 3A (RODRIGUES, 2013). Por sua vez o material *SCBALix* não apresentou boa relação Si/Al com 0,071, justamente por ter uma quantidade muito baixa de silicatos em sua composição, além de uma relação Na/Si global de 31,25, sendo um valor que extrapola o indicado para a obtenção de zeólitas A.

Um fator importante é que a zeólita do tipo A chama atenção por causa de suas aplicações, uma vez que possui poros de tamanho efetivo que podem facilmente ser variados pela troca de íon, podendo comportar-se como um cristal de poros de cerca de 3,4 e 5Å, dependendo da forma do íon trocável: K, Na e Ca, respectivamente (RABO, 1974 ; RODRIGUES C.E. 2013). A partir deste conhecimento, há fortes indícios de que houve a formação de zeólita tanto do tipo 4A (*SCBANa* e *SCBAK*) durante as sínteses efetivadas, a partir do conhecimento da composição de cada uma e em comparação com a zeólita comercial, cuja capacidade de purificação foi testada nesta pesquisa, para que fosse utilizada como padrão comparativo.

O funcionamento eficaz das amostras como peneira molecular em coluna de leito fixo depende da capacidade de adsorção seletiva, retendo as moléculas de água e demais contaminantes e permitindo a passagem do etanol puro (FERREIRA; J.R.D., 2015). Gomes et al. (2017), demonstrou que é possível produzir diferentes tipos de zeólitas com o uso de bagaço de cana-de-açúcar em processos de síntese hidrotérmica, sendo a estrutura dos cristais controlada pelas condições de reação, podendo estas zeólitas ser utilizadas em processos de purificação desde compostos como álcoois até hidrocarbonetos.

#### **5.4 Testes de zeólita comercial e sintetizada em modelos de utilidade de colunas de adsorção em escala de bancada e piloto**

Após a caracterização do material por análise de FRX e DRX a zeólita comercial foi testada para desidratação de etanol, na coluna em escala de bancada e piloto na destilaria Japungu Agroindustrial LTDA. Os equipamentos que compõem o sistema em escala piloto, já acabados podem ser vistos na Figura 20.

Figura 18. A) Coluna piloto piloto sem isolamento térmico; B) Condensador do sistema; C) Sistema de adsorção em escala piloto com isolamento térmico, monitoramento de temperatura interna da coluna, refeedor e monitoramento de pressão.

A)



B)



C)



Fonte: Autora, 2018

Observou-se nos testes com a ZC3A que a cor da solução etanol-água mudou de coloração, podendo ser devido a concentração elevada de água na alimentação do sistema

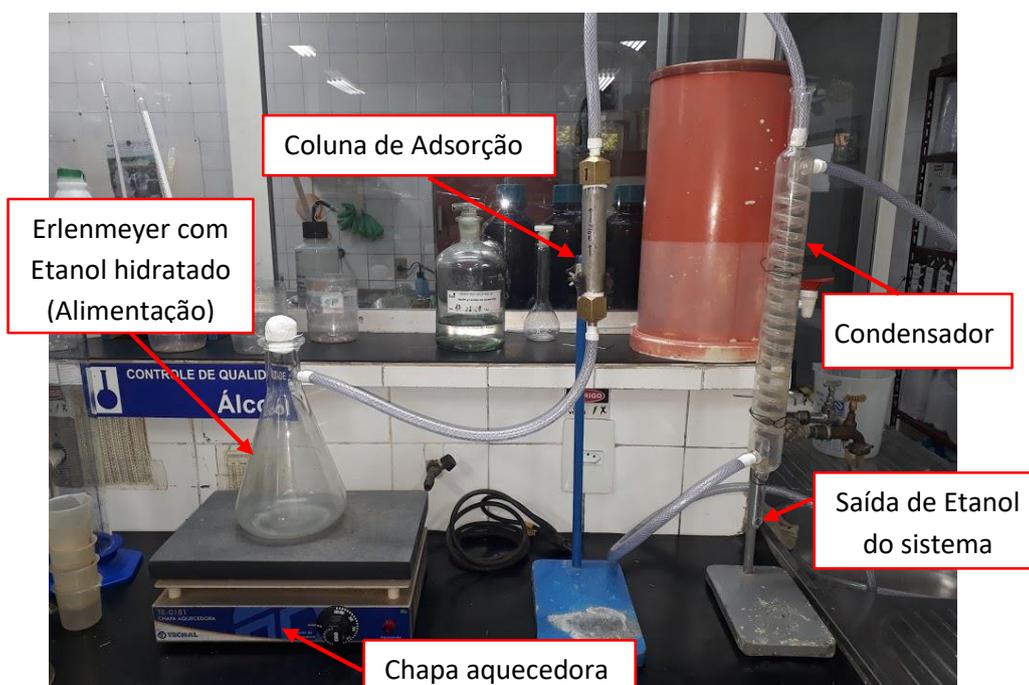
e ao maior tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato, levando o adsorvente a dissolver-se levemente na solução. A coluna de adsorção em escala de utilização em bancada pode ser observada na Figura 21. Neste sistema foram testados para a purificação de zeólitas *SCBANA* e a *ZC3A*.

Figura 19. A) Coluna de adsorção em leito fixo escala de bancada e; b) Sistema de desidratação de etanol escala de bancada montado

A)



B)



Fonte: Autora, 2020.

#### 5.4.1 Análise de densidade do etanol

A análise de densidade foi realizada e os resultados são dados em %m/m, %v/v, temperatura da em °C e densidade da amostra em g/cm<sup>3</sup>, como pode ser visto na Tabela 8. O etanol de entrada tinha graduação alcoólica de 91° INPM (91,0 %m/m ) e volume de batelada de 200ml, passando pelo sistema da coluna de adsorção em escala de bancada. No teste de desidratação com uso do SCBANA foram retiradas 6 amostras, com o volume de 20ml cada e o processo ocorreu por uma hora contada a partir o surgimento da primeira gota de condensado.

Tabela 8. Análise de densidade de amostras coletadas no teste em coluna de adsorção em escala de bancada para testes com a zeólita SCBANA.

Amostra	%m/m	%v/v	D(kg/m <sup>3</sup> )	T(°C)
1	92,00	94,71	812,2	20
2	92,42	94,99	811,1	20
3	93,17	95,54	809,5	20
4	93,35	95,66	808,7	20
5	94,11	96,18	806,2	20
6	93,25	95,56	809,3	20

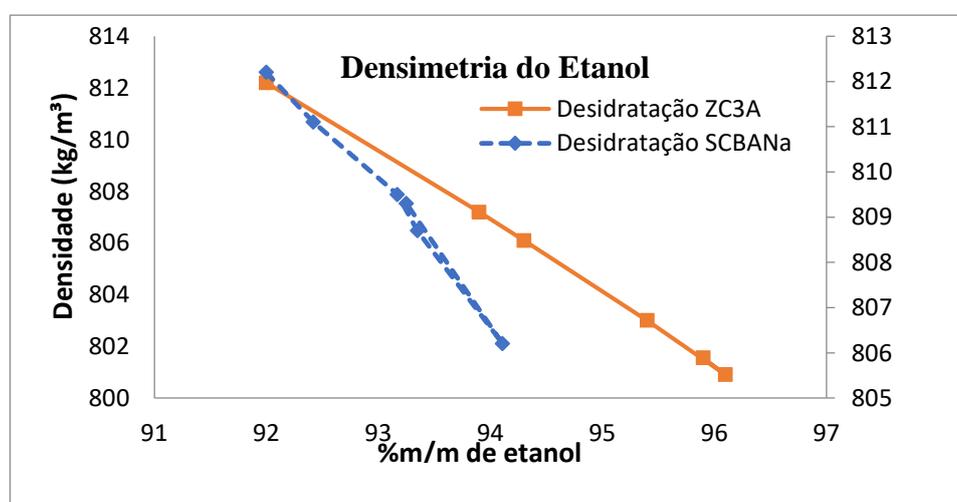
Para a zeólita comercial ZC3A, foi realizado o mesmo procedimento, coletadas 6 amostras após o surgimento da primeira gota de condensado na saída do sistema. Os resultados de análise de densidade são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9. Análise de densidade de amostras coletadas no teste em coluna de adsorção em escala de bancada para testes com a zeólita ZC3A.

Amostra	%m/m	%v/v	D(kg/m <sup>3</sup> )	T(°C)
1	92,00	94,71	812,2	20
2	93,9	96,04	807,2	20
3	94,3	96,32	806,1	20
4	95,4	97,06	803,0	20
5	96,1	97,53	800,9	20
6	95,9	97,40	801,5	20

A análise comparativa dos dois processos pode ser vista no gráfico da Figura 22. Neste pode-se notar que o processo de desidratação ocorreu da melhor forma a uma melhor taxa, para a zeólita ZC3A, utilizada industrialmente para diversos fins em diferentes tipos de equipamento. Deve-se destacar ainda que após as análises de DRX realizadas, esta maior eficiência pode ocorrer devido a alta pureza do material empregado. A zeólita SCBANA apresenta também uma boa taxa de desidratação até 0,33 horas de processo, mesmo num cenário de não purificação, tendo sua capacidade para o fim de desidratação exaurida muito mais cedo do que a zeólita ZC3A, que foi em 0,83 horas de processamento.

Figura 20. Gráfico de densimetria do etanol desidratado com zeólitas SCBANA e ZC3A.

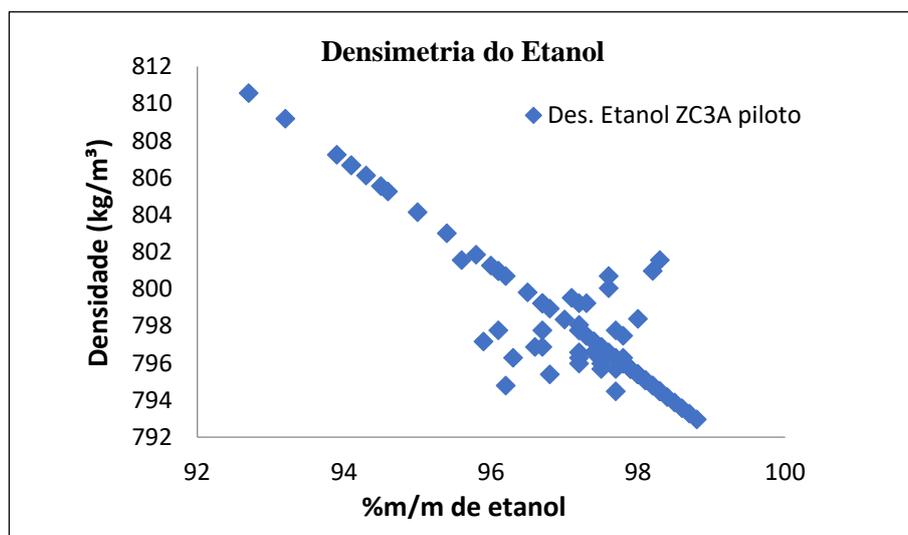


Fonte: Autora, 2020.

A massa específica do etanol hidratado segundo a ANP (2011) deve estar na faixa de 807,6 a 811,0 kg/m<sup>3</sup> a 20°C, sendo que a quantidade de água presente no etanol é que causa essa variação da densidade para maior ou menor, e quanto maior for a quantidade de água, menor será a graduação alcoólica. No experimento com a *SCBANA* na coluna em escala de bancada a mistura etanol-água saiu da densidade de 812,2 para 806,2 kg/m<sup>3</sup>, estando ainda na classificação de etanol do tipo hidratado, que é utilizado como combustível para abastecimento direto em veículos. Já o experimento utilizando a *ZC3A*, é alcançada a densidade referente ao etanol anidro, que pode chegar a 800,9 kg/m<sup>3</sup>, que é adicionado à gasolina. A amostra de *SCBANA* não apresentou desempenho melhor do que a *ZC3A*, o que é justificável por ser um material com baixa concentração de zeólitas com relação a comercial, purificada, que inclusive tem conformação de pellets (conformação na qual foi testada) com maior quantidade de adsorvente por unidade de área.

A mesma análise foi realizada com a *ZC3A* em escala piloto por estar disponível em quantidade para preencher o leito em 3L. Foram colocados no leito esferas de cerâmica de diferentes diâmetros acima da grade inferior, para garantir que os pellets, os quais a *ZC3A* foi conformada, não fossem levadas pela tubulação de saída do leito. Desta vez foram coletadas 90 amostras por minuto, com o tempo total do processo de 2 h (duas horas) e 6 min (seis minutos), com o total de 6L de etanol hidratado processado. O gráfico com a análise de densidade foi plotado e pode ser visto na Figura 23.

Figura 21. Gráfico de densimetria do etanol desidratado com zeólitas e *ZC3A* em coluna de adsorção em escala piloto.



Fonte: Autora, 2020.

A partir do gráfico apresentado observa-se que a zeólita ZC3A é capaz de desidratar etanol em escala piloto, com boa eficiência de processo, chegando a densidade de até 792,96kg/m<sup>3</sup>, %m/m de 98,8% e %v/v de 99,27%, que não chega a ser a recomendada pela (ANP,2015) para a comercialização do etanol como anidro, mas sugere que este material seja um bom padrão comparativo para testes com materiais alternativos nesta pesquisa. Adsorventes de base biológica natural, como sementes de palma, carvalho e espigas de milho foram testados com bom desempenho quando comparados com zeólitas 3A comerciais, para a produção de álcoois secos como o isopropanol, o que pode fornecer uma fonte de produção de adsorventes como as zeólitas com menor custo e como uma excelente opção de descarte para resíduos sólidos agrícolas (BANAT et al.,2003).

#### **5.4.2 Análise de contaminantes no etanol por cromatografia a gás**

As análises de cromatografia do etanol de pontos antes e depois de ingressar nas colunas de adsorção foram realizadas. A Tabela 10 apresenta a quantificação dos componentes após processo de desidratação via coluna em escala de bancada.

Tabela 10. Quantitativo de contaminantes presentes no etanol na entrada e na saída do processo de desidratação com a zeólita SCBANA.

<b>Composto</b>	<b>Tempo de Retenção(min)</b>	<b>Concentração na entrada do sistema (ppm)</b>	<b>Concentração na saída do sistema (ppm)</b>
Acetaldeído	7,056	0,760	0,000
Metanol	7,339	0,339	0,000
iso-Propanol	10,046	0,459	0,000
n-Propanol	12,186	0,078	0,168
Diacetil	12,804	51,312	64,064
Acetato de Etila	13,239	0,715	0,326
sec-Butanol	13,477	1,418	0,203
Ciclohexano	14,319	0,575	0,764
iso-Butanol	14,553	1,792	0,072
Benzeno	14,867	0,271	0,057
Crotonaldeído	15,268	0,925	0,097
n-Butanol	15,359	0,877	0,000
Acetal	16,397	0,895	30,388
iso-Amílico	17,630	2,855	0,000
Furfural	20,902	0,234	0,138

Fonte: Autora, 2020.

Para o teste realizado com a zeólita *SCBANA*, observou-se a eliminação de alguns contaminantes presentes no etanol de entrada do sistema, vistos a Tabela 15. entre eles estão o diacetil, presente na entrada do sistema com 51,312 ppm, alcançando a concentração de 64,024 ppm na saída e o acetal que estava presente na entrada do sistema com 0,895ppm e alcançou a concentração de 30,388ppm. O benzeno com 0,271 ppm e o ciclohexano com 0,575ppm sendo componentes de alta toxicidade ao meio ambiente e ao ser humano.

O diacetil e o acetal são compostos formados durante a fermentação alcoólica e são potencializados pela desidratação e a degradação térmica dos açúcares, onde a

fragmentação da cadeia de carbono destes produtos primários de desidratação forma outros compostos, como ácido levulínico, ácido fórmico, acetol, acetoína e diacetil e os ácidos láctico, pirúvico e acético, o que justifica a maior concentração na detecção destes compostos após o processo de purificação (FENNEMA, 1993; MASSON et al., 2017).

Havendo a concentração de diacetil e acetal, não há prejuízo na qualidade de etanol combustível nas concentrações encontradas, que são de 60 ppm para acetaldeídos e não há determinações para cetonas presentes, que é o caso do diacetil (ANP, 2018).

Os fatos reunidos destacam que a SCBANA por apresentar um alto teor de sódio, contribui para a formação do cátion  $\text{Na}^+$  com moléculas orgânica, o que pode ser responsável pela purificação expressiva desta zeólita. Já a zeólita ZC3A não teve o mesmo desempenho, permanecendo praticamente com os mesmos quantitativos de contaminantes encontrados no etanol de entrada como pode ser visto na Tabela 11 (ATKINS *et. al.*, 2018).

Tabela 11. Quantitativo de contaminantes presentes no etanol na entrada e na saída do processo de desidratação com a zeólita ZC3A.

<b>Composto</b>	<b>Tempo de Retenção(min)</b>	<b>Concentração na entrada do sistema (ppm)</b>	<b>Concentração na saída do sistema (ppm)</b>
Acetaldeído	7,056	0,760	0,750
Metanol	7,339	0,339	0,324
iso-Propanol	10,046	0,459	0,459
n-Propanol	12,186	0,078	0,070
Diacetil	12,804	51,312	50,900
Acetato de Etila	13,239	0,715	0,625
sec-Butanol	13,477	1,418	1,235
Ciclohexano	14,319	0,575	0,520
iso-Butanol	14,553	1,792	1,792
Benzeno	14,867	0,271	0,266
Crotonaldeído	15,268	0,925	0,925
n-Butanol	15,359	0,877	0,877
Acetal	16,397	0,895	2,985
iso-Amílico	17,630	2,855	2,833
Furfural	20,902	0,234	0,232

Fonte: Autora, 2020.

O benzeno aparece muitas vezes como contaminante do processo de fermentação, destilação ou armazenamento após produção, sendo um produto altamente carcinogênico, inflamável e tóxico ao meio ambiente, sendo eliminado após o processamento no leito de SCBANA. Outros componentes como metanol e iso-propanol foram também eliminados do processo, todos estes provenientes do processo de fermentação e com níveis de toxicidade elevados para o contato com o ser humano. Um destaque é a eliminação do álcool iso-amílico, conhecido também como principal componente do óleo fúsel, bastante prejudicial ao processo de destilação para a produção de etanol hidratado por ter como característica a formação de grande quantidade de espuma quando aquecido, necessitando

ser retirado do processo de destilação ao máximo quando identificado (MASSON et al., 2007). Portanto a eliminação de álcool isoamílico do processo é um fator que favorece a ampliação de estudos com a *SCBANA* aplicada para estabelecer condições inclusive de pré processamento de etanol para melhoria de parâmetros de destilação.

## 6 CONCLUSÕES

- A cinza de bagaço de cana-de-açúcar estudada, apresenta potencial de aplicação em processos que envolvem síntese de adsorventes a partir de biomassa vegetal, para diversos fins, dentre eles a desidratação de etanol. A composição elementar do bagaço(ABCM1) aponta a presença de óxido de silício e de alumínio, principais componentes de zeólitas utilizadas para esta finalidade. Materiais ricos em silicatos, em geral, tendem a apresentar propriedades hidrofílicas, sendo importantes na produção de zeólitas e suportes de catalisador.
- Os difratogramas das amostras *SCBANA* e *SCBALix* estudadas apresentam picos referentes ao padrão de difratograma da zeólita A. O material *SCBAK* apresenta teores de óxido de silício e de óxido de alumínio satisfatórios para zeólitas A, porém a análise de DRX realizada não comprova a formação de picos com características cristalinas que caracterizem o material como zeolítico do tipo A.
- O processo de desidratação teve melhor desempenho para a zeólita ZC3A. Deve-se destacar ainda que após as análises de DRX realizadas, esta maior eficiência pode ocorrer devido à alta pureza cristalográfica do material empregado segundo as cartas empregadas. A zeólita *SCBANA* apresenta também uma boa taxa de desidratação quando analisado por densidade, mesmo num cenário de não purificação deste material, tendo sua capacidade para o fim de desidratação exaurida muito mais cedo do que a zeólita ZC3A. Entretanto deve-se levar em consideração a sua composição extremamente promissora para a finalidade do projeto desenvolvido.
- Com relação a purificação do etanol com a retirada de contaminantes, por parte da *SCBANA*, observou-se a eliminação de alguns contaminantes presentes no etanol de entrada do sistema. Estes resultados são muito expressivos para este material, demonstrando a sua potencialidade em processos de purificação, mesmo havendo a concentração de diacetil e acetal, que não prejudicam a qualidade de etanol combustível nas concentrações encontradas. Já a zeólita ZC3A não teve o mesmo desempenho, permanecendo os mesmos quantitativos de contaminantes encontrados no etanol de entrada, desta vez também na saída do sistema.
- Desta forma, conclui-se que é pertinente o uso de cinzas de cana-de-açúcar, com o objetivo de valorização destas para produção de novos produtos com maior valor agregado, como as zeólitas, visto que estas, apresentam um alto custo de aquisição.

Além disto, o produto desenvolvido neste trabalho apresentou um bom desempenho no processo de purificação do etanol tanto para a desidratação quanto para a eliminação de contaminantes. Portanto o desenvolvimento de tecnologias para produção destes materiais a partir da cinza do bagaço de cana-de-açúcar tornam a cadeia produtiva muito mais sustentável economicamente e ambientalmente, além de mitigar impactos ambientais inerentes ao acúmulo deste.

## Sugestões de Trabalhos Futuros

Como sugestão para a continuidade dos estudos neste trabalho, temos:

- Realizar testes de adsorção com diferentes níveis de cristalização do material.
- Utilizar um volume maior de amostras testes em escala piloto, e não apenas de bancada, para um estudo mais amplo de descontaminação do efluente de uma coluna de adsorção.
- Utilizar um volume maior de amostras testes em escala piloto, para a construção de uma curva de adsorção do material e estudo termodinâmico mais amplo.
- Realizar análise de BET/BJH e MEV para análise superfície disponível para adsorção e análise morfológica do material.
- Realizar um comparativo de outras fontes de silicatos a partir de resíduos de base biológica para a síntese de zeólitas.

## 7 REFERÊNCIAS

A. M. PAPROCKI, R. A. CARDOSO, C. M. N. LIGABUE, J. A. AZEVEDO, F. VILLWOCK, M. J. R. PIRES, **Anais 18º CBECIMAT**. Recife, Pernambuco, 2008.

ABNT. NBR 8112 - **Carvão vegetal - Análise imediata - Método de ensaio**, 1986. Disponível em: <<http://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=7339>>. Acesso em: 26 Agosto 2016.

ABHILASH, P. C.; SINGH, N. **Influence of the application of sugarcane bagasse on lindane (  $\gamma$ -HCH ) mobility through soil column : Implication for biotreatment**. v. 99, p. 8961–8966, 2008.

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. New York: Wiley, 1997.

AL-ASHEH, S.; BANAT, F.; AL-LAGTAH, N. Separation of ethanol-water mixtures using molecular sieves and biobased adsorbents. **Chemical Engineering Research and Design**, 2004, v. 82, n. July, p. 855–864, 2004.

ARTI, 2007. Disponível em : <<http://www.arti-india.org/content/view/42/40/>> Acesso em: 20 set. 2018.

ASCHOFF, N.. **Simulação, dimensionamento e análise econômica de uma coluna de destilação azeotrópica de etanol anidro**. 2017. 2017.

ASTM. D2015 - **Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimeter**, 2000. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1520/d2015-00>>. Acesso em: 14 out. 2018.

ASTM. E1755 - **Test Method for Ash in Biomass**, 2001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1520/e1755-01>>. Acesso em: 22 set. 2018.

ASTM. E872 - Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels, 1998. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1520/e0872>>. Acesso em: 22 set. 2018

ATKINS, P.; LORETTA, J.; LEROY, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Porto Alegre, 2018.

BALANCE, B. E. **Balanco energético nacional**. 2017.

BASU, P. **Biomass Gasification and Pyrolysis**. [s.l: s.n.]

BIOPACT. Disponível em: <<https://global.mongabay.com/news/bioenergy/2007/05/dedini-achieves-breakthrough-cellulosic.html>> Acesso em 20 set. 2018.

BIOPACT. Valorization of solid waste in sugar factories with possible applications in India: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 11, p. 2886–2891, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.06.039>>.

BRUNO, M. Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corante em água. **Skncaknckzdnkdz**, v. mvsdlmvld, n. ddf, p. 102, 2008. Disponível em: <[http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Mariza Bruno\\_M.pdf](http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Mariza Bruno_M.pdf)>.

CARPINTIERI, Ciro Luís Teixeira. **Uma aplicação de redes neurais na instrumentação virtual do grau alcoólico no processo industrial de produção de etanol**. 2014. 91 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós Graduação em Engenharia Elétrica, Engenharia Elétrica, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2014.

CEDRICK, B. Z. E.; LONG, P. W. ScienceDirect ScienceDirect Investment Motivation in Renewable Energy: A PPP Approach Investment in Symposium Renewable Energy: PPP Approach The Motivation Assessing the feasibility of using the heat temperature function for a long-term district heat de. **Energy Procedia**, v. 115, p. 229–238, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2017.05.021>>.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Florianópolis, 2003. Disponível em: <<http://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/86346/192226.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 24 set. 2018.

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

COPERSUCAR, Cooperativa de Produtores de Cana de Açúcar e Alcool do Estado de São Paulo et al. **Fermentação**. São Paulo, 1987.

CONSTANTINO, J. G. da S. **ESTUDO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DA PIRÓLISE DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**. 2017. 2017.

COTTON, Simon. Muscone. 2011. Disponível em: <<http://www.chn.bris.ac.uk/motm/muscone/musconeh.htm>>. Acesso em: 20 jan. 2019.

DABROWSKI, A. **Adsorption - from theory to practice**. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135-224, out. 2001. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11591108>>. Acesso em: 10 set. 2018.

DEMIRBAS, A. **Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals**. v. 42, p. 1357–1378, 2001.

DOMINGUES, V. M. F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas**. 2005. 224 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto. 2005. Disponível

em: <<http://repositorioaberto.up.pt/bitstream/10216/12811/2/Texto%20integral.pdf>>. Acesso em: 2 set. 2018.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. EPE. **Balanco Energético Nacional.**, Ano base 2013 – MME. Minas Gerais, 2014.

EZHUMALAI, S.; THANGAVELU, V. KINETIC AND OPTIMIZATION STUDIES ON THE. v. 5, p. 1879–1894, 2010.

FERREIRA, Sérgio Lucas. **Análise por cromatografia gasosa das emissões de compostos orgânicos voláteis provenientes de motores de combustão interna.** 2006. 151 f. Dissertação (Doutorado) - Curso de Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Engenharia Mecânica, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2006.

FERREIRA, F. S.; J.R.D., F. **Desempenho de Peneira Molecular na Desidratação de Álcool Etilico.** 2015.

FOGLER, H. Scott. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas.** 4. ed. Michigan: Prentice Hall India Learning Private Limited, 2008. 1080 p.

FOUST, S. A. et al. **Princípios das Operações Unitárias.** 2. ed. LTC. Rio de Janeiro, 1982.

FRIMAN, H. ScienceDirect ScienceDirect ScienceDirect ScienceDirect ScienceDirect New Trends in the Higher Education : Renewable Energy Cooling at the New Trends the Higher Education : Renewable Energy Faculty of Electrical Engineering New Trends in in the Higher Edu. **Energy Procedia**, v. 115, p. 18–28, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2017.05.003>>.

GABRA, M.; PETTERSSON, E.; BACKMAN, R.; KJELLSTROM, B. Evaluation of cyclone gasifier performance for gasification of sugar cane residue — Part 2 : gasification of cane trash. v. 21, p. 371–380, 2001.

GOLDEMBERG, J. Current and Prospects in the Use of Biomass for Energy Generation. v. 9, n. 1, p. 15–28, 2017.

GÓMEZ, E. O.; CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S. **Biomassa para energia.** [s.l.: s.n.]

GOMIDE, R. **Manual de Operações Unitárias.** Edição do ed. São Paulo: Camara brasileira do Livro, 1988.

HOAREAU, W.; OLIVEIRA, F. B.; GRELIER, S.; SIEGMUND, B.; FROLLINI, E.; CASTELLAN, A. Fiberboards Based on Sugarcane Bagasse Lignin and Fibers. p. 829–839, 2006.

H. NUGTEREN, N. MORENO, E. SEBASTIA, X. QUEROL, **Int.Ash Utilization Symp.** Kentucky, EUA (2001) 71

HOLLER, H.; WIRCHING, G.U. **Zeolite formation from fly ash.** *Fortschr. Mineral.*, V. 63, p. 21-43. 1985.

KALDERIS, D.; KOUTOULAKIS, D.; PARASKEVA, P.; DIAMADOPOULOS, E.; OTAL, E.; FERN, C. Adsorption of polluting substances on activated carbons prepared from rice husk and sugarcane bagasse. v. 144, p. 42–50, 2008.

KHANAM, L. A. M.; TALUKDER, D.; HYE, M. A. Toxic and repellent action of sugarcane bagasse-based lignin against some stored grain insect pests. v. 25, n. 500 ml, p. 27–30, 2006.

KISTER, H. Z. **Distillation Design.** [s.l: s.n.]

KHATTRI, S. D.; SINGH, M. K. **Colour removal from dye wastewater using sugar cane dust as an adsorbent.** *Adsorption Science & Technology*, Brentwood, v. 17, n. 4, p. 269-282, 2009. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_nlinks&ref=000081&pid=S15168913201000040002300011&lng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_nlinks&ref=000081&pid=S15168913201000040002300011&lng=en)>. Acesso em: 5 set. 2018.

LANGMUIR, I. **The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.** *Journal of American Chemical Society*, v. 40, n.9, p. 1361-1403, 1918. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja02242a004>>. Acesso em: 5 set. 2018.

LANGMUIR, I. **The dissociation of hydrogen into atoms. III. The mechanism of the reaction.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 38, n. 6, p. 1145-1156, 1916. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja02263a001>>. Acesso em: 5 set. 2018.

LARSON, E. D.; WILLIAMS, R. H.; LEAL, M. R. L. V. A review of biomass integrated-gasifier / gas turbine combined cycle technology and its application in sugarcane industries , with an analysis for Cuba. **Energy for Sustainable Development**, v. 5, n. 1, p. 54–76, 2001. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0973-0826\(09\)60021-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0973-0826(09)60021-1)>.

LEAL, M.R.L.V., **From 1st Generation Biofuels to an Integrated System Production Model Biofuels 2009 Esustainable Development of Biofuels.** 3 ed. 2009. Disponível em: <<https://www.iea.org/>> Acesso em: 09 set. 2018.

LIMA, C. G. S.; JORGE, E. Y. C.; BATINGA, L. G. S.; LIMA, T. D. M.; PAIXÃO, M. W. ScienceDirect ZSM-5 zeolite as a promising catalyst for the preparation and upgrading of lignocellulosic biomass-derived chemicals. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 15, p. 13–19, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.08.001>>.

LUCAS, H.; PINNINGTON, S.; CABEZA, L. F. Education and training gaps in the renewable energy sector. **Solar Energy**, v. 173, n. July, p. 449–455, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.07.061>>.

LUZ, A. B. da. **Zeólitas: Propriedades e usos industriais**. [s.l: s.n.]

MASSON et al., PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E CROMATOGRÁFICOS EM AGUARDENTES DE CANA QUEIMADA E NÃO QUEIMADA. **Ciências e Agroecologia de Lavras**, Lavras, v. 31, n. 6, p. 1805-1810, 24 jan. 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/cagro/v31n6/a30v31n6.pdf>. Acesso em: 3 fev. 2020.

MAHIMAIRAJA, S., DOORAISAMY, P., LAKSHMANAN, A., RAJANNAN, G., UDAYASOORIAN, C., NATARAJAN, S., 2008. **Composting Technology and Organic Waste Utilization in Agriculture**. A.E.Publications, Coimbatore, India, 2008.

MAQBOOL, R.; SUDONG, Y. Critical success factors for renewable energy projects ; empirical evidence from Pakistan. **Journal of Cleaner Production**, v. 195, p. 991–1002, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.274>>.

MCQUARRIE, D. A.; SIMON, J. D. **Physical Chemistry: a molecular approach**. University Science Book. Califórnia,1997.

MINAS GERAIS. MME. **Ministério de Minas e Energia**. 2018. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/>>. Acesso em: 02 set. 2018.

MCKENDRY, P. **Energy production from biomass ( part 2 ): conversion technologies**. v. 83, n. July 2001, p. 47–54, 2002.

MINISTÉRIO DO TRABALHO. NR13 **Norma Regulamentadora Nº 13 –Caldeiras, Vasos de Pressão e Tubulações**. 2017, Disponível em: <<http://trabalho.gov.br/seguranca-e-saude-no-trabalho/normatizacao/normas-regulamentadoras/norma-regulamentadora-n-13-caldeiras-vasos-de-pessao-e-tubulacoes>>.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. **Pyrolysis of Wood / Biomass for Bio-oil : A Critical Review**. n. 4, p. 848–889, 2006.

MOISÉS, M. P.; DA SILVA, C. T. P.; MENEGUIN, J. G.; GIROTTO, E. M.; RADOVANOVIC, E. **Synthesis of zeolite NaA from sugarcane bagasse ash**. **Materials Letters**, v. 108, p. 243–246, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2013.06.086>>.

MOREIRA, S. de A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo**. 2008. 133 f. Fortaleza, 2008. Disponível em: <[http://www.teses.ufc.br/tde\\_busca/arquivo.php?codArquivo=1383](http://www.teses.ufc.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=1383)>. Acesso

MUHAMAD, H.; DOAN, H.; LOHI, A. **Batch and continuous fixedbed column biosorption of Cd<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup>**. **Chemical Engineering 242 Journal**, v. 158, p. 369-377, 15 abr. 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894709008985>>. Acesso em: 10 set. 2018

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. [s.l: s.n.].

NOVACANA. **Controle de Qualidade: Especificações do etanol**. 2017. Disponível em: <<https://www.novacana.com/etanol/control-qualidade/>>. Acesso em: 05 set 2018

OJHA, K.; PRADHAN, N. C.; SAMANTA, A. N. **Zeolite from fly ash : synthesis and characterization**. v. 27, n. 6, p. 555–564, 2004.

OLIVEIRA, A. C. P. **TCC-Ana Caroline.pdf**, 2016.

OLIVEIRA, Stella Fernanda. **Avaliação energética da biomassa do bagaço de cana-de-açúcar em diferentes indústrias sucroenergéticas**. 2014. 80 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Produção) - Mestrado, São José dos Campos, SP, 2014.

N. MURAYAMA, H. YAMAMOTO, J. SHIBATA, *Int. J. Miner.Process* 64 (2002) 1.

PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P.; SOCCOL, V. T.; VANDENBERGHE, L. P. S.; MOHAN, R. **Biotechnological potential of agro-industrial residues . II : cassava bagasse**. v. 74, p. 81–87, 2000.

PERRY, S.; PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. **CHEMICAL ENGINEERS ' HANDBOOK SEVENTH**. [s.l: s.n.].

PÉREZ, J. *et al.* **Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose**. *International Microbiology*, v. 5, p. 53-63, 2002

QIN, K.; THUNMAN, H. **Diversity of chemical composition and combustion reactivity of various biomass fuels**. *FUEL*, v. 147, p. 161–169, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.047>>.

RAMESH, A.; LEE, D. J.; WONG, J. W. C. **Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents**. *Journal of Colloid Interface Science*, v. 291, p. 588-592, 15 nov. 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979705004789>>. Acesso em: 5 set. 2018.

RENUKA DO BRASIL S/A. **Peneira molecular**. Disponível em: <<http://www.renukadobrasil.com.br>> Acesso em 10 mar. 2018.

ROCHA JUNIOR, C. A. F.; SANTOS, S. C. A.; SOUZA, C. A. G.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. **Síntese de zeólitas a partir de cinza volante de caldeiras: caracterização física, química e mineralógica**. *Cerâmica*, v. 58, n. 345, p. 43–52, 2012. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0366-69132012000100008&lng=pt&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132012000100008&lng=pt&tlng=pt)>.

ROWELL, R. M. **3 Cell Wall Chemistry**. [s.l: s.n.]

SHAH, D.; KISSICK, K.; GHORPADE, A.; HANNAH, R.; BHATTACHARYYA, D. **Pervaporation of alcohol – water and dimethylformamide – water mixtures using hydrophilic zeolite NaA membranes : mechanisms and experimental results.** v. 179, p. 185–205, 2000.

RUTHVEN, Douglas M.. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes.** New Brunswick: John Wiley & Sons, 1984. 453 p

SANTOS, F. et al. **Cana-de-Açúcar, Bioenergia, açúcar e etanol: Tecnologias e Perspectivas.** 2. ed. Viçosa, 2012.

SEADER, J.D.; HENLEY, E.J. AND ROPER, D. K. **Separation Process Principles.** 3rd Ed. John Wiley & Sons, New York, 2011.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. **Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell.** *Colloid and Interface Science*, v. 279, p. 307-313, 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979704005612>>. Acesso em: 2 set. 2018.

SINGH, R.K., SATYAWALI, Y., TEWARI, P.K., BATRA, V.S., BALAKRISHNAN, M. **Powdered Activated Carbons (PACs) for Wastewater Treatment: Screening for Organic Pollutant Removal** 8th Specialized Conference on Small Water and Wastewater Systems (SWWS), Coimbatore, India, 2008.

SOUSA NETO, V. O. *et al.*, **Use of coconut bagasse as alternative adsorbent for separation of copper (II) ions from aqueous solutions: isotherms, kinetics, and thermodynamic studies.** *Bioresources and technology*, v. 6, n. 3, p. 3376-3395, 2011. Disponível em: <[http://www.ncsu.edu/bioresources/BioRes\\_06/BioRes\\_06\\_3\\_3376\\_Neto\\_OTSFKN\\_Coconut\\_Bagasse\\_Ads\\_Cu2\\_Water\\_Kinet\\_Thermo\\_1822.pdf](http://www.ncsu.edu/bioresources/BioRes_06/BioRes_06_3_3376_Neto_OTSFKN_Coconut_Bagasse_Ads_Cu2_Water_Kinet_Thermo_1822.pdf)>. Acesso em: 5 set. 2018.

SOUSA, F. W. et al. **Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos.** *Química Nova*, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1153-1157, set./out. 2007. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-0422007000500019](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-0422007000500019)>. Acesso em: 10 set. 2018.

SOLOMONS, T.W.G. et al. **Química orgânica.** LTC, v 1, 12<sup>a</sup> ed, 2018.

SOWERBY, B. **An experimental comparison of type A molecular sieves for drying the ethanol-water azeotrope.** v. 2, p. 77–83, 1988.

SUN, Q.; HU, X.; ZHENG, S.; SUN, Z.; LIU, S.; LI, H. **Influence of calcination temperature on the structural, adsorption and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles supported on natural zeolite.** *Powder Technology*, v. 274, p. 88–97, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2014.12.052>>.

SUPERAÇÃO, A. U. D. A. PENEIRA MOLECULAR **Pauta Apresentação DEDINI Peneira Molecular** Viabilidade Financeira PM. 2013.

TELLES, Pedro C. Silva. **Vasos de Pressão**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1991. 300 p.

TERRIGEOL, A.; COLOMBES, L. G.; TRIFILIEFF, O. Scientific & Technical Report **Practical Considerations For The Design Of Adsorbent Beds — Molecular Sieve Lifetime Optimization Presented** at : 2015.

TIAN, T.; LI, Q.; HE, R.; TAN, Z. ScienceDirect Effects of biochemical composition on hydrogen production by biomass gasification. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 31, p. 19723–19732, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.174>>.

TRENT, R.E., , **Fundamentals of molecular sieve design**, Apresentado no American Institute of Chemical Engineers Spring National Meeting. Huston, Texas, Abril, 1993.

TREYBAL, R.E., **Mass-transfer Operations**. McGraw-Hill Book Company. Singapura, 1980.

UMAMAHESWARAN, K.; BATRA, V. S. **Physico-chemical characterisation of Indian biomass ashes**. v. 87, p. 628–638, 2008.

UNFCCC. **Clarifications on definition of biomass and consideration of changes in carbon pools due to a CDM project activity**. EB-20. Apêndice 8, p. 1. 2005.

UNFCCC. **Carbon pools referred are those defined in the modalities and procedures for afforestation and reforestation project activities under the CDM contained in the annex to decision 19/CP.9**. p. 20, 2005.

VASSILEV, S. V.; VASSILEVA, C. G. **A new approach for the classification of coal fly ashes based on their origin , composition , properties , and behaviour**. v. 86, p. 1490–1512, 2007.

VELMURUGAN, S. **Recovery of Chemicals from Pressmud – A Sugar Industry Waste**. n. January 2006, 2014.

XU, H.; MIAO, Z.; ZHAO, H.; YANG, J.; ZHAO, J.; SONG, H.; LIANG, N. **Dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural by high stable ordered mesoporous zirconium phosphate**. **FUEL**, v. 145, p. 234–240, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.12.072>>.

YADAV, R. L.; SOLOMON, S. **Potential of Developing Sugarcane By-product Based Industries in India**. v. 8, p. 104–111, 2006.

## **ANEXO 1**

Cartas de similaridade calculadas no Software X'pert Highscore Plus para análise comparativa dos difratogramas feitos para as zeólitas ZC3A (padrão comparativo), SCBANA, SCBALix e SCBAK.

**Name and formula**

Reference code:	00-019-1178
Mineral name:	Chabazite-Na
Compound name:	Sodium Aluminum Silicate Hydrate
PDF index name:	Sodium Aluminum Silicate Hydrate
Zeolite name:	Chabazite-Na
Empirical formula:	$Al_3NaO_9Si_2$
Chemical formula:	$NaAlSi_2O_6 \cdot 3H_2O$

**Crystallographic parameters**

Crystal system:	Rhombohedral
Space group:	R-3m
Space group number:	166
a (Å):	13,7990
b (Å):	13,7990
c (Å):	15,1020
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000
Calculated density (g/cm <sup>3</sup> ):	2,05
Measured density (g/cm <sup>3</sup> ):	2,08
Volume of cell (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	2490,35
Z:	12,00
RIR:	-

**Subfiles and quality**

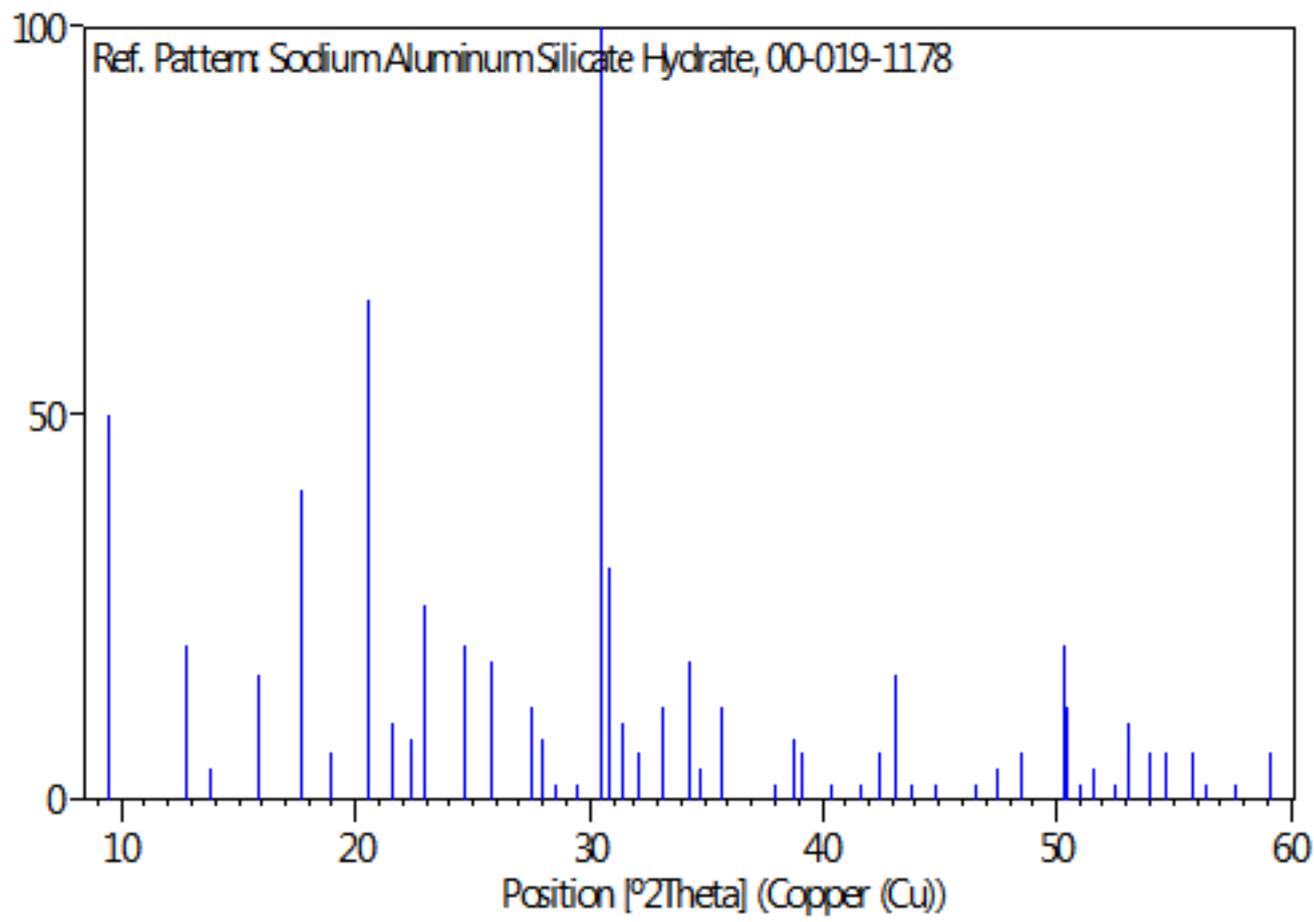
Subfiles:	Common Phase Corrosion Inorganic Mineral Zeolite
Quality:	Indexed (I)

**Comments**

Color:	White
Creation Date:	01/01/1970
Modification Date:	01/01/1970
Optical Data:	B=1.472
Color:	White
Sample Source or Locality:	Specimen from Aci Reale, Sicily, Italy. Specimen from California, USA, has Si/Al=3.86, ea=1.460, eg=1.462, a=13.712, c=14.882, spacings ~1% smaller
Four reflections from intergrown gmelinite omitted:	11.89(8), 5.13(8), 4.50(3), 2.98(18). (Ed.). Previously called herschelite.

**References**

Intensity [%]



**Name and formula**

Reference code: 00-050-1714

Mineral name: Terranovaite  
 Compound name: Potassium Sodium Calcium Magnesium Aluminum Silicate Hydrate  
 PDF index name: Potassium Sodium Calcium Magnesium Aluminum Silicate Hydrate  
 Zeolite name: Terranovaite

Empirical formula:  $Al_{12.3}Ca_{3.7}H_{58}K_{0.2}Mg_{0.2}Na_{4.2}O_{189}Si_{67.7}$   
 Chemical formula:  $(Na_{4.2}K_{0.2}Mg_{0.2}Ca_{3.7})(Al_{12.3}Si_{67.7}O_{160}) \cdot 29H_2O$

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Orthorhombic  
 Space group: Cmc21  
 Space group number: 63

a (Å): 9,7470  
 b (Å): 23,8800  
 c (Å): 20,0680  
 Alpha (°): 90,0000  
 Beta (°): 90,0000  
 Gamma (°): 90,0000

Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 4670,99  
 Z: 1,00

RIR: -

**Subfiles and quality**

Subfiles: Corrosion  
 Inorganic  
 Mineral  
 Zeolite

Quality: Calculated (C)

**Comments**

Creation Date: 01/01/1970  
 Modification Date: 01/01/1970  
 Sample Source or Locality: Specimen from Ferrar dolerites, Mount Adamson, Northern Victoria Land, Antarctica.

**References**

Primary reference: Galli, E., Alberti, A., Vezzalini, G., Quartieri, S., *Am. Mineral.*, **82**, 423, (1997)

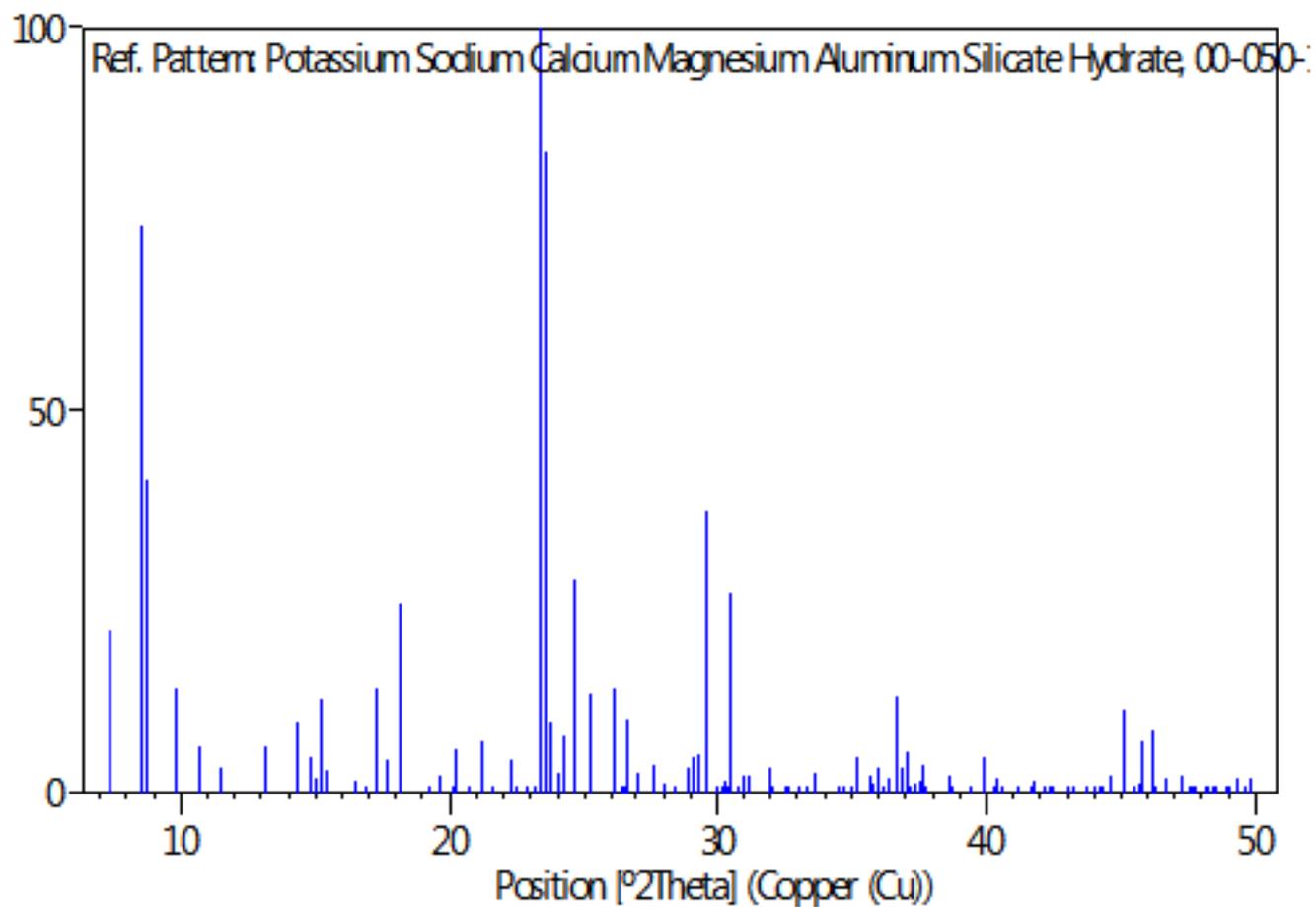
**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	2	0	11,94000	7,398	21,5
2	0	2	1	10,26110	8,610	74,1
3	0	0	2	10,03400	8,806	41,0

124	5	1	2	1,90750	47,635	0,3
125	2	8	7	1,90340	47,744	0,4
126	0	4	10	1,90220	47,776	0,4
127	4	8	0	1,88770	48,166	0,2
128	5	3	1	1,88510	48,237	0,2
129	4	8	1	1,87940	48,393	0,2
130	1	11	5	1,87390	48,544	0,2
131	5	3	2	1,86060	48,913	0,6
132	2	0	10	1,85560	49,054	0,5
133	4	6	5	1,84550	49,340	2,0
134	0	10	7	1,83480	49,647	0,2
135	3	9	5	1,82920	49,810	2,0

## Stick Pattern

Intensity [%]



## Name and formula

Reference code: 01-078-2451

Compound name: Calcium Sodium Aluminum Silicate  
Zeolite name: Zeolite A - syn  
ICSD name: Calcium Sodium Aluminum Silicate

Empirical formula:  $Al_{12}Ca_{3.84}Na_4O_{48}Si_{12}$   
Chemical formula:  $Ca_{3.84}Na_4Al_{12}Si_{12}O_{48}$

## Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic  
Space group: Pm-3m  
Space group number: 221

a (Å): 12,3250  
b (Å): 12,3250  
c (Å): 12,3250  
Alpha (°): 90,0000  
Beta (°): 90,0000  
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 1,49  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 1872,24  
Z: 1,00

RIR: 7,62

## Subfiles and quality

Subfiles: Corrosion  
Inorganic  
Modelled additional pattern  
Zeolite

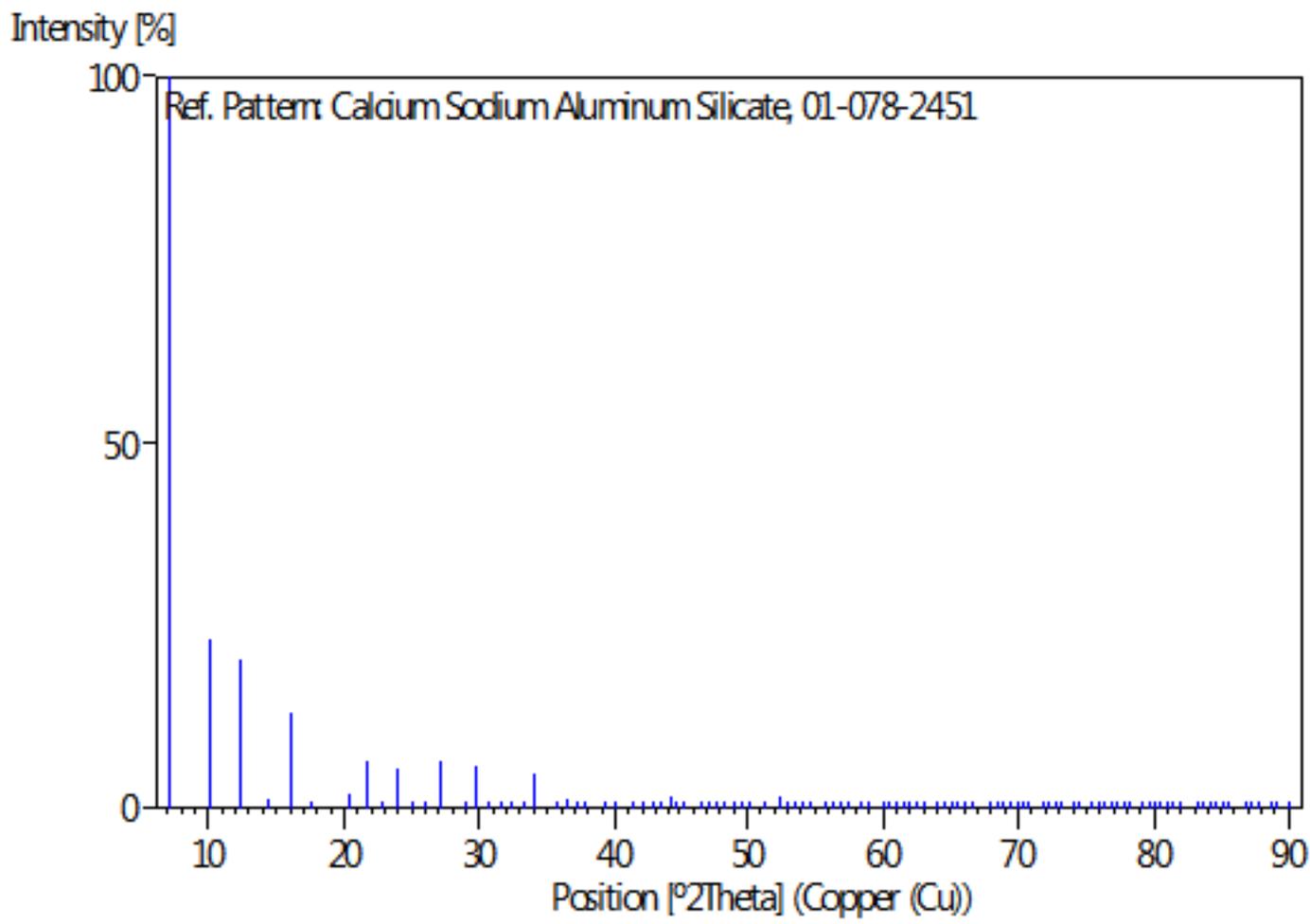
Quality: Calculated (C)

## Comments

ICSD collection code: 063673  
Creation Date: 01/01/1970  
Modification Date: 01/01/1970  
ICSD Collection Code: 063673  
Calculated Pattern Original Remarks: REM F For a discussion of Na / Ca site occupancies and extra  
Calculated Pattern Original Remarks: REM framework atoms see paper.  
Test from ICSD: Charge sum slightly deviates from zero  
Temperature Factor: ITF.

## References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)  
Structure: Siegel, H., Schoellner, R., Staudte, B., van Dun, J.J., Mortier, W.J., *Zeolites*, **7**, 372, (1987)



**Name and formula**

Reference code: 00-020-0452

Mineral name: Gismondine  
 Compound name: Calcium Aluminum Silicate Hydrate  
 PDF index name: Calcium Aluminum Silicate Hydrate  
 Zeolite name: Gismondine

Empirical formula:  $Al_2CaH_8O_{12}Si_2$   
 Chemical formula:  $CaAl_2Si_2O_8 \cdot 4H_2O$

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Monodinic  
 Space group: P21/c  
 Space group number: 14

a (Å): 10,0240  
 b (Å): 10,6140  
 c (Å): 9,8410  
 Alpha (°): 90,0000  
 Beta (°): 92,4800  
 Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 2,22  
 Measured density (g/cm<sup>3</sup>): 2,20  
 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 1046,05  
 Z: 4,00

RIR: -

**Subfiles and quality**

Subfiles: Cement and Hydration Product  
 Corrosion  
 Inorganic  
 Mineral  
 Zeolite

Quality: Indexed (I)

**Comments**

Color: White  
 Creation Date: 01/01/1970  
 Modification Date: 01/01/1970  
 Optical Data: A=1.515, Q=1.546, Sign=, 2V=15-90°  
 Color: White  
 Sample Source or Locality: White crystals from Hohenburg, Buhue, Westphalia, West Germany  
 Additional Diffraction Lines: Plus 7 additional reflections to 0.7681.

**References**

Primary reference: Department of Geology and Mineralogy, University of Oxford, Oxford, England, UK, *Private*

54	-5	2	5	1,38400	67,639	4,0
55	2	5	5	1,37500	68,142	1,0
56	2	1	7	1,32800	70,907	1,0
57	-6	1	5	1,29100	73,263	1,0
58	-2	7	4	1,25600	75,656	1,0
59	3	8	0	1,23300	77,326	1,0
60	0	7	5	1,20100	79,790	1,0
61	1	2	8	1,18300	81,255	1,0
62	2	2	8	1,15400	83,749	1,0
63	-8	3	4	1,08100	90,891	1,0
64				1,04700	94,736	1,0

## **Stick Pattern**

Intensity [%]

