



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

BEATRIZ OLIVEIRA NASCIMENTO

**ESTUDO DA DESATIVAÇÃO DE ZEÓLITAS EM SISTEMAS DE SECAGEM DE
GÁS NATURAL**

FORTALEZA
2020

BEATRIZ OLIVEIRA NASCIMENTO

**ESTUDO DA DESATIVAÇÃO DE ZEÓLITAS EM SISTEMAS DE SECAGEM DE
GÁS NATURAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Profa. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo.

Coorientador: Prof. Dr. Moisés Bastos-Neto.

FORTALEZA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- N193e Nascimento, Beatriz Oliveira.
Estudo da Desativação de Zeólitas em Sistemas de Secagem de Gás Natural / Beatriz Oliveira
Nascimento. – 2021.
106 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2021.
Orientação: Profa. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo.
Coorientação: Prof. Dr. Moisés Bastos-Neto.
1. Zeólitas. 2. Desativação. 3. Secagem. 4. Gás Natural. I. Título.

CDD 660

BEATRIZ OLIVEIRA NASCIMENTO

**ESTUDO DA DESATIVAÇÃO DE ZEÓLITAS EM SISTEMAS DE SECAGEM DE
GÁS NATURAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Moises Bastos Neto
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Pedro de Alcântara Pessoa Filho
Universidade de São Paulo (USP)

Dr. Darley Carrijo de Melo
Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello (Petrobras)

Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A minha família,
Ribamar, Raimunda e Bianca.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais pela dedicação e carinho de sempre, em particular para minha mãe, Raimunda, por ser um exemplo de mulher forte e por me apoiar e incentivar em minhas escolhas. A minha irmã, Bianca, pela amizade, alegria e buscar o meu bem-estar.

Aos meus orientadores, Dra Diana Azevedo e Dr. Moisés Bastos, pela oportunidade, aprendizagem e paciência com que me traziam para o caminho mais adequado quando eu me desviava.

Ao prof. Eurico Belo por disponibilidade em ajudar, ensinar e compartilhar sua experiência.

Aos meus colegas e amigos do LPA em especial ao prof. Enrique, a Débora, a Juliana, a Rafaelle, ao Rafael Morales, a Aline, a Bianca e ao Jaryson, que me ajudam a discutir os resultados, encontrar os pequenos ou nem tão pequenos deslizes no código, na montagem e manutenção dos equipamentos (em particular para a Bianca por retirar e recolocar as correntes de ouro da balança e ao Gabriel por afrouxar os 32 parafusos e selar novamente a câmara da balança de maneira adequada), ou apenas por contribuir com palavras de incentivo e apoio.

À Universidade de Melbourne através de Dra. Ranjeet Singh, pela amostra de chabazita sintetizada.

À Universidade de Málaga através do Prof. Dr. Enrique Castellón, pelas análises de FRX e DRX.

Ao Laboratório de Microscopia Vibracional (LEVM), pelas análises de FTIR.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq (processo 402561/2007-4) Edital MCT/CNPq nº 10/2007 e ao Laboratório de Raio X, pelas análises de DRX realizadas.

À PETROBRAS pelo apoio financeiro e ao projeto.

“Não sou nada.

Nunca serei nada.

Não posso querer ser nada.

À parte isso, tenho em mim todos os sonhos
do mundo.”

Fernando Pessoa

RESUMO

O gás natural é uma importante fonte de energia que possui potencial poluidor menor que outros combustíveis fósseis. No entanto, em sua composição são encontrados alguns contaminantes como o dióxido de carbono, a água, compostos sulfurados, entre outros, que precisam ser removidos para viabilizar sua utilização. Dentre estes contaminantes, a água pode trazer uma série de consequências indesejáveis, como as dificuldades no transporte do gás e a corrosão de equipamentos. A adsorção em peneiras moleculares por processos TSA (*Temperature Swing Adsorption*) é uma das técnicas mais utilizadas para a desidratação do gás natural. O principal objetivo deste trabalho é avaliar as alterações nas propriedades de quatro adsorventes em processos TSA. Em um ensaio de envelhecimento acelerado, as amostras passaram por uma etapa inicial de umidificação por 24 h a 30°C. Em seguida, a amostra passa por uma etapa de pressurização a 30 bar em um sistema fechado com uma mistura de CO₂ e metano (1:4) e, após uma hora a 30°C, tiveram início os ciclos de aquecimento a 250 ou 300°C e resfriamento a 30°C. Foram retiradas amostras de sólido aos 14, 24 e 35 ciclos. Duas séries de amostras foram geradas: as que foram alimentadas com n-heptano e as em branco. A natureza do envelhecimento foi investigada por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Em todos os materiais envelhecidos em presença do hidrocarboneto, foram encontradas bandas referentes a compostos aromáticos. As isotermas de CO₂ a 0°C comprovaram a redução do volume de microporos nos materiais envelhecidos em presença de n-heptano, o que sugere o bloqueio dos poros pelo acúmulo de coque. Os materiais envelhecidos em branco (sem n-heptano) não apresentaram redução significativa das capacidades de adsorção de CO₂ a 0°C, o que indica que a ruptura hidrotérmica da estrutura cristalina não é o principal mecanismo de desativação. A temperatura de envelhecimento se mostrou importante para a amostra cristalina, que apresentou uma diminuição na capacidade de adsorção com o aumento da temperatura nas isotermas de CO₂ a 25°C. No entanto, entre as amostras peletizadas pelo método convencional (com adição de ligante), não houve influência significativa, indicando a proteção térmica proveniente do ligante. As isotermas de vapor de água mostraram que o envelhecimento impactou tanto a capacidade de adsorção como na resistência a transferência de massa intraparticular.

Palavras-chave: Zeólita. Desativação. Secagem. Gás natural.

ABSTRACT

Natural gas is an important energy source with low polluting potential when compared to other fossil fuels. However, it contains contaminants in its composition such as carbon dioxide, water, sulfur compounds, among others, which must be removed to meet natural gas specifications for transport and use. Among these contaminants, water might cause undesirable effect, e.g., gas transport difficulties and equipment corrosion. The adsorption of water on molecular sieves in TSA (Temperature Swing Adsorption) processes is a commonly employed technique for natural gas dehydration. The main aim of this work is to evaluate the changes in properties of four adsorbents used in TSA process. In an accelerated aging protocol, samples underwent a humidification step for 24 h at 30°C. Then, samples were pressurized at 30 bar with a mixture of CO₂ and methane (1:4) for 1 h at 30°C, followed by cycles alternating heating at 250 or 300°C and cooling down to 30°C. Solid samples were removed after 14, 24 and 35 cycles. Two sample series were generated: those aged in presences of n-heptane and those without n-heptane (blank experiments). The nature of zeolite aging was investigated by Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). In all samples aged with n-heptane, bands referring to the aromatic compound were found. The CO₂ isotherms at 0°C indicated that micropore volume was reduced in the case of aging in presence of n-heptane, which might suggest pore blocking by coke accumulation. Blank experiments showed no significant reduction in the CO₂ adsorption capacity at 0°C which indicates that the disruption of crystal structure was not the main deactivation mechanism. The aging temperature was relevant for the crystalline sample, which has a decrease in the CO₂ adsorption capacity (at 25°C) with the increase of the aging temperature. However, the pelletized samples (with binder) were not significantly altered, which suggested the binder provided thermal resistance. The water vapor isotherms showed the aging process has an impact on both the adsorption capacity and intraparticle mass transport resistance.

Keywords: Zeolite. Deactivation. Dehydration. Natural Gas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Classificação das isotermas de fisissorção segundo a IUPAC.	24
Figura 2 – Tipos de difusão em uma partícula esférica de adsorvente.	29
Figura 3 – Isotermas típicas de adsorção de água para alumina ativada, sílica gel e peneiras moleculares.	34
Figura 4 – Unidades que compõem a estrutura cristalina da Chabazita.	37
Figura 5 – Unidades que compõem a estrutura cristalina da Zeólita A.	39
Figura 6 – Sistema experimental montado para os ensaios de envelhecimento acelerado.	46
Figura 7 – Desenho esquemático do aparato experimental para a obtenção das isotermas de vapor de água.	51
Figura 8 – Difrátogramas das amostras de LTA virgens (esquerda) e para a CHA (direita). ...	58
Figura 9 – Isotermas de adsorção e dessorção de CO ₂ para as amostras virgens a 0°C em escala linear (esquerda) e logarítmica (direita).	61
Figura 10 – Isotermas de adsorção de CO ₂ (escala logarítmica) a 0°C nas amostras de LTA comparadas a dados da literatura.	62
Figura 11 – Espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras de LTA virgens.	64
Figura 12 – Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de CHA virgem.	65
Figura 13 – Análises TG (linha contínua) e DTG (pontilhada) para as amostras virgens.	66
Figura 14 – Comparativo entre isotermas de vapor de água a 25°C e 50°C para a LTAc e dados da literatura.	67
Figura 15 – Isotermas de vapor de água a 40°C para as amostras virgens: LTAc e LTAp (lado esquerdo) e LTA _b e CHAc (lado direito).	68
Figura 16 – Comparativo entre as isotermas de vapor de água a 40°C para as amostras envelhecidas: Experimental (símbolos), modelo de Langmuir (linhas contínuas) e AD (linhas tracejadas).	70
Figura 17 – Perfil de pressão do sistema: experimental e simulado.	73
Figura 18 – <i>Uptakes</i> de adsorção de água experimentais (símbolos) e simulados (linhas) para o ponto de pressão de 0,1 mbar.	74
Figura 19 – Difrátogramas de Raios X para as amostras de LTA cristal e envelhecidas em presença e ausência de n-heptano.	77
Figura 20 – Difrátogramas de Raios X para as amostras de CHA cristal e envelhecidas em	

presença de n-heptano.	78
Figura 21 – Espectros de absorção no infravermelho em detalhes para as amostras de LTAc envelhecidas com 35 ciclos (esquerda) e branco com 35 ciclos (direita).....	80
Figura 22 – Espectros de absorção no infravermelho em detalhes para as amostras de LTAp envelhecidas com 35 ciclos (esquerda) e branco com 35 ciclos (direita).....	81
Figura 23 – Espectros de absorção no infravermelho em detalhes para as amostras de LTAb envelhecidas com 35 ciclos (esquerda) e branco com 35 ciclos (direita).....	82
Figura 24 – Espectros de absorção no infravermelho em detalhes para as amostras de CHAc envelhecidas com 35 ciclos (esquerda) e branco com 35 ciclos (direita).....	82
Figura 25 – Comparativos entre as análises TG (curvas contínuas) e DTG (curvas pontilhadas) para as amostras virgem e envelhecidas com 35 ciclos em presença de n-heptano.	86
Figura 26 – Comparativo entre as isotermas de CO ₂ a 0°C para as amostras de LTAc.	87
Figura 27 – Comparativo entre as isotermas de CO ₂ a 0°C para as amostras de LTAp.	88
Figura 28 – Comparativo entre as isotermas de CO ₂ a 0°C para as amostras de LTAb.	89
Figura 29 – Comparativo entre as isotermas de CO ₂ a 0°C para as amostras de CHAc.	90
Figura 30 – Isotermas de adsorção de CO ₂ a 25°C para as amostras virgens.	91
Figura 31 – Comparativo entre as isotermas de CO ₂ a 25°C para as amostras virgens e envelhecidas.....	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais diferenças entre a adsorção física e a química.	22
Tabela 2 – Resumo das técnicas experimentais para a obtenção de parâmetros difusivos.	30
Tabela 3 – Adsorventes comerciais comumente aplicados e processos de adsorção.	32
Tabela 4 – Relação entre a espécie do cátion o tamanho de poros e aplicações de algumas zeólitas comerciais.....	35
Tabela 5 – Propriedades dos gases utilizados.	45
Tabela 6 – Resumo da nomenclatura das amostras envelhecidas.....	47
Tabela 7 – Parâmetros retirados da literatura utilizados no modelo.....	56
Tabela 8 – Composição elementar das amostras virgens obtidas por FRX.....	59
Tabela 9 – Volume de microporos calculado pelo método DR para as amostras virgens a partir das isotermas de adsorção de CO ₂ a 0°C.....	62
Tabela 10 – Resumo das quantidades adsorvidas de vapor de água a 40°C nas pressões de 50 e 70 mbar.	72
Tabela 11 – Resumo dos coeficientes de difusão para a pressão de 0,1 mbar.	75
Tabela 12 – Cristalinidade das amostras de LTA cristal e envelhecidas em presença e ausência de n-heptano.	78
Tabela 13 – Análise elementar das amostras virgens e envelhecidas em presença de n-heptano após 35 ciclos.	84
Tabela 14 – Comparativo entre os volumes de microporos das amostras virgens e envelhecidas.....	90
Tabela 15 – Resumo das quantidades de CO ₂ adsorvidas a 25°C na pressão de aproximadamente 1 bar.....	94

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Potencial de adsorção de Polanyi (J mol^{-1})
a	Área da superfície de troca térmica por volume do aglomerado (m^{-1})
α	Parâmetro empírico da equação de Kapoor e Yang (1989)
b	Parâmetro de afinidade (bar^{-1})
b_1	Parâmetro de afinidade para o sítio 1 do modelo de Langmuir triplo sítio (bar^{-1})
b_2	Parâmetro de afinidade para o sítio 2 do modelo de Langmuir triplo sítio (bar^{-1})
b_3	Parâmetro de afinidade para o sítio 3 do modelo de Langmuir triplo sítio (bar^{-1})
b_0	Fator pré-exponencial do parâmetro de afinidade (bar^{-1})
b_∞	Parâmetro de afinidade para a temperatura conhecida (bar^{-1})
β_1	Parâmetro empírico da equação de Kapoor e Yang (1989)
β_2	Parâmetro empírico da equação de Kapoor e Yang (1989)
C	Constante da equação de BET
C'	Parâmetro da equação de Kapoor e Yang (1989)
$\overline{C_p}$	Capacidade calorífica média do material sólido ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)
C_{ps}	Capacidade calorífica média do adsorvente ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)
C_{pw}	Capacidade calorífica média da água ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
c_μ	Concentração do adsorbato no interior dos microporos (mol m^{-3})
D	Parâmetro empírico da equação de DR
D_μ^0	Difusividade corrigida ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
$D_{\mu,b}^0$	Difusividade corrigida na temperatura de referência ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
d	Parâmetro de ajuste para a equação de Aranovich e Donohue
ΔG_{ads}	Varição da energia livre de Gibbs de adsorção (J mol^{-1})
ΔH_{ads}	Calor isotérico de adsorção (J mol^{-1})
Δm	Varição de massa obtida pela microbalança de suspensão magnética (g g^{-1})
E	Energia característica (J mol^{-1})
E_1	Energia de adsorção na monocamada ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
E_l	Energia de liquefação do adsorbato ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
E_μ	Energia de ativação da adsorção nos microporos ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
h_f	Coefficiente de troca térmica ($\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$)
J_μ	Fluxo de massa através dos microporos ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
K	Constante de Henry (bar g mmol^{-1})

k	Constante empírica de funcionamento da <i>admit valve</i>
k_f	Condutibilidade térmica da água ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)
L	Coefficiente de mobilidade ($\text{m}^2 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1} \text{J}^{-1}$)
L_a	Comprimento característico do aglomerado de partículas (m)
L_p	Comprimento característico das partículas (m)
M	Metal genérico
MM	Massa molar (g mol^{-1})
m_{exc}	Quantidade adsorvida em excesso (g g^{-1})
μ	Potencial químico da fase adsorvida (J mol^{-1})
μ^0	Potencial químico em condições padrão (J mol^{-1})
μ_f	Viscosidade da fase fluida (Pa s m^{-2})
μ_G	Potencial químico da fase gás hipotética no interior do microporo (J mol^{-1})
N_p	Número de parâmetros do modelo
N_{total}	Número total de dados analisados
n	Parâmetro de heterogeneidade
n_{ads}	Número de mols adsorvidos (mol g^{-1})
$n_{0, \mu}$	Número máximo de mols adsorvidos nos microporos (mol g^{-1})
P	Pressão (bar)
P_0	Pressão de saturação do gás (bar)
P_b	Pressão na fase gás (Bar)
q	Quantidade adsorvida (mmol g^{-1})
q_0	Quantidade máxima adsorvida (mmol g^{-1})
$q_{0, 1}$	Quantidade máxima adsorvida no sítio 1 do modelo de Langmuir triplo sítio (mmol g^{-1})
$q_{0, 2}$	Quantidade máxima adsorvida no sítio 2 do modelo de Langmuir triplo sítio (mmol g^{-1})
$q_{0, 3}$	Quantidade máxima adsorvida no sítio 3 do modelo de Langmuir triplo sítio (mmol g^{-1})
q_{cal}	Quantidade adsorvida calculada pelo ajuste de um modelo (mmol g^{-1})
q_{exp}	Quantidade adsorvida obtida experimentalmente (mmol g^{-1})
q_m	Quantidade adsorvida na monocamada (mmol g^{-1})
q_μ	Quantidade adsorvida nos microporos do adsorvente (mmol g^{-1})
\overline{q}_μ	Quantidade adsorvida média nos microporos do adsorvente (mmol g^{-1})

$q_{\mu b}$	Quantidade adsorvida na superfície da partícula de adsorvente (mmol g^{-1})
$q_{\mu i}$	Quantidade adsorvida no tempo igual a zero (mmol g^{-1})
R	Constante dos gases ideais ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
ρ	Densidade do adsorbato (kg m^{-3})
ρ_s	Densidade do adsorvente (kg m^{-3})
S_p	Soma dos picos do difratograma de uma amostra padrão
S_x	Soma dos picos do difratograma de uma amostra
s	Fator de forma das partículas
s_a	Fator de forma das do aglomerado de partículas
T	Temperatura (K)
T_b	Temperatura na fase gás (K)
t	Tempo (s)
u	Velocidade da fase fluida (m s^{-1})
V_b	Volume específico dos componentes suspensos na balança de suspensão magnética ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
V_s	Volume específico do adsorvente ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
v_{μ}	Volume de microporos ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
W	Volume adsorvido ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
W_0	Volume máximo adsorvido ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
w	Índice do número de H_2O na fórmula geral de uma zeólita genérica
x	Índice do número de AlO_2 na fórmula geral de uma zeólita genérica
y	Índice do número de SiO_2 na fórmula geral de uma zeólita genérica
z	Comprimento arbitrário (m)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 Objetivos.....	18
<i>1.1.1 Objetivo Geral.....</i>	<i>18</i>
<i>1.1.2 Objetivos Específicos.....</i>	<i>19</i>
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 Gás Natural	20
<i>2.1.1 Composição e classificação do gás natural</i>	<i>20</i>
<i>2.1.2 Tecnologia de Secagem de Gás Natural.....</i>	<i>21</i>
2.2 Fundamentos de Adsorção.....	22
<i>2.2.2 Equilíbrio de Adsorção</i>	<i>23</i>
<i>2.2.2.1 Isotermas lineares.....</i>	<i>25</i>
<i>2.2.2.2 Isoterma de Langmuir (adsorção em monocamada).....</i>	<i>25</i>
<i>2.2.2.3 Modelo de isoterma BET (adsorção em multicamada)</i>	<i>26</i>
<i>2.2.2.4 Modelos de Dubinin (Preenchimento de microporos).....</i>	<i>26</i>
<i>2.2.2.5 Modelos de Equilíbrio de adsorção de vapor de água.....</i>	<i>27</i>
<i>2.2.3 Cinética de Adsorção</i>	<i>29</i>
2.3 Tipos de Adsorventes.....	31
<i>2.3.1 Zeólita.....</i>	<i>34</i>
<i>2.3.1.1 Chabazita.....</i>	<i>37</i>
<i>2.3.1.2 Zeólita A</i>	<i>38</i>
<i>2.3.2 Processos de Peletização.....</i>	<i>39</i>
2.4 Processo de Secagem e Envelhecimento	40
<i>2.4.1 Temperature Swing Adsorption (TSA).....</i>	<i>40</i>
<i>2.4.2 Mecanismos de Envelhecimento</i>	<i>41</i>
3 MATERIAIS E MÉTODOS	44
3.1 Materiais.....	44

3.1.1 Adsorventes	44
3.1.2 Gases e Vapores	44
3.2 Métodos	45
3.2.1 Ensaio de Envelhecimento Acelerado	45
3.2.2 Ensaios de Caracterização	47
3.2.2.1 <i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	47
3.2.2.2 <i>Fluorescência de Raios-X (FRX)</i>	48
3.2.2.3 <i>Caracterização Textural</i>	48
3.2.2.4 <i>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	49
3.2.2.5 <i>Análise Elementar (CHN)</i>	49
3.2.2.6 <i>Análise Termogravimétrica (TG)</i>	49
3.2.2.7 <i>Isotermas de Adsorção de CO₂ a 25°C</i>	50
3.2.3 Isotermas de Adsorção de Vapor de Água	50
3.2.4 Estudo Cinético da Adsorção de Vapor de Água	52
3.2.4.1 <i>Modelos de Difusão</i>	52
3.2.4.2 <i>Método de Solução e Estimativa do Modelo</i>	55
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
4.1 Caracterização dos Adsorventes Virgens	57
4.1.1 <i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	57
4.1.2 <i>Fluorescência de Raios-X (FRX)</i>	58
4.1.3 <i>Caracterização Textural</i>	60
4.1.4 <i>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	63
4.1.5 <i>Análise Termogravimétrica (TG)</i>	65
4.2 Isotermas de Equilíbrio de Adsorção de Vapor de Água	66
4.3 Estudo Cinético da Adsorção de Vapor de Água	73
4.4 Estudo do Envelhecimento Acelerado	76
4.4.1 <i>Efeitos sobre a Estrutura Cristalina</i>	76

4.4.2 Estudo da Formação de Coque	79
4.4.2.1 <i>Análise FTIR aplicada na identificação de coque</i>	79
4.4.2.2 <i>Análise elementar (CHN)</i>	84
4.4.2.3 <i>Análise termogravimétrica após o envelhecimento acelerado</i>	85
4.5 Isotermas de Equilíbrio de Adsorção de CO₂	87
4.5.1 <i>Isotermas de Adsorção de CO₂ a 0°C</i>	87
4.5.2 <i>Isotermas de Adsorção de CO₂ a 25°C</i>	91
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	95
5.1 Conclusões	95
5.2 Sugestões de Trabalhos Futuros	96
REFERÊNCIAS	98

1 INTRODUÇÃO

Nos dias atuais, o acesso à energia elétrica de qualidade é uma necessidade básica das populações e requer dos governos a busca por diversificação da matriz energética para suprir todas as necessidades industriais, domésticas e de infraestrutura. Um dos aspectos importantes que deve ser levado em conta são os ambientais, pois as novas fontes de energia devem manter a eficiência com um menor grau poluidor (Campos *et al.*, 2017).

O Brasil conta com uma matriz energética bastante diversificada tendo sua demanda interna de energia sido composta por 53,9% de fontes não renováveis e por 46,1% de fontes renováveis no ano de 2019. O petróleo e derivados corresponde a maior parcela entre as fontes não renováveis, com 63,8% (101,0 Mtep), seguido pelo gás natural com 22,7% (35,9 Mtep), o que corresponde a uma produção total de 44,7 bilhões de m³ de gás natural neste ano (Ministério de Minas e Energias, 2020). Dentre os combustíveis fósseis, o gás natural possui o menor percentual de emissão de gases do efeito estufa quando queimado, liberando cerca de 53,1 kg de CO₂ por BTU de energia. Em contraste, para produzir o mesmo BTU de energia, o carvão mineral libera entre 103,7 e 93,3 kg; o diesel requer 73,2 kg BTU⁻¹; a gasolina em torno de 71,3 kg BTU⁻¹ e o propano 63,0 kg BTU⁻¹ (U.S. Energy Information Administration, 2019).

O gás natural é composto majoritariamente por metano, no entanto é comum a presença de outros hidrocarbonetos, tais como o etano, propano, butano e hidrocarbonetos de cadeia longa. Além disso, ele pode apresentar alguns contaminantes que inviabilizam sua utilização direta, como dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio, água, nitrogênio etc. Dentre estes a água pode causar uma série de problemas, como dificultar o transporte do gás e reduzir a capacidade calorífica. Em presença de gases ácidos, a água promove a corrosão de tubos e equipamentos e sob determinadas condições de pressão e temperatura pode favorecer a formação de hidratos que bloqueiam as tubulações (Santiago *et al.*, 2019). Dependendo da capacidade da planta e da extensão da desidratação demandada há vários métodos disponíveis como a absorção utilizando glicol, compressão, condensação e a adsorção utilizando peneiras moleculares. Este método, é um dos mais eficientes quando se requerem pontos de orvalho muito baixos, ou seja, concentrações bastante reduzidas de umidade (Mokhatab, Poe e Mak, 2015; Nastaj e Ambrozek, 2015).

As peneiras moleculares são materiais capazes de separar os componentes de uma mistura com base no tamanho e na forma das moléculas. Dentro desta classe de materiais estão as zeólitas, que são estruturas cristalinas compostas por tetraedros de silício e alumínio

formando uma rede tridimensional de poros e cavidades. Nessa estrutura se encontram cátions necessários para balanceamento de cargas, os quais podem ser substituídos promovendo mudanças nas propriedades do material e sendo capaz inclusive de conferir características catalíticas (Szostak, 1989). Estes materiais apresentam uma grande afinidade por água devido à combinação entre a polaridade desta molécula e a acidez da zeólita pela presença do alumínio e dos cátions de compensação. As zeólitas comerciais são comumente cristais conformados em péletes através do uso de um ligante, o que confere uma distribuição de poros bimodal: macroporos do processo de peletização e os microporos do cristal, o adsorbato passa por uma etapa de difusão através dos macroporos antes de se difundir no interior dos cristais da zeólita (Kidnay *et al.*, 2011). Dentre estes adsorventes, a LTA (conhecida como simplesmente zeólita tipo A) na forma sódica é um dos adsorventes mais amplamente empregados para a separação de água em gás natural devido à sua alta capacidade de adsorção mesmo em baixas umidades relativas no gás (Wang, 2020).

A água interage fortemente com os cátions presentes na estrutura cristalina da zeólita, o que faz com que seja necessário um amplo suprimento de energia para desfazer essas ligações, recuperar a água e regenerar o adsorvente (Berg *et al.*, 2019). Assim, o método de regeneração mais indicado faz uso da temperatura, num processo que alterna uma etapa fria (adsorção de água) e uma etapa quente (dessorção de água), conhecido como Thermal Swing Adsorption (TSA). Porém, a medida que os ciclos de aquecimento e resfriamento se repetem, costuma ocorrer a redução do desempenho de adsorção do material, o que pode ser reflexo tanto de uma diminuição da capacidade de adsorção em equilíbrio, quanto do aumento da resistência à transferência de massa (Santiago *et al.*, 2019). As causas disso podem ser a ruptura da estrutura cristalina promovida pela combinação do aumento de temperatura em presença de humidade, ou a formação de coque nos poros e superfície do adsorvente através de reações paralelas entre os hidrocarbonetos presentes na alimentação (Ruthven, 1984).

1.1 Objetivos

Diante do exposto, o presente trabalho tem os seguintes objetivos.

1.1.1 Objetivo Geral

Estudar o processo de desativação de peneiras moleculares do tipo LTA e CHA, indicadas para a secagem de gás natural através de ensaios experimentais semelhantes às

condições encontradas em processos TSA, caracterização e medição de capacidade de adsorção de água antes e após o envelhecimento.

1.1.2 Objetivos Específicos

Os seguintes objetivos específicos foram buscados:

- a) propor um método de envelhecimento que simule – de maneira acelerada – as condições encontradas em processos reais de desidratação de gás natural;
- b) estudar o efeito da temperatura e da presença de hidrocarbonetos de cadeia longa na desativação das peneiras moleculares de secagem;
- c) entender o papel do processo de peletização e da estrutura cristalina na capacidade de adsorção do material e na suscetibilidade ao envelhecimento do adsorvente;
- d) verificar se o envelhecimento se dá por deterioração da estrutura cristalina ou por deposição de coque com o processo de envelhecimento acelerado;
- e) identificar quais propriedades físicas, químicas e texturais dos materiais são mais afetadas pelo processo de envelhecimento. E como essas alterações impactam na capacidade de adsorção de água a 40°C, do ponto de vista de equilíbrio e de cinética.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Gás Natural

O gás natural é um combustível fóssil em estado gasoso rico em metano e hidrocarbonetos, que não apresenta odor nem coloração. Ele pode ser encontrado em campos de petróleo, carvão e de gás. Dentre os outros combustíveis fósseis ele é considerado o mais ambientalmente amigável, pois sua queima provoca a liberação de menos componentes particulados, além de uma menor emissão de dióxido de enxofre, óxidos nitrosos e dióxido de carbono (Faramawy, Zaki e Sakr, 2016).

Há várias teorias sobre a formação do gás natural, assim como dos outros combustíveis fósseis, a mais aceita é a da lenta deposição de materiais orgânicos proveniente, por exemplo, de plantas aquáticas, animais e microrganismos, que foi aprisionado e degradado em meio a rochas sedimentares com o aumento da profundidade. Há dois mecanismos de degradação o biogênico, que ocorre em baixas temperaturas e se dá pela ação de microrganismos, e a termogênica, em que a degradação ocorre devido à altas temperatura e pressão (Mokhatab, Poe e Mak, 2015).

O uso prático do gás natural mais antigo que se tem notícia foi a cerca de 2500 anos na China, quando o gás era transportado em canos feitos de bambus e queimado para evaporar a água do oceano e produzir sal. Na Inglaterra ele foi descoberto em 1659, mas não era comercialmente viável. Sendo utilizado na indústria apenas no século XIX quando Willian Aaron Hart perfurou o primeiro poço de gás dos Estados Unidos. Inicialmente, o gás era transportado em tubos de madeira e as primeiras tentativas de modernização resultaram na primeira companhia de gás natural a Fredonia Gas Light Company em 1858 na cidade de Fredonia, New York. Sua utilização continuou crescendo e nos dias atuais é uma importante fonte de energia para a indústria, para a produção de energia elétrica e para uso residencial, como aquecimento e no preparo de alimentos (Mokhatab, Poe e Mak, 2015).

2.1.1 Composição e classificação do gás natural

O principal componente do gás natural é o metano com composição que varia entre 75 e 90%, mas pode conter também etano, propano, butano e entre 1 e 3% de hidrocarbonetos de cadeia longa. Alguns componentes indesejados e impurezas também podem ser encontrados como água, dióxido de carbono, nitrogênio e sulfeto de hidrogênio. O

gás natural é classificado de acordo com a composição em seco, úmido e condensado. Para o gás ser considerado seco ele deve ser composto quase completamente por metano. O gás úmido ocorre quando outros hidrocarbonetos estão presentes e assim ele pode apresentar uma fase líquida nas condições superficiais. Já no último caso, há líquido condensado em todas as fases de produção. O gás natural também pode ser classificado em doce e azedo quanto à quantidade de gases ácidos, como o sulfeto de hidrogênio e dióxido de carbono, embora esta denominação esteja mais relacionada ao H₂S. Ele é doce quando tem quantidade menores que 4 ppmv de H₂S e 3-4% em mol de CO₂ (Mokhatab, Poe e Mak, 2015).

Portanto, assim que o gás natural sai do poço, apresenta uma série de contaminantes. Para suas diversas aplicações, incluindo o transporte, ele deve passar por um processo de purificação para a retirada dos gases ácidos, da água, dos hidrocarbonetos pesados, entre outras impurezas, obtendo uma corrente rica em metano (Mokhatab, Poe e Mak, 2015).

2.1.2 Tecnologia de Secagem de Gás Natural

A presença de água pode causar inúmeros problemas no processamento, transporte e estocagem do gás natural. Dentre estes problemas, podem-se citar a perda da capacidade calorífica do gás natural, a capacidade reduzida de transporte em gasodutos, corrosão das tubulações e equipamentos em presença de gases ácidos como CO₂ e o H₂S, e ainda, formação de hidratos, em determinadas condições de temperatura e pressão, que podem bloquear tubos e equipamentos (Santiago *et al.*, 2019).

As duas principais tecnologias de desidratação do gás natural são a absorção com glicóis e a adsorção com sólidos dessecantes. A primeira delas é a mais utilizada, sendo o gás alimentado contracorrente a um solvente, por exemplo o trietilenoglicol (TEG), no qual a água é absorvida. Em seguida, a corrente de TEG rica em água é regenerada. O TEG não absorve hidrocarbonetos pesados, mas pode arrastar grandes quantidades de BTEX (benzeno, tolueno, xilenos e etilbenzeno) que podem ser liberados para a atmosfera durante a regeneração gerando risco ambiental. O principal problema relacionado a essa técnica está na regeneração, feita por aquecimento, em que há perdas do solvente por evaporação e sua degradação parcial (Mokhatab, Poe e Mak, 2015).

A adsorção é um fenômeno físico-químico que envolve a passagem do gás por duas ou mais torres de adsorção que operam de maneira alternada entre carga e regeneração do sólido dessecante. Esse processo é, em geral, mais eficiente que a absorção com solvente,

embora as duas técnicas possam ser empregadas em paralelo para reduzir os custos do projeto. A adsorção pode ser utilizada em diversas etapas do processamento do gás natural, como a concentração de gás destinado à queima ou na remoção de odores, no entanto é fundamental para a vida útil dos equipamentos e sólido dessecantes o conhecimento sobre a composição do gás de alimentação e as especificações requeridas para o gás de saída (Speight, 2019).

2.2 Fundamentos de Adsorção

A adsorção pode ser definida como o enriquecimento de moléculas de um fluido na superfície de um sólido. Já o processo contrário, quando as moléculas são liberadas para a fase fluida, é chamado de dessorção. A adsorção é um fenômeno de superfície, ou seja, ocorre na interface fluido-sólido e por isso está diretamente relacionada à área superficial específica do material. Podem-se distinguir três fases: o fluido livre, a fase adsorvida e o sólido que são designadas, respectivamente, por adsortivo, adsorbato e adsorvente (Rouquerol *et al.*, 1999; Thomas e Crittenden, 1998). A adsorção pode ocorrer essencialmente por dois mecanismos: a fisissorção e a quimissorção. Na primeira delas, o fenômeno se dá devido a interações do tipo Van der Waals ou eletrostáticas entre a superfície do sólido e o fluido, mantendo a molécula adsorvida (adsorbato) a mesma identidade química que tinha no fluido livre (adsortivo). Já o segundo modo diz respeito à formação de ligações químicas entre o adsorbato e o adsorvente (Ruthven, 1984), dando lugar à formação de novas moléculas. A Tabela 1 apresenta as principais diferenças entre os dois modos de adsorção.

Tabela 1 – Principais diferenças entre a adsorção física e a química.

Fisissorção	Quimissorção
Baixo calor de adsorção, da ordem de grandeza de calores de vaporização.	Alto calor de adsorção, da ordem de grandeza de calores de reação.
Não específica	Específica
Formação de monocamada e multicamada	Apenas monocamada
Não há mudança da identidade química do adsorbato (dissociação)	Pode ocorrer dissociação
Significante apenas em relativamente baixas temperaturas	Pode ocorrer em uma ampla faixa de temperaturas

Continua.

Fisissorção	Quimissorção
Rápida, não ativada e reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível
Não há transferência de elétrons, mas pode ocorrer a polarização do adsorbato	Podem ocorrer ligações químicas entre o adsorbato e o adsovente

Fonte: Ruthven, 1984.

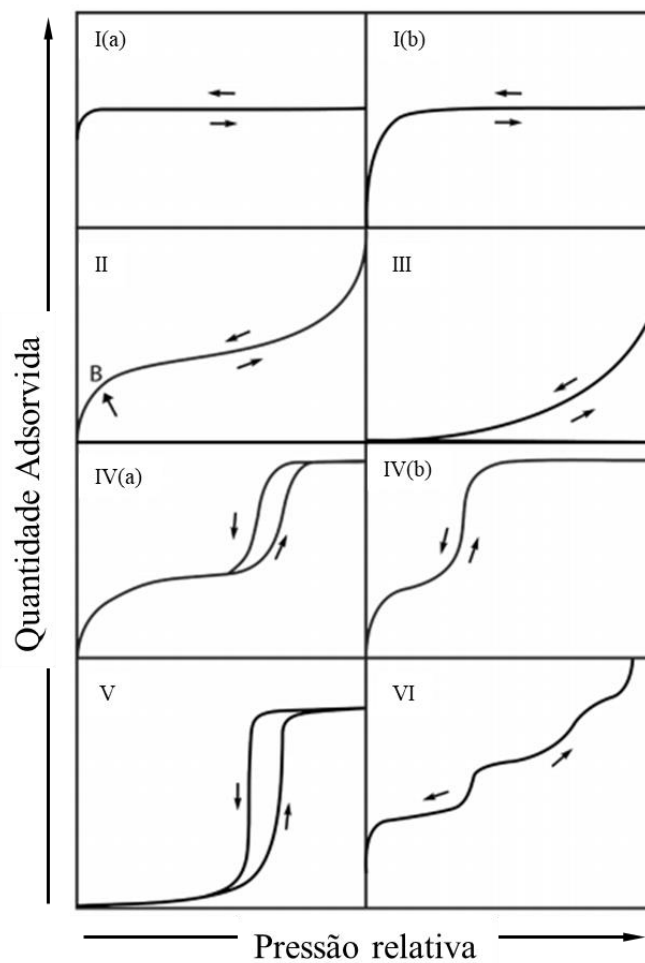
A adsorção física é amplamente utilizada em processos de separação industriais e é basicamente um processo exotérmico, ou seja, libera energia da ordem de magnitude de uma transição de fase (fusão, evaporação). Isso ocorre porque na fase adsorvida as moléculas têm apenas dois graus de liberdade de movimento de translação e apenas um grau de liberdade de rotação o que é bem menor que os encontrados na fase fluida. Dessa forma a equação, $\Delta S = S_{ads} - S_{gás}$, sempre resulta em valores negativos uma vez que a entropia do adsorvido é maior que a do adsorbato. É sabido que a energia livre, ΔG , deve ser negativa para processos espontâneos e, assim, resumindo tudo na expressão $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, temos que a entalpia de adsorção sempre é negativa, ou seja, é um fenômeno exotérmico (Ruthven, 1984).

2.2.2 Equilíbrio de Adsorção

O equilíbrio de adsorção é uma importante ferramenta para a compreensão do mecanismo de adsorção e a forma como as moléculas de adsorbato se arranjam na superfície do sólido (Do, 1998). Através das isotermas de adsorção são utilizadas para a caracterização de materiais poroso e para o projeto de equipamentos industriais (Keller e Staudt, 2005). O formato das isotermas de fisissorção de um vapor condensável (como o N_2 a 77 K); normalmente; traz informações sobre a estrutura porosa do adsorvente e o comportamento do adsorbato e são classificadas em pelo menos seis tipos de acordo com a IUPAC. As isotermas do Tipo I são características de materiais microporos e com alta área superficial específica, nelas o *uptake* de saturação é atingido em baixas pressões relativas e há formação de um platô. Ela pode ser dividida em (a), para materiais exclusivamente microporosos, e em (b) quando há a presença de poros maiores. As isotermas do Tipo II são típicas de materiais macroporosos ou não porosos. O formato dessa curva a baixas pressões relativas é côncavo, o que indica a formação de uma monocamada de adsorbato, seguida por uma região aproximadamente linear e convexa quando a pressão relativa se aproxima da unidade indicando a formação de multicamadas. As isotermas do Tipo III são desfavoráveis denotam fracas interações entre o adsorbato-adsorvente quando o sólido é macroporoso ou não poroso

e à medida que a pressão aumenta, ocorre a formação de clusters. As isotermas do Tipo IV são semelhantes as isotermas do Tipo II, no entanto é possível identificar a presença de dois platôs. Esse tipo de curva é característico de materiais mesoporosos e podem ou não vir associados a histereses. As isotermas do Tipo V, também indicam fracas interações entre o adsorbato e o sólido. E por fim, as isotermas Tipo IV apresenta um formato de escada e indica a adsorção em várias etapas, camada por camada (Rouquerol *et al.*, 1999; Thommes *et al.*, 2015). A Figura 1 apresenta a classificação das isotermas segundo a IUPAC.

Figura 1 – Classificação das isotermas de fisissorção segundo a IUPAC.



Fonte: Adaptado de Thommes *et al.* (2015).

Algumas equações e teorias podem ser utilizadas para descrever e prever o comportamento das isotermas de adsorção. Abaixo são descritos alguns modelos de adsorção mais difundidos na literatura.

2.2.2.1 Isotermas lineares

Para superfícies sólidas ideais e sob diluição infinita da fase fluida, ou seja, quando a pressão tende a zero, tem-se que a quantidade adsorvida é linearmente proporcional a pressão (Do, 1998). Este é o enunciado da Lei de Henry, dada pela expressão abaixo:

$$q = KP \quad (1)$$

onde K é a chamada constante de Henry que é dependente da temperatura. De uma maneira geral, os modelos de equilíbrio devem se reduzir à lei de Henry sob baixas concentrações de adsorbato, o que confere consistência termodinâmica ao modelo. Neste domínio, não há concorrência pelos sítios de adsorção e as interações entre as moléculas de adsorbato são desprezíveis (Bastos-Neto, Azevedo e Lucena, 2020).

2.2.2.2 Isoterma de Langmuir (adsorção em monocamada)

O modelo de Langmuir é o modelo de adsorção em monocamada mais simples. Nele são feitas algumas considerações, tais : as moléculas são adsorvidas em um número bem definido de sítios de adsorção; cada sítio só suporta uma molécula de adsorbato; todos os sítios são homogêneos energeticamente e as moléculas de adsorbato não interagem entre si (Rouquerol *et al.*, 1999; Ruthven, 1984). O modelo de Langmuir é um processo dinâmico e é dado pela equação abaixo.

$$q = q_0 \frac{bP}{1 + bP} \quad (2)$$

O parâmetro q_0 é a capacidade máxima de adsorção na monocamada, ou seja, a quantidade de sítios de adsorção na superfície e b é a chamada constante de equilíbrio de adsorção e é dependente da temperatura de acordo com a Equação 3. Também é possível inferir, pela Equação 2, que quando a pressão tende a zero, a equação pode ser reescrita na forma linear, em que a constante de Henry é igual ao produto de q_0 por b . Já em sistemas a altas pressões o termo, $(bP/1 + bP)$, se aproxima da unidade e a equação pode ser simplificada à $q = q_0$.

$$b = b_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_{ads}}{RT}\right) \quad (3)$$

onde $-\Delta H_o$ é igual ao calor isostérico de adsorção.

A equação de Langmuir pode levar a heterogeneidade do sólido em consideração através da expansão do modelo na modalidade multi-sítio, que traz melhores ajustes quando comparada a Equação 2, mais simples. Alguns trabalhos propuseram a aplicação destes modelos em sistemas de adsorção de água em zeólita tipo LTA, um vez que há uma

distribuição heterogênea de sítios com diferentes entalpias de adsorção (Gorbach, Stegmaier e Eigenberger, 2004; Wang, 2020).

2.2.2.3 Modelo de isoterma BET (adsorção em multicamada)

Na seção anterior vimos as equações utilizadas para a descrição de isotermas do Tipo I, onde há formação de monocamada em materiais microporosos. Em materiais que apresentam macroporos, como nas isotermas do Tipo II, a adsorção pode envolver formação de multicamadas e até condensação capilar.

Brunauer, Emmett e Teller foram os primeiros a desenvolver um teoria que se estendia a formação de mais de uma camada, em 1938, com validade para pressão relativa entre 0,05 e 0,35 (Do, 1998; Rouqueirol *et al.*, 1999). Para esse modelo foi feita uma extensão no modelo de Langmuir, em que cada camada de adsorbato constitui sítios de adsorção para uma camada de adsorbato subsequente dentro do limite da pressão de saturação. Com isso, tem-se que a espessura de adsorbato não vai ser uniforme visto que depende do número de camadas e da organização aleatória das moléculas. São feitas ainda algumas considerações como a energia de adsorção após a primeira camada é igual a energia de liquefação e a espessura da camada adsorvida é iguala ao infinito quando a pressão relativa é igual a um. Assim, a equação pode ser escrita como:

$$\frac{q}{q_m} = \frac{C(P/P_0)}{(1 - P/P_0)(1 - P/P_0 + C(P/P_0))} \quad (4)$$

em que q_m é a quantidade adsorvida na monocamada, C é uma constante que pode ser aproximada pela Equação 5 simplificada e P_0 é a pressão de saturação do adsorbato na temperatura do experimento (Rouqueirol *et al.*, 1999).

$$C \approx \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (5)$$

onde E_1 é a energia de adsorção e E_L é a energia de liquefação do adsorbato.

2.2.2.4 Modelos de Dubinin (Preenchimento de microporos)

O modelo proposto por Dubinin para o mecanismo de preenchimento de microporos baseia-se no potencial de Polanyi, em que as moléculas de adsorbato experimentam um campo potencial em diversas direções dentro do volume do poro devido à proximidade das paredes do poro. Diferentemente do que foi visto na seção anterior onde a interação entre adsorvente e o adsorbato se davam apenas na superfície do sólido. Esse

mecanismo de adsorção fornece calores de adsorção maiores que os de superfície para uma mesma quantidade adsorvida (Do, 1998).

Na Potencial de Polanyi as moléculas de adsorbato sofrem uma interação semelhante a um líquido, em diversas direções, no entanto as propriedades dessa “fase líquida” são diferentes das propriedades das moléculas livres no seio do fluido. Com isso o potencial de adsorção, A , será dado em termos da razão (ou diferença) entre os potenciais das fase adsorvida e o líquido saturado, ou seja, da pressão relativa (Ruthven, 1984).

$$A = RT \ln \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (6)$$

em que T é a temperatura no seio do fluido.

A Equação 6 mostra que o potencial de adsorção é invariante com a temperatura quando o volume adsorvido é constante. Assim, o grau de preenchimento dos microporos, volume adsorvido, é função do potencial de adsorção. Este, por sua vez, apresenta unidades de energia molar e pode ser relacionado a uma energia característica, E , que mede a força das interações entre o adsorbato e o volume do adsorvente, o que difere do mecanismo de monocamada quando a energia medida é a interação entre a molécula de adsorbato e a superfície do adsorvente (Do, 1998).

A equação de Dubinin-Astakhov descreve bem o comportamento de diversos vapores e gases em carbonos e peneiras moleculares, apesar de não se reduzir a Lei de Henry quando a pressão tende a zero. Este modelo de equação tem sido utilizado por vários autores para descrever o comportamento de isothermas de água em zeólitas (Mette *et al.*, 2014; Jänchen *et al.*, 2006; Stach *et al.*, 2005). E é dado pela equação abaixo:

$$W = W_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{E} \right)^n \right] \quad (7)$$

onde W é o volume adsorvido e W_0 é o volume máximo que pode ser ocupado. O potencial de adsorção, como ele foi definido na Equação 6, nos dá a diferença entre o potencial químico da fase fluida e da fase adsorvida, portanto também é igual a variação da energia livre de Gibbs, $- \Delta G_{ADS}$. O parâmetro empírico n traz informações sobre a heterogeneidade da amostra (Do, 1998).

2.2.2.5 Modelos de Equilíbrio de adsorção de vapor de água

Alguns modelos foram desenvolvidos para sistemas em que o adsorbato é um vapor condensável. Como o modelo proposto Kapoor e Yang (1989) a partir da equação de

Dubinin-Astakhov, Equação 7, de forma que obedeça ao critério de comportamento linear quando a pressão tende a zero de acordo com Lei de Henry.

$$q = K \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (8)$$

em que K/P_0 é igual a constante de Henry.

Assim, o modelo é dado por uma ponderação entre as Equações 7 e 8 resultando na expressão abaixo:

$$q = \beta_1 q_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{E} \right)^n \right] + \beta_2 K \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (9)$$

em que β_1 e β_2 são os pesos atribuídos a cada termo ($\beta_1 + \beta_2 = 1$), dependendo da pressão relativa. Portanto, quando a pressão relativa tende a zero, no domínio da Lei de Henry, β_2 deve tender a 1; já quando a pressão relativa tender a unidade, o primeiro termo da equação deve ser predominante, ou seja, β_1 tende a 1. Os parâmetros empíricos são dados pelas Equações 10 e 11.

$$\beta_1 = 1 - \exp \left(-\alpha P/P_0 \right) \quad (10)$$

$$\beta_2 = \exp \left(-\alpha P/P_0 \right) \quad (11)$$

Da combinação das Equações 6, 9, 10 e 11 resulta que:

$$q = q_0 \left[1 - \exp \left(-\alpha \frac{P}{P_0} \right) \right] \exp \left[- \left(C' \ln \frac{P_0}{P} \right)^n \right] + \left[\exp \left(-\alpha \frac{P}{P_0} \right) \right] K \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (12)$$

onde α é um parâmetro relacionado a distribuição de poros e C' é igual a RT/E . A Equação 12 apresenta 5 parâmetros para ajuste (q_0 , α , C' , n e K).

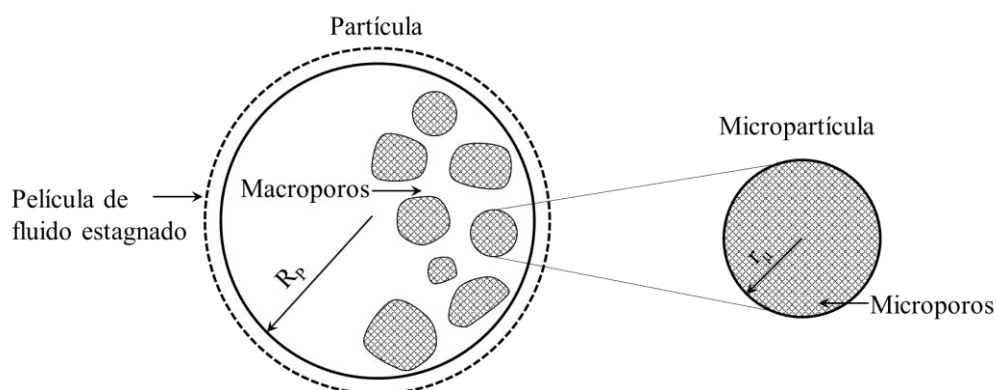
O modelo proposto por Aranovich e Donohue (1995) utiliza a aproximação de adsorção em multicamada, em que a adsorção se daria pelo produto entre duas funções: uma para descrever a adsorção em monocamada, que neste caso foi utilizada a equação de Langmuir, e outra que descreveria a formação de multicamadas e seria função da pressão relativa. Esta última função deve descrever o formato sigmoide das isotermas do tipo II, a qual apresenta uma divergência quando a curva se aproxima da saturação. A Equação abaixo apresenta o modelo empregado para o ajuste das isotermas.

$$q = \left[q_0 \frac{bP}{1 + bP} \right] \frac{1}{(1 - P/P_0)^d} \quad (13)$$

2.2.3 Cinética de Adsorção

A maioria dos materiais utilizados industrialmente podem ter a taxa de adsorção limitada pela velocidade com que as moléculas se difundem através das partículas de adsorvente, daí a importância de estudar a cinética de adsorção (Do, 1998). A transferência de massa das moléculas de adsorbato do fluido livre até o sítio de adsorção depende de vários fatores, desde a existência de camada-limite mássica exterior às partículas de adsorvente até a estrutura porosa interna do material. Há pelo menos três resistências a transferência de massa que devem ser consideradas a primeira é a resistência de filme (camada-limite) externo. Essa resistência é causada pela diferença de concentração na camada limite em torno da partícula de sólido. Normalmente, e em fase gás, essa resistência é negligenciável em condições de fluxo (leitos fixos e tanques agitados) quando comparada com a dificuldade a difundir no interior da partícula. As duas outras resistências em adsorventes tipo peneiras moleculares conformadas em péletes são: são a difusão nos macroporos e a difusão nos microporos (Shafeeyan, Wan Daud e Shamiri, 2014). A Figura 2 apresenta os principais tipos de resistência a difusão.

Figura 2 – Tipos de difusão em uma partícula esférica de adsorvente.



Fonte: Adaptado de Do (1998) e Ruthven (1984).

Com base nisso, a caracterização textural do material pode ser interessante para auxiliar a modelagem da difusão interna. A IUPAC classifica os adsorventes em três grupos com base no tamanho de poros: os materiais microporos apresentam poros com tamanho menor que 2 nm; os mesoporos são aqueles que possuem poros com tamanho entre 2 e 50 nm; e por fim os macroporos exibem tamanho de poros maior que 50 nm (Thommes *et al.*, 2015). A difusão pode ocorrer nos macroporos através de quatro mecanismos: difusão molecular, de Knudsey, de superfície e fluxo “Poiseuille”. Já nos microporos, normalmente, não há espaço para a movimentação de moléculas livres devido às dimensões moleculares dos poros. Assim,

a transferência de massa de dá por saltos energéticos uma vez que as moléculas sempre estão sob a influência do campo potencial das paredes dos poros. (Do, 1998).

Existem diversas técnicas para a determinação dos parâmetros cinéticos. Estas técnicas podem ser divididas de acordo com o tipo e a complexidade do mecanismo, a estrutura do poro, o tempo de análise, entre outros (Bastos-Neto, Azevedo e Lucena, 2020). Algumas delas são apresentadas na Tabela 2, onde também são reportadas as vantagens e desvantagens de sua aplicação.

Tabela 2 – Resumo das técnicas experimentais para a obtenção de parâmetros difusivos.

Transporte difusivo		
Técnica	Modo de operação	Vantagem (V) vs. Desvantagem (D)
<i>Time lag</i>	Adsorvente	V: facilidade de obtenção e análise dos dados.
	Não adsorvente (Análise de Frisch)	D: Apenas para monocomponentes; não isotérmico a alta pressões e montagem complexa.
<i>Diffusion cells</i>	Em estado estacionário (método de Wicke-Kallanbach)	V: isotérmico em estado estacionário. D: Podem ser necessárias mais análises; não isotérmica quando opera em regime transiente.
	Transiente	
Taxa de <i>uptake</i>		V: Podem ser feitas medidas em várias condições. D: Pode ser necessário a resolução de um sistema de equações de balanço.
Cromatográfico	Leito fixo	V: Fácil implementação; semelhança com sistemas reais. D: Não isotérmico.
	ZLC	V: redução dos efeitos de leito. D: Montagem delicada; Condições isotérmicas.
Sistemas de banho infinito		V: Fácil operação. D: Não isotérmico.

Continuação.

Autodifusão		
Técnica	Modo de operação	Vantagem (V) vs. Desvantagem (D)
Métodos de traçador	<i>Tracer exchange</i>	V: Comumente utilizado para avaliar a autodifusão.
	<i>Tracer ZLC</i>	D: É necessário marcar um componente; análises limitadas.
Métodos com RMN	<i>Relaxation</i>	V: Conveniente e amplamente utilizado.
	<i>Pulsed Field Gradient</i>	D: são necessárias concentrações suficientemente altas e substâncias com spins desemparelhados; alto custo.
	<i>Echange NMR</i>	

Fonte: adaptado de Bastos-Neto, Azevedo e Lucena (2020).

2.3 Tipos de Adsorventes

A chave para o desempenho de um processo de separação por adsorção é o adsorvente, que deve dispor dos atributos específicos para a aplicação desejada. A separação por adsorção pode ocorrer de acordo com três mecanismos: o estérico (ou peneiramento molecular), o cinético ou o de equilíbrio. Os efeitos estéricos partem do princípio que moléculas com determinado tamanho e/ou forma tem acesso aos poros do adsorvente enquanto outras são excluídas. Este mecanismo de separação é característico de zeólitas e peneiras moleculares devido à sua distribuição uniforme de tamanho de poros, com dimensões moleculares. A separação por cinética se baseia em diferentes velocidades de adsorção das diferentes espécies químicas envolvidas. Já a separação por equilíbrio leva em conta propriedades do adsorbato que possam melhorar sua interação com o adsorvente em relação aos outros componentes da mistura, essas propriedades são polarizabilidade, susceptibilidade magnética, dipolo permanente e momento de quadrupolar. Assim, moléculas que apresentam momento dipolar terão grande afinidade com sólidos que apresentem uma superfície polar, como alumina ativada, sílica gel e zeólitas. Estas últimas apresentam cátions dispersos em sua superfície o que lhes confere uma alta carga eletromagnética concentrada em uma pequena área (Yang, 2003).

A Tabela 3 apresenta algumas aplicações para a separação e purificação de gases e os tipos de adsorventes comumente utilizados em cada caso.

Tabela 3 – Adsorventes comerciais comumente aplicados e processos de adsorção.

Processo de separação	Adsorvente
Parafinas/isoparafinas e aromáticos	Zeólitas
CO, CH ₄ , CO ₂ , N ₂ , Ar, NH ₃ /H ₂	Carbonos Ativados
Hidrocarbonetos/ventilação	Carbonos Ativados
H ₂ O/Etanol	Zeólitas
H ₂ O/Oleofinas, gás natural, ar, gás de síntese, entre outros.	Sílica, alumina e zeólitas
CO ₂ /C ₂ H ₄ , gás natural, entre outros.	Zeólitas e peneiras moleculares de carbono
Hidrocarbonetos, orgânicos halogenados, solventes/Ventilação	Carbono ativado, silicalita, entre outros.
Componentes sulfurados/Gás natural, hidrogênio, gás de petróleo liquefeito, etc.	Zeólita e alumina ativada
SO ₂ /Ventilação	Zeólita e carbono ativado
Odores/Ar	Silicalita
Compostos orgânicos voláteis – VOCs	Carbono ativado, silicalita e resinas poliméricas

Fonte: Yang, 2003.

A escolha do adsorvente depende de sua aplicação. Especificamente, para a secagem de gás natural há uma série de opções que podem ser utilizadas, de acordo o objetivo do processamento que pode ser apenas a desidratação ou para desidratação em conjunto com dessulfurização. Há uma série de propriedades desejáveis, o que faz da escolha do adsorvente um processo complexo (Mokhatab, Poe e Mak, 2015). Abaixo estão listadas algumas dessas propriedades para adsorventes em processos TSA:

- a) alta capacidade de adsorção da molécula-alvo, para que seja necessária uma menor quantidade de adsorvente e com isso reduzir o tamanho das unidades de separação;
- b) alta seletividade, em relação às demais moléculas presentes junto com a molécula-alvo;
- c) facilidade de regeneração, pois quanto menor for a temperatura requerida, menor o custo energético do processo;
- d) conformação que promova uma baixa perda de carga reduzindo, assim, os custos com máquinas de fluxo;
- e) boa resistência mecânica e ao envelhecimento térmico, diminuindo a necessidade de troca do adsorvente;
- f) os adsorventes devem ser não-corrosivos, atóxicos e quimicamente inertes;
- g) baixo custo.

Alguns dos materiais mais utilizados para a secagem de gás natural são a sílica gel, a alumina ativada e as zeólitas (Mokhatab, Poe e Mak, 2015).

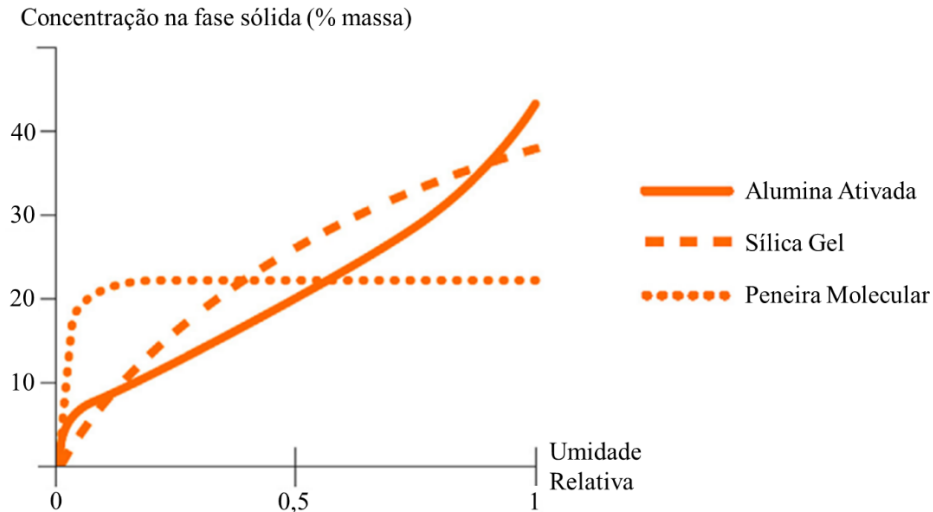
A sílica gel pode ser expressa como $SiO_2 \cdot nH_2O$ e é formada por agregados de tetraedros com cerca de 20 a 200 Å, que por sua vez formam cadeias ligadas por tetraedros de SiO_4 . Esse material apresenta grupos hidroxila, que conferem polaridade a superfície e fazem dele um bom adsorvente para água, álcoois e fenóis (Ruthven, 1984). Há duas rotas para a síntese da sílica gel sendo a primeira através da polimerização do ácido silícico ($Si(OH)_4$), neste processo alguns grupos silanóis ($SiOH$) não reagem e assim ficam livres para interagir com a água, o que contribui para a hidrofiliabilidade da superfície do material. A segunda rota é a associação de partículas coloidais de sílica que, comercialmente, funcionam a partir de uma reação entre uma fonte de silício, com o silicato de sódio, e um ácido inorgânico. Nesse caso, dependendo das condições de síntese são obtidas diferentes propriedades como área superficial, pH, concentração de Sílica, entre outras. Algumas técnicas podem ser empregadas para a produção de sílicas microporosas, como a inserção de íons de alumínio durante a síntese. Ele vai agir dificultando o crescimento das partículas coloidais primárias. Os materiais microporosos hidrofílicos, em comparação aos mesoporosos de mesma natureza, geralmente apresentam maior capacidade de adsorção de água, especialmente a baixas umidades relativas, devido a sua maior área superficial em consequência do maior volume específico de poros (Ng e Mintova, 2008).

A alumina ativada, cuja fórmula química é expressa por $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, são sólidos porosos processados a partir da bauxita. Esse material apresenta uma superfície altamente polar e com propriedades ácidas e básicas, sua afinidade por água e semelhante à da sílica gel, no entanto apresenta uma menor capacidade (Ruthven, 1984). Para a síntese desses materiais a fonte de óxido de alumínio é ativada através de aquecimento o que gera um material com uma faixa de distribuição de tamanho de poros e uma estrutura predominantemente amorfa (Mokhatab, Poe e Mak, 2015).

As zeólitas, também chamadas peneiras moleculares, são materiais cristalinos cuja tamanho de poros é definido pela estrutura cristalina. A Figura 3 mostra como é a adsorção de água nesses três materiais. O perfil de adsorção para as peneiras moleculares é, em geral, do tipo I indicando o preenchimento completo dos microporos. Já na sílica gel e na alumina ativada é possível observar a adsorção em multicamadas com condensação capilar. Isso faz com que a quantidade adsorvida em pressões próximas a saturação seja mais alta para esses materiais do que para as peneiras moleculares. Apesar disso, as zeólitas são amplamente

empregadas quando são necessárias alta capacidade de adsorção á baixas pressões relativas (Ruthven, 1984).

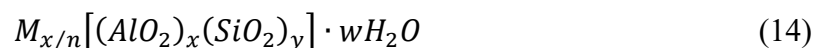
Figura 3 – Isotermas típicas de adsorção de água para alumina ativada, sílica gel e peneiras moleculares.



Fonte: Adaptado de Mokhatab, Poe e Mak (2015).

2.3.1 Zeólita

Zeólitas são alumino silicatos formados por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 . A presença de alumínio requer cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos como sódio, potássio e cálcio para estabilizar a carga negativa dos tetraedros AlO_4 (Ruthven, 1984; Yang, 1987, 2003). A fórmula geral para representar a estrutura cristalina dos materiais zeolíticos é apresentada abaixo.



Onde x e y são números inteiros e a razão y/x deve ser igual ou maior que 1. O subscrito n se refere a valência do metal M e o número de moléculas de água na célula unitária é dado pelo índice w .

As zeólitas apresentam uma rede cristalina em que os tetraedros de silício e alumínio formam as unidades estruturais primárias. Essas unidades se agrupam para formar a unidades secundárias, das quais são compostos os poliedros em que os átomos de silício e

alumínio se localizam nos vértices das construções as mais comuns são cubos, prismas hexagonais, octaedros e octaedros truncados (Yang, 2003). Por fim, a junção dessas unidades forma as estruturas bi ou tridimensionais do retículo cristalino característico de cada material, são mais de 800 os arranjos possíveis e cerca de 200 tipos de zeólitas naturais e sintéticas já conhecidas.

A rede cristalina da zeólita é composta por cavidades formadas pelos poliedros, que são conectadas entre si por janelas. O tamanho dessas janelas é determinado pela quantidade de átomos de oxigênio, então tem-se anéis de quatro, cinco, seis, oito, dez e doze átomos. Dependendo da quantidade e do tipo de cátion utilizado, pode haver uma variação de 3 a 10 Å no diâmetro da janela. Quando a seletividade da zeólita está relacionada a esse parâmetro ela recebe o nome de peneira molecular (Yang, 1987). Na Tabela 4 estão resumidas algumas características das principais zeólitas comerciais.

Tabela 4 – Relação entre a espécie do cátion o tamanho de poros e aplicações de algumas zeólitas comerciais.

Zeólita	Cátion	Fórmula	Janela	Diâmetro efetivo (Å)	Aplicação
A (LTA)	Na	$Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}]$	C8	3,8	Secagem e remoção de CO ₂
	Ca	$Ca_5Na_2[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}]$	C8	4,4	Separação de parafinas lineares
	K	$K_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}]$	C8	2,9	Secagem de cracked gas
X (FAU)	Na	$Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}]$	C12	8,4	PSA H ₂
	Ca	$Ca_{40}Na_6[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}]$	C12	8,0	Remoção de metacaptano do gás natural
	Sr,Ba	$Sr_{21}Ba_{22}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}]$	C12	8,0	Separação de xileno

Continua.

Zeólita	Cátion	Fórmula	Janela	Diâmetro efetivo (Å)	Aplicação
Y (FAU)	Na	$Na_{56}[(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}]$	C12	8,0	Separação de xileno
	K	$K_{56}[(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}]$	C12	8,0	Separação de xileno
Chabazita (CHA)	Ca, Na	$Ca_{0,9}Na_{0,15}[(AlO_2)_{11,7}(SiO_2)_{24,3}]$	C8	3,8	Secagem e remoção de gases ácidos
Mordenita (MOR)	Ag	$Ag_8[(AlO_2)_8(SiO_2)_{40}]$	C12	8,0	Remoção de I e Kr
Silicalita (MFI)	–	$(SiO_2)_{96}$	C10	6,0	Remover orgânicos da água
ZMS-5 (MFI)	Na	$Na_3[(AlO_2)_3(SiO_2)_{93}]$	C10	6,0	Separação de xileno

Fonte: adaptado de Ruthven, 1984; Dent e Smith, 1958 e Ackley, Rege e Saxena, 2003.

A presença dos cátions contribui com o momento dipolar e quadrupolar, o que favorece as interações responsáveis pela adsorção de moléculas polares. A influência do tamanho e da identidade do cátions são bem conhecidas, mas a atuação de parâmetros como a carga e o sítio em que o íon está localizado ainda não estão bem estabelecidas (Yang, 2003). A presença dos cátions está associada à quantidade de átomos de alumínio, que introduz cargas negativas, as quais devem ser neutralizadas. Essa quantidade relativa aos átomos de silício é expressa pela razão Si/Al . Dessa forma o material é caracterizado por sua afinidade por água e substâncias polares e fica entre as peneiras ricas em alumínio e as sílicas microporosas, como a silicalita. Por não possuir átomos de alumínio, a silicalita é apolar e adsorve preferencialmente n-parafinas em relação a água. As zeólitas são uma classe de materiais bastante versátil, ou seja, com a escolha de parâmetros adequados, como a estrutura cristalina, a razão Si/Al e o tipo de cátion é possível obter materiais com propriedades diversas (Ruthven, 1984).

Algumas das principais zeólitas naturais são a chabazita, gmelinita, mordenita, levinita e faujasita. As zeólitas sintetizadas são normalmente designadas por uma ou mais

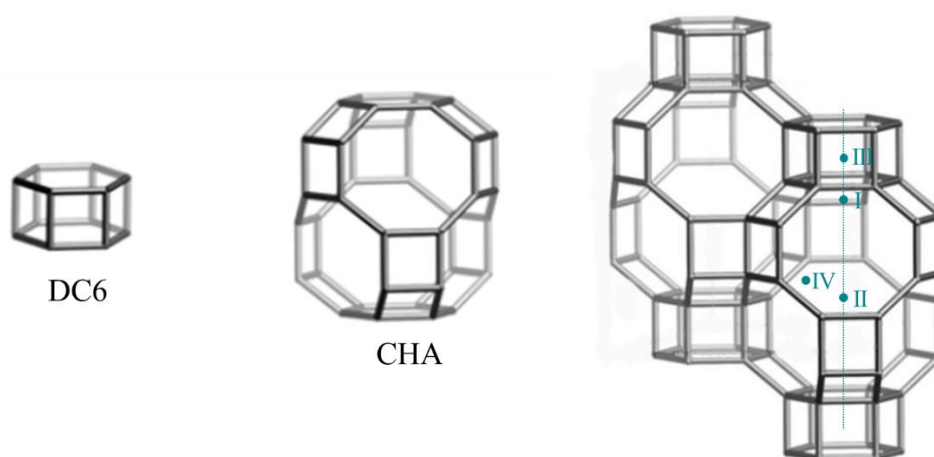
letras como a Zeólita A (LTA), Zeólita X (FAU), Zeólita Y (FAU), Zeólita ZSM (MFI), entre outras (Yang, 1987).

2.3.1.1 Chabazita

Dentre as zeólitas naturais, a chabazita (CHA) é uma das que apresenta o maior potencial de utilização para a separação de gases por adsorção, devido ao seu pequeno tamanho de poro e alto volume microporoso específico, o que faz com que apresente uma grande capacidade de adsorção em baixas concentrações de adsorbato. As zeólitas naturais, em geral, são historicamente utilizadas em uma série de processos industriais como a secagem de gases, remoção de gases ácidos, purificação e separação de ar e purificação de gás natural (Ackley, Rege e Saxena, 2003). As zeólitas naturais, também, apresentam como vantagens o baixo custo, a facilidade de obtenção e altas capacidades de adsorção se devidamente purificadas (Aysan *et al.*, 2016).

A chabazita, também chamada pelo código CHA, é uma zeólita natural que foi descrita pela primeira vez na década de 60 por Smith e colaboradores (Saxton *et al.*, 2010). A estrutura cristalina tridimensional que é composta por unidades duplo ciclo de seis membros (também chamado pela sigla DC6) empilhadas e que são interconectadas por anéis de 4 membros. Dessa forma é criada uma cavidade elipsoidal com diâmetro interno aproximado entre 0,67 e 1,0 nm e uma janela de entrada formada por um anel de 8 membros com aproximadamente 0,38 nm de diâmetro (Aysan *et al.*, 2016; D. L. Bish, 1955; Saxton *et al.*, 2010). A Figura 4 apresenta as principais características da estrutura da chabazita.

Figura 4 – Unidades que compõem a estrutura cristalina da Chabazita.



Fonte: Adaptado de Baerlocher, McCusker e Olson (2007) e Yang (2003).

A chabazita pode ser encontrada associada a diversos tipos de cátions como cálcio, sódio e potássio. Posteriormente, novas formas de CHA de ocorrência natural foram encontradas associadas a estrôncio, ferro e magnésio (Montagna *et al.*, 2010). Os cátions podem ser alocados em quatro sítios, que são indicados na Figura 4. O primeiro deles é associado a unidade com duplo anel de seis membros, no entanto é deslocada para o interior da cavidade elipsoidal. O sítio II e III estão localizados no centro das cavidades elipsoidal e DC6, respectivamente. E, por fim, o quarto sítio está localizado nas proximidades da janela de 8 membros (Yang, 2003). Outra característica estrutural importante é a razão entre a quantidade de átomos de silício e alumínio, que para a CHA se situa entre 2 e 5, o que pode contribuir em uma maior estabilidade hidrotérmica nesses materiais (Wu *et al.*, 2020).

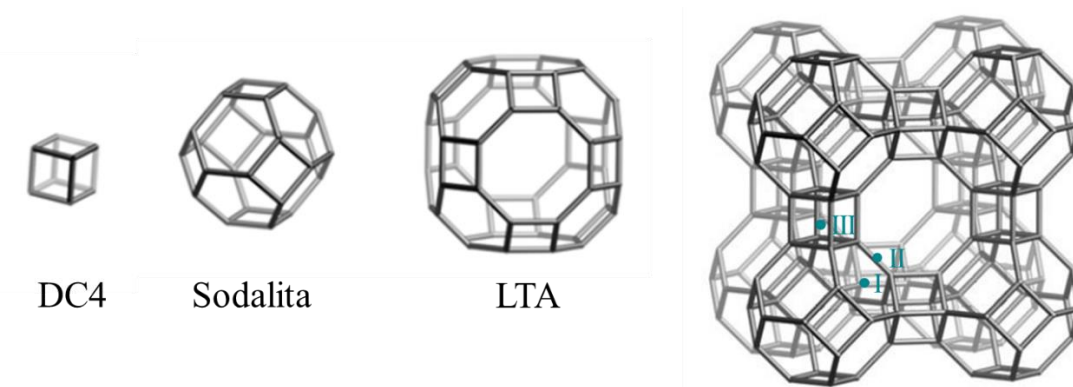
2.3.1.2 Zeólita A

A zeólita A (ou tipo Linde Type A – LTA) foi descrita em 1956 por Milton e colaboradores (Breck, Eversole e Milton, 1956). E foi a primeira zeólita sintética a ser comercializada, destacando-se dentre as outras pelo volume de produção e custo. Esse material pode ser produzido, classicamente, a partir de soluções alcalinas de silicatos de sódio e aluminatos de sódio. No entanto, diversas metodologias vêm sendo desenvolvidas para a sua produção a partir de resíduos ricos em silicatos como cinzas volantes resultantes da queima de carvão, lodos de alumínio residuais do processo de floculação de estações de tratamento de água, reciclagem de vidro, entre outros. A LTA apresenta como principais vantagens sua alta estabilidade térmica, seletividade, atoxicidade e boas propriedades mecânicas. Isso faz com que ela possa ser empregada como catalisador, na remoção de íons cálcio e magnésio; na fabricação de membranas para separação; desidratação; adsorção de poluentes, além de aplicações na área médica (Collins *et al.*, 2019).

A Figura 5 apresenta as unidades estruturais que compõem a zeólita A e a célula unitária de sua estrutura cristalina. Ela é tipicamente formada por 24 tetraedros, sendo 12 de AlO_4 e 12 de SiO_4 , ou seja, razão a Si/Al é igual a 1. Esses tetraedros formam estruturas do tipo sodalita (ou cavidades tipo beta) que se localizam nos vértices da célula unitária e são interligadas por unidades de 4 membros resultando em uma cavidade central com diâmetro interno de 1,14 nm. Esta cavidade comporta até 24 moléculas de água quando completamente hidratada. No entanto, a janela de entrada da cavidade central é composta por um anel com oito átomos de oxigênio, com diâmetro de 0,44 nm quando totalmente desobstruída. A carga negativa inserida pela presença do alumínio deve ser estabilizada por cátions, que se

localizam conforme apresentado na Figura 5. No centro dos anéis de seis membros ou nos cantos da cavidade, estão os sítios tipo I; essa janela apresenta diâmetro livre de 0,28 nm que corresponde ao diâmetro cinético das moléculas de água. O sítio tipo II localiza-se logo na entrada do anel de oito membros e obstrui parcialmente o acesso à grande cavidade da célula unitária. Por fim, o sítio tipo III está localizado dentro da cavidade DC4 (Yang, 2003).

Figura 5 – Unidades que compõem a estrutura cristalina da Zeólita A.



Fonte: adaptado de Baerlocher, McCusker e Olson (2007) e Yang (2003).

Nas zeólitas A comerciais, são utilizados três tipos de cátions: o sódio, o potássio e o cálcio. São necessários 12 átomos de sódio por célula unitária para a estabilização da LTA com Si/Al = 1, dos quais oito ficam localizados nos sítios tipo I, três no tipo II e apenas um no sítio III. Esse arranjo resulta na zeólita comercial conhecida com 4A, com diâmetro de poro de 0,38 nm. Quando o cátion majoritariamente é potássio (normalmente obtido por troca iônica da zeólita 4A) temos a zeólita 3A, que apresenta diâmetro de 0,3 nm devido ao maior volume ocupado pelos cátions K^+ . As zeólitas comerciais do tipo 5A são formadas pela troca do sódio por cálcio. Apesar deste cátion ser maior que os outros (Na^+ e K^+), são necessários apenas 6 cátions Ca^{2+} , a cavidade apresenta diâmetro livre de poro de 0,43 nm.

2.3.2 Processos de Peletização

As zeólitas sintetizadas são agregados de cristais que apresentam tamanho de partícula na ordem micrometros, o que torna inviável sua utilização como recheio em leitos de adsorção. Com isso, é necessário conformar o adsorvente em péletes macroporosos, cilíndricos ou esféricos, através da utilização de ligantes como a sepiolita, a caulinita, atapulgita, entre outros. Normalmente, a composição dos elementos aglomerantes varia em torno de 10 e 20% de modo a conferir certa resistência mecânica e porosidade ao sólido e, dessa forma, reduzir problemas como a perda de carga nos leitos. Assim, o material final deve

apresentar duas resistências a transferência de massa a difusão nos macroporos do ligante e a difusão intracristalina (Ruthven, 1984).

A escolha do ligante deve ser feita com atenção, pois ele pode apresentar características próprias e impurezas que podem não ser inertes durante o processamento. Unidades TSA para secagem de gás que não possuem rampas de aquecimento pode apresentar recondensação durante a regeneração. A água dessorvida condensa nos macroporos do adsorvente ou no leito, o que pode provocar degradação do material e incrustação nas paredes do leito, levando a redução do diâmetro do vaso e/ou menor vida útil do adsorvente. Com isso, para a preparação do pélete deve-se utilizar a menor quantidade de ligante e este deve ser estável (Berg *et al.*, 2019). Além, disso o ligante pode impactar na difusividade do adsorbato e reduzir a capacidade de adsorção, uma vez que há uma menor quantidade de zeólita por grama de adsorvente. Assim, visando a superação dessas desvantagens, tem sido desenvolvidas técnicas de síntese em que o ligante, após modelar o adsorvente, também é convertido em material de ativo, conceito conhecido como zeólita *binderless* (Seabra *et al.*, 2019).

2.4 Processo de Secagem e Envelhecimento

O processo de secagem por adsorção pode ocorrer de duas formas: em sistemas batelada, no qual há a alternância entre a produção e a regeneração do leito, e nos sistemas contínuos, em que mais de um leito é operado em etapas desemparelhadas do ciclo resultando em produção contínua. O método de regeneração depende das características do sistema (adsorbato-adsorvente) e de questões econômicas (Ruthven, 1984).

2.4.1 Temperature Swing Adsorption (TSA)

No processamento de gás natural, a adsorção pode ser empregada em três diferentes etapas de beneficiamento: na quimissorção de contaminantes como o mercúrio e o H₂S; na separação de CO₂ por processos cíclicos de mudança de pressão, *Pressure Swing Adsorption* (PSA); e na desidratação e remoção de hidrocarbonetos por processos cíclicos de mudança de temperatura, *Thermal Swing Adsorption* (TSA) (Berg *et al.*, 2019). Dentre as técnicas existentes para regeneração do adsorvente utilizado em processo de fisissorção a escolha do melhor método ou da combinação de métodos depende de fatores econômicos e considerações técnicas. Os processos TSA são amplamente utilizados, principalmente para

espécies fortemente adsorvidas e com altos calores de adsorção. Neste caso, a adsorção é um fenômeno altamente exotérmico e, com isso, é desfavorecida pelo aumento da temperatura (Ruthven, 1984).

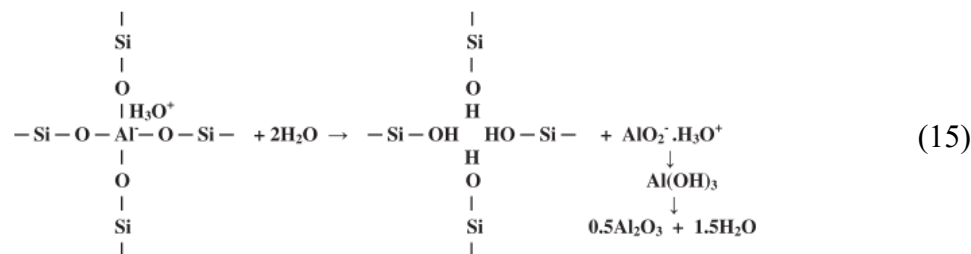
Os processos TSA alternam etapas de adsorção a baixa temperatura, dessorção a alta temperatura e resfriamento, podendo ser utilizados vários leitos a depender da viabilidade técnico-econômica. Um dos modelos de operação mais simples se baseia na sincronização de dois leitos em diferentes estágios: enquanto o primeiro leito está sendo saturado no processo de adsorção, o segundo leito - que foi previamente saturado com o adsorbato - passa pela regeneração e depois pelo resfriamento. Na etapa de regeneração (dessorção), o leito é aquecido com uma corrente de gás ou vapor – ou por aquecimento indireto – de maneira a promover a dessorção do adsorbato. Em plantas em que são utilizados três leitos, o último que já foi regenerado é resfriado com uma corrente de gás frio. No processo, todas as etapas ocorrem simultaneamente de forma que a produtividade da unidade seja otimizada (Berg *et al.*, 2019).

A principal desvantagem desse método é o alto custo energético, e consequentemente econômico, para o processo de aquecimento e resfriamento. O tempo necessário para as trocas térmicas também é fator limitante e faz com que esse processo não seja recomendado para ciclos rápidos. E ainda, a alternância de etapas de aquecimento e resfriamento do adsorvente pode promover o seu desgaste térmico ou a formação de coque (em presença de hidrocarbonetos), ocorrências que reduzem sua vida útil. Em zeólitas utilizadas para a secagem de gases e em presença de impurezas essa combinação de altas temperaturas e umidade pode provocar a ruptura da estrutura cristalina, principalmente devido a estabilidade hidrotérmica de alguns materiais, como a zeólita X (FAU). Na zeólita A (LTA), essas condições podem levar ao fechamento parcial do poro o que vai impactar na difusividade intracristalina levando a um aumento da zona de transferência de massa no leito adsorvente (Ruthven, 1984).

2.4.2 Mecanismos de Envelhecimento

Com o uso, o adsorvente pode sofrer diversas alterações em suas propriedades mecânicas, físicas e químicas que impactam na sua capacidade de adsorção. Adsorventes zeolíticos devem apresentar estabilidade térmica e hidrotérmica, pois em presença de umidade e altas temperaturas pode ocorrer reações de dealuminação. A zeólita tipo LTA quando exposta a temperaturas superiores a 800°C em presença de umidade apresenta um efeito de

bloqueio de poros, que é irreversível com aplicação de vácuo. Este efeito pode ser atribuído ao ataque de íons hidrônios aos átomos de alumínio gerando alumina amorfa, este ataque ocorre preferencialmente na abertura dos anéis de 8 membros e leva ao bloqueio permanente da abertura do poro (Ruthven, 2012).



Outro mecanismo relacionado à redução de capacidade do adsorvente é a formação e acúmulo de compostos carbonáceos na superfície e nos poros do material. A geração de coque envolve um processo complexo em diversas etapas: como as reações intramoleculares (ciclização) ou intermoleculares (condensação); seguida pelas reações de estabilização como a transferência de hidrogênio e hidrogenação. Uma vez formado, o coque se acumula sobre a superfície do material bloqueando os poros e cavidades do adsorvente (Guisnet e Ribeiro, 2011).

Diversos fatores podem influenciar na composição do coque, como o tempo e a temperatura. Em processos catalíticos que envolvem temperaturas mais amenas, menores que 200°C, a formação de compostos poliaromáticos é baixa em comparação com processos que ocorrem em temperaturas superiores a 350°C. Quando há alcanos na corrente de alimentação é gerado o coque primário composto por alcenos, dienos e aromáticos. E a partir destes, é formado o coque secundário constituído por naftenos (Guisnet, Costa e Ribeiro, 2009). No entanto, a altas temperaturas (> 450°C) como as encontradas em processos petroquímicos e de refino, a composição de alimentação, normalmente, não influencia na natureza do coque (Guisnet e Ribeiro, 2011).

O coque pode ser classificado como solúvel e insolúvel. O primeiro ocorre quando o coque é solúvel em diclorometano (CH₂Cl₂) e pode ser formado por compostos poliaromáticos com até 7 anéis benzênicos. Estas moléculas podem ficar aprisionadas nos microporos e cavidades do material logo após se formarem, agindo de maneira semelhante ao coque insolúvel. A transformação das moléculas de coque solúvel pode levar à formação de compostos poliaromáticos com maior peso molecular, que se depositam sobre a superfície do material, o chamado coque insolúvel (Guisnet e Ribeiro, 2011).

As propriedades do adsorvente, como sua estrutura cristalina para o caso das zeólitas, pode determinar a taxa como que esse material desativa, uma vez que podem

influenciar na localização e identidade do coque formado (Park e Seo, 2009). Logo o adsorvente deve ser escolhido de modo a minimizar os efeitos do envelhecimento.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Adsorventes

Foram utilizados quatro materiais adsorventes no estudo, três comerciais tipo LTA em diferentes conformações e uma zeólita tipo CHA sintetizada em laboratório, a saber:

- a) uma zeólita tipo LTA em pó (cristais), nomeada LTAc, e adquirida da Sigma Aldrich com diâmetro de partícula menor que 325 *mesh*;
- b) uma zeólita tipo LTA em péletes, nomeada LTAp, de 1,6 mm de diâmetro na forma de cilindros equiláteros e conformada pelo método tradicional com uso de ligante não informado pelo fornecedor (Sigma Aldrich);
- c) uma zeólita tipo LTA em péletes, nomeada LTA_b, obtida pelo método *binderless*, no qual o ligante utilizado na conformação dos péletes (*beads* na faixa entre 1,8 e 2,5 mm de diâmetro) é convertido a zeólita (Schumann *et al.*, 2012), pelo que se afirma que o adsorvente é livre de ligante. Esse material foi fornecido pela Chemiewerk Bad Köstritz GmbH, com denominação Köstrolith® 4ABFK;
- d) uma zeólita tipo chabazita (CHA), nomeada CHAc, sintetizada por pesquisadores parceiros da Universidade de Melbourne (Austrália) de acordo com o procedimento descrito pela patente depositada por Gaffney e Coe (1991). Segundo os inventores, é possível produzir esse material em larga escala, na faixa de razão Si/Al entre 1,8 e 2,3. O material pode, ainda, ser produzido com dois cátions. A exemplo da LTAc, a chabazita sintetizada apresenta-se na forma de cristais (em pó).

3.1.2 Gases e Vapores

Foram utilizados gases em diversos experimentos. Durante os ensaios do protocolo envelhecimento acelerado, o gás nitrogênio foi utilizado como gás de arraste na etapa de umidificação das peneiras moleculares. Na etapa posterior do protocolo, o reator é pressurizado com dióxido carbono e metano, a fim de simular a composição do gás natural. O N₂ também foi utilizado para a obtenção das análises termogravimétricas. CO₂ e hélio foram

usados nas isotermas de adsorção e dessorção a 0°C e a 25°C. Todos os gases utilizados foram fornecidos pela White Martins Praxair Inc., cuja pureza é indicada na Tabela 5. Por fim, o vapor de água é gerado de maneira estático pelo sistema, o qual foi alimentado com água deionizada.

Tabela 5 – Propriedades dos gases utilizados.

Gases e vapores	Pureza (%)
Dióxido de carbono	99,8
Nitrogênio	99,99
Metano	99,99
Hélio	99,99

Fonte: Elaborada pela autora.

3.2 Métodos

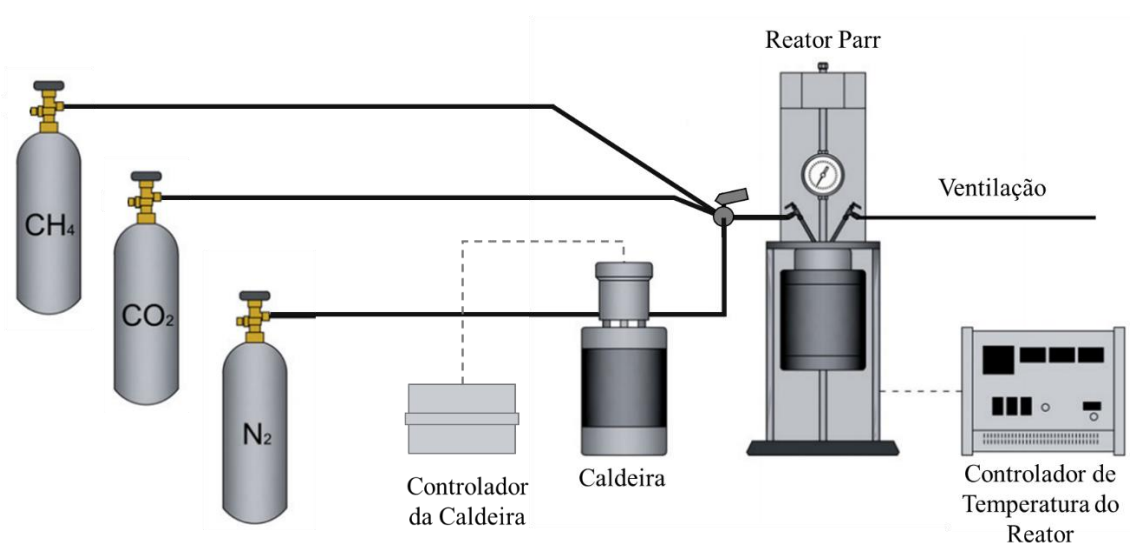
3.2.1 Ensaio de Envelhecimento Acelerado

Os ensaios de envelhecimentos foram conduzidos seguindo a metodologia descrita por Santiago e colaboradores (Santiago *et al.*, 2019) e tiveram como objetivo emular as principais características do processo TSA de secagem de gás natural. Para o ensaio, aproximadamente 25 g da peneira molecular virgem (cristal ou conformada em péletes) foram colocadas em um reator de aço inoxidável de 500 mL (*Parr Instrument Company*, EUA). A seguir, ocorre a etapa de umidificação em que o material é mantido a 30°C submetido a uma corrente de nitrogênio borbulhada em água mantida a 35°C em uma caldeira a montante do reator Parr. Essa etapa de umidificação tem duração de 24 h para garantir a completa saturação da zeólita. Em seguida, visando simular a composição do gás natural, foi aberto o reator Parr e foram inseridos 0,6 mL n-heptano líquido por g de amostra (Melo, D. C. Comunicação pessoal), para representar a fração de hidrocarbonetos de cadeia longa. Fechou-se o reator e efetuou-se a pressurização do vaso até 30 bar com uma mistura contendo CO₂ e CH₄ em uma razão 1:4. Essa etapa de adsorção (pressão total de 30 bar) tem uma hora de duração e precede o início dos ciclos de aquecimento e resfriamento. Foram testadas duas temperaturas de envelhecimento: 250 e 300°C. As amostras foram aquecidas de 30°C até a temperatura final (250 ou 300°C) a uma taxa de, aproximadamente, 1,5 °C min⁻¹, permanecendo na temperatura final por 3 h. Em seguida o reator é resfriado por convecção

natural por cerca de 6 h, após o que se sucedem as etapas de aquecimento e resfriamento. O reator foi aberto para retirada de amostra (3 g) depois de 14, 24 e 35 ciclos de aquecimento/resfriamento. Para abrir o reator, o vaso é despressurizado na temperatura de 120°C para garantir que o n-heptano e a água não adsorvidos fossem ventilados. Após a retirada de amostras, o ensaio é retomado repetindo as etapas de umidificação e adição de n-heptano.

Na Figura 6, encontra-se um desenho esquemático do aparato experimental utilizado.

Figura 6 – Sistema experimental montado para os ensaios de envelhecimento acelerado.



Fonte: Adaptado de Santiago *et al.* (2019).

Além da influência da temperatura de aquecimento (ciclo de dessorção de um TSA), a influência da presença de hidrocarbonetos de cadeia longa foi testada através dos chamados ensaios em branco que diferem do descrito acima apenas pela ausência do n-heptano.

As amostras foram nomeadas com o nome da amostra virgem de partida, mais E ou B, referente ao tipo de envelhecimento com ou sem n-heptano, respectivamente. Em seguida, são identificados o número de ciclos na forma 1 para 14 ciclos, 2 para 24 ciclos e 3 para 35 ciclos. E os três algarismos finais indicam a temperatura de envelhecimento: 250°C ou 300°C. Na Tabela 6 está resumida a nomenclatura das amostras:

Tabela 6 – Resumo da nomenclatura das amostras envelhecidas.

Amostras	Temperatura (°C)	Envelhecida			Branco		
		14 ciclos	24 ciclos	35 ciclos	14 ciclos	24 ciclos	35 ciclos
LTAc	250	LTAc-E1-250	LTAc-E2-250	LTAc-E3-250	LTAc-B1-250	LTAc-B2-250	LTAc-B3-250
	300	LTAc-E1-300	LTAc-E2-300	LTAc-E3-300	LTAc-B1-300	LTAc-B2-300	LTAc-B3-300
LTAp	250	LTAp-E1-250	LTAp-E2-250	LTAp-E3-250	LTAp-B1-250	LTAp-B2-250	LTAp-B3-250
	300	LTAp-E1-300	LTAp-E2-300	LTAp-E3-300	LTAp-B1-300	LTAp-B2-300	LTAp-B3-300
LTAAb	250	LTAp-E1-250	LTAAb-E2-250	LTAAb-E3A	LTAAb-B1-250	LTAAb-E2-250	LTAAb-B3-250
CHAc	250	CHAc-E1-250	CHAc-E2-250	CHAc-E3-250	CHAc-B1-250	CHAc-B2-250	CHAc-B3-250

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2.2 Ensaios de Caracterização

3.2.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

As medidas de difração de Raios-X para as amostras de LTA foram realizadas em um difratômetro X'PERT PRO Powder (PANalytical, Reino Unido), disponível no Laboratório de Raios X (UFC), equipado com um ânodo de Co-K α ($\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$) operando a 40 kV e 40 mA. A cabazita foi analisada em um difratômetro CubiX PRO (PANalytical, Reino Unido), disponível no Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (Universidad de Málaga), que utiliza um ânodo de cobre com comprimento de onda de $1,54056 \text{ \AA}$. Todas as amostras foram analisadas para a faixa 2θ entre 5° e 70° .

Cada zeólita possui uma estrutura cristalina única, como uma impressão digital, o que faz da difração de Raios-X uma técnica importante para a identificação de uma estrutura zeolítica. Além de identificar a estrutura cristalina do material pela comparação com o difratograma padrão, diversas informações podem ser obtidas do DRX, como o grau de cristalinidade, a pureza de fases, volume da célula unitária, entre outras informações (Szostak, 1989).

A cristalinidade pode ser quantificada através da Equação 16, em que a soma das áreas de determinados picos de referência é relacionada com a soma das áreas dos mesmos picos de uma amostra padrão. Para esse cálculo, são escolhidos aproximadamente oito picos pouco influenciados pelo grau de hidratação ou outros fatores externos (Szostak, 1989).

$$\text{Cristalinidade (\%)} = 100 \cdot \frac{S_x}{S_p} \quad (16)$$

onde S_x é a soma das áreas dos picos na amostra e S_p é a soma dos picos na amostra padrão.

Os espectros de cada adsorvente virgem, nas diferentes conformações, foram escolhidos como amostras padrão para o cálculo da cristalinidade das amostras envelhecidas em suas respectivas séries. O cálculo foi feito com base em seis picos cujos planos cristalinos são 222, 420, 442, 620, 642 e 644 (García-Soto, Rodríguez-Niño e Trujillo, 2013). Na amostra de chabazita, foram analisados os picos referentes aos ângulos em torno de $9,4^\circ$, $20,5^\circ$ e $30,5^\circ$ para o cálculo da cristalinidade (Liu *et al.*, 2014).

3.2.2.2 Fluorescência de Raios-X (FRX)

As análises de e fluorescência de Raios-X foram conduzidas sob uma atmosfera de hélio em um equipamento ARL ADVANT'XP+ (Thermo, EUA) e obtidas na forma elementar, e também, está disponível no Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (Universidad de Málaga).

3.2.2.3 Caracterização Textural

A caracterização textura das amostras foi feita através de isotermas de adsorção e dessorção de CO_2 a 0°C , que foram obtidas através de um equipamento volumétrico Autosorb iQ3 (Quantachrome, EUA). Cada amostra foi previamente degaseificada a 300°C , por 10 h e pela aplicação de vácuo a 10^{-5} bar. Para a medida de isotermas por um método volumétrico, as amostras são condicionadas em um porta amostras cujo volume é previamente calibrado com hélio, e observa-se o comportamento da fase fluida. A quantidade adsorvida é inferida através da variação de pressão do sistema após a injeção do adsorbato na pressão programada.

O volume de microporos é um dos parâmetros que se pode calcular através desses dados e é obtido através da aplicação da equação de linearizada de Dubinin-Radushkevich, apresentada na Equação 17. Essa equação apresenta o conceito de preenchimento de microporos é baseada na teoria do potencial de Polanyi (Rouqueirol *et al.*, 1999).

$$\log_{10}(n_{ads}) = \log_{10}(n_{0,\mu}) - D \log^2_{10} \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (17)$$

onde n_{ads} é a quantidade em mols adsorvida a uma pressão P , $n_{0,\mu}$ é a quantidade máxima em mols adsorvida nos microporos, D é um parâmetro empírico e P_0 é a pressão de saturação do adsorbato na temperatura do experimento. Plotando os dados da isoterma na forma $\log_{10}(n)$

versus $D \log^2_{10}(P_0/P)$ é possível obter os valores de D e $n_{0,\mu}$. Com esse último valor, é calculado o volume de microporos a partir da Equação 18:

$$v_{\mu} = n_{0,\mu} \cdot \frac{MM}{\rho} \quad (18)$$

em que v_p (*mic*) é o volume de microporos, MM é a massa molar e ρ é a densidade do adsorbato. As propriedades do adsorbato utilizadas na Equação 18 foram encontradas no próprio *software* do equipamento. No entanto, podem ser utilizadas correlações para determinar a densidade de líquidos saturados dependendo da temperatura, como equação de Rackett modificada (Coker, 2007).

3.2.2.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As medidas de FTIR foram realizadas em um espectrômetro VERTEX 70V (Brunker, Reino Unido) à vácuo, disponível no Laboratório de Espectroscopia e Microscopia Vibracional (UFC). O instrumento é equipado com uma fonte Global para atingir a região do infravermelho médio (MIR) e detectores piroelétricos DLaTGS para a captação dos sinais emitidos pela amostra. A fonte de laser é do tipo HeNe com comprimento de onda de 633 nm. Para as análises, foram preparadas pastilhas de 13 mm de diâmetro com cerca de 100 mg de KBr.

3.2.2.5 Análise Elementar (CHN)

A análise elementar foram realizadas em um analisador CHNS 932 (LECO, Alemanha). E, tem como objetivo avaliar a composição química de carbono, hidrogênio e nitrogênio das amostras através da combustão controlada em presença de oxigênio.

3.2.2.6 Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica, TG, avalia o comportamento de compostos voláteis e a estabilidade do material mediante o aumento da temperatura, através do registro das perdas de massa da amostra. Os experimentos foram conduzidos em um aparato STA 409 CD/403/5/G SKIMMER (Netzsch, Alemanha), em que cerca de 20 mg de amostra são submetidos ao aquecimento até a temperatura de 800°C, com a taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ e sob atmosfera de nitrogênio (fluxo de 20 mL min⁻¹). O experimento também foi

realizado sem amostra para a obtenção da curva de referência.

3.2.2.7 Isotermas de Adsorção de CO₂ a 25°C

As isotermas de adsorção de CO₂ a 25°C foram obtidas através de método gravimétrico nos intervalos de pressão entre o vácuo e 10 bar. Para isso foi utilizada uma balança de suspensão magnética da marca Rubotherm (Alemanha) com possibilidade de mistura. Neste equipamento, a célula de medida fica separada dos componentes eletrônicos da microbalança e se comunicam através de um acoplamento magnético. Um ímã permanente fixo na célula de medida é conectado a um eletroímã externo cuja voltagem é controlada para manter a célula a uma distância fixa, o chamado *zero point*. À medida que a adsorção acontece, há uma variação de massa que é detectada pela microbalança com resolução de 0,01 mg.

A quantidade adsorvida é obtida pela seguinte equação:

$$m_{exc}(P, T) = \Delta m(P, T) + (V_b + V_s) \cdot \rho(P, T) \quad (19)$$

onde m_{exc} é a concentração adsorvida em excesso (g g⁻¹); Δm é a variação de massa registrada pela microbalança por unidade de massa do material sólido (g g⁻¹); V_b e V_s , são, respectivamente, o volume específico (cm³ g⁻¹) dos elementos suspensos e o volume específico (esqueletal) do sólido. São determinados através de isotermas de hélio sem e com amostra adsorvente, respectivamente. E, por fim, ρ a massa específica (g cm⁻³) do gás nas condições de temperatura e pressão do experimento.

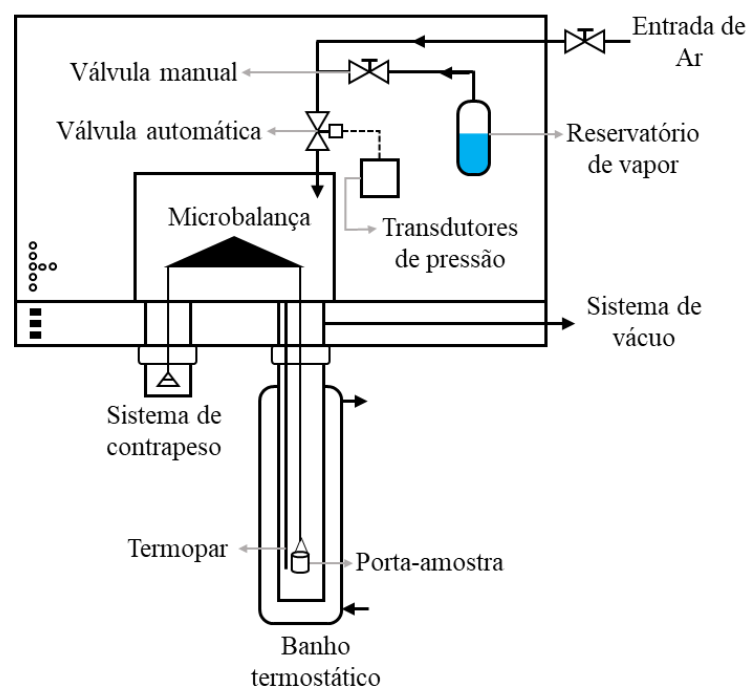
As amostras de zeólitas foram regeneradas *in situ* a 300°C, sob vácuo de 0,01 bar por 10 h antes de cada experimento.

3.2.3 Isotermas de Adsorção de Vapor de Água

As isotermas de vapor de água foram medidas gravimetricamente em um *Intelligent Gravimetric Analyzer* – IGA 002 (Hiden Isochema Ltd., Reino Unido). O aparato experimental conta com um sistema de ultra vácuo (UHV) e uma microbalança com controle de temperatura e pressão completamente computadorizada. A balança tem estabilidade de ± 1 µg, foram utilizadas cerca de 35 mg de amostra que foram regeneradas a 300°C, por 10 h e sob vácuo menor que 10⁻⁶ bar. A temperatura dentro do reator onde ocorre a adsorção é monitorado por um termopar localizado a cerca de 5 mm do porta-amostra e mantida por um banho termostático. A pressão é controlada por três transdutores de pressão nas faixas de 0 –

10 mbar, 0 – 100 mbar, 0 – 1 bar. O vapor foi gerado de maneira estática a 55°C, em que o reservatório contendo água deionizada passou por uma etapa de desgaseificação, onde o ar dissolvido e presente no sistema é removido por ciclos de geração de vapor e aplicação de vácuo. Assim, as pressões obtidas pelo sistema são limitadas pela pressão vapor da água a 55°C. A Figura 7 apresenta um esquema do aparato experimental utilizada para a obtenção das isotermas de adsorção de vapor de água.

Figura 7 – Desenho esquemático do aparato experimental para a obtenção das isotermas de vapor de água.



Fonte: adaptado de Fayazmanesh, Mccague e Bahrami (2017).

No sistema de obtenção de isotermas gravimétrico o adsorbato é injetado na amostra já regenerada em pontos de pressão programados no sistema, à medida que a adsorção ocorre há variação da massa que é registrada pela microbalança. Com a redução da pressão no sistema mais vapor é produzido até que a pressão se estabilize e não ocorra variação de massa indicando que o sistema está em equilíbrio de adsorção. As correções feitas devido ao efeito do empuxo podem ser negligenciadas neste sistema, uma vez que as pressões alcançadas são baixas. As isotermas estudadas foram obtidas a 40°C, com pressões que variam entre 0,1 e 70 mbar (próximo a pressão de saturação da água nesta temperatura que é de 73,8 mbar). Os dados obtidos foram ajustados pelo modelo proposto por (Aranovich e Donohue, 1995), Equação 13, e pelo modelo de Langmuir para descrever o comportamento da formação da monocamada (baixas pressões, caso das curvas de *uptake*).

3.2.4 Estudo Cinético da Adsorção de Vapor de Água

3.2.4.1 Modelos de Difusão

Quando há gradientes de concentração, a transferência de massa segue a Primeira Lei de Fick, em que as moléculas avançam em movimento aleatório em direção à região de mais baixa concentração até que seja atingido o equilíbrio, ou seja, as concentrações se igualem (Do, 1998). Esta equação de fluxo pode ser escrita em termos do potencial químico da forma:

$$J_{\mu} = -Lc_{\mu} \frac{\partial \mu}{\partial z} \quad (20)$$

em que L é o coeficiente de mobilidade das moléculas e é função da temperatura, c_{μ} é a concentração de adsorbato no interior do cristal e é dada como mols por volume de adsorvente, e μ que é o potencial químico do adsorbato.

Assumindo (i) a coexistência das fases gás e adsorvida em equilíbrio termodinâmico, assim obtém-se que os potenciais químicos se igualam e μ é dado por:

$$\mu = \mu_G = \mu^0 + RT \ln P \quad (21)$$

onde R é a constante dos gases ideais e P é considerada a pressão parcial da fase gás. Do equilíbrio de adsorção vem que a concentração da fase adsorvida é função da pressão parcial da fase gás hipotética e, considerando também que é possível escrever a função inversa desta, a Equação 20 pode ser reescrita em função de P na forma:

$$J_{\mu} = -(LRT)c_{\mu} \frac{\partial \ln P}{\partial z} \quad (22)$$

É aplicado a regra da cadeia para assim obter a equação em função da derivada da concentração do adsorbato em relação ao comprimento arbitrário z. Também, é definida a difusividade corrigida, que corresponde aos termos entre parênteses na Equação 22. Assim assim tem-se que:

$$J_{\mu} = -D_{\mu}^0 \frac{\partial \ln P}{\partial \ln q_{\mu}} \frac{\partial q_{\mu}}{\partial z} \quad (23)$$

Comparando a Equação 23 com a primeira lei de Fick é possível observar que a difusividade será igual à difusividade corrigida multiplicada pelo termo $\partial \ln p / \partial \ln q_{\mu}$, que é chamado de fator termodinâmico ou fator de Darken (Do, 1998). Esse fator leva em conta a não linearidade com que a atividade pode estar relacionada à concentração e é obtido a partir

das isotermas de equilíbrio (Kärger e Ruthven, 2016). Neste trabalho, por questão de simplicidade, foi utilizada o modelo de equilíbrio de Langmuir que fornece um fator termodinâmico igual a:

$$D_{\mu} = D_{\mu}^0 \frac{\partial \ln P}{\partial \ln q_{\mu}} = \frac{D_{\mu}^0}{1 - q_{\mu}/q_{\mu s}} \quad (24)$$

Observa se pela Equação 23 que a difusividade é fortemente dependente da concentração uma vez que, quando a concentração adsorvida em equilíbrio se aproxima da concentração adsorvida máxima, $q_{\mu s}$, dada pelo ajuste da modelo de Langmuir (Equação 2) a difusividade tende ao infinito (Ruthven, 2010).

O balanço de massa foi feito de maneira genérica para os diferentes formatos das partículas, uma vez que são cristais e *beads* aproximadamente esféricos e péletes cilíndricos. Considerou-se que a difusão se dá preferencialmente em uma dimensão como é mostrado na Equação 25 (genérica), s corresponde ao fator de forma e é igual a 0, 1 ou 2 em coordenadas cartesianas, cilíndricas e polares, respectivamente (Do, 1998), tem se que:

$$\frac{\partial q_{\mu}}{\partial t} = \frac{1}{z^s} \frac{\partial}{\partial z} \left(z^s D_{\mu}^0 \frac{\partial \ln P}{\partial \ln q_{\mu}} \frac{\partial q_{\mu}}{\partial z} \right) \quad (25)$$

As condições de contorno são a condição de simetria de fluxo no centro da partícula e de equilíbrio com a fase gás na interface gás-sólido, em que a pressão é P_b , que neste caso foi dado pela equação de Langmuir.

$$z = 0; \quad \frac{\partial q_{\mu}}{\partial z} = 0 \quad (26)$$

$$z = L_p; \quad q_{\mu} = q_{\mu b} = f(P_b) \quad (27)$$

A condição inicial é a condição de equilíbrio com a pressão inicial, P_i , em todo o volume de sólido e é dada por:

$$t = 0; \quad q_{\mu} = q_{\mu i} = f(P_{bi}) \quad (28)$$

A resolução conjunta das Equações de 25 a 28 fornece o perfil de concentração com o tempo para cada posição radial da partícula, sendo a quantidade total adsorvida dada pela média volumétrica expressa abaixo:

$$\overline{q_{\mu}} = \frac{s + 1}{L_p^{s+1}} \int_0^R z^s q_{\mu}(z, t) dz \quad (29)$$

Por ser um processo exotérmico, a adsorção libera energia para as vizinhanças, enquanto o seu processo inverso, a dessorção, absorve energia. Isso pode levar a um aumento da temperatura dos cristais da zeólita durante a adsorção e, dependendo da taxa com essa

energia é dissipada, a transferência de massa pode ser influenciada pelo aumento, ainda que transitório. Dessa forma é importante avaliar os dois fenômenos (transferência de calor e massa) através da resolução de um sistema de equações diferenciais que representa os balanços de massa e energia. O balanço de energia apresentado na Equação 30 é escrito por uma dada partícula de adsorvente, sendo composto por um termo de acúmulo, de geração de energia pela adsorção e de transferência de calor para o gás circundante.

$$\rho_s \bar{C}_p \frac{dT}{dt} = (\Delta H_{ads}) \rho_s \frac{d\bar{q}_\mu}{dt} - h_f a (T - T_b) \quad (30)$$

Onde ρ_s é a densidade do sólido em kg m^{-3} , \bar{C}_p é a capacidade calorífica média do material sólido e da fase adsorvida dada pela Equação 31, ΔH_{ads} é a entalpia de adsorção molar para o sistema zeólita e adsorbato dada em J mol^{-1} , h_f é o coeficiente de troca térmica sólido-fluído, a é a área volumétrica de troca térmica dada por $(1 + s_a)/L_a$, em que s_a é um fator de forma igual a 1 para quadrados, 2 para cilindros e 3 para esferas, L_a é o comprimento característico do aglomerado; e por fim, T_b que é a temperatura nas vizinhanças (na fase fluida *bulk*).

$$\bar{C}_p = C_{ps} + \bar{q}_\mu \cdot C_{pw} \quad (31)$$

Em que C_{ps} é a capacidade calorífica do sólido e é dada em J (kg K)^{-1} e C_{pw} é a capacidade calorífica da água líquida em J (mol K)^{-1} .

O coeficiente de troca térmica foi estimado através da seguinte correlação:

$$h_f = \frac{k_f}{2L_a} \left[2 + 1,1 \left(\frac{2L_a u \rho}{\mu_f} \right)^{0,6} \left(\frac{C_{pw} \mu_f}{k_f} \right)^{1/3} \right] \quad (32)$$

Onde k_f , u e μ_f são, respectivamente, a condutividade, a velocidade e a viscosidade do fluido. Quando o processo ocorre em meio estagnado, a velocidade do fluido é igual a zero e a Equação 32 pode ser simplificada para $h_f = k_f/L_a$.

A condição inicial para a Equação 30 é:

$$t = 0; \quad T = T_b \quad (33)$$

A dependência da difusividade com a temperatura é dada pela equação de Arrhenius. Isso se dá porque a transferência de massa nos microporos ocorre através de saltos em que cada molécula precisa alcançar uma energia de ativação para avançar (Do, 1998).

$$D_\mu^0 = D_{\mu,b}^0 \exp \left[\frac{E_\mu}{RT_b} \left(1 - \frac{T_b}{T} \right) \right] \quad (34)$$

onde $D_{\mu,b}^0$ é a difusividade corrigida em uma temperatura de referência T_b e E_μ é a energia de ativação.

O controle da pressão é feito por um sistema de válvulas automáticas e se divide em dois regimes. No primeiro estágio, ocorre a injeção de vapor, em que a *admit valve* é acionada permitindo a entrada do vapor no sistema de adsorção. A velocidade com que essa válvula é aberta pode interferir no formato do *uptake*. Uma vez que, afeta o comportamento da pressão, fazendo com que ela apresente um crescimento aproximadamente exponencial, neste primeiro estágio. A segunda etapa ocorre quando a pressão final é atingida e mantida constante, salvo uma pequena faixa de variação, pelo acionamento, quando necessário, da *admit* e da *exhaust valve* (que remove o excesso de vapor). A Equação 35 descreve o comportamento da pressão na fase de dosificação:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = kP \quad (35)$$

onde k é uma constante empírica relacionada ao funcionamento da *admit valve*. E a condição inicial é dada por:

$$t = 0; \quad P = P_{bi} \quad (36)$$

3.2.4.2 Método de Solução e Estimativa do Modelo

O modelo foi aplicado em coordenadas esféricas com fluxo na direção radial para as amostras cristalinas e em *beads*. Para as amostras peletizadas, foi utilizado o balanço de massa em coordenadas cilíndricas também com fluxo mássico radial. O sistema de equações diferenciais foi resolvido utilizando a plataforma de simulação de processos gPROMS (PSE, Reino Unido), discretizado pelo método de diferenças finitas centradas (CFDM). O parâmetro de difusividade, $D_{\mu,b}^0$, foi estimado para minimizar o erro com os dados experimentais da curva de *uptake*, mantendo os demais parâmetros constantes.

O modelo foi desenvolvido de modo a representar o ganho de massa (*uptake*) da amostra adsorvente devido à adsorção de água, em resposta a um degrau de pressão parcial na fase fluida. Na Tabela 7 estão apresentados os parâmetros térmicos que foram utilizados como parâmetros de entrada, os quais foram retirados da literatura para as condições correspondentes às utilizadas nos experimentos.

Tabela 7 – Parâmetros retirados da literatura utilizados no modelo.

Parâmetros	Valores	Unidades	Fontes
Capacidade calorífica da LTA (C_{ps})	948,0	J (kg K) ⁻¹	(Qiu, Murashov e White, 2000)
Capacidade calorífica da CHA (C_{ps})	1085,0	J (kg K) ⁻¹	(Chipera, Bish e Carlos, 1995)
Capacidade calorífica da Água (C_{pw})	75,31	J (mol K) ⁻¹	(Green e Perry, 2007)
Entalpia de adsorção de água na LTA (ΔH_{ads})	90000,0	J mol ⁻¹	(Wang, 2020)
Entalpia de adsorção de água na CHA (ΔH_{ads})	81300,0	J mol ⁻¹	(Jänchen, Stach e Hellwig, 2008)
Energia de ativação de adsorção LTA (E_a)	32410,0	J mol ⁻¹	(Dawoud <i>et al.</i> , 2007)
Energia de ativação de adsorção CHA (E_a)	28032,8	J mol ⁻¹	(Barrer e Fender, 1961)
Densidade da LTA (ρ_s)	703,6	Kg m ⁻³	(Dawoud <i>et al.</i> , 2007)
Densidade da CHA (ρ_s)	704,8	Kg m ⁻³	Catálogo UOP
Condutibilidade térmica da água (k_f)	0,615	J (s m K) ⁻¹	(Green e Perry, 2007)

Fonte: Elaborada pela autora.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização dos Adsorventes Virgens

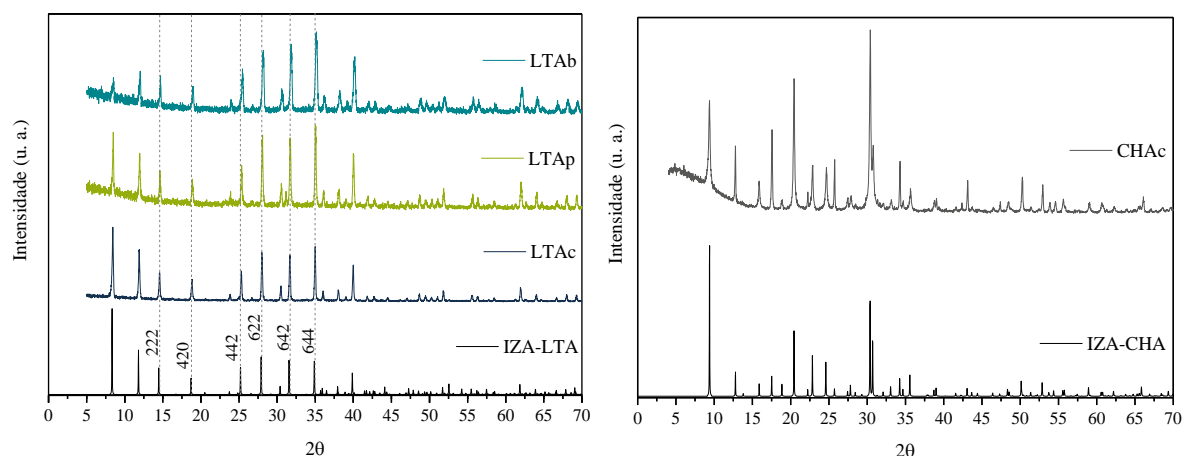
Nesta etapa são identificadas e discutidas as principais características físicas e químicas dos materiais virgens que podem conferir às amostras maior resistência ao processo de envelhecimento acelerado ou melhor desempenho inicial na capacidade adsorção de vapor de água.

4.1.1 Difração de Raios-X (DRX)

A estrutura cristalina dos materiais é identificada pela técnica de DRX, que baseia-se no fato de que, quando uma amostra é submetida a um feixe de Raios-X, será emitido um segundo feixe com comprimento de onda igual ou muito próximo ao incidente, fenômeno conhecido como dispersão. Quando os sítios onde ocorrem a dispersão possuem localizações não aleatórias, como os planos cristalinos, as ondas difratadas podem se sobrepor gerando picos de interferência construtiva. Assim, através da análise desses picos, é possível conhecer a estrutura do material (Guinebretière, 2007).

Na Figura 8, a esquerda, estão apresentados os difratogramas das amostras de zeólita LTA virgem nas diferentes apresentações em comparação com um difratograma simulado fornecido pelos bancos de dados da IZA (Internationa Zeolite Association) para o comprimento de onda fornecido por um anodo de cobalto, $\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$. À direita, encontra-se o gráfico para a amostra de chabazita cristal comparado com um padrão simulado, mas para anodo de cobre. É possível notar que todas as amostras apresentaram os picos característicos dos seus respectivos padrões de acordo com a literatura (International Zeolite Association, 2017).

Figura 8 – Difratomogramas das amostras de LTA virgens (esquerda) e para a CHA (direita).



Fonte: Elaborada pela autora.

As intensidades relativas seguem a mesma proporção nas amostras de LTAc e LTAp, apenas a LTAAb apresentou uma pequena variação nesse parâmetro, o que pode estar associado ao método de síntese desse adsorvente. Nas amostras peletizadas é possível notar um aumento do ruído da linha de base, o que pode estar relacionado à presença de ligante e ao método de conformação empregado no material.

4.1.2 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A fluorescência de Raios-X é uma técnica de análise elementar que pode determinar elementos a partir do número atômico 9 (flúor), não destrutiva e de superfície. Nessa análise os Raios-X gerador pela fonte incidem sobre a amostra e excitam os elétrons. Com isso, fótons de energia características de cada elemento serão liberadas como resultado das transições eletrônicas. Essa energia é então capturada e fornece o exame qualitativo dos elementos presentes no material. Para a análise quantitativa é necessário estudo da intensidade juntamente com curvas de calibração e correlações matemáticas (Bertin, 1972).

Essa técnica pode ser utilizada para determinar a composição elementar de zeólitas, com isso é possível inferir uma série de informações da síntese do material como razão Si/Al total, o percentual de cátions, o grau de troca iônica e a presença de contaminantes. Esta técnica, apresenta uma boa precisão, que pode estar limitada por mudanças na composição da matriz e a presença de elementos leves, sendo necessário, em alguns casos, complementar a caracterização química do adsorvente com outras técnicas (Zamechek, 2001).

A Tabela 8 apresenta as composições das amostras de LTA virgens obtidas por FRX. É possível verificar que o silício, o alumínio e sódio são os elementos presentes em maior quantidade o que está de acordo com esta classe de materiais, que são aluminossilicatos na forma sódica. Também estão presentes uma série de outros materiais em menor quantidade que podem ser originados de contaminação. Outra informação importante que é possível inferir dessa tabela é a razão Si/Al total, ou seja, a quantidade total de átomos de silício sobre a quantidade total de átomos de alumínio encontrados na superfície do sólido analisada. Assim, tem-se que a razão de Si/Al total para as amostras LTAp, LTAc e LTAb são, respectivamente, iguais a 1,3, 1,0 e 1,0 em mols. Observa-se que as duas últimas apresentam valores iguais à unidade, isso pode estar relacionado ao fato desses materiais não apresentarem ligante em sua composição. A discrepância na razão Si/Al da LTAp pode estar relacionada ao material ligante que tem sua formulação não revelada por se tratar de segredo industrial do fabricante.

Tabela 8 – Composição elementar das amostras virgens obtidas por FRX.

Componente	Wt. %		
	LTAp	LTAc	LTAb
Si	17,17	15,47	14,99
Al	12,34	15,24	14,58
Na	10,66	13,3	12,61
Mg	1,86	0,046	0,084
P	0,207	-	-
S	0,050	-	-
Cl	-	-	0,075
K	0,86	0,13	1,69
Ca	0,61	0,024	0,10
Ti	0,074	-	0,11
Mn	0,0078	-	-
Fe	0,86	0,012	0,14
Cu	0,016	-	-
Zn	0,011	-	-
Sr	-	-	-
Zr	0,017	-	0,021
Nb	-	-	-
Pb	0,032	0,0096	0,012
Sn	0,11	0,049	0,051
I	-	-	0,019
Cs	-	0,034	0,031
Ba	0,14	0,073	0,10
Th	-	-	0,011

Fonte: Elaborada pela autora.

A amostra de CHAc foi sintetizada contendo íons sódio e potássio, passando em seguida por troca iônica para a forma sódica pura. O material resultante possui razão Si/Al em torno de 2,5 com fórmula química, aproximadamente, igual a $\text{Na}_{10,3}[\text{Al}_{10,6}\text{Si}_{25,7}\text{O}_{72}]$ (Zhang, Singh e Webley, 2008).

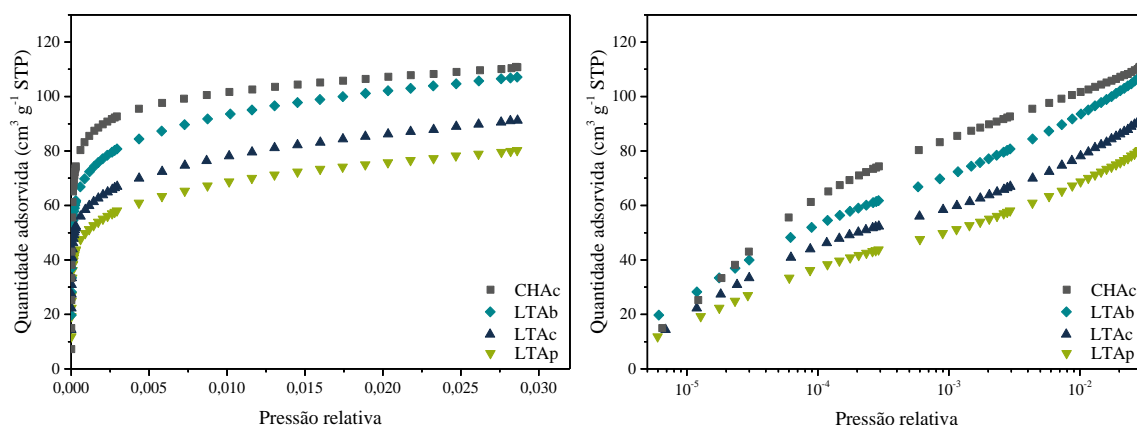
4.1.3 Caracterização Textural

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196°C são o método mais consolidado para a caracterização textural de adsorventes sólidos micro/mesoporosos. No entanto, as moléculas de nitrogênio apresentam momento quadrupolar que podem interagir com grupos funcionais presentes na superfície do sólido e dessa maneira influenciar na orientação das moléculas, o que poderá ter impacto na área calculada. Além desse efeito, sobretudo em zeólitas e MOFs, o momento quadrupolar pode afetar fortemente o preenchimento dos microporos dificultando as medidas de equilíbrio em pressões relativas mais baixas, na ordem de 10^{-7} . As moléculas de nitrogênio podem, ainda, adsorver na entrada dos poros mais estreitos impedindo a difusão para o interior da partícula. Uma alternativa é a adsorção de argônio a -187°C , pois se trata de uma molécula esférica que não interage com grupos funcionais na superfície do sólido, apresentando rápida difusão e isotermas de alta resolução (Thommes *et al.*, 2015).

Diversos autores estudaram a caracterização textural da zeólita LTA na forma sódica com isotermas de N_2 a -196°C não obtiveram dados satisfatórios para os cálculos da área superficial e volume de poros devido a restrições cinéticas (Seabra *et al.*, 2019; Tounsi, Mseddi e Djemel, 2009; Zavareh, Farrokhzad e Darvishi, 2018; Valiullin *et al.*, 2011). Em um deles, Valiullin e colaboradores estudaram a difusividade de água em zeólitas BEA e LTA com o aumento progressivo da mesoporosidade. A caracterização da amostra de LTA microporosa, sem mesoporos, por isotermas de N_2 a -196°C não foi possível dentro do tempo do experimento e, mesmo quando foram feitos os ensaios com argônio a -187°C , a capacidade de fisissorção continuou baixa (Valiullin *et al.*, 2011). Isso acontece porque o diâmetro cinético do nitrogênio, de 4,4 Å, é maior que o diâmetro do poro da LTA sódica que é de 4,2 Å. Somado a isso, as temperaturas criogênicas promovem uma cinética mais lenta. Nestes casos, uma alternativa são as isotermas de dióxido de carbono a 0°C que tem uma difusão mais rápida devido à temperatura mais elevada do ensaio, apesar dos problemas associados ao momento quadrupolar do CO_2 (Valiullin *et al.*, 2011; Thommes *et al.*, 2015).

A Figura 9 apresenta as isotermas de adsorção de CO₂ a 0°C para as amostras virgens. No gráfico a esquerda, em que os dados são apresentados em escala linear, e é possível notar que todos os materiais apresentam isotermas do Tipo I segundo a classificação da IUPAC. Esse tipo de gráfico é característico de materiais microporosos, em que a adsorção ocorre majoritariamente nas pressões mais baixas, com fortes interações entre o adsorbato e o adsorvente (Thommes *et al.*, 2015). Nessa figura também é possível ter indícios dos desempenhos de cada adsorvente. A LTAp apresentou a menor capacidade de adsorção, resultado que pode ser devido a vários fatores, como a presença de ligante que reduz a quantidade de zeólita “ativa” por grama de adsorvente. A CHAc possui a maior capacidade de adsorção de CO₂ a 0°C, o que pode estar relacionado a um maior volume poroso específico e ao fato de ser um material sintetizado em condições controladas em laboratório, o que a predispõe a uma estrutura cristalina melhor desenvolvida.

Figura 9 – Isotermas de adsorção e dessorção de CO₂ para as amostras virgens a 0°C em escala linear (esquerda) e logarítmica (direita).

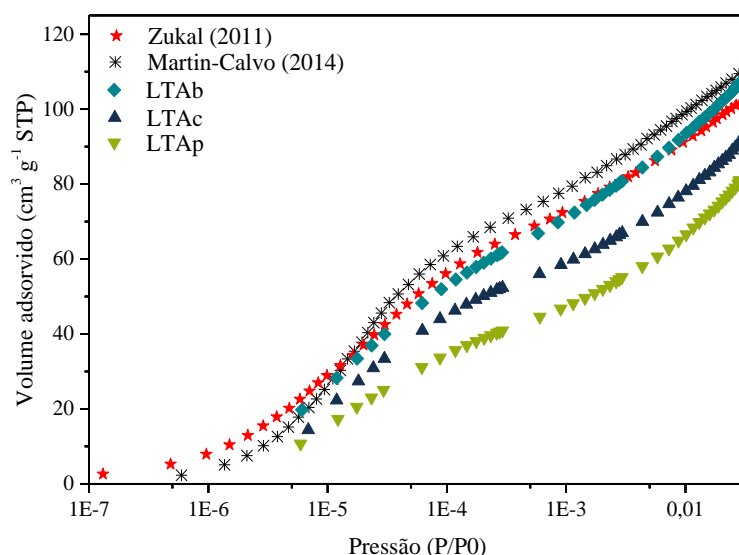


Fonte: Elaborada pela autora.

Entre as amostras de LTA houve uma discrepância que podem ser observadas na Figura 10, em que foram plotadas as amostras virgens em comparação com dados da literatura. Os dados foram extraídos de trabalhos como o de Martin-Calvo e colaboradores (2014), que estudaram os campos de força encontrados na literatura para reproduzir uma isoterma de adsorção de CO₂ a 0°C obtida experimentalmente em uma amostra de zeólita A, fornecida por Fluka Analytical. E, do trabalho Zukal e colaboradores (2011), em que foram calculados as constantes de Henry e os calores isostéricos de adsorção para isotermas de CO₂ na faixa de temperatura entre 0 e 60°C, para uma zeólita tipo LTA com razão Si/Al igual 1, fornecida pela *National Bureau of Standards* (US). Na Figura 10 é possível observar que amostra de LTA *bindeless* apresentou boa aproximação dos valores encontrados na literatura,

enquanto as amostras de LTA adquiridas pela Sigma Aldrich tiveram uma menor capacidade de adsorção. Esse resultado pode estar atrelado ao processo de síntese em larga escala com foco em diversas aplicações, implicando em defeitos na estrutura cristalina do adsorvente.

Figura 10 – Isotermas de adsorção de CO₂ (escala logarítmica) a 0°C nas amostras de LTA comparadas a dados da literatura.



Fonte: Elaborada pela autora.

A Tabela 9 apresenta o resultado do cálculo de volume de microporos pelo método DR para as amostras virgens com base nas isotermas contidas na Figura 9. Os valores seguem o que foi observado nas isotermas e a faixa de pressão relativa escolhida para aplicação da linearização da equação foi padronizado em 10^{-3} para todas as amostras. Os valores encontrados se aproximam dos volumes esperados para a CHAc e CHAb que são 0,264 e 0,245 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, respectivamente (Krishna e Baten, Van, 2013). O que indica que a estrutura cristalina dos materiais está bem próxima do esperado. A LTAp, também, apresentou resultados comparáveis com os dados encontrados por Jensen e colaboradores (2012).

Tabela 9 – Volume de microporos calculado pelo método DR para as amostras virgens a partir das isotermas de adsorção de CO₂ a 0°C.

Amostra	Volume de microporos ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
LTAc	0,211 ± 0,008
LTAp	0,180 ± 0,002
LTAAb	0,241
CHAc	0,243 ± 0,005

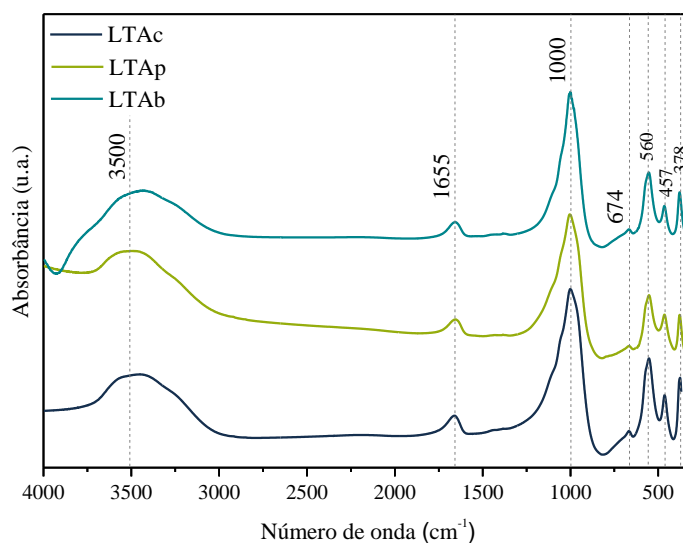
Fonte: Elaborada pela autora.

4.1.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A energia molecular pode ser dividida entre energia translacional, rotacional, vibracional e eletrônica. Cada um desses modos de energia pode ser enquadrado dentro do espectro eletromagnético como as energias translacional e eletrônica, cuja absorção e transmissão estão dentro da faixa de ultravioleta, a energia rotacional está na faixa de micro-ondas e a energia vibracional na região do infravermelho (Colthup, Daly e Wiberley, 1990). Com isso, a técnica de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) se baseia na absorção de determinadas bandas na região do infravermelho relacionada com a energia vibracional natural de estiramento e dobramento das ligações químicas presentes na amostra em estudo. Essa absorção promove um aumento da amplitude da vibração das ligações. Um mesmo tipo de ligação em duas moléculas diferentes apresenta espectros infravermelhos diferentes, pois a vizinhança química influencia na absorção e comportamento da ligação, fazendo com que um espectro seja uma espécie de impressão digital da molécula. Os espectros de absorção no infravermelho também são importantes, pois fornecem dados sobre a estrutura, como ligações e grupos funcionais presentes na molécula (Pavia *et al.*, 2008).

A técnica de FTIR foi utilizada para caracterizar as amostras virgens dos adsorventes. A Figura 11 apresenta o espectro para as amostras virgens de LTA. Nos espectros, são encontradas as bandas de absorção de energia características de determinados grupos funcionais. As bandas por volta dos números de onda de 3500 e 1655 cm^{-1} são relacionadas à água adsorvida pela zeólita, sendo a primeira delas ligada a banda de estiramento assimétrico dos grupos hidróxido presentes nas moléculas de água (Moreira *et al.*, 2019). As ligações entre os tetraedros de silício e alumínio que compõem as unidades básicas das zeólitas apresentam bandas de estiramento assimétrico em torno de 1000 cm^{-1} , de estiramento simétrico em 678 cm^{-1} e de deformação em 457 cm^{-1} (Kim, Choi e Kim, 2010; Moreira *et al.*, 2019). Completando a caracterização do material observam-se as bandas em 560 e 378 cm^{-1} que são atribuídas às vibrações das estruturas secundárias DC4 (duplo anel de 4 membros) presentes na estrutura cristalina das zeólitas LTA e, portanto, características desse material (Markovic, Dondur e Dimitrijevic, 2003).

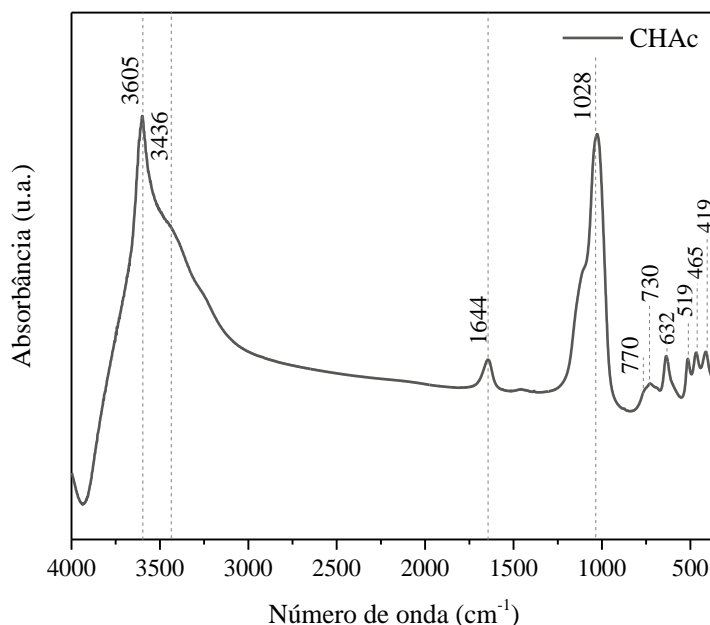
Figura 11 – Espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras de LTA virgens.



Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 12 apresenta o espectro de absorção na região do infravermelho para a CHAc virgem. A banda referente à água adsorvida, em torno de 3500 cm^{-1} , neste caso, apresenta-se como pelo menos duas bandas, em 3605 e 3436 cm^{-1} , que correspondem às ligações isoladas dos átomos de hidrogênio e ao estiramento dos grupos hidróxido, respectivamente. A banda em 1644 cm^{-1} é associada a deformação das moléculas de água. As bandas em 1028 e 770 cm^{-1} são, respectivamente, associadas ao estiramento assimétrico e simétrico dos tetraedros de silício e alumínio nesse material. A banda em 730 cm^{-1} está relacionada às vibrações dos anéis de 4 membros e as bandas em 632 e 519 cm^{-1} são associadas às vibrações dos anéis duplos de seis membros, as quais em conjunto são características da estrutura cristalina as chabazita. E, por fim, as bandas em 465 e 419 cm^{-1} são relacionadas às vibrações de deformações dos tetraedros de silício de alumínio (Aysan *et al.*, 2016; Geng *et al.*, 2018).

Figura 12 – Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de CHA virgem.

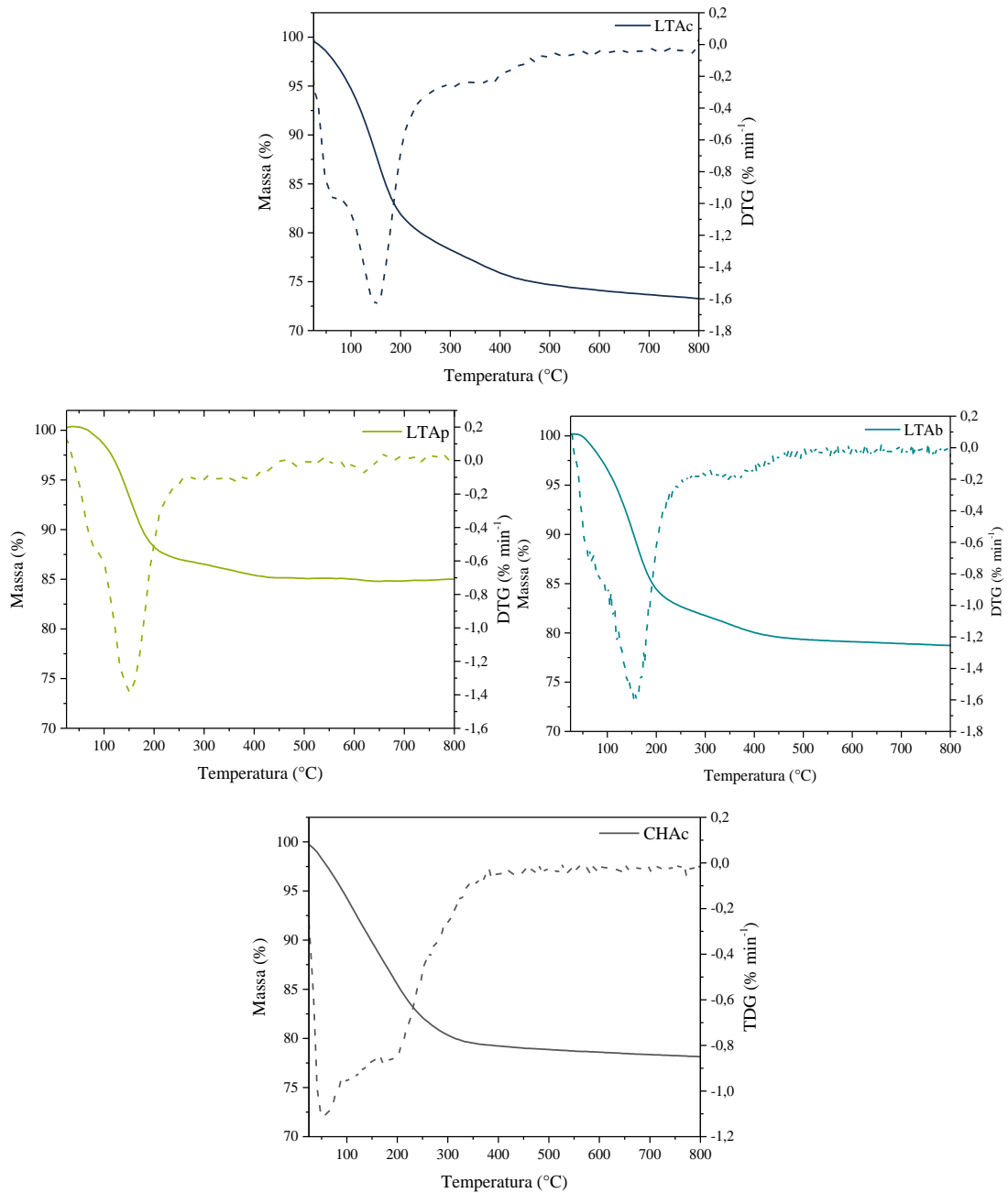


Fonte: Elaborada pela autora.

4.1.5 Análise Termogravimétrica (TG)

A estabilidade térmica e as características de desidratação e liberação de componentes voláteis são conhecidas a partir das análises termogravimétricas. Na Figura 13 estão plotadas as análises TG e DTG das amostras virgens das LTA e CHA. As zeólitas perdem massa até a temperatura de 200°C devido a dessorção de água livre. Após esse patamar, os complexos formados entre a água e os cátions são rompidos e essa água estrutural também é liberada até aproximadamente 400°C. Por fim, ocorrem pequenas perdas mássicas referentes a reações de hidroxilação e rompimento de grupos hidróxidos ligados aos cátions (Iqbal *et al.*, 2019). Observa-se que, entre os materiais analisados, todos apresentaram esse mesmo comportamento para a perda de massa. Entre as zeólitas A, o material peletizado apresentou uma redução de massa menor que o cristal, o que já era esperado uma vez que esse material contém menos zeólita ativa por massa total de adsorvente. Já o comportamento da amostra *binderless* foi semelhante ao da amostra cristalina. Todos os materiais analisados praticamente deixam de registrar perdas mássicas a partir de 460, 450, 458 e 400°C para, respectivamente, LTAc, LTAp, LTA b e CHAc.

Figura 13 – Análises TG (linha contínua) e DTG (pontilhada) para as amostras virgens.



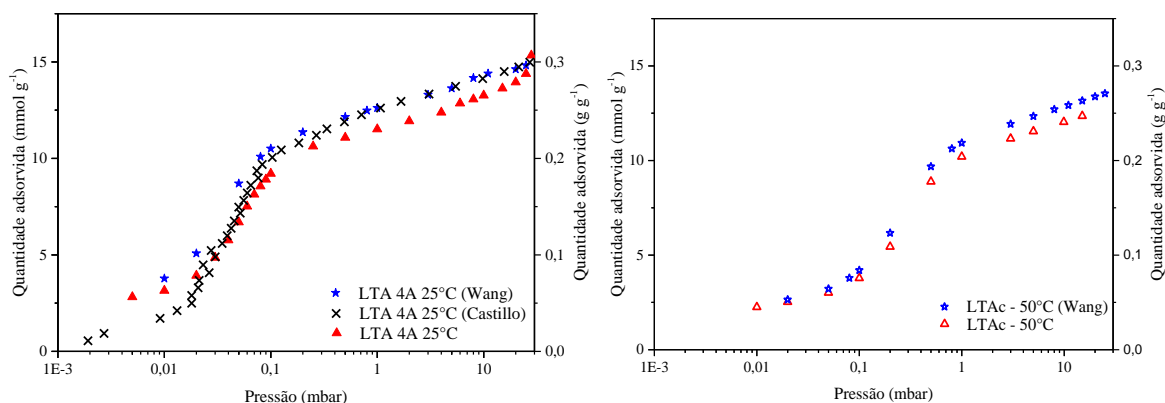
Fonte: Elaborada pela autora.

4.2 Isotermas de Equilíbrio de Adsorção de Vapor de Água

Foram medidas isotermas de adsorção de vapor de água a 25 e 50°C para a amostra de LTAc que foram comparadas com dados da literatura para validação da técnica gravimétrica utilizada. Os resultados estão mostrados na Figura 14. Em ambos os gráficos, é possível observar uma boa aproximação, apesar de leves discrepâncias, entre os dados experimentais obtidos e os publicados na literatura por Wang (2020) que estudou a adsorção

de vapor de água em amostras de LTA cristal 3A e 4A (Sigma Aldrich), também em um sistema IGA-002 para diversas temperaturas. E Castillo e colaboradores (2013) obtiveram isotermas de adsorção de vapor de água a 25°C por método volumétrico para uma amostra de LTA cristal fornecida pela Linde. Diferentes grupos de pesquisa tem reportado dados de isotermas de água em zeólitas com amplas variações entre os resultados encontrados devido a diversos fatores como imperfeições na estrutura cristalina, o reposicionamento dos cátions, incertezas na distribuição dos átomos de alumínio (Castillo *et al.*, 2013).

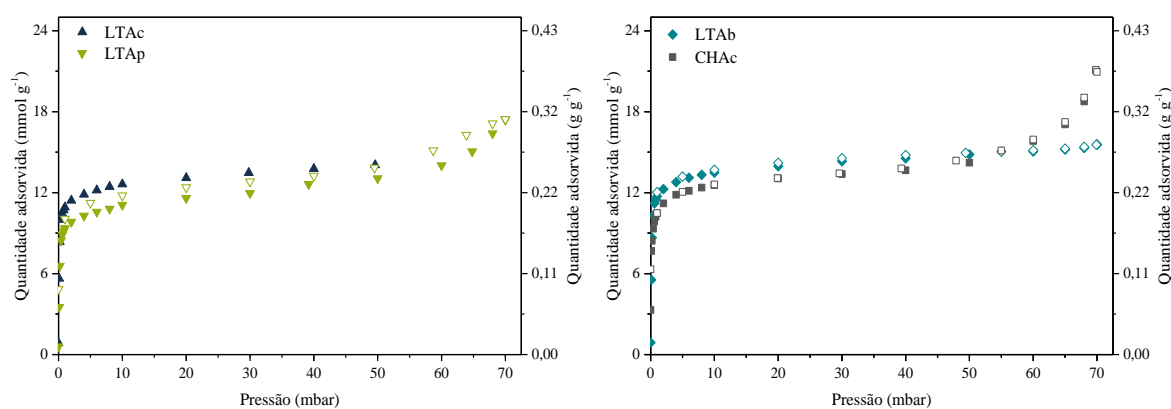
Figura 14 – Comparativo entre isotermas de vapor de água a 25°C e 50°C para a LTAc e dados da literatura.



Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 15 apresenta o comparativo entre as isotermas de vapor de água obtidas para as amostras virgens, em que os pontos preenchidos foram obtidos por pressurizações sucessivas (adsorção) e os pontos vazados, por despressurizações sucessivas (dessorção). As amostras LTAc e LTAb apresentaram um comportamento típico de isoterma do tipo I, característica de materiais microporosos. Enquanto, as amostras de LTAp e CHAc apresentaram comportamento de isoterma do tipo II, que ocorre em materiais macroporos, onde há formação de camadas múltiplas adsorvidas à medida que se aproxima dos valores mais altos de pressão (Thommes *et al.*, 2015). Apesar deste resultado, a amostra de CHAc é um material cristalino e microposo, sendo esta observação relacionada a condensação capilar interpartícula. Estas curvas estão de acordo com as características dos materiais, pois as amostras de LTAc e LTAb são materiais predominantemente microporosa. E a amostra, LTAp apresenta tanto os microporos dos cristais quanto os macroporos do ligante.

Figura 15 – Isotermas de vapor de água a 40°C para as amostras virgens: LTAc e LTAp (lado esquerdo) e LTA b e CHAc (lado direito).



Fonte: Elaborada pela autora.

As isotermas apresentam discretas histereses, que provavelmente são devido a dificuldades difusionais da molécula de água na rede cristalina da LTA, que possui poros de dimensões comparáveis ao diâmetro cinético da água. Para os pontos de dessorção (vazados), a amostra esteve mais tempo em contato com o adsorbato, já que o procedimento experimental típico consiste em ir pressurizando a amostra até 70 mbar (próximo à pressão de vapor da água a 40°C – 72,5 mbar) e, em seguida, efetuar a despressurização. Isto explica porque a quantidade adsorvida numa mesma pressão é ligeiramente maior na dessorção que na adsorção. Para a amostra peletizada (LTAp), a subida na isoterma após 50 mbar e a histerese nesta faixa de pressão pode ser devida à condensação de água nos poros maiores (meso e macro) produzidos pela conformação em péletes. Entretanto, a isoterma da CHAc não apresenta histerese, indicando que a estrutura cristalina da chabazita pode favorecer a difusão das moléculas de água.

Ghodhbene e colaboradores (2017) estudaram a adsorção e cinética de água em diversas temperaturas com foco para amostras de SOD, LTA (3A, 4A e 5A) e FAU. As isotermas foram medidas gravimetricamente em uma IGA 03, em que as pressões parciais de água foram geradas pelo arraste de uma corrente de nitrogênio. Os valores encontrados para LTA cristal foram de, aproximadamente, 0,254 g g⁻¹ a 25°C e 0,236 g g⁻¹ a 50°C para pressão parcial de 23,3 mbar (2,33 kPa). E para a amostra em peletizada em torno de 0,207 e 0,127 g g⁻¹ para as temperaturas de 25 e 50 mbar, respectivamente. Esses valores são comparáveis com os valores encontrados para as amostras a 20 mbar, que são 0,236 e 0,207 g g⁻¹ para o LTAc e a LTAp, respectivamente. Jänchen e colaboradores (2015) avaliaram a capacidade de

adsorção e estrutura de zeólitas *A birderless* e com 20% de ligante para aplicação em sistemas de armazenamento de energia térmica. As capacidades medidas em pressão relativa de 0,33 para a amostra com ligante foram de 0,226 g g⁻¹ a 25°C e de 0,189 g g⁻¹ a 80°C. E para a amostra sem ligante foram de 0,25 e 0,23 g g⁻¹ a 25 e 80°C, respectivamente. Que são valores compatíveis tanto com a LTAp quanto com a LTAb, com 0,251 g g⁻¹ na pressão relativa de 0,3. Jänchen e colaboradores (2006) estudaram a capacidade de adsorção de diversos adsorventes naturais em várias temperaturas, e mediram gravimetricamente a quantidade adsorvida na chabazita em, aproximadamente, 0,242 g g⁻¹ a 40 °C na pressão de 7,4 mbar. Valor aproximado ao medido experimentalmente neste trabalho para a pressão de 10 mbar, 0,226 mbar.

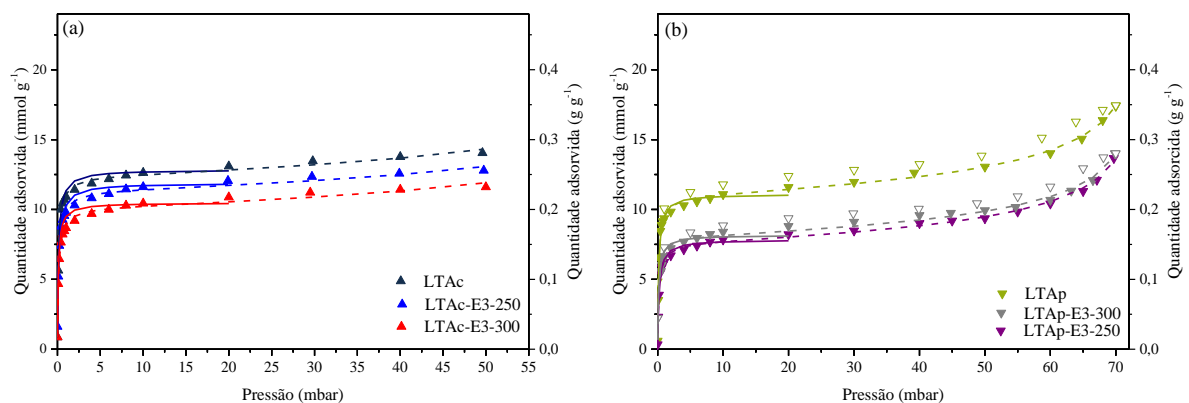
Gorbach, Stegmaier e Eigenberger (2004) estudaram a adsorção de isotermas de vapor de água em um sistema volumétrico para zeólita 4A comercial peletizada. Partindo dos valores de entalpia de adsorção para esse sistema, que inicialmente são altos e em seguida apresentam um decréscimo até atingir um patamar determinado, eles propuseram que a adsorção de água na LTA ocorre em duas etapas: uma em que são formadas as ligações com os cátions inicialmente livres e outra que ocorre quando esses cátions estão totalmente ocupados e é necessário buscar outros sítios de adsorção. Wang (2020) estudou isotermas adsorção de água em zeólita 3A e 4A comerciais na forma cristalina e chegou até o ajuste com o modelo de Langmuir triplo sítio, que até então não havia sido utilizado para descrever esse tipo de sistema e que apresentou uma boa aproximação nas faixas de pressões e temperaturas estudadas. Esse modelo teve uma boa aproximação, pois o adsorbato apresenta um momento de dipolo permanente e interage fortemente com os cátions, que por sua vez possuem três sítios de localização na estrutura cristalina da zeólita.

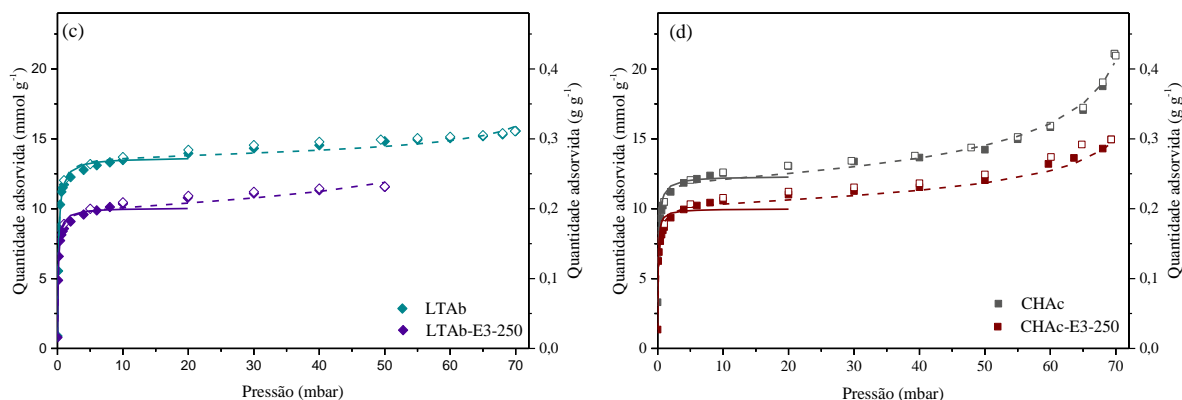
As interações intermoleculares podem se comportar de duas formas distintas. A baixas pressões as interações entre as zeólita e a água são mais importantes, enquanto nas pressões próximas da saturação as interações adsorbato/adsorbato passam a ser mais significativas, nesta região as moléculas de água se comportam de maneira semelhante à água fase líquida. No entanto, estas interações adsorbato/adsorbato só são possíveis em poros que comportem múltiplas camadas adsorvidas, o que apenas ocorre nos meso/macroporos da amostra peletizada. Os sítios de adsorção localizados nas cavidades de sodalita, também chamadas de cavidades beta, são os sítios mais estáveis e as moléculas tendem a adsorver preferencialmente neste sítio, embora a difusão através dos anéis de seis membros seja mais lenta. Em seguida as moléculas de água adsorvem nas paredes da supercavidade da LTA, que

pode ser denominada de cavidade alfa, e em seguida também é ocupado o centro dessa cavidade (Castillo *et al.*, 2013).

Na Figura 16, apresentam-se as isotermas de água a 40°C para as amostras virgens e envelhecidas, em que os dados experimentais (pontos) podem ser apreciados com os respectivos ajustes por Langmuir (linha contínua) e Aranovich-Donohue (linha tracejada). A equação de Langmuir foi escolhida para representar o equilíbrio no estudo cinético, devido a sua maior simplicidade e por descrever satisfatoriamente os dados experimentais até 10 mbar, faixa em que foram realizados os ensaios cinéticos para a estimativa de difusividade (seção 4.5). Já a equação proposta por Aranovich e Donohue (1995) apresenta um bom ajuste em toda a faixa de pressão, pois leva em conta a formação de multicamadas adsorvidas. Nota-se, também, que a expressão pode ser reduzida à equação de Langmuir quando o expoente d tende a zero, ou seja, quando não ocorre a formação de multicamadas e, por conseguinte, fenômeno de condensação. Assim, a equação de Langmuir ajustada na faixa de pressões sugestiva de apenas uma monocamada adsorvida (neste trabalho foi arbitrada a faixa até 20 mbar ou pressão relativa de 0,3) pode descrever o comportamento da isoterma.

Figura 16 – Comparativo entre as isotermas de vapor de água a 40°C para as amostras envelhecidas: Experimental (símbolos), modelo de Langmuir (linhas contínuas) e AD (linhas tracejadas).





Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 16 mostra o comparativo entre as isotermas de vapor de água a 40°C para as amostras virgens e envelhecidas. Seguindo o mesmo comportamento observado nas isotermas de CO₂ a 25 e 0°C a capacidade de adsorção de água foi reduzida após o processo de envelhecimento. Para a amostra de zeólita A na forma cristalina, Figura 16 (a), é possível observar que houve uma redução gradativa da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura de envelhecimento. Onde, as reduções no ponto de 50 mbar, equivalente a, aproximadamente, 0,7 de pressão relativa, foram de 9,7 e 18,4% para a amostra envelhecida, respectivamente, a 250 e 300°C, como indicado na Tabela 10. Esse resultado pode estar relacionado ao aumento do coque produzido nas cavidades e poros dos cristais. A Figura 16 (b), são apresentadas as isotermas para a amostra LTA p virgem e envelhecidas a 250 e 300°C. Que mostram um comportamento análogo ao observado nas isotermas de CO₂ a 25°C, onde as perdas de capacidade são aproximadamente semelhantes. E, em torno de 23,8% para o ponto de 50 mbar e de 20,5% para o ponto 70 mbar, que equivale a 0,95 de pressão relativa. Embora o aumento da temperatura tenha produzido um crescimento na concentração de coque identificado na análise elementar, este não foi suficiente para aumentar a desativação da LTA c. Isso pode estar relacionado à localização de parte do coque nos macroporos do ligante, fazendo com que mesmo após o envelhecimento em uma temperatura 50°C maior os cristais não fossem diretamente afetados. Na Figura 16 (c) estão plotadas as isotermas virgem e envelhecidas a 250°C para amostra LTA b. No ponto de 50 mbar, houve uma redução de 22,0% na capacidade de adsorção, a maior desativação em relação a amostra cristalina (LTA c) pode estar ligada ao acúmulo de coque sobre a superfície externa do material o que impede o acesso do adsorbato ao interior das partículas. E a Figura 16 (d) apresenta as isotermas para a amostra de CHAc virgem e envelhecidas. Que apresentaram uma redução de 15,4 e 28,7% para os pontos de 50 e 70 mbar. A maior perda de capacidade quando comparada a LTA c,

pode estar atrelada ao maior volume interno e maior quantidade de cátions, propriedades inerentes da estrutura cristalina, o que favorece a formação de clusters, mesmo quando há redução dos sítios de adsorção pelo acúmulo de coque. Na Tabela 10 estão sumarizadas as capacidades de adsorção na região de saturação (pressão relativa de 0,7) e na região de condensação (pressão relativa de 0,95) para as amostras virgens e envelhecidas após 35 ciclos.

Tabela 10 – Resumo das quantidades adsorvidas de vapor de água a 40°C nas pressões de 50 e 70 mbar.

Amostra	Quantidade adsorvida em 50 mbar (mmol g ⁻¹)	Quantidade adsorvida em 70 mbar (mmol g ⁻¹)
LTAc	14,16	–
LTAc-E3-250	12,78	–
LTAc-E3-300	11,56	–
LTAp	13,11	17,41
LTAp-E3-250	9,33	13,64
LTAp-E3-300	9,85	14,04
LTAAb	14,84	15,55
LTAAb-E3-250	11,61	–
CHAc	14,24	21,01
CHAc-E3-250	12,04	14,98

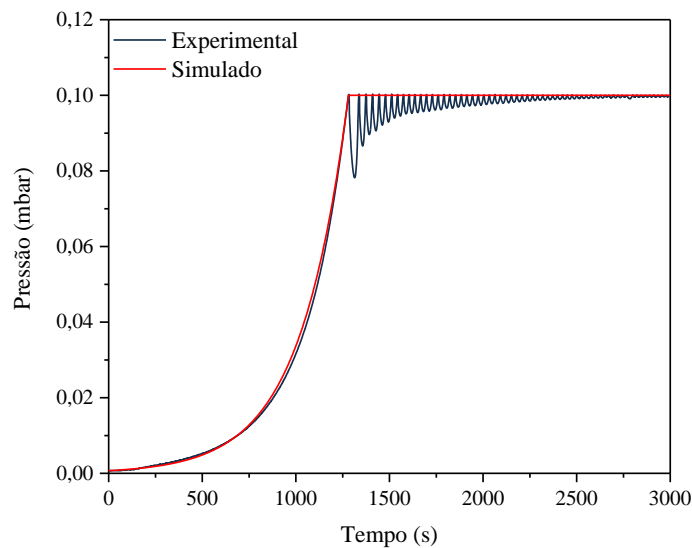
Fonte: Elaborado pela autora.

Santiago e colaboradores (2019) estudaram a desativação de uma zeólita comercial peletizada com razão Si/Al igual a 3,1 a partir de um procedimento de bancada similar ao empregado neste trabalho. As amostras foram analisadas tanto por isotermas de CO₂ quanto por isotermas de vapor de água a 30°C em balança de suspensão magnética. Foi observado que, com o aumento dos ciclos de aquecimento-resfriamento, a capacidade de adsorção do material foi reduzida em 27 e 25% para o vapor de água e o dióxido de carbono, respectivamente. A razão Si/Al é um fator importante para a desativação do adsorvente, pois materiais com menores valores deste parâmetro (mais alumínio estrutural) apresentam menor estabilidade térmica e hidrotérmica, que ocorre quando o material é aquecido em presença de água e tem início uma série de reações que geram a retirada irreversível dos átomos de alumínio da estrutura cristalina do material implicando em perda de capacidade (Guisnet e Ribeiro, 2011).

4.3 Estudo Cinético da Adsorção de Vapor de Água

O funcionamento das válvulas podem influenciar no formato do *uptake*, uma vez que podem agir como uma resistência extra à transferência de massa (Richard *et al.*, 2021). As restrições impostas pela abertura da válvula fornecem um perfil de aumento da pressão, aproximadamente, exponencial. Que vão influenciar no aumento da quantidade adsorvida com o tempo, principalmente, nas amostras com menores dificuldades difusionais. A Figura 17 apresenta o comportamento da pressão com o tempo e ajuste feito pelo modelo.

Figura 17 – Perfil de pressão do sistema: experimental e simulado.

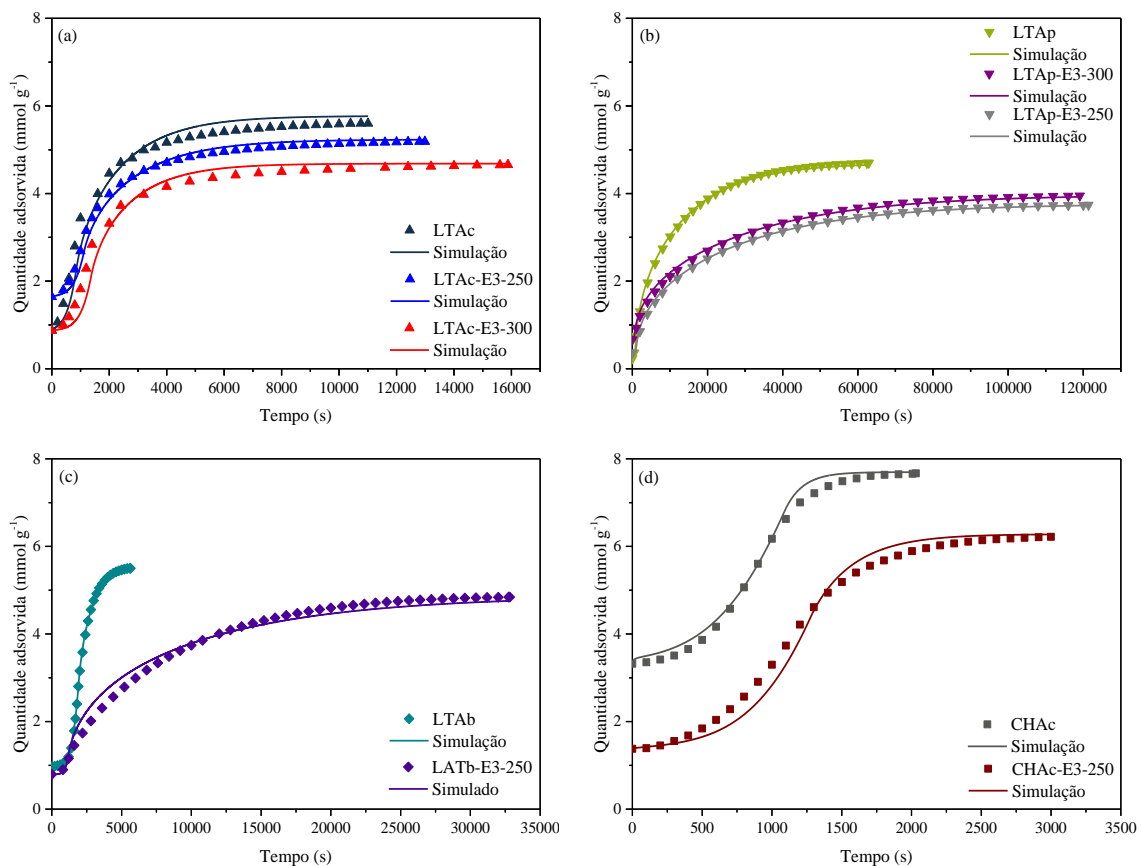


Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 18 apresenta os *uptakes* de adsorção de água para as amostras virgens e envelhecidas no ponto de 0,1 mbar. Entre as amostras virgens a que apresentou a estabilização da massa no menor intervalo de tempo foi a CHAc. Este material possui uma maior razão Si/Al, o que indica menor quantidade de Alumínio na estrutura do que a LTA. Mais alumínio na estrutura está associados à amostras mais hidrofílicas, em contrapartida pode inserir uma maior quantidade de defeitos na estrutura e dificultar a difusão (Kosinov *et al.*, 2015). Krishna (2012) avaliou a influência da energia de adsorção na auto-difusividade de CO₂, comparando uma FAU-Si, Na-Y (Si/Al = 3) e Na-X (Si/Al = 1,23). E verificou quanto maior o calor isostérico menor o coeficiente de auto-difusão. Dentre as amostras de LTA conformada em cristais foi que alcançou o equilíbrio mais rápido, seguida pela *binderless* e pelo material peletizado. Esse resultado pode estar relacionado ao menor tamanho das partículas e à menor quantidade de resistências à transferência de massa. Seabra e colaboradores (2019) estudou a difusão de CO₂ em zeólitas A *binderless* pelo método ZLC (*Zero Length Column*), com

diferentes diâmetros de partícula. E concluiu que a transferência de massa nesse material é limitada pela difusão intracristalina. Assim, estendendo essa conclusão para a adsorção de água, onde o material apresentou maior facilidade para atingir o equilíbrio quando comparada com a amostra peletizada pelo método tradicional. A LTAp apresenta difusão bimodal, em que há a resistência a difusão nos macroporos e ligante juntamente com a resistência intracristalina.

Figura 18 – *Uptakes* de adsorção de água experimentais (símbolos) e simulados (linhas) para o ponto de pressão de 0,1 mbar.



Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 18, também, é possível notar que as amostras após o envelhecimento necessitam de mais tempo para atingir o equilíbrio de adsorção. Sendo na Figura 18 (a) apresenta as amostras LTAc virgem e envelhecidas. Elas assim como as isotermas apresentaram uma tendência decrescente na capacidade de adsorção do *uptake* e um tendência crescente da necessidade de tempo com o aumento da temperatura de adsorção. A Figura 18 (b) apresenta os *uptakes* para as amostras de LTAp, virgens e envelhecidas. E apresentaram difusão mais lenta após o envelhecimento. Note que, por tratar-se de péletes com uma distribuição bimodal de poros (poros dos cristais e poros do processo de conformação), os

valores encontrados são de difusividade efetiva que inclui resistência a difusão nestes tamanhos de poros. As curvas apresentadas trazem um comportamento semelhante, que começa com um rápido aumento de massa seguido por uma lenta aproximação do equilíbrio. Este padrão de resposta é característico de sistemas controlados pela transferência de energia (Ruthven, 2012). A Figura 18 (c) apresenta os *uptakes* para as amostras *binderless* virgem e envelhecidas. Após os ciclos a amostra precisou de mais tempo para atingir o equilíbrio, no entanto deve-se levar em conta que para o levantamento da isoterma da amostra virgem foram utilizados menos massa que nas demais amostras. E por fim, a Figura 18 (d) que amostra os dados de *uptake* para amostra de CHAc.

A Tabela 11 apresenta os valores de difusividade para as amostras virgens e envelhecidas. Analisando em conjunto os dados da Figura 18 e da Tabela 11 fica clara a redução de capacidade de adsorção no equilíbrio e a cinética de adsorção mais lenta após os ciclos de aquecimento-resfriamento, o que sugere a deposição de coque no material. O possível bloqueio dos poros e das cavidades, leva tanto a redução de sítios de adsorção de água (redução da capacidade) quanto dificulta a transferência de massa intraparticular resultando em uma cinética de adsorção mais lenta.

Tabela 11 – Resumo dos coeficientes de difusão para a pressão de 0,1 mbar.

Amostra	Raio da partícula (m)	Difusividade ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
LTAc	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$1,84 \cdot 10^{-14}$
LTAc-E3-250	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$1,69 \cdot 10^{-14}$
LTAc-E3-300	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$2,09 \cdot 10^{-14}$
LTAp	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$4,15 \cdot 10^{-12}$
LTAp-E3-250	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$1,98 \cdot 10^{-12}$
LTAp-E3-300	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$2,05 \cdot 10^{-12}$
LTAAb	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$7,82 \cdot 10^{-11}$
LTAAb-E3-250	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$6,50 \cdot 10^{-12}$
CHAc	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$6,45 \cdot 10^{-12}$
CHAc-E3-250	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$9,89 \cdot 10^{-14}$

Fonte: Elaborado pela autora.

4.4 Estudo do Envelhecimento Acelerado

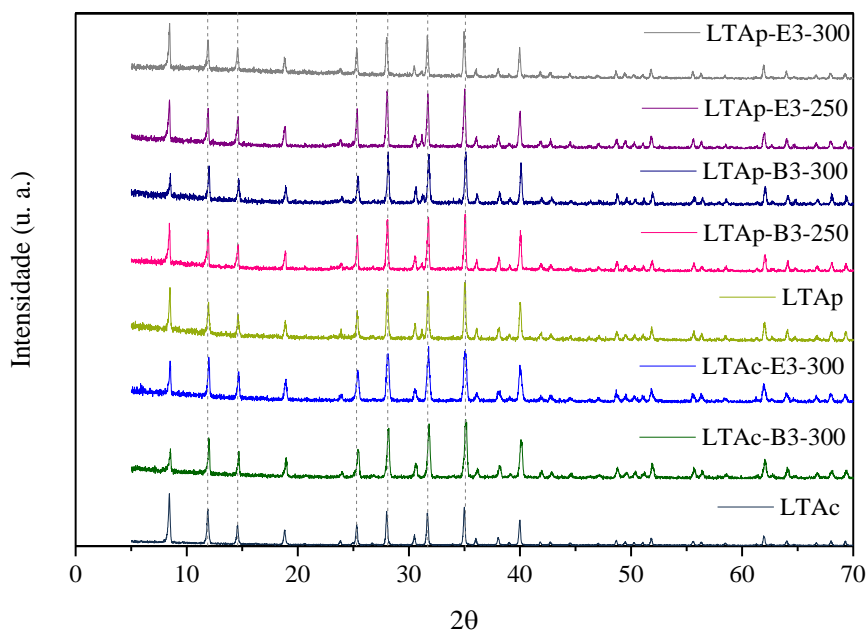
A redução da vida útil do adsorvente com os ciclos de aquecimento e resfriamento experimentados em processos de secagem do tipo TSA pode estar relacionada a dois fatores: a degradação da estrutura cristalina por stress térmico e a formação de coque que leva ao bloqueio dos poros do adsorvente. Nesta seção, busca-se investigar qual desses fatores contribuiu para a redução da capacidade de adsorção e para o aumento da resistência à transferência de massa observadas nos materiais estudados.

4.4.1 Efeitos sobre a Estrutura Cristalina

Os tratamentos térmicos em zeólitas podem ser responsáveis por diversos efeitos como a redução do volume em decorrência da saída de moléculas de água ou moléculas utilizadas como *template*, transformações para fases mais estáveis, colapso da estrutura, amorfização e expansão térmica negativa, o que fazem da resistência térmica um fator importante para atrasar o envelhecimento dos materiais zeolíticos. No entanto, a combinação de fatores como a temperatura e a umidade pode ser ainda mais prejudicial, pois a presença dos grupos hidróxido favorece reações de desaluminação, ou seja, a remoção dos átomos de alumínio da estrutura cristalina (GUISNET e MAGNOUX, 2010).

Na Figura 19 estão plotados os difratogramas para as amostras de LTA cristal e pélete envelhecidas a 250 e 300°C em presença e ausência de n-heptano em comparação com as amostras virgens. Neste gráfico é possível observar, que mesmo após o tratamento térmico em 35 ciclos, o material não perdeu sua identidade original e todos os picos característicos continuaram presentes independente da temperatura de envelhecimento.

Figura 19 – Difratoogramas de Raios X para as amostras de LTA cristal e envelhecidas em presença e ausência de n-heptano.



Fonte: Elaborada pela autora.

Fatores externos como a umidade podem afetar a intensidade de alguns picos, dessa forma os escolhidos para o cálculo da cristalinidade devem ser os menos afetados por esses efeitos (Szostak, 1989). No caso da LTA, os planos cristalinos escolhidos foram demarcados pelas linhas pontilhadas verticais na Figura 19. É possível observar que houve uma ligeira variação na intensidade relativa do primeiro pico após o envelhecimento o que pode estar relacionado a sua suscetibilidade aos fatores externos. Na Tabela 12 estão comparados os cálculos da cristalinidade para as amostras de LTA (virgem). A amostra cristalina (pó) apresentou as maiores reduções da cristalinidade, cerca de 40%, após os ciclos de aquecimento e resfriamento, que pode indicar a deterioração parcial da estrutura cristalina devida ao aquecimento da amostra em presença de água. O material peletizado envelhecido apresentou variações de até torno de 17% de cristalinidade em relação a amostra virgem, o que pode ser decorrente das incertezas no método. Mas, em geral apresentou uma variação de cristalinidade menor que a amostra em pó, o que pode estar relacionado à resistência térmica e mecânica proporcionada pelo processo de peletização (Bingre, Louis e Nguyen, 2018).

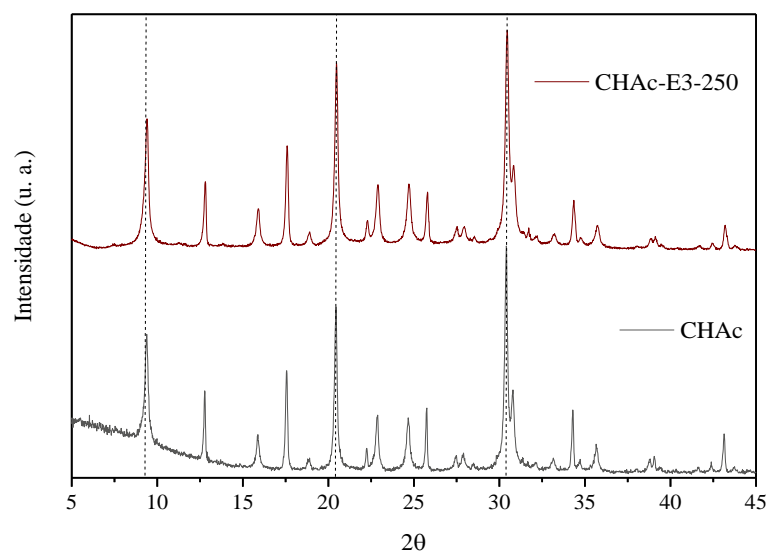
Tabela 12 – Cristalinidade das amostras de LTA cristal e envelhecidas em presença e ausência de n-heptano.

Amostras	Áreas						Cristalinidade (%)
	222	420	442	620	642	644	
LTAc	90,2	71,6	84,4	123,0	119,1	139,4	100
LTAc-E3-300	55,8	41,3	45,7	71,9	73,7	84,6	59,42
LTAc-B3-300	60,7	31,2	51,7	79,2	83,7	97,2	64,3
LTA-p	51,1	40,5	50,4	69,4	71,6	82,0	100
LTAp-E3-250	45,5	37,3	53,7	78,1	80,1	86,3	104,4
LTAp-B3-250	73,8	53,7	59,9	78,9	71,6	79,6	114,4
LTAp-E3-300	66,9	43,8	55,8	80,0	84,1	82,4	113,1
LTAp-B3-300	60,7	31,2	51,7	79,2	83,7	97,2	83,0

Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 20 apresenta o difratograma de Raios X para a amostra de chabazita virgem e envelhecida em presença de n-heptano. É possível observar que após os ciclos de envelhecimento não há variações significativas na estrutura cristalina identificada pela técnica. Todos os picos se mantiveram, indicando a presença de apenas uma fase predominante referente a chabazita. Quanto ao cálculo da cristalinidade devido a discrepâncias nos valores de intensidade absoluta das amostras não foi possível calcular os dados de cristalinidade.

Figura 20 – Difratogramas de Raios X para as amostras de CHA cristal e envelhecidas em presença de n-heptano.



Fonte: Elaborada pela autora.

4.4.2 Estudo da Formação de Coque

A perda de capacidade de adsorção das zeólitas também pode estar relacionado com o acúmulo de substâncias orgânicas pesadas no interior dos poros. Estes depósitos são formados em reações paralelas durante os ciclos de adsorção/regeneração e podem ficar aprisionados no interior da zeólita, bloqueando sítios ativos e impedindo a difusão do adsorbato. Assim, faz-se necessário entender o mecanismo de formação, a identidade, e a localização do coque para tentar evitar ou minimizar sua ocorrência (Guisnet, Costa e Ribeiro, 2009). Nesta seção, são analisados os resultados de algumas técnicas químicas e físicas empregadas para investigar a formação de coque e, de certa forma, quantificar as modificações químicas da superfície dos materiais com o processo térmico em presença de hidrocarbonetos de cadeia longa e umidade.

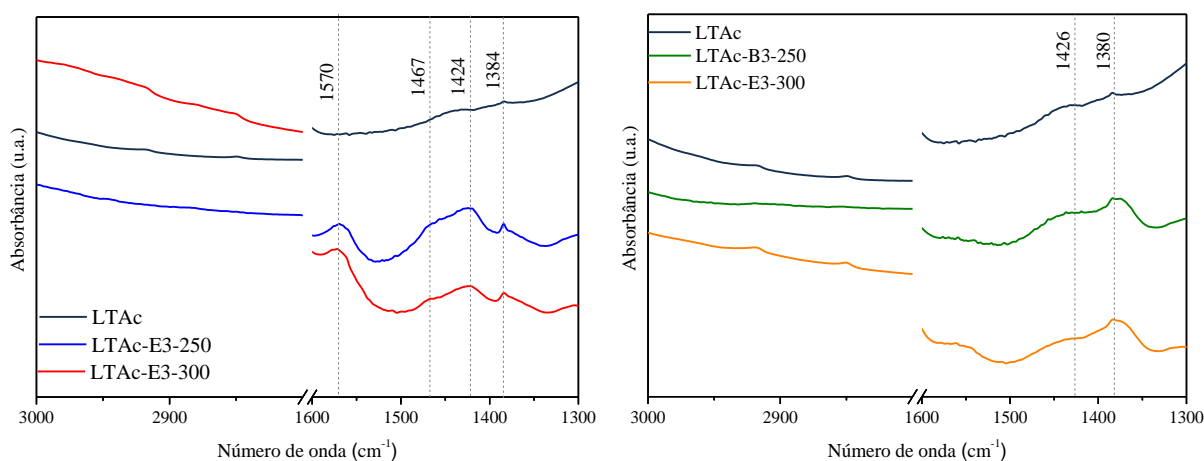
4.4.2.1 Análise FTIR aplicada na identificação de coque

A natureza do coque pode ser investigada por diversas técnicas como o infravermelho (IR), Raman, UV-Visível (UV-Vis), Ressonância Magnética Nuclear (RMN), entre outras. Dentre elas, a absorção ao infravermelho é das mais comumente utilizadas para a caracterização do coque, por ser uma técnica não destrutiva do material e passível de aplicação *in situ*. O coque pode apresentar bandas em três regiões específicas do espectro de absorção: na faixa entre 3.000 e 3.200 cm^{-1} que é a parcela do espectro em que ocorrem o estiramento dos componentes aromáticos; na faixa que vai de 2.800 a 3.000 cm^{-1} , onde então localizados os estiramentos dos compostos alifáticos; e entre as bandas de 1.300 e 1.700 cm^{-1} , em que estão posicionadas as bandas relacionadas ao estiramento dos componentes insaturados. A temperatura de operação é um fator importante para a identidade do coque. Processos que ocorrem entre 30 e 180°C favorecem a formação de compostos alifáticos, enquanto os compostos aromáticos são formados em temperaturas superiores a 280°C (Guisnet e Ribeiro, 2011). Para nossa análise, no entanto, não foi possível avaliar a presença de compostos aromáticos, pois na mesma faixa também ocorrem bandas referentes a grupos hidroxila que se sobrepõem a essas bandas. Também, devido a presença de bandas em torno de 1.650 cm^{-1} , relativas as moléculas de água, o estudo se restringiu à faixa de 1.300 a 1.500

cm⁻¹.

A Figura 21 apresenta os espectros de absorção para a LTA cristal virgem e envelhecidas na faixa de comprimento onda mencionadas. O gráfico da esquerda expõe as amostras envelhecidas em presença de n-heptano e a direita estão plotadas as amostras em branco. Nos dois experimentos o reator Parr é pressurizado com CO₂ a 6 bar e em todas as amostras são encontradas bandas em torno de 1420 e 1380 cm⁻¹ relacionadas a espécies de carbonatos (Montanari e Busca, 2008). As bandas referentes a presença de hidrocarbonetos ou coque formado no interior dos poros na faixa dos componentes alifáticos (2.800-3.000 cm⁻¹) não foram visíveis nessa amostra. No entanto, entre 1.600 e 1.400 cm⁻¹ estão localizadas vibrações referentes ao movimento de estiramento e contração das ligações entre os carbonos presentes em anéis aromáticos (Vilarrasa-García *et al.*, 2010). Nas amostras são identificadas as bandas em 1.570 cm⁻¹, que é associada ao estiramento das duplas ligações dos anéis aromáticos, e a banda por volta de 1.467 cm⁻¹, presente em compostos alquil-aromáticos (Park e Seo, 2009).

Figura 21 – Espectros de absorção no infravermelho em detalhes para as amostras de LTAc envelhecidas com 35 ciclos (esquerda) e branco com 35 ciclos (direita).

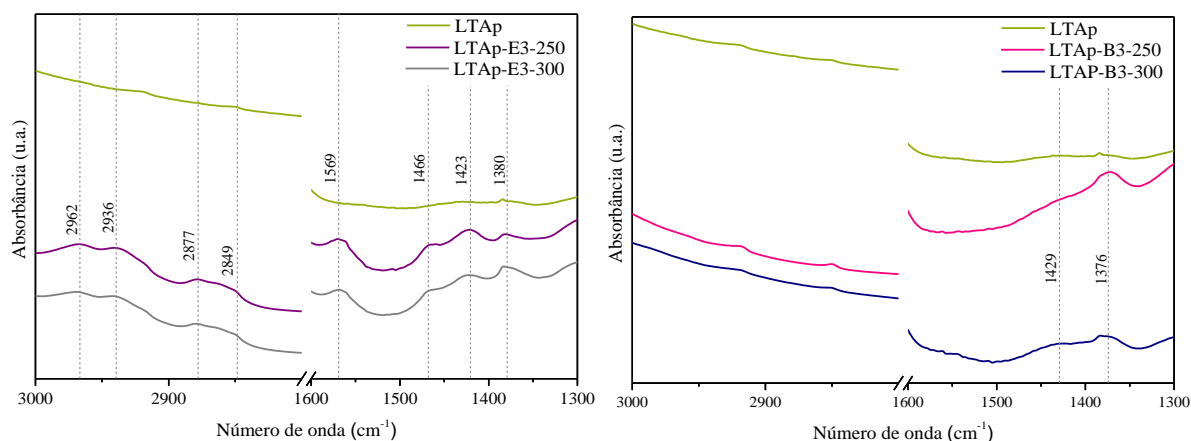


Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 22 mostra os espectros de adsorção para as amostras de LTAp virgens, envelhecidas e brancos a 250 e 300°C. Nos dois gráficos é possível observar a presença de bandas que surgiram após os ciclos de envelhecimento. Na figura a esquerda estão presentes bandas nos comprimentos de onda de 2.962 e 2.936 cm⁻¹ que são relacionadas ao estiramento assimétricos dos grupos CH₂ e CH₃, respectivamente. O estiramento simétrico para o grupo etil foi registrado em 2.877 cm⁻¹ e para o metil em 2.849 cm⁻¹. A banda que ocorre em 1.466

cm^{-1} é referente ao movimento de deformação dos grupos CH_2 e em cerca de 1.380 cm^{-1} ocorre a deformação do grupo CH_3 (Colthup, Daly e Wiberley, 1990). Também, é possível verificar a presença das bandas por volta de 1.569 relacionadas ao coque aromático (Park e Seo, 2009). Tanto no gráfico a esquerda, amostras envelhecidas, quanto no gráfico a direita, amostras em branco, estão presentes bandas que podem ser associadas à presença de CO_2 uma vez que em ambas as metodologias de envelhecimento havia a etapa de pressurização com esse gás. As bandas em 1.423 cm^{-1} para as amostras envelhecidas e em 1.429 cm^{-1} para as amostras em branco estão relacionadas ao estiramento assimétrico de íons carbonato e as bandas 1.380 e 1.376 cm^{-1} para, respectivamente, as envelhecidas e brancos também são referentes a espécies carbonato (Montanari e Busca, 2008).

Figura 22 – Espectros de absorção no infravermelho em detalhes para as amostras de LTAp envelhecidas com 35 ciclos (esquerda) e branco com 35 ciclos (direita).

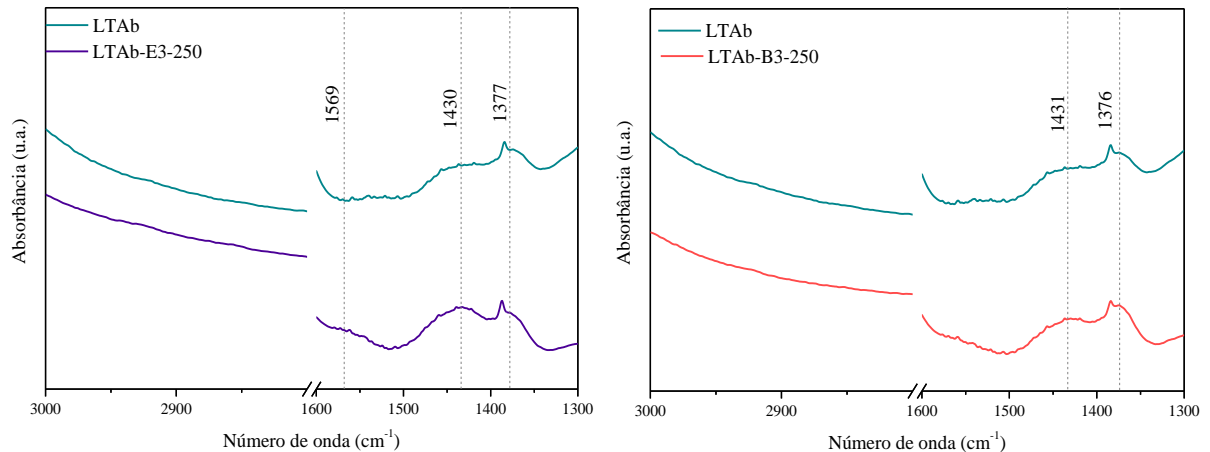


Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 23 apresenta os detalhamentos para as amostras de LTA_b envelhecidas e branco a 250°C . Na imagem à direita é possível notar a ausência das bandas relativas a hidrocarbonetos alifáticos, mas há presença discreta da banda em 1569 cm^{-1} , relacionada a compostos aromáticos. Nos dois gráficos, são observadas bandas relacionadas à presença de espécies de carbonato, que indicam a quimissorção de CO_2 , inclusive na amostra virgem. A síntese do material pode ser a origem das bandas de espécies carbonato nestas amostras, pois as metodologias para a síntese de zeólitas A e Y *binderless* reportadas na literatura são a partir da caulinita, que é convertida para metacaulinita, e silicato de sódio onde são moldadas em *beads*. Em seguida, os péletes passam por uma etapa de secagem em meio alcalino, com hidróxido de sódio (Pavlov, Travkina e Kutepov, 2012; Schumann *et al.*, 2012). E a caulinita,

por sua vez, é uma argila natural que pode ocorrer em presença de outras argilas e materiais como a calcita (carbonato de cálcio) e o quartzo (Habert *et al.*, 2009).

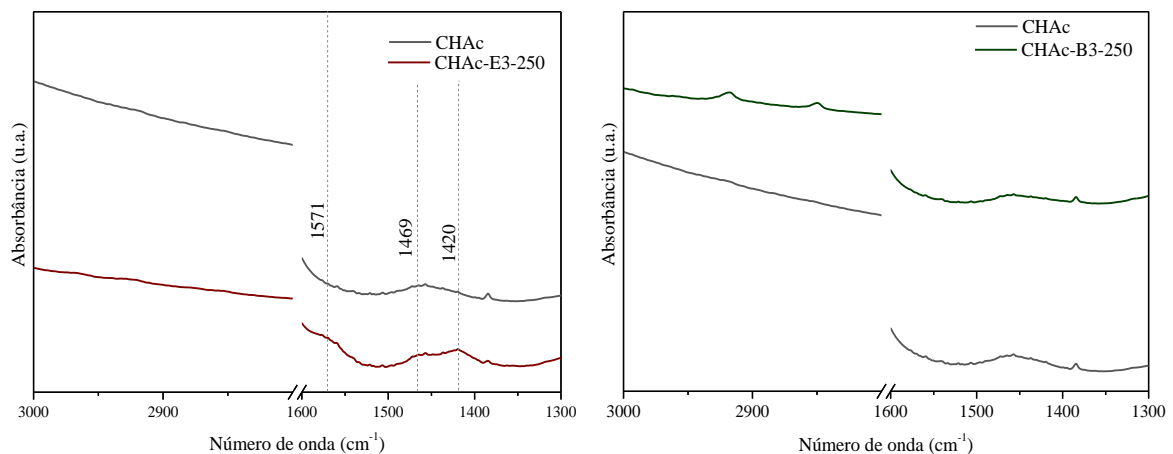
Figura 23 – Espectros de absorção no infravermelho em detalhes para as amostras de LTA b envelhecidas com 35 ciclos (esquerda) e branco com 35 ciclos (direita).



Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 24 apresenta os espectros em detalhes para a CHAc envelhecida com e sem n-heptano, a esquerda e a direita respectivamente. Para a amostra envelhecida, CHAc-E3-250, são observadas as bandas relacionadas ao estiramento das dupla ligações em anéis aromáticos, em 1571 cm^{-1} , e relacionadas a grupos alquil-aromáticos em 1469 cm^{-1} (Park e Seo, 2009). Também é possível distinguir bandas associadas a espécies de carbonato, e 1469 e 1420 cm^{-1} (Villarreal *et al.*, 2017). Para a amostra em branco não foram identificadas variações significativas no espectro de absorção.

Figura 24 – Espectros de absorção no infravermelho em detalhes para as amostras de CHAc envelhecidas com 35 ciclos (esquerda) e branco com 35 ciclos (direita).



Fonte: Elaborada pela autora.

Diversos fatores podem influenciar na formação do coque, entre eles a composição de alimentação do substrato, as condições operacionais e as características do material sólido. Normalmente, os componentes aromáticos, principais precursores do coque, são formados em maior quantidade quando a matéria-prima é rica em hidrocarbonetos de alto peso molecular (Fals *et al.*, 2018). Dessa forma, foi observado que a presença do n-heptano é fundamental para o surgimento de bandas relacionadas à formação de coque aromático em todas as amostras e de coque alifáticos na amostra de LTAp. Embora as amostras em branco tivessem sido pressurizadas com metano, formado por apenas um carbono, este não foi suficiente para a iniciar a formação e depósitos de carbono nos poros do material.

A estrutura cristalina da zeólita também é importante, pois ela determina onde o coque se localiza e o tamanho e formato de suas moléculas. Materiais com maior volume interno podem promover o acúmulo de precursor no interior das cavidades e facilitando as reações responsáveis pela formação do coque, assim aumentando a desativação desse adsorvente. Materiais que apresentam estruturas que facilitem a difusão, com meso e microporos hierarquizados na estrutura cristalina, podem promover a saída das moléculas precursoras do coque para fora dos poros, e dessa forma evita que o coque se acumule nos poros e cavidades levando a desativação da zeólita (Fals *et al.*, 2018).

Park e Seo (2009) estudaram a formação de coque em seis diferentes tipos de zeólitas ácidas: as comerciais CHA, MFI, BEA, MOR e FAU e a H-LTA sintetizada com razão Si/Al igual a 5, utilizadas para catalisar a reação de conversão de metanol em olefinas. Os autores aplicaram diversas técnicas para a identificação do coque e observaram que sob as mesmas condições operacionais os materiais apresentaram diferentes composições de coque e perfis distintos de desativação. As amostras exibiram compostos alquil-aromáticos como precursor para o coque, que podem se acumular nas supercavidades das zeólitas tipo LTA e FAU e gerar componentes poliaromáticos que promovem a desativação dos sítios ativos e o bloqueio dos poros. Por outro lado, nas cavidades menores da CHA a formação dos componentes poliaromáticos é reduzida e com isso a perda de atividade é menor, assim como nos poros das zeólitas BEA e MFI.

Entre os materiais estudados houve variação tanto entre as diferentes estruturas cristalinas abordadas como entre as conformações. Em todos os materiais foram observadas bandas relacionadas a alquil-aromáticos. No entanto, apenas a LTAp apresentou bandas relativas a componentes alifáticos (estiramento simétrico e assimétrico de grupos metila e etila) que pode indicar que este material foi formado ou ficou adsorvido fora dos cristais na

região dos macroporos do ligante presente neste material, uma vez que as amostras LTAc envelhecidas não apresentaram bandas semelhantes. A LTAb apresentou bandas discretas na faixa dos materiais aromáticos, que também pode ser resultado da sobreposição entre as bandas destes componentes e das espécies de carbonato presentes neste material. Por fim, a CHA apresentou um perfil de bandas distinto indicando uma vizinhança química diferente para as ligações observadas, que pode ser resultado de uma natureza de coque diferente da encontrada nas demais amostras.

4.4.2.2 Análise elementar (CHN)

A Tabela 13 apresenta a análise elementar para as amostras virgens e envelhecidas após 35 ciclos. Na tabela é possível observar um aumento significativo na quantidade de carbono após o envelhecimento com 35 ciclos de aquecimento/resfriamento, este resultado pode estar atrelado ao acúmulo de n-heptano e coque na superfície e poros dos materiais. Para as amostras envelhecidas à 300°C, a diferença entre a quantidade inicial e final é de 1,994 e 2,501% para a LTAc e LTAp, respectivamente. Esses dados indicam que a conformação do material em péletes teve impacto direto na maior capacidade de acúmulo de coque interior do material. No entanto, quando se comparam os dados levando em conta diferentes temperaturas para um mesmo material, no caso a amostra LTAp, temos que as amostras envelhecidas à 300°C apresentam maior teor de carbono que o material envelhecido a 250°C (diferença de 2,0 % para amostra LTAp-E3-250 em relação a virgem). Este resultado pode indicar que condições mais drásticas de temperatura podem favorecer a formação de coque e acelerar o processo de envelhecimento.

Tabela 13 – Análise elementar das amostras virgens e envelhecidas em presença de n-heptano após 35 ciclos.

Amostras	Peso (mg)	% C	% H	% N
LTAc	2,490	0,092	2,048	0,104
LTAc-E3-300	2,424	2,086	2,188	0,000
LTAp	2,418	0,202	1,898	0,075
LTAp-E3-250	2,458	2,202	1,994	0,008
LTAp-E3-300	2,682	2,703	2,046	0,001

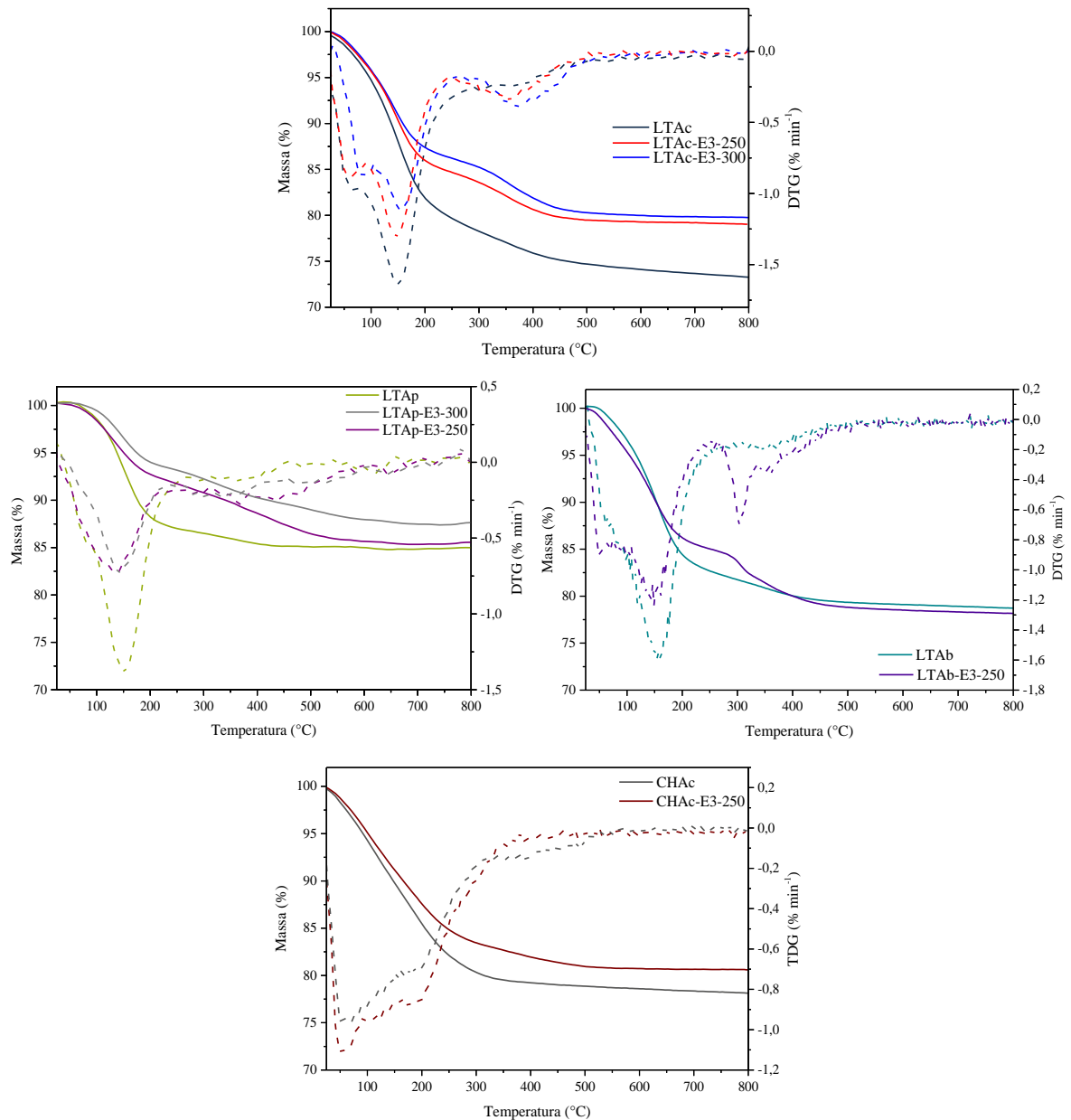
Fonte: Elaborada pela autora.

Santiago e colaboradores (2019) estudaram a formação de coque em um material zeolítico, por uma metodologia de envelhecimento acelerado a 250°C. O envelhecimento na série de amostras tratadas com um hidrocarboneto de cadeia longa (n-heptano), apresentou crescente aumento no percentual de carbono nas amostras. Já a série de materiais envelhecidos na série sem o n-heptano apresentaram percentuais semelhantes ao material virgem. Estes resultados indicam que: a presença de compostos de cadeia longa e o tempo, representado pelo maior número de ciclos, são variáveis importantes na formação de coque. Os resultados obtidos neste trabalho (diferença de 2,159% de carbono entre a amostra mais envelhecida com 35 ciclos e a virgem) é comparável com o valor de para LTAp envelhecida a 250°C.

4.4.2.3 Análise termogravimétrica após o envelhecimento acelerado

A Figura 25 apresenta as análises termogravimétricas e DTG para as amostras após os 35 ciclos de aquecimento/resfriamento em presença de n-heptano. É possível observar que todas as amostras apresentaram mudanças no perfil de perda de massa indicando a formação de compostos orgânicos após o envelhecimento. E que os eventos de perda de massa de água são menos acentuados para as amostras envelhecidas e o ponto de estabilização dessas amostras também é deslocado. Para a LTAc o envelhecimento deslocou a estabilização da DTG de 460°C para 500°C para a LTAc-E3-250 e de 460 para 520°C para a LTAc-E3-300. Na LTA peletizada ocorreu algo semelhante, em que a estabilização passou de cerca de 450°C para 570 e para 600°C para as amostras envelhecidas a 250 e 300°C, respectivamente. A amostra de chabazita apresentou uma mudança mais suave do termograma após o envelhecimento, mas também houve um atraso na estabilização da amostra, que continuou perdendo massa até a 530°C cerca de 130°C mais alta do que a amostra virgem.

Figura 25 – Comparativos entre as análises TG (curvas contínuas) e DTG (curvas pontilhadas) para as amostras virgem e envelhecidas com 35 ciclos em presença de n-heptano.



Fonte: Elaborada pela autora.

Em geral, os perfis de perda de massa após o processo de envelhecimento apresentaram uma redução nas perdas em torno de 200°C, em contrapartida houve um aumento nas perdas de massa em temperaturas mais altas. A redução da perda de massa nas temperaturas mais brandas pode estar associada a diminuição dos sítios de adsorção após o processo de envelhecimento, que resultaram numa menor capacidade de retenção de umidade na amostra. Por outro lado, o aumento das perdas de massa nas temperaturas superiores, como a apresentada pela amostra LTAAb-E3-250 em torno de 300°C, podem estar atreladas tanto à

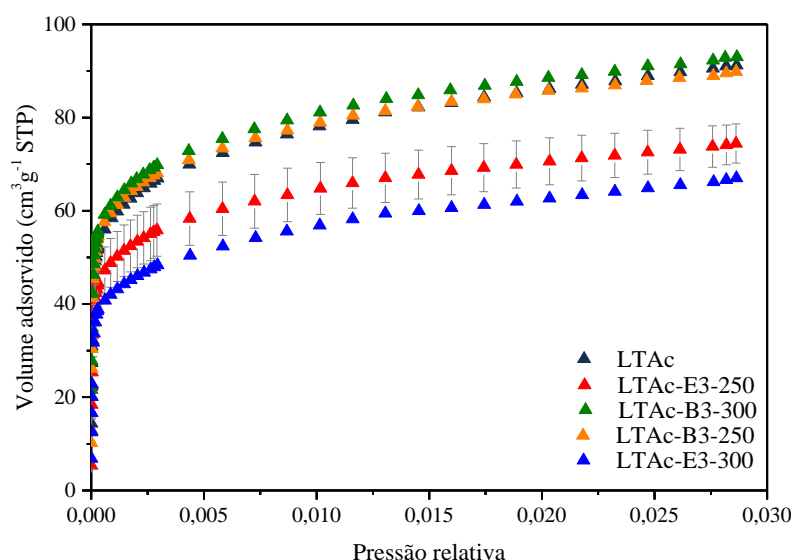
liberação da água estrutural, a exemplo das amostras virgens, quanto com a decomposição dos materiais orgânicos acumulados após o processo de envelhecimento.

4.5 Isotermas de Equilíbrio de Adsorção de CO₂

4.5.1 Isotermas de Adsorção de CO₂ a 0°C

A Figura 26 apresenta o comparativo entre as isotermas de CO₂ a 0°C para as amostras de LTAc envelhecidas. Após 35 ciclos de aquecimento a 250°C e resfriamento, a LTAc apresentou uma redução da capacidade de adsorção de 18,4% no ponto de 1 bar ou o de pressão relativa igual a 0,0286. E para a amostra envelhecida a 300°C mostrou uma redução de 26,7%. Indicando que houve um crescimento da desativação com o aumento da temperatura de envelhecimento. As amostras em branco tanto para a temperatura de 250°C quanto para 300°C não apresentaram redução de sua capacidade de adsorção, o que reforça a hipótese de que o mecanismo de desativação por formação de coque em presença do hidrocarboneto de cadeia longa é o mais importante para o envelhecimento deste material, como foi visto nas análises de FTIR e CHN.

Figura 26 – Comparativo entre as isotermas de CO₂ a 0°C para as amostras de LTAc.

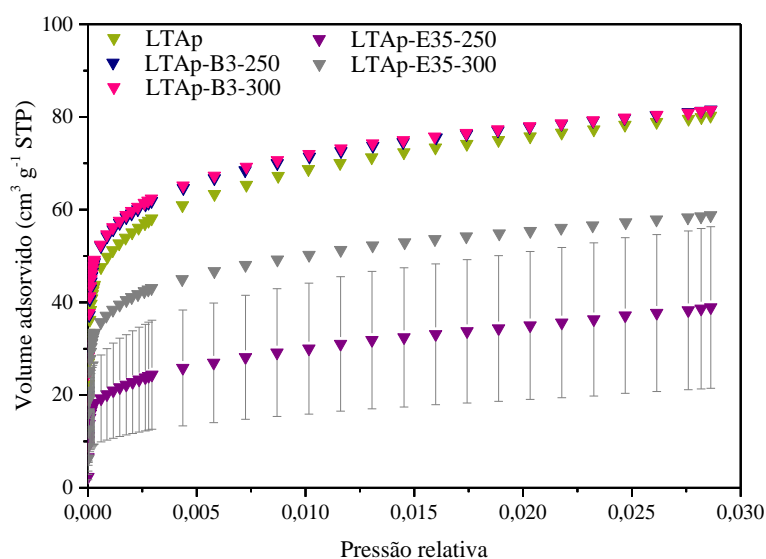


Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 27 estão plotadas as isotermas de CO₂ a 0°C para as amostras de LTAp virgem e envelhecidas em ambas as temperaturas. As amostras envelhecidas apresentaram uma redução de cerca de 52,0 e 27,4% para o material envelhecido em presença de n-heptano a 250 e 300°C, respectivamente. Foi feita a duplicata para as amostras e é possível observar

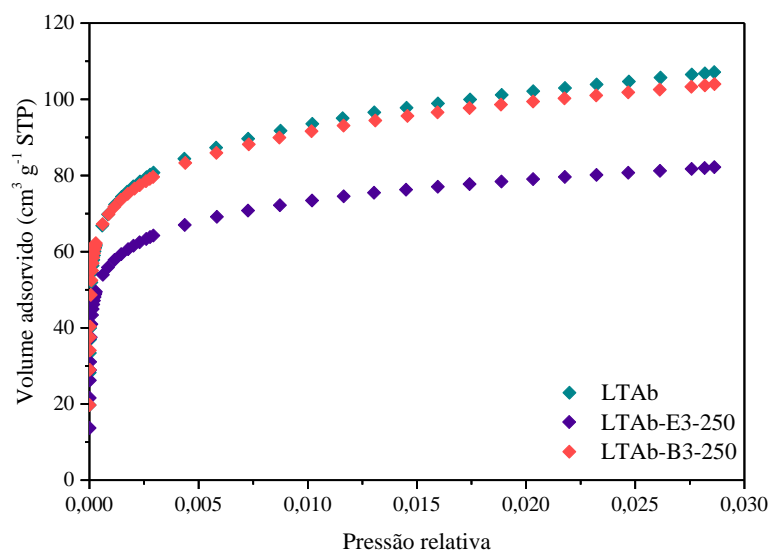
uma variação significativa da quantidade adsorvida, característica que pode ser atribuída a dificuldade de homogeneização da amostra durante os ciclos, uma vez que o reator não possui sistema de agitação e se trata de uma fase sólida entre os intervalos de abertura do sistema experimental. Assim, mesmo com a quantidade adsorvida entre as duas amostras sendo discrepantes as diferenças estão dentro da faixa de variação entre as duas amostras. Quando a comparada com a LTAc a redução da capacidade foi maior na LTA conformada em péletes, embora o material na forma pó tenha tido uma maior redução da cristalinidade em relação ao peletizado. À luz das outras técnicas utilizadas, é mais um indício de que a desativação das zeólitas está ligada fortemente a formação de compostos orgânicos que bloqueiam os poros e impedem a difusão do adsorbato do que ao colapso da estrutura cristalina. As amostras em branco não apresentaram redução da capacidade de adsorção, na verdade apresentaram uma capacidade ligeiramente maior que pode estar dentro da faixa de sensibilidade do equipamento.

Figura 27 – Comparativo entre as isotermas de CO₂ a 0°C para as amostras de LTAp.



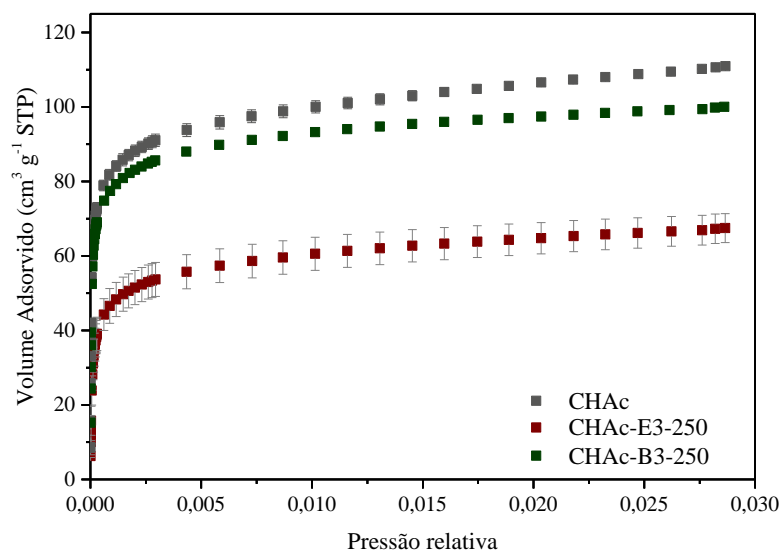
Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 28 apresenta o comparativo entre as isotermas de CO₂ a 0°C para as amostras de LTA b envelhecida e branco. É possível notar que para a amostra em branco, não houve perda significativa de capacidade de adsorção mesmo após os 35 ciclos de aquecimento e resfriamento. Já para a amostra envelhecida em presença de n-heptano houve uma redução de cerca de 23% da capacidade para a pressão relativa de, aproximadamente, 0,028 mais uma vez corroborando que os hidrocarbonetos de cadeia longa aliados aos ciclos de aquecimento promovem a desativação por formação de coque, embora este não tenha sido identificado nas faixas de número de onda estudadas nas análises de FTIR.

Figura 28 – Comparativo entre as isotermas de CO₂ a 0°C para as amostras de LTA_b.

Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 29 mostra o comparativo entre as isotermas de adsorção de CO₂ a 0°C para as amostras de CHAc virgem e envelhecida. A perda de capacidade da chabazita cristal foi de cerca de 39% para a pressão relativa de 0,0286 ou aproximadamente 1 bar. Quando comparada com a LTA cristal foi observada uma desativação maior, que pode ser resultado das diferenças entre a estrutura cristalina das duas zeólitas. A chabazita, apresenta uma estrutura com menor impedimento cinético, uma vez que os cátions de compensação não se localizam tão próximos às janelas de entrada como ocorre com a LTA. Isso pode ter permitido uma maior difusão do n-heptano e com isso facilitar a formação de coque e o bloqueio dos poros. Também foi observada uma discreta, mas perceptível redução da capacidade de adsorção de CO₂ nas amostras em branco, o que pode estar relacionado a maior sensibilidade aos efeitos hidrotérmicos devido ao fato de se apresentar na forma cristalina.

Figura 29 – Comparativo entre as isotermas de CO₂ a 0°C para as amostras de CHAc.

Fonte: Elaborada pela autora.

A Tabela 14 sumariza os valores de volume de microporos calculadas para as isotermas acima. As reduções dos volumes de microporos seguiram a mesma tendência das capacidades de adsorção. A maior perda de volume microporoso foi observada para a amostra de LTAp, com redução de 53,3%, esse material também apresentou a maior variação entre os resultados obtidos. A chabazita apresentou uma redução de 36,6% valor que é aproximado ao que foi observado na isoterma.

Tabela 14 – Comparativo entre os volumes de microporos das amostras virgens e envelhecidas.

Amostra	Volume DR (cm ³ g ⁻¹)
LTAc	0,211 ± 0,008
LTAc-E3-250	0,171 ± 0,011
LTAc-E3-300	0,158
LTAc-B3-250	0,203
LTAc-B3-300	0,209
LTAp	0,180 ± 0,002
LTAp-E3-250	0,084 ± 0,04
LTAp-E3-300	0,131
LTAp-B3-250	0,182
LTAp-B3-300	0,184

Continua.

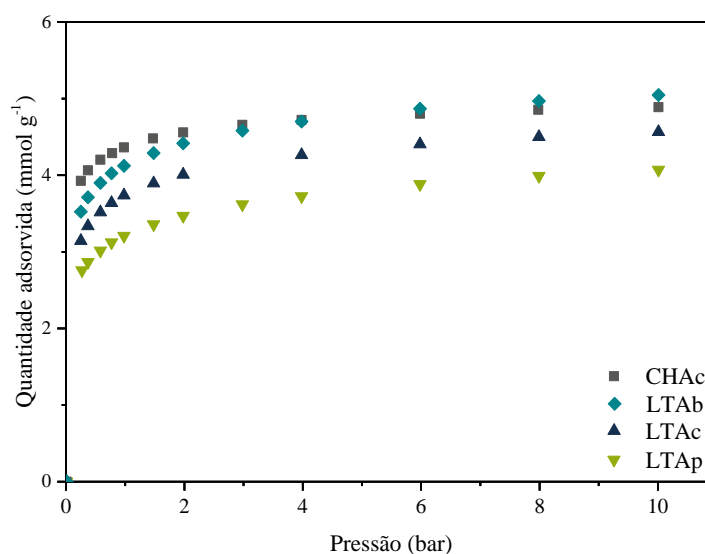
Amostra	Volume DR (cm ³ g ⁻¹)
LTA _b	0,241
LTA _b -E3-250	0,188
LTA _b -B3-250	0,235
CHAc	0,243 ± 0,005
CHAc-E3-250	0,154 ± 0,009
CHAc-B3-250	0,226

Fonte: Elaborada pela autora.

4.5.2 Isotermas de Adsorção de CO₂ a 25°C

Na Figura 30, apresentam-se as isotermas de CO₂ a 25°C para as amostras virgens. É possível observar que todas as amostras apresentaram isoterma do tipo I característica de material microporoso, como já havia sido verificado nas isotermas de CO₂ a 0°C dos materiais virgens. Neste caso a CHAc também apresentou a maior capacidade de adsorção, o que está alinhado com o fato de esse ser um material preparado em laboratório sob condições controladas e que pode ter contribuído com uma estrutura cristalina bem desenvolvida.

Figura 30 – Isotermas de adsorção de CO₂ a 25°C para as amostras virgens.

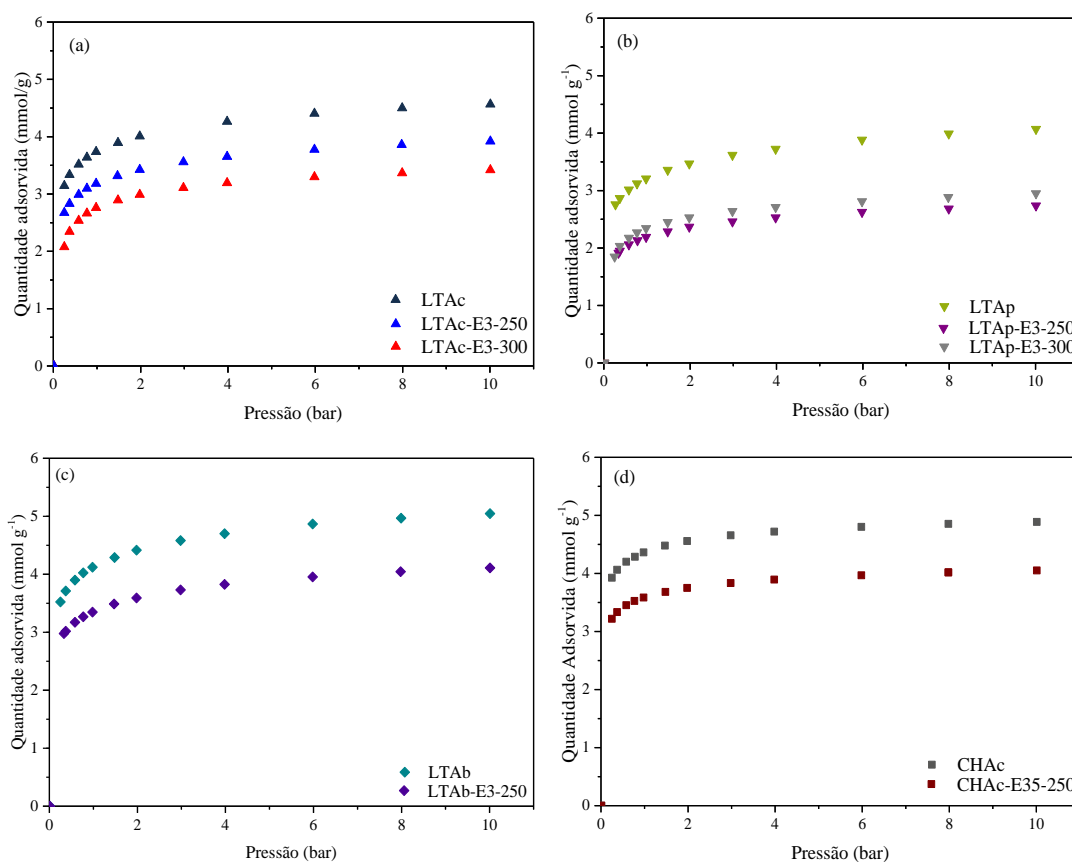


Fonte: Elaborada pela autora.

A quantidade adsorvida pela chabazita cristal a 1 bar foi de 4,36 mmol g⁻¹ (Tabela 15), que é ligeiramente maior do que os dados encontrados na literatura para a zeólita de origem natural estudadas por Watson e colaboradores (2012), que reportam uma quantidade adsorvida de 3,27 mmol g⁻¹ a, aproximadamente, 1 bar e 30°C. Além da temperatura mais alta, a amostra se apresentava na forma peletizada e contaminada pelas fases clinoptililita e erionita, o que pode ter influenciado na capacidade mais baixa deste adsorvente. Pham, Liu e Lobo (2013) trabalharam com SSZ-13, que é uma zeólita com a mesma estrutura cristalina da chabazita, mas com altas razões Si/Al. Para razões iguais a 6 e 12, reportaram-se (aproximadamente 1 bar) *uptakes* de CO₂ a 1 atm iguais a, respectivamente, 5,0 e 4,0 mmol g⁻¹ para a forma sódica a 30°C. Hong e colaboradores (2014) estudaram a chabazita sintetizada hidrotermicamente com diversos cátions e a forma sódica apresentou capacidade igual a 4,88 mmol g⁻¹ a 25°C que é um dado comparável com os obtidos para a amostra CHAc.

A amostra de LTA_b foi, dentre as zeólitas LTA, a que obteve a maior capacidade de adsorção em 1 bar de pressão, 4,12 mmol g⁻¹. Essa quantidade é comparável com os valores encontrados por Seabra e colaboradores (2019), que estudaram o equilíbrio e a cinética de adsorção de CO₂, metano e nitrogênio em duas amostras de LTA *binderless* sendo uma delas fornecida em dois diâmetros distintos. A quantidade adsorvida de CO₂ a 25°C pela LTA_c a 1 bar foi igual a 3,74 mmol g⁻¹ (Tabela 15), valor semelhante ao encontrado por Liu e colaboradores em 2010. Eles estudaram a seletividade de adsorção de CO₂ em nitrogênio a 25°C para a zeólita A cristal adquirida pela Sigma Aldrich com diferentes porcentagens de troca iônica para potássio. A amostra virgem (LTA 4A) apresentou capacidade de adsorção de CO₂ 3,88 mmol g⁻¹. A quantidade adsorvida pela amostra LTA_p foi cerca de 14% menor que o obtido para o cristal, o que pode ser explicado pela diluição promovida pelos ligantes utilizados para moldar a zeólita.

Figura 31 – Comparativo entre as isotermas de CO₂ a 25°C para as amostras virgens e envelhecidas.



Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 31 apresenta o comparativo entre as isotermas de adsorção de CO₂ a 25°C para as amostras virgens e envelhecidas. Na Tabela 15 estão sumarizadas as concentrações adsorvidas extraídas dessas isotermas na pressão de aproximadamente 1 bar. O gráfico (a) da Figura 31 traz as isotermas para a amostra de LTAc e é possível notar que houve uma redução da capacidade de adsorção com o processo de envelhecimento, e a temperatura de envelhecimento foi um fator importante neste material já que para a pressão de 1 bar a redução de capacidade foi de 15% para a amostra envelhecida a 250°C e de 26% para a amostra envelhecida a 300°C. Na Figura 31 (b) estão plotadas as isotermas de adsorção para o material peletizado, em cujo caso os dois materiais apresentaram um redução de capacidade muito semelhantes entre si, em torno de 30%, e a exemplo das isotermas de adsorção de CO₂ a 0°C o material envelhecido em uma temperatura maior apresentou uma capacidade ligeiramente maior que o envelhecido a 250°C, no entanto deve-se levar em conta as variações em virtude das dificuldades de homogeneização da amostra. Tanto a LTA b, Figura

31 (c), quanto a chabazita, mostrada na Figura 31 (d), apresentaram uma redução de capacidade na ordem de 18%, comparável com a perda de capacidade das LTAc.

Tabela 15 – Resumo das quantidades de CO₂ adsorvidas a 25°C na pressão de aproximadamente 1 bar.

Amostra	Pressão (bar)	Quantidade adsorvida (mmol g ⁻¹)
LTAc	0,98	3,74
LTAc-E3-250	0,98	3,18
LTAc-E3-300	0,98	2,76
LTAp	0,98	3,21
LTAp-E3-250	0,98	2,19
LTAp-E3-300	0,98	2,34
LTAb	0,98	4,12
LTAb-E3-250	0,98	3,35
CHAc	0,98	4,36
CHAc-E3-250	0,98	3,58

Fonte: Elaborada pela autora.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 Conclusões

Neste trabalho foram estudadas 4 amostras de adsorventes indicados para a secagem de gases: três zeólitas tipo LTA comerciais e uma tipo CHA sintetizada em laboratório, que tiveram suas propriedades avaliadas antes e depois de passar por um sistema de bancada projetado para simular as condições de composição, pressão e temperatura de um processo TSA para secagem de gás natural. Os materiais foram submetidos à caracterização antes e após 35 ciclos de aquecimento/resfriamento. Os resultados mostraram que houve redução das propriedades e capacidade de adsorção dos materiais, principalmente daqueles tratados termicamente em presença de n-heptano, o que indica que o protocolo de envelhecimento pode ser usado para avaliar comparativamente peneiras moleculares quanto a sua estabilidade hidrotérmica em campo.

Também foram avaliados fatores do processo que podem influenciar na desativação do material, quais sejam: a temperatura de envelhecimento durante os ciclos e a presença de hidrocarbonetos de cadeia longa. Duas amostras (LTAc e LTAp) foram envelhecidas na temperatura de 250 e 300°C. As isotermas obtidas para a amostra LTAc apresentaram uma crescente redução na capacidade de adsorção com o aumento da temperatura de envelhecimento (ciclo de dessorção). Enquanto as amostras da LTAp apresentaram uma redução semelhante para as duas temperaturas, o que pode indicar que o material ligante contribui para conferir maior robustez contra o estresse térmico dos processos TSA. A presença dos hidrocarbonetos de cadeia longa é determinante na desativação, o que foi demonstrado através das isotermas de CO₂ a 0°C em amostras submetidas ao ensaio em branco (sem hidrocarboneto) e ao ensaio padrão. O material do ensaio em branco apresentou capacidade de adsorção e volume de poros semelhante ao material virgem, o que sugere que a desativação está associada predominantemente à formação de coque no interior dos poros e cavidades das zeólitas tendo hidrocarbonetos como precursores. Esta informação é corroborada pelo aumento do teor de carbono nas amostras envelhecidas segundo a análise elementar CHN. Para a amostra pelletizada com ligante LTAp houve aumento na porcentagem de carbono com o aumento da temperatura, o que sugere que a severidade das condições de envelhecimento está diretamente relacionada à formação de coque. Portanto, seria necessário mais tempo (número de ciclos) ou mesmo condições mais drásticas de temperatura e pressão

para obter o colapso da estrutura cristalina, que também pode ser observado em materiais envelhecidos em campo.

As análises de FTIR trouxeram indícios sobre a natureza do coque formado no interior dos materiais. Todas as amostras apresentaram bandas referentes a hidrocarbonetos aromáticos, ou seja, compostos formados no interior dos adsorventes após o processo de envelhecimento. Os diferentes formatos das bandas indicam que os compostos alquilaromáticos são formados de maneiras diferentes nas amostras de LTA e CHA. Isso está associado a estrutura cristalina das zeólitas; a LTA apresenta cavidades de maior volume interno que favorecem a formação de compostos mais volumosos em comparação com a estrutura da chabazita. Com relação a conformação em grãos, as amostras de LTAp foi a únicas a apresentar bandas relacionadas a hidrocarbonetos lineares. Este resultado pode indicar que neste caso houve apenas um acúmulo de n-heptano ou subprodutos de sua quebra nos macroporos do ligante, visto que nem a LTAc nem a LTAAb apresentam esta estrutura.

A LTA apresenta razão Si/Al menor que a CHA, portanto maior acidez superficial, o que pode influenciar na quantidade e força de sítios de adsorção disponíveis. Isso impacta na intensidade da interação da água com os sítios de adsorção e, também, na sua mobilidade. A desativação das peneiras moleculares de secagem inclui dois efeitos: redução da capacidade de adsorção e cinética de adsorção mais lenta. Ambos os fenômenos levam a uma curva de ruptura precoce na etapa de adsorção de um processo TSA. Após o envelhecimento em laboratório, todos os materiais apresentaram redução da capacidade de adsorção, o que está relacionado a formação de coque sobre os sítios de adsorção. O estudo cinético mostrou que as amostras envelhecidas de forma geral requerem mais tempo para atingir o equilíbrio, sugerindo que o coque formado pode bloquear total ou parcialmente os poros, aumentando a resistência a transferência de massa.

5.2 Sugestões de Trabalhos Futuros

Nesta seção, são apresentadas sugestões que podem constituir trabalhos futuros de pesquisa relacionados ao tema desta dissertação:

- Aumentar a severidade dos ensaios de envelhecimento, através do aumento da temperatura e do número de ciclos observados, de modo a verificar em que condições ocorreriam também mudanças nas estruturas cristalinas dos materiais estudados;

- Utilizar técnicas analíticas adicionais para determinar e quantificar a natureza/composição do coque depositado, como espectrometria de massas, MAS MNR ^{13}C , XPS, entre outras;
- Ampliar a faixa de temperatura para a obtenção das isotermas, e assim calcular o calor isotérico de adsorção de vapor d'água, bem como aplicá-la ao estudo cinético a fim de obter dados de difusividade em diferentes temperaturas;
- Aplicar o modelo cinético de adsorção de água para distintas faixas de pressões e avaliar o efeito da concentração adsorvida na cinética de adsorção;
- Implementar um modelo bimodal para a difusão nos materiais peletizados e verificar a contribuição da resistência a transferência de massa nos macroporos para a cinética de adsorção;
- Estudar a difusão nos macroporos através da obtenção de isotermas de adsorção de água em partículas de diferentes diâmetros, por exemplo, péletes triturados. Deverá também ser possível avaliar se o coque está concentrado na superfície externa ou se difundiu para o interior dos péletes.

REFERÊNCIAS

- ACKLEY, M. W.; REGE, S. U.; SAXENA, H. **Application of natural zeolites in the purification and separation of gases.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 61, n. 1–3, p. 25–42, 2003.
- AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC. GAFFNEY, T.; COE, C. G. **Process for the preparation of an improved chabazite for the purification of bulk gases.** United States, n.: 5.026.532, 25 jun. 1991.
- ARANOVICH, G. L.; DONOHUE, M. D. **A New Approach to Analysis of Multilayer Adsorption.** *Journal of Colloid And Interface Science*, 1995.
- AYSAN, H. et al. **Use of chabazite, a naturally abundant zeolite, for the investigation of the adsorption kinetics and mechanism of methylene blue dye.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 235, p. 78–86, 2016.
- BAERLOCHER, C.; MCCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. **Atlas of Zeolite Framework Types.** 6. ed. Amsterdam: Elsevier B.V., 2007.
- BARRER, R. M.; FENDER, B. E. F. **The diffusion and sorption of water in zeolites-II. Intrinsic and self-diffusion.** *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 21, n. 1–2, p. 12–24, 1961.
- BASTOS-NETO, M.; AZEVEDO, D. C. S.; LUCENA, S. M. P. Adsorption. In: **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.** Wiley, 2020. p. 1–59.
- BERG, F. et al. **Temperature Swing Adsorption in Natural Gas Processing: A Concise Overview.** *ChemBioEng Reviews*, n. 3, p. 59–71, 2019.
- BERTIN, E. P. **Principles and practice of x-ray spectrometric analysis.** 2. ed. New York: Plenum Press, 1972. v. 11
- BINGRE, R.; LOUIS, B.; NGUYEN, P. **An overview on zeolite shaping technology and solutions to overcome diffusion limitations.** *Catalysts*, v. 8, n. 4, 2018.
- BRECK, D. W.; EVERSOLE, W. G.; MILTON, R. M. **New synthetic crystalline zeolites.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 78, n. 10, p. 2338–2339, 1956.
- CAMPOS, A. F. et al. **A review of Brazilian natural gas industry: Challenges and strategies.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 75, n. October 2016, p. 1207–1216, 2017.
- CASTILLO, J. M. et al. **Water adsorption in hydrophilic zeolites: Experiment and simulation.** *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 15, n. 40, p. 17374–17382, 2013.
- CHIPERA, S. J.; BISH, D. L.; CARLOS, B. A. **Equilibrium modeling of the formation of**

zeolites in fractures at Yucca Mountain, Nevada. *Natural Zeolites '93: Occurrence, Properties, Use.*, p. 565–577, 1995.

COKER, A. K. **Ludwig's applied process design for chemical and petrochemical plants.** 4th ed. Burlington: Gulf Professional Publishing, 2007. v. 1

COLLINS, F. et al. **A critical review of waste resources, synthesis, and applications for Zeolite LTA.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 291, n. July 2019, p. 109667, 2019.

COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy.** 3rd. ed. San Diego: Academic Press, 1990.

D. L. BISH, D. W. M. **NATURAL ZEOLITES: occurrence, properties, applications.** v. 45, p. 654, 1955.

DAWOUD, B. et al. **Non-isothermal adsorption kinetics of water vapour into a consolidated zeolite layer.** *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 50, n. 11–12, p. 2190–2199, 2007.

DENT, L. S.; SMITH, J. V. **Crystal Structure of Chabazite, a Molecular Sieve.** v. 239, n. 1957, p. 1957–1959, 1958.

DO, D. D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics.** London: Imperial College Press, 1998. v. 2

FALS, J. et al. **Coke from SARA fractions in VGO. Impact on Y zeolite acidity and physical properties.** *Fuel*, v. 225, n. December 2017, p. 26–34, 2018.

FARAMAWY, S.; ZAKI, T.; SAKR, A. A. E. **Natural gas origin, composition, and processing: A review.** *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 34, p. 34–54, 2016.

FAYAZMANESH, K.; MCCAGUE, C.; BHRAMI, M. **Consolidated adsorbent containing graphite flakes for heat-driven water sorption cooling systems.** *Applied Thermal Engineering*, v. 123, p. 753–760, 2017.

GARCÍA-SOTO, A. R.; RODRÍGUEZ-NIÑO, G.; TRUJILLO, C. A. **Zeolite LTA synthesis: Optimising synthesis conditions by using the modified sequential simplex method.** *Ingenieria e Investigacion*, v. 33, n. 3, p. 22–27, 2013.

GENG, H. et al. **Rapid and efficient synthesis of CHA-type zeolite by interzeolite conversion of LTA-type zeolite in the presence of N, N, N-trimethyladamantammonium hydroxide.** *Journal of Solid State Chemistry*, v. 265, n. May, p. 193–199, 2018.

GHODHBENE, M. et al. **Hydrophilic zeolite sorbents for In-situ water removal in high temperature processes.** *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 95, n. 10, p. 1842–1849, 2017.

GORBACH, A.; STEGMAIER, M.; EIGENBERGER, G. **Measurement and modeling of**

- water vapor adsorption in zeolite 4A-equilibria and kinetics.** Adsorption, v. 10, n. 2, p. 187, 2004.
- GREEN, D. W.; PERRY, R. H. **Perry's Chemical Engineers' Handbook.** 8th Editio ed. [s.l.] McGraw-Hill Professional Publishing, 2007.
- GUINEBRETIERE, R. **X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials.** London: ISTE, 2007.
- GUISNET, M.; COSTA, L.; RIBEIRO, F. R. **Prevention of zeolite deactivation by coking.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 305, n. 1–2, p. 69–83, 2009.
- GUISNET, M.; MAGNOUX, P. **Fundamental Description of Deactivation and Regeneration of Acid Zeolites.** ChemInform, v. 26, n. 42, p. no-no, 2010.
- GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R. **Deactivation and Regeneration of Zeolite Catalysts.** London: Imperial College Press, 2011.
- HABERT, G. et al. **Clay content of argillites: Influence on cement based mortars.** Applied Clay Science, v. 43, n. 3–4, p. 322–330, 2009.
- HONG, S. H. et al. **Chabazite and zeolite 13X for CO₂ capture under high pressure and moderate temperature conditions.** Chemical Communications, v. 50, n. 38, p. 4927–4930, 2014.
- IQBAL, A. et al. **Synthesis and characterization of pure phase zeolite 4A from coal fly ash.** Journal of Cleaner Production, v. 219, p. 258–267, 2019.
- INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. **Database of zeolite structures, 2017.** Framework Type CHA. Disponível em: < <http://www.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=CHA> >. Acessado em: 9 de outubro de 2020.
- INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. **Database of zeolite structures, 2017.** Framework Type LTA. Disponível em: < <https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=LTA> >. Acessado em: 9 de outubro de 2020.
- JÄNCHEN, J. et al. **Investigation of the water sorption properties of Mars-relevant micro- and mesoporous minerals.** Icarus, v. 180, n. 2, p. 353–358, 2006.
- JÄNCHEN, J. et al. **Performance of an open thermal adsorption storage system with Linde type A zeolites: Beads versus honeycombs.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 207, p. 179–184, 2015.
- JÄNCHEN, J.; STACH, H.; HELLWIG, U. **Water sorption in faujasite- and chabazite type zeolites of varying lattice composition for heat storage applications.** Elsevier B.V., 2008. v. 174
- JENSEN, N. K. et al. **Screening zeolites for gas separation applications involving**

- methane, nitrogen, and carbon dioxide.** *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 57, n. 1, p. 106–113, 2012.
- KAPOOR, A.; YANG, R. T. **Correlation of equilibrium adsorption data of condensable vapours on porous adsorbents.** *Gas Separation and Purification*, v. 3, n. 4, p. 187–192, 1989.
- KÄRGER, J.; RUTHVEN, D. M. **Diffusion in nanoporous materials: Fundamental principles, insights and challenges.** *New Journal of Chemistry*, v. 40, n. 5, p. 4027–4048, 2016.
- KELLER, J.; STAUDT, R. **Gas Adsorption Equilibria: Experimental Methods and Adsorption Isotherms.** Boston: Springer Science, 2005. v. 53
- KIDNAY, A. J. et al. **Fundamentals of Natural Gas Processing.** New York: Taylor & Francis Group, 2006.
- KIM, W.; CHOI, D.; KIM, S. **Sonochemical Synthesis of Zeolite A from Metakaolinite in NaOH Solution.** *Materials Transactions*, v. 51, n. 9, p. 1694–1698, 2010.
- KOSINOV, N. et al. **Influence of the Si/Al ratio on the separation properties of SSZ-13 zeolite membranes.** *Journal of Membrane Science*, v. 484, p. 140–145, 2015.
- KRISHNA, R. **Diffusion in porous crystalline materials.** *Chemical Society Reviews*, v. 41, n. 8, p. 3099–3118, 2012.
- KRISHNA, R.; BATEN, J. M. VAN. **Influence of adsorption thermodynamics on guest diffusivities in nanoporous crystalline materials.** *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 15, n. 21, p. 7994–8016, 2013.
- LIU, B. et al. **Synthesis of low-silica CHA zeolite chabazite in fluoride media without organic structural directing agents and zeolites.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 196, p. 270–276, 2014.
- LIU, Q. et al. **NaKA sorbents with high CO₂-over-N₂ selectivity and high capacity to adsorb CO₂.** *Chemical Communications*, v. 46, n. 25, p. 4502–4504, 2010.
- MARKOVIC, S.; DONDUR, V.; DIMITRIJEVIC, R. **FTIR spectroscopy of framework aluminosilicate structures: Carnegieite and pure sodium nepheline.** *Journal of Molecular Structure*, v. 654, n. 1–3, p. 223–234, 2003.
- MARTIN-CALVO, A. et al. **Insights on the anomalous adsorption of carbon dioxide in LTA zeolites.** *Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 44, p. 25460–25467, 2014.
- METTE, B. et al. **Experimental and numerical investigations on the water vapor adsorption isotherms and kinetics of binderless zeolite 13X.** *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 71, p. 555–561, 2014.
- MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIAS. **Resenha Energética Nacional: Ano base 2019.**

2020. Disponível em: <
http://www.mme.gov.br/documents/78404/0/Resenha+Energ%C3%A9tica+Exerc%C3%ADcio+2019_DIE_SPE_MME.pdf/f08616e4-ab88-749d-b24f-546313f4d0c0>. Acessado em: 02 de novembro de 2020.
- MOKHATAB, S.; POE, W. A.; MAK, J. Y. **Handbook of Natural Gas Transmission and Processing: Principles and Practices**. 3. ed. Maltham: Gilf Professional Publishing, 2015.
- MONTAGNA, G. et al. **Chabazite-Mg: A new natural zeolite of the chabazite series**. *American Mineralogist*, v. 95, n. 7, p. 939–945, 2010.
- MONTANARI, T.; BUSCA, G. **On the mechanism of adsorption and separation of CO₂ on LTA zeolites: An IR investigation**. *Vibrational Spectroscopy*, v. 46, n. 1, p. 45–51, 2008.
- MOREIRA, J. C. et al. **Evaluation of different reaction systems to obtain zeolite 4A via reverse microemulsion**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 279, n. December 2018, p. 262–270, 2019.
- NASTAJ, J.; AMBROZEK, B. **Analysis of gas dehydration in TSA system with multi-layered bed of solid adsorbents**. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 96, p. 44–53, 2015.
- NG, E. P.; MINTOVA, S. **Nanoporous materials with enhanced hydrophilicity and high water sorption capacity**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 114, n. 1–3, p. 1–26, 2008.
- PARK, J. W.; SEO, G. **IR study on methanol-to-olefin reaction over zeolites with different pore structures and acidities**. *Applied Catalysis A: General*, v. 356, n. 2, p. 180–188, 2009.
- PAVIA, D. L. et al. **Introdução a Espectroscopia**. 4a ed. São Paulo: Cengage Learning, 2008.
- PAVLOV, M. L.; TRAVKINA, O. S.; KUTEPOV, B. I. **Grained binder-free zeolites: Synthesis and properties**. *Catalysis in Industry*, v. 4, n. 1, p. 11–18, 2012.
- PHAM, T. D.; LIU, Q.; LOBO, R. F. **Carbon dioxide and nitrogen adsorption on cation-exchanged SSZ-13 zeolites**. *Langmuir*, v. 29, n. 2, p. 832–839, 2013.
- QIU, L.; MURASHOV, V.; WHITE, M. A. **Zeolite 4A: Heat capacity and thermodynamic properties**. *Solid State Sciences*, v. 2, n. 8, p. 841–846, 2000.
- RICHARD, K. F. S. et al. **Assessing mass transfer rates in porous adsorbents using gas adsorption microcalorimetry**. *Chemical Engineering Science*, v. 229, p. 115983, 2021.
- ROUQUEIROL, F. et al. **Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications**. 2. ed. Heidelberg: Academic Press, 1999. v. 3
- RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John

Wiley & Sons, 1984.

RUTHVEN, D. M. **Diffusion in zeolites-a continuing saga: Extended abstract note.** Adsorption, v. 16, n. 6, p. 511–514, 2010.

RUTHEVEN, D. M. **Diffusion in type A zeolites: New insights from old data.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 162, p. 69–79, 2012.

SANTIAGO, R. G. et al. **Investigation of premature aging of zeolites used in the drying of gas streams.** Chemical Engineering Communications, v. 206, n. 11, p. 1378–1385, 2019.

SAXTON, C. G. et al. **Xenon adsorption in synthetic chabazite zeolites.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 129, n. 1–2, p. 68–73, 2010.

SCHUMANN, K. et al. **Investigation on the pore structure of binderless zeolite 13 \times shapes.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 154, p. 119–123, 2012.

SEABRA, R. et al. **Adsorption equilibrium and kinetics of carbon dioxide, methane and nitrogen on binderless zeolite 4A adsorbents.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 277, n. August 2018, p. 105–114, 2019.

SHAFEEYAN, M. S.; WAN DAUD, W. M. A.; SHAMIRI, A. **A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption.** Chemical Engineering Research and Design, v. 92, n. 5, p. 961–988, 2014.

SPEIGHT, J. G. **Natural Gas: A Basic Handbook.** 2. ed. Cambridge: Gulf Professional Publishing, 2019. v. 53

STACH, H. et al. **Influence of cycle temperatures on the thermochemical heat storage densities in the systems water/microporous and water/mesoporous adsorbents.** Adsorption, v. 11, n. 3–4, p. 393–404, 2005.

SZOSTAK, R. **Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification.** 1. ed. New York: Springer Netherlands, 1989.

THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. **Adsorption Technology & Design.** Lynington: Butterworth Heinemann, 1998.

THOMMES, M. et al. **Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report).** Pure and Applied Chemistry, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TOUNSI, H.; MSEDDE, S.; DJEMEL, S. **Preparation and characterization of Na-LTA zeolite from Tunisian sand and aluminum scrap.** Physics Procedia, v. 2, n. 3, p. 1065–1074, 2009.

U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. **How Much Carbon Dioxide Is Produced When Different Fuels Are Burned?** Disponível em:<

- <https://www.eia.gov/tools/faqs/faq.php?id=73&t=11>>. Acesso em: 07 de novembro de 2020.
- VALIULLIN, R. et al. **Dynamics of water diffusion in mesoporous zeolites**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 142, n. 1, p. 236–244, 2011.
- VILARRASA-GARCÍA, E. et al. **Thiophene adsorption on microporous activated carbons impregnated with PdCl₂**. *Energy and Fuels*, v. 24, n. 6, p. 3436–3442, 2010.
- VILLARREAL, A. et al. **Adsorption and separation of CO₂ from N₂-rich gas on zeolites: Na-X faujasite vs Na-mordenite**. *Journal of CO₂ Utilization*, v. 19, n. March, p. 266–275, 2017.
- WANG, Y. **Measurements and Modeling of Water Adsorption Isotherms of Zeolite Linde-Type A Crystals**. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 59, n. 17, p. 8304–8314, 2020.
- WATSON, G. C. et al. **Volumetric adsorption measurements of N₂, CO₂, CH₄, and a CO₂ + CH₄ mixture on a natural chabazite from (5 to 3000) kPa**. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 57, n. 1, p. 93–101, 2012.
- WU, X. et al. **Preparation of chabazite zeolite membranes by a two-stage varying-temperature hydrothermal synthesis for water-ethanol separation**. *Separation and Purification Technology*, v. 234, n. July 2019, p. 1–9, 2020.
- YANG, R. **Gas Separation by Adsorption Processes**. Stoneham: Butterworth Publishers, 1987. v. 1
- YANG, R. T. **Adsorbents: Fundamentals and Applications**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003.
- ZAMECHEK, W. **Determination of the elemental compositior of zeolitic materials**. *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, p. 51–53, 2001.
- ZAVAREH, S.; FARROKHZAD, Z.; DARVISHI, F. **Modification of zeolite 4A for use as an adsorbent for glyphosate and as an antibacterial agent for water**. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 155, n. December 2017, p. 1–8, 2018.
- ZHANG, J.; SINGH, R.; WEBLEY, P. A. **Alkali and alkaline-earth cation exchanged chabazite zeolites for adsorption based CO₂ capture**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 111, n. 1–3, p. 478–487, 2008.
- ZUKAL, A. et al. **Combined volumetric, infrared spectroscopic and theoretical investigation of CO₂ adsorption on Na-A zeolite**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 146, n. 1–3, p. 97–105, 2011.