



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

JULIANA AMORIM COELHO

**ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE GASES ÁCIDOS EM FAUJASITAS:
EXPERIMENTOS E SIMULAÇÃO MOLECULAR**

FORTALEZA

2012

JULIANA AMORIM COELHO

**ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE GASES ÁCIDOS EM FAUJASITAS:
EXPERIMENTOS E SIMULAÇÃO MOLECULAR**

Dissertação de Mestrado submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Processos químicos e bioquímicos

Orientador: Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena

Co-Orientadora: Prof. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo

FORTALEZA

2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

-
- C617e Coelho, Juliana Amorim.
Estudos de adsorção de gases ácidos em faujasitas: experimentos e simulação molecular /
Juliana Amorim Coelho. – 2012.
79 f. : il. color., enc. ; 30 cm.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento
de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2012.
Área de Concentração: Processos químicos e bioquímicos
Orientação: Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena.
Coorientação: Profa. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo
1. Engenharia Química. 2. Sulfeto de hidrogênio. 3. Adsorção. I. Título.

JULIANA AMORIM COELHO

**ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE GASES ÁCIDOS EM FAUJASITAS:
EXPERIMENTOS E SIMULAÇÃO MOLECULAR**

Dissertação de Mestrado submetida à
Coordenação do Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química, da Universidade
Federal do Ceará, como requisito parcial para
a obtenção do título de Mestre em Engenharia
Química.

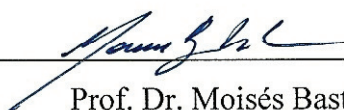
Aprovada em 24/02/2012.

BANCA EXAMINADORA



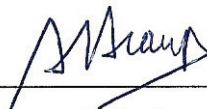
Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena (Orientador)

Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof. Dr. Moisés Bastos Neto

Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof. Dr. Antônio Souza de Araújo

Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, em primeiro lugar, por me dar saúde, paz e determinação para continuar seguindo essa árdua jornada.

A minha mãe, Maria Helena, que sempre esteve ao meu lado, me apoiando e confiando em mim. E aos meus sobrinhos que muitas vezes me fizeram esquecer os problemas do dia-a-dia.

Ao Rafael R. de Queiroz, pelo companheirismo, dedicação, atenção, paciência e carinho durante esses últimos anos.

Ao meu orientador Professor Mardônio P. de Lucena e à minha co-orientadora Professora Diana Cristina S. de Azevedo pelos novos conhecimentos transmitidos que permitiram a realização deste trabalho.

Aos Professores Antônio Eurico Belo Torres e Moisés Bastos Neto pelos ensinamentos e auxílio na execução dos procedimentos experimentais.

A todos os meus professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química por todos os conhecimentos transmitidos.

Aos colegas de mestrado que compartilharam os estudos, dúvidas e alegrias.

A todos que fazem parte do GPSA, em especial aqueles do grupo de adsorção de gases e todos que em algum momento me ajudaram de alguma forma ou mesmo se disponibilizaram a me ajudar de alguma forma.

À ANP e a Petrobras, pelo apoio financeiro com bolsas de estudo e recursos concedidos.

RESUMO

Tanto o gás natural quanto o biogás possuem em sua composição metano, dióxido de carbono, nitrogênio, hidrogênio, compostos sulfurados (incluindo o sulfeto de hidrogênio), etc. O dióxido de carbono (CO_2) e o ácido sulfídrico, ou sulfeto de hidrogênio (H_2S) são gases altamente indesejáveis. O CO_2 diminui o poder de combustão do gás natural e o H_2S é um gás extremamente tóxico. Além disso, na presença de umidade, ambos geram ácidos que corroem tubulações e equipamentos. A absorção em solução de aminas é o processo convencional de remoção destes gases. Entretanto, este processo despendem muito gasto energético com a regeneração das aminas, além de formar subprodutos corrosivos devido à degradação destas. Desta maneira, a adsorção física em zeolitas é uma alternativa promissora para a remoção destes gases. Assim, este trabalho tem por objetivo estudar a adsorção de gases ácidos, CO_2 e H_2S , em faujasitas puras, NaY e NaX, e modificadas, AgX, CaX e USY (zeolita dealuminizada ou ultraestabilizada) através de metodologias experimentais e de simulação molecular. As zeolitas AgX e CaX foram obtidas através da modificação da zeolita NaX. Todos os adsorventes foram caracterizados, quanto à estrutura cristalina, composição química e características texturais, e foram obtidas isotermas experimentais a 25 °C de CO_2 em todos os adsorventes estudados. Foi utilizado o método de Monte Carlo no ensemble Grande Canônico (GCMC) para obter as isotermas simuladas e os parâmetros do campo de força capazes de reproduzir dados experimentais de CO_2 e H_2S em faujasitas.

Palavras-chaves: Adsorção, simulação molecular, faujasitas, dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio.

ABSTRACT

Natural gas and biogas have in their composition methane, carbon dioxide, nitrogen, hydrogen, sulfur compounds (including hydrogen sulfide), etc. The carbon dioxide (CO₂) and hydrogen sulfide (H₂S) are highly undesirable. CO₂ decreases the combustion power of the natural gas and H₂S is an extremely toxic gas. Moreover, in the presence of moisture, they generate acids that corrode pipes and equipment. The absorption in amines solution is the conventional process to removal these gases. However, this process spends a lot of energy with the regeneration of the amines, besides forming corrosive by-products due to degradation of these. Thus, the physical adsorption using zeolites is a promising alternative for remove these gases. The aim of this study is to evaluate the adsorption of acid gases, CO₂ and H₂S, in pure, NaY and NaX, and modified, AgX, CaX and USY (dealuminated zeolite), faujasites through experimental methods and molecular simulation. The AgX and CaX zeolites were obtained by modifying the NaX zeolite. All adsorbents were obtained and characterized. Experimental adsorption isotherms were obtained of CO₂ on all studied adsorbents at 25 °C. The force field parameters were obtained by fitting to our own experimental data, CO₂ in faujasites, and validated with available data taken from the literature, H₂S in faujasites, by simulated isotherms using the Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) method.

Keywords: Adsorption, molecular simulation, faujasites, carbon dioxide, hydrogen sulfide

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 2

- Figura 2.1 – Diagrama esquemático de uma faujasita. Unidades de construção (à esquerda) e estrutura faujasita (à direita)..... 19
- Figura 2.2 – Diagrama esquemático de uma faujasita mostrando as possíveis localizações dos cátions de compensação..... 20

Capítulo 3

- Figura 3.1 – Esquema do sistema de refluxo utilizado para as trocas iônicas.. 27
- Figura 3.2 – Equipamento utilizado para obter as isotermas de N₂ a 77 K..... 29
- Figura 3.3 – (a) Balança e (b) célula de medição dentro da capela..... 33
- Figura 3.4 – Porta-amostra no interior da célula de medição..... 34
- Figura 3.5 – Célula de Simulação da Zeolita NaY. Legenda de cores: amarelo – silício, rosa – alumínio, vermelho – oxigênio, roxo – sódio, azul – átomo de bloqueio..... 38
- Figura 3.6 – Isotermas de troca iônica de íons em zeolita NaX a 25 °C..... 39
- Figura 3.7 – (—■—) Dados experimentais e (x) simulados de densidade de CO₂ nas fases líquida e gasosa (Harris e Yung, 1995)..... 40
- Figura 3.8 – Modelo da molécula de CO₂. Legenda de cores: vermelho – oxigênio, cinza – carbono..... 41
- Figura 3.9 – Modelo das moléculas de H₂S de (A) UFF, (B) Jorgensen e (C) Kristof. Legenda de cores: amarelo – enxofre, branco – hidrogênio e roxo – carga extra..... 42
- Figura 3.10 – Gráfico da evolução de energia durante os períodos de equilíbrio e produção..... 44

Capítulo 4

Figura 4.1 –	Difratogramas de raios-X das zeolitas NaY, NaX, AgX, CaX e USY.....	45
Figura 4.2 –	Isotermas de Adsorção/Dessorção de N ₂ a 77 K nas zeolitas (★) NaY, (▶) NaX, (●) CaX, (■) AgX e (▲) USY. Adsorção representada por símbolos cheios e dessorção por símbolos vazados.....	47
Figura 4.3 –	Isotermas experimentais de adsorção/dessorção de CO ₂ a 25 °C em zeolitas (★) NaY, (▶) NaX, (●) CaX, (■) AgX e (▲) USY. Adsorção representada por símbolos cheios e dessorção por símbolos vazados.....	50
Figura 4.4 –	Isotermas experimentais de adsorção de CO ₂ a 25 °C em zeolitas (★) NaY, (▶) NaX, (●) CaX, (■) AgX e (▲) USY. A linha representa o ajuste pela isoterma de Toth.....	52
Figura 4.5 –	Isotermas experimentais de adsorção de CO ₂ na região de baixa pressão, até 1 bar, a 25 °C em zeolitas (★) NaY, (▶) NaX, (●) CaX, (■) AgX e (▲) USY. A linha representa o ajuste pela isoterma de Toth.....	53
Figura 4.6 –	Isotermas de adsorção experimental (símbolo cheio) e simulada (símbolo vazado) com o campo de força otimizado de CO ₂ em (★) NaY a 25 °C.....	56
Figura 4.7 –	Isotermas de adsorção (—★—) experimental (Cruz <i>et al.</i> , 2005) e simulada com as moléculas de H ₂ S de (○) Kristof, (Δ) Jorgensen e (□) UFF em NaY a 25 °C.....	57
Figura 4.8 –	Isotermas de adsorção (—★—) experimental (Cruz <i>et al.</i> , 2005) e (★) simulada com o campo de força CO ₂ -zeolita NaY de H ₂ S em NaY a 25 °C.....	58
Figura 4.9 –	Isotermas de adsorção experimental (símbolo cheio) e simulada (símbolo vazado) com o campo de força otimizado de CO ₂ em (★) NaY e (▶) NaX a 25 °C.....	59
Figura 4.10 –	Isotermas de adsorção experimental (símbolo cheio) e simulada (símbolo vazado) com o campo de força otimizado de CO ₂ em (■) AgX, (●) CaX e (▲)USY a 25 °C.....	59

Figura 4.11 – Isotermas de adsorção experimental (símbolo cheio) e simulada (símbolo vazio) com o campo de força otimizado de CO ₂ em (★) NaY e (▶) NaX a 25 °C a baixa pressão.....	61
Figura 4.12 – Isotermas de adsorção experimental (símbolo cheio) e simulada (símbolo vazio) com o campo de força otimizado de H ₂ S em (★) NaY a 25 °C.....	62
Figura 4.13 – Figura 4.12 – Isotermas de adsorção experimental (símbolo cheio) e simulada (símbolo vazio) com o campo de força otimizado de H ₂ S em (▷) NaX a 25 °C.....	62
Figura 4.14 – Isotermas de adsorção simulada (símbolo vazio) com o campo de força otimizado de H ₂ S em (□) AgX e experimental (símbolo cheio) de H ₂ S em AgY a 25 °C.....	63
Figura 4.15 – Isotermas de adsorção simulada com o campo de força otimizado de H ₂ S em (★) NaY , (▷) NaX, (□) AgX, (○) CaX e (Δ) USY a 25 °C.....	64

Apêndice

Figura A.1 – Difractogramas padrão das zeolitas NaY, NaX, AgX, CaX e USY.....	74
Figura B.1 – Experimentos de calibração com hélio a 25°C para a obtenção do valor de V_b	75
Figura C.1 – Experimentos com hélio em zeolita NaY a 25°C.....	76
Figura C.2 – Experimentos com hélio em zeolita NaX a 25 °C.....	76
Figura C.3 – Experimentos com hélio em zeolita CaX a 25°C.....	77
Figura C.4 – Experimentos com hélio em zeolita AgX a 25°C.....	77
Figura C.5 – Experimentos com hélio em zeolita NaY dealuminizada a 25°C.....	78

LISTA DE TABELAS

Capítulo 2

Tabela 2.1 – Especificação do Gás Natural de acordo com a ANP.....	16
--	----

Capítulo 3

Tabela 3.1 – Propriedades dos gases utilizados conforme informado pelo fornecedor.....	25
Tabela 3.2 – Propriedades dos reagentes utilizados nas trocas iônicas.....	26
Tabela 3.3 – Informações técnicas da microbalança Rubotherm.....	33
Tabela 3.4 – Parâmetros do UFF para as zeolitas estudadas.....	37
Tabela 3.5 – Parâmetros para o modelos de CO ₂ de Harris e Yung (1995).....	41
Tabela 3.6 – Parâmetros para os modelos de H ₂ S utilizados.....	42

Capítulo 4

Tabela 4.1 – Análise elementar por FRX nas zeolitas NaY, NaX, CaX, AgX e USY.....	46
Tabela 4.2 – Propriedades texturais obtidas a partir das isotermas de adsorção de N ₂ a 77 K.....	48
Tabela 4.3 – Volumes específicos das zeolitas NaY, NaX, CaX, AgX e USY.....	49
Tabela 4.4 – Parâmetros do ajuste segundo o modelo de Langmuir.....	51
Tabela 4.5 – Parâmetros do ajuste segundo o modelo de Langmuir-Freundlich...	51
Tabela 4.6 – Parâmetros do ajuste segundo o modelo de Toth.....	52
Tabela 4.7 – Capacidade de adsorção de CO ₂ para diferentes zeolitas a 1 bar.....	54
Tabela 4.8 – Parâmetros do campo de força para o sistema CO ₂ em zeolita NaY	55

NOMENCLATURA

a	Aresta da célula unitária (Å)
a_{BET}	Área superficial específica (m ² /g)
b	Constante de equilíbrio (bar ⁻¹)
C	Constante empírica da equação de BET
D	Constante dependente do sistema da equação de DR
d	Comprimento de ligação (Å)
d_p	Diâmetro do poro (Å)
f	Fator relacionado ao formato do poro do adsorvente
f_i	Fugacidade do componente i na fase gasosa (Pa)
k	Constante de Boltzmann (J/K)
M	Massa molar do nitrogênio (mol/g)
m_{exc}	Massa em excesso adsorvida (g)
m_{LF}	Constante de heterogeneidade do modelo de Langmuir–Freundlich (adimensional)
m_T	Constante de heterogeneidade do modelo de Toth (adimensional)
n	Número de mols
N_A	Número de Avogadro (6,02×10 ²³ mol ⁻¹)
n_m	Número de mols em equilíbrio na monocamada
p	Pressão do adsorbato (bar)
p^0	Pressão de saturação do adsorbato (bar)
R_o	Distância de equilíbrio entre os centros moleculares (Å)
r_{iajb}	Distância entre os centros moleculares ia e jb (Å)
q	Carga eletrostática (e ⁻)
q_m	Capacidade máxima de adsorção (mmol/g)
U	Energia potencial (J)
V	Volume de controle (m ³)
V_0	Volume de microporos (cm ³ /g)
V_b	Volume do branco (cm ³ /g)
V_p	Volume total de poros (cm ³ /g)
V_s	Volume ocupado pelo adsorvente (cm ³ /g)

- W Massa adsorvida na pressão p (g/g)
 W_0 Massa total que o material pode adsorver nos microporos (g/g)

SIGLAS

- BET Brunauer-Emmet-Teller
Cvff *Consistence valence forcefield* (Campo de força de valência consistente)
DR Dubinin-Radushkevich
DRX Difração de raios-X
FRX Fluorescência de raios-X
GCMC *Grand Canonical Monte Carlo* (método de Monte Carlo no ensemble Grande Canônico)
HK Horvath-Kawazoe
IUPAC *International Union of Pure and Applied Chemistry* (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
LRX Laboratório de Raios-X da Universidade Federal do Ceará
SF Saito-Foley
UFF *Universal forcefield* (Campo de força universal)

LETRAS GREGAS

- Δm Variação de massa (g)
 ρ_{N_2} Densidade do nitrogênio líquido a 196 °C e 1 atm (g/cm³)
 ε Poço de potencial de energia (kcal/mol)
 σ_{N_2} Área média ocupada por uma molécula de nitrogênio adsorvida na monocamada formada (nm²)
 σ_{iajb} Diâmetro molecular no qual a energia de interação é nula (Å)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	Problemática	16
2.2	Faujasitas	18
2.3	Simulação Molecular Aplicada na Adsorção	21
3	MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1	Materiais	25
3.2	Métodos	26
3.2.1	<i>Procedimentos Experimentais</i>	26
3.2.1.1	<i>Modificação dos adsorventes</i>	26
3.2.1.1.1	Obtenção da zeolita AgX.....	26
3.2.1.1.2	Obtenção da zeolita CaX.....	27
3.2.1.2	<i>Caracterização dos adsorventes</i>	28
3.2.1.2.1	Difração de raios-X (DRX).....	28
3.2.1.2.2	Fluorescência de raios-X (FRX).....	28
3.2.1.2.3	Caracterização textural.....	29
3.2.1.3	<i>Método gravimétrico</i>	32
3.2.1.3.1	Regeneração da amostra de adsorvente.....	33
3.2.1.3.2	Ensaio de equilíbrio de adsorção.....	34
3.2.1.3.3	Tratamento de dados de equilíbrio.....	34
3.2.1	<i>Simulação Molecular</i>	36
3.2.1.1	<i>Definição dos modelos</i>	36
3.2.1.1.1	Modelo para o adsorvente.....	36
3.2.1.1.2	Modelo para os adsorbatos.....	40
3.2.1.1.3	Potenciais de interação.....	43
3.2.1.1.4	Detalhes da simulação.....	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1	Experimental	45
4.1.1	<i>Caracterização do Adsorvente</i>	45
4.1.1.1	<i>Difração de raios-X (DRX)</i>	45

4.1.1.2	<i>Fluorescência de raios-X (FRX)</i>	46
4.1.1.3	<i>Caracterização textural</i>	46
4.1.2	<i>Ensaio de adsorção</i>	49
4.2	Simulação	55
4.2.1	<i>Determinação do campo de força</i>	55
4.2.2	<i>Ensaio de adsorção monocomponente</i>	58
4.2.2.1	<i>Adsorção de CO₂</i>	58
4.2.2.2	<i>Adsorção de H₂S</i>	61
5.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	65
5.1	Conclusões	65
5.2	Sugestões para trabalhos futuros	67
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68
	APÊNDICE	73

1 INTRODUÇÃO

O dióxido de carbono (CO_2) e o ácido sulfídrico, ou sulfeto de hidrogênio (H_2S), são gases ácidos presentes no gás natural. Entretanto, suas presenças são altamente indesejáveis, pois o CO_2 diminui o poder de combustão do gás natural e o H_2S é um gás extremamente tóxico. Além disso, na presença de umidade, ambos geram ácidos que ocasionam corrosão nas tubulações e equipamentos.

Normalmente estes gases são removidos através de processos convencionais de absorção em soluções de aminas. Entretanto, estes processos despendem um grande gasto energético na regeneração, que geralmente é feita através de destilação a vácuo, além de poder haver a formação de subprodutos corrosivos, devido à degradação das aminas.

O processo de adsorção física é uma alternativa promissora para a remoção destes gases. Porém é necessário o desenvolvimento de adsorventes regeneráveis e com boa seletividade por estes compostos, uma vez que no gás natural há outras substâncias que também podem ser adsorvidas, tais como CH_4 , compostos orgânicos, etc.

Embora estudos de adsorção de CO_2 em diversos materiais sejam de fácil obtenção (Barrer e Gibbons, 1965; Huang, 1974; De Bievre, 1997; Cavenati *et al.*, 2004; Maurin *et al.*, 2005b; Walton *et al.*, 2006; Tagliabue *et al.*, 2011), há poucos estudos experimentais sobre a adsorção de H_2S , pois estes procedimentos são difíceis de serem realizados num ambiente de laboratório devido à natureza tóxica e corrosiva do H_2S . A larga faixa de concentrações e condições operacionais da indústria também dificultam um trabalho de pré-seleção de adsorventes viáveis. Estas dificuldades experimentais envolvendo a pesquisa da adsorção de H_2S fazem com que seja importante utilizar técnicas da simulação molecular.

Dentro deste contexto, este trabalho tem como objetivo geral estudar a adsorção de CO_2 e H_2S em faujasitas na forma sódica, NaY e NaX, e modificadas através de troca iônica, AgX, CaX e USY (zeolita dealuminizada), através de experimentos, para o CO_2 , e simulação molecular, para ambos os gases. Estes adsorventes foram escolhidos devido aos resultados promissores apresentados pelas zeolitas NaY e NaX (De Bievre, 1997; Walton *et al.*, 2006; Cavenati *et al.*, 2004; Cruz *et al.*, 2005; Crespo *et al.*, 2008), custo relativamente baixo, boa seletividade e quantidade adsorvida em relação ao CO_2 e ao H_2S e a sua regenerabilidade.

Assim, este trabalho tem como objetivos específicos:

- a) Modificar zeolitas NaX através de troca iônica para se obter novas zeolitas CaX e AgX;
- b) Caracterizar os adsorventes selecionados quanto à estrutura cristalina, composição química e características texturais;
- c) Obter dados de equilíbrio de adsorção monocomponente através de métodos gravimétricos;
- d) Validar modelos atômicos e campos de força para obter dados de equilíbrio de adsorção monocomponente através de Simulação Molecular.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Problemática

O gás natural é uma mistura gasosa de diversos hidrocarbonetos, composto em sua maior parte por metano. Sua composição varia de fonte para fonte, entretanto, o teor de gás sulfídrico e dióxido de carbono, além do seu poder calorífico são propriedades avaliadas para que ele esteja dentro das especificações determinada pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) para a comercialização deste para fins industriais, residenciais, comerciais, automotivos e de geração de energia, conforme pode ser observado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Especificação do Gás Natural de acordo com a ANP

Característica	Unidade	Limite		
		Norte	Nordeste	Centro-Oeste, Sudeste e Sul
Poder calorífico superior	kJ/ m ³	34.000 a 38.400		35.000 a 43.000
Índice de Wobbe	kJ/m ³	40.500 a 45.000		46.500 a 53.500
Número de metano, mín.		Anotar		65
Metano, min.	% mol.	68,0		85,0
Etano, máx.	% mol.	12,0		12,0
Propano, máx.	% mol.	3,0		6,0
Butanos e mais pesados, máx.	% mol.	1,5		3,0
Oxigênio, máx.	% mol.	0,8		0,5
Inertes (N ₂ +CO ₂), máx.	% mol.	18,0	8,0	6,0
CO ₂ , máx.	% mol.	3,0		3,0
Enxofre Total, máx.	mg/m ³	70		70
Gás Sulfídrico (H ₂ S), máx.	mg/m ³	10	13	10
Ponto de orvalho de água a 1atm, máx.	°C	-39	-39	-45
Ponto de orvalho de hidrocarbonetos a 4,5 MPa, máx.	°C	15	15	0
Mercúrio, máx.	µg/m ³	Anotar		

Fonte: Resolução ANP N° 16 (2008) (www.anp.gov.br).

A importância de avaliar o teor de CO₂ e H₂S provém do fato destes gases em contato com a água formarem ácidos que corroem equipamentos e tubulações. Além de que a presença de CO₂ diminui o poder calorífico do gás natural interferindo na eficiência de combustão. O H₂S apresenta riscos à saúde, devido a sua toxicidade, pois a exposição de uma pessoa a uma concentração de apenas 300 ppm durante 30 minutos é o suficiente para deixá-la inconsciente (Milby e Baselt, 1999), além de prejuízos a processos como, por exemplo, envenenamento dos catalisadores utilizados na reforma catalítica do metano na indústria petroquímica.

Um combustível alternativo para o gás natural pode ser o biogás, que corresponde a uma mistura de gases cuja composição também depende da forma como foi obtido. Podendo conter de 50 a 70% de metano, 50 a 30% de CO₂ e até 2000 ppm de H₂S (Estevão *et al.*, 2007). Portanto, para que este se enquadre nas especificações para seu uso como gás natural é necessário que seja removido uma grande quantidade de CO₂ e H₂S, pois o limite é de 3 %mol. e 10 a 13 mg/m³ (7 a 9,1 ppm), respectivamente, de acordo com a Tabela 2.1.

As tecnologias convencionais utilizadas para remover estes gases consistem no processo de absorção em soluções de aminas. Entretanto, esta metodologia despense um grande gasto energético, pois a regeneração destas soluções é geralmente feita através de destilação a vácuo, além de poder haver a formação de subprodutos corrosivos, devido à degradação das aminas.

Assim, devido ao crescimento das reservas de gás natural e a existência desse novo promissor biocombustível, biogás, é necessário desenvolver novos estudos para a remoção cada vez mais eficaz destes compostos, a fim de melhorar a qualidade, eficiência, armazenamento e transporte de gás natural. A adsorção física vem se mostrando como uma alternativa a esta tecnologia convencional. Sendo necessário desenvolver materiais com elevada capacidade de adsorção e seletividade por estas substâncias, além de demonstrarem capacidade de regeneração. Dessa maneira, diversos estudos tem sido realizados (Cavenati *et al.*, 2004; Crespo *et al.*, 2008; Alonso-Vicario *et al.*, 2010; Monteleone *et al.*, 2011; Tagliabue *et al.*, 2011) para avaliar e desenvolver adsorventes com estas características desejadas.

Cavenati *et al.* (2004) estudaram a adsorção de metano, dióxido de carbono e nitrogênio em zeolitas 13X (NaX) a 298, 308 e 323 K. Sendo que a adsorção de dióxido de carbono foi maior do que a dos outros gases, indicando que este adsorvente pode ser utilizado para a purificação de gás natural.

Crespo *et al.* (2008) desenvolveram novos adsorventes, Cu(I)Y, CuCl/MCM-41 e CuCl/SBA-15 e AgY, para estudar a remoção de H₂S de gás natural. Foi utilizado um sistema

de leito fixo para obter as isotermas de H₂S, DMS (dimetil sulfeto) e CH₄ nestes materiais. Os resultados mostraram que os melhores valores foram encontrados para os materiais com cobre.

Alonso-Vicario *et al.* (2010), estudaram a remoção de H₂S e CO₂ de biogás através da adsorção em um sistema de leito fixo utilizando duas zeolitas sintéticas, 5A e NaX, e uma natural, clinoptilita. Foram testados vários métodos de pré-tratamento destes materiais e, após a definição das melhores metodologias, suas capacidades de adsorção para CO₂ e H₂S foram comparadas. O adsorvente que mostrou melhores resultados para a purificação do biogás através da remoção simultânea de CO₂ e H₂S foi a clinoptilita após ser ativada através de lavagem com água a 40 °C e secagem a 220 °C por 24 h. Esta metodologia de ativação foi essencial para remover impurezas presentes na argila natural, aumentando sua capacidade de adsorção.

Monteleone *et al.* (2011) também estudaram a remoção de H₂S e CO₂ de biogás. Foram testados quatro carbonos ativados comerciais NORIT (AC1), SICAV (AC2), SICAV (AC3) e MERCK (AC4). Sendo que o carbono AC1 foi impregnado com sais de cobre, Cu(II), e cromo, Cr(VI), e o AC3 com 10% de KOH. Os demais carbonos ativados foram utilizados sem realizar nenhuma modificação. O carbono AC1 foi o material que apresentou maior capacidade de adsorver H₂S, mesmo na presença de CO₂.

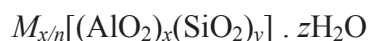
Tagliabue *et al.* (2011) utilizaram zeolitas NaX, NaY e Y dealuminizada para estudar a adsorção de metano e dióxido de carbono nestes materiais, a fim de avaliar uma possível aplicação destes em um sistema PSA (*Pressure Swing Adsorption*). A adsorção foi avaliada através de isotemas monocomponente e ciclos de adsorção-dessorção em um sistema de leito-fixo. As zeolitas NaX e NaY apresentaram maior capacidade de adsorção de dióxido de carbono. Sendo a zeolita X o adsorvente que apresentou maior seletividade para o CO₂.

2.2 Faujasitas (Yang, 2003)

As faujasitas correspondem às zeolitas X e Y, que se diferenciam apenas pela razão Si/Al da estrutura, as zeolitas X apresentam razão entre 1 e 1,5 e as Y razão maior que 1,5. Elas são aluminossilicatos cristalinos formados por 192 tetraedros de silício e alumínio, SiO₄ e AlO₄. Esses tetraedros são ligados entre si por átomos de oxigênio, cada um deles comum a dois tetraedros vizinhos.

Uma vez que cada átomo de alumínio está ligado somente a quatro oxigênios, a rede cristalina apresenta cargas negativas que devem ser compensadas por cátions de compensação, que geralmente são cátions de metais alcalinos (Na^+ , K^+ , Rb^+ ou Cs^+), alcalinos terrosos (Mg^{2+} e Ca^{2+}), NH_4^+ , H_3O^+ (H^+), etc.

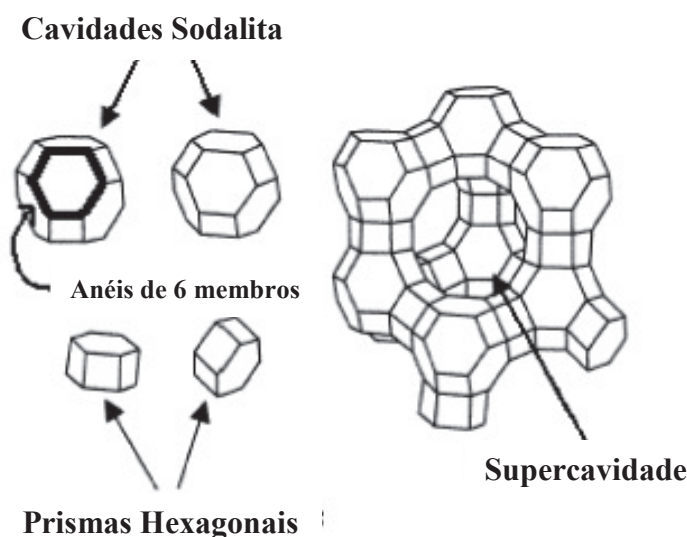
Assim, elas podem ser representadas por:



Onde x e y representam o número de tetraedros de silício e alumínio, respectivamente, e, portanto, $x + y = 192$, n é a valência do cátion M , e z é o número de moléculas de água em cada célula unitária.

A estrutura das faujasitas é formada pela associação de octaedros truncados (cavidades sodalita), conectados entre si por meio de prismas hexagonais, levando a formação de grandes cavidades denominadas supercavidades (*supercages*). O diagrama esquemático da estrutura das faujasitas pode ser observado na Figura 2.1.

Figura 2.1 – Diagrama esquemático de uma faujasita. Unidades de construção (à esquerda) e estrutura faujasita (à direita)

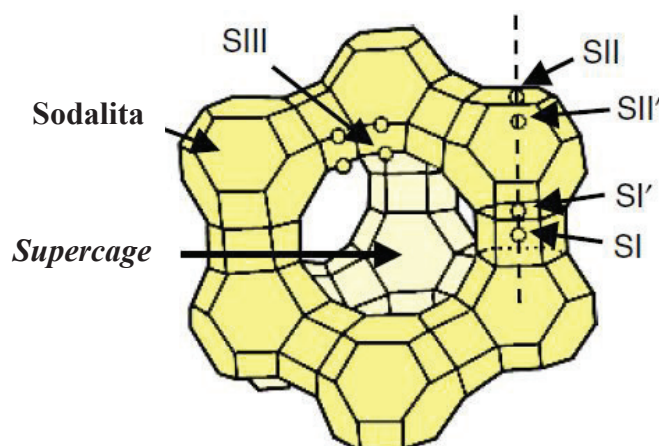


Fonte: Martins e Cardoso, 2006

As supercavidades possuem entre 12 e 14 Å de diâmetro, e são ligadas a quatro outras supercavidades por janelas circulares de 7 a 8 Å de abertura. É nesta região onde a maioria das reações e adsorção ocorre.

As três principais localizações dos átomos de compensação são mostradas na Figura 2.2. A posição SI corresponde ao centro do prisma hexagonal e está oposta a SI' localizada na cavidade sodalita. A SII e SII' são semelhantes a SI e SI', entretanto estão localizadas próximas a supercavidade. A posição SIII está localizada na abertura de 12 átomos.

Figura 2.2 – Diagrama esquemático de uma faujasita mostrando as possíveis localizações dos cátions de compensação



Fonte: Hutson *et al.*, 2000

As faujasitas são normalmente produzidas com íons de sódio. Entretanto, elas apresentam a capacidade de troca destes íons. Assim, dependendo da aplicação a qual ela se destina, estes íons serão removidos pela troca iônica com íons amônio, cátions alcalinos e alcalinos terrosos, cátions de metais de transição e íons de terras raras, pois os cátions influenciam as propriedades catalíticas e de adsorção das zeolitas.

Na área de catálise há a preferência por zeolitas ácidas. Sendo que a acidez das zeolitas aumenta com a redução da quantidade de átomos de alumínio na estrutura. Dessa maneira, a preparação destas zeolitas ácidas ocorre geralmente através da dealuminação da estrutura, que consiste na remoção parcial dos átomos de alumínio da estrutura cristalina, contribuindo para formação de mesoporos, tornando os sítios ácidos mais acessíveis e facilitando a dessorção dos produtos, sem afetar muito o grau de cristalinidade da zeólita. As zeólitas Y dealuminizadas são chamadas de ultraestabilizadas ou ultraestáveis (USY).

Assim, sabendo que a adsorção de gases em zeolitas depende do tamanho, densidade de cargas e distribuição dos cátions nos poros da estrutura, diversos estudos já foram realizados modificando estes parâmetros (Barrer e Gibbons, 1965; Huang, 1974; Walton *et al.*, 2006).

Barrer e Gibbons (1965) estudaram a adsorção de dióxido de carbono em zeolitas X modificadas com Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^{2+} e Sr^{2+} . Sendo a que a capacidade máxima de adsorção a $-89,6\text{ }^\circ\text{C}$ foi em ordem crescente: $\text{CsX} < \text{RbX} < \text{KX} < \text{SrX} < \text{NaX} \approx \text{CaX} < \text{LiX}$, ou seja, a quantidade adsorvida foi maior para as zeolitas modificadas com átomos menores.

Huang (1974) modificou zeolitas NaX e NaY através de troca iônica com solução de acetato de prata a $45\text{ }^\circ\text{C}$ para obter zeolitas AgX e AgY. A adsorção de monóxido de carbono, nitrogênio, oxigênio, dióxido de carbono, amônia, óxido nítrico e etileno foi estudada nestes novos adsorventes.

Walton *et al.* (2006) realizaram trocas iônicas nas zeolitas NaX e NaY com íons de metais alcalinos, Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , e Cs^{2+} . A adsorção de dióxido de carbono foi estudada nestes materiais. A capacidade de adsorção das zeolitas Y a $25\text{ }^\circ\text{C}$ em ordem crescente foi: $\text{Cs} > \text{K} \approx \text{Rb} > \text{Li} \approx \text{Na}$. Para as zeolitas X esta ordem foi: $\text{Cs} < \text{Rb} < \text{K} < \text{Na} < \text{Li}$, concordando com o trabalho de Barrer e Gibbons (1965). Para ambas as zeolitas, os materiais modificados com cátions maiores (Cs, Rb e K) apresentaram maior inclinação nas isothermas a baixas pressões, indicando uma maior interação entre o dióxido de carbono e a zeolita, devido ao aumento da basicidade das estruturas. Entretanto, esta maior interação não resultou em uma maior quantidade adsorvida a pressões mais elevadas devido ao impedimento estérico destes cátions maiores. As maiores quantidades adsorvidas foram observadas para as zeolitas modificadas com cátions menores.

2.3 Simulação Molecular Aplicada na Adsorção (Allen e Tildesley, 1987; Frenkel e Smit, 2002)

A simulação molecular é capaz de fornecer propriedades macroscópicas, tais como: energia interna e pressão, a partir de informações sobre um sistema a nível microscópico.

O método de simulação molecular de Monte Carlo é muito utilizado para descrever propriedades no equilíbrio, uma vez que o tempo não é uma variável importante. Processos de adsorção em sólidos microporosos são geralmente simulados no ensemble Grande Canônico, no qual as propriedades conservadas são: o potencial químico, μ , o volume, V , e a temperatura, T .

De maneira geral, o método consiste em gerar configurações moleculares de maneira aleatória e, baseado na termodinâmica estatística, decidir a aceitação ou rejeição de

cada estado gerado. As configurações aceitas serão utilizadas para determinar as propriedades desejadas (Metropolis *et al.*, 1953).

Antes de iniciar a descrição detalhada do método alguns conceitos devem ser explicados. A energia potencial do sistema é calculada a partir do campo de força escolhido, seja considerando somente as forças de dispersão-repulsão ou adicionando forças eletrostáticas. A probabilidade P_r de uma molécula A estar no estado acessível r de energia U_r , a razão de probabilidade de criação de uma molécula e a de extinção de uma molécula são dadas pelas Equações 2.1, 2.2 e 2.3, respectivamente.

$$P_r = \frac{\exp - \beta(U_r)}{\sum \exp - \beta(U_r)} \quad \therefore \quad \frac{P_{rj}}{P_{ri}} = \exp - \beta(\delta U_{ji}) \quad (2.1)$$

$$\frac{P_{rj}}{P_{ri}} = \exp - \beta \left(\delta U_{ji} - \ln \frac{N+1}{\beta f_i V} \right) \quad (2.2)$$

$$\frac{P_{rj}}{P_{ri}} = \exp - \beta \left(\delta U_{ji} + \ln \frac{N+1}{\beta f_i V} \right) \quad (2.3)$$

Onde $\beta = 1/kT$, k é a constante de Boltzmann, δU_{ji} , a diferença de energia entre as configurações, N , o número de moléculas no volume de controle, f_i , a fugacidade do componente i na fase gasosa e V , o volume de controle.

Assim, inicialmente é gerada uma configuração randômica j , na qual as moléculas têm uma posição e orientação aleatória, em seguida calcula-se a variação da energia potencial, δU_{ji} , do sistema em relação à configuração anterior i . Caso essa variação seja negativa, $U_j < U_i$, ou seja, o potencial novo seja mais baixo, então a probabilidade da configuração nova é maior do que a da anterior e, portanto, a nova será aceita. Entretanto, se a variação for positiva, $U_j > U_i$, o movimento somente será aceito se após o cálculo da razão de probabilidade, Equações 2.1, 2.2 e 2.3, esta for maior que um número escolhido aleatoriamente entre 0 e 1. Caso isso não ocorra a configuração j será rejeitada e o sistema volta para a configuração i .

O conjunto de todas as configurações aceitas corresponde ao ensemble. Após o sistema entrar em equilíbrio, o valor da propriedade macroscópica desejada corresponderá à média dos estados termodinâmicos de cada elemento do ensemble.

Dessa maneira, diversos trabalhos (Bezus *et al.*, 1973; Bezus *et al.*, 1978; Watanabe *et al.*, 1995; Maurin *et al.*, 2005a; Maurin *et al.*, 2005b; Cosoli, *et al.*, 2008; García-Sánchez *et al.*, 2009) foram realizados a fim de avaliar e desenvolver parâmetros para campos de força tentando representar melhor as propriedades termodinâmicas envolvidas com o processo de adsorção.

Kiselev e colaboradores (Bezus *et al.*, 1973; Bezus *et al.*, 1978) utilizaram cálculos moleculares estatísticos para obter parâmetros termodinâmicos para a adsorção de etano e metano nas zeolitas NaY e NaX. Os átomos de silício e alumínio não foram incluídos diretamente nos cálculos, suas influências foram apenas na carga efetiva e polaridade dos átomos de oxigênio. Essa aproximação foi possível porque os átomos de silício e alumínio estão “blindados” pelos átomos de oxigênio, uma vez que são pouco polarizáveis.

Watanabe *et al.* (1995) parametrizaram um campo de força para representar isotermas de nitrogênio, oxigênio e argônio em zeolitas A, X e Y. Foram realizadas simulações no ensemble Grande Canônico do método de Monte Carlo (GCMC) considerando os parâmetros de interação dos átomos de silício e alumínio, desconsiderados por Kiselev e colaboradores (Bezus *et al.*, 1973; Bezus *et al.*, 1978).

Maurin *et al.* (2005a) desenvolveram um campo de força capaz de reproduzir dados de entalpias diferenciais e isotermas de adsorção de dióxido de carbono em zeolitas NaY, DAY (zeolita Y dealuminizada) e NaLSX. Para esta parametrização foi aplicada a metodologia de Kiselev, desconsiderando-se a contribuição direta dos átomos de silício e alumínio nos potenciais de interação e considerando-se apenas suas contribuições eletrostáticas.

Em Maurin *et al.* (2005b) foram utilizados os parâmetros obtidos no trabalho anterior (Maurin *et al.*, 2005a) para investigar a interação de uma série de gases (argônio, metano, nitrogênio e dióxido de carbono) em uma zeolita Y dealuminizada. Foram realizadas simulações no ensemble Grande Canônico do método de Monte Carlo (GCMC) e foram obtidos dados de entalpias diferenciais e isotermas de adsorção até 50 bar compatíveis com os valores experimentais.

Cosoli *et al.* (2008) estudaram a remoção de H₂S de biogás através da simulação da adsorção em diferentes zeolitas, faujasitas (NaY e NaX), LTA e mordenita. Foram realizadas simulações no ensemble Grande Canônico do método de Monte Carlo (GCMC) com o campo de força genérico Cvff (*Consistence valence forcefield*, Campo de força de valência consistente). Os resultados simulados para o H₂S foram validados a partir de dados experimentais disponíveis em Cruz *et al.* (2005) e foram realizadas simulações com pressões

parciais de CO₂, CH₄ e H₂S típicas de um biogás a fim de avaliar a seletividade. Entretanto, utilizando os mesmos parâmetros, não foi possível reproduzir os resultados disponíveis neste trabalho e verificou-se que nos resultados obtidos por Cosoli *et al.* (2008) houve adsorção nas cavidades sodalitas, devido à ausência de átomos de bloqueio nesta região durante a simulação, o que de fato não ocorre (conforme será explicado posteriormente no Capítulo 3).

García-Sanchez *et al.* (2009) desenvolveram um campo de força capaz de reproduzir a adsorção de CO₂ em diferentes zeolitas, com estruturas e razões Si/Al diferentes, tendo o sódio como cátion de compensação. Foram utilizadas zeolitas LTA4A e faujasitas, zeolitas X e Y, para desenvolver o campo de força, que foi validado em zeolitas pentasil, mordenita e A. Foi enfatizada a necessidade de se conhecer a quantidade e localização dos cátions de compensação nas estruturas destas zeolitas. A metodologia de obtenção dos parâmetros foi semelhante a descrita em Maurin *et al.* (2005a).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Neste trabalho foram obtidas isotermas monocomponente experimentais, de CO₂, e simuladas, de CO₂ e H₂S. Não foram obtidas isotermas experimentais de H₂S devido à dificuldade de se trabalhar com este gás, que é bastante tóxico.

Os gases utilizados foram dióxido de carbono (CO₂), como adsorbato, hélio (He), para a obtenção dos volumes específicos dos adsorventes e do sistema, e nitrogênio (N₂), para a caracterização textural dos adsorventes. As propriedades dos gases utilizados são listadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Propriedades dos gases utilizados conforme informado pelo fornecedor

Gases	Fornecedor	Pureza (%)	Características
Hélio		99,999	Gás não-inflamável e não-tóxico
Dióxido de carbono	White Martins (Brasil)	99,8	Gás não-inflamável e tóxico a elevadas concentrações
Nitrogênio		99,999	Gás não-inflamável e não-tóxico

Sabendo-se que o CO₂ e o H₂S podem ser removidos por peneiras moleculares da classe das faujasitas – NaX, NaY, AgY e Cu(I)Y (Cavenati *et al.*, 2004; Tagliabue *et al.*, 2011; Cruz *et al.*, 2005; Crespo *et al.*, 2008) – utilizou-se como adsorventes faujasitas comerciais puras na forma sódica, NaX (KÖSTROLITH, CWK, Alemanha) e NaY (Toyo Soda Manufacturing, Japão), e modificadas, AgX, CaX e USY (zeolita dealuminizada). Sendo que não foi necessário realizar modificações para a obtenção da zeolita USY, pois esta é uma zeolita comercial da Zeolyst (Estados Unidos).

As propriedades dos reagentes utilizados para modificar a zeolita NaX estão na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Propriedades dos reagentes utilizados nas trocas iônicas

Reagentes	Fornecedor	Pureza (%)
Nitrato de prata (AgNO ₃)	Sigma-Aldrich	≥ 99,0
Cloreto de Cálcio (CaCl ₂ .2H ₂ O)	Vetec	≥ 99,0
Ácido Nítrico (HNO ₃)	J.T. Baker	69,6
Ácido Clorídrico (HCl)	Vetec	≥ 37,0

3.2 Métodos

3.2.1 Procedimentos Experimentais

3.2.1.1 Modificação dos adsorventes

A zeolita NaX sofreu modificações através da troca dos cátions de sódio (Na⁺) por cátions de prata (Ag⁺) e cálcio (Ca²⁺), a fim de se obter novas zeolitas, AgX e CaX, respectivamente.

3.2.1.1.1 Obtenção da zeolita AgX

A troca dos íons de sódio (Na⁺) por íons de prata (Ag⁺) foi realizada de acordo o procedimento descrito por Crespo *et al.* (2008) para zeolitas NaX.

Inicialmente, a zeolita NaX foi pré-tratada através de aquecimento em forno mufla a 400 °C, com taxa de aquecimento de 3 °C/min, para retirar qualquer contaminante que pudesse estar adsorvido. Após esta etapa foram realizadas duas trocas iônicas consecutivas, de 24 h de duração cada, em um sistema de refluxo, mostrado na Figura 3.1, no qual o balão de fundo chato estava envolvido com papel alumínio para evitar a redução da prata na solução de troca.

Utilizou-se uma solução de nitrato de prata (AgNO₃) sob agitação a temperatura ambiente (25 °C) e pH entre 4 e 5, controlado por uma solução de ácido nítrico (HNO₃). A

quantidade de íons prata na solução foi calculada com base no número equivalente em gramas de sódio presente na zeolita. A razão Ag^+/Na^+ foi igual a 2.

Figura 3.1 – Esquema do sistema de refluxo utilizado para as trocas iônicas



Após cada troca, a torta formada como produto foi lavada com água deionizada até não mais haver íons livres. Para isso realizou-se o teste com uma solução de cloreto de sódio (NaCl), que na presença de íons Ag^+ formaria cloreto de prata (AgCl), que é insolúvel em água.

Ao término das trocas, o material foi colocado para secar em uma estufa a $120\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h. Depois, o material foi colocado em um cadinho de porcelana e submetido à calcinação em um forno mufla a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h, com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.2.1.1.2 Obtenção da zeolita CaX

A zeolita CaX foi obtida de acordo com o procedimento experimental descrito por Moraes e Machado (2001) utilizado para a troca dos íons sódio (Na^+) por íons cálcio (Ca^{2+}) para zeolitas X.

Após o pré-tratamento da zeolita NaX, conforme já foi dito na seção anterior, foi realizada uma troca iônica de 14 h, em um sistema de refluxo, Figura 3.1, a $75\text{ }^\circ\text{C}$. Inicialmente, preparou-se uma suspensão de 15% em massa de zeolitas em água. Essa suspensão foi acidificada com ácido clorídrico (HCl), para manter o pH entre 5 e 6, e mantida sob agitação por 1 h, a $75\text{ }^\circ\text{C}$. Utilizou-se uma solução de cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) para realizar a troca. A quantidade de íons cálcio na solução foi calculada com base no número equivalente em gramas de sódio presente na zeolita. A razão de equivalente em grama $\text{Ca}^{+2}/\text{Na}^+$ foi igual a 2.

Após a troca, realizaram-se três lavagens na torta formada como produto. A primeira com a solução de cloreto de cálcio a 75 °C. E a segunda e terceira com água deionizada a 75 °C. Em todas as lavagens o volume utilizado foi o mesmo da solução utilizada na troca.

Ao término das lavagens o material foi colocado para secar em uma estufa a 120 °C por 24 h. O material não foi calcinado para evitar a formação de carbonato de cálcio.

3.2.1.2 Caracterização dos adsorventes

Para a caracterização dos adsorventes foram realizadas análises de difração de raios-X (DRX) e fluorescência de raios-X (FRX), a fim de avaliar a estrutura cristalina e composição química dos mesmos, respectivamente. Foi também realizada a caracterização textural de todos os adsorventes utilizados através do levantamento de isotermas de N₂ a 77 K. A metodologia detalhada é descrita a seguir.

3.2.1.2.1 Difração de raios-X (DRX)

As zeolitas são sólidos cristalinos e, portanto, apresentam padrões de difração de raio-X característicos. Assim, foram realizadas análises de difração de raios-X nos materiais modificados para verificar se estes realmente correspondiam aos materiais desejados. Os difratogramas obtidos das zeolitas modificadas foram comparados qualitativamente com o da zeolita pura e com os da literatura através do software XPert HighScore Plus.

As análises foram realizadas no Laboratório de Raios-X (LRX), localizado no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC). Foi utilizado um difratômetro para amostras policristalinas modelo DMAXB da Rigaku (Japão) com radiação K α do cobre ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA.

3.2.1.2.2 Fluorescência de raios-X (FRX)

A análise de fluorescência de raios-X foi utilizada para avaliar qualitativamente os adsorventes modificados, ou seja, verificar a ocorrência da troca dos cátions.

Esta técnica consiste em excitar todos os elementos químicos presentes numa espécie por um feixe policromático de raios-X, emitindo radiações características, secundárias ou de fluorescência. Estas radiações são dispersas por cristais adequados de modo que as

radiações características dos elementos possam ser resolvidas e captadas por detectores, para assim traçar uma relação entre a intensidade de radiação e a concentração dos elementos na amostra.

Assim como as análises de difração de raios-X, as análises de fluorescência também foram realizadas no Laboratório de Raios-X (LRX), localizado no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC). Foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios-X modelo ZSXMini II da Rigaku (Japão) com tubo de paládio, tensão de 40 kV e corrente de 1,2 mA.

3.2.1.2.3 Caracterização textural

A caracterização textural dos adsorventes foi obtida através da medição de isotermas de N₂ a 77 K. Esse método permitiu avaliar a área específica, o volume de poros e a distribuição dos diâmetros de poro das amostras.

O equipamento utilizado foi o Autosorb-1 MP (Quantachrome, EUA), representado na Figura 3.2. O princípio de funcionamento deste equipamento é baseado no método volumétrico, através do qual, o volume adsorvido de um determinado gás é medido indiretamente pela diferença de pressão antes e durante o estabelecimento do equilíbrio de adsorção (Rouquerol *et al.*, 1999).

Figura 3.2 – Equipamento utilizado para obter as isotermas de N₂ a 77 K



A área superficial específica, o volume total de poros, o volume de microporos e o diâmetro médio de poros foram calculados automaticamente através do *software* Autosorb-1

MP a partir das isotermas de adsorção de N₂ de acordo com os modelos e equações descritos a seguir (Rouquerol *et al.*, 1999).

Determinação da área superficial específica

A área superficial específica é normalmente calculada a partir da linearização da equação proposta por Brunauer, Emmett e Teller (BET), Equação 3.1, para descrever a fisissorção em multicamadas.

$$\frac{\left(\frac{p}{p^0}\right)}{n\left(1-\left(\frac{p}{p^0}\right)\right)} = \frac{1}{n_m C} + \left(\frac{C-1}{n_m C}\right)\left(\frac{p}{p^0}\right) \quad (3.1)$$

Em que p é a pressão do adsorbato, p^0 , a pressão de saturação do adsorbato na temperatura do experimento, n , o número de mols em equilíbrio, n_m , o número de mols em equilíbrio na monocamada e C , uma constante empírica da equação obtida a partir do ajuste da mesma aos dados experimentais.

Assim, através do gráfico de $(p/p^0)/n(1-(p/p^0))$ versus p/p^0 , para valores de p/p^0 da região linear da isoterma, geralmente entre 0,05 – 0,35, foi obtido o valor de n_m . Em seguida a área superficial específica (a_{BET}) foi calculada a partir da Equação 3.2.

$$a_{BET} = n_m \cdot N_A \cdot \sigma \quad (3.2)$$

Onde N_A corresponde ao número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) e σ , a área média ocupada por uma molécula de nitrogênio adsorvida na monocamada formada. Para nitrogênio a 77 K o valor de σ adotado foi de $0,162 \text{ nm}^2$.

Determinação do volume total de poros

O volume total de poros (V_p) foi calculado a partir do volume de nitrogênio adsorvido na maior pressão relativa atingida nos experimentos, $p/p^0 \approx 1$, através da Equação 3.3.

$$V_p = \frac{p}{p^0} \cdot \frac{M}{\rho_{N_2}} \quad (3.3)$$

Onde M é a massa molar do nitrogênio, $28,09 \text{ g.mol}^{-1}$, e ρ_{N_2} , a densidade do nitrogênio líquido, $0,809 \text{ g.cm}^{-3}$.

Determinação do volume de microporos

O volume de microporos foi calculado através da equação formulada por Dubinin e Radushkevich (DR) baseada na teoria de Polanyi (Rouquerol *et al.*, 1999; Ruthven, 1984), Equação 3.4.

$$\log_{10}(W) = \log_{10}(W_0) - D \log_{10}^2(p^0/p) \quad (3.4)$$

Onde W é a massa adsorvida na pressão p , W_0 , a massa total que o material pode adsorver nos microporos e D , uma constante dependente do sistema.

Assim, através do gráfico de $\log_{10}(W)$ versus $\log_{10}^2(p^0/p)$ obteve-se um ajuste linear no qual o coeficiente linear corresponde a $\log_{10}(W_0)$ e a inclinação é D . O volume de microporos corresponde ao volume ocupado pela massa de nitrogênio adsorvida nos microporos na temperatura dos experimentos (77 K), Equação 3.5.

$$V_0 = W_0 \cdot \frac{M}{\rho_{N_2}} \quad (3.5)$$

Onde V_0 é o volume de microporos, W_0 , a massa total que o material pode adsorver nos microporos, M , a massa molecular do nitrogênio e ρ_{N_2} , a densidade do nitrogênio líquido.

Diâmetro médio de poros

O diâmetro médio de poros pode ser calculado a partir dos valores da área superficial específica, a_{BET} , e do volume total de poros, V_p , através da Equação 3.6.

$$d_p = f \cdot \frac{V_p}{a_{BET}} \quad (3.6)$$

Em que V_p é o valor do volume total de poros, f , um fator relacionado ao formato do poro do adsorvente (2 para poros em fenda; 4 para poros cilíndricos) e a_{BET} , o valor da área superficial específica.

É importante notar que esta metodologia não fornece o valor esperado para a maior parte dos poros, uma vez que ela corresponde somente a um valor médio. Para a obtenção da quantidade relativa de poros presentes para cada diâmetro é necessário realizar a distribuição de tamanho de poros.

A distribuição de tamanho de poros para zeolitas pode ser obtida através da metodologia de Saito-Foley (SF), que é uma variação do método de Horvath-Kawazoe (HK). Sendo que a SF é adequada para poros cilíndricos enquanto a de HK é para poros do tipo fenda (Saito e Foley, 1991).

3.2.1.3 Método gravimétrico

As isotermas experimentais foram medidas gravimetricamente em uma balança de suspensão magnética da marca Rubotherm (Bochum, Alemanha), representada na Figura 3.3. Os dados técnicos da balança encontram-se na Tabela 3.3.

Figura 3.3 – (a) Balança e (b) célula de medição dentro da capela.



Tabela 3.3 – Informações técnicas da microbalança Rubotherm.

Propriedades	Valores
Massa Medida	0-25 g
Resolução	0,01 mg
Reprodutibilidade	$\pm 0,03$ mg
Incerteza	$< 0,002\%$
Pressão	vácuo até 350 bar
Temperatura	até 400 °C

Os procedimentos experimentais realizados para a obtenção das isotermas de adsorção estão descritos a seguir.

3.2.1.3.1 Regeneração da amostra de adsorvente

Inicialmente foi necessário realizar a regeneração da amostra para se certificar de que não há nenhum contaminante adsorvido no material. Para isso a amostra foi colocada no porta-amostra mostrado na Figura 3.4, que fica no interior da célula de medição. Em seguida ela foi desgaseificada, através de vácuo, e a temperatura foi elevada a uma taxa de 1 °C/min até 350 °C por meio de um sistema de aquecimento elétrico que integra o equipamento.

Figura 3.4 – Porta-amostra no interior da célula de medição



A temperatura de regeneração e o vácuo foram mantidos até que não se observasse mais decaimento da massa do adsorvente (>10 h). Após esse período a amostra foi resfriada até a temperatura desejada, 25 °C, utilizando um banho termostático.

3.2.1.3.2 Ensaio de equilíbrio de adsorção

Após a regeneração, a bomba de vácuo foi desligada e a temperatura foi estabilizada a 25 °C, obtendo-se assim a massa de adsorvente inicial, que corresponde a massa do mesmo regenerado e desgaseificado.

Em seguida, incrementou-se a pressão do gás adsorbato, registrando-se continuamente a pressão, temperatura e massa. Ao fim de cada incremento, quando a massa registrada não mais variava obtia-se um ponto da isoterma, e um novo incremento de pressão era feito. A quantidade adsorvida foi calculada através da metodologia descrita no próximo tópico.

Depois que o último ponto da isoterma de adsorção foi obtido foi feita a redução gradativa da pressão de maneira semelhante ao procedimento descrito anteriormente a fim de obter a isoterma de dessorção e observar se a adsorção era reversível.

3.2.1.3.3 Tratamento de dados de equilíbrio (Dreisbach *et al.*, 2002; Do e Do, 2003)

Conforme dito anteriormente, durante os experimentos, o sistema de aquisição de dados da balança registra continuamente a pressão, temperatura e a massa medida. Assim, considerando o empuxo do gás circundante dentro da célula de medição, o volume ocupado

pelos componentes suspensos da balança e o volume ocupado pela própria amostra, a variação de massa registrada pela balança é descrita pela Equação 3.7.

$$\Delta m(p, T) = m_{exc}(p, T) - (V_s + V_b) \cdot \rho(p, T) \quad (3.7)$$

Em que Δm corresponde a variação de massa, m_{exc} , a massa em excesso adsorvida, V_s , volume ocupado pelo adsorvente, V_b , volume ocupado pelos componentes suspensos da balança, ρ , densidade do gás, em uma dada pressão e temperatura.

Assim, a massa em excesso adsorvida pode ser calculada reescrevendo a Equação 3.7 e obtendo a Equação 3.8.

$$m_{exc}(p, T) = \Delta m(p, T) + (V_b + V_s) \cdot \rho(p, T) \quad (3.8)$$

O valor para o volume ocupado pelo adsorvente (V_s) foi obtido multiplicando a massa inicial do adsorvente regenerado e degaseificado pelo seu volume específico (v). O volume específico dos adsorventes utilizados e o volume ocupado pelos componentes suspensos da balança (V_b) foram obtidos de experimentos realizados com hélio descritos a seguir.

Volume ocupado pelos componentes suspensos da balança

O volume dos componentes suspensos da balança foi obtido através de um experimento no qual não se utiliza adsorvente e o gás utilizado é o hélio. Assim, como não havia adsorvente, não havia também massa adsorvida nem volume do adsorvente e a Equação 3.7 se resumia a Equação 3.9, que corresponde à equação de uma reta com inclinação igual a $(-V_b)$.

$$\Delta m(p, T) = -(V_b) \cdot \rho(p, T) \quad (3.9)$$

Volume específico do adsorvente

O volume específico dos adsorventes foi obtido através de experimentos com gás hélio, pois este gás não é adsorvidos nas condições utilizadas. Assim, como não houve massa

adsorvida a Equação 3.7 se resume a Equação 3.10, que corresponde a equação de uma reta com inclinação igual a $-(V_s + V_b)$.

$$\Delta m(p, T) = -(V_s + V_b) \cdot \rho(p, T) \quad (3.10)$$

Sabendo-se o valor de V_b calcula-se o valor de V_s . O valor do volume específico (v) corresponde ao valor de V_s dividido pela massa inicial do adsorvente regenerado.

3.2.1 Simulação Molecular

As isotermas simuladas foram obtidas a partir do método de Monte Carlo no ensemble Grande Canônico (GCMC). Neste ensemble, o potencial μ , a temperatura e o volume são mantidos fixos, não havendo limite quanto ao número de moléculas.

Foi necessário definir os modelos de adsorbatos e adsorventes e os potenciais de interação para reproduzir os dados experimentais através da simulação.

3.2.1.1 Definição dos modelos

Antes de iniciar a simulação foi necessário escolher os modelos moleculares a serem utilizados, tanto dos adsorventes, zeolitas NaY, NaX, AgX, CaX e USY, quanto dos adsorbatos, CO₂ e H₂S. Estes modelos devem ser capazes de representar as características físicas da peneira molecular e dos gases e reproduzir grandezas termodinâmicas destes sistemas.

3.2.1.1.1 Modelo para os adsorventes

Inicialmente foram definidos os modelos estruturais de todos os materiais utilizados. As estruturas de todos foram consideradas rígidas, pois a flexibilidade da zeolita é mais significativa nas propriedades de difusão. Os átomos de alumínio foram distribuídos de acordo com a regra de Löwenstein (Löwenstein, 1954) que não permite ligações do tipo Al—O—Al.

Em seguida, seguindo a metodologia de Kiselev (Bezus *et al.*, 1973) iniciou-se com valores de ϵ dos átomos de silício e alumínio igual a zero. Esta abordagem se justifica pelo fato dos átomos de oxigênio formarem uma “blindagem” entre os gases adsorvidos e os átomos de Si e Al. Fez-se incrementos nestes parâmetros que correspondiam a porcentagens dos parâmetros estabelecidos para o Si e Al no Campo de Força Universal (UFF) (Rappé *et al.*, 1993) até que se obtivesse a melhor correspondência entre as isotermas experimentais e as simuladas. Para referência, os parâmetros propostos pelo UFF em zeolitas são listados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Parâmetros do UFF para as zeolitas estudadas

	Si	Al	O	Na	Ag	Ca
$R_o^{(ref.)}$ (Å)	4,295	4,499	3,500	2,983	3,148	3,399
$\epsilon^{(ref.)}$ (kcal/mol)	0,410	0,505	0,060	0,030	0,036	0,238
$q^{(ref.)}$ (e ⁻)	+ 1,208	+ 1,200	- 0,720	+ 0,768 ^a	+0,768 ^a	+1,530

^a Para os cátions posicionados na posição SIII o valor da carga será +0,668 devido a menor polarização desta região

Em que R_o é a distância de equilíbrio entre os centros moleculares, ϵ , o poço de potencial de energia e q , a carga eletrostática.

Nos testes de adsorção foi necessário adicionar átomos de bloqueio nas cavidades sodalitas da estrutura para evitar a entrada dos adsorbatos nesta região, pois o canal de entrada desta região tem cerca de 2,8 Å, o que só permite a passagem de moléculas muito pequenas como H₂O ou NH₃ (Ruthven, 1984). Estes átomos não possuem nenhum tipo de interação, eles são utilizados para apenas evitar que o algoritmo adicione moléculas nesta região.

Modelo para a zeolita NaY

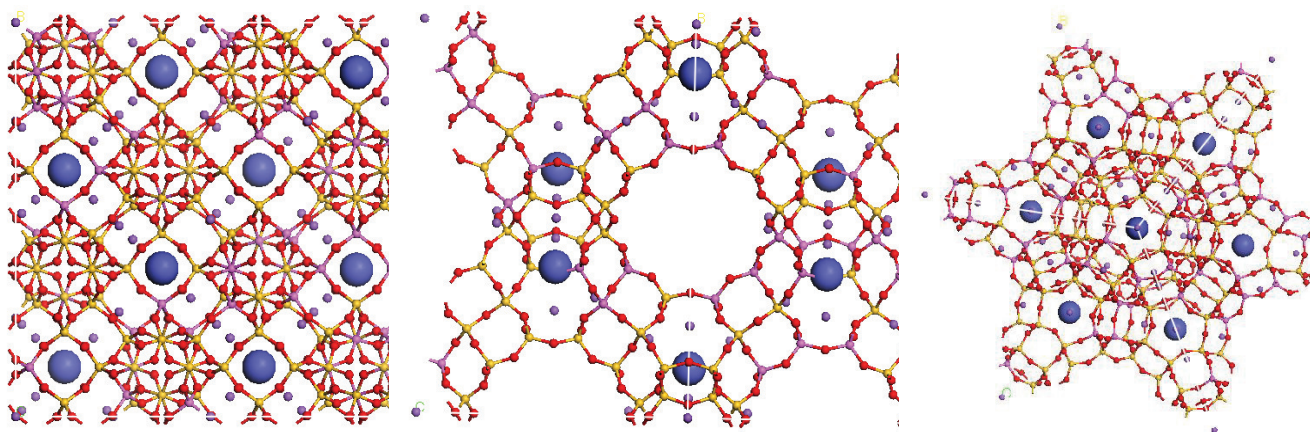
O modelo estrutural da zeolita NaY foi obtido dos estudos de refinamento de estruturas dados por Fitch *et al.* (1986). Ele utilizou difração de nêutrons em alta resolução em estruturas desidratadas e com benzeno adsorvido. Sendo a estrutura desidratada a utilizada nos testes de simulação.

O grupamento cristalino da zeolita foi o $Fd3m$ e três posicionamentos dos íons sódio foram identificados. Os posicionamentos foram SII (32 átomos), SI' (18 átomos) e SI

(6 átomos). A célula de simulação possui razão Si/Al 2,43, fórmula nominal $\text{Na}_{56}\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384}$ e $a = 24,8536 \text{ \AA}$.

A célula de simulação obtida para a zeolita NaY pode ser observada na Figura 3.5.

Figura 3.5 – Célula de Simulação da Zeolita NaY. Legenda de cores: amarelo – silício, rosa – alumínio, vermelho – oxigênio, roxo – sódio, azul – átomo de bloqueio.



Modelo para a zeolita NaX

Dois modelos estruturais de zeolita NaX foram utilizados, um para as simulações com CO_2 (NaX_ CO_2) e outro para aquelas com H_2S (NaX_ H_2S).

O modelo NaX_ CO_2 foi obtido dos estudos de Zhu e Seff (1999) sobre refinamento de estruturas de zeolitas NaX desidratadas.

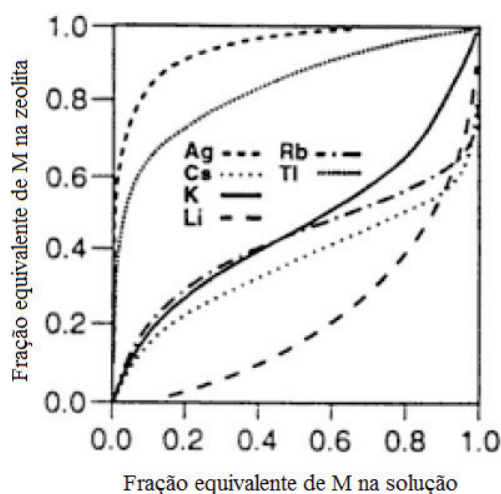
O grupamento cristalino foi o $Fd3m$ e os íons sódio foram identificados nos seguintes posicionamentos, SIII (22 átomos), SII (32 átomos) e SI' (32 átomos). A célula de simulação possui razão Si/Al 1,23, fórmula nominal $\text{Na}_{86}\text{Al}_{86}\text{Si}_{106}\text{O}_{384}$ e $a = 25,077 \text{ \AA}$.

Como nos estudos de Cruz, *et al.* (2005) não é especificado a composição química das zeolitas NaX utilizadas na adsorção de H_2S . A razão Si/Al que reproduz a isoterma experimental foi de 1,53. Assim, o modelo NaX_ H_2S foi obtido através da remoção de 10 átomos de sódio localizados na posição SIII do modelo NaX_ CO_2 . A fórmula nominal do modelo NaX_ H_2S foi $\text{Na}_{76}\text{Al}_{76}\text{Si}_{116}\text{O}_{384}$.

Modelo para a zeolita AgX

O posicionamento dos cátions dados por Lee, *et al.* (2000) coincidiu com o posicionamento encontrado na estrutura da zeolita NaX dada por Zhu e Seff (1999). Este fato é justificado devido a grande facilidade de realizar a troca de cátions sódio por prata, uma vez que a isoterma de troca iônica da prata é muito favorável, conforme pode ser observado na Figura 3.6. Assim, a zeolita AgX foi obtida substituindo-se todos os átomos de sódio do modelo NaX_CO₂ por átomos de prata. A célula de simulação possui razão Si/Al 1,23, fórmula nominal Ag₈₆Al₈₆Si₁₀₆O₃₈₄ e $a = 25,077 \text{ \AA}$.

Figura 3.6 – Isotermas de troca iônica de íons em zeolita NaX a 25 °C



Fonte: WEITKAMP E PUPPE, 1999.

Modelo para a zeolita CaX

A localização dos cátions da zeolita CaX foi obtida dos estudos de difração de raios-X *in situ* dados por Pichon, *et al.* (2005). Considerou-se que todos os íons de sódio foram trocados.

O modelo estrutural foi obtido com grupamento cristalino $Fd3m$ e os íons cálcio foram localizados nos seguintes posicionamentos, SII (22 átomos), SI' (9 átomos) e SI (12 átomos). A célula de simulação possui razão Si/Al 1,23, fórmula nominal Ca₄₃Al₈₆Si₁₀₆O₃₈₄ e $a = 25,077 \text{ \AA}$.

Modelo para a zeolita USY

O modelo estrutural da zeolita USY foi obtido a partir do modelo da zeolita NaY através da substituição de todos os átomos de alumínio por átomos de silício e da remoção dos cátions de sódio.

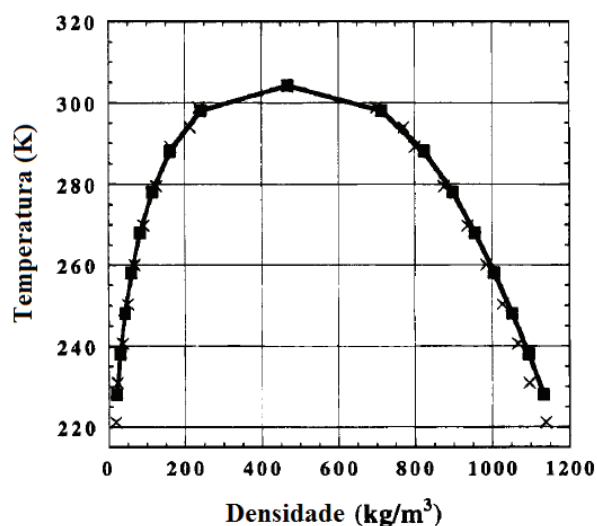
A célula de simulação possui fórmula nominal $\text{Si}_{192}\text{O}_{384}$ e $a = 24,8536 \text{ \AA}$.

3.2.1.1.2 Modelo para os adsorbatos

Modelo para a molécula de CO_2

Para a molécula de CO_2 foi utilizado o modelo de 3 sítios de Harris e Yung (1995). Este modelo foi desenvolvido a partir de dados de equilíbrio líquido-vapor e foi capaz de reproduzir a densidade experimental do CO_2 na pressão e temperatura crítica, conforme pode ser observado na Figura 3.7.

Figura 3.7 – (—■—) Dados experimentais e (x) simulados de densidade de CO_2 nas fases líquida e gasosa (Harris e Yung, 1995)



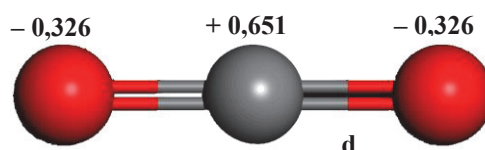
Fonte: Harris e Yung, 1995

Os parâmetros para este modelo estão na Tabela 3.5 e o modelo da molécula na Figura 3.8. Sendo R_o a distância de equilíbrio entre os centros moleculares, ε o poço de potencial de energia, q a carga eletrostática e d o comprimento de ligação.

Tabela 3.5 – Parâmetros para o modelos de CO₂ de Harris e Yung (1995)

ε_o (kcal/mol)	0,160
R_{oO} (Å)	3,409
ε_C (kcal/mol)	0,056
R_{oC} (Å)	3,099
q_C (e ⁻)	+ 0,651
q_O (e ⁻)	- 0,326
d (Å)	1,149

Figura 3.8 – Modelo da molécula de CO₂. Legenda de cores: vermelho – oxigênio, cinza – carbono.



Modelos para a molécula de H₂S

Para o H₂S, foram testados inicialmente três modelos, um fornecido por um campo de força genérico, UFF (Rappé *et al.*, 1993), e dois parametrizados, modelos de Jorgensen (Jorgensen, 1986) e de Kristof (Kristof e Liszi, 1997).

O modelo de Jorgensen foi o primeiro modelo parametrizado para a molécula de H₂S. Ele foi desenvolvido através da simulação de diversas propriedades do H₂S líquido, tais como densidade, entalpia de vaporização e capacidade térmica. Na molécula deste modelo as cargas eletrostáticas estão localizadas no centro de cada átomo, enquanto as forças de atração-repulsão estão concentradas apenas no átomo de enxofre, com base no campo de força de Lennard-Jones.

O modelo de Kristof foi uma re-parametrização do modelo de Forester *et al.* (1989), que acrescentou uma carga extra no bissetor do ângulo H—S—H. As cargas eletrostáticas estão localizadas no centro de cada átomo e na carga extra e as forças de

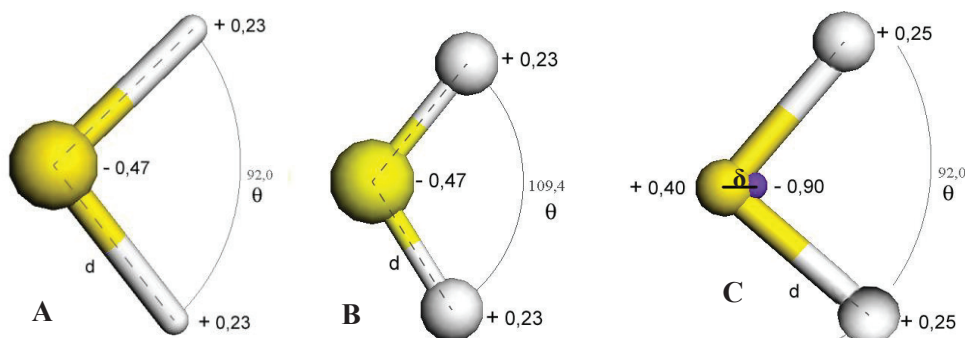
atração-repulsão estão concentradas da mesma maneira como no modelo de Jorgensen. O modelo foi desenvolvido a partir de dados de equilíbrio líquido-vapor.

Os parâmetros para os modelos utilizados estão na Tabela 3.6 e os modelos das moléculas na Figura 3.9. Sendo R_o a distância de equilíbrio entre os centros moleculares, ε o poço de potencial de energia, q a carga eletrostática, δ a distância entre a carga extra e o átomo de enxofre, d o comprimento de ligação e θ o ângulo H—S—H.

Tabela 3.6 – Parâmetros para os modelos de H₂S utilizados

	UFF	Jorgensen	Kristof
ε_H (kcal/mol)	0,044	0	0
R_{oH} (Å)	2,886	0	0
ε_S (kcal/mol)	0,274	-	-
R_{oS} (Å)	4,035	-	-
ε_{H_2S} (kcal/mol)	-	0,250	0,496
R_{oH_2S} (Å)	-	4,150	4,180
q_H (e ⁻)	+ 0,235	+ 0,235	+ 0,250
q_S (e ⁻)	- 0,470	- 0,470	+ 0,400
q_A (e ⁻)	-	-	- 0,900
δ (Å)	-	-	0,186
d (Å)	1,410	1,340	1,340
θ (°)	109,40	92,00	92,00

Figura 3.9 – Modelo das moléculas de H₂S de (A) UFF, (B) Jorgensen e (C) Kristof. Legenda de cores: amarelo – enxofre, branco – hidrogênio e roxo – carga extra.



3.2.1.1.3 Potenciais de interação

Para a representação das interações entre o adsorbato e o adsorvente, o sistema foi modelado segundo a equação de Lennard-Jones (LJ_12_6) acrescentando a parcela energética do efeito eletrostático (Equação 3.11).

$$U(r_{iajb}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{iajb}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{iajb}} \right)^6 \right] + \frac{q_{ia}q_{jb}}{r_{iajb}} \quad (3.11)$$

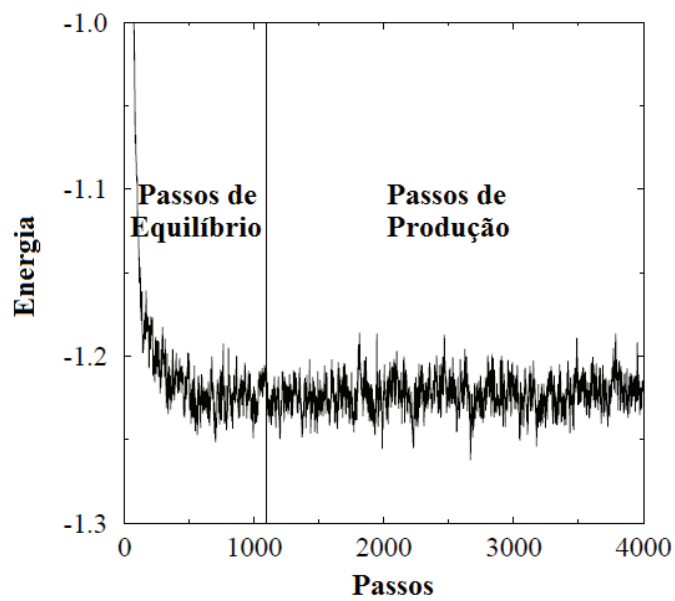
Onde ε representa o poço de potencial de energia, σ_{iajb} , o diâmetro molecular no qual a energia de interação é nula, r_{iajb} , a distância entre os centros moleculares ia e jb , e q_{ia} e q_{jb} são as cargas dos átomos.

3.2.1.1.4 Detalhes da simulação

Quando uma simulação é inicializada a configuração inicial é geralmente mais ordenada que aquela associada com o ensemble. Assim, a simulação sempre inicia com uma energia que decresce ao longo dos passos até atingir valores que flutuam em torno de uma média. Dessa maneira, os passos de equilíbrio correspondem ao período no qual a energia está decrescendo e os passos de produção ao que os valores estão próximos à média, conforme pode ser observado na Figura 3.10. Somente fazem parte do ensemble e, portanto, são utilizados para os cálculos das propriedades os valores obtidos durante o período dos passos de produção.

Dessa maneira, após a definição dos modelos do adsorvente, do adsorbato e do campo de força foi empregado um algoritmo padrão de Monte Carlo no ensemble Grande Canônico (GCMC) nos cálculos de adsorção. Foram usados $5,0 \times 10^5$ passos de equilíbrio e $1,0 \times 10^6$ passos de produção para obter o equilíbrio e os potenciais receberam truncamento em $12,5 \text{ \AA}$, pois após essa distância a interação era insignificante.

Figura 3.10 – Gráfico da evolução de energia durante os períodos de equilíbrio e produção



Fonte: Adaptado de Coutinho, 2000.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

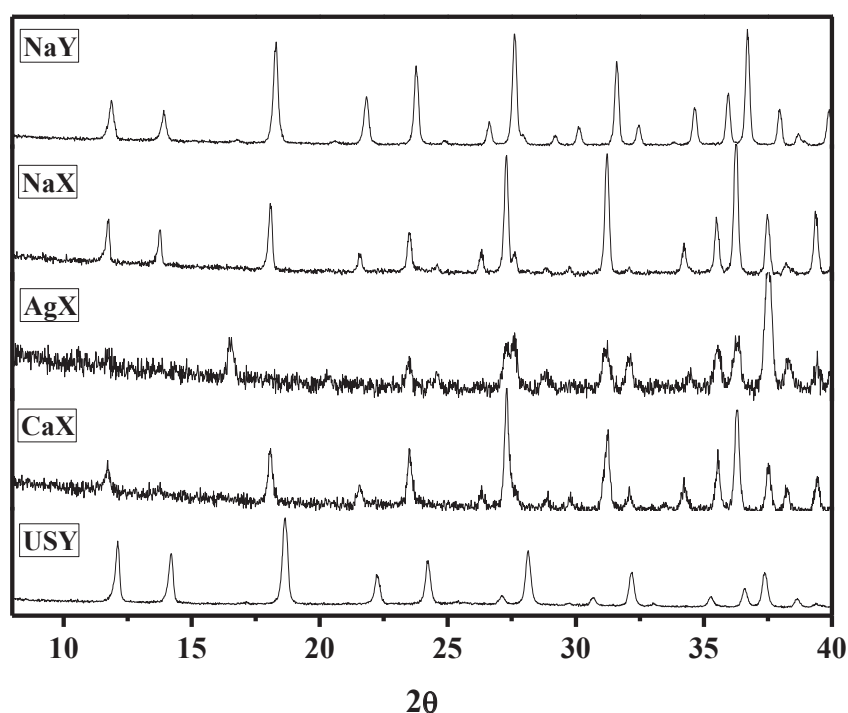
4.1 Experimental

4.1.1 Caracterização do Adsorvente

4.1.1.1 Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X das amostras NaY, NaX, AgX, CaX e USY, Figura 4.1, mostram que todas os adsorventes analisados são cristalinos. Após comparação qualitativa com os dados da literatura através do software XPert HighScore Plus verificou-se que não há presença de impurezas e que eles correspondem aos materiais desejados. Os difratogramas padrão destas zeolitas são mostrados na Figura A.1.

Figura 4.1 – Difratogramas de raios-X das zeolitas NaY, NaX, AgX, CaX e USY.



Observou-se que houve uma redução na cristalinidade dos materiais modificados, CaX e AgX, em relação a zeolita pura NaX, principalmente através da redução de intensidade dos picos entre 10-15°. Isto pode ser decorrência do uso de soluções ácidas nos processos de

troca iônica, que podem ter ocasionado uma dealumização do material através da diluição de alumínio da estrutura, deformando-a.

Em Moreno e Poncelet (1997) foi mostrado que é possível remover mais de 45% do alumínio da estrutura de zeolitas mordenita apenas com tratamento em meio ácido por 24 h e que a cristalinidade dessas zeolitas diminuem em relação a zeolita inicial.

4.1.1.2 Fluorescência de raios-X (FRX)

Os resultados obtidos da análise de fluorescência de raios-X (FRX) correspondem a porcentagem mássica de diversos elementos presentes nas amostras, conforme pode ser observado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Análise elementar por FRX nas zeolitas NaY, NaX, CaX, AgX e USY

Elemento	NaY	NaX	CaX	AgX	USY
	% mássica				
Si	85,63	75,54	46,32	15,27	99,21
Al	14,37	24,46	18,16	6,95	0,79
Ca	--	--	35,52	--	--
Ag	--	--	--	77,78	--

Estes resultados não são suficientes para quantificar com exatidão a real composição dos materiais, embora seja possível verificar que de fato houve as trocas iônicas desejadas.

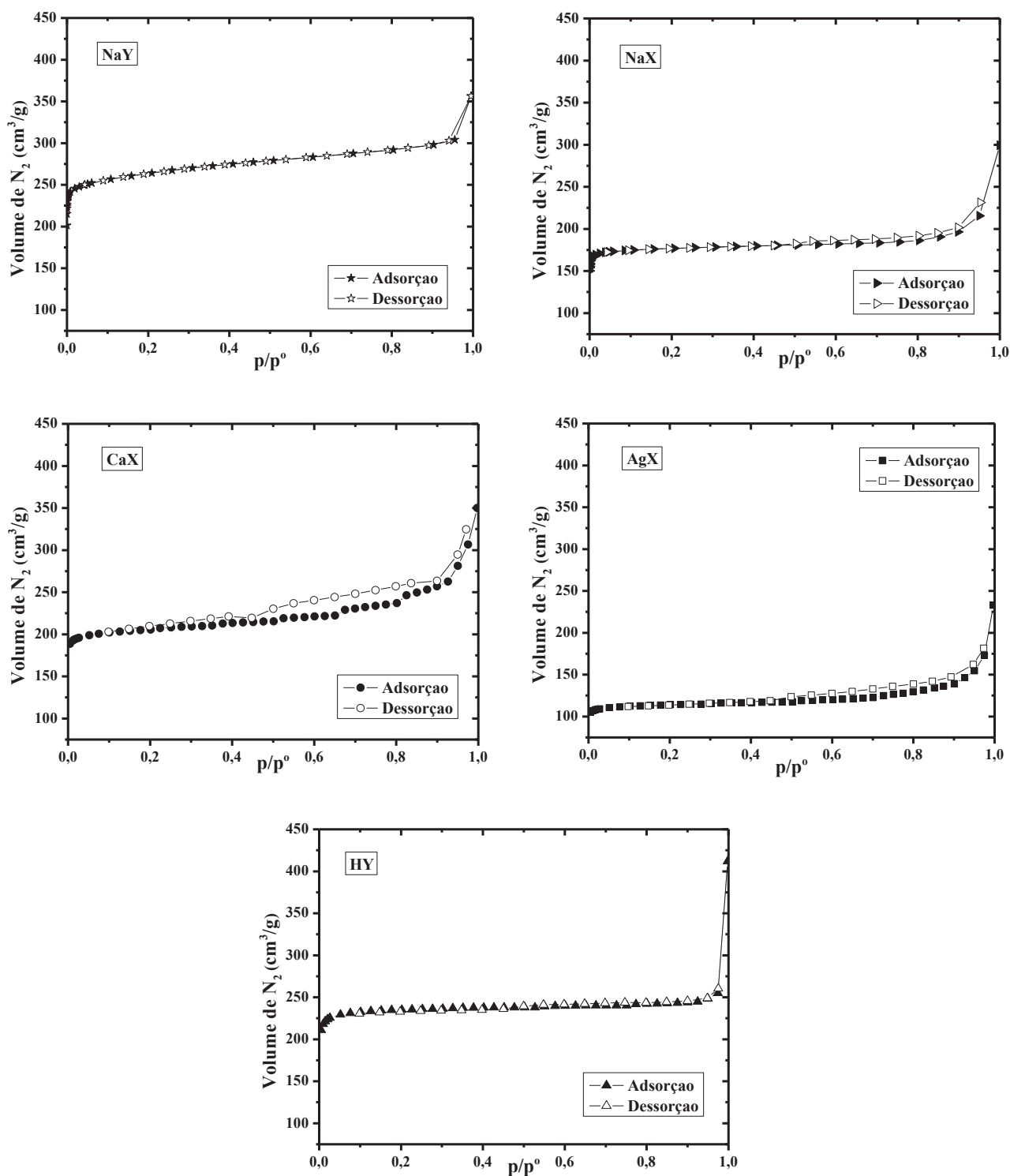
Isso ocorre porque a técnica de fluorescência de raios-X não é capaz de quantificar com exatidão elementos químicos com número atômico inferior a 23, nesta faixa ela é apenas qualitativa (Skoog *et al.*, 2006). Além disso, as amostras analisadas não foram preparadas para análise quantitativa através da fundição e posterior levantamento de curva padrão (van Hooff e Roelofsen, 1991; Zamechek, 2001).

4.1.1.3 Caracterização textural

As isotermas de N₂ a 77 K das zeolitas utilizadas, NaY, NaX, CaX, AgX e USY, estão representadas na Figura 4.2. Todos os materiais apresentaram comportamento típico de materiais microporos, uma vez que houve um abrupto crescimento do volume adsorvido nas

pressões relativas mais baixas, $p/p^0 < 0,1$. O volume adsorvido relativamente constante entre as pressões de 0,1 e 0,6 corresponde à distribuição homogênea dos tamanhos de poros, característica típica de zeolitas.

Figura 4.2 – Isotermas de Adsorção/Dessorção de N_2 a 77 K nas zeolitas (★) NaY, (▶) NaX, (●) CaX, (■) AgX e (▲) USY. Adsorção representada por símbolos cheios e dessorção por símbolos vazados.



O aumento do volume adsorvido para pressões relativas próximas a 1 evidencia a presença de mesoporos (Rouquerol *et al.*, 1999). No caso das zeolitas NaX e USY isso se deve ao fato destas zeolitas possuírem material ligante para estarem na forma de *pellets*, o que lhes confere uma fração de macroporos.

A não superposição das curvas de adsorção e de dessorção das zeolitas CaX e AgX demonstram a formação de mesoporos na estrutura das mesmas, o que evidencia a dealumização decorrente dos processos de trocas iônicas conforme já foi dito anteriormente. Isso ocorre porque durante a dealumização ligações Si—O—Al sofrem hidrólise liberando o alumínio, o que provoca defeitos na estrutura e faz com que átomos de silício livres se movam e se condensem em outros locais, ocasionando o aparecimento de mesoporos na estrutura (Cejka *et al.*, 2010).

As propriedades texturais foram obtidas através da metodologia descrita no Capítulo 3. Elas estão apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Propriedades texturais obtidas a partir das isotermas de adsorção de N₂ a 77 K

	NaY	NaX	CaX	AgX	USY
Área BET (m²/g)	1048	571	833	464	949
Volume total de poros (cm³/g)	0,55	0,46	0,54	0,36	0,63
Volume de microporos, DR (cm³/g)	0,38	0,27	0,33	0,18	0,37
Diâmetro médio de poros, SF (Å)	6	7	9	9	8

Todos os materiais apresentaram área superficial significativa para a adsorção de gases ($a_{BET} > 300$ m²/g). A zeolita NaY possui a maior área BET e volume de microporos, e menor diâmetro médio de poros, pois é a única na forma de pó. Isso ocorre porque a conformação de materiais microporosos em *pellets* através de materiais ligantes lhes fornece macroporos.

O aumento da área superficial, volume total de poros, volume de microporos e diâmetro médio de poros da zeolita CaX em relação a sua precursora, NaX, ocorre provavelmente devido a redução do número de cátions na estrutura, pois 1 cátion Ca²⁺ substitui 2 cátions Na⁺, aumentando assim os vazios na estrutura. Estes resultados também foram observados por Zhang *et al.* (1991).

A redução da área, volume total de poros e volume de microporos da zeolita AgX em relação a NaX, também observada para a zeolita Y em Oliveira *et al.* (2009), ocorre devido a obstrução de alguns poros pelo metal e pela possível formação de mesoporos

ocasionados pela dealumização. O aumento no diâmetro médio de poros provavelmente também é decorrente do processo de dealumização ocorrido durante a troca iônica.

A elevada área e volume total de poros da zeolita USY ocorrem devido a não existência de cátions de compensação em sua estrutura.

4.1.2 Ensaios de adsorção

Conforme a metodologia descrita no Capítulo 3, inicialmente determinou-se o volume do branco (V_b) igual a $0,59 \text{ cm}^3$ (Figura B.1) e os volumes específicos de todas as amostras utilizadas nos ensaios (Figuras C.1, C.2, C.3 e C.4) apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Volumes específicos das zeolitas NaY, NaX, CaX, AgX e USY

Zeolitas	Volume específico, $v \text{ (cm}^3/\text{g)}$
NaY	0,38
NaX	0,40
CaX	0,38
AgX	0,25
USY	0,39

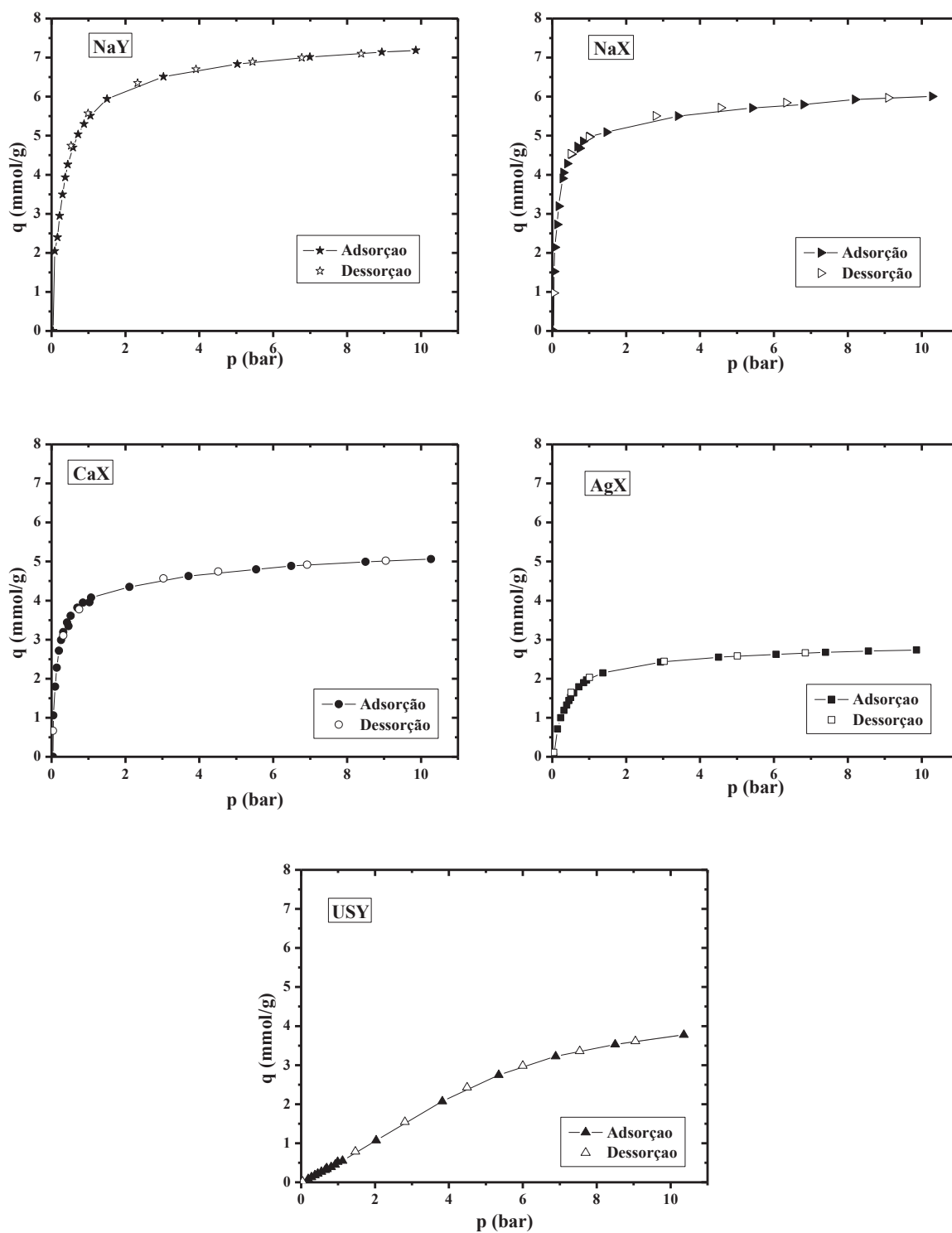
As isotermas experimentais foram obtidas somente para o CO_2 . Na Figura 4.3 estão os dados experimentais de adsorção e dessorção de CO_2 a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. A capacidade máxima adsorvida foi a da zeolita NaY, cerca de 7 mmol/g , o que concorda com a caracterização textural deste adsorvente, Tabela 4.2, que apresentou a maior área superficial, volume total de poros e de microporos.

Todas as zeolitas, com exceção novamente da zeolita USY, apresentaram perfis de adsorção semelhantes, com elevada inclinação para uma pequena variação de pressão, quase atingindo sua capacidade máxima a uma pressão relativa de 2 bar. A zeolita USY, entretanto, apresentou um perfil bem diferente, com um crescimento lento na quantidade adsorvida, o que demonstra uma menor interação adsorbato-adsorvente. Esse comportamento já era esperado, pois são os oxigênios e cátions das zeolitas os grandes responsáveis pela interação adsorbato-adsorvente devido à baixa polarização dos átomos de silício e alumínio (Bezus *et al.*, 1978)

A Figura 4.3 permite observar que dentro das condições experimentais utilizadas a adsorção foi praticamente reversível apenas com a despressurização. Havendo a remoção de

cerca 90% do CO₂ adsorvido despressurizando o sistema de 10 bar ao vácuo, da mesma forma como foi reportado por Huang (1974).

Figura 4.3 – Isotermas experimentais de adsorção/dessorção de CO₂ a 25 °C em zeolitas (★) NaY, (►) NaX, (●) CaX, (■) AgX e (▲) USY. Adsorção representada por símbolos cheios e dessorção por símbolos vazados.



Os modelos de Langmuir, Equação 2.1, Langmuir-Freundlich, Equação 2.2, e Toth, Equação 2.3, foram ajustados a todos os dados experimentais. Os parâmetros estão apresentados nas Tabelas 4.4, 4.5 e 4.6, respectivamente.

$$q = \frac{q_m \cdot bP}{1 + bP} \quad (2.1)$$

$$q = q_m \left(\frac{bP^{m_{LF}}}{1 + bP^{m_{LF}}} \right) \quad (2.2)$$

$$q = q_m \left(\frac{bP}{(1 + (bP)^{m_T})^{1/m_T}} \right) \quad (2.3)$$

Tabela 4.4 – Parâmetros do ajuste segundo o modelo de Langmuir

Zeolita	q_m (mmol/g)	b (bar⁻¹)	R²
NaY	7,28985	3,15469	0,99609
NaX	5,82475	6,97165	0,99271
CaX	4,91092	5,51955	0,99080
AgX	2,82074	2,34940	0,99926
USY	9,90483	0,06475	0,99284

Tabela 4.5 – Parâmetros do ajuste segundo o modelo de Langmuir-Freundlich

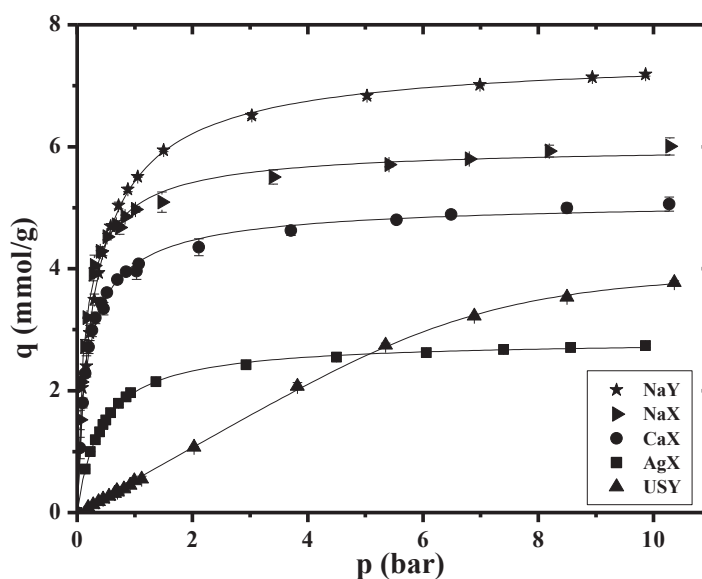
Zeolita	q_m (mmol/g)	b (bar⁻¹)	m_{LF}	R²
NaY	7,51776	2,61208	0,87939	0,99775
NaX	6,00373	5,14341	0,85992	0,99531
CaX	5,10243	4,00210	0,83899	0,99413
AgX	2,82664	2,32289	0,99106	0,99922
USY	5,38062	0,10490	1,35171	0,99775

Tabela 4.6 – Parâmetros do ajuste segundo o modelo de Toth

Zeolita	q_m (mmol/g)	b (bar^{-1})	m_T	R^2
NaY	7,56563	3,98092	0,83183	0,99757
NaX	6,04972	9,64064	0,80189	0,99575
CaX	5,16329	8,14584	0,76657	0,99494
AgX	2,82983	2,39163	0,98352	0,99923
USY	3,92373	0,13600	4,41749	0,99938

Sendo a equação de Toth a que melhor se ajustou aos pontos experimentais, com $R^2 > 0,995$. Na Figura 4.4 estão os ajustes do modelo de Toth e os erros relativos médios destes ajustes.

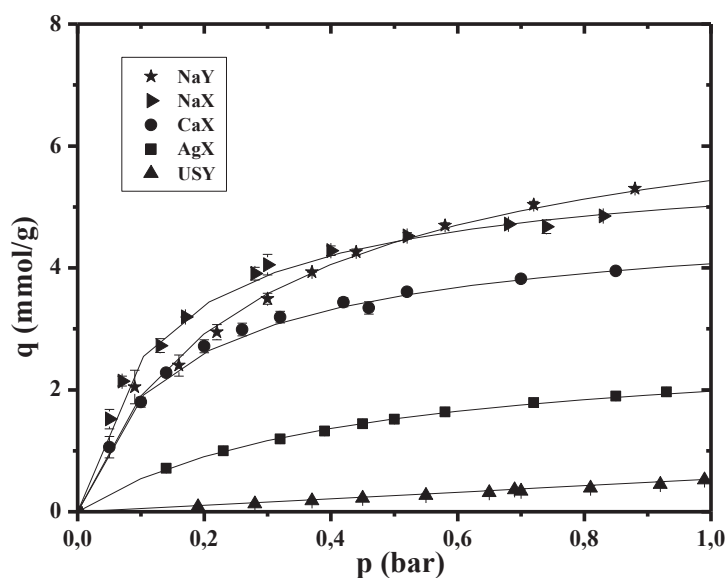
Figura 4.4 – Isotermas experimentais de adsorção de CO_2 a 25°C em zeolitas (★) NaY, (►) NaX, (●) CaX, (■) AgX e (▲) USY. A linha representa o ajuste pela isoterma de Toth.



A análise dos parâmetros mostra que a zeolita USY apresenta os menores valores de b , o que indica baixa capacidade de adsorção a baixas pressões, e a zeolita NaX os maiores, indicando maior interação adsorbato-adsorvente. Na Figura 4.4, é possível observar que a isoterma da zeolita NaX apresenta maior inclinação a baixas pressões, até 1 bar. Isso ocorre porque a baixas pressões a adsorção de CO_2 é fortemente influenciada pelos cátions

presentes na zeolita, assim, como a zeolita NaX possui mais átomos de sódio há maior adsorção.

Figura 4.5 – Isotermas experimentais de adsorção de CO₂ na região de baixa pressão, até 1 bar, a 25 °C em zeolitas (★) NaY, (▶) NaX, (●) CaX, (■) AgX e (▲) USY. A linha representa o ajuste pela isoterma de Toth.



A partir da Tabela 4.7 pode-se observar que as quantidades adsorvidas das zeolitas NaY e NaX foram semelhante aquelas encontradas na literatura (Cavenati *et al.*, 2004; Walton *et al.*, 2006). Entretanto, para os materiais modificados as quantidades adsorvidas foram inferiores aquelas encontradas na literatura (Huang, 1974; Barrer e Gibbons, 1965; Maurin *et al.*, 2005b), pois as zeolitas precursoras e as metodologias de troca iônica foram diferentes das deste trabalho, originando materiais diferentes.

Tabela 4.7 – Capacidade de adsorção de CO₂ para diferentes zeolitas a 1 bar

	T (°C)	q (mmol/g)	Referências
NaY	0	5,00	De Bievre, 1997
	25	5,19	Walton <i>et al.</i> , 2006
	25	5,50	Este trabalho
NaX	25	4,80	Cavenati <i>et al.</i> , 2004
	25	4,99	Walton <i>et al.</i> , 2006
	25	4,96	Este trabalho
AgY	25	5,33	Huang, 1974
AgX	25	3,86	Huang, 1974
	25	1,96	Este trabalho
CaX	30	4,41	Barrer e Gibbons, 1965
	25	3,95	Este trabalho
USY	25	0,89	Maurin <i>et al.</i> , 2005b
	25	0,52	Este trabalho

4.2 Simulação

Baseado nos dados experimentais de adsorção de CO₂ obtidos procurou-se determinar um campo de força que apresentasse transferibilidade, ou seja, que pudesse ser utilizado para outras moléculas em uma série de faujasitas. Assim, o campo de força desejado deve ser capaz de reproduzir dados experimentais de CO₂ e H₂S em faujasitas. Os parâmetros do campo de força que ainda possuem algum grau de liberdade são os da interação com o sólido, já que os parâmetros dos modelos de adsorbatos já são capazes de predizer dados de equilíbrio de fases (Harris e Yung, 1995; Jorgensen, 1986; Kristof e Liszi, 1997).

4.2.1 Determinação do campo de força

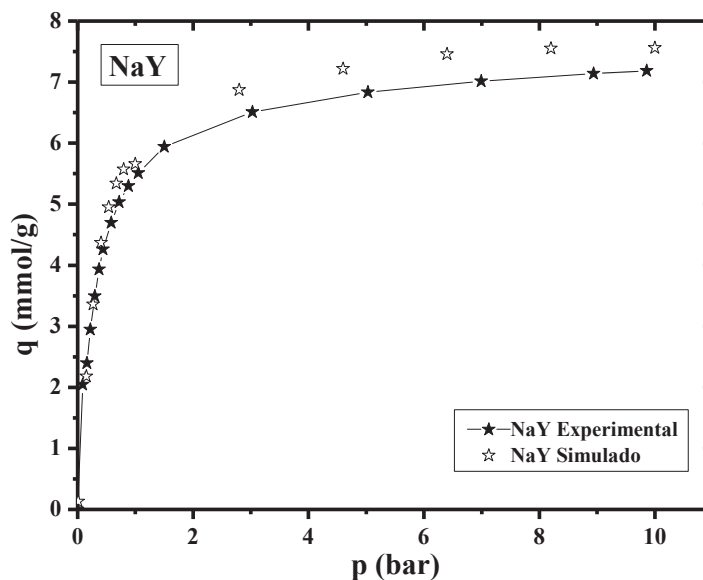
Inicialmente simulou-se a adsorção de CO₂ na zeolita NaY e seguindo a metodologia descrita no Capítulo 3 obteve-se um campo de força capaz de representar os dados experimentais. Os parâmetros obtidos correspondem a apenas 25% dos valores de ϵ para os átomos de silício e alumínio propostos no UFF, e 15% de aumento nos valores do UFF para os átomos de oxigênio. Decidiu-se por validar o campo de força nesta zeolita devido a sua estabilidade, pois não há átomos de sódio nas posições SIII. A isoterma simulada com o campo de força otimizado pode ser observada na Figura 4.6 e os novos parâmetros na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Parâmetros do campo de força para o sistema CO₂ em zeolita NaY

	Si	Al	O	Na
R₀ (Å)	4,295 ^a	4,499 ^a	3,500 ^a	2,983 ^a
ϵ (kcal/mol)	0,126 ^b	0,103 ^b	0,070 ^c	0,030 ^a
q (e⁻)	+ 1,208 ^a	+ 1,200 ^a	- 0,720 ^a	+ 0,768 ^a

^a Valores originais do UFF, ^b 25% dos valores do UFF e ^c Acréscimo de 15% nos valores do UFF.

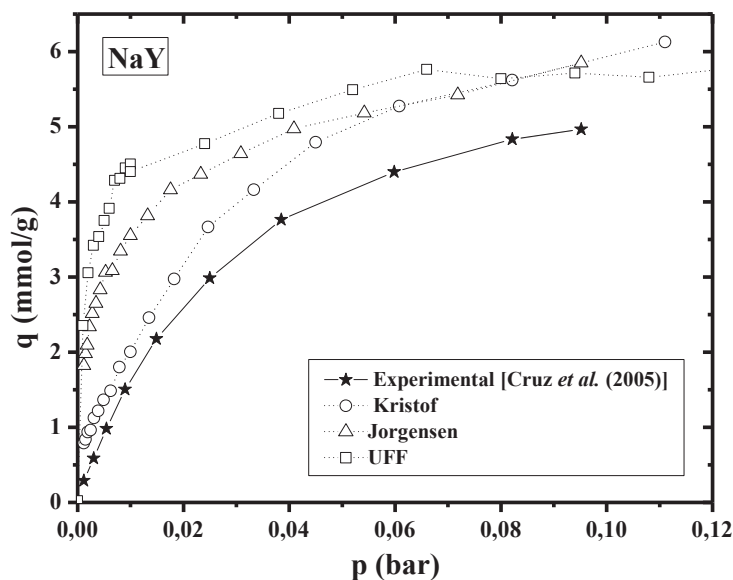
Figura 4.6 – Isotermas de adsorção experimental (símbolo cheio) e simulada (símbolo vazado) com o campo de força otimizado de CO₂ em (★) NaY a 25 °C



Após obter o campo de força capaz de reproduzir os dados experimentais da adsorção de CO₂, com um erro em torno de 5%, foi necessário verificar se este era capaz de reproduzir os dados disponíveis na literatura para o H₂S. Para este adsorbato utilizou-se as isotermas experimentais disponíveis em Cruz *et al.* (2005).

Para o H₂S foi necessário decidir qual dos três modelos de molécula seria utilizado para reproduzir dados de adsorção. Para isso, inicialmente foram feitas simulações utilizando os parâmetros de referência, UFF, com os três modelos de moléculas de H₂S apresentados no Capítulo 3. As isotermas simuladas estão apresentadas na Figura 4.7.

Figura 4.7 – Isotermas de adsorção (—★—) experimental (Cruz *et al.*, 2005) e simulada com as moléculas de H₂S de (○) Kristof, (Δ) Jorgensen e (□) UFF em NaY a 25 °C

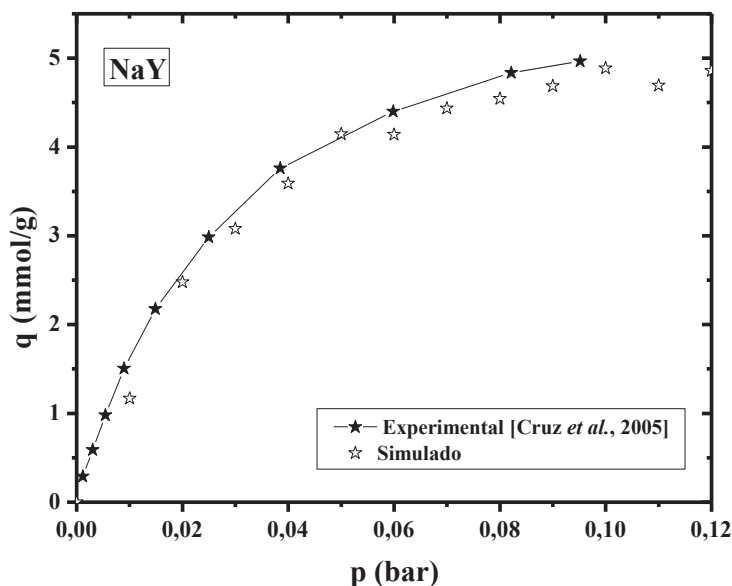


Através da Figura 4.7 observa-se que todos os modelos de moléculas de H₂S apresentaram quantidades adsorvidas superiores a experimental, sendo o modelo dado por Kristof e Liszi (1997) o que obteve valores mais próximos ao experimental. Assim, selecionou-se este modelo para realizar todas as demais simulações.

Após definir qual modelo de molécula de H₂S seria utilizado, avaliou-se se o campo de força ajustado para o sistema CO₂-zeolita NaY também poderia ser utilizado para o sistema H₂S-zeolita NaY, Figura 4.8.

Observou-se que a isoterma simulada apresentou excelente concordância com a experimental, apresentando um erro em torno de 5%, o que indica que o campo de força obtido é capaz de representar ambos os sistemas, demonstrando ótima transferibilidade.

Figura 4.8 – Isotermas de adsorção (—★—) experimental (Cruz *et al.*, 2005) e (☆) simulada com o campo de força CO₂-zeolita NaY de H₂S em NaY a 25 °C



4.2.2 Ensaios de adsorção monocomponente

De posse deste campo de força capaz de reproduzir ambos os sistemas, CO₂-zeolita NaY e H₂S-zeolita NaY, obteve-se as isotermas monocomponentes simuladas de CO₂ e H₂S na série de faujasitas estudadas.

4.2.2.1 Adsorção de CO₂

Nas Figuras 4.9 e 4.10 são mostradas as isotermas simuladas e experimentais de CO₂ na série de zeolitas estudadas, NaY e NaX, e AgX, CaX e USY, respectivamente. É possível verificar na Figura 4.9 que os resultados obtidos na simulação para as zeolitas NaY e NaX concordam com os dados experimentais, apresentando um aumento em torno de 5%. Esse aumento ocorre porque na simulação não são consideradas as imperfeições dos cristais reais.

Figura 4.9 – Isotermas de adsorção experimental (símbolo cheio) e simulada (símbolo vazado) com o campo de força otimizado de CO₂ em (★) NaY e (▶) NaX a 25 °C

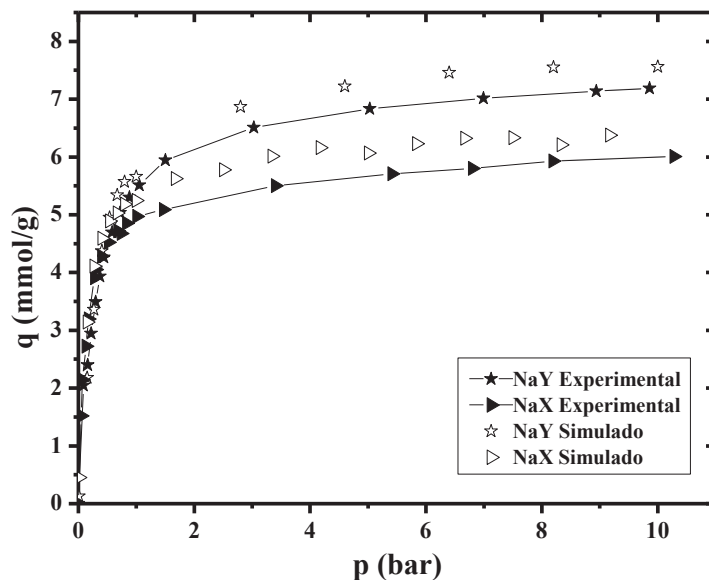
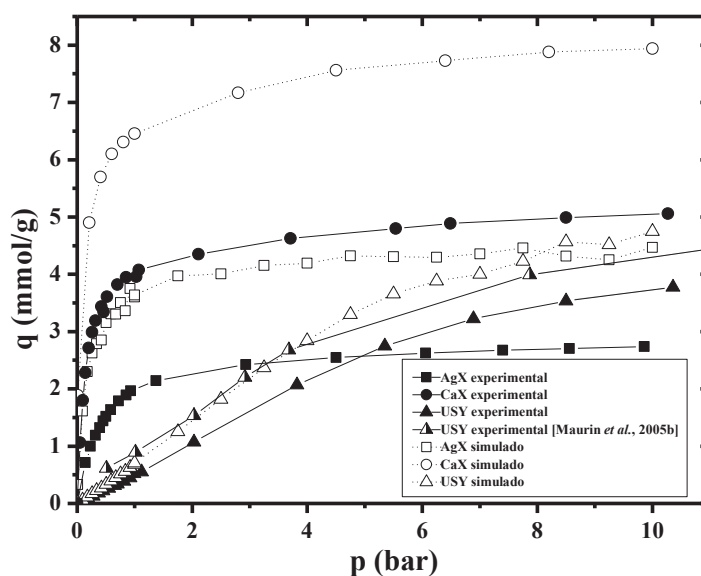


Figura 4.10 – Isotermas de adsorção experimental (símbolo cheio) e simulada (símbolo vazado) com o campo de força otimizado de CO₂ em (■) AgX, (●) CaX e (▲)USY a 25 °C



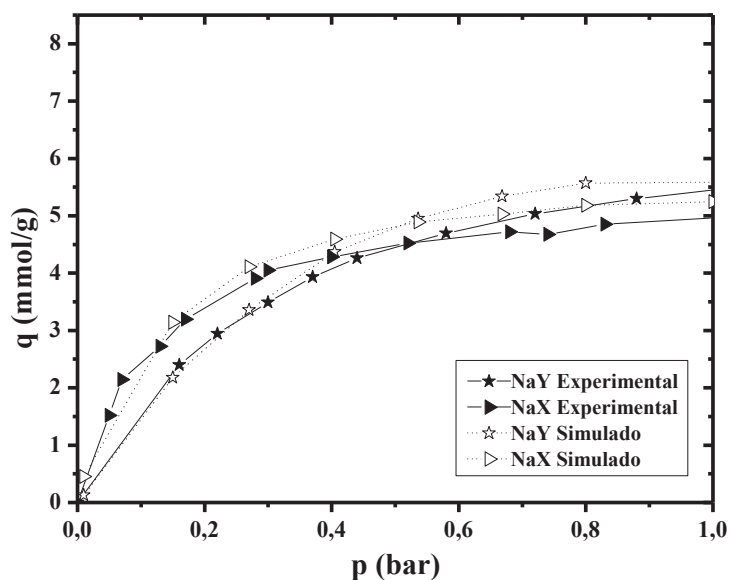
Os resultados obtidos pela simulação para as zeolitas modificadas, Figura 4.10, foram todos mais de 30% superiores àqueles obtidos experimentalmente, embora as isotermas apresentem formatos semelhantes. Essas diferenças entre isotermas experimentais e simuladas podem ser atribuídas a discrepâncias entre a estrutura cristalina perfeita usada na simulação e a estrutura real que contém defeitos, principalmente das zeolitas obtidas através de troca iônica, CaX e AgX, conforme foi mencionado anteriormente. No caso das faujasitas, imprecisões quanto ao posicionamento e quantidade de cátions também contribuem para estas diferenças. A simulação molecular, neste caso, funciona como um parâmetro norteador do grau de imperfeição do material investigado. A isoterma simulada acaba por definir a máxima adsorção possível.

Entretanto, os resultados obtidos através da simulação da zeolita USY coincidiram com os dados experimentais disponíveis em Maurin *et al.* (2005b), conforme pode ser observado na Figura 4.10.

Na Figura 4.10 é importante notar que na simulação a zeolita CaX apresenta a maior capacidade adsorvida, cerca de 60 % superior a experimental. Aparentemente parece mais vantajoso trocar 2 átomos de sódio por apenas um de cálcio, pois esta troca libera espaço dentro da estrutura e aumenta a quantidade adsorvida. Entretanto, este resultado não corresponde aos poucos dados experimentais disponíveis na literatura, o que nos leva a especular que a troca de sódio por cálcio seja particularmente problemática.

Na Figura 4.11 aparece em destaque os resultados obtidos para as zeolitas NaY e NaX a baixas pressões, até 1 bar, indicando o bom ajuste das metodologias empregadas, que apresentam a inversão das isotermas na mesma pressão, cerca de 0,5 bar. Essa inversão ocorre porque a baixas pressões a adsorção de CO₂ é mais fortemente influenciada pela interação com os cátions presentes na zeolita, que estão em maior número na zeolita NaX. Entretanto, à medida que a pressão aumenta os vazios disponíveis na estrutura, presentes em maior parte na zeolita NaY, passam a influenciar mais fortemente a adsorção de CO₂.

Figura 4.11 – Isotermas de adsorção experimental (símbolo cheio) e simulada (símbolo vazio) com o campo de força otimizado de CO₂ em (★) NaY e (▶) NaX a 25 °C a baixa pressão



4.2.2.2 Adsorção de H₂S

As Figuras 4.12, 4.13 e 4.14 mostram as isotermas simuladas obtidas para as zeolitas NaY, NaX e AgX, respectivamente. Devido a escassez de dados experimentais na literatura, as únicas isotermas experimentais apresentadas são as de H₂S em NaY, NaX (Cruz *et al.*, 2005) e AgY (Takahashi *et al.*, 2001).

Os resultados obtidos através da simulação para as zeolitas NaY e NaX, Figuras 4.12 e 4.13, respectivamente, apresentaram uma excelente concordância com os experimentais, apresentando erros em torno de 5%.

Figura 4.12 – Isotermas de adsorção experimental (símbolo cheio) e simulada (símbolo vazado) com o campo de força otimizado de H₂S em (★) NaY a 25 °C

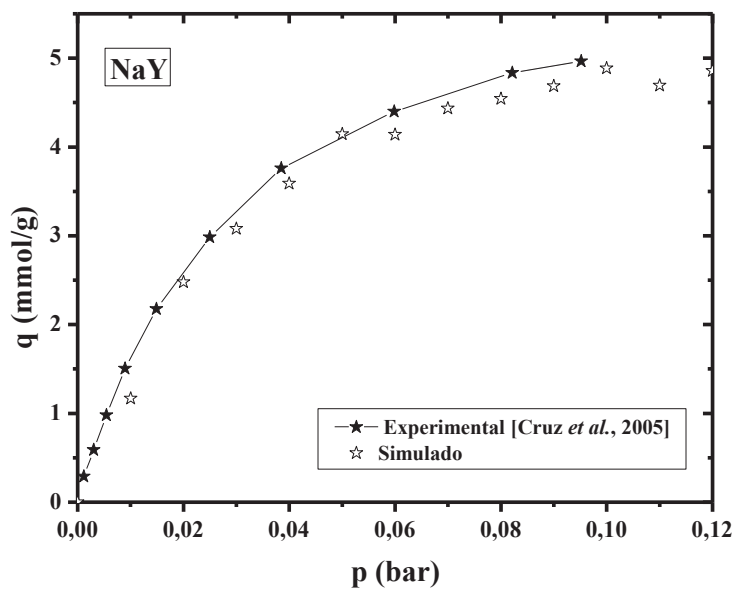


Figura 4.13 – Isotermas de adsorção experimental (símbolo cheio) e simulada (símbolo vazado) com o campo de força otimizado de H₂S em (▷) NaX a 25 °C

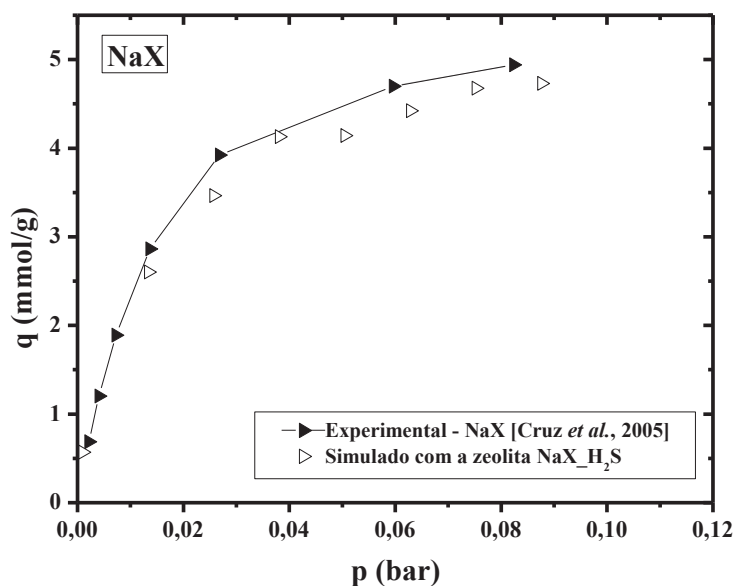
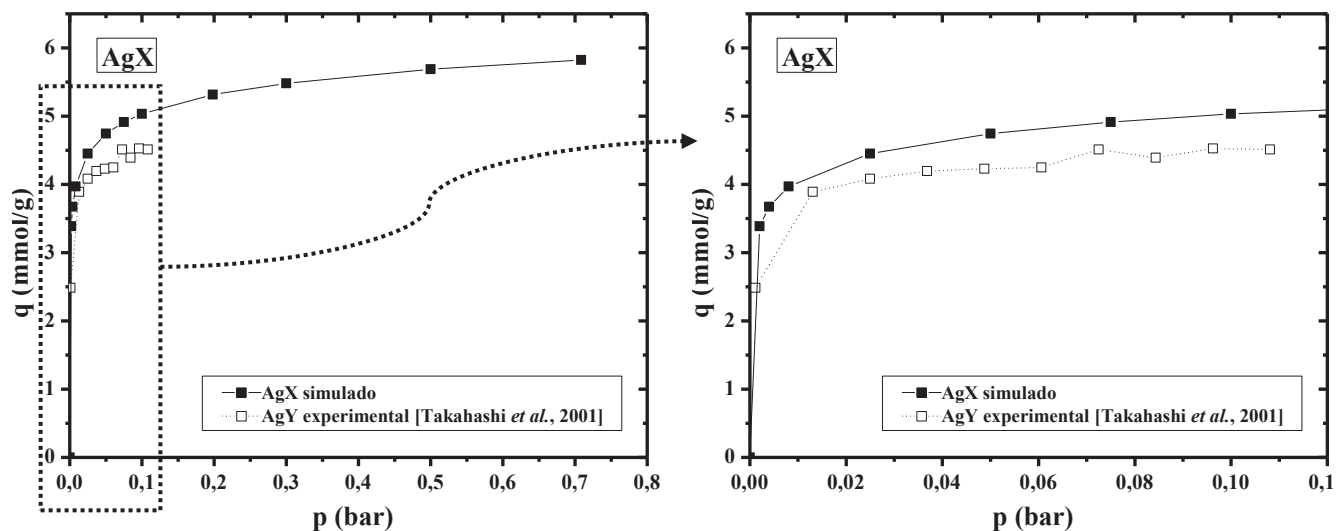


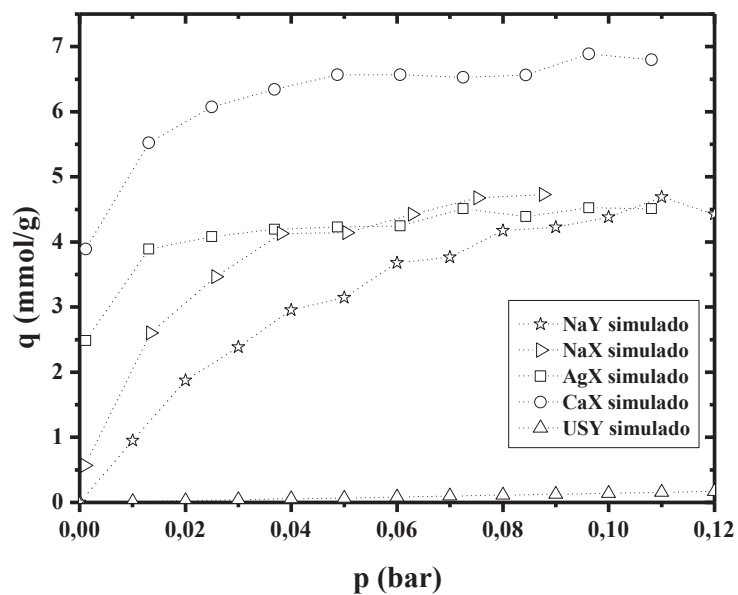
Figura 4.14 – Isotermas de adsorção simulada (símbolo vazado) com o campo de força otimizado de H₂S em (□) AgX e experimental (símbolo cheio) de H₂S em AgY a 25 °C



Os resultados para a zeolita AgX (Figura 4.14) parecem concordar com o esperado experimentalmente, pois a isoterma obtida apresenta o mesmo perfil daquela disponível na literatura (Takahashi *et al.*, 2001) para a zeolita AgY.

As isotermas simuladas para as zeolitas CaX e USY podem ser observadas na Figura 4.15 juntamente com as demais isotermas simuladas com o H₂S como adsorbato. Elas apresentaram comportamento semelhante às isotermas obtidas com o CO₂ como adsorbato, a da zeolita CaX apresentou as maiores quantidades adsorvidas, quase o dobro das demais, e a USY as menores. Indicando que a zeolita CaX também seria a mais adequada para a remoção de H₂S.

Figura 4.15 – Isotermas de adsorção simulada com o campo de força otimizado de H₂S em (★) NaY, (▷) NaX, (◻) AgX, (○) CaX e (Δ) USY a 25 °C



5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 Conclusões

Verificou-se que as metodologias de trocas iônicas foram satisfatórias, produzindo as zeolitas modificadas desejadas. Entretanto é necessário alterar as metodologias a fim de evitar a dealumização da estrutura e, conseqüentemente, a formação de mesoporos e diminuição na área superficial e cristalinidade.

A análise da composição química através da técnica de fluorescência de raios-X mostrou-se adequada para qualificar os adsorventes obtidos através das trocas iônicas, embora não seja suficiente para quantificar todos os elementos desejados. Assim, seria necessário realizar outra técnica de análise química ou mesmo seguir os procedimentos descritos por van Hooff e Roelofsen (1991) e Zamechek (2001).

Observou-se que após o tratamento as zeolitas continuaram apresentando microporosidade. A zeolita NaY apresentou a maior área BET e volume de microporos, e menor diâmetro médio de poros, pois é a única na forma de pó, não possuindo assim macroporos decorrentes da presença de material ligante utilizado para formar *pellets*.

A zeolita CaX apresentou um aumento da área superficial, volume total de poros, volume de microporos e diâmetro médio de poros em relação a sua precursora, NaX, provavelmente devido a redução do número de cátions na estrutura que aumentam os vazios na estrutura, pois 1 cátion Ca^{2+} substitui 2 cátions Na^+ .

Enquanto a zeolita AgX reduziu a área, volume total de poros e volume de microporos em relação a NaX devido a obstrução de alguns poros pelo metal e pela possível formação de mesoporos ocasionados pela dealumização. O aumento no diâmetro médio de poros provavelmente também é decorrente do processo de dealumização ocorrido durante a troca iônica que provoca a formação de mesoporos.

A elevada área e volume total de poros da zeolita USY ocorreram devido a não existência de cátions de compensação.

Foram obtidas isotermas experimentais de CO_2 para todos os adsorventes a 25 °C, sendo a zeolita NaY aquele que obteve maior capacidade de adsorção de CO_2 . As zeolitas NaY, NaX, CaX e AgX apresentaram o mesmo perfil de isoterma, em que a capacidade máxima de adsorção é atingida em pressões relativamente baixas. Enquanto a zeolita USY apresentou um perfil diferente no qual a quantidade adsorvida a pressões baixas é

relativamente pequena, atingindo sua capacidade máxima de adsorção em pressões superiores a 8 bar.

As quantidades adsorvidas obtidas para as zeolitas NaY e NaX foram semelhantes aquelas encontradas na literatura (De Bievre, 1997; Cavenati *et al.*, 2004; Walton *et al.*, 2006). Entretanto, para os materiais modificados estas foram inferiores, provavelmente pelo fato das zeolitas precursoras e das metodologias de troca iônica serem diferentes das deste trabalho, originando materiais diversos (Huang, 1974; Barrer e Gibbons, 1965; Maurin *et al.*, 2005b).

Na simulação, modelaram-se todas as zeolitas estudadas experimentalmente. Validou-se o campo de força através da isoterma simulada que reproduziu os dados experimentais obtidos para o CO₂ em zeolita NaY. O parâmetro ϵ , poço de potencial de energia, para os átomos de Si e Al deste campo de força corresponde a apenas 25% do valor proposto pelo campo de força UFF e para os átomos de oxigênio, um acréscimo de 15% no valor do UFF foi aplicado.

Escolheu-se o modelo de Kristof para a molécula de H₂S e utilizando o campo de força obtido para o sistema CO₂-zeolita NaY, conseguiu-se reproduzir com ótima precisão, erros em torno de 5%, os dados experimentais de adsorção de H₂S em zeolita NaY, disponíveis em Cruz *et al.* (2005).

Assim, uma vez que um campo de força validado para um gás (CO₂) foi capaz de reproduzir a adsorção de outro gás (H₂S) sem ajustes adicionais nas interações sólido-fluido, constatou-se sua ótima capacidade de transferibilidade. Podendo-se desta forma, garantir a sua aplicabilidade para obtenção das isotermas tanto de CO₂ como de H₂S na série de peneiras investigada.

Os resultados obtidos para o CO₂ através da simulação molecular para as zeolitas NaY e NaX concordaram com os dados experimentais obtidos, apresentando erros inferiores a 5%. Entretanto, para as zeolitas modificadas as quantidades adsorvidas simuladas foram bastante superiores àquelas obtidas experimentalmente, apresentando erros superiores a 30%, embora apresentassem formatos semelhantes. Essa diferença entre isoterma experimental e simulada se deve ao fato de que a simulação considera a zeolita como um cristal perfeito sem deformações, além de que as estruturas simuladas não têm necessariamente a mesma disposição e quantidade de cátions das estudadas experimentalmente. A simulação, neste caso, pode ser usada para avaliar a eficiência do tratamento de troca e estabelecer um teto máximo para as quantidades adsorvidas.

Para o H₂S as isotermas experimentais apresentadas foram obtidas da literatura, H₂S em NaY, NaX (Cruz *et al.*, 2005) e AgY (Takahashi *et al.*, 2001). Uma concordância excelente entre os dados experimentais e simulados ocorreu com estas zeolitas, com erros em torno de 5%. A isoterma simulada para a zeolita AgX apresentou o mesmo formato daquela experimental apresentada por Takahashi *et al.* (2001) para a zeolita AgY.

Os resultados obtidos através de simulação para a zeolita CaX para ambos os adsorbatos mostrou-se bastante superior aos demais, indicando que esta zeolita seria a mais adequada para captura destes gases ácidos. Este fato se deve, provavelmente, ao efeito combinado do aumento de calor de adsorção e diminuição do número de cátions na estrutura, desobstruindo os poros. Entretanto, como os resultados experimentais com CO₂ foram bem inferiores, especula-se que possam existir sérias limitações no processo de troca de cátions monovalentes para divalentes, talvez devido à presença de uma hidroxila catiônica ligada ao cátion divalente, que ocupa espaço na estrutura.

5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Como sugestões para novos estudos nesta área, temos:

- Aprimorar a técnica de troca iônica em zeolitas sem a utilização de um meio ácido para evitar a dealumização da estrutura.
- Realizar a análise química dos materiais obtidos através de troca iônica a fim de determinar sua real composição, além do refinamento das estruturas obtidas por difração de raios-X para observar as alterações na célula unitária dos adsorventes.
- Obter zeolitas Y modificadas através de troca iônica para comparar com os resultados obtidos para a série de zeolitas X.
- Realizar estudos experimentais de adsorção com H₂S devido à escassez destes na literatura.
- Simular adsorção multicomponente nestes materiais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, M. P., TILDESLEY, D. J., “*Computer Simulation of Liquids*”. Ed. Oxford Press, **1987**.

ALONSO-VICARIO, A., OCHOA-GÓMEZ, J. R., GIL-RÍO, S., GÓMEZ-JIMÉNEZ-ABERASTURI, O., RAMÍREZ-LÓPEZ, C.A., TORRECILLA-SORIA, J., DOMÍNGUEZ, A., “*Purification and upgrading of biogas by pressure swing adsorption on synthetic and natural zeolites*”. *Microporous and Mesoporous Materials*, 134, 100–107, **2010**.

BARRER, R. M., GIBBONS, R. M., “*Zeolitic carbon dioxide: energetics and equilibria in relation to exchangeable cations in faujasite*”. *Trans. Faraday Soc.*, 61, 948-961, **1965**.

BEZUS, A. G., KISELEV, A. V., , LOPATKIN, A. A., DU, P. Q., “*Molecular-statistical calculation of the thermodynamic adsorption characteristics of ethane adsorption by zeolite NaX and NaY*”. *Journal of Colloid and Interface Science*, 45, 2, 386-395, **1973**.

BEZUS, A. G., KISELEV, A. V., , LOPATKIN, A. A., DU, P. Q., “*Molecular statistical calculation of the thermodynamic adsorption characteristics of zeolites using the atom-atom approximation. Part 1 – Adsorption of methane by zeolite NaX*”. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 74, 367-379, **1978**.

CAVENATI, S., GRANDE, C.A., RODRIGUES, A.E., “*Adsorption equilibrium of methane, carbon dioxide, and nitrogen on zeolites 13X at high pressures*”. *J. Chem. Eng.*, 49, 1095–1101, **2004**.

CEJKA, J., CORMA, A., ZONES, S, “*Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*”. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2010**.

COSOLI, P., FERRONE, M., PRICL, S., FERMEGLIA, M., “*Hydrogen sulphide removal from biogas by zeolite adsorption – Part I. GCMC molecular simulations*”. *Chem. Eng. J.*, 145, 86-92, **2008**.

COUTINHO, K., “*Método Monte Carlo Aplicado à Simulação de Líquidos*”. SBF. (Org.). *Anais da VII Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica*. 1 ed. Goiânia: , v. 1, p. 48-73, **2000**.

CRESPO, D., QI, G., WANG, Y., YANG, F. H., YANG, R. T., “*Superior Sorbent for Natural Gas Desulfurization*”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 1238-1244, **2008**.

CRUZ, A. J., PIRES, J., CARVALHO, A. P., BROTAS DE CARVALHO, M., “*Physical adsorption of H₂S related to the conservation of works of art: the role of the pore structure at low relative pressure*”. *Adsorption* 11, 569–576, **2005**.

DE BIEVRE, P., MICHELENA, J. A., PEETERS, G., VANSANT, E. F. P., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 96, 121, **1977**.

DO, D. D., DO, H. D., “*Adsorption of supercritical fluids in non-porous and porous carbons: analysis of adsorbed phase volume and density*”. *Carbon*, 41, 1777-1791, **2003**.

DREISBACH, F., LÖSCH, H. W., HARTING, P., “*Highest Pressure Adsorption Equilibria Data: Measurement with Magnetic Suspension Balance and Analysis with a New Adsorbent/Adsorbate-Volume*”. *Adsorption*, 8, 95-109, **2002**.

ESTEVÃO, L. R. M., CECCHI, J. C., SANDE, E. A., ARDENGHY, R. F., CALDEIRA, A. C. C., SOUZA, M. A. A., RODRIGUES, A. C. C., ANDRADE, J. C., “*Classificação do gás proveniente de aterro sanitário*”. Nota Técnica Conjunta nº 002/SCM/SAB/SQP/SRP, **2008**.

FITCH, A. N., JOBIC, H., RENOUPREZ, A., “*Localization of Benzene In Sodium-Y Zeolite by Powder Neutron Diffraction*”. *J. Phys. Chem.*, 90, 1311-1318, **1986**.

FORESTER, T. R., MCDONALD, I. R., KLEIN, M. L., “*Intermolecular potentials and the properties of liquid and solid hydrogen sulphide*”. *Chem. Phys.*, 129, 225-234, **1989**.

FRENKEL, D., SMIT, B., “*Understanding Molecular Simulation*”. Ed. Academic Press, New York, **2002**.

GARCÍA-SANCHEZ, A., ANIA, C. O., PARRA, J. B., DUBBELDAM, D., VLUGT, T. J. H., KRISHNA, R., CALERO, S., “*Transferable Force Field for Carbon Dioxide Adsorption in Zeolites*”. *J. Phys. Chem. C*, 113, 8814–8820, **2009**.

HARRIS, J. G., YUNG, K. H., “*Carbon Dioxide's Liquid-Vapor Coexistence Curve And Critical Properties as Predicted by a Simple Molecular Model*”. *J. Phys. Chem.*, 99, 12021-12024, **1995**.

HUANG, Y-Y., “*Adsorption in AgX and AgY zeolites by carbon monoxide and other simple molecules*”. *Journal of Catalysis*, 32, 482-491, **1974**.

HUTSON, N. D., ZAJIC, S. C., YANG, R. T.. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 1775, **2000**.

ICSD – Inorganic Crystal Structure Database. Disponível em: <icsd.fiz-karlsruhe.de.w10001.dotlib.com.br>

JORGENSEN, W. L., “*Intermolecular Potential Functions and Monte Carlo Simulations for Liquid Sulfur Compounds*”. J. Phys. Chem., 90, 6379-6388, **1986**.

KRISTOF, T., LISZI, J., “*Effective Intermolecular Potential for Fluid Hydrogen Sulfide*”. J. Phys. Chem. B, 101, 5480-5483, **1997**.

LEE, S. H., KIM, Y., SEFF, K., “*Weak Ag⁺-Ag⁺ bonding in zeolite X. Crystal structures of Ag₉₂Si₁₀₀Al₉₂O₃₈₄ hydrated and fully dehydrated in flowing oxygen*”. Microporous and Mesoporous Materials, 41, 49-59, **2000**.

LÖWENSTEIN, W., “*The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates*”. Am. Mineralogist, 39, 92–96, **1954**.

MARTINS, L., CARDOSO, D., “*Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas*”. Quím. Nova, 29, 2, **2006**.

MAURIN, G.; LLEWELLYN, P. L.; BELL, R. G., “*Adsorption mechanism of carbon dioxide in faujasites: grand canonical monte carlo simulations and microcalorimetry measurements*”. J. Phys. Chem. B, 109, 16084-16091, **2005a**.

MAURIN, G., BELL, R. G., KUCHTA, B., POYET, T., LEWELLYN, P. L., “*Adsorption of Non Polar and Quadrupolar Gases in Siliceous Faujasite: Molecular Simulations and Experiments*”. Adsorption, 11, 331-336, **2005b**.

METROPOLIS, N., ROSENBLUTH, A. W., ROSENBLUTH, M. N., TELLER, A. H., TELLER, E., “*Equation of state calculations by fast computing machines*”. J. Chem. Phys., 21, 1087, **1953**.

MILBY, T. H., BASELT, R. C., “*Hydrogen sulfide poisoning: clarification of some controversial issues*”. Am. J. Ind. Med., 35, 192-195, **1997**.

MONTELEONE, G., DE FRANCESCO, M., GALLI, S., MARCHETTI, M., NATICCHIONI, V., “*Deep H₂S removal from biogas for molten carbonate fuel cell (MCFC) systems*”. Chem. Eng. J., doi:10.1016/j.cej.2011.07.078, **2011**.

MORAES, E. P., MACHADO, N. R. C. F., “*Clarification of Stevia Rebaudiana (Bert.) Bertoni extract by adsorption on modified zeolites*”. Acta Scientiarum (UEM), Maringá-PR, 23, 6, 1375-1380, **2001**.

MORENO, S.; PONCELET, G.; “Dealumination of small- and large-pore mordenites: a comparative study”. *Microporous Materials*, 12, 197-222, **1997**.

OLIVEIRA, M. L. M., MIRANDA, A. A. L., BARBOSA, C. M. B. M., CAVALCANTE JR., C. L., AZEVEDO, D. C. S., RODRIGUEZ-CASTELLON, E., “Adsorption of thiophene and toluene on NaY zeolites exchanged with Ag(I), Ni(II) and Zn(II)”. *Fuel*, 88, 1885–1892, **2009**.

PICHON, C., PALANCHER, H., LYNCH, J., HODEAU, J. L., BERAR, J. F., “Cationic distribution of Ca^{2+} and Sr^{2+} cations in hydrated and dehydrated zeolite SrX, CaX and CaSrX. An in situ anomalous X-ray diffraction study”. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 158, 789-796, **2005**.

RAPPÉ, A. K.; COLWELL, K. S.; CASEWIT, C. J., “Application of a universal force-field to metal complexes”. *Inorg. Chem.*, 32, 3438-3450, **1993**.

RESOLUÇÃO ANP Nº 16, de 17/06/2008 – Diário Oficial da União 18/06/2008. Disponível em: <www.anp.gov.br>

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K.; “*Adsorption by Powders & Porous Solids*”. Ed. Academic Press, San Diego, **1999**.

RUTHVEN, D. M., “*Principles of Adsorption and Adsorption Processes*”. Ed. John Wiley & Sons: New York, **1984**.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A., “*Princípios de análise instrumental*”. São Paulo, SP: Cengage Learning, **2006**.

TAKAHASHI, A., YANG, R. T., MUNSON, C. L., CHINN, D., “Influence of Ag content and H_2S exposure on 1,3-butadiene/1-butene adsorption by Ag ion-exchanged Y-zeolites (Ag-Y)”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 3979-3988, **2001**.

TAGLIABUE, M., RIZZO, C., ONORATI, N. B., GAMBAROTTA, E. F., CARATI, A., BAZZANO, F., “Regenerability of zeolites as adsorbents for natural gas sweetening: A case-study”. *Fuel*, doi:10.1016/j.fuel.2011.08.051, **2011**.

VAN HOOFF, J.H.C., ROELOFSEN, J.W., “Chapter 7 *Techniques of Zeolite Characterization*”. *Studies in Surface Science and Catalysis*, Ed. Elsevier, vol 58, 241-283, **1991**.

WALTON, K. S., ABNEY, M. B., LEVAN, M. D., “*CO₂ adsorption in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange*”. *Microporous and Mesoporous Materials*, 91, 78-84, **2006**.

WATANABE, K, AUSTIN, N., STAPLETON, M. R., “*Investigation of the air separation of zeolites types A, X and Y by Monte Carlo Simulations*”. *Molecular Simulation*, 15, 197-221, **1995**.

WEITKAMP, J., PUPPE, L., “*Chapter 3 Modification of Zeolites*”. *Catalysis and zeolites: fundamentals and applications*, Ed. Springer, **1999**.

YANG, R. T., “*Adsorbents: Fundamentals and Applications*”. Ed. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, **2003**.

ZAMECHEK, W., “*Determination of the elemental composition of zeolitic materials*”. *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, Ed. Elsevier Science, **2001**.

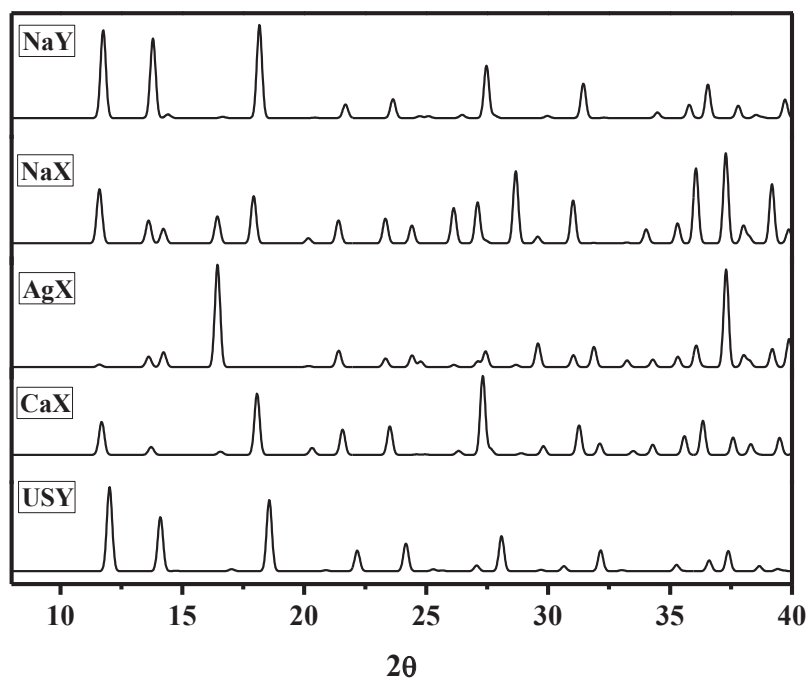
ZHANG, S-Y, TALU, O., HAYHURST, D. T., “*High Pressure Adsorption of Methane In NaX, MgX, CaX, SrX, and BaX*”. *J. Phys. Chem.*, 95, 1722-1726, **1991**.

ZHU, L., SEFF, K., “*Reinvestigation of the crystal structure of dehydrated sodium zeolite X*”. *J. Phys. Chem. B*, 103, 9512-9518, **1999**.

Apêndice

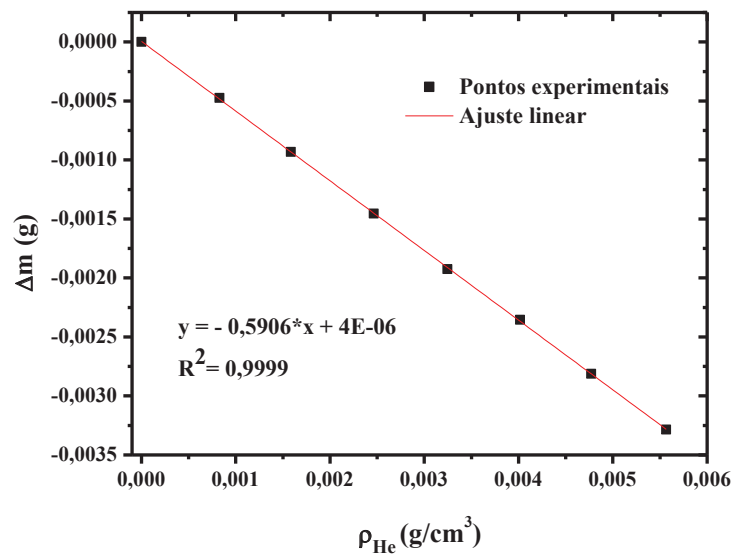
APÊNDICE A – Difratomogramas padrão das zeolitas utilizadas

Figura A.1 – Difratomogramas padrão das zeolitas NaY, NaX, AgX, CaX e USY



Fonte: ICSD – Inorganic Crystal Structure Database

APÊNDICE B – Obtenção do volume suspenso da balança

Figura B.1 – Experimentos de calibração com hélio a 25 °C para a obtenção do valor de V_b .

APÊNDICE C – Obtenção dos Volumes Específicos

Figura C.1 – Experimentos com hélio em zeolita NaY a 25 °C

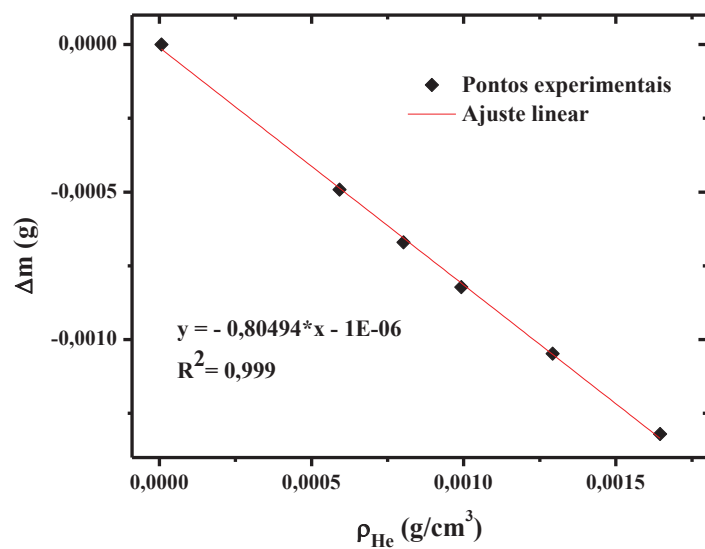


Figura C.2 – Experimentos com hélio em zeolita NaX a 25 °C

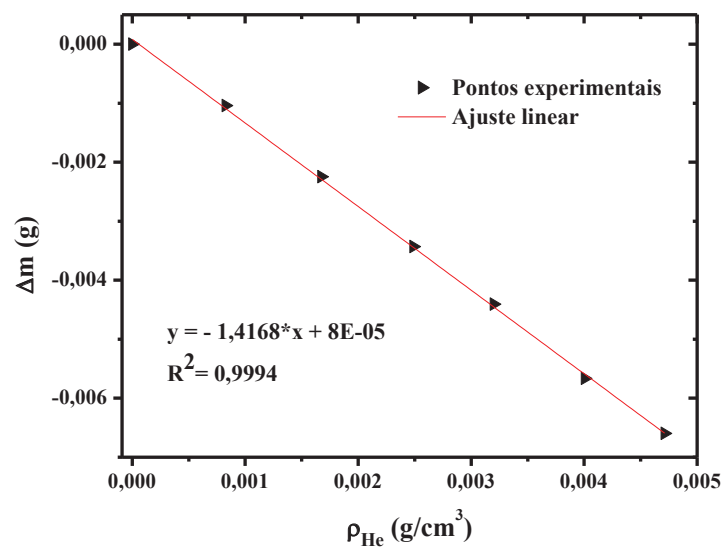


Figura C.3 – Experimentos com hélio em zeolita CaX a 25 °C

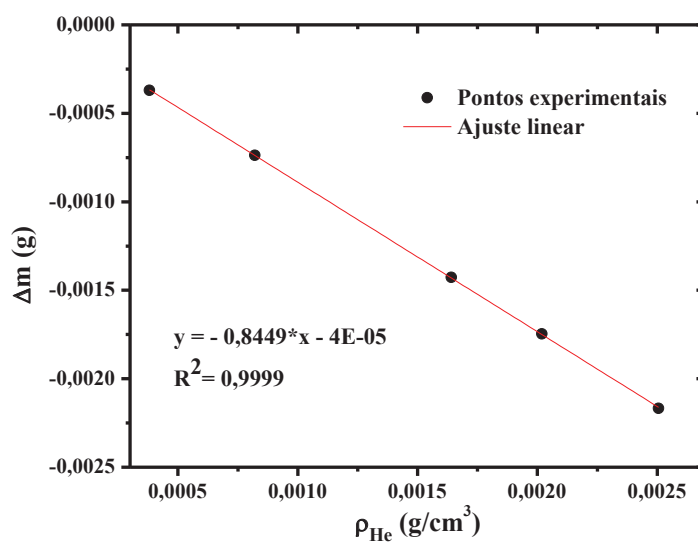


Figura C.4 – Experimentos com hélio em zeolita AgX a 25 °C

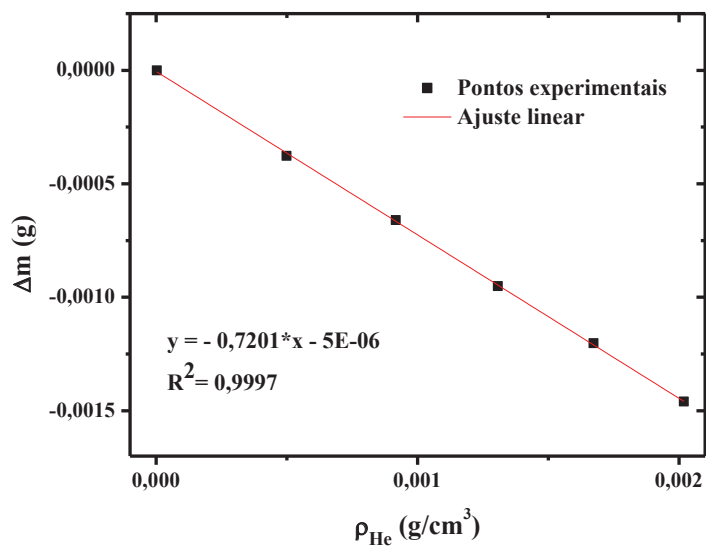


Figura C.5 – Experimentos com hélio em zeolita NaY dealuminizada a 25 °C

