



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**THALITA MOREIRA AZEVEDO**

**AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS DE DESATIVAÇÃO E DE TROCA-IÔNICA  
EM ZEÓLITAS POR MICROCALORIMETRIA DE ADSORÇÃO**

**FORTALEZA**

**2025**

THALITA MOREIRA AZEVEDO

AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS DE DESATIVAÇÃO E DE TROCA-IÔNICA  
EM ZEÓLITAS POR MICROCALORIMETRIA DE ADSORÇÃO

Trabalho de Conclusão do Curso de Graduação  
em Engenharia Química do Centro de  
Tecnologia da Universidade Federal do Ceará,  
como requisito parcial à obtenção do grau de  
bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Dra. Débora Aline Soares Maia.

FORTALEZA

2025

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

---

A986a     Azevedo, Thalita Moreira.  
Avaliação dos processos de desativação e de troca-iônica em zeólitas por microcalorimetria de adsorção /  
Thalita Moreira Azevedo. – 2025.  
66 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia,  
Curso de Engenharia Química, Fortaleza, 2025.  
Orientação: Profa. Dra. Débora Aline Soares Maia.

1. Microcalorimetria de Adsorção. 2. Desativação. 3. Troca iônica. 4. Zeólitas. I. Título.

CDD 660

---

THALITA MOREIRA AZEVEDO

AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS DE DESATIVAÇÃO E DE TROCA-IÔNICA  
EM ZEÓLITAS POR MICROCALORIMETRIA DE ADSORÇÃO

Trabalho de Conclusão do Curso de Graduação  
em Engenharia Química do Centro de  
Tecnologia da Universidade Federal do Ceará,  
como requisito parcial à obtenção do grau de  
Bacharel em Engenharia Química.

Aprovada em: 10/03/2025.

BANCA EXAMINADORA

---

Dra. Débora Aline Soares Maia (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

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

---

Prof. Dr. João José Hiluy Filho  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

À minha família,

Elenilson, Fátima, Thames e Maria.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida e por me dar força, fé e paz para enfrentar os desafios e continuar perseverando.

Ao Prof. Dr. Moisés Bastos Neto, a Profa. Dra. Diana Cristina da Silva Azevedo e a minha orientadora Dra. Débora Aline Soares Maia pelos ensinamentos, orientação, oportunidades concedidas e contribuição para a minha formação acadêmica.

Aos colegas do Grupo de Pesquisa em Separação por Adsorção (GPSA) e do Laboratório de Pesquisa em Adsorção e Captura de CO<sub>2</sub> (LPACO<sub>2</sub>), em especial a Me. Beatriz Oliveira Nascimento e a Me. Bianca Ferreira dos Santos pelas reflexões, críticas, sugestões e contribuições recebidas.

Aos professores participantes da banca examinadora Dra. Débora Aline Soares Maia, Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena e Prof. Dr. João José Hiluy Filho pelo tempo, pelas valiosas sugestões e colaborações.

A PETROBRAS e ao CNPQ, pelas bolsas de Iniciação Científica e pelo apoio financeiro.

Aos meus pais, Elenilson e Fátima, meu eterno agradecimento, por estarem sempre ao meu lado, me apoiando em minhas decisões, me aconselhando em meus questionamentos e dúvidas e por sempre me ensinarem a viver com dignidade e respeito.

À minha irmã, Thames, pelo companheirismo, por sempre cuidar de mim e pelos incentivos diários sobre a vida.

À minha avó, Maria, e minhas tias, Elenice e Elenita, por todo empenho e apoio sempre a mim dedicados desde a minha infância.

Às minhas amigas de vida, Marina e Vanessa, pelo companheirismo, conversas, conselhos e todo o apoio dado durante minha vida.

Meus sinceros agradecimentos aos meus colegas de graduação, Gabriela, Maria, Wanderson, Jancer, Mikaelly, Nayara, Yasmim e Daniele, pelo apoio durante os momentos difíceis e pelas conversas, risadas e momentos de alegria durante os anos de graduação.

Aos colegas que fiz durante o período de estágio e agora como analista, Elizabeth, Cainã, Quezia, Andressa, Leonardo, Sara, Henrique, Rayna, Laísa, Cecília, Reniton, Lucas e Isabele Moura, pelas conversas e risadas diárias e por me ajudarem a enfrentar os desafios da indústria. À Vinícius, Roberta e Anderson pelos ensinamentos na vivência industrial e pelo apoio na minha caminhada profissional.

“Comece fazendo o que é necessário, depois o que é possível, e de repente você estará fazendo o impossível.”

(SÃO FRANCISCO DE ASSIS)

## RESUMO

Zeólitas são aluminossilicatos com estrutura cristalina bem definida, geralmente contendo alumínio, oxigênio e silício. A estrutura apresenta uma rede de poros regulares, conferindo às zeólitas propriedades únicas de adsorção e troca iônica. Os processos de adsorção/dessorção em zeólitas, utilizados principalmente em indústrias químicas, podem levar à sua desativação, o que se refere a redução da sua capacidade de adsorção. A troca iônica é um processo reversível no qual íons presentes em um sólido são substituídos por íons de outra espécie presentes em uma solução líquida. Geralmente, zeólitas são utilizadas nesse processo devido à sua estrutura e à sua capacidade de adsorver e liberar íons seletivamente. Neste trabalho um microcalorímetro Tian-Calvet acoplado a um sistema manométrico foi utilizado para avaliar isothermas de adsorção de CO<sub>2</sub> e entalpia de zeólitas comerciais frescas e envelhecidas, além de estudar a interação adsorvente-adsorbato após a troca iônica. O setup experimental foi projetado a fim de controlar a dosagem de gás, permitindo medir simultaneamente isothermas e calor de adsorção de CO<sub>2</sub> a 298 K. A técnica também foi utilizada para avaliar a transferência de massa intrapartícula ajustando picos microcalorimétricos a um modelo matemático determinístico. As isothermas de vapor de água foram medidas utilizando um Analisador Gravimétrico Inteligente – IGA para avaliar a porosidade das amostras após troca iônica. Isothermas de N<sub>2</sub> a 77K e de CO<sub>2</sub> a 273K foram medidas em um instrumento Autosorb-IQ3 para a obtenção de características texturais. Os resultados mostraram que os dados de saída do microcalorímetro são sensíveis à degradação hidrotérmica que as zeólitas sofreram. As isothermas de vapor de água mostram que o processo de troca iônica reduziu a porosidade das amostras. Além disso, o modelo matemático baseado em balanços diferenciais de massa e energia permitiu a estimativa de parâmetros de transferência de massa intrapartícula.

**Palavras-chave:** *Microcalorimetria de adsorção; Zeólitas; Transferência de massa; Degradação hidrotérmica; Troca iônica.*



## ABSTRACT

Zeolites are aluminosilicates with a well-defined crystalline structure, typically composed of aluminum, oxygen, and silicon. Their structure features a network of regular pores, giving zeolites unique adsorption and ion exchange properties. The adsorption/desorption processes in zeolites, primarily used in chemical industries, can lead to their deactivation, which refers to the reduction of their adsorption capacity. Ion exchange is a reversible process where ions present in a solid are replaced by ions of another species in a liquid solution. Zeolites are commonly used in this process due to their structure and ability to selectively adsorb and release ions. In this study, a Tian-Calvet microcalorimeter coupled with a manometric system was used to evaluate CO<sub>2</sub> adsorption isotherms and enthalpy on both fresh and aged commercial zeolites, as well as to study the adsorbent-adsorbate interaction after ion exchange. The experimental setup was designed to control gas dosing, enabling simultaneous measurement of isotherms and CO<sub>2</sub> adsorption heat at 298 K. The technique was also applied to assess intraparticle mass transfer by fitting microcalorimetric peaks to a deterministic mathematical model. Water vapor isotherms were measured using an Intelligent Gravimetric Analyzer (IGA) to evaluate sample porosity after ion exchange. N<sub>2</sub> isotherms at 77 K and CO<sub>2</sub> isotherms at 273 K were measured using an Autosorb-IQ3 instrument to determine textural characteristics. The results showed that the microcalorimeter output data are sensitive to the hydrothermal degradation experienced by the zeolites. The water vapor isotherms indicated that the ion exchange process reduced sample porosity. Furthermore, the mathematical model, based on mass and energy differential balances, allowed for the estimation of intraparticle mass transfer parameters.

**Keywords:** *Adsorption Microcalorimetry; Zeolites; Mass Transfer; Hydrothermal Degradation; Ion Exchange.*

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Isotermas de adsorção.....	21
Figura 2	Comparativo de tamanhos de poro na escala micro, meso e macro .....	22
Figura 3	Estrutura cristalina da zeólita LTA .....	25
Figura 4	Localização dos sítios na zeólita LTA .....	25
Figura 5	Estrutura cristalina da Chabazita natural .....	26
Figura 6	Localização dos sítios na Chabazita natural .....	27
Figura 7	Estrutura cristalina da Clinoptilolita .....	28
Figura 8	Esquema simplificado de um microcalorímetro de adsorção .....	30
Figura 9	Diagrama hipotético das curvas de entalpia .....	32
Figura 10	Isotermas de adsorção classificadas pela IUPAC e suas respectivas curvas de entalpia diferencial .....	33
Figura 11	Distribuição das termopilhas nas células microcalorimétricas .....	35
Figura 12	Modelos de troca iônica da zeólita tipo NaA. (a) Cátion monovalente e (b) Cátion divalente .....	36
Figura 13	Sistema para microcalorimetria de adsorção .....	39
Figura 14	Diagrama esquematizado do IGA-002 .....	45
Figura 15	Isotermas de adsorção de CO <sub>2</sub> a 298 K obtidas simultaneamente no sistema microcalorimétrico .....	47
Figura 16	Curvas de entalpia diferencial de adsorção de CO <sub>2</sub> a 298 K .....	47
Figura 17	Comparativo entre picos microcalorimétricos para (a) zeólita A virgem (LTA) e desativada (LTAD); (b) a Chabazita virgem (CHA) e desativada (CHAD) .....	48
Figura 18	(a) Padrões de difração das amostras de Chabazita; (b) Padrões de difração das amostras de Clinoptilolita .....	49
Figura 19	Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> a 77 K .....	51
Figura 20	Isotermas de CO <sub>2</sub> a 273 K das amostras CHA e CLI puras e após troca iônica .....	52

Figura 21 Isotermas de vapor de água a 313 K das amostras CHA e CLI puras e após troca iônica .....	53
Figura 22 Entalpia de adsorção de CO <sub>2</sub> a 298 K .....	54

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Classificação do tamanho dos poros de acordo com a IUPAC .....	22
Tabela 2	Identificação das amostras para o estudo do processo de desativação .....	38
Tabela 3	Propriedade dos gases utilizados .....	39
Tabela 4	Identificação das amostras para o estudo do processo de troca iônica .....	42
Tabela 5	Caracterização textural das amostras .....	46
Tabela 6	Análise de FRX das amostras [% de peso] .....	50
Tabela 7	Caracterização textural das amostras .....	52

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\alpha_{\text{BET}}$	Área superficial específica [m <sup>2</sup> /g]
AlO <sub>4</sub>	Aluminato
CH <sub>4</sub>	Gás metano
CHA	Chabazita natural
CLI	Clinoptilolita
CO <sub>2</sub>	Gás dióxido de carbono
$\Delta G_{\text{ads}}$	Energia de Gibbs de adsorção
$\Delta H_{\text{ads}}$	Entalpia de adsorção
$\Delta S_{\text{ads}}$	Entropia de adsorção
$\Delta_{\text{vap}}H$	Entalpia de vaporização
dn	Quantidade de gás injetada a cada ponto
dn <sup><math>\sigma</math></sup>	Quantidade de gás adsorvida
dp	Diferencial de pressão
dQ <sub>rev</sub>	Calor medido pelo calorímetro
dW <sub>rev</sub>	Trabalho reversível realizado
f <sup><math>\sigma</math></sup>	Taxa de fluxo de adsorção
$\phi$	Fluxo de calor
H <sub>2</sub> O	Água
He	Hélio
HEU	Grupo de zeólitas heundalita
IUPAC	International Union of Pure Applied Chemistry
KCl	Cloreto de potássio
LTA	Linde Type A
MM	Massa molar do CO <sub>2</sub> [44,01 g/mol]
N <sub>2</sub>	Gás nitrogênio
n <sub>ads</sub>	Número de mols adsorvido [mol]
n <sub>ads</sub> /m	Número de mols adsorvido por massa de adsorvente [mol/g]
n <sub>eq</sub>	Número de mols adsorvido no equilíbrio [mol]
n <sub>inicial</sub>	Número de mols inicial [mol]
O <sub>2</sub>	Gás Oxigênio
p	Pressão de vapor

$p^0$	Pressão de saturação do adsorbato na temperatura experimental
$P_{eq}$	Pressão no equilíbrio
$P_{injeção}$	Pressão de injeção
PVT	Pressão, Volume, Temperatura
R	Constante dos gases ideais [ $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$ ]
$\rho$	Densidade do adsorbato [ $g/cm^3$ ]
Si/Al	Razão silício/alumínio
SiO <sub>4</sub>	Silicato
T	Temperatura [K]
$T_{dos}$	Temperatura antes da injeção [K]
$T_e$	Temperatura no dispositivo manométrico externo [K]
$T_{eq}$	Temperatura no equilíbrio [K]
$u^g_T$	Energia interna molar do adsorbato a temperatura T [ $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$ ]
$V_{dos}$	Volume de dosagem de gás [ $cm^3$ ]
$V_e$	Volume no dispositivo manométrico externo [ $cm^3$ ]
$V_m$	Volume morto [ $cm^3$ ]
$V_p$	Volume de total de poros [ $cm^3/g$ ]
$V_{p(mic)}$	Volume de microporos [ $cm^3/g$ ]
$V_{total}$	Soma do volume de dosagem e do volume morto [ $cm^3$ ]

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
1.1. Objetivos .....	19
1.1.1. <i>Objetivo Geral</i> .....	19
1.1.2. <i>Objetivos Específicos</i> .....	19
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>20</b>
2.1. Adsorção .....	20
2.1.1. <i>Isotermas de adsorção</i> .....	20
2.2. Adsorventes .....	21
2.2.1. <i>Zeólitas</i> .....	23
2.3. Microcalorimetria de adsorção .....	28
2.3.1. <i>Cálculo da entalpia de adsorção</i> .....	30
2.3.2. <i>Classificação das curvas de entalpia</i> .....	32
2.3.3. <i>O microcalorímetro</i> .....	33
2.4. Troca iônica .....	35
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>38</b>
3.1. Materiais .....	38
3.1.1. <i>Estudo do processo de desativação</i> .....	38
3.1.2. <i>Estudo do processo de troca iônica</i> .....	38
3.1.3. <i>Gases</i> .....	38
3.2. Métodos .....	39
3.2.1. <i>Microcalorimetria de adsorção - Isotermas de adsorção de CO<sub>2</sub> e curvas de entalpia de CO<sub>2</sub></i> .....	39
3.2.2. <i>Desativação das zeólitas</i> .....	41
3.2.3. <i>Processo de troca iônica</i> .....	42
3.2.4. <i>Técnicas de caracterização textural</i> .....	43
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>46</b>
4.1. Avaliação da desativação de zeólitas .....	46

4.1.1.	<i>Caracterização textural - Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K</i>	46
4.1.2.	<i>Microcalorimetria de adsorção - Isotermas de adsorção e curvas de entalpia de CO<sub>2</sub> a 298 K</i>	46
4.2.	<i>Avaliação de zeólitas após processo de troca iônica</i>	49
4.2.1.	<i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	49
4.2.2.	<i>Fluorescência de Raios-X (FRX)</i>	49
4.2.3.	<i>Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K</i>	50
4.2.4.	<i>Isotermas de adsorção de CO<sub>2</sub> a 273 K</i>	51
4.2.5.	<i>Isotermas de vapor de água a 313 K</i>	53
4.2.6.	<i>Microcalorimetria de adsorção - Entalpia de adsorção de CO<sub>2</sub> a 298 K</i>	53
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>55</b>
5.1.	<i>Sugestões de trabalhos futuros</i>	56
5.2.	<i>Trabalhos publicados</i>	56
<b>6.</b>	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>58</b>



## 1. INTRODUÇÃO

Adsorção é um processo bastante utilizado na indústria de separação em diversas áreas devido a sua versatilidade e eficiência, sendo frequentemente escolhida para aplicações que requerem separação seletiva, remoção de impurezas e purificação e captura de gases (RUTHVEN, 1984). Os materiais utilizados nesses processos são conhecidos como adsorventes e na maioria das vezes apresentam grandes áreas superficiais e estruturas porosas (DO, 1998; NASCIMENTO *et al.*, 2020). Esses materiais têm melhor eficiência se utilizados de forma mais pura possível. Os adsorventes mais puros são em formato de pó. Entretanto, para processos industriais, torna-se mais viável utilizar adsorventes moldados devido à praticidade, além de que, em processos de adsorção, auxiliam a manter a queda de pressão controlada (ORSIKOWSKY-SANCHEZ *et al.*, 2021; ALMEIDA *et al.*, 2020). Assim, os adsorventes em geral podem ser encontrados em diversas formas físicas, como pó, péletes, esferas, entre outros (RUTHVEN, 1984). Péletes são uma boa opção para processos em adsorção gasosa, por terem uma boa resistência mecânica e facilidade de regeneração (ROUQUEROL *et al.*, 2014).

Dentre os inúmeros tipos de adsorventes, as zeólitas são materiais amplamente aplicáveis na indústria em diversos tipos de processos. Por apresentarem uma estrutura cristalina e bem definida atuam como peneiras moleculares, sendo capazes de capturar moléculas específicas, com base em seu tamanho, forma e interações químicas, apresentando algumas propriedades, como uma ótima seletividade e porosidade, tornando-se excelentes materiais adsorventes (MOURA *et al.*, 2024; SHRIVER *et al.*, 2014; RUTHVEN, 1984). Suas aplicações abrangem desde separação de gases como O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, ou remoção de CO<sub>2</sub> em processos industriais, até catalisadores, troca iônica (SHRIVER *et al.*, 2014) e tratamento de efluentes (MELO; RIELLA, 2010).

O presente trabalho foi dividido em duas partes para mostrar a versatilidade da técnica de microcalorimetria: primeiro foram utilizadas as zeólitas LTA (Linde Type A) e CHA (Chabazita) em seu estado virgem e após passarem pelo processo de envelhecimento, seguindo o método definido por Santiago *et al.* (2018), para o estudo do processo de desativação de zeólitas; na segunda parte foi feito um estudo utilizando troca iônica com as zeólitas CHA (Chabazita) e CLI (Clinoptilolita), ambas de origem natural. Esses materiais são notáveis por sua abundância e baixo custo (DIÓGENES, 2016), além da sua ampla aplicação em diversas áreas da indústria e de estudo (SOUZA, 2018), tornando-se útil e desejável entender como a troca iônica afeta suas propriedades adsorptivas.

O uso de zeólitas em processos de adsorção e catálise é bastante comum. Essas aplicações podem levar esses materiais a passar por um processo chamado de desativação, em que ocorre a redução de atividade catalítica ou adsorvente, um aumento na resistência à transferência de massa ou uma perda na capacidade de equilíbrio, ao longo do tempo (SANTIAGO *et al.*, 2018; RUTHVEN, 1984). A desativação de zeólitas pode ocorrer devido a saturação com metais pesados e impurezas no tratamento de efluentes, envenenamento em processos catalíticos, saturação na secagem de gás natural e formação de coque nos poros e na superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984; GUINET; RIBEIRO, 2011). O processo de desativação pode acarretar diversas mudanças na estrutura das zeólitas e, para avaliar tais mudanças, faz-se necessário uma técnica bastante sensível, que consiga medir dados quantitativamente baixos de energia e quantidades adsorvidas, como a microcalorimetria de adsorção (SOLINAS; FERINO, 1998).

Zeólitas são bastante aplicadas também para o processo de troca iônica (SHRIVER *et al.*, 2014), que é facilitada devido a cargas desestabilizadas presentes na sua estrutura, que buscam neutralidade, e sua estrutura com poros de tamanho definido (MELO; RIELLA, 2010). A troca iônica é um processo reversível e acontece quando íons de um sólido são substituídos por outros em um líquido sem alterar a sua estrutura. Neste estudo é avaliado a troca iônica como uma modificação química e como o método afeta a estrutura das zeólitas, seja na sua capacidade de adsorção, porosidade e na interação adsorvente/adsorvato.

Neste presente trabalho, foi utilizado a técnica de microcalorimetria de adsorção para o estudo da natureza química das superfícies, com fins de caracterização de materiais. Foi avaliado como o processo de desativação e de troca iônica podem interferir na sua capacidade de adsorção. Além disso avaliou-se como esse método pode ser de alta sensibilidade na obtenção de dados de cinética e energia. As amostras também foram caracterizadas por isothermas de adsorção de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, além de isothermas de vapor de água, para observar a interação adsorvente/adsorvato e as mudanças que ocorreram em suas estruturas após os processos de desativação e troca iônica.

## 1.1. Objetivos

### 1.1.1. *Objetivo Geral*

Avaliar a sensibilidade da técnica de microcalorimetria de adsorção em relação ao processo de desativação e de troca iônica de zeólitas comerciais, identificando como são afetados os parâmetros energéticos e de equilíbrio desses materiais.

### 1.1.2. *Objetivos Específicos*

Os objetivos específicos almejados são:

- Estudar o estado da arte do uso da Microcalorimetria de Adsorção como técnica de caracterização de materiais;
- Selecionar as amostras de zeólitas representativas para um cenário de secagem de gás natural;
- Realizar levantamento das características texturais das amostras escolhidas, obtendo-se a área superficial específica, o volume total de poros e o volume de microporos (com CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>);
- Avaliar como o processo de desativação pode afetar a capacidade de adsorção das zeólitas em estudo;
- Entender como a troca iônica influencia na capacidade de adsorção das zeólitas em estudo;
- Demonstrar a microcalorimetria de adsorção como método de caracterização bastante sensível para obtenção de dados energéticos e de cinética.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Adsorção

Adsorção é definida como uma operação unitária, em que ocorre uma transferência de massa por uma superfície sólida exposta ao contato com moléculas ou íons de um material fluido (gás ou líquido), que se acumulam na superfície do material, resultando em um aumento da densidade dessas espécies na interface em relação à fase volumosa (MANTELL, 1951; NASCIMENTO *et al.*, 2020; ROUQUEROL *et al.*, 2014). Esse fenômeno possibilita a separação dos componentes dos fluidos e é influenciado pela área superficial do material sólido, já que quanto maior essa superfície por unidade de massa sólida, mais favorável será a adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2020). A espécie fluida é chamada de adsorvato, enquanto que a espécie sólida é chamada de adsorvente (RUTHVEN, 1984).

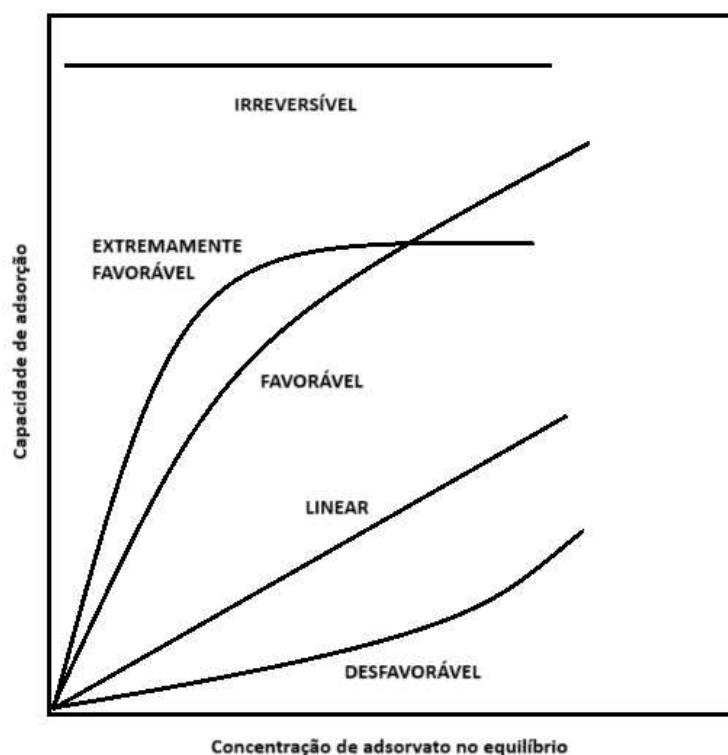
As interações adsorvente/adsorvato no processo de adsorção podem ocorrer de formas diferentes. Quando ocorre uma interação mais fraca, semelhante a uma ligação de Van der Waals, é chamada de adsorção física ou fisissorção; já quando a interação é mais forte, exigindo energias semelhantes a de reações químicas, é chamada de adsorção química ou quimissorção (NASCIMENTO *et al.*, 2020; ROUQUEROL *et al.*, 2014). Na fisissorção, é possível realizar o processo de dessorção (remoção dos gases adsorvidos) com facilidade, especialmente se a temperatura estiver alta. Por outro lado, na quimissorção, esse processo de remoção de gases torna-se mais difícil e, na maioria das vezes irreversível, devido às ligações mais fortes que se formam, além de que o gás removido pode sair de outra forma, como átomos em vez de moléculas ou compostos formados com o adsorvente (MANTELL, 1951).

#### 2.1.1. Isotermas de adsorção

Rouquerol *et al.* (2014) descreve as isotermas de adsorção como uma relação entre a quantidade de adsorvato retida na superfície de um adsorvente com a pressão parcial (para gases) ou concentração (para líquidos), a uma temperatura constante. A fase de equilíbrio termodinâmico do sistema é atingida quando moléculas ou íons do adsorvato, que migram para a superfície do adsorvente, atingem uma pressão ou concentração constante. Então, nesse estágio é possível determinar a capacidade de adsorção do adsorvente e o quanto de adsorvato foi adsorvido (NASCIMENTO *et al.*, 2020; DO, 1998). Além disso, isotermas de adsorção podem fornecer informações texturais dos adsorventes estudados, como a área superficial, volume de poros e o tipo de interação adsorvente/adsorvato (ROUQUEROL *et al.*, 2014; SING *et al.*, 1985).

Os gráficos de isotermas de adsorção podem apresentar algumas formas específicas que demonstram o mecanismo do processo de adsorção. Essas formas podem ser do tipo linear, favorável, extremamente favorável, desfavorável e irreversível. A isoterma linear ocorre quando a quantidade adsorvida é proporcional à concentração de fluido. Já as isotermas favoráveis e extremamente favoráveis mostram que uma quantidade adsorvida alta pode ser obtida em baixa quantidade de fluido. Para os gráficos de isotermas desfavoráveis, ocorre o inverso: uma quantidade adsorvida baixa é obtida com uma longa transferência de massa. Por fim, nas irreversíveis, é mostrado que a quantidade adsorvida não depende da concentração do fluido (MOREIRA, 2008; MCCABE *et al.*, 2025). A Figura 1 representa as formas citadas.

Figura 1 - Isotermas de adsorção



Fonte: Adaptado de McCabe *et al.*, 2005.

## 2.2. Adsorventes

O adsorvente é um material sólido que possui a capacidade de reter moléculas de um fluido (gases ou líquidos) em sua superfície por meio do processo de adsorção. É caracterizado por apresentar uma boa área superficial e estrutura porosa, que proporcionam locais onde as moléculas podem se aderir (RUTHVEN, 1984).

A adsorção está sendo cada vez mais utilizada para diversas finalidades, especialmente em processos de purificação e de separação. Assim, se faz necessário escolher

um bom adsorvente que atenda às necessidades do processo. Se o adsorvente é bom ou não, isso é definido pela forma como ele se comporta tanto no equilíbrio, quanto na cinética: caso apresente uma boa cinética, mas uma capacidade de adsorção baixa, não é interessante o seu uso pois será necessário um volume maior de adsorvente para suprir. Na situação inversa, as partículas de adsorvato demoram mais tempo para chegar ao interior do adsorvente (DO, 1998). Sendo assim, o adsorvente ideal deve atender ambos os requisitos e, para isso deve possuir duas características principais: uma alta área superficial e um bom volume de microporos, além de uma rede de poros extensa para facilitar o transporte das moléculas para o interior do material.

Além de boa cinética e capacidade de adsorção, outros fatores são necessários serem avaliados como custo, boa seletividade, capacidade de regeneração, propriedades do adsorvente e do adsorvato e condições do meio em que ocorre o processo (RUTHVEN, 1984; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

A classificação do tamanho de poros, seguindo a recomendação da IUPAC, de acordo com seu diâmetro interno (SING *et al.*, 1985; ROUQUEROL *et al.*, 2014), é mostrada na Tabela 1:

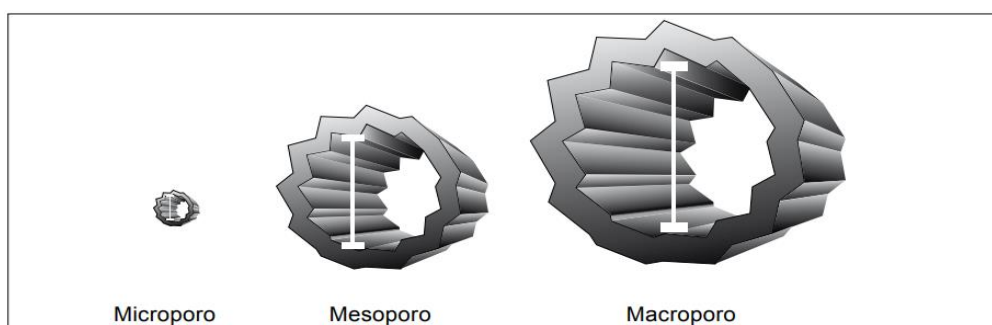
Tabela 1 - Classificação do tamanho dos poros de acordo com a IUPAC.

Tipos de poro	Tamanho
Macroporo	acima de 50 nm
Mesoporo	entre 2 e 50 nm
Microporo	inferior a 50 nm

Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 2 mostra uma comparação dos tamanhos dos poros na escala micro, meso e macroporoso.

Figura 2 - Comparativo de tamanhos de poro na escala micro, meso e macro.



Fonte: Nascimento *et al.*, 2020.

Os adsorventes com meso e macroporos não sofrem os efeitos do campo de força da superfície, significando que existem duas fases: a fase adsorvida e a fase fluido livre. Os macroporosos não tem grande contribuição na capacidade de adsorção, pois apresentam pouca área superficial em relação ao volume de poros e sua principal função é facilitar o transporte de substâncias ao longo dos adsorventes até os sítios adsorptivos. Em adsorventes microporosos, todas as moléculas estão sob a influência do campo de força da superfície sólida e são consideradas na fase adsorvida (CAVALCANTE JR., 1998).

A maioria dos adsorventes usados nas indústrias química, petroquímica, bioquímica, biológica e biomédica são o carvão ativado, a zeólita, a alumina e o gel de sílica (DO, 1998). As zeólitas podem ser classificadas como adsorventes cristalinos, pois são materiais com estruturas altamente ordenadas e uniformes, formando uma rede tridimensional regular, fazendo com que esses materiais tenham uma seletividade maior que carvão ativado e alumina em processos de separação. Existem também os adsorventes amorfos, sendo eles sílica-gel, carvão ativado e alumina, apresentam uma superfície com poros de diferentes tamanhos, que variam entre mesoporos e macroporos, podendo ser amplamente utilizados em vários processos, mas a aplicação específica desses adsorventes depende diretamente da natureza da interação adsorvente/adsorvato (CAVALCANTE JR., 1998).

### **2.2.1. Zeólitas**

Zeólitas são materiais aluminossilicatos de estrutura cristalina, tamanho de poro bem definido, e de ordem de grandeza molecular, além da presença de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, que estabilizam a carga negativa presente advinda dos tetraedros de  $\text{AlO}_4$  (YANG, 2003). São constituídas exclusivamente por tetraedros de  $\text{AlO}_4$  e  $\text{SiO}_4$ , (RUTHVEN, 1984; SHRIVER *et al.*, 2014). A partir da conexão desses tetraedros, é possível obter diversos tipos de zeólitas, em formato de cubos, prismas hexagonais, octaedros e octaedros truncados (YANG, 2003; NG; MINTOVA, 2008).

São comumente empregadas como peneiras moleculares, catalisadores microporosos e suportes para catalisadores (SHRIVER *et al.*, 2014). Como peneiras moleculares, destacam-se como ótimos adsorventes, por sua seletividade e ótima porosidade, absorvendo bem moléculas específicas em processos específicos (MOURA *et al.*, 2024).

Normalmente, zeólitas apresentam cargas negativas em sua estrutura devido à presença de alumínio, precisando ser balanceadas com íons positivos (MOURA *et al.*, 2024; SANTOS, 2019). Geralmente, os íons são cátions de sódio, cálcio ou potássio, podendo receber outros durante uma troca iônica (MELO; RIELLA, 2010; KUMAR; JAIN, 2013).

Devido a essa estrutura carregada, principalmente a abundância de cátions presentes, esses materiais tornam-se bastante hidrofílicos, ou seja, apresentam afinidade com água, fazendo com que, mesmo a baixa pressão parcial, ocorra uma boa adsorção de água (NG; MINTOVA, 2008).

As zeólitas podem ser tanto obtidas de forma sintética, quanto encontradas na forma natural em jazidas no solo (DO, 1998). Esses materiais são amplamente utilizados em processos de separação e purificação de gases, devido a sua capacidade de adsorver compostos polares e sua alta estabilidade térmica (ACKLEY *et al.*, 2003; MOURA *et al.*, 2024). Em alguns processos de adsorção, as zeólitas podem passar por um processo chamado de regeneração, em que as zeólitas passam por ciclos de aquecimento e resfriamento a fim de remover as impurezas e recuperar o material adsorvente para ser utilizado novamente. Entretanto, tais ciclos podem levar à redução da capacidade de adsorção do adsorvente, que podem causar danos irreversíveis à estrutura cristalina, devido à variação de temperatura e presença de umidade do processo (RUTHVEN, 1984; NASCIMENTO, 2021).

#### 2.2.1.1. *Linde Type A*

A zeólita Linde Type A (LTA) pertence à família de peneiras moleculares de aluminossilicatos e foi a primeira a ser sintetizada e comercializada (BRECK *et al.*, 1956). O método de obtenção principal da LTA é através de soluções alcalinas de silicatos de sódio e aluminatos de sódio (COLLINS *et al.*, 2020). Entretanto, existem outros métodos de obtenção sendo estudados atualmente como a partir do rejeito de caulim, a partir da argila pinheiro, além de outros meios, como rejeitos de cinzas leves de carvão e cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (COSTA; MAIA, 2018; RAMOS, 2019; CRUZ, 2020; FIGUEIRÊDO, 2020). Apresenta ótimas vantagens para seu uso como estabilidade térmica, boa seletividade, não tóxica, boas propriedades mecânicas e versátil, assim tendo diversas aplicações na indústria, como tratamento de água, adsorção de gás, purificação do ar, química verde, aplicações na área médica, uso em detergentes, entre outros (COLLINS, *et al.*, 2020; NASCIMENTO, 2021).

A LTA tem como composição química a fórmula  $[Na_{12}(Al_{12}Si_{12}O_{48}) \cdot 27H_2O]_8$ , mostrando que é comumente formada por 24 tetraedros, sendo 12 de  $AlO_4$  e 12 de  $SiO_4$ , tendo a razão Si/Al sempre próxima a 1,0 e o sódio sendo o seu cátion de compensação (ROUQUEROL *et al.*, 2014). A unidade estrutural da zeólita tem como formato um octaedro truncado, como mostrado na Figura 3(a), e é chamada de  $\beta$ -cage ou sodalita, e a junção de 8 unidades dessa nos fornece a estrutura poliédrica  $\alpha$ -cage, mostrada na Figura 3(b), que é a zeólita LTA, com 11,4 Å de diâmetro interno.



As janelas da cavidade central são compostas por um anel com oito átomos de oxigênio, e são parcialmente obstruídas por cátions de sódio, obtendo-se um diâmetro de poro de 3,8 Å. São necessários 12 átomos de sódio por célula unitária para estabilizar a estrutura (YANG, 2003).

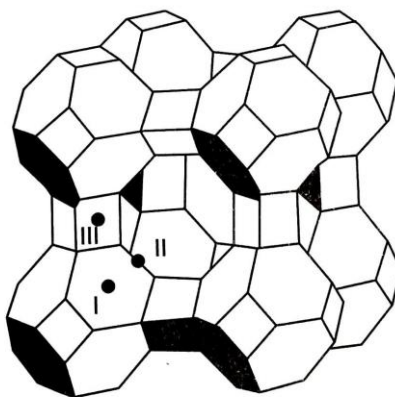
Figura 3 - Estrutura cristalina da zeólita LTA.



Fonte: Adaptado de Rouquerol *et al.*, 2014.

Existem 3 tipos de sítios presentes na estrutura da LTA, e sua localização está apresentada na Figura 4. Os sítios do tipo I estão presentes no centro dos anéis de seis membros com uma janela de 2,8 Å de diâmetro livre; os sítios do tipo II estão presentes na entrada da janela de oito membros, obstruindo parcialmente a entrada da grande cavidade; e os sítios do tipo III estão próximos aos anéis de quatro membros, que conecta a estrutura (YANG, 2003).

Figura 4 - Localização dos sítios na zeólita LTA.



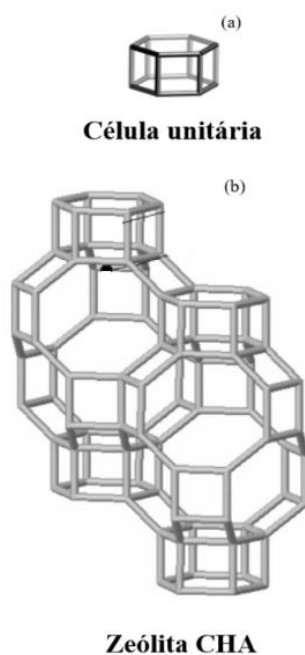
Fonte: Adaptado de Yang, 2003.

### 2.2.1.2. Chabazita

A Chabazita é uma zeólita que foi primeiramente descrita por Smith (1960), geralmente sendo obtida de origem natural, principalmente a partir de rochas basálticas. Dentre as zeólitas naturais, a CHA tem um grande potencial de aplicação em separação e purificação de gases, remoção de gases ácidos e secagem de gás natural, por apresentar poros de tamanho pequeno e um volume alto de microporos, assim, tendo uma boa capacidade de adsorção, principalmente a baixas concentrações de adsorvato (ACKLEY *et al.*, 2003). Outras vantagens de uso do material são que apresentam bastante abundância, um baixo custo e fácil obtenção (AYSAN *et al.*, 2016).

A CHA tem como fórmula química  $Ca_{1,6}Na_{0,5}Si_{8,4}Al_{3,6}O_{24}) \cdot 14,3H_2O$ , tendo como principais cátions de compensação o Sódio e o Cálcio e uma razão Si/Al entre 1,5 e 4,0 (ACKLEY *et al.*, 2003; KONG, *et al.*, 2016). A unidade estrutural dessa zeólita consiste em um anel duplo de seis membros disposto em camadas conectadas por anéis de 4 membros inclinados, em uma disposição cúbica e compacta, apresentada na Figura 5. As janelas da cavidade elipsoidal são compostas por um anel com oito átomos de oxigênio, nos fornecendo um diâmetro do poro de 3,8 Å (SMITH *et al.*, 1999; AYSAN *et al.*, 2016; SAXTON *et al.*, 2010).

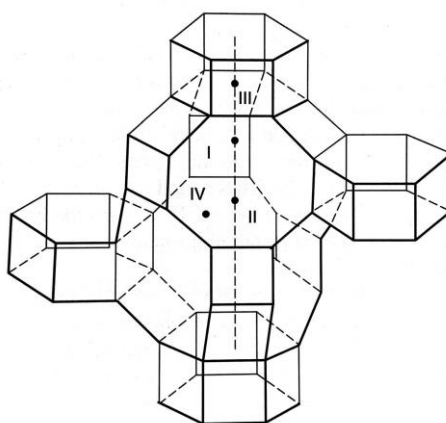
Figura 5 - Estrutura cristalina da Chabazita natural.



Fonte: Adaptado de Yang, 2003.

Existem quatro tipos de sítios em que os cátions podem ser alocados, apresentados na Figura 6. O sítio do tipo I está localizado no duplo anel de seis membros, deslocando-se para a cavidade elipsoidal formada; o tipo II está localizado próximo ao centro cavidade elipsoidal; o tipo III está no centro do prisma hexagonal; por fim, o tipo IV, encontra-se próximo a janela de oito anéis. Dessa forma, todos cátions estão expostos próximo a cavidade elipsoidal, logo estão disponíveis para interação adsorvente/adsorvato, com exceção dos cátions do tipo III (YANG, 2003).

Figura 6 - Localização dos sítios na Chabazita natural.



Fonte: Adaptado de Yang, 2003.

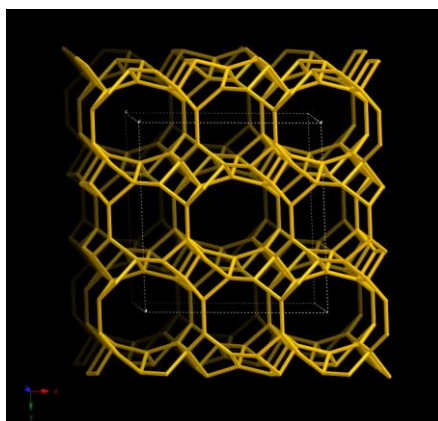
### 2.2.1.3. Clinoptilolita

A Clinoptilolita é uma zeólita natural e uma das mais comuns encontradas na natureza, tem baixo custo e é de fácil obtenção. Essas zeólitas geralmente têm maior estabilidade térmica e melhor resistência a ambientes ácidos do que muitos adsorventes sintéticos comerciais, e apresentam uma boa capacidade de troca iônica, além de outras propriedades, como tamanho de poro pequeno e pequeno volume de poros, que influenciam na capacidade de adsorção desses adsorventes. Processos de separação de gases são aplicações promissoras para zeólitas naturais, como a Clinoptilolita, já que sua estrutura é bastante seletiva, pois permite a passagem de gases de moléculas menores, como  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$ , entretanto, gases de moléculas maiores, como o metano, são impedidas (RODRIGUEZ-ISNAGA *et al.*, 2022; ACKLEY *et al.*, 2003). Além da separação de gases, as propriedades permitem uma gama de aplicações em áreas como agricultura, proteção ambiental, farmácia, tecnologia do petróleo e construção (AMBROZOVA *et al.*, 2017).

A CLI tem como fórmula química  $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca}_{0,5})_6\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ , que tem como principais cátions compensadores o sódio, o potássio e o cálcio.

A Clinoptilolita é pertencente ao grupo heudalita (HEU), que apresenta estrutura bidimensional, com tetraedros de (Si, Al) O<sub>4</sub> entrelaçados, formando canais em uma estrutura tridimensional, como mostrado na Figura 7. O diâmetro do poro vai variar de acordo com a formação dos canais. A estrutura do material contém 3 canais que se cruzam: os canais A são formados por anéis de dez membros comprimidos fortemente, com uma janela de abertura de  $3,1 \times 7,6$  Å; os canais B são formados por anéis de oito membros, com uma abertura de  $3,6 \times 4,6$  Å; por fim, os canais C também são formados por anéis de oito membros, com abertura de  $2,6 \times 4,7$  Å. A razão Si/Al está entre 4,0 a 5,3 (RODRIGUEZ-ISNAGA *et al.*, 2022; AMBROZOVA *et al.*, 2017).

Figura 7 - Estrutura cristalina da Clinoptilolita.



Fonte: Associação Internacional de Zeólitas (IZA)

### 2.3. Microcalorimetria de adsorção

A microcalorimetria é uma técnica de caráter termodinâmico que nos permite o quanto de calor está envolvido em um processo. Essa técnica mede pequenas quantidades de calor durante o processo de adsorção, além de mostrar mudanças de fase, preenchimento sucessivo de fases e poder descrever propriedades da superfície do adsorvente (MAIA, 2014; LLEWELLYN; MAURIN, 2005; GARCIA-CUELLO *et al.*, 2009). O conceito da técnica se baseia na lei da conservação de energia e na transferência de calor. É uma técnica bastante direta e sensível para a obtenção de dados, principalmente energéticos, o que faz com que haja uma necessidade de equipamentos específicos para o objetivo do estudo (MAIA, 2014). O primeiro experimento de calorimetria foi realizado por Pierre Antoine Favre em 1854, quando ele desenvolveu um calorímetro que media o calor de adsorção de gases em sólidos, e atualmente é bastante utilizado em processos de adsorção e catálise (ROUQUEROL *et al.*, 2014).

As interações regidas pela natureza do par adsorvente/adsorvato, podem ser descritas a partir da determinação do calor de adsorção, ou entalpia de adsorção. A medição realizada para obtenção do calor de adsorção é o método mais confiável para avaliar a adsorção, seja ela química ou física (SANCHÉZ-ZAMBRANO *et al.*, 2018). Na determinação do equilíbrio de adsorção, a microcalorimetria torna-se uma ferramenta importante quando combinada com outras técnicas de medição de equilíbrio, como dispositivos volumétricos, também caracterizando os adsorventes em relação à sua heterogeneidade energética. Os microcalorímetros do tipo Tian-Calvet são aparelhos de alta sensibilidade adequados para o estudo das interações adsorvente/adsorvato quando o conectamos a sistemas volumétricos sensíveis (DA SILVA *et al.*, 2012).

A energia de adsorção é a soma das energias de interações fluido-fluido e fluido-sólido, e outros tipos específicos. Além disso, a energia de adsorção quando a cobertura da superfície é zero é determinada pela entalpia diferencial de adsorção. Assim, a energia diferencial de adsorção pode ser determinada pelo calor liberado durante a adsorção, considerando-se o experimento sob condições bem controladas (MAIA, 2014; SANCHÉZ-ZAMBRANO *et al.*, 2018).

Pela equação de Gibbs (Equação 1), a adsorção é sempre exotérmica, entalpia negativa, e ocorre espontaneamente, energia de Gibbs negativa. À medida que ocorre a adsorção, as moléculas de adsorvato vão ficando mais ordenadas, devido a interações nos microporos, logo, a entropia também é negativa (SOLINAS; FERINO, 1998).

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad (\text{Equação 1})$$

em que  $\Delta G_{ads}$  é a energia de Gibbs,  $\Delta H_{ads}$  é a entalpia de adsorção,  $T$  é a temperatura e  $\Delta S_{ads}$  a entropia de adsorção.

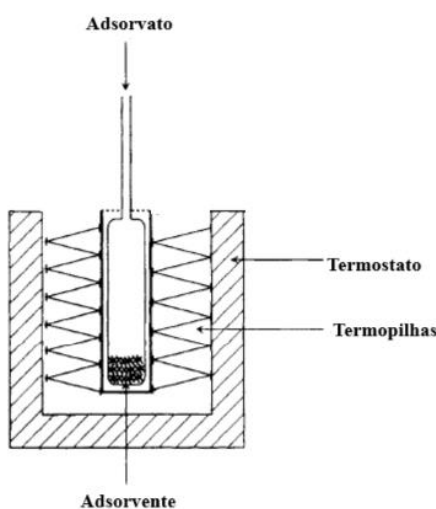
A microcalorimetria tem passado por um momento de crescimento e desenvolvimento. Muitos trabalhos mostram a técnica como sendo altamente sensível e realmente confiável para obtenção de dados para a caracterização de zeólitas. Soares *et al.* (2014) aborda o uso da microcalorimetria para avaliar a adsorção de  $\text{CO}_2$  em zeólitas sem aglutinantes, mostrando como resultados que a técnica conseguiu caracterizar como diferentes cátions de compensação influenciam a capacidade de adsorção das amostras estudadas. Llewellyn e Maurin (2005) e Hu *et al.* (2024) abordam o uso da microcalorimetria como uma técnica experimental eficaz para examinar o estado da superfície dos adsorventes e acompanhar os mecanismos de adsorção, como mudanças de fase e transições, além das interações adsorvente/adsorvato.

Lalik *et al.* (2006) investiga a adsorção de água e etanol em zeólitas 3A e 5A utilizando microcalorimetria, buscando identificar as diferenças no desempenho desses materiais como potenciais adsorventes no processo de secagem do etanol. Koxarov *et al.* (2024), apresenta a investigação da adsorção de amônia na zeólita M-34 e como ela varia dependendo da quantidade de cátions de sódio e cálcio na composição da zeólita. A microcalorimetria também é cotada para investigar a heterogeneidade dos sítios de adsorção em zeólitas, como retrata o trabalho de Bulánek *et al.* (2011).

### 2.3.1. Cálculo da entalpia de adsorção

Existem dois métodos diretos que calculam a entalpia de adsorção: O descontínuo e o contínuo. O processo descontínuo é o método mais comumente utilizado para calcular a entalpia de adsorção, determinando isotermas de adsorção em experimentos manométricos (ROUQUEROL *et al.*, 2014). O processo consiste na injeção de gás ao sistema em passos sucessivos (ponto a ponto). A Figura 8 mostra o aparato, de forma simplificada, para realização do experimento. Na obtenção do calor de adsorção, cada injeção do gás gera um efeito térmico que gera um pico na curva de calor versus tempo, que fazendo a integral, obtemos os valores de entalpia de adsorção.

Figura 8 - Esquema simplificado de um microcalorímetro de adsorção.



Fonte: Adaptado de Rouquerol, 2014.

Considerando-se o sistema aberto, as quantidades de gás introduzidas sendo reversíveis e pequenas o suficiente para cada aumento de pressão, para calcular a entalpia diferencial de adsorção, obtemos a seguinte equação:

$$dU = dQ_{rev} + dW_{rev} + u_T^g dn \quad (\text{Equação 2})$$

em que  $dQ_{rev}$  é o calor trocado reversivelmente com os arredores a temperatura  $T$ ,  $dW_{rev}$  é o trabalho reversível realizado pelo gás contra a pressão externa,  $u_T^g$  é a energia interna molar do adsorvato a temperatura  $T$  e  $dn$  é a quantidade de gás injetada a cada ponto.

Para calcular o trabalho reversível,  $dW_{rev}$ , considera-se o sistema dividido em duas partes,  $V_A$ , volume externo a célula calorimétrica, e  $V_C$ , volume da célula. Assumindo também uma compressão reversível de um gás ideal pela redução do volume  $V_A$ , o trabalho será calculado por:

$$dW_{rev}(A + C) = RT dn^\sigma + (V_A + V_C) dp \quad (\text{Equação 3})$$

em que  $dn^\sigma$  é a quantidade adsorvida durante a compressão.

Para a célula calorimétrica, o trabalho é dado por:

$$dW_{rev}(C) = RT dn^\sigma + V_C dp \quad (\text{Equação 4})$$

Combinando as equações obtemos:

$$\left( \frac{dQ_{rev}}{dn^\sigma} \right)_{T,A} + V_C \left( \frac{dp}{dn^\sigma} \right)_{T,A} \left[ \left( \frac{dU^\sigma}{dn^\sigma} \right)_{T,A} - u^g - RT \right] = \Delta H_{adsT,n} \quad (\text{Equação 5})$$

Assim, finalmente chegando à expressão que irá determinar a entalpia diferencial de adsorção, onde  $dQ_{rev}$  é o calor medido pelo equipamento,  $dn^\sigma$  é a quantidade adsorvida com o aumento da pressão  $dp$  e  $V_C$  é o volume morto da célula (ROUQUEROL, et al., 2014).

No procedimento contínuo, o adsorvato é adicionado ao sistema a uma velocidade definida, de forma que o sistema adsorvato-adsorvente seja considerado em constante equilíbrio (MAIA, 2014). Esse estado é definido como “quase equilíbrio”, e nele a quantidade adsorvida nos cálculos pode ser trocada pela taxa do fluxo de adsorção,  $f$ , e o calorímetro irá medir fluxo de calor,  $\phi$ . A taxa de adsorção pode ser calculada por:

$$f^\sigma = \frac{dn^\sigma}{dt} = f - \frac{1}{R} \left( \frac{V_e}{T_e} - \frac{V_C}{T_C} \right) \frac{dp}{dt} \quad (\text{Equação 6})$$

em que  $V_e$  e  $T_e$  são parâmetros do dispositivo manométrico externo.

O fluxo de calor é dado por:

$$\phi = \frac{dQ_{rev}}{dt} = \frac{dQ_{rev}}{dn^\sigma} \cdot \frac{dn^\sigma}{dt} = f^\sigma \cdot \left( \frac{dQ_{rev}}{dn^\sigma} \right)_{T,A} \quad (\text{Equação 7})$$

Assim, obtém-se:

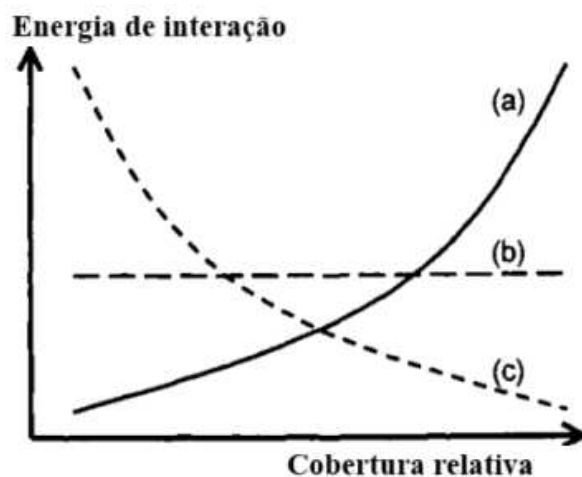
$$\Delta H_{ads} = \left( \frac{dQ_{rev}}{dn^\sigma} \right)_{T,A} + V_C \left( \frac{dp}{dn^\sigma} \right)_{T,A} = \frac{\phi}{f^\sigma} + V_C \frac{dp}{dt} \frac{dt}{dn^\sigma} \quad (\text{Equação 8})$$

$$\Delta H_{ads} = \frac{1}{f^\sigma} \left( \phi + V_C \frac{dp}{dt} \right) \quad (\text{Equação 9})$$

### 2.3.2. Classificação das curvas de entalpia

No geral, existem três tipos de curvas de entalpia diferencial, que apresentam o comportamento da interação adsorvato/adsorvato e/ou adsorvente/adsorvato, com o aumento da cobertura da superfície. A Figura 9 mostra os três tipos de comportamentos das curvas. A curva (a) representa a interação adsorvato/adsorvato, que aumenta com o aumento da quantidade adsorvida de gás; a curva (b) representa uma interação adsorvente/adsorvato quando uma superfície é energeticamente homogênea, mostrando um sinal constante; finalmente, para a maioria dos casos, existe a curva (c), que apresenta uma diminuição gradual do sinal calorimétrico, representando adsorventes com superfície energeticamente heterogênea, devido a uma distribuição de tamanho de poros ou uma superfície variável, com a presença de cátions, defeitos, entre outros (MAIA, 2014; LLEWELLYN; MAURIN, 2005).

Figura 9 - Diagrama hipotético das curvas de entalpia.

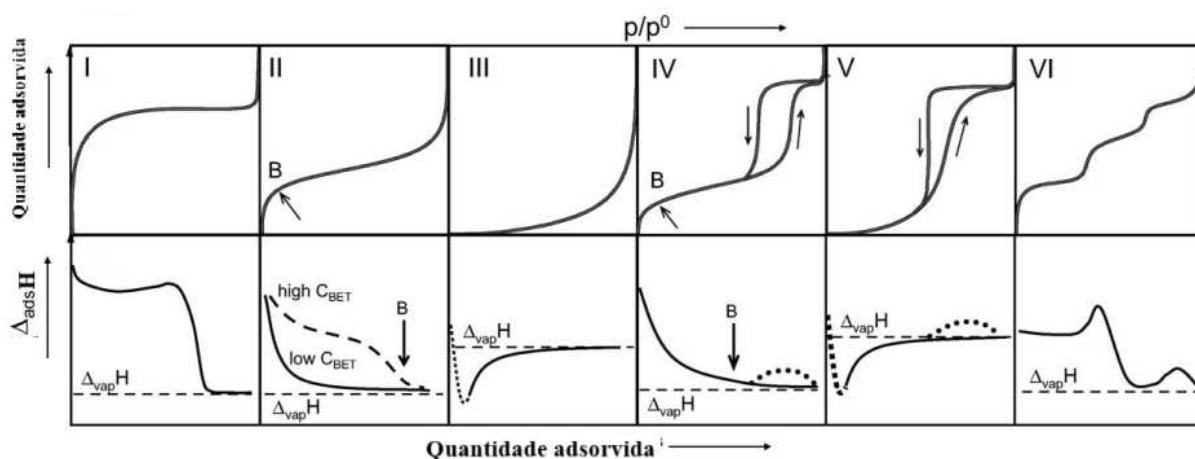


Fonte: Adaptado de Llewellyn e Maurin, 2005.

A Figura 10 mostra as curvas de entalpia diferencial que correspondem aos tipos de isotermas existentes, classificadas de acordo com a IUPAC (LLEWELLYN; MAURIN, 2005; THOMMES *et al.*, 2015).



Figura 10 - Isotermas de adsorção classificadas pela IUPAC e suas respectivas curvas de entalpia diferencial.



Fonte: Adaptado de Llewellyn e Maurin, 2005.

Isotermas do Tipo I, que ocorrem em sólidos microporosos como as zeólitas, apresenta, na curva de entalpia diferencial, um aumento abrupto na quantidade de gás adsorvida em uma baixa pressão. Nesse caso, as curvas geralmente são elevadas, sendo ideais para o estudo microcalorimétrico, pois permite um melhor estudo do preenchimento de poros. Em isotermas do Tipo II, que ocorrem em materiais não porosos e macroporosos, a curva de entalpia de adsorção é decrescente, onde a entalpia diferencial diminui rapidamente para a entalpia de vaporização ( $\Delta_{vap}H$ ) do gás. Essa diminuição em direção à entalpia de vaporização também ocorre em isotermas do Tipo IV. Ao fim da curva, há um leve aumento do sinal microcalorimétrico, durante a etapa de condensação capilar, o que pode indicar uma distribuição muito estreita do tamanho de poros. Nas isotermas III e IV, que mostram haver uma interação adsorvente/adsorvato muito baixa, a entalpia diferencial no início é muito inferior a entalpia de vaporização do gás e sobe gradativamente, o que pode indicar que a entropia que comanda o processo de adsorção. Por fim, na isoterma do tipo VI, que ocorre em sólidos muito homogêneos como o grafite, cada degrau corresponde a um preenchimento de uma camada preenchida diferente e a curva de entalpia inicial, na monocamada, é praticamente constante, que quando finaliza o preenchimento da camada inicial, surge um pico que corresponde a uma nova camada de adsorvato (LLEWELLYN; MAURIN, 2005)

### 2.3.3. O microcalorímetro

Um calorímetro é um instrumento que mede o calor transferido durante processos de adsorção, reações químicas e mudanças de estado físico. Ele é composto por uma célula ou

recipiente calorimétrico, que tem contato direto com a amostra, e os arredores ou isolamento, que mantém a temperatura definida e controlada (MAIA, 2014).

Existem os calorímetros do tipo adiabático e diatérmico. O primeiro trabalha de modo adiabático, ou seja, um sistema fechado que não troca calor entre a célula e o termostato. Existem dois tipos principais: ativos e passivos. Os calorímetros adiabáticos ativos são os verdadeiros sistemas adiabáticos e esses diminuem a troca de calor controlando o termostato para manter a mesma temperatura da amostra, sendo especialmente úteis para estudar adsorção em sistemas fechados a baixas temperaturas. Por outro lado, os calorímetros adiabáticos passivos possuem um bom isolamento, que minimiza a troca de calor entre a amostra e o termostato, mas seu isolamento não é perfeito como o anterior e isso os torna inadequados para estudos térmicos prolongados e com aplicações mais limitadas. O diatérmico é um sistema aberto que trabalha de forma que toda a energia é trocada com o termostato. Existem dois tipos principais: passivo e ativo. Os diatérmicos passivos, favorecem a condução térmica e são bastante sensíveis, ideais para estudo de adsorção ou imersão; enquanto que os diatérmicos ativos utilizam uma compensação de energia "in-situ" para imitar uma boa condução térmica (MAIA, 2014; LLEWELLYN, 2000).

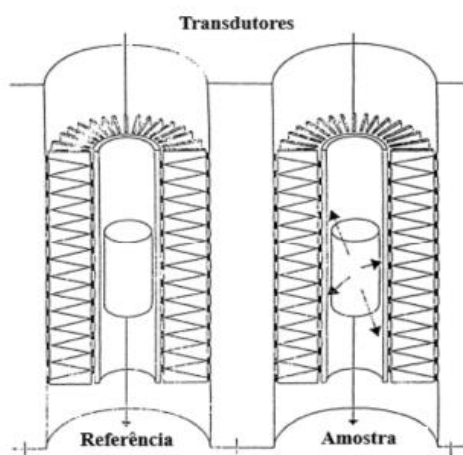
Com o passar dos anos, vários calorímetros foram desenvolvidos, e com as novas tecnologias, foi criado o microcalorímetro, que consegue medir pequenas quantidades de energia, sendo altamente sensível e estável para aplicações em estudos de adsorção.

#### 2.3.3.1. *Microcalorímetro Tian-Calvet*

O microcalorímetro Tian Calvet, é um equipamento do tipo diatérmico (aberto) passivo, de alta sensibilidade e estabilidade, utilizado para medir calores de adsorção e reações em superfícies sólidas. Ele foi desenvolvido por Tian e Calvet na França no século XX. Devido à alta sensibilidade e estabilidade, ele apresenta diversas aplicações (ROUQUEROL *et al.*, 2014).

Esse equipamento é composto por duas células (Figura 11), uma para a amostra e outra de referência, mantida a temperatura constante do termostato, envolvidas por uma série de sensores (termopilhas) que detectam o fluxo de calor gerado, mantendo a temperatura constante. Tais células são produzidas a partir de materiais que permitem a distribuição do sinal de calor da amostra analisada (MAIA, 2014).

Figura 11 - Distribuição das termopilhas nas células microcalorimétricas.



Fonte: Adaptado de Maia, 2014.

A diferença de temperatura entre as células e o ambiente externo gera uma força eletromotriz, que é registrada. O sinal é obtido como tensão ou diferença de potencial elétrico ao longo do tempo, gerando picos, com área proporcional ao calor consumido ou gerado na célula. Então, o microcalorímetro pode ser aplicado tanto em processos exotérmicos, como em endotérmicos (MAIA, 2014).

Transdutores e um sistema manométrico de alto vácuo são conectados ao microcalorímetro para auxiliar na obtenção de dados de fluxo de calor. A calibração é realizada a partir da medição dos calores de adsorção para processos conhecidos, geralmente utilizando um circuito de corrente constante, com dados capturados e analisados em um computador. Essa calibração é fundamental para avaliar a qualidade do equipamento, pois fornece informações como a linha base (quando a curva atinge o equilíbrio), a constante de calibração, a sensibilidade do equipamento e constante de tempo (SANCHÉZ-ZAMBRANO *et al.*, 2018; MAIA, 2014).

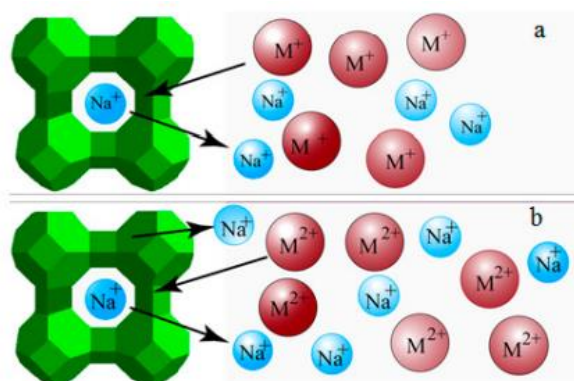
## 2.4. Troca iônica

O processo de troca iônica é reversível no qual acontece uma troca de íons entre um sólido e uma solução líquida, mas sem alterar significativamente a estrutura do sólido, que apresenta uma estrutura aberta, que carrega íons e permite que a troca aconteça (KUMAR; JAIN, 2013). Esse processo é inerente à zeólitas de modo geral, além de ser usado para modificar indiretamente as propriedades do material para fins de otimização da aplicação em adsorção de gases (purificação e secagem) ou catálise (WALTON *et al.*, 2006; TOWNSEND; COKER, 2001).

Na estrutura da zeólita, que apresenta uma ótima afinidade com cátions metálicos, está tipicamente presente os cátions de sódio, cálcio e potássio, que são os íons trocáveis da estrutura (KUMAR; JAIN, 2013; JIMENÉZ-CASTAÑEDA; MEDINA, 2017). A zeólita apresenta em sua estrutura uma densidade de cargas negativas devido a presença do alumínio. Dessa forma, a quantidade de alumínio presente na estrutura influencia na capacidade de troca iônica: quanto menor a razão Si/Al, significa uma maior quantidade de alumínio, assim há uma maior densidade de cargas negativas, necessitando de mais cátions, que podem ser adicionados durante uma troca iônica, a fim de se manter a neutralidade da estrutura (MELO; RIELLA, 2010; BRAGA; MORGON, 2007). A Figura 12 mostra como ocorre a troca iônica. Seguindo a lei da conservação de cargas, cátions monovalentes são trocados com um cátion de sódio; para cátions bivalentes são trocados com dois cátions de sódio (GAO *et al.*, 2018).

Figura 12 - Modelos de troca iônica da zeólita tipo NaA.

(a) Cátion monovalente e (b) Cátion divalente.



Fonte: Adaptado de Gao *et al.*, 2014.

Os cátions podem ser facilmente trocados, obtendo-se adsorventes com propriedades específicas, geralmente por meio de imersão em solução de sais do cátion desejado, com o processo sendo facilitado aumentando-se a temperatura e fazendo agitação do meio (BRAGA; MORGON, 2007). O trabalho de Zhang *et al.* (2008) investiga a influência da troca iônica na adsorção de CO<sub>2</sub> utilizando zeólitas de Chabazita modificadas com cátions alcalinos e alcalinos-terrosos por meio deste processo de imersão da zeólita em soluções de sais de cátion. Moura *et al.* (2016), apresentou o estudo da zeólita 13X sem ligantes, trocada com cátions, realizado também por meio de imersão. Como resultado, ambos os trabalhos mostram que, a depender do cátion, o processo de troca iônica altera significativamente a adsorção de CO<sub>2</sub>, sendo essencial para otimizar a seletividade e eficiência do material (ZHANG *et al.*, 2008; MOURA *et al.*, 2016).

A troca iônica é utilizada em diversas aplicações como remoção de metais pesados de águas e efluentes industriais, processos de purificação e de secagem, entre outros. Esse processo pode alterar propriedades das zeólitas como acidez, estabilidade térmica e tamanho efetivo da porosidade (RODRIGUÉZ-ISNAGA *et al.*, 2022). Essas propriedades podem ser avaliadas por meio de diversas técnicas, dentre elas, a microcalorimetria. Nos trabalhos de Aurox *et al.* (1997) e Moradi *et al.* (2018), a microcalorimetria mostra-se bastante eficaz para a avaliação de como a troca iônica afeta as propriedades ácido-base das zeólitas, influenciando sua performance em diferentes aplicações. Em estudos como o de Soares *et al.* (2014) a microcalorimetria foi utilizada para avaliar as propriedades adsorptivas das amostras de zeólitas modificadas por troca iônica, através de calores diferenciais de adsorção de CO<sub>2</sub>, mostrando-se uma técnica bastante sensível para mostrar essas mudanças.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Materiais

##### 3.1.1. Estudo do processo de desativação

Na avaliação do processo de desativação, foram utilizados as amostras de zeólitas comerciais em pellet LTA (Sigma Aldrich, Brasil) e CHA obtidas de fonte natural em seus estados puros, e envelhecidas utilizando o método de envelhecimento acelerado estudado por Santiago *et al.* (2018), onde a amostra passa por ciclos simultâneos de aquecimento e resfriamento na presença de umidade, assim podendo causar uma desativação, ou seja, uma degradação lenta e irreversível a estrutura da zeólita, reduzindo sua capacidade de adsorção. A Tabela 2 mostra a identificação das amostras.

Tabela 2 – Identificação das amostras para o estudo do processo de desativação

Amostras	Descrição
LTA	Lynde Type A
LTAD	Lynde Type A desativada
CHA	Chabazita
CHAD	Chabazita desativada

Fonte: elaborada pela autora.

##### 3.1.2. Estudo do processo de troca iônica

Na avaliação do processo de troca iônica, foram utilizadas as amostras de zeólitas naturais do tipo Chabazita, com razão Si/Al = 3 e Clinoptilolita (Rota Mining Corporation, Turquia). Como solução de troca iônica utilizou-se uma solução de KCl concentração de 1mol/L.

##### 3.1.3. Gases

Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>), Gás Nitrogênio (N<sub>2</sub>), Hélio (He) e Metano (CH<sub>4</sub>), além de vapor de água (H<sub>2</sub>O), foram utilizados nos experimentos. N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> foram utilizados no processo de desativação das zeólitas. N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> também foram utilizados para obtenção da isotermas de caracterização textural e isotermas de equilíbrio de adsorção/dessorção. He foi utilizado como gás inerte para calibração volumétrica na obtenção de isotermas. Todos os gases foram fornecidos pela empresa White Martins Praxair Inc. e a pureza é apresentada na Tabela 3. O vapor de água foi obtido pelo sistema, que foi alimentado com água deionizada usado para obtenção de isotermas de água a 298K.

Tabela 3 – Propriedade dos gases utilizados.

Gases	Pureza (%)
Dióxido de carbono	99,80
Nitrogênio	99,99
Metano	99,99
Hélio	99,99
Vapor de água	100,00

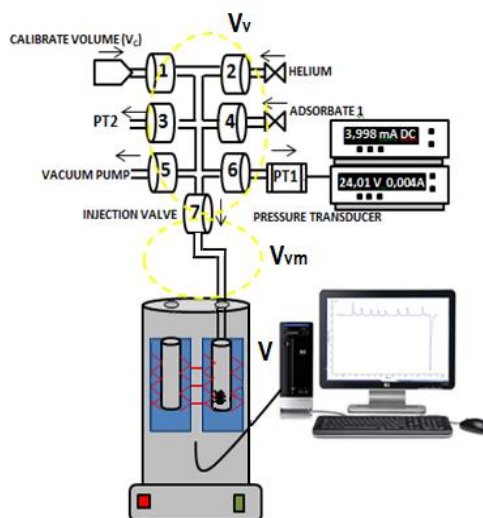
Fonte: Elaborada pela autora.

### 3.2. Métodos

#### 3.2.1. Microcalorimetria de adsorção - Isotermas de adsorção de $CO_2$ e curvas de entalpia de $CO_2$

Ao início do experimento as amostras passaram por uma regeneração no equipamento de microcalorimetria, onde foi aplicado o vácuo a uma temperatura de  $300^\circ C$  por 8h para remoção de impurezas e outros gases presentes na amostra. O equipamento consiste em um microcalorímetro acoplado a um sistema manométrico e um computador para obtenção de dados, como mostrado na Figura 13.

Figura 13 – Sistema para microcalorimetria de adsorção.



Fonte: Adaptado de Sánchez-Zambrano *et al.*, 2019.

As amostras foram caracterizadas utilizando um microcalorímetro Tian-Calvet (Setaram C80, França), um sistema aberto de alta sensibilidade. O equipamento consiste em uma matriz de termopares (9 anéis de 19 termopares cada, 19 internos e 19 externos) envolvendo completamente duas células cilíndricas, uma sendo de referência e a outra para a

amostra (ROUQUEROL *et al.*, 2014). Essas células estão dentro de um termostato de alta inércia térmica, permitindo que a temperatura se mantenha estável.

O conjunto manométrico é composto por sete válvulas de controle, dois transdutores de pressão, além de uma bomba de vácuo de alto desempenho (Pfeiffer Vacuum, EUA), utilizada para aplicar vácuo ao sistema durante os experimentos.

Esse sistema, em conjunto fornece uma medição simultânea de calor liberado e de concentração que foi adsorvida, fornecendo dados para obtenção da isoterma de adsorção, fazendo uso do conceito de balanço de massa sobre medições PVT, utilizando Equações de Estado para calcular o quanto de gás foi adsorvido.

Antes da regeneração é realizado a calibração do sistema manométrico com um volume de dosagem calibrado previamente com gás hélio. Nesse procedimento, a válvula de dosagem é aberta, mas sem abrir a válvula de injeção, ajustando com a abertura da válvula de purga até que o sistema manométrico esteja calibrado. O volume de dosagem deve ser calibrado por expansão de gás e é calculado pela Equação 10. O volume morto, representado por  $V_m$ , é o volume que inclui o volume abaixo da válvula de injeção, exceto o volume ocupado pela amostra, conforme mostrado na Figura 13.

$$V_{DOS} = \frac{(P_{inicial} - P_{final})V_{cal}}{P_{final}} \quad (\text{Equação 10})$$

em que  $P_{inicial}$  é a pressão antes da expansão do gás,  $P_{final}$  é a pressão depois da expansão do gás e  $V_{cal}$  é o volume calibrado.

Após essa calibração do sistema manométrico, as isotermas podem começar a ser medidas. Para as isotermas de  $CO_2$ , o experimento foi mantido a 298 K. Logo após a regeneração da amostra, no momento que a estabilidade da linha base microcalorimétrica é atingida, faz-se a dosificação do  $CO_2$ , e injeta-se o gás na célula com a amostra, abrindo a válvula de injeção. O adsorvato é dosado de forma gradual, aumentando a pressão a cada injeção de gás. A pressão e a temperatura são medidas a cada dosagem. Isso é realizado até o atingimento do equilíbrio, então a quantidade de adsorvato que foi adsorvida pode ser medida.

O número de mols adsorvido pode ser calculado, segundo Maia (2014), a partir da Equação dos Gases Ideais, já que as pressões são relativamente baixas. Primeiramente, é calculado a quantidade de mols inicial e a quantidade de mols no equilíbrio pelas Equações 11 e 12, respectivamente.



$$n_{inicial} = \frac{P_{injeção} \cdot V_{dos}}{R \cdot T_{dos}} \quad (\text{Equação 11})$$

$$n_{eq} = \frac{P_{eq} \cdot V_{total}}{R \cdot T_{eq}} \quad (\text{Equação 12})$$

onde,  $P_{injeção}$  é a pressão de injeção,  $V_{dos}$  é o volume de dosagem de gás,  $R$  a constante ideal dos gases,  $T_{dos}$  a temperatura antes da injeção,  $P_{eq}$  é a pressão no equilíbrio,  $V_{total}$  é a soma do volume de dosagem e do volume morto e  $T_{eq}$  é a temperatura no equilíbrio. Assim, calcula-se a quantidade de mols adsorvido pela Equação 13.

$$n_{ads} = n_{inicial} - n_{eq} \quad (\text{Equação 13})$$

Assim, a isoterma  $n_{ads}/m$  versus  $p/p_0$  pode ser obtida, em que  $m$  é a massa do adsorvente,  $p_0$  é a pressão de saturação do gás e  $p$  é a pressão de equilíbrio.

No momento que o gás entra em contato com a amostra é gerado um efeito térmico, o que nos fornece um pico na curva de calor, e cada pico representa um ponto na isoterma de adsorção. A entalpia de adsorção é calculada utilizando o procedimento descontínuo, como explicado por Rouquerol *et al.* (2014), através picos gerados durante o experimento, pela Equação 14:

$$\frac{dQ_{rev}}{dn^\sigma} + V_c \left( \frac{dp}{dn^\sigma} \right)_{T,A} = \Delta H_{ads} \quad (\text{Equação 14})$$

em que  $dQ_{rev}$  é o calor medido pelo calorímetro,  $dn^\sigma$  é a quantidade adsorvida,  $d_p$  é a pressão e  $V_c$  é o volume morto da célula.

O software utilizado para as medições e obtenção das isotermas foi o Calisto® (v1.043 AKTS-SETARAM).

### 3.2.2. Desativação das zeólitas

De forma simplificada, o processo de envelhecimento das amostras começa com 25g de LTA e CHA adicionados a um reator de aço inoxidável de 500ml (Parr Instrument Company, EUA). O reator foi mantido a 30°C, submetendo a amostra a etapa de umidificação, no qual ela foi exposta uma corrente de gás nitrogênio borbulhada em água mantida a 35°C em uma caldeira acoplada ao reator por 24 horas, com a finalidade de saturar a amostra com vapor de água.

Na etapa seguinte, o reator foi aberto e adicionado 0,6ml de n-heptano por grama de amostra, representando a cadeia de hidrocarbonetos presentes no gás natural.

Em seguida o reator foi fechado e pressurizado até 30 bar com uma mistura de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> (1:4), simulando o gás natural, por cerca de uma hora para que ocorra a adsorção. Então, foi dado início aos ciclos de aquecimento/resfriamento, com aquecimento de 30°C a 250°C por 6 horas e o resfriamento de 250°C a 30°C também por 6 horas, de forma alternada, totalizando 12 horas. Após os ciclos, o procedimento é interrompido, o sistema é despressurizado a 120°C para remover resíduos de n-heptano que não foram adsorvidos, e as amostras são retiradas para análise (SANTIAGO *et al.*, 2018; NASCIMENTO *et al.*, 2021).

### 3.2.3. Processo de troca iônica

No experimento, as amostras de Chabazita e Clinoptilolita foram submetidas a uma troca iônica dos seus cátions mais representativos pelo cátion alcalino de potássio. No processo, foi preparado uma solução de KCl com concentração de 1mol/L. À 300 mL dessa solução, foi adicionado 10 gramas de amostra de zeólita e aquecida por 6 horas a 95°C. No passo seguinte, a amostra é resfriada em temperatura ambiente, de forma natural, filtrada, repetindo-se o processo por 6 vezes para ambas as amostras (ZHANG *et al.*, 2008; MOURA *et al.*, 2016).

Após esse processo, as amostras foram lavadas com água destilada por 40 minutos para retirar resquícios de solução do processo anterior, repetindo a lavagem por 10 vezes. Finalmente, as amostras foram levadas para secar por 24 horas para retirar umidade presente pós lavagem. Metade das amostras passou pelo processo de calcinação a 550°C por 4 horas para estudar a necessidade de calcinação após a troca iônica, para remoção de possíveis impurezas (MORADI *et al.*, 2018). A nomenclatura das amostras está sendo mostrada na Tabela 4.

Tabela 4 – Identificação das amostras para o estudo do processo de troca iônica.

Amostras	Descrição
CHA	Chabazita natural
K-CHA-C	Chabazita após troca iônica e calcinada
K-CHA-NC	Chabazita após troca iônica e não calcinada.
CLI	Clinoptilolita natural
K-CLI-C	Clinoptilolita após a troca e calcinada
K-CLI-NC	Clinoptilolita após troca e não calcinada

Fonte: Elaborada pela autora.

### 3.2.4. Técnicas de caracterização textural

#### 3.2.4.1. Difração de raio-X (DRX) e Fluorescência de raio-X (FRX)

A análise da estrutura e dos elementos presentes nas amostras foram feitas através dos métodos de difração de raio-X e fluorescência de raio-X. Para a DRX, as amostras foram analisadas utilizando um CubiX PRO (PANalytical, Reino Unido), equipado com um ânodo de Cu-K $\alpha$ , com comprimento de onda igual a 1.54056 Å e a faixa de 2 $\theta$  foi de 5 a 70 graus. Para a FRX, foi utilizado um ARL ADVAN'XP (Thermo, EUA). Ambas as técnicas foram conduzidas em uma atmosfera inerte de gás hélio.

#### 3.2.4.2. Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K

A caracterização textural das amostras foi obtida através de isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77K, realizadas no equipamento Autosorb iQ-3 (Quantachrome, EUA). A partir das isotermas obtidas, foi possível calcular a área superficial específica ( $\alpha_{\text{BET}}$ ), o volume de total de poros ( $V_p$ ) e o volume de microporos ( $V_{p(\text{mic})}$ ). Antes das análises, os porta amostras são calibrados previamente com gás hélio. A medição consiste em pesar uma pequena quantidade das amostras, adicioná-las ao porta-amostras e degaseificá-las a 573K por 10h, em ambiente a vácuo a 10<sup>-5</sup> mbar. Após isso, injetar uma quantidade de gás nitrogênio na célula com a finalidade de saturar a amostra. A quantidade de gás que foi adsorvido no equilíbrio é obtida pela diferença entre o que foi injetado e a quantidade que preenche o volume morto no sistema.

Para o cálculo da área superficial específica foi utilizado o método de Brunauer – Emmett – Teller (BET), um modelo simples, o mais utilizado para avaliar materiais porosos, obtido a partir da extensão do mecanismo de Langmuir, sendo aplicada para adsorção multicamada (ROUQUEROL *et al.*, 2014).

O volume de microporos foi obtido pela equação linear de Dubinin-Radushkevich (DR), baseada na teoria de preenchimento de poros de Dubinin, utilizando a teoria do potencial de Polanyi (DUBININ, 1967; ROUQUEROL *et al.*, 2014).

O volume total de poros foi calculado de acordo com a Equação 15, considerando que todos os poros foram preenchidos por adsorbato. A equação se baseia na quantidade de moles adsorvidos quando a pressão relativa é igual a 1.

$$V_p = n_{ads} \frac{MM}{\rho} \quad (\text{Equação 15})$$

em que  $V_P$  é o volume total de poros,  $MM$  é a massa molar do adsorbato (g/mol),  $\rho$  é a densidade do adsorbato (g/cm<sup>3</sup>) e  $n_{ads}$  número de mols adsorvido a uma pressão relativa igual a 1.

#### 3.2.4.3. *Isotermas de adsorção de CO<sub>2</sub> a 273 K*

Para a obtenção das isotermas de CO<sub>2</sub> a 273 K foi utilizado o instrumento Autosorb iQ-3 (Quantachrome, EUA). As amostras foram desgasificadas a 393 K por 10 horas em condição de vácuo a 10<sup>-5</sup> bar. Com os dados das isotermas obtidas, foi possível determinar o volume de microporos pelo método Dubinin-Radushkevich (DR), como complemento da caracterização das isotermas de N<sub>2</sub> a 77K. (SILVESTRE-ALBERO *et al.*, 2012).

#### 3.2.4.4. *Isotermas de vapor de água a 313 K*

Isotermas de adsorção de vapor de água foram obtidas em um instrumento gravimétrico, o Analisador Gravimétrico Inteligente, modelo IGA-002 (Hiden Isochema Ltda., Reino Unido), como mostrado na Figura 14. Esse instrumento apresenta uma microbalança de suspensão magnética, que opera a baixas pressões, com estabilidade de  $\pm 1$   $\mu$ g e resolução de pesagem de 0,2  $\mu$ g. A pressão e a temperatura são controladas. A adsorção de água é um processo exotérmico, ou seja, a temperatura da superfície aumenta devido a liberação de calor durante o processo de adsorção. (NG; MINTOVA, 2008).

O software do sistema IGA (Hiden Isochema Ltda., Reino Unido) acompanha a curva de adsorção em tempo real e estima a tendência dos valores de massa. A célula é mantida em banho-maria para garantir que a operação se mantenha isotérmica. A temperatura é acompanhada por um termopar presente no equipamento, a 5 mm da amostra (NASCIMENTO *et al.*, 2021).

Figura 14 – Diagrama esquematizado do IGA-002.



Fonte: Adaptado de Wang, 2020.

Para o experimento, 50 mg das amostras foram colocadas na célula de medição. Antes de iniciar a medição, a amostra foi desgasificada a 573 K por 10h, sob condição de vácuo. Após isso, as amostras são resfriadas até a temperatura do experimento, 313 K, e é injetado o vapor de água, gerado a partir de água deionizada, até atingir a pressão de saturação da água.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Avaliação da desativação de zeólitas

#### 4.1.1. Caracterização textural - Isotermas de adsorção/dessorção de $N_2$ a 77 K

A Tabela 5 mostra a caracterização textural (área BET, volume de microporos e volume total de poros) das amostras, obtida a partir das isotermas de adsorção de  $N_2$ . Os dados indicam uma leve redução nas propriedades texturais das amostras puras em comparação com as desativadas, indicando que houve um bloqueio parcial de poros devido à degradação dos ligantes ou alguma outra alteração da estrutura cristalina das zeólitas, ainda havendo a possibilidade da formação de coque devido aos ciclos de aquecimento/resfriamento do processo de desativação.

Tabela 5 – Caracterização textural das amostras.

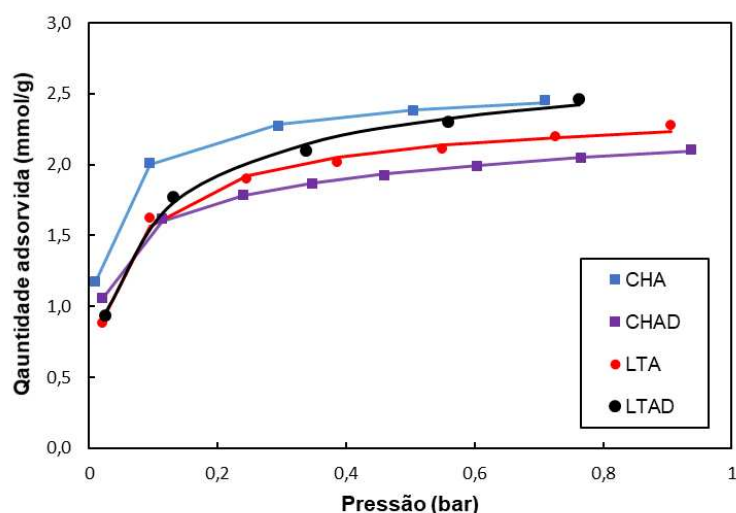
Amostras	$\alpha_{BET}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$V_{poros}$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	$V_{p(mic)}$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )
LTA	398	0.28	0.160
LTAD	300	0.23	0.100
CHA	39	0.10	0.010
CHAD	25	0.09	0.006

Fonte: elaborada pela autora.

#### 4.1.2. Microcalorimetria de adsorção - Isotermas de adsorção e curvas de entalpia de $CO_2$ a 298 K

A Figura 15 mostra isotermas de adsorção de  $CO_2$ , fazendo um comparativo entre as amostras LTA, LTAD, CHA e CHAD. É possível observar que a amostra virgem de Chabazita (CHA) apresenta uma maior adsorção que a amostra que passou pela desativação (CHAD), mostrando que houve uma redução da capacidade de adsorção. É perceptível que na LTA também houve uma redução, entretanto foi menos afetada pelo processo de desativação nas mesmas condições.

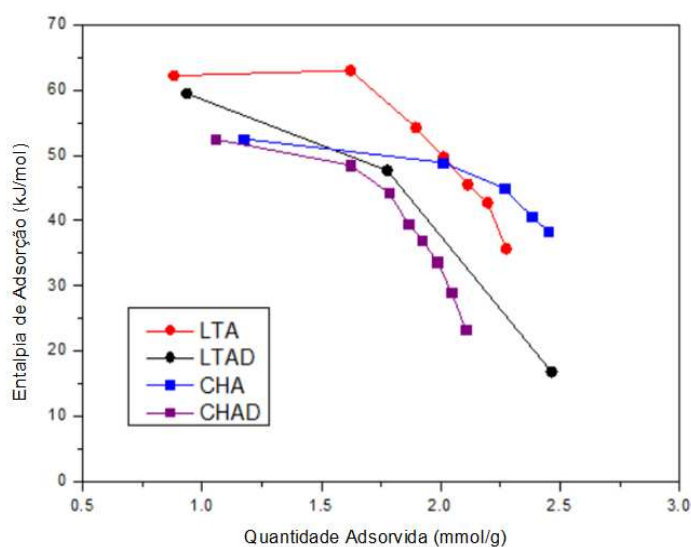
Figura 15 – Isotermas de adsorção de CO<sub>2</sub> a 298 K obtidas simultaneamente no sistema microcalorimétrico.



Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 16 mostra a entalpia de adsorção CO<sub>2</sub> a 298 K das amostras estudadas. As curvas mostram que com o aumento da adsorção há uma diminuição da entalpia, que representa a heterogeneidade da superfície das amostras (ROUQUEROL *et al.*, 2014). Comparando-se as curvas das amostras puras com as que passaram por desativação, é possível perceber que as desativadas apresentam uma queda mais abrupta, indicando que houve uma mudança nas características texturais das amostras desativadas, ou seja, há a possibilidade de que alguns dos sítios ativos de adsorção foram destruídos durante o processo de desativação.

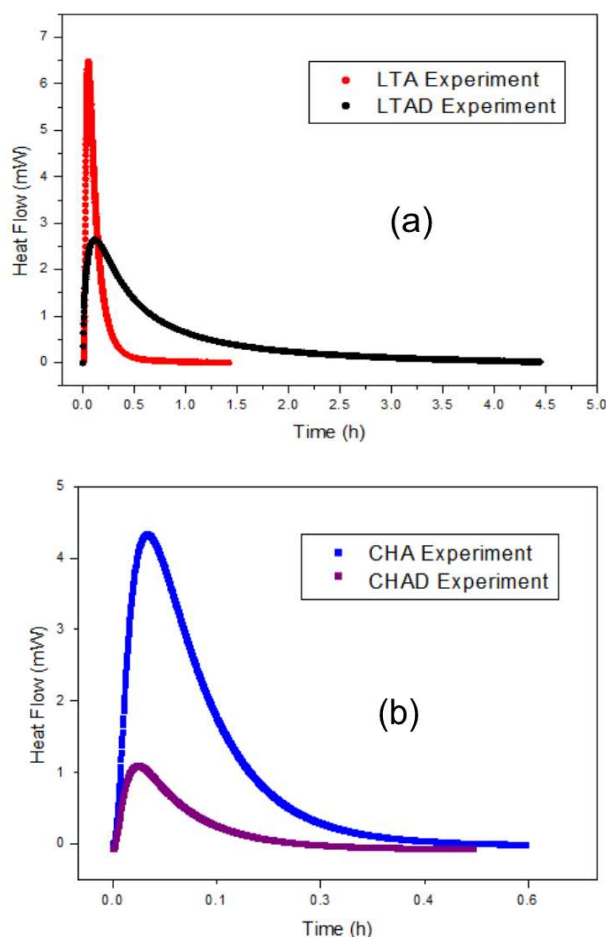
Figura 16 – Curvas de entalpia diferencial de adsorção de CO<sub>2</sub> a 298 K.



Fonte: Elaborada pela autora.

Após os experimentos, foi realizada uma análise comparativa dos picos calorimétricos obtidos pela microcalorimetria de adsorção. É possível observar que além de afetar a capacidade de adsorção nas isotermas de equilíbrio, a cinética de adsorção de  $\text{CO}_2$  também foi afetada. A Figura 17 mostra picos microcalorimétricos diferentes obtidos comparando-se as amostras puras com as amostras desativadas, para a mesma quantidade gás que foi injetado no sistema durante o experimento. Para a CHA e CHAD, os picos apresentados na Figura 17(b), não é mostrado uma diferença cinética significativa, entretanto, para uma mesma quantidade injetada de gás, a CHAD mostra uma interação adsorvente/adsorvato menor em comparação com a CHA. Para as outras amostras (Figura 17(a)), LTA e LTAD, o pico da LTAD demora muito mais tempo para retornar à linha base, demonstrando uma cinética mais lenta. Embora os valores de entalpia sejam bem semelhantes, com quantidade adsorvidas bem próximas, a cinética mostra-se bem diferente, comparando a LTA pura e a LTAD.

Figura 17 – Comparativo entre picos microcalorimétricos para (a) zeólita A virgem (LTA) e desativada (LTAD); (b) a Chabazita virgem (CHA) e desativada (CHAD).



Fonte: Elaborada pela autora.

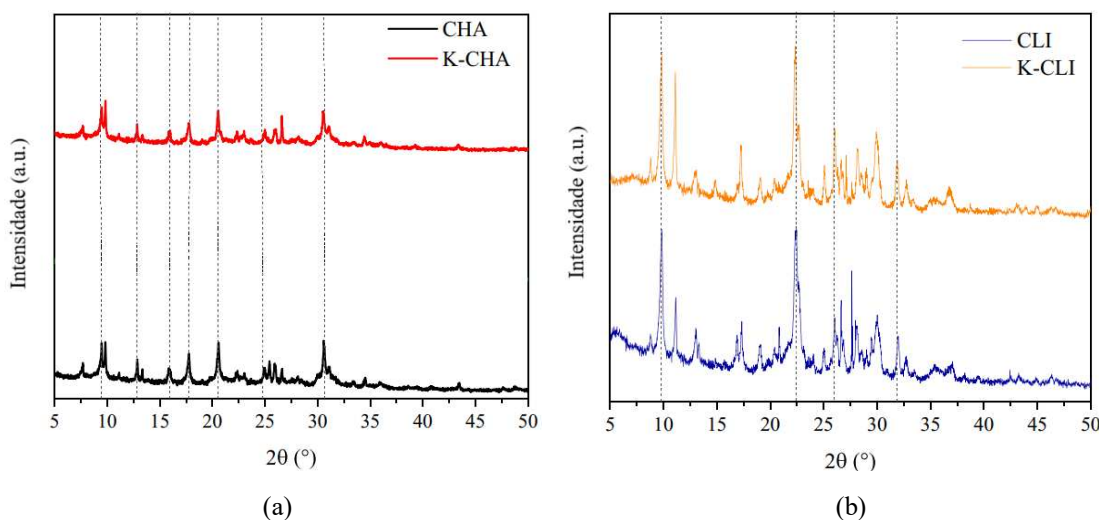


## 4.2. Avaliação de zeólitas após processo de troca iônica

### 4.2.1. Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 18 apresenta o resultado obtido da DRX realizada nas amostras estudadas. É mostrado os picos característicos de cada amostra, que representam sua estrutura. Fazendo uma comparação das amostras virgens com as amostras trocadas ionicamente, é possível notar que são picos semelhantes, o que nos diz que não houve uma alteração na estrutura da amostra após a troca iônica, logo, conclui-se que apenas cátions livres presentes foram movidos, sem afetar a estrutura da zeólita.

Figura 18 – (a) Padrões de difração das amostras de Chabazita; (b) Padrões de difração das amostras de Clinoptilolita.



Fonte: Adaptado de Maia *et al.*, 2024

### 4.2.2. Fluorescência de Raios-X (FRX)

Os dados de FRX das amostras analisadas são apresentados na Tabela 6. É apresentada uma análise de óxidos que nos fornece informações da composição (em massa) da zeólita e se há contaminantes. A amostra CHA apresentou em maior quantidade o cátion sódio e a amostra CLI apresentou o cálcio como principal cátion. Outros óxidos presentes nas amostras são tidos como contaminantes. A razão molar Si/Al das amostras originais, CHA e CLI, são, respectivamente, 2,84 e 5,70, tendo uma pequena variação, mas não significativa, nas amostras K-CHA e K-CLI, sendo 2,85 e 5,85, respectivamente. Essa razão Si/Al da CLI ser maior pode ser explicada pela possível presença de sílica na como aglutinante e/ou pela menor quantidade de alumínio na estrutura cristalina da zeólita, comparando-se com a CHA.

Em ambas as amostras originais, pode ocorrer grande densidade de cargas negativas presentes. Essa densidade é maior na amostra CHA, devido a razão  $\text{Si/Al} \cong 3$  da amostra, pois quanto menor essa razão, maior a quantidade de alumínio presente na estrutura, resultando em uma maior densidade de cargas negativas presentes, o que facilita o processo de troca iônica (BRAGA; MORGON, 2007), além de que ela torna-se mais propensa a atrair moléculas polares.

Após a troca iônica, é observado que as amostras trocadas apresentam uma maior porcentagem de peso do óxido de potássio, mostrando que o processo foi efetivo.

Tabela 6 – Análise de FRX das amostras [% de peso]

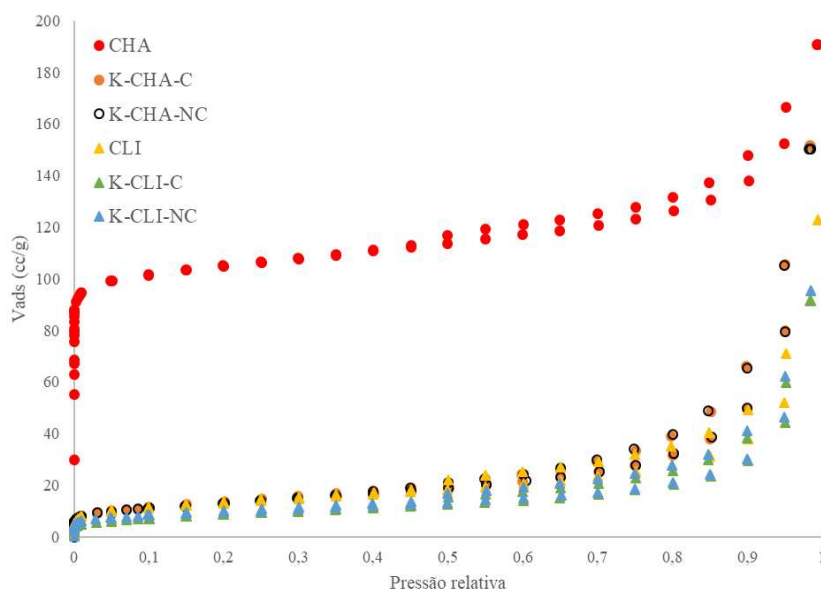
	CHA	K-CHA	CLI	K-CLI
SiO <sub>2</sub>	52.06	56.43	67.47	69.19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.57	16.80	10.05	10.03
Na <sub>2</sub> O	9.32	1.55	0.29	0.12
K <sub>2</sub> O	0.70	8.16	1.90	7.13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.73	3.53	2.21	2.00
CaO	1.25	0.30	4.00	0.41
MgO	0.77	0.42	0.98	0.22
K. C	14.47	12.00	12.90	10.71
Razão molar Si/Al	2.84	2.85	5.70	5.85

Fonte: Elaborada pela autora.

#### 4.2.3. Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K

As isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K obtidas das amostras estudadas são apresentadas na Figura 19. Na Chabazita é notório uma diminuição na quantidade adsorvida quando olhamos para a que foi trocada ionicamente, calcinada e não calcinada. Essa diminuição pode ser explicada pela presença dos cátions de potássio após a troca iônica, o que reduz a capacidade de adsorção, pois o potássio apresenta um tamanho maior que o tamanho do cátion sódio presente, ocupando mais espaço na estrutura. Não houve uma alteração significativa na Clinoptilolita. As isotermas de N<sub>2</sub> a 77 K não conseguiram mostrar as propriedades texturais reais da Clinoptilolita. Isso pode ser explicado pela presença de cátions de compensação das cargas negativas presentes nas proximidades das cavidades da zeólita. Por esse motivo, as isotermas de CO<sub>2</sub> a 273 K foram realizadas para avaliar essas propriedades conforme mostrado no tópico a seguir.

Figura 19 – Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K.

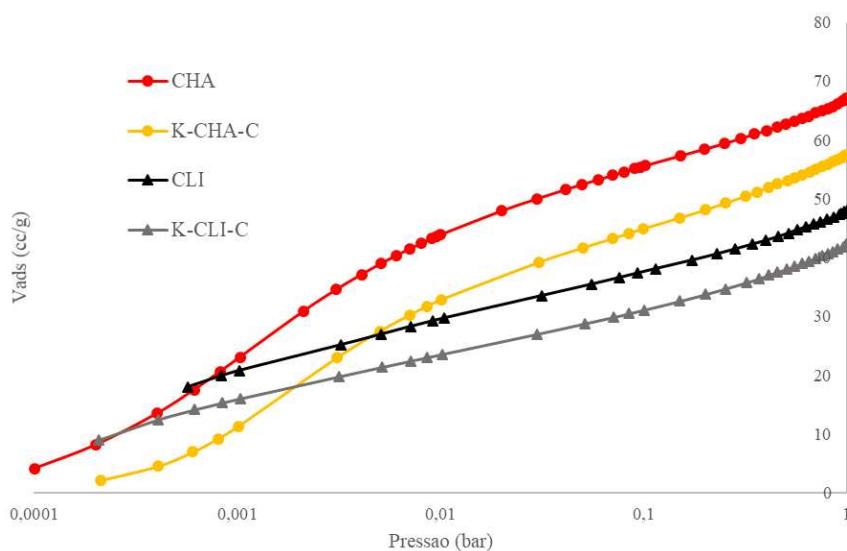


Fonte: Elaborada pela autora.

#### 4.2.4. Isotermas de adsorção de CO<sub>2</sub> a 273 K

A Figura 20 apresenta um comparativo das isotermas de CO<sub>2</sub> a 273 K das amostras estudadas. É possível perceber que todas as amostras apresentam uma boa captação a 0,01 bar, comportamento bem comum em materiais que são microporosos (SILVESTRE-ALBERO et al., 2012). Pode-se notar que ocorreu uma diminuição da capacidade de adsorção da CHA e CLI devido a uma diminuição da porosidade das amostras após a troca iônica com o cátion K<sup>+</sup>, sendo mais significativa na CHA, pois apresenta um maior volume de microporos (vide Tabela 7) e uma maior quantidade de cátions monovalentes presentes (Na<sup>+</sup>). Na amostra CLI, apesar da troca bastante eficiente, o volume de microporos pouco foi afetado (vide Tabela 7), e isso pode ser explicado pela maior densidade de cargas negativas presentes (maior razão Si/Al), o que garantiu espaço para a troca do cálcio com o potássio. A redução da capacidade de adsorção e da porosidade das amostras pode ser explicada pelo tamanho do cátion de potássio, com cerca de 1,38 Å, ser maior que o cátion de sódio, com 1,02 Å, e o de cálcio, com 1,00 Å, ocupando mais espaço na estrutura, impedindo a passagem de adsorvato.

Figura 20 – Isotermas de CO<sub>2</sub> a 273 K das amostras CHA e CLI puras e após troca iônica.



Fonte: Elaborada pela autora.

A Tabela 7 mostra um comparativo das propriedades texturais das amostras (área BET, volume de microporos e volume total de poros).

Tabela 7 – Caracterização textural das amostras.

Amostras	$\alpha_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>poros</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>p(mic)</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
CHA	409	0.24	0.151
K-CHA-C	47	0.12	0.017
K-CHA-NC	47	0.12	0.016
CLI	42	0.08	0.018
K-CLI-C	32	0.07	0.011
K-CLI-NC	35	0.07	0.010

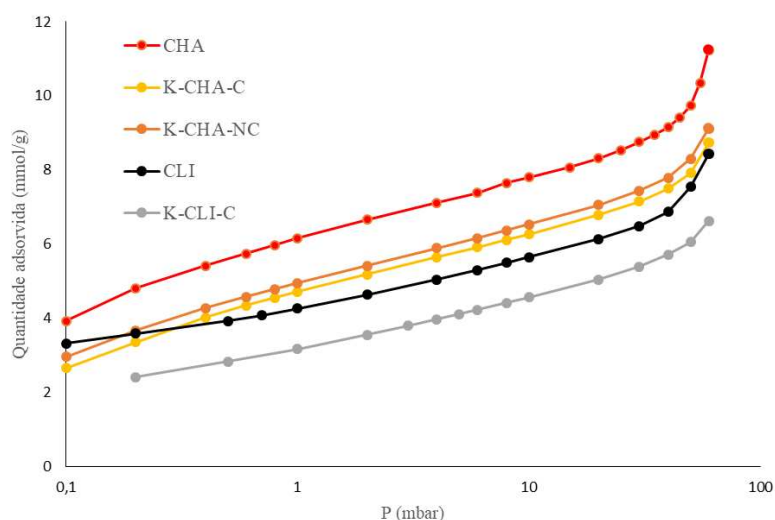
Fonte: Elaborada pela autora.

É possível observar que houve uma queda dos valores das propriedades após o processo de troca iônica, demonstrando que houve uma diminuição da porosidade das amostras trocadas ionicamente. Observando a Figura 20 e os valores das propriedades texturais, comparando as amostras calcinadas e não calcinadas, é notável que a calcinação não afetou efetivamente as amostras.

#### 4.2.5. Isotermas de vapor de água a 313 K

A Figura 21 fornece as isotermas de adsorção de vapor de água a 313 K, realizada até a pressão de 70 mbar (próxima a saturação). Zeólitas apresentam afinidade com moléculas de água, e pode ser explicado devido a afinidade com estruturas polares e, especialmente devido à sua estrutura carregada de cátions, tornando os sítios ácidos, facilitando a adsorção destas moléculas (NG; MINTOVA, 2008; MOURA, 2022).

Figura 21 – Isotermas de vapor d'água a 313 K das amostras CHA e CLI puras e após troca iônica.



Fonte: Elaborado pela autora.

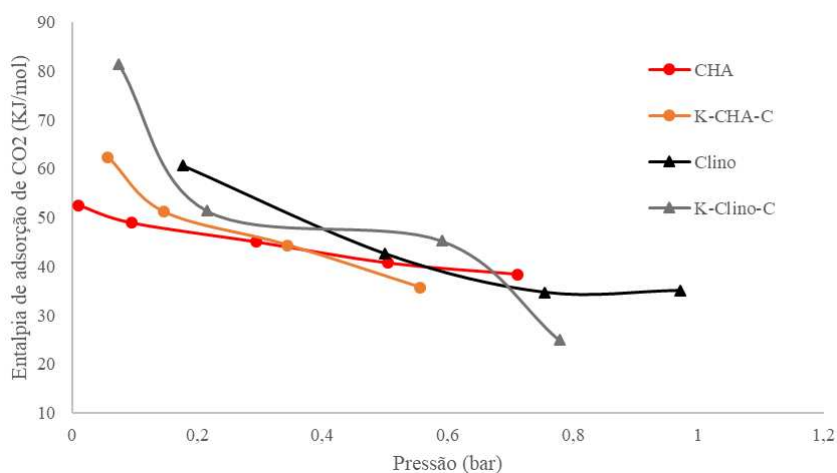
É possível notar que houve uma redução da capacidade de adsorção comparando-se as amostras puras e trocadas ionicamente, pois o tamanho do cátion presente pode influenciar na capacidade de adsorção. As amostras trocadas ionicamente apresentam uma menor capacidade de adsorção, enquanto que as amostras puras apresentam capacidade maior, e isso se dá devido ao diâmetro do cátion  $K^+$  ser maior, ocupando mais espaço nos sítios ativos dos poros, bloqueando a passagem das moléculas do adsorvato. Em relação ao tratamento térmico de calcinação realizado é possível perceber que não há nenhuma influência na capacidade de adsorção.

#### 4.2.6. Microcalorimetria de adsorção - Entalpia de adsorção de $CO_2$ a 298 K.

A Figura 22 descreve as entalpias de adsorção de  $CO_2$  a 298 K para as amostras CHA, K-CHA-C, CLI e K-CLI-C. Os dados obtidos por microcalorimetria de adsorção mostram que, apesar da diminuição da capacidade de adsorção apresentada anteriormente, que as amostras com a presença do cátion  $K^+$  apresentam maiores valores de entalpia. Isso ocorre devido formação de complexos lineares de  $CO_2$ , onde a molécula do gás interage simultaneamente com dois cátions em sítios duplos. Este fenômeno, descrito por Pulido *et al.*

(2009), sugere que o cátion  $K^+$ , com tamanho maior, proporciona interações mais fortes com o  $CO_2$  em comparação aos outros cátions presentes.

Figura 22 – Entalpia de adsorção de  $CO_2$  a 298 K.



Fonte: Elaborada pela autora.

Os pontos onde há a maior entalpia (a baixas pressões) é onde ocorre a ocupação dos primeiros sítios, e isso é devido a estes apresentarem maiores forças atrativas presentes, e progressivamente ocorre um decréscimo com o aumento da pressão devido ao início da interação com sítios de energia mais fraca (DA SILVA *et al.*, 2012). A ocupação dos sítios mais fracos é demonstrada no momento em que a curva se torna quase plana (em aproximadamente 0,2 bar).

## 5. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi avaliado a microcalorimetria de adsorção como um método bastante confiável para a análise energética e cinética das zeólitas estudadas e como os parâmetros energéticos e de equilíbrio são afetados, tanto no estudo do processo de desativação, quanto no estudo do processo de troca iônica. Foram utilizados três tipos de zeólitas: Linde type A, Chabazita e Clinoptilolita. A LTA e a Chabazita foram utilizadas no processo de desativação, de forma virgem e após desativação. A Chabazita também foi utilizada, juntamente com a Clinoptilolita, naturalmente obtida, na avaliação do processo de troca iônica.

A avaliação dos resultados, obtidos através da técnica de microcalorimetria, no processo de desativação revelou mudanças nas propriedades texturais e energéticas das amostras. As isotermas de CO<sub>2</sub> a 298 K mostram que houve uma redução da capacidade adsorvativa das amostras desativadas, sendo confirmada com as isotermas de N<sub>2</sub> a 77 K que mostram uma redução nas propriedades texturais das amostras, o que sugere um bloqueio parcial de poros devido a degradação de ligantes, alterações estruturais ou ainda a formação de coque devido ao processo de desativação. As curvas de entalpia de adsorção mostram que os materiais de estudo apresentam uma superfície heterogênea, além de que sugere que pode ter ocorrido uma alteração na estrutura das amostras envelhecidas pois apresentam entalpias mais baixas em comparação com as amostras puras, mostrando que alguns sítios ativos podem ter sido destruídos durante o processo de desativação. Além disso, os dados mostram que a cinética de adsorção também foi afetada. Na Chabazita, a cinética não foi afetada significativamente, mas a amostra desativada apresentou uma menor interação adsorvente/adsorvato, enquanto que na LTA, a cinética é mais lenta na amostra desativada.

Na avaliação do processo de troca iônica, os resultados de DRX mostram que não houve alteração na estrutura das amostras após a troca iônica, ou seja, apenas cátions livres foram movimentados e é possível observar que nos resultados de FRX que a troca realizada com o potássio foi eficiente. A microcalorimetria de adsorção de CO<sub>2</sub> a 298 K fornece os dados energéticos de entalpia, mostrando que a interação adsorvente/adsorvato nas amostras trocadas ionicamente com potássio aumentou, o que implica em uma maior energia de adsorção de CO<sub>2</sub>, apesar da diminuição na capacidade de adsorção e da porosidade das amostras, como mostrado nas isotermas de N<sub>2</sub> a 77 K e de CO<sub>2</sub> a 273 K. Este fato é bastante significativo pois é importante que haja uma boa interação adsorvente/adsorvato em alguns processos específicos de separação e purificação. O tratamento térmico de calcinação que foi realizado nas amostras não afetou de forma significativa os resultados dos materiais.

Assim, os resultados obtidos nos apresentam a microcalorimetria de adsorção como o método altamente sensível na obtenção de dados energéticos e informações de mudanças nas propriedades texturais e cinéticas, a fim de compreender melhor o que ocorre na superfície de um adsorvente. A técnica proporcionou observações valiosas sobre os estudos apresentados neste trabalho, mostrando que a capacidade de adsorção das amostras foi afetada, além de outros fatores, tanto na desativação como na troca iônica, evidenciando a microcalorimetria como uma técnica importante de avaliação e caracterização dos materiais.

### 5.1. Sugestões de trabalhos futuros

Futuros trabalhos poderiam investigar gases distintos de interesse industrial, como CH<sub>4</sub> e NH<sub>3</sub>, e com os avanços nos estudos de hidrogênio verde, o uso também do hidrogênio, utilizando a microcalorimetria como técnica de caracterização, além de explorar o impacto de diferentes cátions, como lítio e rubídio, na troca iônica, avaliando suas interações com CO<sub>2</sub> ou outros gases. Além disso, explorar também o uso de outros materiais além de zeólitas que apresentem ótimas propriedades de adsorção para gases como CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>.

### 5.2. Trabalhos publicados

**WATER VAPOR ADSORPTION ON IONIC EXCHANGED ZEOLITES: EQUILIBRIUM, KINETICS AND ENTHALPY** (*Artigo submetido Adsorption 2024*)  
Débora A. S. Maia, Thalita M. Azevedo, Daniele S. Pereira, Rhuan A. M. Castro, Beatriz O. Nascimento, Enrique Rodríguez-Castellón, Moisés Bastos-Neto, Diana C. S. Azevedo

**HYDROTHERMAL STABILITY OF Na-LTA SHAPED WITH CLAY BINDER** (*Artigo submetido Adsorption 2023*) Jimmy D. L. Moreno, Daniele da S. Pereira, Thalita M. Azevedo, Dárley C. de Melo, Débora A. S. Maia, Moisés Bastos-Neto, Diana C. S. de Azevedo

**ASSESSMENT OF ZEOLITES HYDROTHERMAL AGING BY ADSORPTION MICROCALORIMETRY** (*EBA 2020*) Thalita M. Azevedo, Vitória N. S. Oliveira, Wagner A. Sousa, Débora A. S. Maia, Dárley C. Melo, Moises Bastos-Neto, Diana C. S. Azevedo

**MICROCALORIMETRIC STUDY OF POTASSIU-EXCHANGED CHA AND CLI ZEOLITES** (*EBA 2022*) Thalita M. Azevedo, Sara A. Alves, Rhuan A. M. Castro, Débora A. Soares Maia, Diana C. S. Azevedo.



**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE DESATIVAÇÃO EM ZEÓLITAS POR MICROCALORIMETRIA DE ADSORÇÃO** (*Encontros Universitários 2019*) Thalita Moreira Azevedo, *Vitória N S Oliveira, Débora A S Maia, Moises Bastos-Neto, Diana C S Azevedo*

**ESTUDO CINÉTICO DE ZEÓLITAS DESATIVADAS POR MEIO DA MICROCALORIMETRIA DE ADSORÇÃO** (*Encontros Universitários 2019*) *Vitória N S Oliveira, Thalita Moreira Azevedo, Débora A S Maia, Moises Bastos-Neto, Diana C S Azevedo.*

## 6. REFERÊNCIAS

- ACKLEY, M. W.; REGE, S. U.; SAXENA, H. **Application of natural zeolites in the purification and separation of gases.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 61, n. 1–3, p. 25–42, 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00353-6](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00353-6)
- ALMEIDA, A.; RIBEIRO, R. P. P. L.; MOTA, J. P. B.; GRANDE, C. **Extrusion and characterization of high Si/Al ratio ZSM-5 using silica binder.** *Energies*, v. 13, p. 1201, 2020. DOI: 10.3390/en13051201.
- AMBROZOVA, P.; KYNICKY, J.; URUBEK, T.; NGUYEN, V. D. **Synthesis and Modification of Clinoptilolite.** *Molecules*, v. 22, p. 1107, 2017. DOI: 10.3390/molecules22071107.
- AYSAN, H.; EDEBALI, S.; OZDEMIR, C.; KARAKAYA, M. C.; KARAKAYA, N. **Use of chabazite, a naturally abundant zeolite, for the investigation of the adsorption kinetics and mechanism of methylene blue dye.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 235, p. 78–86, 2016. DOI: 10.1016/j.micromeso.2016.08.007.
- AUROUX, A.; ARTIZZU, P.; FERINO, I.; MONACI, R.; ROMBI, E.; SOLINAS, V. **Conversion of 4-methylpentan-2-ol over alkali–metal ion-exchanged X and Y zeolites: a microcalorimetric and catalytic investigation.** *Microporous Materials*, v. 11, n. 3–4, p. 117–126, 1997. DOI: 10.1016/S0927-6513(97)00030-8.
- BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. **Descrições estruturais cristalinas de zeólitos.** *Química Nova*, v. 30, n. 1, p. 178–188, jan. 2007. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000100030>
- BRECK, D. W.; EVERSOLE, W. G.; MILTON, R. M. **New Synthetic Crystalline Zeolites.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 78, n. 10, p. 2338–2339, 1956. DOI: 10.1021/ja01591a082.
- BULÁNEK, R.; FROLICH, K.; FRÝDOVÁ, E.; ČIČMANEC, P. **Study of adsorption sites heterogeneity in zeolites by means of coupled microcalorimetry with volumetry.** *Journal*

*of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 105, p. 443-449, 2011. DOI: 10.1007/s10973-010-1108-y.

CAVALCANTE JÚNIOR, Célio Loureiro. **SEPARAÇÃO DE MISTURAS POR ADSORÇÃO: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial**. 1998. 180 f. Tese (Titular em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1998.

COLLINS, F.; ROZHKOVSKAYA, A.; OUTRAM, J. G.; MILLAR, G. J. **A critical review of waste resources, synthesis, and applications for Zeolite LTA**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 291, p. 109667, 2020. DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.109667.

COSTA, K. T. A. da; MAIA, A. **Produção de Zeólita LTA Utilizando um Rejeito de Caulim do Estado do Pará**. XXXVIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção, Maceió, Alagoas, Brasil, 16 a 19 de outubro de 2018.

CRUZ, Thiago Jackson Torres. **SÍNTESE DE ZEÓLITA LTA UTILIZANDO RESÍDUOS DE CINZAS LEVES DE CARVÃO**. 2020. 88 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2020.

DIÓGENES, T. S. **ESTUDO DA ADSORÇÃO DE CROMO EM ZEÓLITAS SINTETIZADAS A PARTIR DE CAULIM**. 2016. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

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

DUBININ, M. M. **Adsorption in micropores**. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 23, n. 4, p. 487-499, 1967.

FIGUEIRÊDO, Nyara Aschoff Cavalcanti. **UTILIZAÇÃO DA CINZA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR NA SÍNTESE DE ZEÓLITA A PARA PURIFICAÇÃO DE ETANOL COM TESTE EM COLUNA PILOTO DE ADSORÇÃO**. 2020. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, João Pessoa, 2020.

GAO, X.; GAO, B.; WANG, X.; SHI, R.; UR REHMAN, R.; GU, X. **The Influence of Cation Treatments on the Pervaporation Dehydration of NaA Zeolite Membranes Prepared on Hollow Fibers.** *Processes*, v. 6, p. 70, 2018. DOI: 10.3390/pr6060070.

GARCIA-CUELLO, V.; MORENO-PIRAJÁN, J. C.; GIRALDO-GUTIÉRREZ, L.; SAPAG, K.; ZGRABLICH, G. **A new microcalorimeter of adsorption for the determination of differential enthalpies.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 120, n. 3, p. 239-245, 2009. DOI: 10.1016/j.micromeso.2008.11.015.

GUINET, M.; RIBEIRO, F. R. **Deactivation and Regeneration of Zeolite Catalysts.** London: Imperial College Press, 2011.

HU, H.; WU, J.; ZHANG, M. **Microcalorimetry Techniques for Studying Interactions at Solid-Liquid Interface: A Review.** *Surfaces*, v. 7, p. 265-282, 2024. DOI: 10.3390/surfaces7020018.

INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. **Database of zeolite structures, 2017. Framework Type HEU.** Disponível em: < <https://www.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?ID=101> >. Acessado em: 26 de fevereiro de 2025.

JIMÉNEZ-CASTAÑEDA, M. E.; MEDINA, D. I. **Use of Surfactant-Modified Zeolites and Clays for the Removal of Heavy Metals from Water.** *Water*, v. 9, p. 235, 2017. DOI: 10.3390/w9040235.

KONG, M.; LIU, Z.; VOGT, T.; LEE, Y. **Chabazite structures with Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> and Cs<sup>+</sup> as extra-framework cations.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 221, p. 253-263, 2016. DOI: 10.1016/j.micromeso.2015.09.031.

KOXXAROV, M.; ASFANDIYOROV, M.; AXMADOV, M. **Isotherm of ammonia adsorption on CaA (M-34) zeolite.** *Sustainability of Education, Socio-Economic Science Theory*, Finlândia, v. 2, n. 22, p. 35-38, set. 2024. DOI: 10.5281/zenodo.14001377.

KUMAR, S.; JAIN, S. **History, Introduction, and Kinetics of Ion Exchange Materials.** *Journal of Chemistry*, v. 2013, p. 1-7, 2013. DOI: 10.1155/2013/957647.

LALIK, E.; MIREK, R.; RAKOCZY, J.; GROSZEK, A. **Microcalorimetric study of sorption of water and ethanol in zeolites 3A and 5A.** *Catalysis Today*, v. 114, n. 2-3, p. 242-247, 2006. DOI: 10.1016/j.cattod.2006.01.006.

LLEWELLYN, P. L.; MAURIN, G. **Gas adsorption microcalorimetry and modelling to characterise zeolites and related materials.** *Comptes Rendus Chimie*, v. 8, n. 3-4, p. 283-302, 2005. DOI: 10.1016/j.crci.2004.11.004.

LLEWELLYN, P. **Characterization of microporous materials by adsorption microcalorimetry.** In: KANELLOPOULOS, N.K. (Org.). *Recent Advances in Gas Separation by Microporous Ceramic Membranes*. Amsterdam: Elsevier Science B. V., 2000. p. 213-230.

MANTELL, C. L. **Adsorption.** New York: McGraw-Hill, 1951.

MAIA, D. A. S.; AZEVEDO, T. M.; PEREIRA, D. S.; CASTRO, R. A. M.; NASCIMENTO, B. O.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; BASTOS-NETO, M.; AZEVEDO, D. C. S. **Water vapor adsorption on small pore ion-exchanged zeolites.** *Adsorption*, v. 30, p. 507-517, 2024. DOI: 10.1007/s10450-024-00442-1.

MAIA, Débora Aline Soares. **ESTUDIOS SISTEMÁTICOS, COMBINANDO MÉTODOS EXPERIMENTALES CALORIMÉTRICOS Y DE SIMULACIÓN, PARA EL DESARROLLO DE CARBONES ACTIVADOS PARA LA ADSORCIÓN DE CO<sub>2</sub>.** 2014. Tese (Doutorado) – Universidad Nacional de San Luis, San Luis, 2014.

MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering.** New York: McGraw-Hill International Book Company, 2005.

MELO, C. R.; RIELLA, H. G.. **Síntese de zeólita tipo NaA a partir de caulim para obtenção de zeólita 5A através de troca iônica.** *Cerâmica*, v. 56, n. 340, p. 340-346, out. 2010. DOI: 10.1590/S0366-69132010000400005.

MOREIRA, Sarah de Abreu. **ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS DE EFLUENTE AQUOSO USANDO BAGAÇO DO PEDÚNCULO DE CAJU: estudo de batelada e coluna de leito fixo**. 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

MORADI, M.; KARIMZADEH, R.; MOOSAVI, E. S. **Modified and ion exchanged clinoptilolite for the adsorptive removal of sulfur compounds in a model fuel: New adsorbents for desulfurization**. *Fuel*, v. 217, p. 467-477, 2018. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.12.095.

MOURA, P. A. S. *et al.* **Assessment of the stability of LTA zeolites under natural gas drying TSA conditions**. *Catalysis Today*, v. 427, 2024, p. 114410. DOI: 10.1016/j.cattod.2023.114410.

MOURA, P. A. S.; BEZERRA, D. P.; VILARRASA-GARCIA, E.; BASTOS-NETO, M.; AZEVEDO, D. C. S. **Adsorption equilibria of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in cation-exchanged zeolites 13X**. *Adsorption*, v. 22, p. 71-80, 2016. DOI: 10.1007/s10450-015-9738-9.

MOURA, Pedro Augusto Silva de. **HYDROTHERMAL STABILITY OF ZEOLITE MOLECULAR SIEVES IN NATURAL GAS DRYING BY TEMPERATURE SWING ADSORPTION**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará. Fortaleza. 2022.

NASCIMENTO, Beatriz Oliveira. **Estudo da desativação de zeólitas em sistemas de secagem de gás natural**. 2021. 106f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2021.

NASCIMENTO, B. O.; SANTOS, B. F. dos; MAIA, D. A. S.; MELO, D. C. de; VILARRASA-GARCIA, E.; TORRES, A. E. B.; BASTOS-NETO, M.; AZEVEDO, D. C. S. **Water adsorption in fresh and thermally aged zeolites: equilibrium and kinetics**. *Adsorption*, v. 27, p. 1043-1053, 2021. DOI: 10.1007/s10450-021-00331-x.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do *et al.* **ADSORÇÃO: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais**. E-book. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020. 256 p.

NG, E. P.; MINTOVA, S. **Nanoporous materials with enhanced hydrophilicity and high water sorption capacity**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 112, n. 1-2, p. 81-88, 2008. DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.12.022.

ORSIKOWSKY-SANCHEZ, A.; FRANKE, C.; SACHSE, A.; FERRAGE, E.; PETIT, S.; BRUNET, J.; PLANTIER, F.; MIQUEU, C. **Gas porosimetry by gas adsorption as an efficient tool for the assessment of the shaping effect in commercial zeolites**. *Nanomaterials*, v. 11, n. 5, p. 1205, 2021. DOI: 10.3390/nano11051205.

PULIDO, A.; NACHTIGALL, P.; ZUKAL, A.; DOMÍNGUEZ, I.; ČEJKA, J. **Adsorption of CO<sub>2</sub> on sodium-exchanged ferrierites: the bridged CO<sub>2</sub> complexes formed between two extraframework cations**. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 7, p. 2928-2935, 2009. DOI: 10.1021/jp810038b.

RAMOS, Victor Hugo dos Santos. **CO<sub>2</sub> EM ZEÓLITA LTA OBTIDA DE ARGILA PINHEIRO DO ESTADO DE SERGIPE**. 2019. 73 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2019.

RODRÍGUEZ-IZNAGA, I.; SHELYAPINA, M.G.; PETRANOVSKII, V. **Ion Exchange in Natural Clinoptilolite: Aspects Related to Its Structure and Applications**. *Minerals*, v. 12, p. 1628, 2022. DOI: 10.3390/min12121628.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W.; PEREIRA, A. A.; LACOUR, A. **Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications**. 2. ed. London: Academic Press, 2014.

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

SÁNCHEZ-ZAMBRANO, K. S.; VILARRASA-GARCÍA, E.; MAIA, D. A. S.; BASTOS-NETO, M.; RODRÍGUEZ-CASTELLON, E.; AZEVEDO, D. C. S. **Adsorption**

**microcalorimetry as a tool in the characterization of amine-grafted mesoporous silicas for CO<sub>2</sub> capture.** *Adsorption*, v. 26, p. 165-175, 2020. DOI: 10.1007/s10450-019-00064-y.

SANTIAGO, R. G.; SANTOS, B. F.; LIMA, I. G.; MOURA, K. O.; MELO, D. C.; GRAVA, W. M.; AZEVEDO, D. C. S. **Investigation of premature aging of zeolites used in the drying of gas streams.** *Chemical Engineering Communications*, v. 206, n. 11, p. 1367-1374, 2018. DOI: 10.1080/00986445.2018.1533468

SANTOS, Bianca Ferreira dos. **ESTUDO DA DESATIVAÇÃO DE PENEIRAS MOLECULARES UTILIZADAS NA SECAGEM DO GÁS NATURAL.** 2018. 60 folhas. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

SAXTON, C. G.; KRUTH, A.; CASTRO, M.; WRIGHT, P. A.; HOWE, R. F. **Xenon adsorption in synthetic chabazite zeolites.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 129, n. 1–2, p. 68-73, 2010. DOI: 10.1016/j.micromeso.2009.08.034.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. **Química Inorgânica.** Porto Alegre: Bookman, 2014.

SILVA, F. W. M. da; MAIA, D. A. S.; OLIVEIRA, R. S.; MORENO-PIRAJÁN, J. C.; SAPAG, K.; CAVALCANTE, C. L.; ZGRABLICH, G.; AZEVEDO, D. C. S. **Adsorption microcalorimetry applied to the characterisation of adsorbents for CO<sub>2</sub> capture.** *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 90, n. 6, p. 1372-1380, 2012. DOI: 10.1002/cjce.21692.

SILVESTRE-ALBERO, J.; SILVESTRE-ALBERO, A.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; THOMMES, M. **Physical characterization of activated carbons with narrow microporosity by nitrogen (77.4K), carbon dioxide (273K) and argon (87.3K) adsorption in combination with immersion calorimetry.** *Carbon*, v. 50, n. 9, p. 3128-3133, 2012. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.09.005.

SING, K. S. W. et al. **Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity.** *Pure and Applied Chemistry*, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985. DOI: 10.1351/pac198557040603.



SMITH, J. V. **Crystal structures with a chabazite framework. I. Dehydrated Ca-chabazite.** *Acta Crystallographica*, [s.l.], v. 15, p. 835-845, 1962. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0365110X62002236>

SMITH, L. J.; ECKERT, H.; CHEETHAM, A. K. **Site Preferences in the Mixed Cation Zeolite, Li, Na-Chabazite: A Combined Solid-State NMR and Neutron Diffraction Study.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 122, n. 8, p. 1700-1708, 2000. DOI: 10.1021/ja992882b.

SOARES, A. A.; FREITAS, B. M.; SILVA, F. W. M.; BEZERRA, D. P.; NETO, M. B.; AZEVEDO, D. C. S. **Estudos de microcalorimetria de adsorção de CO<sub>2</sub> em zeólitos “binder free” com diferentes cátions de compensação.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20., Florianópolis, 2014. *Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química*. Florianópolis: Blucher, 2015. p. 10360-10367.

SOLINAS, V.; FERINO, I. **Microcalorimetric characterization of acid–basic catalysts.** *Catalysis Today*, v. 41, n. 1–3, p. 179-189, 1998. ISSN 0920-5861. DOI: 10.1016/S0920-5861(98)00048-0.

SOUZA, Vanessa Castro de. **ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE ZEÓLITAS NATURAIS MODIFICADAS POR TRATAMENTOS ÁCIDOS E/OU BÁSICOS.** 2018. 118 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. **Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report).** *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.

TOWNSEND, R. P.; COKER, E. N. **Ion exchange in zeolites.** In: BEKKUM, H. van; FLANIGEN, E. M.; JACOBS, P. A.; JANSSEN, J. C. (Eds.). *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, v. 137, p. 467-524, 2001. DOI: 10.1016/S0167-2991(01)80253-6.

WALTON, K. S.; ABNEY, M. B.; LEVAN, M. D. **CO<sub>2</sub> adsorption in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 91, n. 1-3, p. 78-84, 2006. DOI: 10.1016/j.micromeso.2005.11.023.

WANG, Y. **Measurements and Modeling of Water Adsorption Isotherms of Zeolite Linde-Type A Crystals.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 59, n. 17, p. 8304-8314, 2020. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b06891.

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

ZHANG, J.; SINGH, R.; WEBLEY, P. A. **Alkali and alkaline-earth cation exchanged chabazite zeolites for adsorption based CO<sub>2</sub> capture.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 111, n. 1–3, p. 478-487, 2008. DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.08.022.