



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITAS DO TIPO ZSM-5 PARA A
ADSORÇÃO DE CO₂

TUANNY SANTOS FRANTZ

RIO GRANDE-RS

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITAS DO TIPO ZSM-5 PARA A
ADSORÇÃO DE CO₂

TUANNY SANTOS FRANTZ

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande, como requisito para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Vanessa Bongalhardo Mortola

RIO GRANDE-RS

2015

Dedico esse trabalho
A minha mãe, pelo incentivo
em todos os momentos de
minha vida.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a minha mãe pelo apoio em todos os momentos, pela motivação, compreensão, carinho e pelo amor incondicional.

A Prof^a. Dr^a. Vanessa B. Mortola que aceitou o desafio de me orientar na execução desta dissertação com muita dedicação, atenção e paciência. Agradeço pela disponibilidade de acompanhar o trabalho desde a bancada do laboratório até a elaboração final desta dissertação.

Ao Prof. Dr. Cezar Augusto da Rosa que esteve sempre a par do trabalho. Pelo comprometimento de nos ajudar a realizar um trabalho sério, não medindo esforços para que o resultado fosse positivo, principalmente na fase final deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Walter Ruiz, pelo acolhimento em seu laboratório, o que tornou possível a realização deste trabalho. Agradeço também as contribuições feitas ao trabalho. Ao técnico Rogério pela ajuda no laboratório.

Aos pesquisadores do LCSI que me ajudaram com as medidas de FTIR, em especial ao Prof. Dr. Marcos Alexandre Gelesky e Msc. Carol Ruas.

Ao CEME-Sul pelas medidas de MEV/EDS e DRX, em especial ao Rudnei e a Érica pela ajuda e amizade.

Aos pesquisadores do LACOM, pela disponibilidade na utilização de equipamentos do laboratório.

Ao LEB pelo empréstimo de equipamentos.

Ao LCA pelo empréstimo da bomba de vácuo.

Ao LMB, pela disponibilidade na utilização de equipamentos, em especial a Prof^a. Dr^a. Susana Juliano Kalil às contribuições feitas ao trabalho.

A oficina mecânica da EQA e aos técnicos Luis e João Vaz.

Ao LabCat, em especial ao Prof. Dr. José Maria Bueno e a Paula pelas medidas de TG/DTG e DRX.

A Dr. Marcia do Instituto de física da USP pelas medidas de adsorção de N₂.

Aos colegas da 1^o e 2^o turma do mestrado em Engenharia Química: Eduardo, Belkis, Paola, Dani, Mônica, Francine, Maine, Deizi, Letícia pela amizade e momentos de descontração. Aos bolsistas de IC do LCA: Renan, Guilherme, Roberta. À Giseli pela amizade.

A todo corpo docente que faz parte desse programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da FURG. À secretaria do PPGEQ, em especial a Islanda e a Vanessa.

A Fundação de Apoio à Pesquisa do Rio Grande do Sul (FAPERGS) e ao Conselho Nacional de Pesquisa (Cnpq) pelo apoio financeiro.

Ao meu namorado Géllisson pelo companheirismo, apoio, carinho e compreensão.

Enfim, a todos os amigos que fiz durante a realização deste trabalho que levarei para a vida.

RESUMO

O presente trabalho tem por objetivo a síntese de zeólitas do tipo ZSM-5 com e sem o uso de direcionador orgânico (TPAOH), em diferentes relações de Si/Al (25; 37,5; 50 e 75), para aplicação em processos de adsorção de CO₂. Os adsorventes sintetizados foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), adsorção de N₂ via método de Brunauer, Emmet e Teller (BET) e análise termogravimétrica (TG/DTG). As zeólitas sintetizadas com direcionador orgânico apresentam a estrutura característica da ZSM-5, de acordo com os resultados obtidos por FTIR e DRX, com elevada área específica, de acordo com resultados obtidos por BET. As micrografias obtidas por MEV mostraram que as zeólitas possuem morfologia esférica e encontram-se agregadas. A análise por EDS revelou a presença de Si, Al, O e Na. O mapeamento mostra que estes elementos estão homoganeamente distribuídos na região analisada. Para as zeólitas sintetizadas sem direcionador orgânico, os resultados mostram uma fase cristalina referente à estrutura da zeólita ZSM-5. A área específica para estas zeólitas é baixa comparada com as zeólitas obtidas com direcionador orgânico. A técnica de MEV mostrou que as partículas formadas possuem forma hexagonal, porém a amostra é bem heterogênea e observam-se regiões sem morfologia definida. A análise por EDS e mapeamento das amostras demonstrou a presença de Si, Al, O e Na uniformemente distribuídos na estrutura da zeólita, com exceção da zeólita com razão Si/Al de 75, a qual possui uma distribuição mais heterogênea. Com o intuito de se obter um material mais cristalino, amostras na razão Si/Al igual a 50, sem direcionador orgânico, foram sintetizadas com tempos maiores de cristalização (mudou-se de 27 horas para 51 e 75 horas). Para tempos maiores que 27 horas identificou-se por DRX, FTIR e MEV, além da ZSM-5, fases referentes a *keatite* e *modernita*. As zeólitas com direcionador orgânico e razões de Si/Al iguais a 25, 50 e 75 foram testadas em ensaios de adsorção de CO₂. Os resultados obtidos mostram que as mesmas possuem uma grande capacidade de adsorção para o CO₂, em torno de 2,7 mmol/g adsorvente para a pressão de 7 bar. A diferença sutil entre a capacidade de adsorção das amostras obtidas com direcionador orgânico nas razões Si/Al de 25, 50 e 75, pode ser explicado pela maior acidez nas zeólitas com menor teor de silício, que leva a uma interação maior com o CO₂. As curvas de histerese mostraram que as mesmas podem ser reutilizadas sem perda na capacidade de adsorção para os 3 ciclos testados. A zeólita sem direcionador orgânico na razão Si/Al igual a 50 também foi testada para adsorção de CO₂, no entanto sua capacidade de adsorção foi inferior às zeólitas obtidas com direcionador orgânico. Este comportamento pode estar relacionado ao baixo valor de área superficial específica. Sendo assim, zeólitas do tipo ZSM-5 são promissoras para aplicações como adsorventes na captura de CO₂.

Palavras-chave: zeólita ZSM-5, direcionador orgânico, adsorção de CO₂.

ABSTRACT

This work aims at the synthesis of ZSM-5 type zeolites with and without template (TPAOH), in different ratios of Si/Al (25, 37.5, 50 and 75), for application in CO₂ capture processes. The synthesized adsorbents were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR), N₂ adsorption method via Brunauer, Emmet and Teller (BET) and thermal analysis (TG/DTG). Zeolites synthesized with template show the characteristic structure of ZSM-5, in accordance with the results obtained by FTIR and XRD and high surface area according to the results obtained by BET. The SEM showed that the zeolites present a spherical geometry and are aggregated. The EDS analysis revealed the presence of Si, Al, O and Na. The mapping shows that these elements are homogeneously distributed in the analyzed region. For zeolite synthesized without template, the results show a crystalline phase on the structure of ZSM-5. The surface area result for these zeolites is lower when compared with the zeolites with template. The SEM images showed well defined crystals with hexagonal shape, but the morphology was very heterogeneous. EDS analysis and mapping of the samples showed the presence of Si, Al, O and Na uniformly distributed in the zeolite structure, exception of zeolite with Si/Al ratio of 75, which has a more heterogeneous distribution. In order to obtain a more crystalline material, the samples with Si/Al ratio of 50 without template were synthesized with higher crystallization time (changed from 27 to 51 and 75 hours). Beyond ZSM-5, phases concerning keatite and mordenite were identified by XRD, FTIR and SEM for crystallization times greater than 27 hours. Zeolites with template and Si/Al ratios equal to 25, 50 and 75 were tested for CO₂ adsorption. The results show that they have a high adsorption capacity for CO₂, approximately 2.7 mmol/g adsorbent to the pressure of 7 bar. The subtle difference between the adsorption capacity for organic samples obtained on the reasons driver Si/Al of 25, 50 and 75, can be explained by the increased acidity of the zeolite with lower Si content, which leads to increased interaction with CO₂. The hysteresis curves shown that they can be reused without loss in adsorption capacity for the 3 tested cycles. The zeolite without template and Si/Al ratio of 50 was also tested, however its adsorption capacity was lower than that obtained for the previous samples. This result can be related with a lower surface area and poor crystallinity identified in template-free zeolites. Thus, the ZSM-5 type zeolites are promising for applications as adsorbents in CO₂ capture.

Key words: ZSM-5 zeolite, template, CO₂ adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Etapas do processo de adsorção.....	6
Figura 2 - Alguns tipos de isotermas de adsorção.....	7
Figura 3 - Curvas características de cada tipo de isoterma.	8
Figura 4 - Esquema mostrando as diferentes estruturas das zeólitas: (a) zeólita A, (b) zeólita do tipo X, Y e (c) zeólita ZSM-5.	13
Figura 5 - (a) Unidade básica das zeólitas; (b) Cátions compensando a carga da zeólita.	13
Figura 6 - Tipos de seletividade com peneiras moleculares.....	15
Figura 7 - Unidades de construção da zeólita ZSM-5.	18
Figura 8 - Representação estrutural da zeólita ZSM-5.....	18
Figura 9 - Diagrama de fases da síntese de ZSM-5 com direcionador orgânico.....	20
Figura 10 - Diagrama de fases da síntese de ZSM-5 utilizando sílica pirogênica e sem direcionador orgânico.	21
Figura 11 - Perfis das histereses de acordo com IUPAC.	23
Figura 12 - Isotherma de adsorção/dessorção de N ₂	24
Figura 13 - Padrão simulado de DRX para a zeólita ZSM-5.	24
Figura 14 - Espectro de FTIR de uma amostra comercial de zeólita ZSM-5 e de uma amostra sintetizada por Calsavara e colaboradores (2000).	26
Figura 15 - Micrografias de zeólitas ZSM-5 com diferentes razões Si/Al, (a) 10; (b) 20; (c) 25; (d) 30; (e) 40 e (f) 50.....	26
Figura 16 - Representação de uma curva de ruptura em leito fixo.....	27
Figura 17 - Fluxograma das operações para a síntese das zeólitas com uso de direcionador orgânico.	30
Figura 18 - Fluxograma das operações para a síntese das zeólitas sem uso de direcionador orgânico.	32
Figura 19 - Esquema dos equipamentos utilizados nos ensaios de adsorção e dessorção de CO ₂	36
Figura 20 - Fluxograma do ensaio de adsorção e dessorção de CO ₂ nas zeólitas obtidas.	37
Figura 21 - (a) Curva termogravimétrica e (b) Derivada da curva termogravimétrica das amostras de ZSM-5 para as razões de Si/Al igual a 25; 37,5;50 e 75 com o uso de direcionador orgânico.	39

Figura 22 – Isoterma de Adsorção e dessorção de N ₂ das zeólitas ZSM-5 nas razões Si/Al de (a) 25, (b) 50 e (c) 75 com direcionador orgânico.....	41
Figura 23 - Distribuição do tamanho dos poros em função de seu volume da zeólita ZSM-5 na razão Si/Al igual a (a) 25, (b) 50 e (c) 75 com direcionador orgânico.	43
Figura 24 - Difratoograma das zeólitas ZSM-5 com diferentes razões de Si/Al e com uso de direcionador orgânico, (a) 25; (b) 37,5; (c) 50 e (d) 75.....	44
Figura 25 - Espectro de infravermelho para as zeólitas ZSM-5 com diferentes razões Si/Al e com uso de direcionador orgânico, (a) 25; (b) 37,5; (c) 50 e (d) 75.	45
Figura 26 - Micrografias das zeólitas formadas com o uso de direcionador orgânico e com diferentes razões Si/Al: (a) 25; (b) 37,5; (c) 50 e (d) 75, com barra de referência de 0,5 microns.	47
Figura 27 - Espectro de energia dispersiva da amostra com razão Si/Al igual a 25 obtida utilizando direcionador orgânico.	48
Figura 28 - Mapeamento dos elementos que constituem as zeólitas obtidas com direcionador orgânico, com razão Si/Al iguais a: (a) 25; (b) 50 e (c) 75.	49
Figura 29 - (a) Curvas termogravimétricas e (b) Derivadas das curvas termogravimétricas das amostras de ZSM-5 para as razões de Si/Al igual a 25; 37,5; 50 e 75 sem o uso de direcionador orgânico.	50
Figura 30 - Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ das zeólitas ZSM-5 sem direcionador orgânico nas razões Si/Al de (a) 25; (b) 50 e (c) 75.....	52
Figura 31 – Distribuição do tamanho dos poros em função de seu volume das zeólitas ZSM-5 sem direcionador orgânico nas razões de Si/Al iguais a: (a) 25; (b) 50 e (c) 75.	54
Figura 32 - Difratoograma das zeólitas ZSM-5 com diferentes razões de Si/Al sem o uso de direcionador orgânico, (a) 25; (b) 37,5; (c) 50 e (d) 75.....	55
Figura 33 - Detalhe do DRX, entre as posições $2\theta = 22$ e 26° , razão Si/Al de (a) 50 e (b) 75 com direcionador orgânico; (a') 50 e (b') 75 sem direcionador orgânico.	56
Figura 34 - Campo de cristalização da ZSM-5 em função da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	57
Figura 35 - Espectro de infravermelho para as zeólitas ZSM-5 em diferentes razões Si/Al e sem o uso de direcionador orgânico, (a) 25; (b) 37,5; (c) 50 e (d) 75.....	59
Figura 36 - Micrografias das zeólitas formadas sem o uso de direcionador orgânico e com diferentes razões de Si/Al: (a) 25; (b) 37,5; (c) 50 e (d) 75, com barra de referência de 5 microns (micrografias a esquerda) e 2 microns (micrografias a direita).	60

Figura 37 - Micrografias das zeólitas formadas com razão Si/Al igual a 25, (a) e (b) com direcionador orgânico; (a') e (b') sem direcionador orgânico.....	61
Figura 38 - Espectro de energia dispersiva da amostra com razão Si/Al igual a 25 sem o uso de direcionador orgânico.....	62
Figura 39 - Mapeamento dos elementos que constituem as zeólitas obtidas sem direcionador orgânico, com razão Si/Al iguais a: (a) 25; (b)50 e (c) 75.	63
Figura 40 - Difratoograma das zeólitas ZSM-5 com razão de Si/Al igual a 50 sem o uso de direcionador orgânico, para diferentes tempos de cristalização (a) 27h; (b) 51h; (c) 75h	64
Figura 41 - Espectro na região de infravermelho para as zeólitas ZSM-5 com razão Si/Al igual a 50 sem o uso de direcionador orgânico, para diferentes tempos de cristalização (a) 27h; (b) 51h; (c) 75h.	65
Figura 42 - Micrografias das zeólitas formadas com razão Si/Al igual a 50 sem direcionador orgânico, para diferentes tempos de cristalização (a) 27h, (b) 51h, (c) 75h. Barra de referência de 5 microns.....	66
Figura 43 - Isotermas de adsorção de CO ₂ para as zeólitas com e sem direcionador orgânico.	67
Figura 44 - Histerese das isotermas de adsorção e dessorção de CO ₂ das zeólitas nas razões Si/Al de (a) 25, (b) 50, (c) 75 com direcionador orgânico e (d) 50 sem direcionador orgânico.	70
Figura 45 - Histerese das isotermas obtidas após reutilização das zeólitas nas razões de Si/Al iguais: (a) 25, (b) 50 e (c) 75.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Efeito nas variáveis de síntese.....	19
Tabela 2 - Tipos de vibração no infravermelho para zeólitas.....	25
Tabela 3 - Razões molares utilizadas na síntese das ZSM-5 com direcionador orgânico.	29
Tabela 4 - Razões molares utilizadas na síntese das ZSM-5 sem direcionador orgânico.	31
Tabela 5 - Propriedades texturais das zeólitas com direcionador orgânico.....	42
Tabela 6 – Tamanho de cristalito para as zeólitas sintetizadas com direcionador orgânico.	45
Tabela 7 - Propriedades texturais das zeólitas sem direcionador orgânico.	53
Tabela 8 - Tamanho de cristalito para as zeólitas sintetizadas sem direcionador orgânico.	57
Tabela 9 - Relação das razões de silício e alumínio utilizadas na síntese sem direcionador orgânico.	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Método de análise superficial de Brunauer, Emmett e Teller
DRX	Difração de Raios X
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Derivada da Curva Termogravimétrica
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
ESA	Adsorção Elétrica
FTIR	Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PSA	Adsorção com Oscilação de Pressão
TG/TGA	Análise Termogravimétrica
TSA	Adsorção com Oscilação de Temperatura
ZSM	<i>Zeolite Socony Mobil</i>

LISTA DE SIMBOLOS

<i>Símbolo</i>	<i>Grandeza</i>	<i>Unidade</i>
A	Área	[m ²]
B	Constante de BET	[]
b	Constante de Langmuir	[]
C	Concentração da solução	[mol/L]
C_{liq}	Concentração do adsorbato na solução líquida	[mol/L]
C_s	Concentração de saturação	[mg/dm ³]
D	Diâmetro do leito	[mm]
d	Distância entre dois planos atômicos	[nm]
K	Constante de Proporcionalidade de Freundlich	[]
m	Massa de adsorvente	[g]
N	Constante de Freundlich	[]
n	Ordem de difração	[]
P	Pressão	[Pa]
P/P_o	Pressão relativa	[]
Q°	Concentração máxima	[mg/g]
q	Quantidade adsorvida de CO ₂	[mmol/g]
T	Tempo	[min]
V	Volume de gás adsorvido	[mL]
V_p	Volume dos poros	[mL]
x	Massa adsorvida	[g]
$(x/m)^\circ$	Concentração de saturação	[]
λ	Comprimento de onda	[Å]
ρ	Massa específica	[kg/m ³]

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVOS.....	3
2.1	OBJETIVOS GERAIS.....	3
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1	PROCESSOS DE CAPTURA DE CO₂	4
3.2	ADSORÇÃO.....	5
3.2.1	RELAÇÕES DE EQUILÍBRIO.....	7
3.2.1.1	ISOTERMA DE LANGMUIR (TIPO I).....	9
3.2.1.2	ISOTERMA DE FREUNDLICH (TIPO II E III)	9
3.2.1.3	ISOTERMA DE B.E.T. (TIPO IV E V)	10
3.2.2	TIPOS DE ADSORVENTES	10
3.2.3	ZEÓLITAS	12
3.2.3.1	Zeólitas ZSM	17
3.2.4	CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITAS	22
3.3	PROCESSO DE ADSORÇÃO DE CO₂ EM LEITO FIXO	27
4	METODOLOGIA	29
4.1	SÍNTESE DAS ZEÓLITAS ZSM-5 COM O USO DE DIRECIONADOR ORGÂNICO.....	29
4.2	SÍNTESE DAS ZEÓLITAS ZSM-5 SEM O USO DE DIRECIONADOR ORGÂNICO	31
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS	33
4.3.1	ANÁLISE TÉRMICA (TG/DTG).....	33
4.3.2	FISSORÇÃO DE NITROGÊNIO	33
4.3.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS – X (DRX)	33
4.3.4	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	34
4.3.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)	35
4.4	ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE CO₂.....	35
4.4.1	PRÉ-TRATAMENTO DAS ZEÓLITAS	35
4.4.2	ADSORÇÃO DE CO ₂	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS ZSM-5	38
5.1.1	ZSM-5 COM USO DE DIRECIONADOR ORGÂNICO	38
5.1.2	ZSM-5 SEM USO DE DIRECIONADOR ORGÂNICO	50
5.2	ADSORÇÃO DE CO₂	67
6	CONCLUSÕES.....	73

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	74
ANEXOS.....	75
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

1 INTRODUÇÃO

A atividade industrial apresenta-se, cada vez mais, como essencial na sociedade atual devido à constante evolução dos processos produtivos. As indústrias são responsáveis pela emissão de grandes volumes de rejeitos gasosos, líquidos e sólidos, os quais são nocivos ao meio ambiente. O aquecimento global resultante da emissão de gases tem recebido atenção generalizada. Os principais gases responsáveis pelo efeito estufa são o óxido nitroso (N_2O), metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) (BAIRD, 2002).

A captura de CO_2 vem sendo estudada, associada ao incentivo do uso de fontes renováveis como a energia solar, eólica e biomassa (D'ALESSANDRO e LONG, 2010). Sendo assim, vários são os estudos que buscam alternativas visando à captura e posterior aplicação do dióxido de carbono. Dentre os processos utilizados atualmente destacam-se: a absorção, a destilação criogênica, a separação por membranas e adsorção (LIMA, GUIMARÃES, *et al.*, 2007; SCHVARTZMAN, 2005; YU, HUANG e TAN, 2012; LIMA, 2012; D'ALESSANDRO e LONG, 2010).

A absorção de CO_2 utilizando aminas é uma tecnologia já amadurecida e eficaz. No entanto, existem problemas econômicos, operacionais e ambientais que limitam sua aplicabilidade. Na destilação criogênica é possível obter CO_2 com elevada pureza, o que facilita sua posterior utilização, porém essa técnica requer uma demanda de energia consideravelmente alta, além de problemas operacionais associados (LI, MA, *et al.*, 2011). As membranas atuam como barreiras semipermeáveis capazes de separar substâncias. No entanto esse processo deixa a desejar quando se tem uma corrente com baixa concentração de CO_2 ou quando é necessário o tratamento de altas vazões de gás (LIMA, 2012).

A adsorção é uma técnica que apresenta diversas aplicações industriais, dentre elas a separação e purificação de gases. É um processo de separação no qual determinados componentes de uma fase fluída são transferidos para a superfície de um adsorvente sólido. Uma vantagem desse processo é não gerar resíduos nem subprodutos. A eficiência do processo da adsorção está relacionada a algumas características do sólido adsorvente utilizado, como por exemplo: alta capacidade de adsorção, seletividade pelo adsorbato em relação aos outros gases presentes e também as características do adsorbato. Além disto, a manutenção destas propriedades quando utilizado por um tempo prolongado e sob condições de elevadas temperaturas é um fator determinante na escolha do adsorvente (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

O estudo do processo de adsorção é feito por meio de isotermas de equilíbrio, que mostram a relação entre a quantidade adsorvida e a pressão de equilíbrio do gás para uma certa temperatura. Assim, é avaliado o desempenho do adsorvente no meio em que esteja sendo aplicado. Este adsorvente, por sua vez deve possuir alta capacidade de adsorção, alta porosidade, elevada área

superficial, baixo custo e facilidade de regeneração (LIMA, 2012). Neste caso, a energia utilizada para a regeneração é um fator chave para a determinação da eficiência e do custo do processo.

Os materiais mais utilizados como adsorventes para adsorção de CO₂ são: carvão ativado, gel de sílica, alumina ativada, polímeros e resinas sintéticas, sólidos inorgânicos porosos, peneiras moleculares e zeólitas (MCCABE, SMITH e HARRIOTT, 1991). As zeólitas são aluminosilicatos muito utilizados como catalisadores e para aplicações que envolvem separações. Esses materiais apresentam uma rede de canais que lhes conferem uma seletividade de forma em escala molecular, alto grau de hidratação, estabilidade da estrutura cristalina quando desidratada, propriedades de troca catiônica, canais uniformes, dentre outras (LUZ, 1995).

A aplicação de alguns tipos de zeólitas em processos de adsorção de CO₂ já é estabelecida na literatura. Bonefant e colaboradores (2008) fizeram uma revisão citando algumas características importantes para se obter um bom desempenho na adsorção de CO₂, como por exemplo, a basicidade; distribuição, tamanho e número de cátions trocáveis; razão Si/Al; tamanho dos poros; polaridade dos adsorbatos; formação de carbonatos; presença de água; pressão e temperatura (BONEFANT, KHAROUNE, *et al.*, 2008).

Existem diversos tipos de zeólitas, por exemplo, as zeólitas X, Y, A, AlPO₄, ZSM-5. Basicamente, o que lhes diferencia é sua estrutura, geometria dos poros e razão Si/Al. As ZSM-5 possuem alta razão Si/Al, elevada estabilidade térmica, alta seletividade de forma, sendo bastante utilizadas industrialmente. Foi desenvolvida pela primeira vez para produzir gasolina a partir de metanol pela Mobil e Union Carbide (KIM e CHUNG, 2003).

Buscando o desenvolvimento de adsorventes mais efetivos e um maior esclarecimento dos mecanismos de adsorção, este trabalho tem como objetivo a síntese de zeólitas do tipo ZSM-5 que serão testadas em processos de adsorção de CO₂ em leito fixo. A zeólita ZSM-5 possui características promissoras para esta finalidade, no entanto, ainda não foi muito explorada para tal aplicação. No presente trabalho, a mesma foi sintetizada com diferentes relações Si/Al (25; 37,5; 50 e 75) com e sem o uso de direcionador orgânico. Desta maneira, buscar-se-á um maior esclarecimento da influência destes fatores nas características da zeólita e, conseqüentemente, no processo de adsorção de CO₂.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

O presente trabalho tem por objetivo o estudo e o desenvolvimento de zeólitas do tipo ZSM-5 para aplicação como adsorventes em processos de adsorção de CO₂. Desta forma, buscar-se-á um adsorvente mais eficiente para a aplicação nos processos que visem à diminuição/eliminação do CO₂ de suas correntes.

2.2 Objetivos específicos

Para que objetivo proposto seja satisfeito, foram necessárias as seguintes etapas:

- Síntese da zeólita ZSM-5 com o uso de direcionador orgânico nas razões de Si/Al iguais a 25; 37,5; 50 e 75;
- Síntese da zeólita ZSM-5 sem o uso de direcionador orgânico nas razões de Si/Al iguais a 25; 37,5; 50 e 75;
- Caracterização físico-química dos materiais desenvolvidos por meio de TG/DTG, BET, DRX, FTIR, MEV/EDS;
- Avaliação da capacidade de adsorção de CO₂ dos materiais sintetizados;
- Análise e interpretação dos resultados obtidos por meio das técnicas de caracterização e dos experimentos de adsorção.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Processos de captura de CO₂

As principais operações unitárias descritas na literatura para capturar CO₂ contido numa mistura de gases são: absorção, destilação criogênica, separação por membranas e adsorção (LIMA, GUIMARÃES, *et al.*, 2007; SCHVARTZMAN, 2005; YU, HUANG e TAN, 2012; LIMA, 2012; D'ALESSANDRO e LONG, 2010).

A técnica de absorção pode ser dividida em absorção química e absorção física. No processo de absorção química, uma corrente contendo uma solução aquosa de amina entra em contracorrente com uma corrente gasosa contendo o contaminante, por exemplo, o CO₂, em uma torre de absorção. Em seguida a corrente contendo a solução de amina passa por uma torre de extração, onde é aquecida liberando o CO₂. A regeneração do solvente é feita em altas temperaturas (100 – 140°C). Após sua regeneração, o solvente pode ser utilizado novamente. O gás liberado é comprimido e armazenado (MONDAL, BALSORA e VARSHNEY, 2012; YU, HUANG e TAN, 2012; D'ALESSANDRO e LONG, 2010).

Na absorção física, a absorção do CO₂ é baseada na lei de Henry, isto é, nas relações de equilíbrio líquido-vapor da mistura, e é regulada pela pressão e temperatura do sistema. O CO₂ é absorvido sob uma pressão elevada e uma baixa temperatura, e desorvido a pressão reduzida e pelo aumento da temperatura. Esta tecnologia tem sido amplamente aplicada a muitos processos industriais (LIMA, 2012; YU, HUANG e TAN, 2012)

A vantagem da absorção química reside no fato que esta é a tecnologia mais amadurecida para a captura de CO₂ e tem sido comercializada por muitas décadas (D'ALESSANDRO e LONG, 2010). Outra vantagem é que ela pode ser adaptada em usinas já existentes. No entanto a técnica apresenta várias desvantagens, incluindo: baixa capacidade de carga de CO₂; equipamentos com altas taxas de corrosão, alto consumo de energia durante a regeneração do absorvente devido a alta temperatura utilizada; e a necessidade de equipamentos de grande porte (RESNIK, 2004 e HASZELDINE, 2009 *apud* YU, HUANG e TAN, 2012).

O método de separação criogênico é largamente utilizado comercialmente para a separação do CO₂ em correntes que possuem concentrações elevadas deste gás (tipicamente mais do que 50 %) (MONDAL, BALSORA e VARSHNEY, 2012). É um processo de separação de gases onde os componentes gasosos de uma mistura são separados por condensação. A técnica envolve o arrefecimento dos gases a uma temperatura muito baixa (inferior a – 73,3°C) para que o CO₂ possa ser liquefeito e separado. A vantagem desse processo é a obtenção do CO₂ liquefeito e com elevada pureza, o que facilita o transporte (LIMA, 2012). Esta técnica é teoricamente boa para separação de

CO₂, no entanto, a demanda de energia nesse processo é consideravelmente alta. (LI, MA, *et al.*, 2011). Outra desvantagem é que, normalmente o CO₂ está presente em misturas com outros gases (SO_x, NO_x, H₂O) que interferem seriamente no arrefecimento e causam corrosão e incrustações nos equipamentos. Além disso, pode ocorrer a formação de sólidos, como por exemplo água congelada, que se depositam nos equipamentos e reduzem as taxas de transferência de calor, diminuindo a eficiência do processo. À luz destas limitações e do alto custo de refrigeração, este processo pode ser usado apenas para circunstâncias especiais como um adjuvante para outros processos (MONDAL, BALSORA e VARSHNEY, 2012).

Já a separação por meio de membranas é capaz de separar substâncias por mecanismos como difusão, adsorção, transporte iônico e também com combinações destas, atuando como uma barreira semipermeável. O mecanismo é baseado nas diferentes interações físicas e/ou químicas entre os gases e o material da membrana. As membranas têm grande potencial na separação de misturas gasosas como CO₂/H₂ e CO₂/N₂. Uma ampla variedade de materiais e processos utilizando membranas estão disponíveis, alguns já em escala industrial, e potencialmente aplicáveis na separação de CO₂. O desempenho e custo da utilização de membranas em larga escala para captura de CO₂, irá depender do material que constitui a membrana (LI, MA, *et al.*, 2011). No entanto, uma desvantagem na utilização de membranas é quando a concentração de CO₂ na corrente é baixa (inferior a 20%), nesta condição o processo torna-se ineficaz. Quando são utilizadas altas vazões de gás, a membrana pode deixar passar algumas moléculas de CO₂, tornando-se necessários múltiplos estágios para uma remoção satisfatória (MONDAL, BALSORA e VARSHNEY, 2012). Para tratamentos de altas vazões de gases, por exemplo, de uma usina, uma grande área composta por membranas se faz necessária, dificultando assim a utilização dessa tecnologia em escala industrial (PIRES *et al.*, 2011 *apud* LIMA, 2012).

3.2 Adsorção

A adsorção é um processo de separação no qual determinados componentes de uma fase fluída são transferidos para a superfície de um adsorvente sólido. Geralmente, pequenas partículas do adsorvente são mantidas em leito fixo enquanto que o fluido percola pelo leito. O adsorvente adsorve o adsorbato até que sua capacidade em adsorve-lo seja esgotada. Nesta condição, o sistema está em equilíbrio e o adsorvente saturado do componente que se deseja retirar. Após a saturação do adsorvente, o mesmo pode ser regenerado por modificações na pressão/temperatura no caso de fisisorção (MCCABE, SMITH e HARRIOTT, 1991).

O processo de adsorção na superfície do sólido ocorre através de forças intermoleculares que podem ser de diferentes naturezas, o tipo de interação ocorrida depende das espécies envolvidas. Basicamente, existem dois tipos de adsorção: fisissorção e quimissorção.

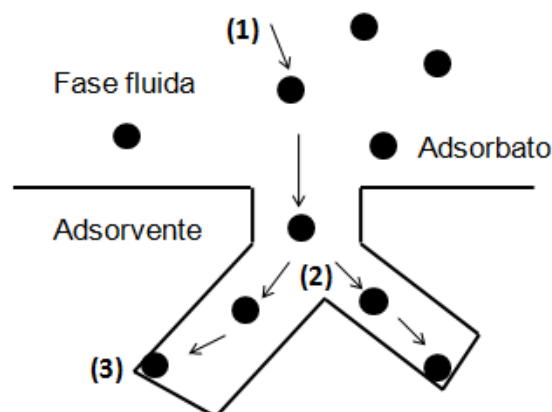
A fisissorção, também chamada de deposição, pode ser caracterizada pelas interações intermoleculares do tipo Van Der Waals e eletrostáticas, baixas temperaturas de adsorção, baixo calor de ativação (2 ou 3 vezes menor que o calor latente de vaporização), não ocorre em sítios específicos, pode ocorrer com formação de mono e/ou multicamadas, é rápida, facilmente reversível e não há dissociação das espécies envolvidas.

A quimissorção, no entanto, é um tipo de adsorção no qual as moléculas são aderidas por meio de ligações químicas com altos calores de adsorção (2 ou 3 vezes maior que o calor latente de vaporização) e ocorre a transferência de elétrons. Além de interações mais fortes, também se pode caracterizar a quimissorção por serem altamente específicas, necessitando de sítios ativos específicos, altas temperaturas e a existência apenas de monocamadas. Pode ser lenta e irreversível e, normalmente, ocorre dissociação (RUTHEN, 1984; FROMENT, B. e J., 2011).

As etapas envolvidas no processo de adsorção são descritas pelas seguintes etapas (Figura 1):

- 1) Difusão da fase fluida através da superfície do adsorvente (difusão externa);
- 2) Difusão da fase fluida pelos poros do adsorvente (difusão interna);
- 3) Adsorção do adsorbato sobre a superfície interna intraparticular, esta etapa pode envolver diferentes mecanismos, como a fisissorção, quimissorção, troca iônica, complexação e precipitação química (RICHARDSON, 2002).

Figura 1 - Etapas do processo de adsorção.



(Fonte: Adaptado de FROMENT, B. e J., 2011)

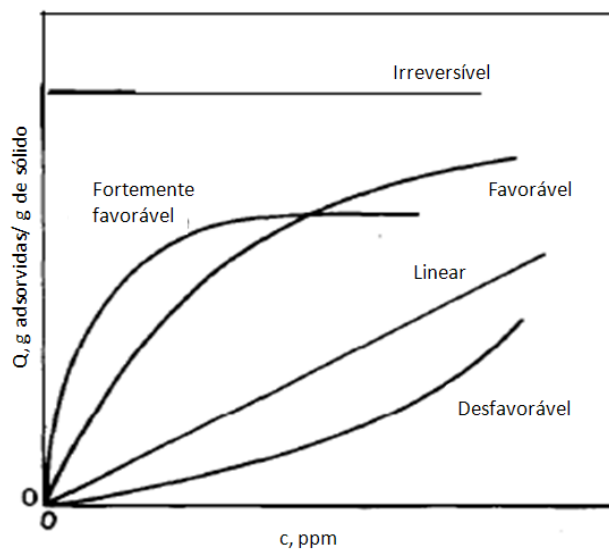
A adsorção de CO₂ a partir de uma corrente gasosa é um processo a seco, portanto, não possui nenhum subproduto tal como água residual conforme ocorre no processo de absorção. Além disso, requer baixo consumo de energia quando comparado a processos como destilação criogênica e absorção (MONDAL, BALSORA e VARSHNEY, 2012).

3.2.1 Relações de equilíbrio

O estudo do equilíbrio fornece informações para avaliar a capacidade do adsorvente em remover o adsorbato desejado. Esse estudo é feito através da análise da isoterma de equilíbrio, que mostra a relação entre a quantidade adsorvida e a pressão de equilíbrio do gás para certa temperatura, ou seja, é a curva que relaciona a quantidade adsorvida com a massa inicial de adsorvente, a partir da concentração na fase fluida após o equilíbrio de adsorção.

Através desses dados de equilíbrio foram desenvolvidos modelos matemáticos para prever o comportamento desses processos sob determinadas condições de operação. Na Figura 2 são apresentados alguns exemplos de isotermas, a concentração da fase sólida (Q) é expressa como kg de adsorbato (soluto) / kg de adsorvente (sólido), já a concentração, na fase fluida (gás ou líquido) (c) é expressa na forma de kg adsorbato/m³ de fluido.

Figura 2 - Alguns tipos de isotermas de adsorção.



(Fonte: Adaptado de MCCABE, SMITH e HARRIOTT, 1991)

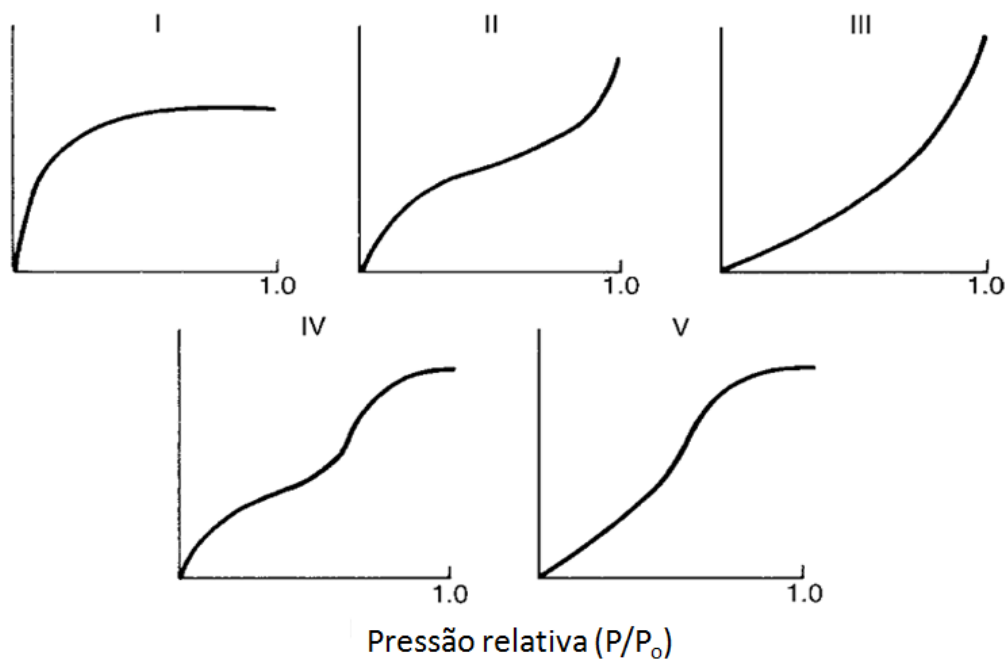
Na Figura 2 as isotermas convexas, mostram o comportamento para processos favoráveis. Quando a relação é linear, a quantidade adsorvida é proporcional à quantidade de adsorbato na fase fluida. Este é o caso limite inferior de uma isoterma favorável onde a quantidade adsorvida é independente da diminuição da concentração na fase fluida. Já para a curva côncava, o processo é

desfavorável, pois a carga de adsorvente necessária é muito maior que a concentração de adsorbato (MCCABE, SMITH e HARRIOTT, 1991).

O equilíbrio é um conceito dinâmico, no qual a taxa de espécies adsorvidas é a mesma taxa de espécies dessorvidas. A físico-química envolvida no processo pode ser muito complexa, por essa razão nenhum resultado satisfatório que explique totalmente todos os sistemas foi encontrado até o momento.

Cada sistema de adsorção é classificado por uma isoterma, que possui uma curva característica. No entanto esta classificação é mais bem aplicada à adsorção de gases. As diferentes curvas que caracterizam os sistemas de adsorção são representadas na Figura 3, na coordenada tem-se a quantidade adsorvida por grama de adsorvente e na abscissa, pressão relativa do sistema (RICHARDSON, 2002).

Figura 3 - Curvas características de cada tipo de isoterma.



(Fonte: Adaptado de RICHARDSON, 2012)

A curva identificada como I, é característica de materiais microporosos com diâmetro de poro de tamanho semelhante a molécula que está sendo adsorvida. A adsorção ocorre no interior dos microporos formando uma monocamada de adsorbato. Isothermas do tipo II são obtidas em materiais com diâmetro superiores a microporos formando uma monocamada. O ponto de inflexão ocorre perto da conclusão da primeira monocamada adsorvida. O tipo III é obtido quando a interação adsorbato-adsorbato é maior que a interação adsorbato-adsorvente, sendo assim, forma-se multicamadas. A

isoterma do tipo IV ocorre em adsorventes porosos com poros em torno de 1,5 – 100 nm. Em pressões superiores a inclinação, ocorre o aumento da quantidade adsorvida até que os poros ficam cheios, o ponto de inflexão ocorre normalmente perto da conclusão da primeira monocamada. O tipo V é observado quando há pouca interação adsorbato-adsorvente (semelhante ao tipo III), e também estão associadas com materiais com diâmetro de poros na faixa de 1,5 – 100 nm (RUTHEN, 1984).

3.2.1.1 Isoterma de Langmuir (tipo I)

É o modelo mais simples das isotermas de equilíbrio, segue o pressuposto de que as forças responsáveis pela adsorção são da mesma natureza que as forças que se apresentam nas ligações químicas. É uma equação com embasamento físico, que considera um gás ideal sendo adsorvido por uma superfície ideal, aonde ocorre uma reação entre o gás e o sítio vazio. Como não é uma equação empírica, existem várias relações e considerações intermediárias que devem ser feitas para se obter a Equação 1 (MURANAKA, 2010):

$$q = \frac{x}{m} = \frac{(x/m)^{\circ} b C_{liq}}{1 + b \cdot C_{liq}} \quad (1)$$

onde x é a massa absorvida de adsorbato, m é a massa de adsorvente, q é a razão entre essas massas, C_{liq} é a concentração do adsorbato na solução líquida, $(x/m)^{\circ}$ representa a adsorção máxima (possui o mesmo significado que o termo (q°) e b , a constante de Langmuir, relacionada à afinidade entre adsorvente e adsorbato. A Equação 1 pode ser linearizada para a forma:

$$\frac{1}{(x/m)} = \frac{1}{b(x/m)^{\circ} C_{liq}} + \frac{1}{(x/m)^{\circ}} \quad (2)$$

na qual os termos são os mesmos da Equação 1.

3.2.1.2 Isoterma de Freundlich (tipo II e III)

É uma equação empírica utilizada para descrever adsorventes de superfície heterogênea, representada pela Equação 3 (MURANAKA, 2010).

$$q = \frac{x}{m} = K C_{liq}^N \quad (3)$$

onde K é uma constante de proporcionalidade e N , uma constante de Freundlich. Estas constantes estão relacionadas à capacidade de adsorção e os demais termos seguem as mesmas definições da isoterma de Langmuir. A Equação 3 pode ser linearizada resultando na Equação 4.

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log(K) + n \log(C_{liq}) \quad (4)$$

3.2.1.3 Isoterma de B.E.T. (tipo IV e V)

Este modelo assume que as interações envolvidas em um processo de fisissorção, sejam interações de Van Der Waals, resultando assim em multicamadas de adsorção. Esta isoterma é uma adaptação do modelo de Langmuir, que não se limita à monocamada, ou seja, a adsorção ocorre em multicamadas e cada uma se comporta como no modelo proposto por Langmuir, sendo expressa conforme exposto na Equação 5 (BALDISSARELI, 2006):

$$q = \frac{BC_{liq}Q^\circ}{(C_s - C_{liq})\left[1 + (B - 1)\left(\frac{C_{liq}}{C_s}\right)\right]} \quad (5)$$

onde C_s ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) é a concentração de saturação do soluto, Q° ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) é a concentração máxima de soluto adsorvido por grama de solvente, B é uma constante que tem relação com a energia de interação da superfície. Os demais termos são os mesmos presentes na isoterma de Langmuir. A Equação 5 ainda pode ser linearizada resultando na Equação 6.

$$\frac{C_{liq}}{q(C_s - C_e)} = \left(\frac{1}{BQ^\circ}\right) + \left(\frac{B - 1}{BQ^\circ}\right)\left(\frac{C_{liq}}{C_s}\right) \quad (6)$$

onde os termos são os mesmos da Equação 5.

3.2.2 Tipos de adsorventes

A maioria dos adsorventes são materiais altamente porosos e a adsorção ocorre principalmente no interior das partículas, sobre as paredes dos poros em pontos específicos chamados sítios ativos. Os adsorventes mais utilizados são: carvão ativado, gel de sílica, alumina ativada, polímeros e resinas sintéticas, peneiras moleculares e zeólitas (MCCABE, SMITH e HARRIOTT, 1991).

A seguir são descritas algumas das principais características dos adsorventes mais utilizados:

- *Carvão ativado*: é um material microcristalino proveniente da decomposição térmica da madeira, casca de planta e carvão. Possui valores de área de superfície específica entre 300 - 1200 m²/g , diâmetro médio de poros entre 10 e 60 Å. Utilizado em processos de remoção de nitrogênio do ar, de eteno a partir de metano e hidrogênio, remoção de odores de gases, recuperação de vapores de gases, remoção de SO_x e NO_x, purificação de hélio, purificação da água, incluindo a remoção de fenol, compostos halogenados, pesticidas e cloro.
- *Gel de sílica*: Este adsorvente é produzido através de um precursor de sílica e o meio pode ser ácido ou básico. Possui área superficial específica de 600 a 800 m²/g, diâmetro médio de poros de 20 a 50 Å. Aplicado principalmente para desidratação e secagem de gases, refrigerantes, solventes orgânicos, óleos de transformador, controle de ponto de orvalho do gás natural e fracionamento de hidrocarbonetos.
- *Alumina ativada*: para preparar este material se ativa o óxido de alumínio hidratado e, por aquecimento, remove-se a água. É usado para secar gases e líquidos, remoção de HCl a partir de gás hidrogênio, remoção de compostos de flúor e boro em processos de alquilação. Possui área superficial específica em torno de 200 e 500 m²/g, com diâmetro médio de poros entre 20 e 140 Å.
- *Polímeros e resinas sintéticas*: São produzidas pela polimerização de monômeros. São utilizadas para purificação de água, incluindo a remoção de fenol, clorofenóis, cetonas, álcoois, cloro e aromáticos, pesticidas, corantes, separação de ácidos graxos a partir de água e tolueno, separação de aromáticos a partir de hidrocarbonetos alifáticos.
- *Zeólitas*: As zeólitas são aluminosilicatos cristalinos que possuem uma rede cristalina com poros de alta uniformidade. O tamanho uniforme de seus poros é sua maior vantagem frente a outros tipos de adsorventes. O tamanho médio de poros vai de cerca de 3 a 10 Å. São utilizadas para remoção de oxigênio do ar, secagem de gases, remoção da água de azeótropos, purificação de hidrogênio, recuperação de dióxido de carbono, separação de oxigênio e argônio, remoção de acetileno, propano e butano do ar, recuperação de monóxido de carbono a partir de metano e hidrogênio, remoção de Hg, NO_x e SO_x de correntes de gases (RICHARDSON, 2002; GEANKOPLIS, 1998).

3.2.3 Zeólitas

O termo zeólita tem origem do grego *zeo* e *lithos* “pedra que ferve”, devido à eliminação de vapor de água retida nos microporos do mineral quando aquecido. As zeólitas são um grupo de aluminossilicatos cristalinos, que contêm metais alcalinos ou alcalinos terrosos em sua estrutura para balancear as cargas eletrônicas. Possuem a fórmula geral TO_4 ($T = Al$ ou Si) formando uma rede de poliedros com tetraedros, como por exemplo, $[SiO_4]^{4-}$ e $[AlO_4]^{5-}$. Quanto à célula unitária, as zeólitas podem ser representadas pela fórmula geral mostrada na Equação 7:



onde n é a valência do cátion M , w o número de moléculas de água, x e y o número total de tetraedros (YU, HUANG e TAN, 2012; BRAGA e MORGON, 2007; LUNA e SCHUCHARDT, 2001; RUTHEN, 1984).

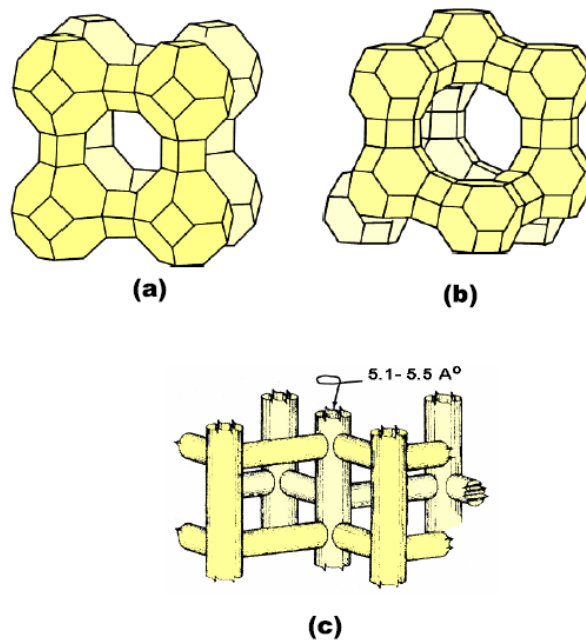
As zeólitas são divididas em três grupos principais de acordo com sua estrutura e geometria dos poros, sendo:

- A, X, Y e modernita;
- $AlPO_4$, SAPO e MeAlPO;
- ZSM-5 e silicata.

As zeólitas A (Figura 4a), X, Y (Figura 4b) e modernita possuem baixa razão Si/Al, o que lhes proporciona uma alta capacidade de troca iônica. Sua estrutura é bem polarizada por conter várias pontes Si-O-Al, que resulta em um material com características higroscópicas, tendo como utilização principal o uso como dessecantes e em processos de purificação. As zeólitas X e Y são semelhantes em estrutura, porém, possuem razão Si/Al distintas. A zeólita X possui razão Si/Al entre 1 e 1,5, enquanto a Y apresenta uma maior proporção de sílica resultando em uma razão Si/Al acima de 2,5 (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

As zeólitas do tipo $AlPO_4$, SAPO e MeAlPO são fosfatos aluminossilicato-metálicos sintetizados sem cátions alcalinos, usando-se aminas orgânicas e compostos de amônio quaternário como agentes direcionadores. As ZSM-5 (Figura 4c) apresentam uma estrutura com alta razão Si/Al ($Si/Al > 15$) e sua síntese faz uso do TPA (tetra-propilamonio) que age como um modelo para a formação da estrutura (BRAGA e MORGON, 2007).

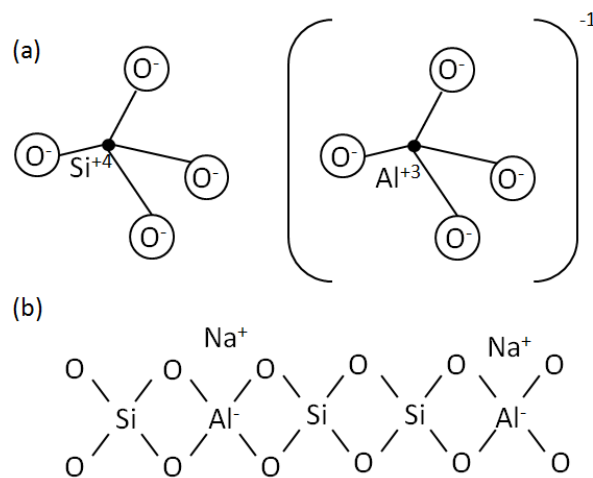
Figura 4 - Esquema mostrando as diferentes estruturas das zeólitas: (a) zeólita A, (b) zeólita do tipo X, Y e (c) zeólita ZSM-5.



(Fonte: BONEFANT, KHAROUNE, *et al.*, 2008)

As zeólitas possuem um arranjo tetraédrico, no qual quatro átomos de oxigênio estão ligados a um átomo central, que pode ser Al ou Si (Figura 5a). Essa configuração gera um desbalanceamento de carga, pois o alumínio é trivalente, sendo assim os tetraedros AlO_4^- induzem cargas negativas na estrutura. Para balancear essa carga é necessária a presença de cátions como, por exemplo, o Na^+ (Figura 5b) (PEGUIN, 2002).

Figura 5 - (a) Unidade básica das zeólitas; (b) Cátions compensando a carga da zeólita.



(Fonte: Adaptado de PEGUIN, 2002)

As espécies catiônicas podem ser facilmente trocadas por outros íons positivos. A troca pode ser total ou parcial e é feita, basicamente, pela passagem de uma solução aquosa contendo um sal do cátion que se deseja trocar. Em alguns casos, a esfera de coordenação dos cátions hidratados impede a entrada do íon a ser trocado no sistema, pode-se então realizar a troca iônica em estado sólido (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

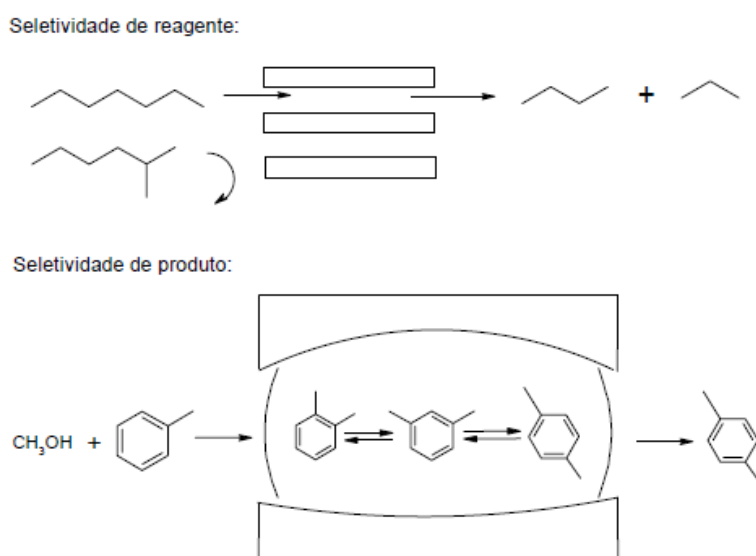
Os diferentes tipos de zeólitas formadas dependem de certos fatores no momento da síntese, por exemplo, temperatura, pressão, concentração, tempo, pH, precursores de alumínio e silício, íons catiônicos. O cátion utilizado na síntese irá direcionar a estrutura e a formação dos poros do material (BRAGA e MORGON, 2007).

Os principais usos das zeólitas incluem: trocadores iônicos em detergentes, adsorventes, separação/purificação de gases, agricultura, horticultura e principalmente, como catalisadores nas indústrias de refino do petróleo e petroquímica (BRAGA e MORGON, 2007; LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

No entanto, as zeólitas também são muito estudadas em processos de adsorção. Lima e colaboradores (2007) realizaram um estudo da capacidade da zeólita 13X para a separação de gases industriais contendo CO₂ e ar. Stragliotto e colaboradores (2009) avaliaram a capacidade da zeólita 13 XK comparando com carvão ativado e carvão ativado modificado na adsorção de gases de queima. De acordo com a literatura, as zeólitas apresentam boa seletividade para o CO₂ em misturas de gases.

Para que a zeólita seja eficiente na aplicação como adsorvente, determinadas características devem estar presentes, entre as quais:

- Alta área superficial;
- Propriedades que variam desde hidrofóbicas a hidrofílicas;
- Estrutura com sítios ativos que podem ser ácidos dependendo da aplicação;
- Tamanho de poros e cavidades de acordo com a molécula que se quer adsorver;
- Rede de canais que proporcione seletividade de forma, de reagente, de produto e/ou de estado de transição, como mostrado na Figura 6 (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

Figura 6 - Tipos de seletividade com peneiras moleculares.

(Fonte: LUNA E SCHUCHARDT, 2001)

Algumas características estruturais das zeólitas afetam diretamente o processo de captura de CO_2 . A seguir será feita uma breve descrição de algumas destas características:

- *Influência da basicidade:* As propriedades básicas permitem uma forte atração por moléculas ácidas, pois aumentam a densidade de elétrons. Sendo assim, conter cátions do grupo 1A ($\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$) na estrutura da zeólita facilita a atração por moléculas como o CO_2 . A capacidade de adsorção de CO_2 em zeólitas pode também ser aumentada significativamente pela inserção de óxidos de metais alcalinos, por exemplo, óxidos de metais básicos, tais como os óxidos de terras raras e óxidos alcalinos-terrosos (TSUJI H., 1991 *apud* BONEFANT, KHAROUNE *et al.*, 2008).
- *Influência da distribuição, tamanho e número de cátions trocáveis:* A polarização dos cátions é inversamente proporcional ao raio atômico. Zeólitas como a M-ZSM-5 ($\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$) interagem melhor com o CO_2 . No caso da NaY os íons de sódio que são acessíveis ao CO_2 estão localizados em dois locais. Observa-se uma diminuição da afinidade quando o Na^+ da zeólita X é trocado por íons M^{2+} ($\text{Mg}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$). Nota-se também que a afinidade decai com a introdução de íons trivalentes ($\text{Fe}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Co}^{3+}$) nos tipos X, Y e A.
- *Influência da razão Si/Al:* A adsorção e seletividade para moléculas apolares aumenta quando diminui a razão Si/Al (CALLEJA G. *et al.*, 1998 *apud* BONEFANT, KHAROUNE *et al.*, 2008). Esse efeito pode ser explicado devido ao campo elétrico induzido nos poros das zeólitas, a alcalinidade também aumenta com o aumento no teor de íons Al^{3+} , pois assim tem-se uma maior quantidade de íons trocáveis (LASPÉRAS M. *et al.*, 1996 *apud* BONEFANT, KHAROUNE *et al.*, 2008). Desta maneira, em baixa pressão, os zeólitos que possuem menor

relação de Si/Al possuem maior caráter básico e deveriam ter a melhor capacidade de adsorção e seletividade para as adsorbatos apolares, tais como o CO₂ (BONEFANT, KHAROUNE, *et al.*, 2008).

- *Influência do tamanho dos poros:* O tamanho dos poros da zeólita deve ser adequado para permitir que as moléculas adsorvidas penetrem dentro deles. A relação entre a capacidade de adsorção de CO₂ e o tamanho dos poros depende principalmente da pressão. Em baixas pressões a densidade de adsorvato é maior nos poros menores, enquanto que é mais elevada em poros maiores para altas pressões. A afinidade do zeólito NaA para o CO₂ é mais elevada do que a de zeólitos do tipo NaY e NaX (afinidade para o CO₂ : NaA > NaX > NaY) a baixas pressões. Isso pode ser em parte devido ao pequeno diâmetro dos poros da zeólita A. A maior afinidade da NaA permite maior seletividade para o CO₂ na presença de N₂ e O₂ em relação a NaY e NaX (BONEFANT, KHAROUNE, *et al.*, 2008).
- *Influência da polaridade dos adsorbatos:* Moléculas com maior momento quádruplo permanente podem interagir fortemente com o campo elétrico induzido pelos cátions das zeólitas (BONEFANT, KHAROUNE, *et al.*, 2008).
- *Influência da formação de carbonatos na adsorção de CO₂:* Em zeólitas catiônicas, além da adsorção de CO₂ há a formação de carbonatos (Na₂CO₃) e bicarbonatos (NaHCO₃). A presença desses carbonatos pode diminuir a acessibilidade de CO₂ a uma grande parte da superfície das zeólitas e, assim, contribuir para limitar a sua adsorção (BONEFANT, KHAROUNE, *et al.*, 2008).
- *Influência da presença de água:* A quantidade de água presente pode inibir a adsorção de CO₂ em zeólitas catiônicas, pois induz a formação de carbonatos e bicarbonatos nos sítios. Os bicarbonatos provocam um aumento da temperatura de dessorção do CO₂ (BONEFANT, KHAROUNE, *et al.*, 2008).
- *Influência da pressão e temperatura:* Em geral a capacidade de adsorção das zeólitas aumenta com o aumento da pressão parcial e diminui com o aumento da temperatura. A diminuição na seletividade é mais evidente quando há moléculas menores que o CO₂. O efeito da pressão sobre a adsorção de CO₂ é diretamente proporcional à densidade catiônica nas zeólitas porosas a baixas pressões, enquanto que o volume dos poros é mais importante quando se trabalha a altas pressões. A adsorção diminui com o aumento da temperatura, esse fenômeno está associado às baixas interações adsorvente - adsorbato devido ao aumento da mobilidade das moléculas (BONEFANT, KHAROUNE, *et al.*, 2008).

3.2.3.1 Zeólitas ZSM

As zeólitas da família ZSM começaram a serem produzidas pela indústria Mobil e Union Carbide em 1972, através da inserção de “direcionadores orgânicos” ou “*templates*” em sua síntese (BRAGA e MORGON, 2007). Os membros mais conhecidos dessa família são a ZSM-5, ZSM-11 e a ZSM-12 (SZOSTAK, 1989 *apud* SILVA, 2004). A zeólita ZSM-5 é um material de elevado interesse para catálise em processos químicos e petroquímicos (AGUADO, SERRANO, *et al.*, 2004).

A sigla ZSM-5 é proveniente do inglês *Zeolite Socony Mobil – Five* (onde “5” refere-se à abertura média de seus poros em Å). A estrutura da zeólita é classificada de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) utilizando um código de 3 letras de acordo com o nome do descobridor, sendo a ZSM-5 do grupo MFI = Mobil Five (JUNKES, 2007).

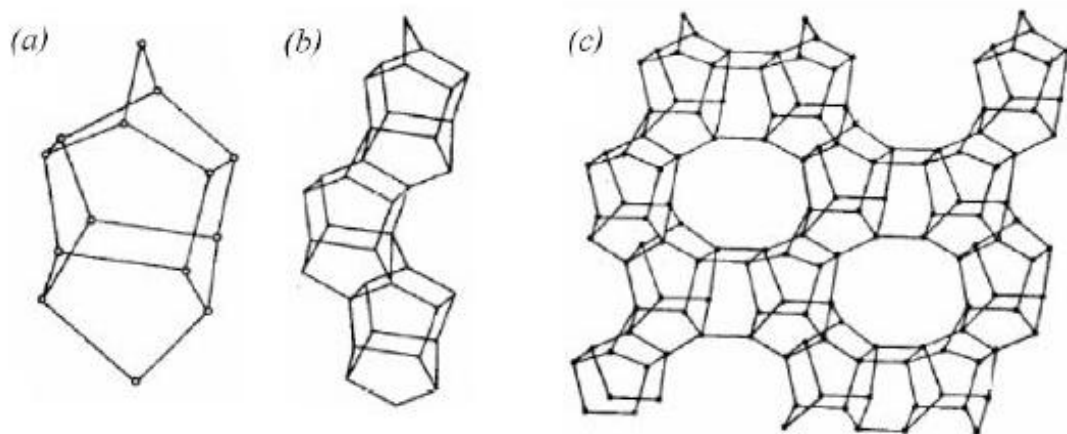
Esta zeólita pertence ao grupo pentasil e apresenta alta razão de Si/Al, o que lhe confere certas propriedades, como por exemplo, alta estabilidade térmica, seletividade de forma, forte acidez, hidrofobicidade moderada e alta hidrofobicidade. Essas características também possuem relação com o número e tipo de cátions presentes em sua rede (KIM e CHUNG, 2003). Os cátions possuem um papel muito importante, uma vez que exercem interações fortes com íons, moléculas polares e quadrupolares, tais como N₂ e CO₂ (NEWSOME e COPPENS, 2015).

A quantidade de átomos de alumínio e de cátions presentes na rede é designado pela razão Si/Al. No caso da zeólita ZSM-5, pode conter até 8 átomos de alumínio por cela unitária, resultando em uma razão Si/Al = 11. Quando essa razão for menor que 11, não há cátions em sua rede e esta zeólita recebe o nome de silicata – 1 (NEWSOME e COPPENS, 2015).

Sua estrutura cristalina apresenta uma cela unitária com 96 tetraedros do tipo TO₄ (T = Si ou Al), possuindo a fórmula química M_{n/x} Al_n Si_{96-n} O₁₉₂.mH₂O (M = cátion de valência x; n varia entre 0 ≤ n ≤ 6 e m corresponde ao número de moléculas de água) (CALDEIRA, 2011). Seus parâmetros de rede da célula unitária são: a = 20,10 – 20,07 Å; b = 19,90 – 19,86 Å; c = 13,40 – 13,36 Å. (GIANETO, 1990 *apud* MIGNONI, DETONI E PERGHER, 2006).

A Figura 7 mostra as unidades de construção da zeólita ZSM-5, sua estrutura básica se dá a partir de unidades pentasil (Figura 7 – (a)), a união dessas unidades dá origem a cadeias (Figura 7 – (b)) que se combinam para formar a estrutura tridimensional da zeólita ZSM-5 (Figura 7 – (c)) (PACE *et al.*, 2000 *apud* CALDEIRA, 2011).

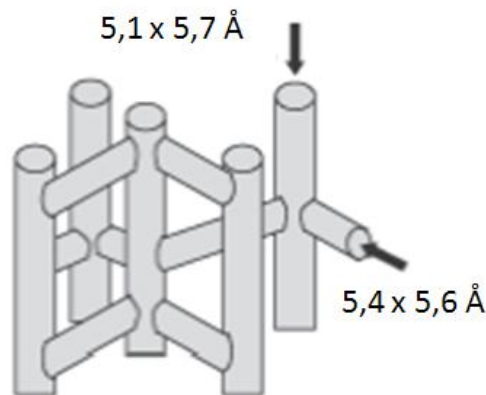
Figura 7 - Unidades de construção da zeólita ZSM-5.



(Fonte: PACE *et al.*, 2000 *apud* CALDEIRA, 2011)

Os poros dessa zeólita são formados por dois sistemas de canais elípticos interconectados, um canal retilíneo e paralelo à direção [010] com dimensões $5,1 \times 5,7 \text{ \AA}$ e o outro sendo um canal senoidal na direção [100] com dimensões $5,4 \times 5,6 \text{ \AA}$, os quais são mostrados na Figura 8.

Figura 8 - Representação estrutural da zeólita ZSM-5.



(Fonte: MIGNONI, DETONI E PERGHER, 2006)

A zeólita ZSM-5 é obtida através do método de síntese hidrotérmico, na qual é necessário uma fonte de alumínio, uma fonte de sílica, uma fonte de cátions e um direcionador orgânico (*template*), podendo também ser produzida na ausência de direcionador. Este processo ocorre em temperaturas na faixa de $100 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$, em meio aquoso e a pressão autógena, ou seja, a uma pressão equivalente a pressão de vapor saturado da água na temperatura da síntese (BRECK, 1974 *apud* SILVA, 2004; ROLAND E KLEINSCHMIT, 1996 *apud* KIM E CHUNG, 2003; MIGNONI, DETONI E PERGHER, 2006).

As condições da síntese como: temperatura, pressão, tempo, natureza e pureza dos reagentes devem ser controladas a fim de se obter uma boa homogeneização e uma condição favorável de nucleação e crescimento dos cristais. Todas essas variáveis podem influenciar na estrutura final do material cristalino. Na Tabela 1 são resumidos alguns desses efeitos (PEGUIN, 2002).

Tabela 1 - Efeito nas variáveis de síntese.

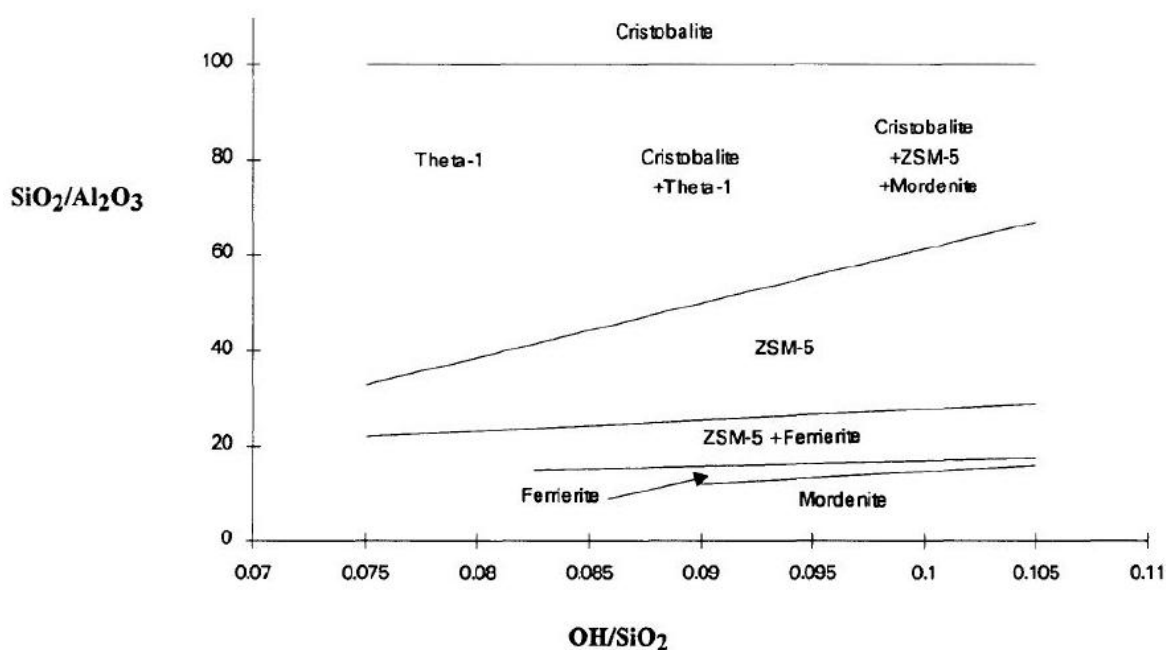
Composição da mistura reacional (razão molar)	Influência
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Composição da estrutura
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	Velocidade e mecanismo de cristalização
OH^-/SiO_2	Tamanho dos cristais
Cátions inorgânicos/ SiO_2	Estrutura e distribuição de cátions
Aditivos orgânicos/ SiO_2	Estrutura e conteúdo de alumínio na estrutura

(Fonte: PEGUIN, 2002)

Os reagentes geralmente utilizados na síntese com direcionador orgânico são: alcóxido de alumínio, especialmente o isopropóxido, pseudobohemita, nitrato de alumínio ou aluminato de sódio (fontes de alumínio); tetraetilortosilicato (TEOS), sílica coloidal - solução coloidal contendo de 30 a 40% de SiO_2 em água, sílica amorfa - SiO_2 com alta área específica ou silicato de sódio (fontes de silício); cloreto de sódio, aluminato de sódio ou hidróxido de sódio (fonte de íons Na^+), água e um direcionador orgânico.

Estudos encontrados na literatura utilizando dietanolamina como direcionador foram realizados variando-se as razões de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e OH^-/SiO_2 . A Figura 9 mostra um diagrama de fases dos produtos obtidos experimentalmente e estabelece o limite inferior e superior da formação de ZSM-5 pura (FORBES e RESS, 1995).

Figura 9 - Diagrama de fases da síntese de ZSM-5 com direcionador orgânico.



(Fonte: FORBES E RESS, 1995)

Como direcionador orgânico pode-se utilizar hidróxido de propilamônio (TPAOH) (SONG, JUSTICE, *et al.*, 2004), brometo de tetrapropil amônio (TPABr) (NARAYANAN, SULTANA e KRISHNA, 1995) ou n-propilamina (RUBIN *et al.*, 1979 *apud* CALSAVARA, YOSHIDA, *et al.*, 2000), dietanolamina (FORBES E REES, 1995).

Fouad e colaboradores (2006) sintetizaram ZSM-5 com diferentes direcionadores (TMAOH, TEAOH, TPAOH e TBAOH). Os autores concluíram que a utilização de TPAOH deu origem a um produto mais cristalino e com maior área superficial ($358 \text{ m}^2/\text{g}$) que os demais.

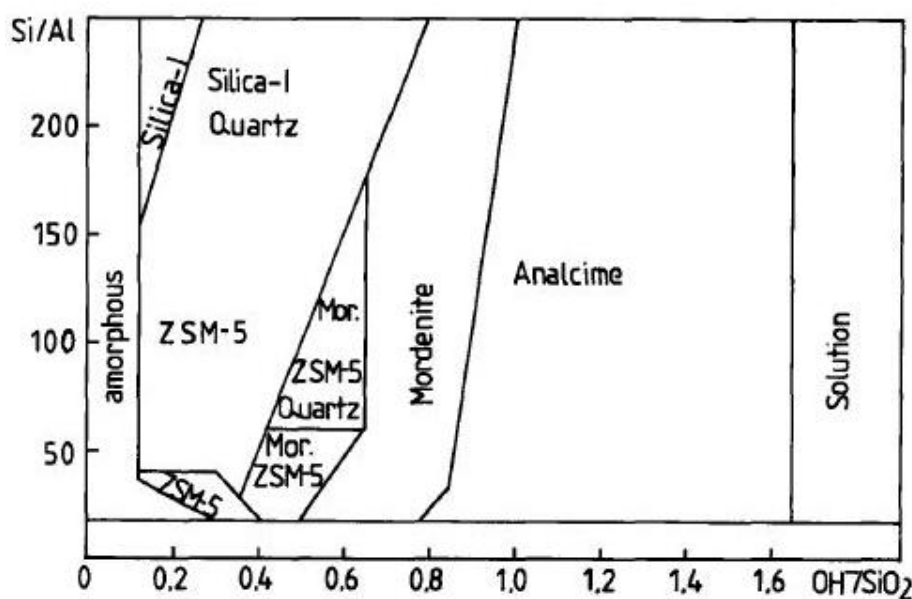
Os compostos orgânicos utilizados como direcionadores orgânicos provocam diversos problemas, como por exemplo, alto custo, contaminação de recursos hídricos, poluição atmosférica, além de obstruir os poros da zeólita. Diversos estudos demonstram ser possível a síntese desta zeólita na ausência de direcionador orgânico, partindo de outras fontes de silício e alumínio. Segundo Caldeira (2011), a zeólita formada na ausência de direcionador possui as mesmas características físicas, químicas e estruturais das zeólitas sintetizadas na presença de direcionador orgânico.

Na literatura são descritas sínteses com diferentes fontes de silício obtendo sucesso na produção de ZSM-5 sem direcionador orgânico, por exemplo: sílica gel amorfa (CALDEIRA, 2011), Ludox As-40 (KIM, NOH, *et al.*, 2006; NARAYANAN, SULTANA E KRISHNA, 1995), solução 25% de sílica (CHENG, LIAO, *et al.*, 2008), entre outros.

Tissler e colaboradores (1989) avaliaram a influência da fonte de silício na cristalização da ZSM-5 sem direcionador orgânico em uma faixa de $\text{Si}/\text{Al} = 10 - 200$. As fontes de silício testadas

foram solução de silicato de sódio, sílica hidrogel e sílica pirogênica. A Figura 10 mostra um diagrama de fases dos produtos da síntese da zeólita utilizando sílica pirogênica como fonte de silício, segundo os autores, cristais puros de ZSM-5 foram obtidos para uma faixa de $\text{Si/Al} = 12 - 200$, para uma razão $\text{OH/SiO}_2 = 0,15 - 0,6$. Não foi possível a obtenção de ZSM-5 pura quando sílica hidrogel foi utilizada como fonte de silício, apenas misturas de ZSM-5 com outras fases. Enquanto que a síntese usando solução de silicato de sódio, resultou em ZSM-5 pura nas faixas de $\text{Si/Al} = 12 - 50$ e $\text{OH/SiO}_2 = 0,13 - 0,17$.

Figura 10 - Diagrama de fases da síntese de ZSM-5 utilizando sílica pirogênica e sem direcionador orgânico.



(Fonte: TISSLER, U. *et al.*, 1989)

Como fonte de alumínio é comum a utilização de aluminato de sódio e como fonte de íons Na^+ , hidróxido de sódio (CALDEIRA, 2011; KIM, NOH, *et al.*, 2006; NARAYANAN, SULTANA e KRISHNA, 1995; CHENG, LIAO, *et al.*, 2008).

O mecanismo de formação da zeólita sem direcionador orgânico ainda não está totalmente compreendido, porém sugere-se que os cátions Na^+ , além de atuarem como balanceadores de carga, atuam também como um direcionador na formação da estrutura. Kim e colaboradores (2004) realizaram alguns estudos explorando a influência de certas variáveis de síntese na formação de ZSM-5 na ausência de direcionador. Por meio de seus resultados ficou evidente a importância do conteúdo de Na_2O e da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sobre o produto final.

Os resultados mostram que o teor de Na_2O deve ser controlado, dependendo da relação molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, isto é, quanto maior a razão de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, maior é a quantidade de Na_2O necessário

para obter ZSM-5 pura. Quando a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ é inferior a 30, o mais provável é a formação de mordenita, por isso o conteúdo de Na_2O deve ser o mais baixo possível, levando a formação de ZSM-5 (KIM, NOH, *et al.*, 2004).

3.2.4 Caracterização de zeólitas

A estrutura da zeólita do tipo ZSM-5 pode ser identificada através de um conjunto de técnicas que se complementam e permitem a caracterização estrutural, morfológica e físico-química.

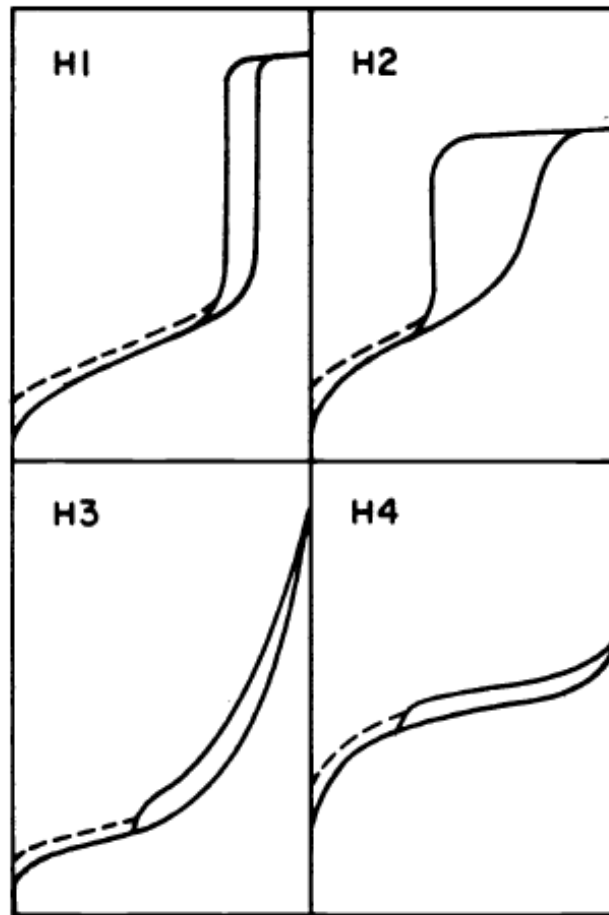
A análise termogravimétrica (TGA) mede a variação de massa de uma substância e é registrada em função da temperatura ou do tempo. As variações de massa são devido à interação com a atmosfera, vaporização e decomposição (CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000). Por meio desta técnica é possível identificar as regiões de perda de massa e a estabilidade térmica de uma amostra. Em zeólitas, a perda de massa está associada principalmente a moléculas de água adsorvidas na superfície e/ou interior dos poros e de matéria orgânica, oriunda do direcionador orgânico utilizado na síntese.

Uma informação importante na caracterização de uma zeólita para utilização em sistemas de adsorção é sua área superficial específica. Para isso, utiliza-se o método proposto pelos pesquisadores BRUNAUER, EMMETT e TELLER (1938). O método baseia-se na determinação de isotermas de adsorção de nitrogênio pela amostra. Neste método é avaliada a quantidade de nitrogênio gasoso necessário para formar uma monocamada em uma substância sólida à temperatura constante, sendo a quantidade de gás adsorvido obtida em função da pressão. O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. As formas das isotermas mais encontradas são resumidas em cinco tipos principais: I, II, III, IV ou V (Figura 3).

O tipo de isoterma é função do tamanho do poro do material. De acordo com a IUPAC, os sólidos são classificados como microporosos quando possuem um diâmetro de poro menor que 2 nm, mesoporosos para diâmetros entre 2 e 50 nm e macroporoso para diâmetros maiores que 50 nm. A isoterma do tipo I é característica de sólidos com microporosidade. As isotermas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes, respectivamente. A isoterma do tipo III é característica de sistemas onde as moléculas do adsorbato possuem mais interação entre si do que com o sólido (JUNKES, 2007; SING, EVERETT, *et al.*, 1985).

Um fenômeno que pode ocorrer é a histerese, que consiste na dificuldade de dessorver as moléculas do gás que se encontram condensadas nos poros menores, sendo assim, a isoterma resultante não percorre o mesmo caminho para a dessorção de N_2 . A IUPAC classifica os tipos de histerese conforme Figura 11.

Figura 11 - Perfis das histereses de acordo com IUPAC.

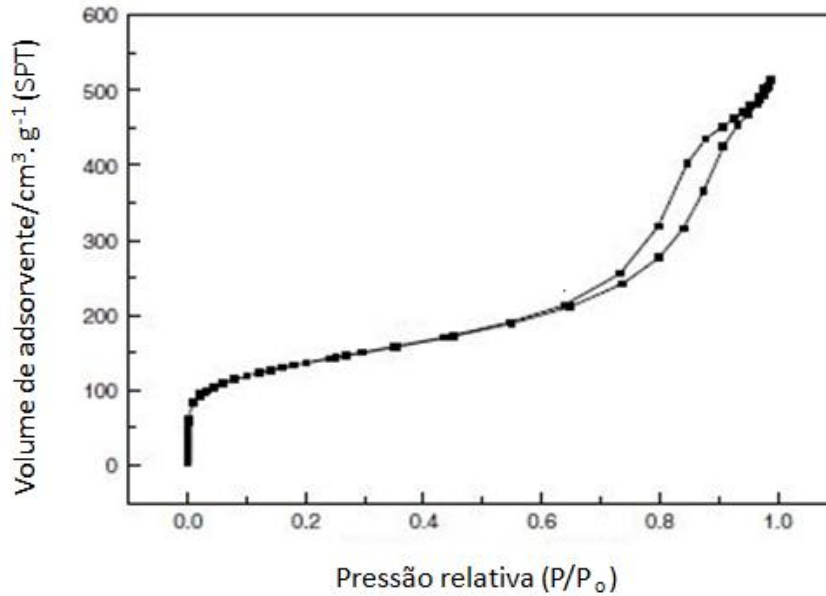


(Fonte: SING, EVERETT, *et al.*, 1985)

A área superficial total da amostra é estimada através do volume do gás adsorvido (V) em função da pressão relativa (P/P_0). A área superficial específica é determinada dividindo-se a área superficial pela massa total da amostra testada. O volume total dos poros (V_p) é calculado através do volume de gás adsorvido para uma pressão relativa próxima da saturação ($P/P_0 \sim 1$) (WEBB E ORR, 1997 *apud* GARCIA, 2010).

A Figura 12 apresenta a isoterma de adsorção/dessorção de N_2 para uma amostra de zeólita ZSM-5. A isoterma obtida é do tipo IV com um ciclo de histerese H1, o que sugere a presença de meso e macroporos. (XU, WU, *et al.*, 2008).

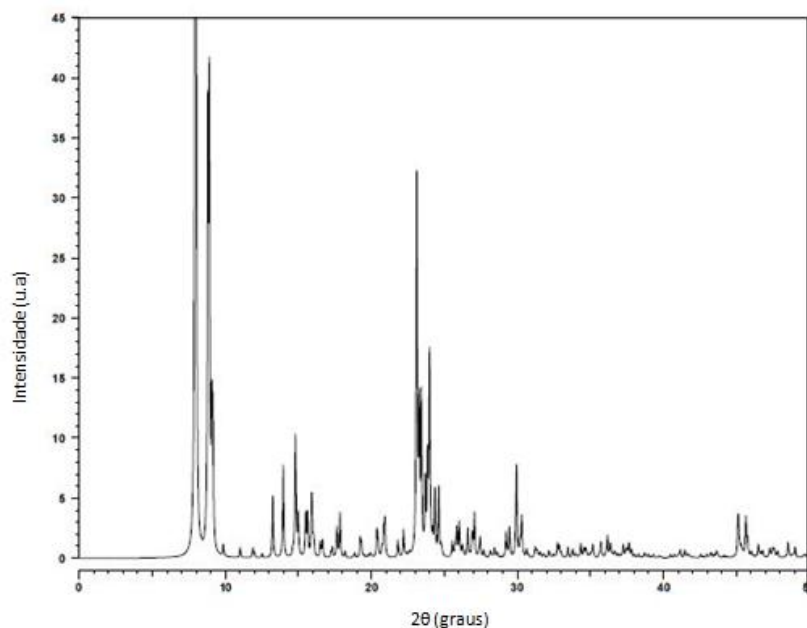
Figura 12 - Isoterma de adsorção/dessorção de N₂.



(Fonte: Adaptado de XU, WU *et al.*, 2008)

A identificação das fases cristalinas e parâmetros de célula unitária podem ser obtidos a partir de resultados da difração de raios X. O padrão simulado para a zeólita do tipo ZSM-5 é encontrado na 4ª edição da “*Collection of simulated XDR powder patterns for zeolites*”, mostrado na Figura 13 (TREACY e HIGGINS, 2001)

Figura 13 - Padrão simulado de DRX para a zeólita ZSM-5.



(Fonte: Adaptado de TREACY E HIGGINS, 2001)

Por meio da espectroscopia de infravermelho é possível identificar as espécies superficiais presentes na amostra, através da presença de bandas características relativas às vibrações internas dos tetraedros e vibrações relacionadas com as ligações entre os tetraedros que fazem parte da estrutura da zeólita.

A Tabela 2 mostra um resumo dos tipos de vibrações identificadas por FTIR para as zeólitas ZSM-5, estes resultados foram obtidos por Ali e colaboradores (2003) para razões de Si/Al variando de 10 até 100.

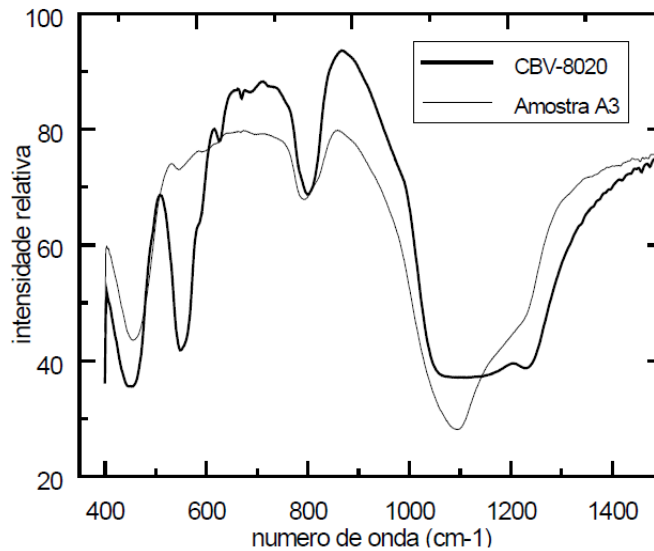
Tabela 2 - Tipos de vibração no infravermelho para zeólitas.

Tipo de vibração	Número de onda (cm⁻¹)
Estiramento assimétrico dos tetraedros	
Externo	1219 - 1223
Interno	1080 - 1098
Estiramento simétrico dos tetraedros	
Externo	791 - 796
Interno	~ 668
Ligações TO (T = Si ou Al)	~ 450
Anel duplo	542 - 546

(Fonte: Adaptado de ALI, BRISDON E THOMAS, 2003)

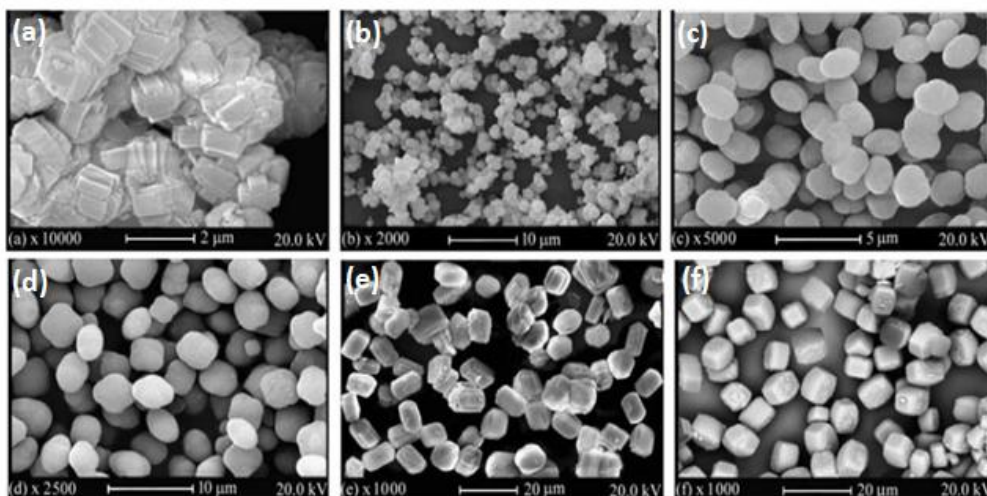
A Figura 14 mostra um espectro de infravermelho de uma zeólita comercial CBV-8020 da PQ Corporation e outro da zeólita produzida em laboratório a partir de sulfato de alumínio, sílica coloidal e n-butilamina (direcionador orgânico) (CALSAVARA, YOSHIDA, *et al.*, 2000). Nesta figura observam-se as bandas características das zeólitas ZSM-5: 450 cm⁻¹ (banda T - O); 550 cm⁻¹ (anel duplo de 5 membros); 795 cm⁻¹ (estiramento simétrico) e 1100 cm⁻¹ (vibrações assimétricas internas aos tetraedros) (NARAYANAN, SULTANA e KRISHNA, 1995).

Figura 14 - Espectro de FTIR de uma amostra comercial de zeólita ZSM-5 e de uma amostra sintetizada por Calsavara e colaboradores (2000).



Outra técnica muito importante para a caracterização de zeólitas é a microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 15 mostra imagens obtidas por intermédio de MEV, onde é revelada a morfologia dos cristais de ZSM-5 com diferentes razões molares de Si/Al. As amostras obtidas por Shirazi e colaboradores (2008) possuem diferentes morfologias de cristal, a partir de uma forma elipsoidal, até a forma cúbica. As micrografias eletrônicas mostram a dependência do tamanho do cristal com a razão molar Si/Al utilizado, sendo o aumento do diâmetro diretamente proporcional ao aumento na razão Si/Al.

Figura 15 - Micrografias de zeólitas ZSM-5 com diferentes razões Si/Al, (a) 10; (b) 20; (c) 25; (d) 30; (e) 40 e (f) 50.



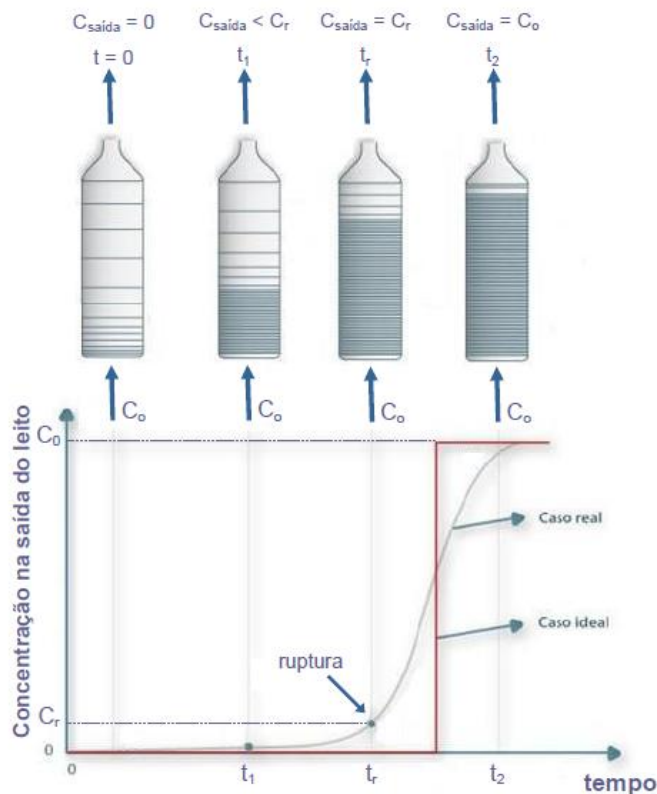
(Fonte: SHIRAZI, JAMSHIDI E GHASEM, 2008)

3.3 Processo de adsorção de CO₂ em leito fixo

A adsorção de líquidos ou gases é feita através da passagem da fase fluida sobre um leito fixo contendo o adsorvente. A fase fluida percola ascendentemente o leito fixo com uma taxa constante. O leito é composto geralmente, de partículas granulares do adsorvente. A concentração do composto que se deseja retirar é monitorada em função do tempo e/ou do comprimento do leito (GEANKOPLIS, 1998).

A Figura 16 mostra o perfil da concentração de saída no leito em função do tempo, essa curva é chamada de curva de ruptura.

Figura 16 - Representação de uma curva de ruptura em leito fixo.



(Fonte: MURANAKA, 2010)

No início, o adsorvente captura o soluto rapidamente na entrada do leito, reduzindo assim a concentração do soluto que sai da coluna, sendo praticamente zero até um tempo menor do que t_1 . A camada inferior fica praticamente saturada, e ao longo do tempo a zona de transferência de massa se move para a parte superior do leito. Após um período de tempo $t < t_r$, praticamente metade do leito está saturado, porém a concentração de saída ainda é baixa. No instante que o leito está quase totalmente saturado, e a concentração de saída do soluto aumenta, diz-se que foi atingido o ponto de ruptura, este pode ser observado na Figura 16 para um tempo $t > t_r$. Após esse ponto, a concentração

de saída do soluto é praticamente igual ao valor na alimentação. O leito e a fase fluida estão então em equilíbrio e as taxas de transferência de massa são baixas (GEANKOPLIS, 1998; MURANAKA, 2010).

O perfil de concentração em função do tempo pode ser usado para prever o tempo necessário que uma corrente deve ficar em contato com o leito, para a obtenção do produto desejado (MCCABE, SMITH e HARRIOTT, 1991). Para o caso ideal a curva possui inclinação vertical, na prática, quanto maior a inclinação, maior o tempo de ruptura e maior será a eficiência do processo. O comportamento da curva de ruptura depende de fatores como difusão interna, taxa de transferência de massa e porosidade do leito (MURANAKA, 2010).

A adsorção em leito fixo pode ser realizada através de diferentes processos, entre eles estão a adsorção com oscilação de pressão (PSA), adsorção com oscilação de temperatura (TSA) e a adsorção elétrica (ESA).

No processo PSA a mistura de gases flui sob pressão através do leito contendo o adsorvente, até que a adsorção do CO_2 atinja a condição de equilíbrio. Após alcançar esta condição, o leito é regenerado pela depressurização, assim o composto retido é desorvido e o leito poderá ser utilizado novamente. Na TSA, a regeneração do leito é feita através do aumento da temperatura. A necessidade de mais energia para regeneração do leito torna o custo do sistema de TSA mais elevado comparado com o PSA. A adsorção elétrica consiste em passar uma corrente de baixa tensão através do leito para regeneração do sistema.

A vantagem do PSA comparado com esses outros métodos, é que a pressão pode ser alterada mais rapidamente que a temperatura e requer baixo gasto de energia. Uma desvantagem é que os componentes devem ser adsorvidos fracamente para garantir a reversibilidade do processo (MONDAL, BALSORA e VARSHNEY, 2012; NEVES e SCHVARTZMAN, 2005; GEANKOPLIS, 1998).

A quantificação do CO_2 adsorvido pode ser feita através de medidas gravimétricas, onde o sistema contendo o adsorvente permanece sobre uma balança analítica. A massa adsorvida de CO_2 é igual a massa adquirida pelo adsorvente durante o processo de adsorção, sendo a diferença da massa inicial (massa de adsorvente) e da massa final (LIMA, GUIMARÃES, *et al.*, 2007). Quando a adsorção é feita com escoamento, a quantificação do CO_2 deve ser realizada com o auxílio de um cromatográfico a gás que analisará a composição do gás de saída e de entrada. A diferença na concentração do CO_2 é o que ficou adsorvido. Ainda, a quantificação do CO_2 adsorvido pode ser realizada em sistema fechado, de forma indireta, através do monitoramento da pressão.

4 METODOLOGIA

A seguir estão apresentados os materiais e os métodos que foram empregados na execução de cada etapa deste trabalho.

4.1 Síntese das zeólitas ZSM-5 com o uso de direcionador orgânico

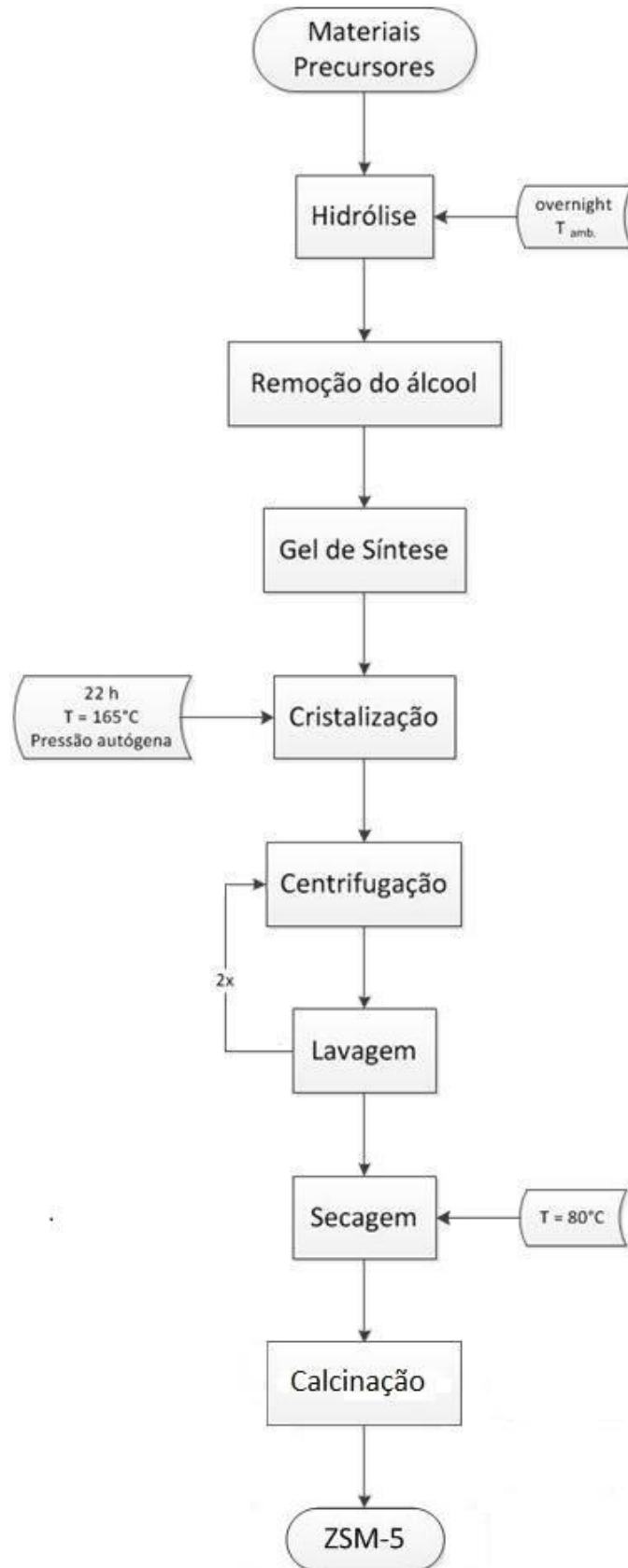
As zeólitas ZSM-5 com o uso de direcionador orgânico foram sintetizadas de acordo com a literatura (MORTOLA, FERREIRA, *et al.*, 2010). Os reagentes utilizados foram: isopropóxido de alumínio (Aldrich, 98%), tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich, 99%), hidróxido de propilamônio (TPAOH, Aldrich), cloreto de sódio (Aldrich, 99,5%) e água destilada.

Para a obtenção das zeólitas nas diferentes relações Si/Al utilizou-se a razão molar dos reagentes conforme mostrada na Tabela 3. O isopropóxido de alumínio é a fonte de alumínio, o TEOS a fonte de silício, o NaCl a fonte de íons Na⁺ e o TPAOH, o direcionador orgânico.

Tabela 3- Razões molares utilizadas na síntese das ZSM-5 com direcionador orgânico.

Razão Si/Al	Al: Si: TPAOH: NaCl: H ₂ O
25	1: 25: 9: 1: 300
37,5	1: 37,5: 9: 1: 301
50	1: 50: 9: 1: 302
75	1: 75: 9: 1: 304

Os reagentes foram misturados, sob agitação magnética, para a formação do gel de síntese. A mistura foi deixada *overnight* para que ocorresse a hidrólise sob temperatura ambiente. Após esse período, o álcool formado foi evaporado. A solução foi então colocada em uma autoclave com revestimento de teflon e levada ao forno a 165°C sob pressão autógena durante 22 horas. Nessa etapa acontece o crescimento e nucleação dos cristais. O produto obtido foi centrifugado a 15 000 rpm e 10°C, por 25 minutos e lavado 2 vezes com água destilada, para remoção do direcionador orgânico de sua estrutura. A zeólita obtida foi posteriormente seca em estufa a 80°C e calcinada a 500°C com rampa de 10°C/minuto durante 4 horas. A calcinação foi realizada a fim de remover totalmente o direcionador orgânico dos poros da zeólita e para estabilizar a estrutura. A Figura 17 apresenta o fluxograma da síntese.

Figura 17 - Fluxograma das operações para a síntese das zeólitas com uso de direcionador orgânico.

4.2 Síntese das zeólitas ZSM-5 sem o uso de direcionador orgânico

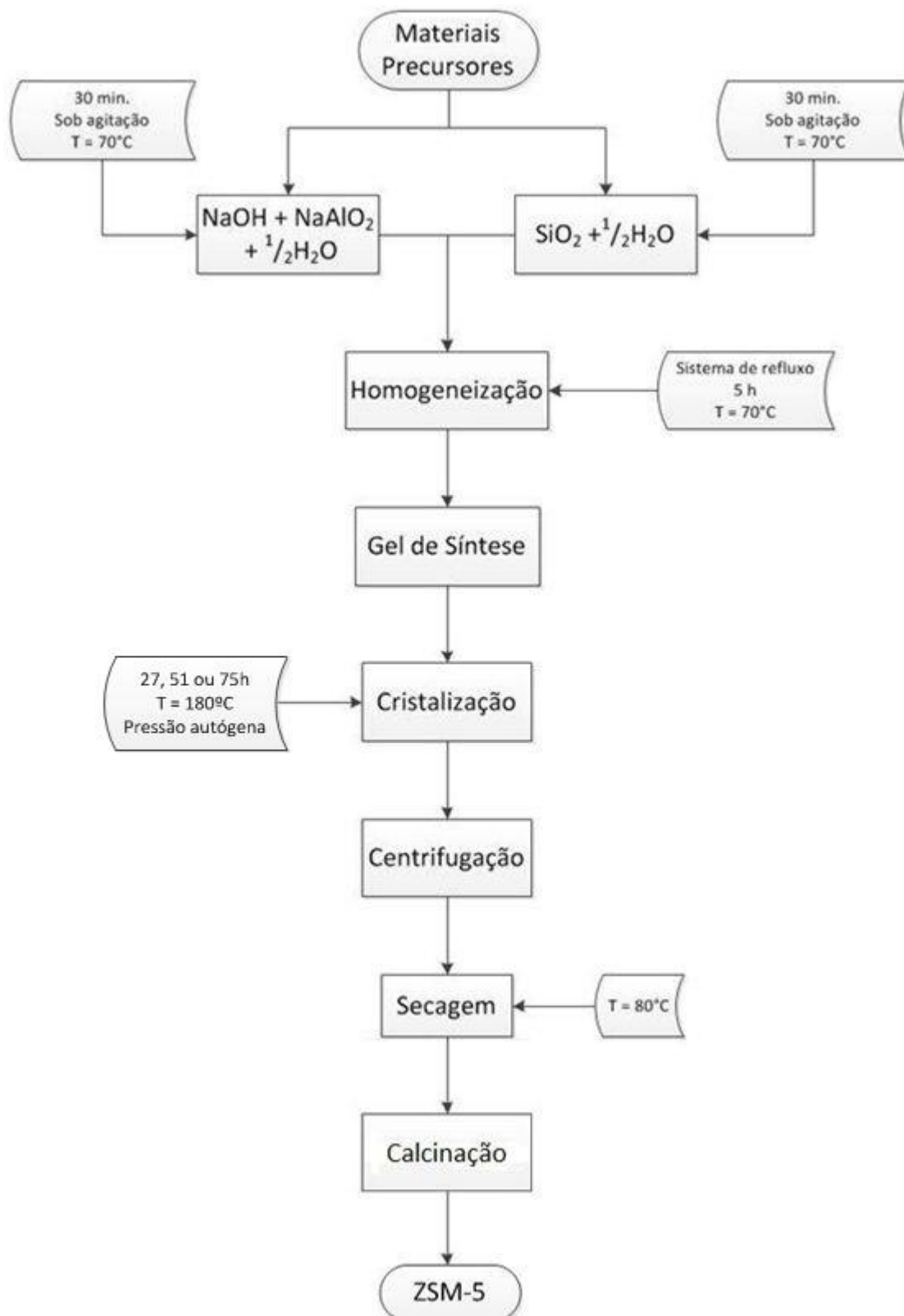
A síntese das zeólitas ZSM-5 sem direcionador orgânico foi realizada de acordo com a literatura (COSTA e ARAUJO, 2010 *apud* CALDEIRA, 2011), utilizando como reagentes: sílica gel amorfa (Aldrich, 99%, tamanho de poro igual a 150 Å, volume dos poros igual a 1,15 cm³/g, 200 – 400 mesh), aluminato de sódio (Aldrich, Al₂O₃: 50 – 56%, Na₂O: 40 – 45%), hidróxido de sódio (Aldrich, 98%) e água destilada. As diferentes razões de Si/Al empregadas na síntese são mostradas na Tabela 4.

Tabela 4- Razões molares utilizadas na síntese das ZSM-5 sem direcionador orgânico.

Razão Si/Al	Al₂O₃: SiO₂:Na₂O: H₂O
25	2: 100: 12: 2500
37,5	2: 150: 18: 2500
50	2: 200: 24: 5000
75	2: 300: 36: 7500

Primeiramente, dissolveu-se o hidróxido de sódio e o aluminato de sódio em metade da água total necessária para a síntese, esta solução foi colocada sob agitação e aquecimento a 70°C por 30 minutos. Em outro recipiente foi dissolvida a sílica gel amorfa no restante de água, esta solução também foi deixada por 30 minutos a 70°C. Após 30 minutos, as duas soluções foram misturadas e homogeneizadas, sob agitação e aquecimento de 70°C por 5 horas em um sistema com refluxo. Nesta etapa ocorre a formação do gel de síntese.

Em seguida, a solução obtida foi transferida para uma autoclave revestida com teflon e levada ao forno a 180°C por um período de 27 horas onde ocorre a nucleação e crescimento dos cristais. O material obtido foi centrifugado e seco em estufa a 80°C e posteriormente calcinado a 500°C por 4 horas. Na Figura 18 é apresentado o fluxograma das etapas da síntese.

Figura 18 - Fluxograma das operações para a síntese das zeólitas sem uso de direcionador orgânico.

4.3 Caracterização das zeólitas

A caracterização das zeólitas foi realizada através de um conjunto de técnicas, a fim de avaliar sua estabilidade térmica, textura, estrutura, morfologia e composição química.

4.3.1 Análise Térmica (TG/DTG)

A análise térmica será empregada para detectar as regiões de perda de massa, como por exemplo, perda de água e perda de matéria orgânica.

As zeólitas obtidas foram submetidas à análise de termogravimetria (TG) utilizando um equipamento TA Micrometrics 2050 TGA. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 1200 °C, a uma taxa de 10 °C/min, sob atmosfera de ar sintético em uma vazão de 100 mL/min.

As medidas de TG/DTG foram realizadas no Laboratório de Catálise (LabCat) da Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR.

4.3.2 Fisissorção de Nitrogênio

A técnica de fisissorção de N₂ foi utilizada para determinar a área superficial específica dos adsorventes, assim como o volume e diâmetro dos poros.

As isotermas de adsorção de N₂ foram obtidas em um equipamento Micromeritics 2020. As amostras foram pré-tratadas a 120°C para remoção de umidade e moléculas fisissorvidas. As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ foram realizadas a 77K na temperatura de nitrogênio líquido. A área superficial específica foi estimada pelo método de BET, enquanto o método de BJH foi aplicado para o cálculo do diâmetro e volume médio dos poros.

As análises de fisissorção de nitrogênio foram realizadas no Instituto de Física da Universidade Federal de São Paulo – USP.

4.3.3 Difração de Raios – X (DRX)

Por meio da difração de raios X pode-se identificar a estrutura cristalina e estimar-se o tamanho de cristalito.

A difração de raios X (DRX) foi realizada em um difratômetro Rigaku Multiflex DMAX 2500 PC com filtro de Ni, utilizando radiação Cu K α ($\lambda = 0,154$ nm). Os difratogramas foram coletados entre $2\theta = 5$ e 55° , com um passo de $0,02^\circ$ e um tempo de integração de 2 segundos por passo. Foi utilizado o método do pó. Algumas medidas também foram realizadas em um equipamento D8 Advance Bruker aplicando-se os mesmos parâmetros.

O tamanho do cristalito pode ser relacionado com a largura do pico de difração pela equação de Debye – Scherrer, Equação 8:

$$d_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_{1/2} \cdot \cos(\theta_{hkl})} \quad (8)$$

onde d_{hkl} é a dimensão do cristal perpendicular ao plano hkl ; $\beta_{1/2}$ é a largura a meia altura do pico de difração, em radianos; K é a constante de Scherrer, que relaciona a geometria dos cristais, para partículas esféricas é igual a 0,89; λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, sendo igual a 0,154 nm para radiação Cu K α . A obtenção da largura a meia altura e do ângulo de difração, para a estimativa do tamanho do cristal, foi realizada através do *software* Origin 6.0 utilizando uma função gaussiana.

As medidas de DRX foram realizadas no Laboratório de Catálise (LabCat) da Universidade Federal de São Carlos - UFSCAR e no Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul (CEME-Sul) localizado na Universidade Federal do Rio Grande - FURG.

4.3.4 Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Por meio da espectroscopia de infravermelho se deseja identificar os tipos de ligações contidas na amostra e entre quais átomos elas ocorrem auxiliando, desta maneira, na identificação do material.

As medidas de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) por refletância difusa foram procedidas utilizando um equipamento da Shimadzu 01722, modelo IR Prestige – 21. As amostras foram analisadas no estado sólido e dispersas em brometo de potássio P.A. (Vetec). Os espectros foram obtidos na região de 4000 – 400 cm⁻¹ com 45 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹. As amostras e o KBr foram previamente secos por no mínimo 4 – 5 horas a 80°C. As medidas de FTIR foram realizadas na Escola de Química e Alimentos (EQA) da Universidade Federal do Rio Grande – FURG.

4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A técnica de MEV foi empregada para visualizar tridimensionalmente a morfologia da superfície do material, homogeneidade e o tamanho das partículas formadas. A técnica de EDS foi aplicada para identificar e mapear a distribuição dos elementos presentes na amostra.

As zeólitas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura utilizando um equipamento da JEOL JSM 6610 LV, operando entre 10 e 20 kV. As imagens foram obtidas pela detecção de elétrons secundários. Os adsorventes foram previamente dispersos em solvente com auxílio de banho ultrassônico, posteriormente, depositados em um *stub* sobre uma fita adesiva de carbono, em seguida foram recobertas com ouro. Para o recobrimento foi utilizada um equipamento da Dentun Vacuum (Desk V), onde as amostras ficaram expostas por 240 segundos a uma corrente de 50 mA. A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi realizada no mesmo equipamento que o MEV, com uma distância de trabalho de 10 cm. A quantificação foi realizada em três pontos para cada amostra e calculada a média dos valores encontrados para o Si e para o Al. Os mapeamentos foram escaneados por 1500 segundos.

As medidas de MEV/EDS foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul (CEME-Sul) da FURG.

4.4 Ensaios de adsorção de CO₂

A fim de avaliar a capacidade de adsorção das zeólitas sintetizadas, foram realizados testes de adsorção/dessorção de CO₂.

4.4.1 Pré-tratamento das zeólitas

Antes da utilização das zeólitas nos ensaios de adsorção, as mesmas devem estar completamente livres de umidade e de moléculas fisicamente adsorvidas. Para isso, as amostras foram secas em estufa por 14 horas a 100°C. Posteriormente pesou-se aproximadamente 3,0 g de zeólita, a qual foi transferida para o reator e mantida sob vácuo a 80°C, por 2 horas. Decorrido este tempo o reator foi selado e resfriado até aproximadamente 30°C.

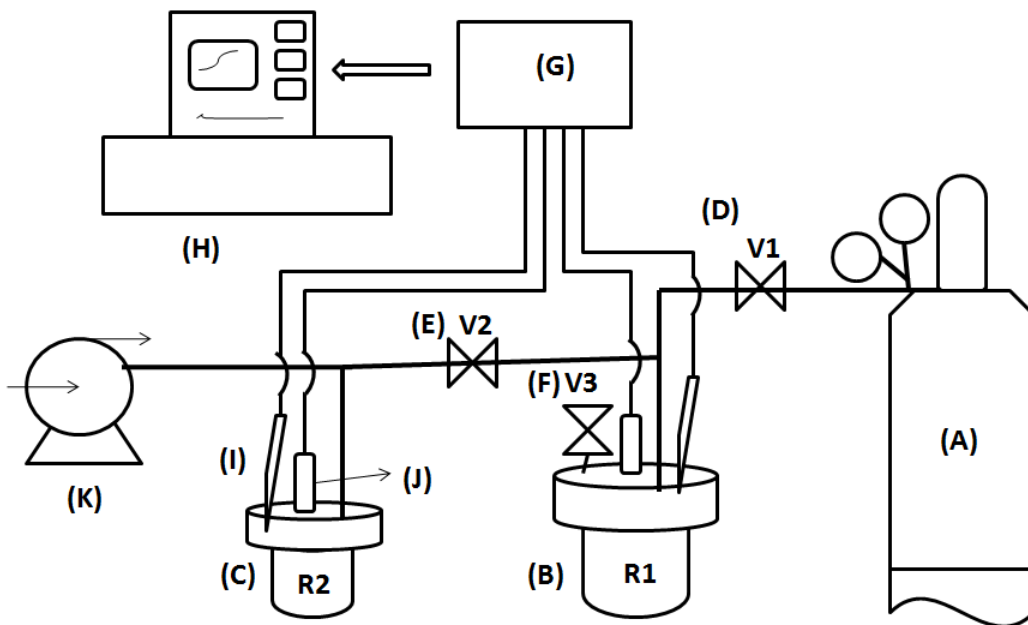
4.4.2 Adsorção de CO₂

O processo de adsorção consiste basicamente em três etapas: pressurização, adsorção e depressurização. Na primeira etapa o gás é comprimido até que o leito atinja a pressão de operação

(0 a 8 bar), à temperatura constante de 30°C. Nesta condição ocorrerá a adsorção do CO₂ pelo adsorvente até que se alcance o equilíbrio. A próxima etapa é a despressurização, onde ocorre a dessorção do CO₂ e o adsorvente é regenerado.

A Figura 19 mostra o aparato utilizado nos ensaios de adsorção/dessorção de CO₂: A) cilindro de CO₂, B) reator R1, C) reator R2, D) válvula V1 (entre cilindro de CO₂ e R1), E) válvula V2 (entre R1 e R2), F) válvula V3 (válvula de purga), G) placa de aquisição, H) computador, I) termopar, J) transdutor de pressão e K) bomba de vácuo.

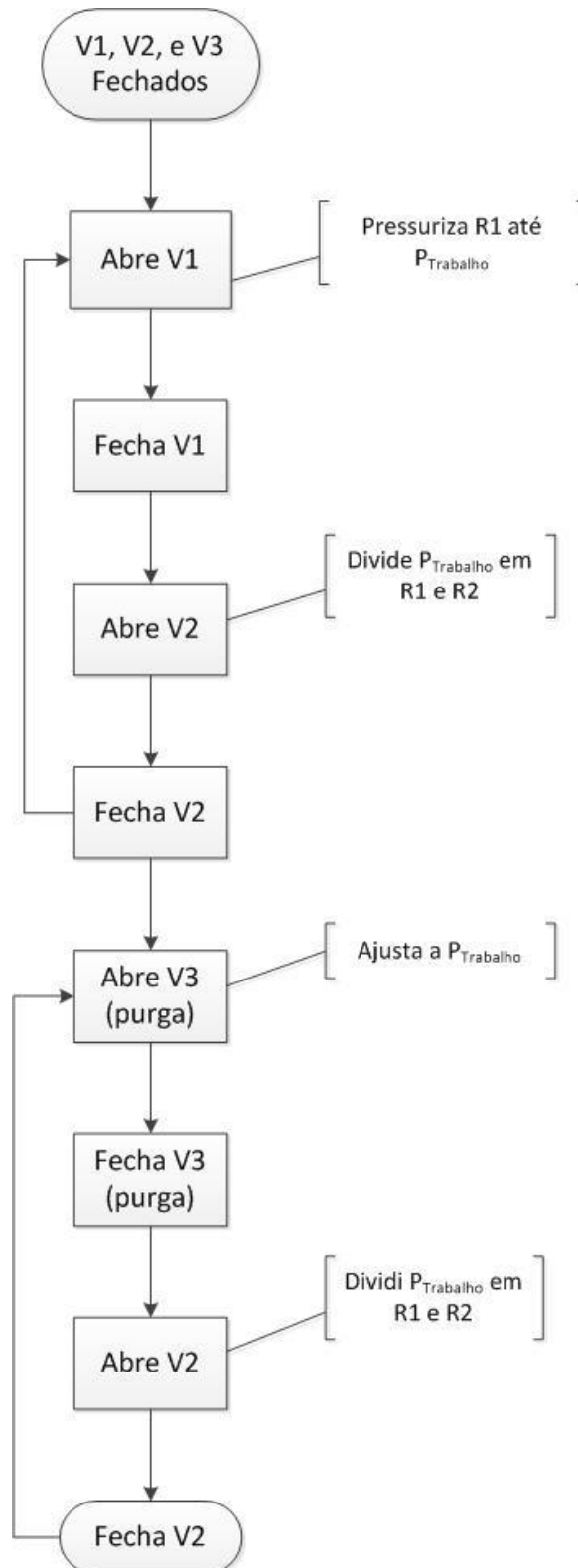
Figura 19 - Esquema dos equipamentos utilizados nos ensaios de adsorção e dessorção de CO₂.



A seqüência do procedimento experimental é resumida no fluxograma da Figura 20. O sistema inicia com todas as válvulas fechadas. Em seguida, a válvula que conecta o cilindro de dióxido de carbono (V1) e o reator R1 é aberta e o reator R1 é pressurizado até a pressão de trabalho (P_{trabalho}). V1 então é fechada e aguarda-se até que a pressão se estabilize e faz-se a leitura da pressão. A válvula que conecta os dois reatores (V2) é aberta e o reator R2 é pressurizado, a pressão de trabalho se divide nos dois reatores e se estabiliza. Após o sistema entrar em equilíbrio, é feita a aquisição do valor da pressão e em seguida V2 é fechada. A válvula V1 é aberta novamente e a pressão de trabalho é ajustada em um novo valor. Esta seqüência é repetida até a pressão máxima de trabalho. Estes passos são referentes à etapa de adsorção do CO₂. Na etapa de dessorção, a pressão é aliviada na válvula de purga (V3) e ajustada até a pressão de trabalho. Fecha-se a purga (V3) e após a pressão se equilibrar é feita a aquisição de seu valor. Abre-se V2, aguarda equilibrar a pressão no sistema, anota-se o valor da pressão e fecha-se V2. Estes passos são repetidos até se atingir a pressão

mínima de trabalho (de 8 até 0 bar). Os dados dos transdutores de pressão, coletados durante os ensaios de adsorção, foram adquiridos com o auxílio do sistema de aquisição de dados ADS0500 da marca Lynx. Foi utilizada uma interface no software LabView para realizar a coleta e o tratamento dos dados de pressão.

Figura 20 - Fluxograma do ensaio de adsorção e dessorção de CO₂ nas zeólitas obtidas.



5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

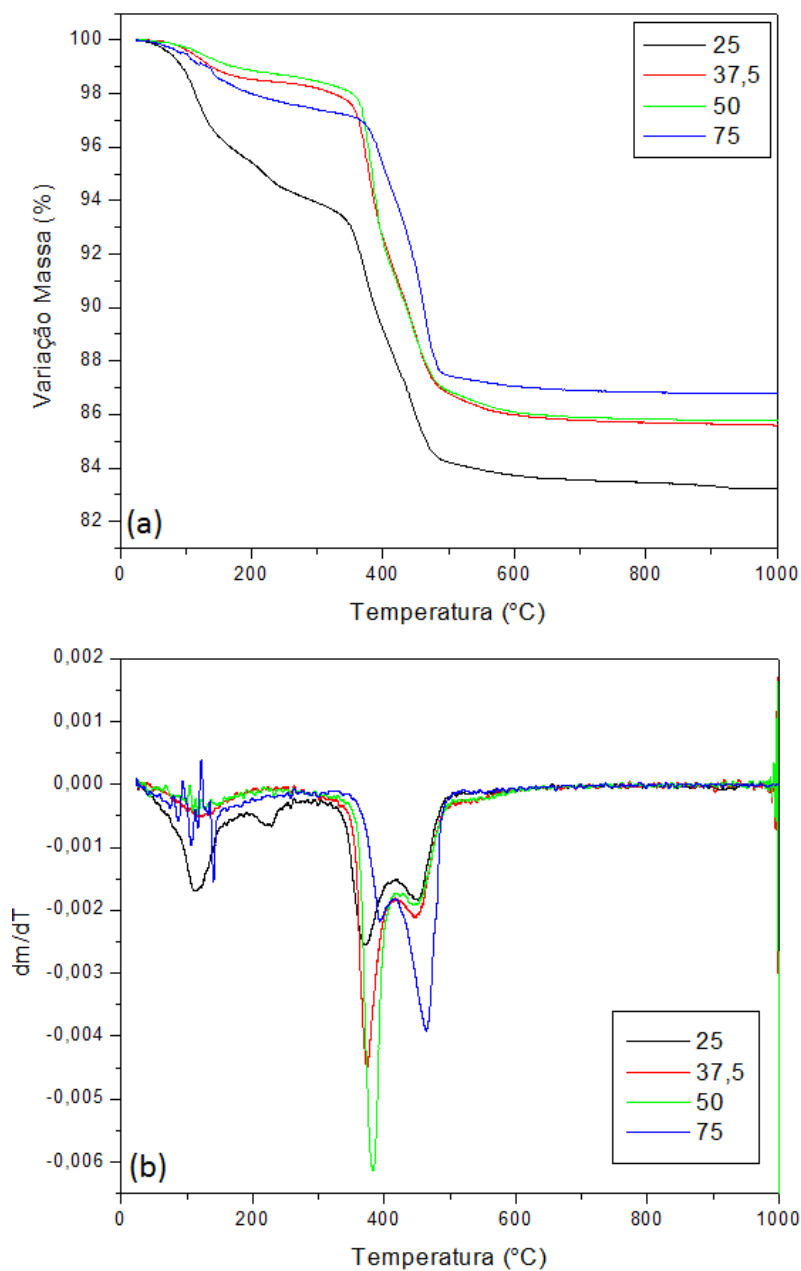
5.1 Caracterização das zeólitas ZSM-5

A seguir são apresentados os resultados da caracterização das zeólitas ZSM-5 produzidas com e sem o uso de direcionador orgânico, ambas com diferentes razões Si/Al.

5.1.1 ZSM-5 com uso de direcionador orgânico

As zeólitas obtidas com o uso de direcionador orgânico foram sintetizadas nas razões de Si/Al iguais a 25; 37,5; 50 e 75. As mesmas foram submetidas à análise termogravimétrica TG/DTG a fim de identificar as regiões de perda de massa. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 21a para a curva termogravimétrica e Figura 21b para a derivada da curva termogravimétrica.

Figura 21 - (a) Curva termogravimétrica e (b) Derivada da curva termogravimétrica das amostras de ZSM-5 para as razões de Si/Al igual a 25; 37,5;50 e 75 com o uso de direcionador orgânico.



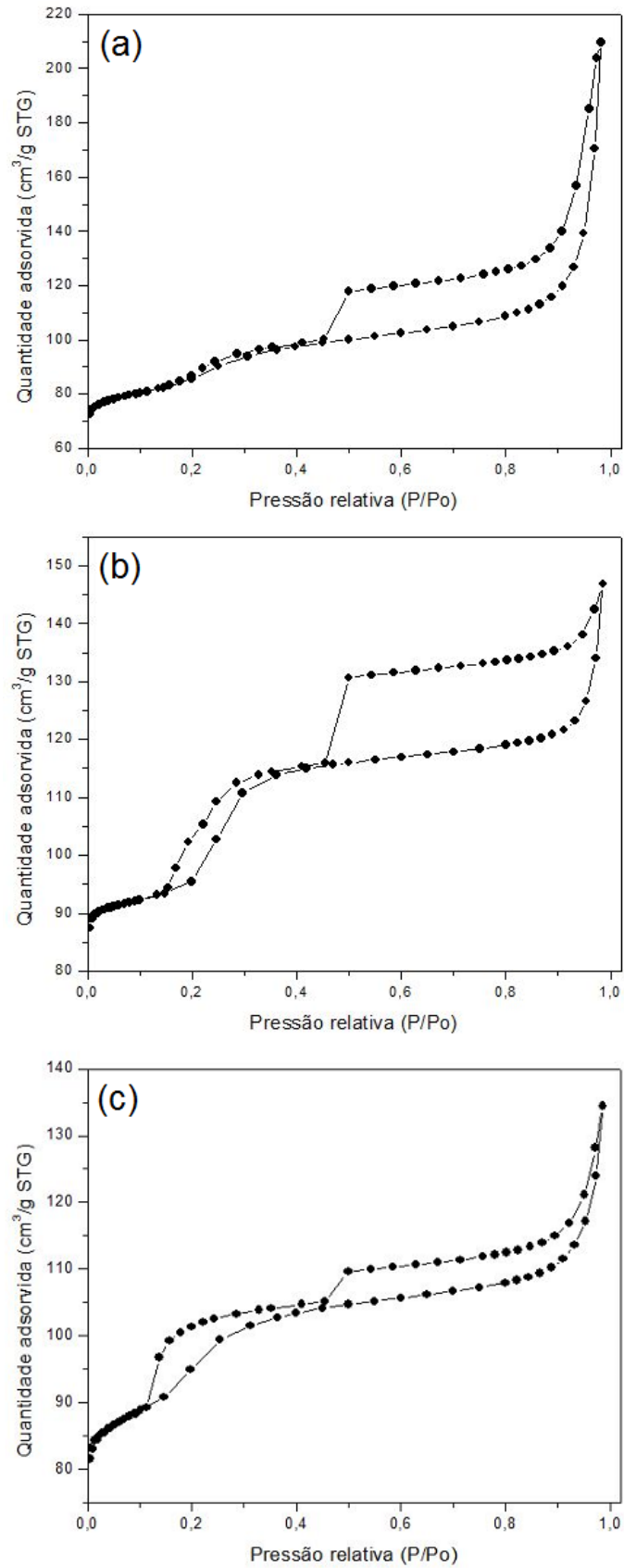
A perda de massa em zeólitas é atribuída, principalmente, à eliminação de direcionador orgânico e de água da sua estrutura. A primeira região de perda de massa, de 25°C até aproximadamente 350 °C, compreende a dessorção de água não ligada à estrutura da zeólita, também chamado de água higroscópica (ADRIANO, SORIANO e DUQUE, 2013; SHIRAZI, JAMSHIDI e GHASEMI, 2008; SILVA, 2004; CALDEIRA, 2011). Para a amostra com razão Si/Al igual a 25, esta desidratação ocorre em etapas sobrepostas, como se observa na curva DTG (Figura 21b) os picos sobrepostos.

A região entre 350 - 500 °C corresponde a decomposição associada com desidroxilação, estas etapas encontram-se sobrepostas (CALDEIRA, 2011; SHIRAZI, JAMSHIDI e GHASEMI, 2008). Acima de 500°C a perda de massa pode ser devido à água intramolecular que é retirada do interior dos poros da zeólita. Apesar da lavagem realizada para a remoção do direcionador, as zeólitas ainda continham matéria orgânica em seus poros, conforme pode ser observado pelos resultados.

À medida que se aumenta a razão Si/Al das amostras a perda de massa diminui. Isto pode ser explicado pelo fato da acidez da zeólita aumentar com o aumento do teor de silício em sua composição, aumentando assim sua natureza hidrófoba (SHIRAZI, JAMSHIDI e GHASEMI, 2008; ALI, BRISDON e THOMAS, 2003). A amostra sintetizada com razão Si/Al igual a 25 foi a que apresentou uma maior perda de massa, em torno de 17%. As demais amostras tiveram uma diminuição em torno de 14 - 15%. Desta forma, espera-se que as zeólitas com menor acidez (menor razão de Si/Al) possuam mais interação com as moléculas de CO₂, resultando em maior adsorção.

A área superficial específica e a distribuição do tamanho e volume dos poros foram estimadas por meio de fisissorção de N₂. As isotermas obtidas para as zeólitas com o uso de direcionador orgânico nas razões de Si/Al de 25, 50 e 75 são mostradas na Figura 22.

Figura 22 – Isoterma de Adsorção e dessorção de N₂ das zeólitas ZSM-5 nas razões Si/Al de (a) 25, (b) 50 e (c) 75 com direcionador orgânico.



As isotermas obtidas para as zeólitas com razão Si/Al igual a 25, 50 e 75 apresentam uma histerese H3, a qual é característica de materiais predominantemente mesoporosos e com poros no formato de fendas (SENAPATI, ZIMDARS, *et al.*, 2014).

As propriedades texturais são resumidas na Tabela 5. Para as amostras com razões de Si/Al iguais a 25, 50 e 75, obteve-se altos valores de áreas superficial específica, o que está de acordo com valores relatados na literatura para zeólitas do tipo ZSM-5 (KIM, NOH, *et al.*, 2006; XU, WU, *et al.*, 2008; FOUAD, MOHAMED, *et al.*, 2006). Também foi observado que o valor da área superficial específica aumenta a medida que aumenta-se a razão de Si/Al. Estas amostras são constituídas predominantemente de mesoporos, o que pode ser observado na distribuição do volume dos poros em função de seus diâmetros (Figura 23), o que concorda com a classificação da histerese observada na Figura 22 e com o relatado na literatura (SENAPATI, ZIMDARS, *et al.*, 2014).

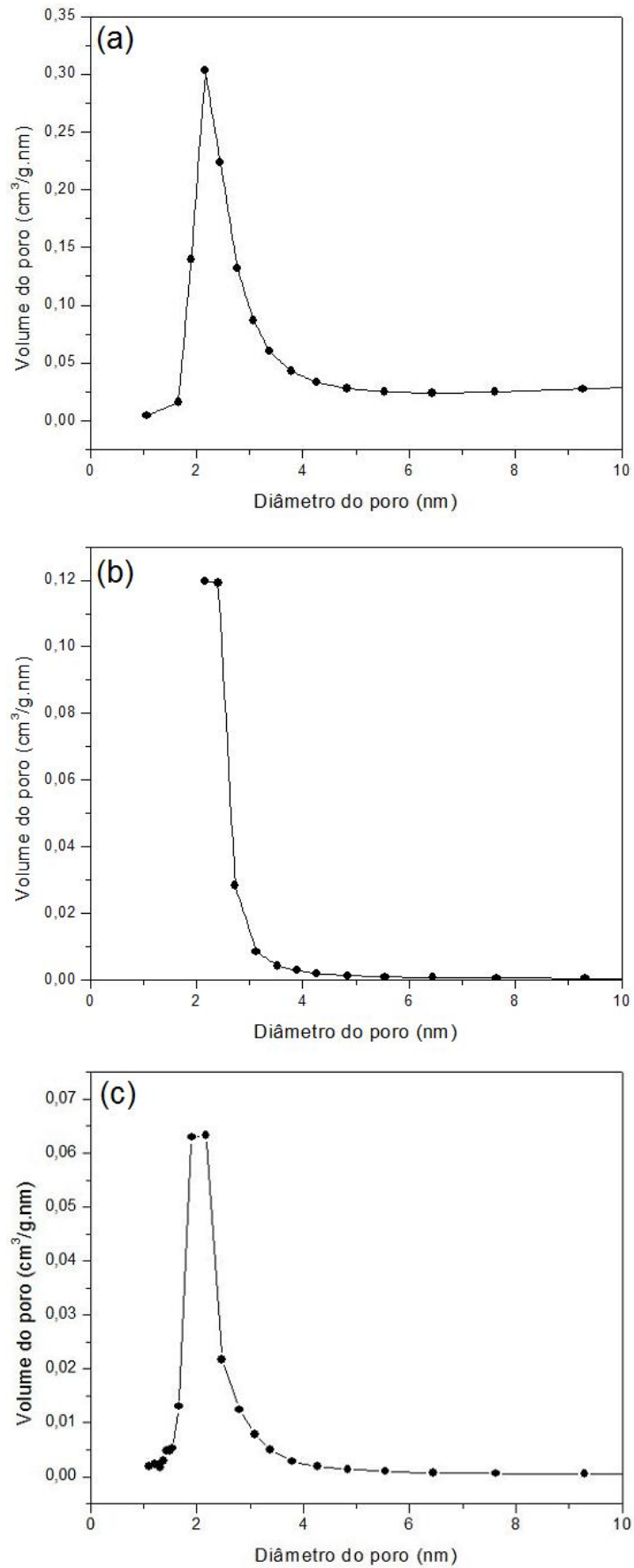
O diâmetro médio de poros para as amostras está entre 4 – 8 nm e é compatível com o tamanho da molécula de CO₂, que é em torno de 0,4 nm (BONEFANT, KHAROUNE, *et al.*, 2008). Sendo assim, não há impedimentos estéricos que impeçam a molécula de CO₂ de penetrar nos poros da zeólita.

Tabela 5 - Propriedades texturais das zeólitas com direcionador orgânico.

Razão Si/Al	Área específica^a BET (m²/g)	Área poros^a (m²/g)	Volume microporos^b (%)	Volume mesoporos^b (%)	Volume macroporos^b (%)	Diâmetro médio dos poros^b (nm)
25	298	117	17,8	81,4	0,7	8
50	303	137	0	99,7	0,3	4
75	329	109	0,3	54,4	45,3	4

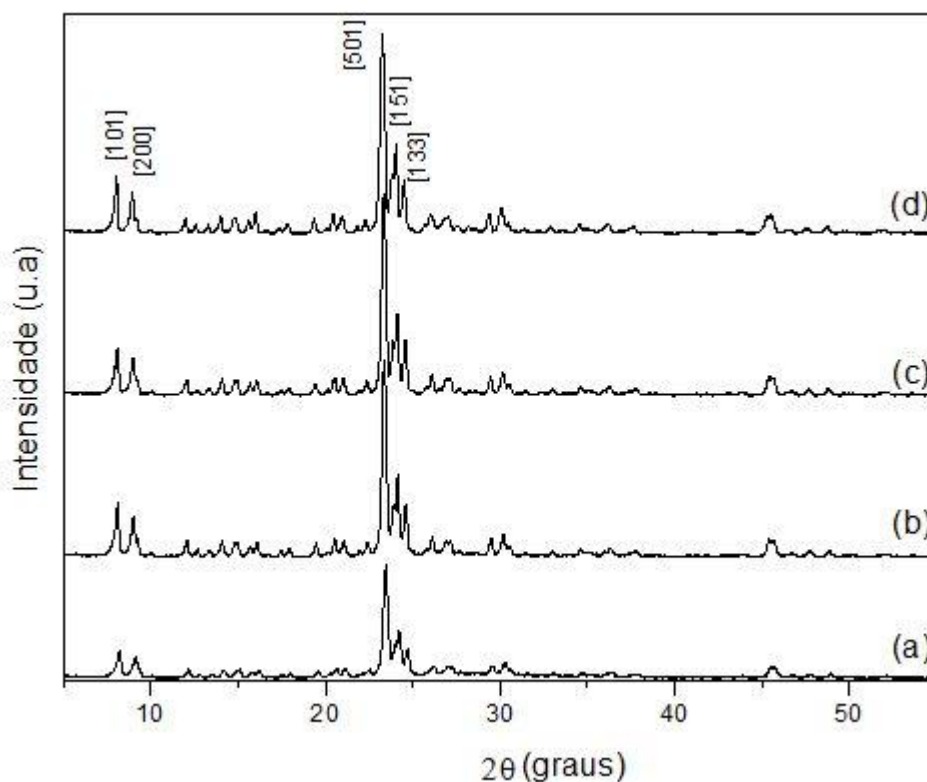
a: Método de BET, b: Método de BJH.

Figura 23 - Distribuição do tamanho dos poros em função de seu volume da zeólita ZSM-5 na razão Si/Al igual a (a) 25, (b) 50 e (c) 75 com direcionador orgânico.



As zeólitas obtidas foram submetidas à difração de raios X (DRX) para identificação da estrutura cristalina, o difratograma obtido é apresentado na Figura 24.

Figura 24 - Difratograma das zeólitas ZSM-5 com diferentes razões de Si/Al e com uso de direcionador orgânico, (a) 25; (b) 37,5; (c) 50 e (d) 75.



Conforme a literatura, as zeólitas obtidas apresentam difrações em posições características dos planos atômicos referentes à estrutura MFI da zeólita do tipo ZSM-5 para as quatro razões de Si/Al estudadas. As difrações ocorreram nas posições: $2\theta = 7,9^\circ$, $8,9^\circ$, $23,13^\circ$, $23,8^\circ$ e $24,8^\circ$ (RAZAVIAN e FATEMI, 2015) referentes aos planos [101], [200], [501], [151] e [133] respectivamente, característicos da estrutura ZSM-5, confirmando a formação da estrutura desejada de acordo com o padrão ICDD – 440002 (em Anexo) (MORTOLA, FERREIRA, *et al.*, 2010; LEWIS D. W, *et al.*, 1995 *apud* GUO, LONG, *et al.*, 2013).

O tamanho de cristalito foi estimado pela equação de Debye - Scherrer (Equação 8), os valores são mostrados na Tabela 6. O pico de referência para o cálculo foi o de intensidade igual a 100%, em torno de $2\theta = 23^\circ$. Para a constante de Scherrer foi utilizado 0,89, valor usado para partículas com geometria esférica. O tamanho de cristalito foi estimado em torno de 42 – 48 nm,

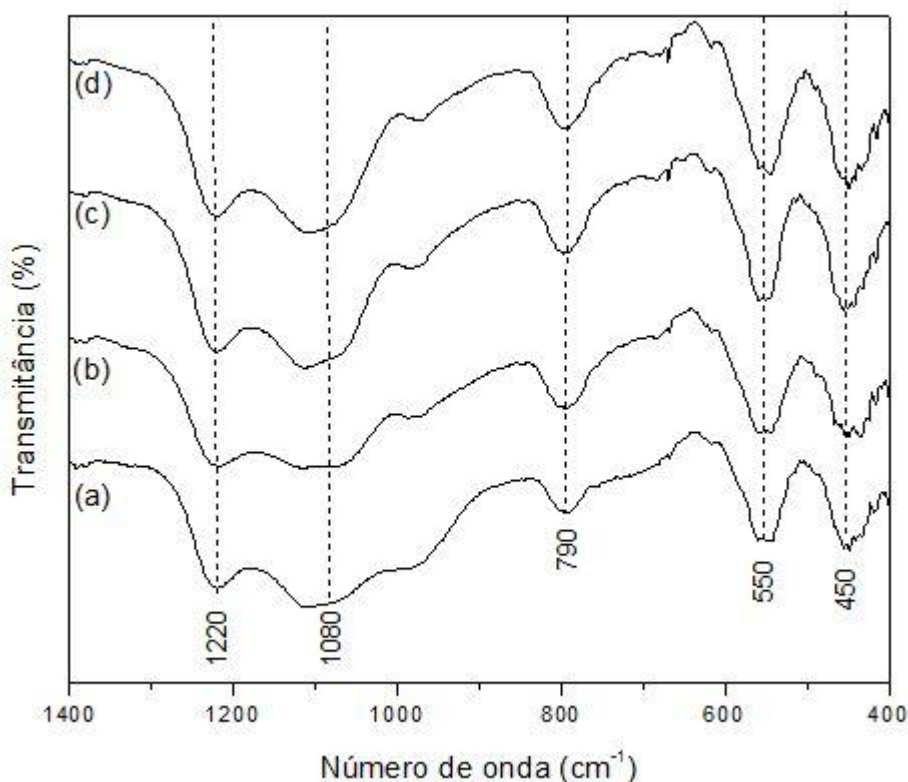
sendo que a amostra com razão Si/Al de 25 apresentou o menor valor deste parâmetro, enquanto as demais, não demonstraram diferenças significativas com a variação da razão Si/Al.

Tabela 6 – Tamanho de cristalito para as zeólitas sintetizadas com direcionador orgânico.

Razão Si/Al	Tamanho de cristalito (nm)
25	42
37,5	47
50	48
75	46

As amostras foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para identificação das espécies superficiais presentes. A Figura 25 mostra o espectro de infravermelho das zeólitas ZSM-5 sintetizadas com direcionador orgânico.

Figura 25 - Espectro de infravermelho para as zeólitas ZSM-5 com diferentes razões Si/Al e com uso de direcionador orgânico, (a) 25; (b) 37,5; (c) 50 e (d) 75.



De acordo com os resultados apresentados na Figura 25, foi confirmada a formação da ZSM-5 para as quatro amostras sintetizadas com o uso de direcionador orgânico. A presença dos

estiramentos nas posições de 790, 1080 e 1220 cm^{-1} característica de unidades tetraédricas do SiO_4 (D. TRONG *et al.*, 1995 *apud* ALI, BRISDON E THOMAS, 2003).

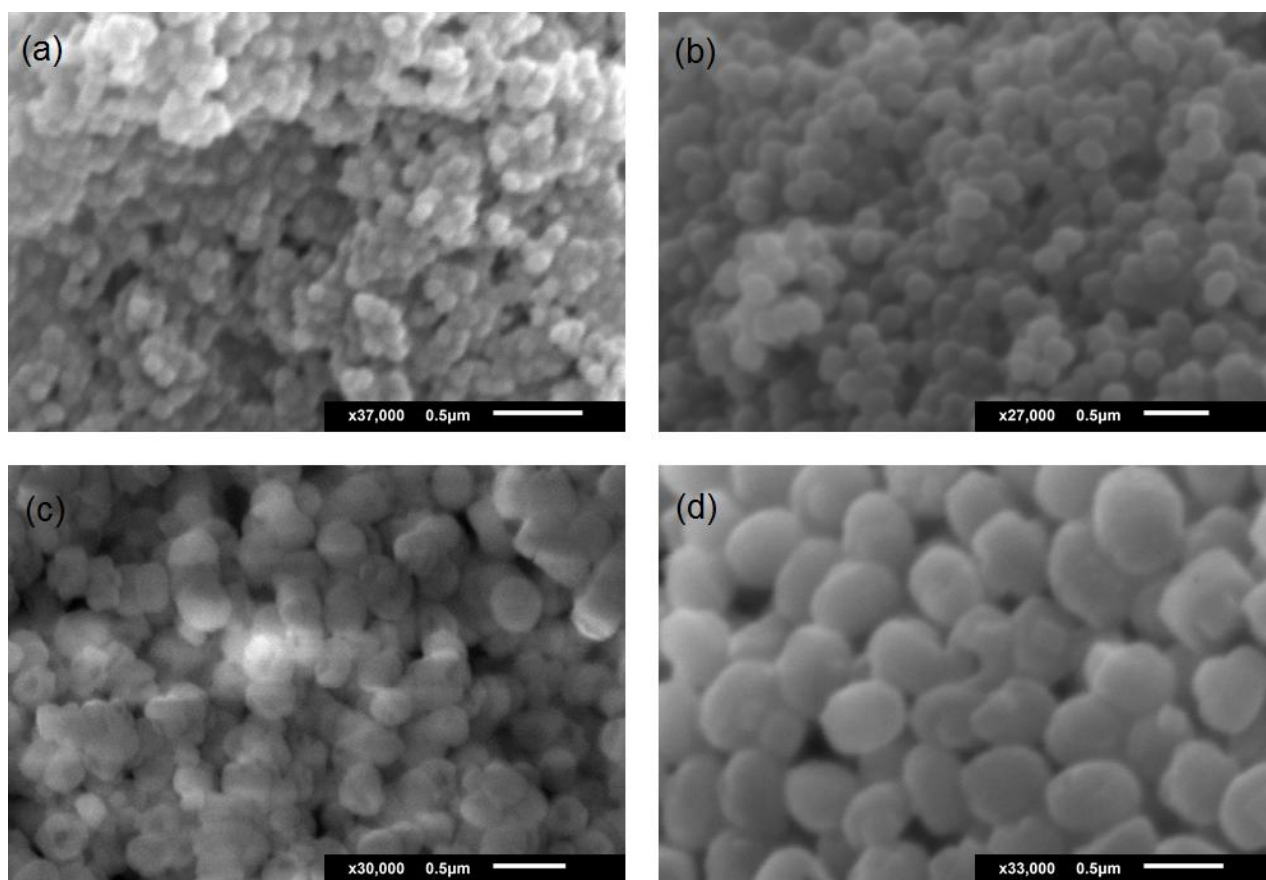
Além disto, de acordo com Ali e colaboradores (2003) as vibrações a 1219 e 542 cm^{-1} são que diferem a zeólita ZSM-5 de outros tipos de zeólitas. O estiramento em torno de 1220 cm^{-1} representa o estiramento assimétrico externo de unidades Si – O, devido a presença de estruturas contendo quatro cadeias de anéis de cinco membros dispostos em torno de um eixo helicoidal, tal como na estrutura da ZSM-5 (JANSEN, J. C., 1984 *apud* ALI, BRISDON E THOMAS, 2003).

A banda em 1080 cm^{-1} é atribuída a vibrações assimétricas internas dos tetraedros (ALI, BRISDON e THOMAS, 2003). Nota-se que esta banda, ao se aumentar a razão Si/Al, torna-se mais definida. As demais bandas apresentaram absorções nas mesmas posições, com intensidades semelhantes. A banda em 795 cm^{-1} é atribuída ao estiramento simétrico Si – O – Si, em 550 cm^{-1} ocorre vibração devido à presença de anéis duplos de cinco membros. Já, a banda de absorção em 450 cm^{-1} é referente a ligações T – O (sendo T = Si ou Al), como por exemplo, flexões internas dos tetraedros do SiO_4 e AlO_4^- . A presença de estiramentos em torno de 540 e 450 cm^{-1} são característicos da estrutura cristalina da ZSM-5 (P. A. JACOBS *et al.*, 1981 *apud* ALI, BRISDON E THOMAS, 2003).

Os resultados encontrados por meio da técnica de FTIR estão de acordo com aqueles obtidos por meio de DRX, mostrando que para todas as razões Si/Al estudadas foi possível a formação da estrutura característica da zeólita do tipo ZSM-5.

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas a fim de se estudar a morfologia superficial e o tamanho médio das partículas.

Figura 26 - Micrografias das zeólitas formadas com o uso de direcionador orgânico e com diferentes razões Si/Al: (a) 25; (b) 37,5; (c) 50 e (d) 75, com barra de referência de 0,5 microns.



De acordo com o observado na Figura 26, a qual mostra as micrografias obtidas, as partículas formadas possuem geometria esférica e estão agregadas. Na literatura é relatado que a síntese de ZSM-5 na presença de direcionador orgânico leva a formação de partículas esféricas (NARAYANAN, SULTANA, *et al.*, 1998). Há também relatos de mistura de partículas na forma cúbica e esféricas (FOUAD, MOHAMED, *et al.*, 2006).

As imagens obtidas por MEV indicam que as partículas das zeólitas cresceram na forma de agregados, não sendo possível a estimativa do tamanho dos cristais individuais por essa técnica. Na Figura 26a observa-se a formação de agregado para a razão Si/Al igual a 25. Com o aumento dessa proporção, os agregados se tornam maiores, resultados semelhantes foram obtidos por Narayanan e colaboradores (1998) e também por Shirazi e colaboradores (2008). No entanto, de acordo com a estimativa de tamanho de cristalito feita por meio da técnica de DRX os cristais individuais encontram em torno de 42 – 48 nm.

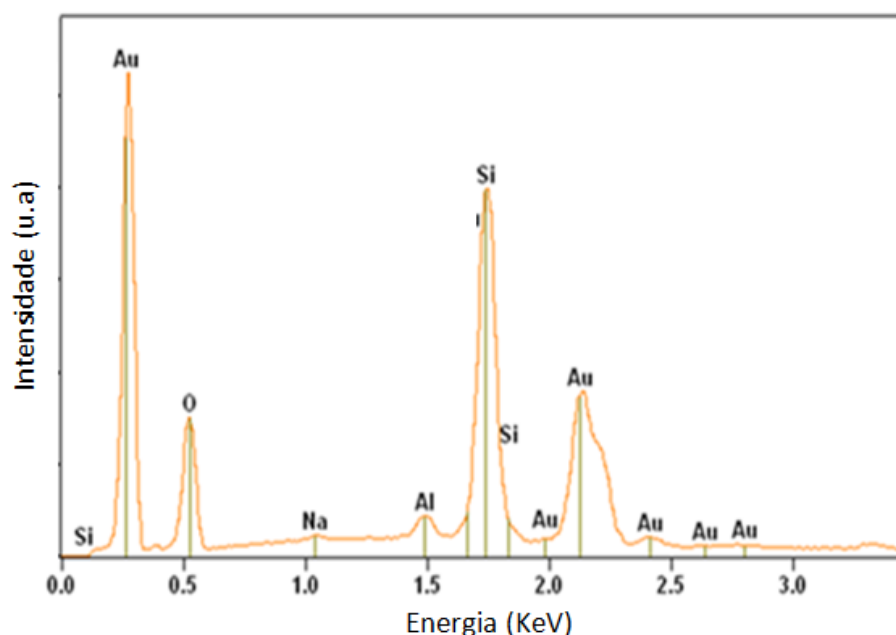
A zeólita com razão Si/Al igual a 25 (Figura 26a) possui agregados de aproximadamente 100 nm formados por partículas primárias de 42 nm. A zeólita com razão igual a 37,5 (Figura 26b) possui agregados um pouco maiores, com aproximadamente 250 nm, formados por cristais de 47 nm. Já a zeólita com razão igual a 50 (Figura 26c) é composta por uma distribuição maior de agregados, os

maiores possuindo cerca de 300 nm sendo composta por cristalitos de 48 nm. Por fim, a zeólita com razão igual a 75 (Figura 26d) possui agregados chegando a 500 nm, formados por cristalitos de aproximadamente 46 nm.

Quando o teor de silício é maior, existe a tendência de formação de agregados maiores, esse comportamento pode ser devido à natureza hidrófoba das amostras com mais silício em sua estrutura. A amostra com menos silício possui mais afinidade pelo solvente (água) e possui um caráter básico maior que as demais amostras.

A análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi realizada para a identificação dos elementos presentes e para mapear a distribuição dos mesmos na amostra. A Figura 27 apresenta o espectro de energia dispersiva para a amostra com razão de Si/Al igual a 25 na qual foi comprovada a presença de Si, Al, Na e O referentes a zeólita e, também, a presença de Au devido ao recobrimento metálico.

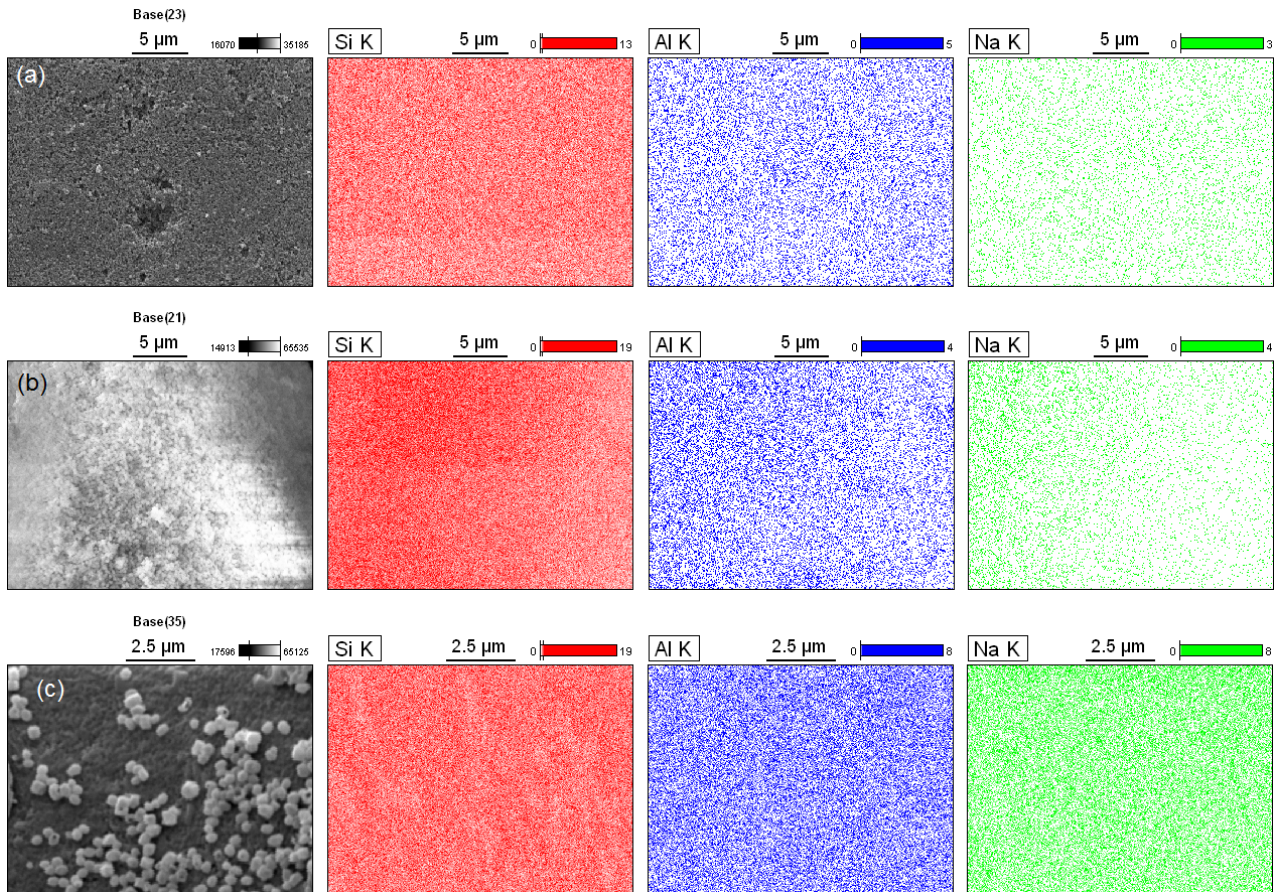
Figura 27 - Espectro de energia dispersiva da amostra com razão Si/Al igual a 25 obtida utilizando direcionador orgânico.



Para as quantificações por EDS foram realizadas medidas em três pontos e considerou-se a média. Os valores obtidos foram coerentes e próximos as razões utilizadas nas sínteses para as razões de 25 e 50. Para a amostra com razão igual a 75, a quantificação resultou em valores menores. Porém, esta análise foi realizada em uma região específica e por este motivo a análise é considerada pouco precisa.

A Figura 28 mostra o resultado do mapeamento para o alumínio, silício e sódio para as amostras com razão de Si/Al igual a 25, 50 e 75.

Figura 28 - Mapeamento dos elementos que constituem as zeólitas obtidas com direcionador orgânico, com razão Si/Al iguais a: (a) 25; (b) 50 e (c) 75.

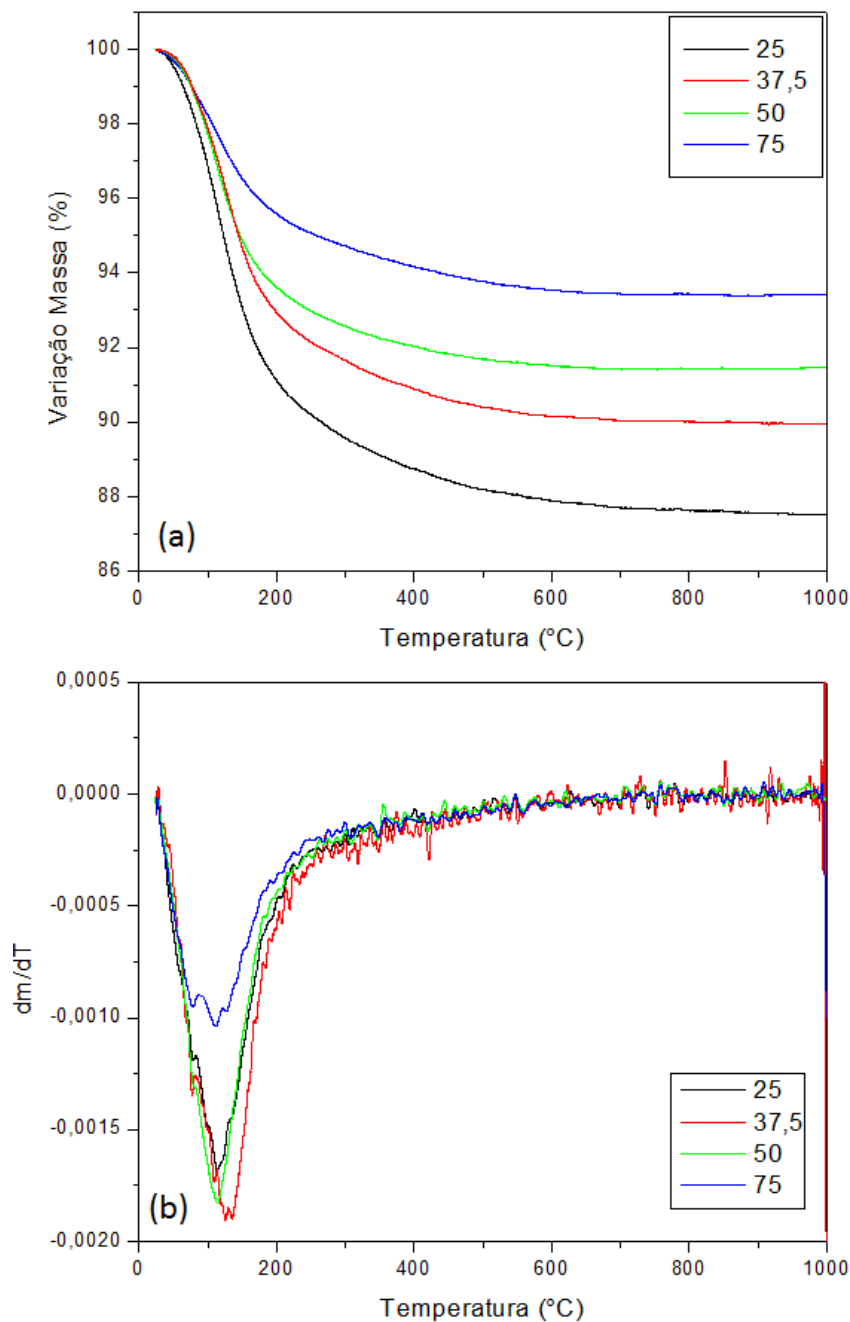


O resultado obtido no mapeamento mostra que os elementos estão uniformemente distribuídos na amostra na região analisada. Sendo assim, o campo elétrico induzido por estas zeólitas será uniforme e sem regiões preferenciais, o que aumenta a probabilidade de interação com as moléculas de CO_2 .

5.1.2 ZSM-5 sem uso de direcionador orgânico

As amostras obtidas sem direcionador orgânico foram sintetizadas com razão de Si/Al igual a 25; 37,5; 50 e 75. Ensaios termogravimétricos foram realizados para identificar as regiões de perda de massa para estas amostras. As curvas termogravimétricas são mostradas na Figura 29a e sua derivada na Figura 29b.

Figura 29 - (a) Curvas termogravimétricas e (b) Derivadas das curvas termogravimétricas das amostras de ZSM-5 para as razões de Si/Al igual a 25; 37,5;50 e 75 sem o uso de direcionador orgânico.

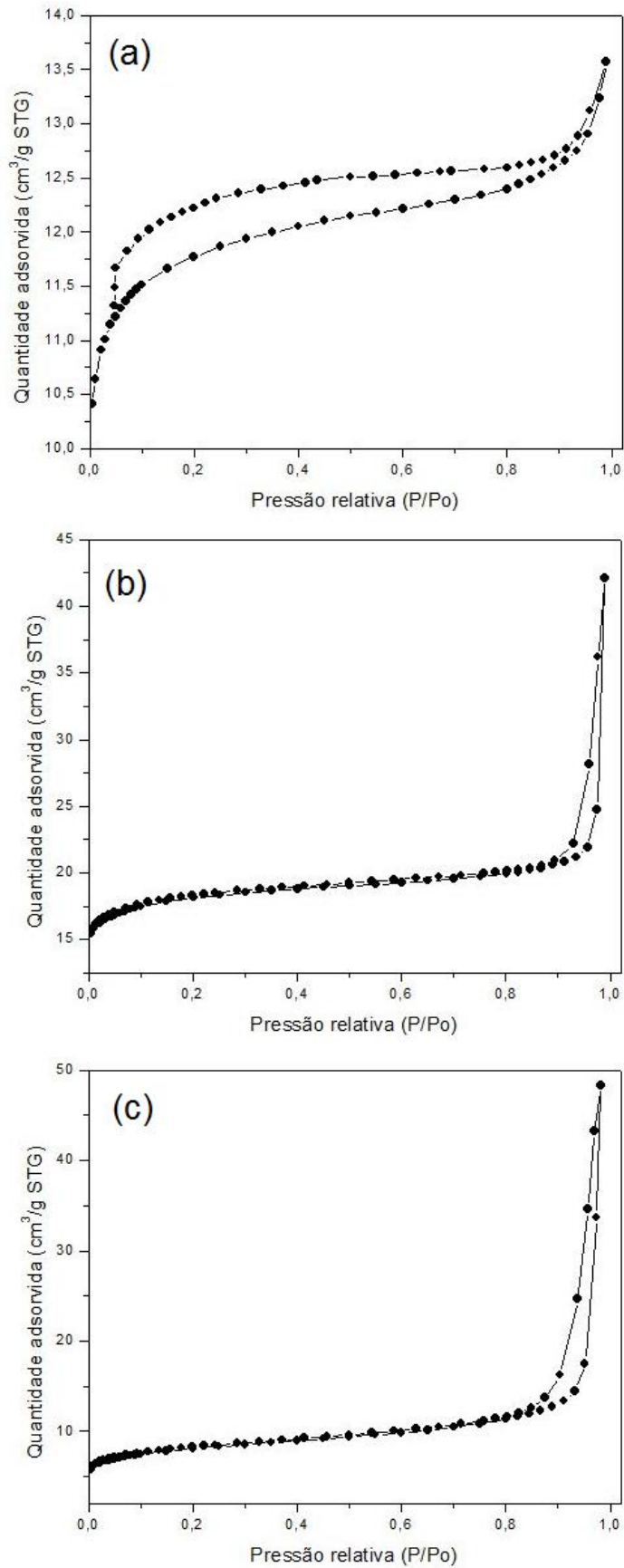


Por meio dessas curvas observamos uma região de acentuada perda de massa, de 40°C até aproximadamente 250 °C. Essa perda compreende a dessorção de água não ligada à estrutura. As amostras obtidas sem direcionador orgânico apresentam duas etapas a menos de perda de massa, quando comparadas com as mesmas amostras com o uso de direcionador orgânico (Figura 21a e b), pois não possuem material orgânico. Esse efeito pode ser claramente observado nos picos da derivada da curva termogravimétrica.

A perda de massa é maior para as amostras com menor razão Si/Al, a amostra com razão igual a 25 perde aproximadamente 17% de sua massa, as demais amostras perdem em torno de 7 a 10%. A perda de massa para estas amostras é menor do que as sintetizadas com direcionador orgânico. Porém todas as amostras, com direcionador e sem, estabilizam as perdas de massa em torno de 500°C.

O resultado da análise de adsorção e dessorção de nitrogênio para as amostras sem direcionador orgânico é mostrado na Figura 30.

Figura 30 - Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 das zeólitas ZSM-5 sem direcionador orgânico nas razões Si/Al de (a) 25; (b) 50 e (c) 75.



As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ obtidas para as amostras sem direcionador orgânico apresentaram histerese do tipo H3, característica de materiais mesoporos e com poros na forma de fendas (SENAPATI, ZIMDARS, *et al.*, 2014). No entanto foi observada também a presença de microporos, esses microporos podem ser oriundos da sílica gel utilizada na síntese.

A Tabela 7 apresenta os valores das propriedades texturais dessas amostras. A área superficial específica apresentou um baixo valor em relação às zeólitas obtidas com direcionador orgânico. A amostra na razão Si/Al igual a 50 foi a que obteve uma maior área específica (63 m²/g) quando comparada com as demais. O maior percentual de volume de poros foi identificado na faixa de micro (diâmetros de poros menores que 2 nm) e mesoporos (diâmetros de poros entre 2 e 50 nm). O diâmetro médio dos poros destas zeólitas está entre 4 e 14 nm, sendo maior que o diâmetro da molécula de CO₂, assim como para as zeólitas obtidas com direcionador orgânico.

Não foram identificadas relações entre os resultados de área superficial específica com a razão de Si/Al utilizada na síntese. No entanto, observa-se que a quantidade de macroporos aumenta com o aumento na razão Si/Al.

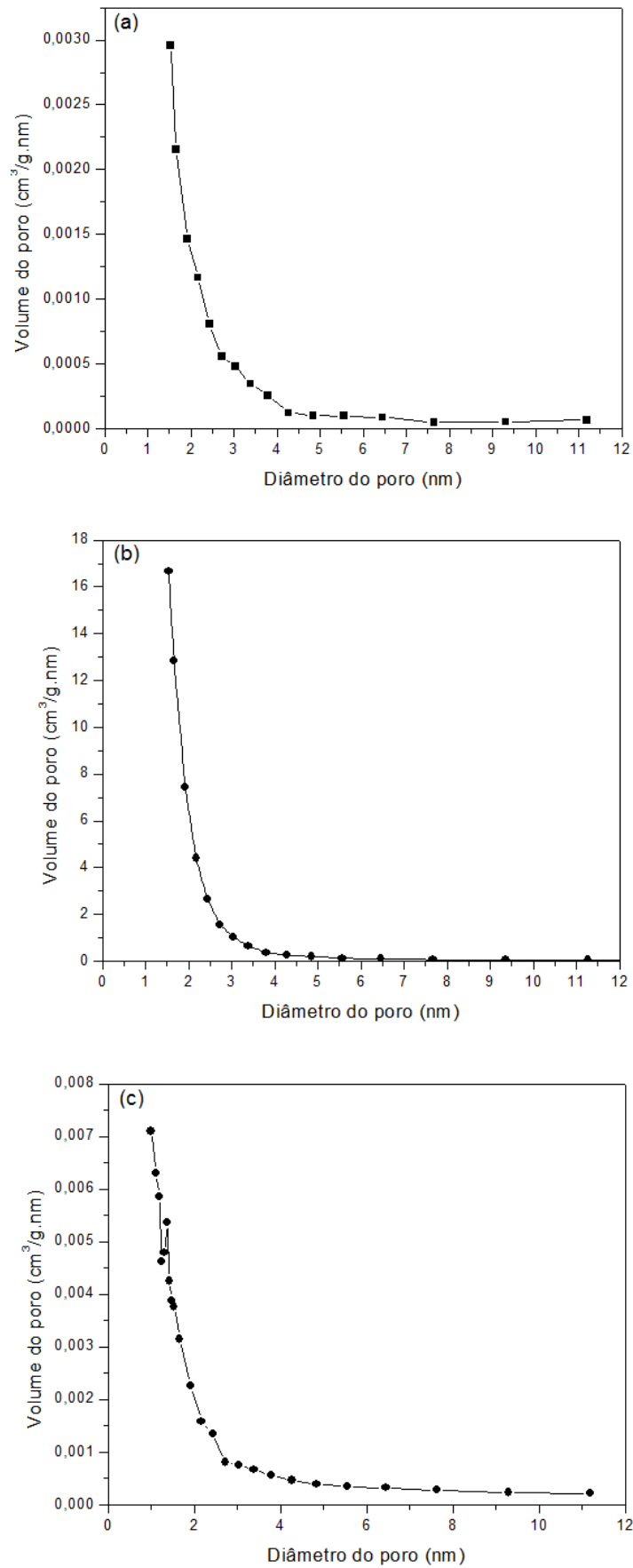
Tabela 7 - Propriedades texturais das zeólitas sem direcionador orgânico.

Razão Si/Al	Área específica^a (m²/g)	Área poros^a (m²/g)	Volume microporos^b (%)	Volume mesoporos^b (%)	Volume macroporos^b (%)	Diâmetro médio dos poros^b (nm)
25	41	4	59,9	40	0,1	4
50	63	12	63,5	34,9	1,6	14
75	28	23	82,5	15,1	2,4	12

a: Método de BET, b: Método de BJH.

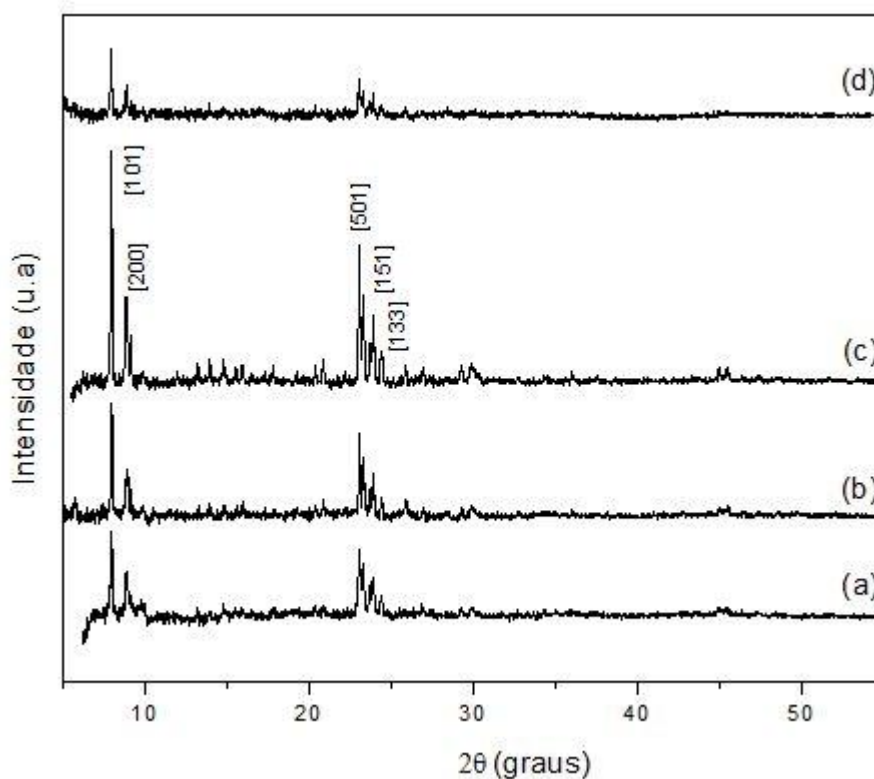
A Figura 31 apresenta a distribuição do volume dos poros em função do diâmetro, para todas as amostras. Observou-se que o maior volume de poros está localizado entre a região de micro e mesoporos.

Figura 31 – Distribuição do tamanho dos poros em função de seu volume das zeólitas ZSM-5 sem direcionador orgânico nas razões de Si/Al iguais a: (a) 25; (b) 50 e (c) 75.



A fim de identificar a formação da estrutura cristalina da zeólita ZSM-5, as mesmas foram submetidas a análise de difração de raios X. Os difratogramas obtidos são mostrados na Figura 32.

Figura 32 - Difratograma das zeólitas ZSM-5 com diferentes razões de Si/Al sem o uso de direcionador orgânico, (a) 25; (b) 37,5; (c) 50 e (d) 75.

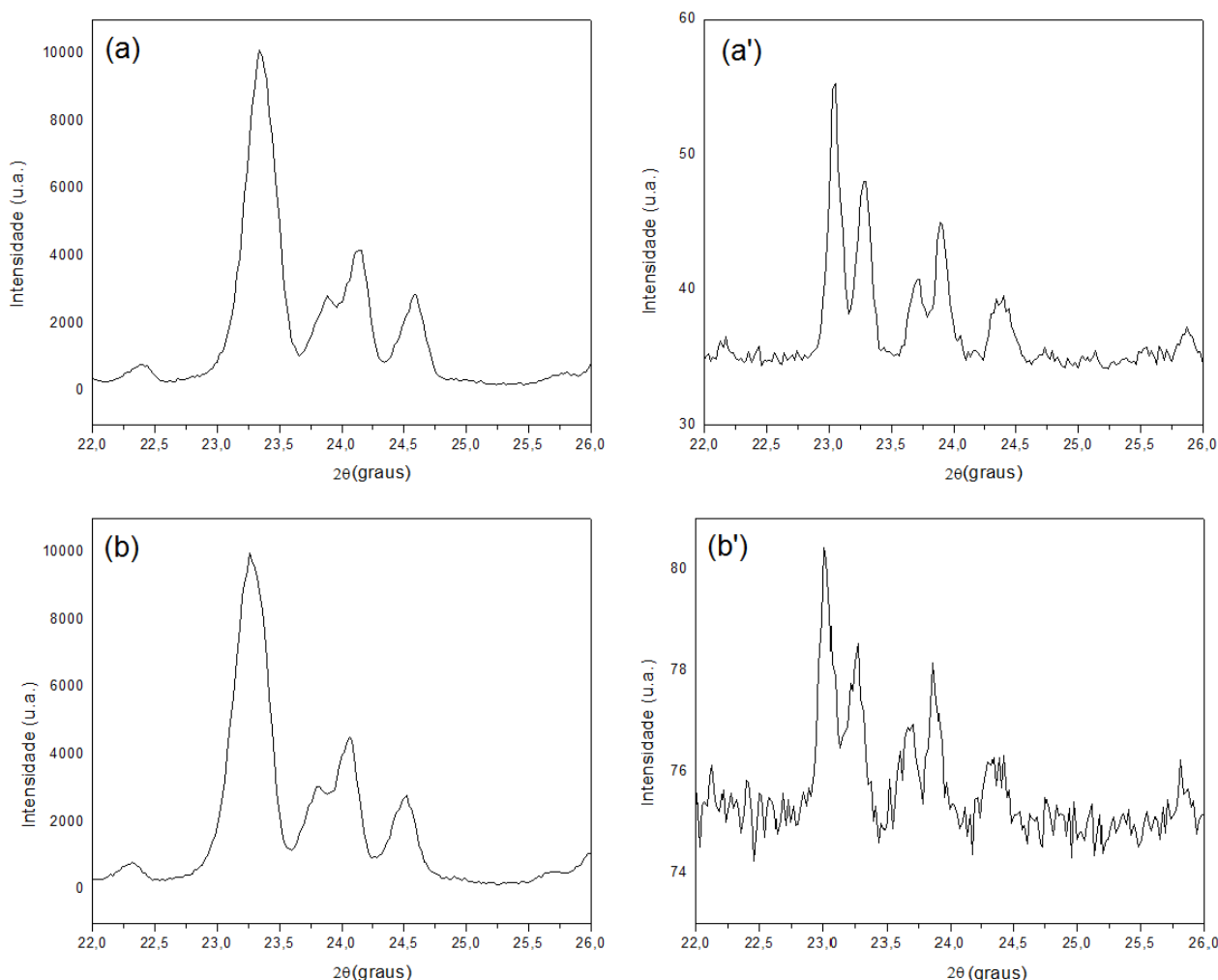


Conforme mostrado na Figura 32, para as amostras sintetizadas sem direcionador orgânico, foram obtidos picos em posições semelhantes aos característicos da estrutura da zeólita ZSM-5 para as quatro razões de Si/Al de acordo com a ficha ICDD-440002 (em Anexo). Comparando com a zeólita obtida com direcionador orgânico na mesma razão (Figura 33a), a relação sinal/ruído é baixa, como pode ser observado na Figura 33a', que mostra um detalhe entre as posições $2\theta = 22$ e 26° . Observa-se que o picos com maior intensidade para as zeólitas obtidas com direcionador orgânico diferem dos picos mais intensos das zeólitas sem o direcionador orgânico, este resultado está de acordo com o relatado na literatura e se deve a orientação dos planos cristalinos das amostras.

Comparando com a zeólita produzida com direcionador orgânico (Figura 33b), o produto formado sem o uso de direcionador orgânico (Figura 33b') apresenta dois picos, um em torno de $2\theta = 23,01^\circ$ e outro em $2\theta = 23,29^\circ$, e a zeólita com direcionador orgânico apresentou apenas um pico em torno de $2\theta = 23,27^\circ$. Os padrões de difração obtidos foram comparados com a literatura, e conclui-se

que todos os picos obtidos para a zeólita obtida sem direcionador orgânico pertencem a família de planos da zeólita do tipo ZSM-5 (TREACY e HIGGINS, 2001).

Figura 33 - Detalhe do DRX, entre as posições $2\theta = 22$ e 26° , razão Si/Al de (a) 50 e (b) 75 com direcionador orgânico; (a') 50 e (b') 75 sem direcionador orgânico.



Este resultado não concorda com resultados obtidos por Caldeira (2011), que obteve difratogramas muito semelhantes para a zeólita obtida com e sem direcionador orgânico para uma razão Si/Al igual a 25 com tempo de cristalização de 27 horas. Cheng e colaboradores (2008) estudaram a influência do tempo de cristalização da ZSM-5 sem direcionador orgânico e, de acordo com os resultados, o tempo necessário para a síntese é entre 10 e 48 horas. Para tempos maiores os autores observaram a formação da fase *keatite*.

O tamanho de cristalito foi estimado por meio da Equação de Debye-Scherrer, utilizando como referência para este cálculo a posição $2\theta = 23^\circ$, a mesma utilizada nas zeólitas obtidas com direcionador orgânico. A Tabela 8 apresenta os valores estimados para o tamanho de cristalito das zeólitas sem direcionador orgânico.

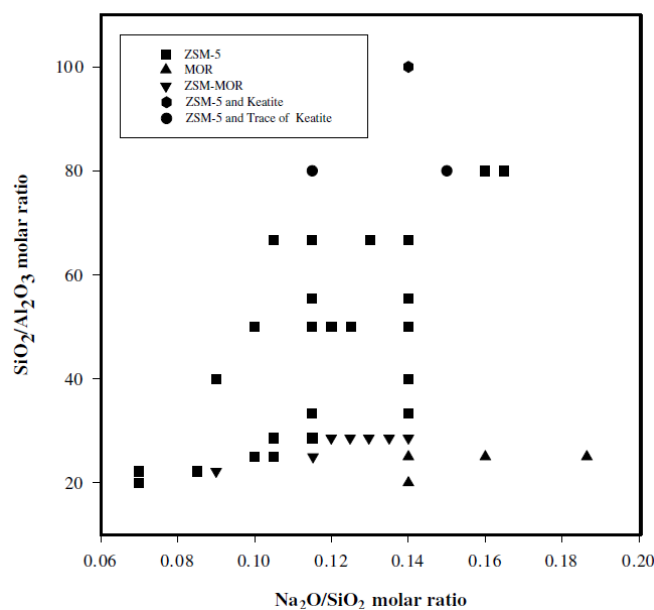
Tabela 8 - Tamanho de cristalito para as zeólitas sintetizadas sem direcionador orgânico.

Razão Si/Al	Tamanho de cristalito (nm)
25	106
37,5	156
50	154
75	132

Os tamanhos dos cristais estão todos na mesma ordem de grandeza, em torno de 106 – 156 nm, para as quatro razões Si/Al estudadas. Comparados com os cristalitos obtidos com direcionador orgânico, os cristalitos são em torno de 3 vezes maiores. Neste caso, também não foi observada relação do tamanho de cristalito com a razão Si/Al.

Outro parâmetro importante nesta síntese é a quantidade de água utilizada, que influencia no mecanismo de cristalização. De acordo com Cheng e colaboradores (2008), a quantidade de água que leva a um produto mais cristalino é de 2500 para uma mistura com razões molares de 12 Na₂O: 100 SiO₂: 2 Al₂O₃: 2500 H₂O, razões molares utilizadas neste trabalho.

Kim e colaboradores (2004) realizaram uma série de experimentos a fim de definir o campo de cristalização da ZSM-5 pura em função da razão SiO₂/Al₂O₃ e Na₂O/SiO₂. A Figura 34 apresenta os resultados obtidos, as razões estudadas no presente trabalho foram relacionadas com os pontos encontrados por Kim e colaboradores (2004) conforme mostra a Tabela 9, a razão de Na₂O/SiO₂ utilizada foi de 0,12.

Figura 34 - Campo de cristalização da ZSM-5 em função da razão SiO₂/Al₂O₃ e Na₂O/SiO₂.

(Fonte: KIM, NOH, *et al.*, 2004)

Tabela 9 - Relação das razões de silício e alumínio utilizadas na síntese sem direcionador orgânico.

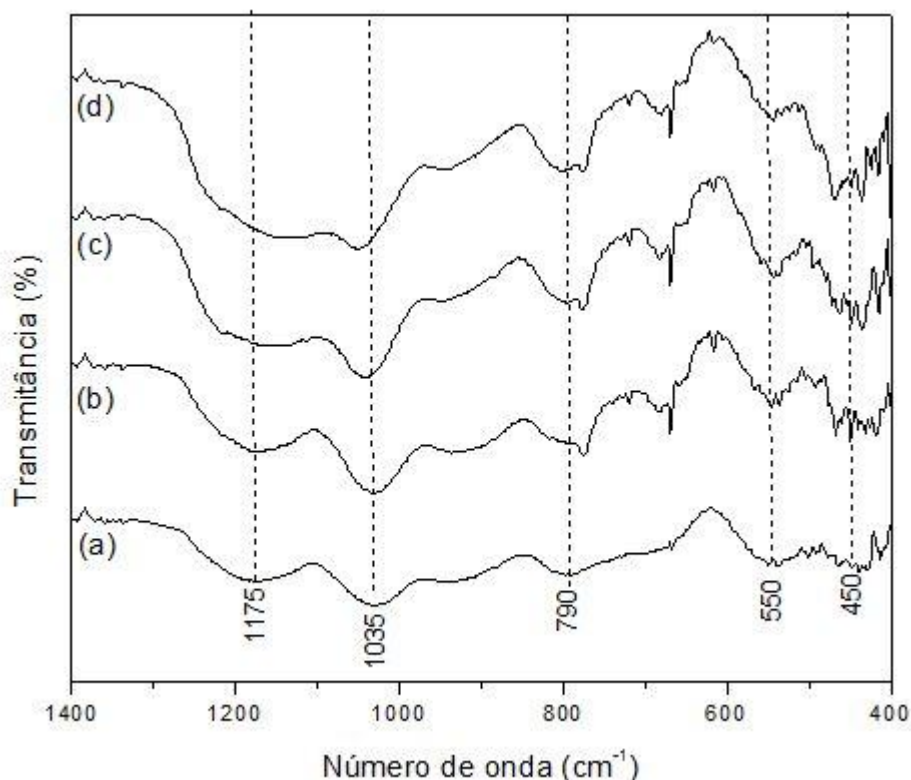
Razão Si/Al (presente trabalho)	Razão SiO₂/Al₂O₃ (KIM <i>et al.</i>, 2004)
25	12,5
37,5	18,75
50	25
75	37,5

Podemos observar que as razões sintetizadas estão dentro do intervalo onde há a formação de ZSM-5 pura ou, para as razões mais baixas, o produto seria uma mistura de ZSM-5 e modernita. No entanto, por DRX, não foram obtidos picos relativos a modernita ($2\theta = 9,5^\circ, 13,2^\circ, 19,5^\circ, 25,8^\circ$ e $26,3^\circ$) (NARAYANAN, SULTANA, *et al.*, 1998).

Os resultados obtidos, comparados com dados da literatura, comprovam que as razões molares utilizadas e as condições de síntese favorecem a formação do produto desejado (KIM, NOH, *et al.*, 2004). Todo o material cristalino formado pertence a zeólita ZSM-5, pois não foram obtidos picos relativos a outras fases. Algumas das fases que são comumente encontradas nos produtos da síntese sem o uso de direcionador orgânico são: quartzo (NARAYANAN, SULTANA, *et al.*, 1998), modernita (KIM, NOH, *et al.*, 2004), keatite (KIM, NOH, *et al.*, 2004) e anacita (REN, SUBOTIĆ e BRONIĆ, 2012).

A Figura 35 apresenta os espectros de infravermelho para as amostras sintetizadas na ausência de direcionador orgânico nas quatro razões de Si/Al.

Figura 35 - Espectro de infravermelho para as zeólitas ZSM-5 em diferentes razões Si/Al e sem o uso de direcionador orgânico, (a) 25; (b) 37,5; (c) 50 e (d) 75.



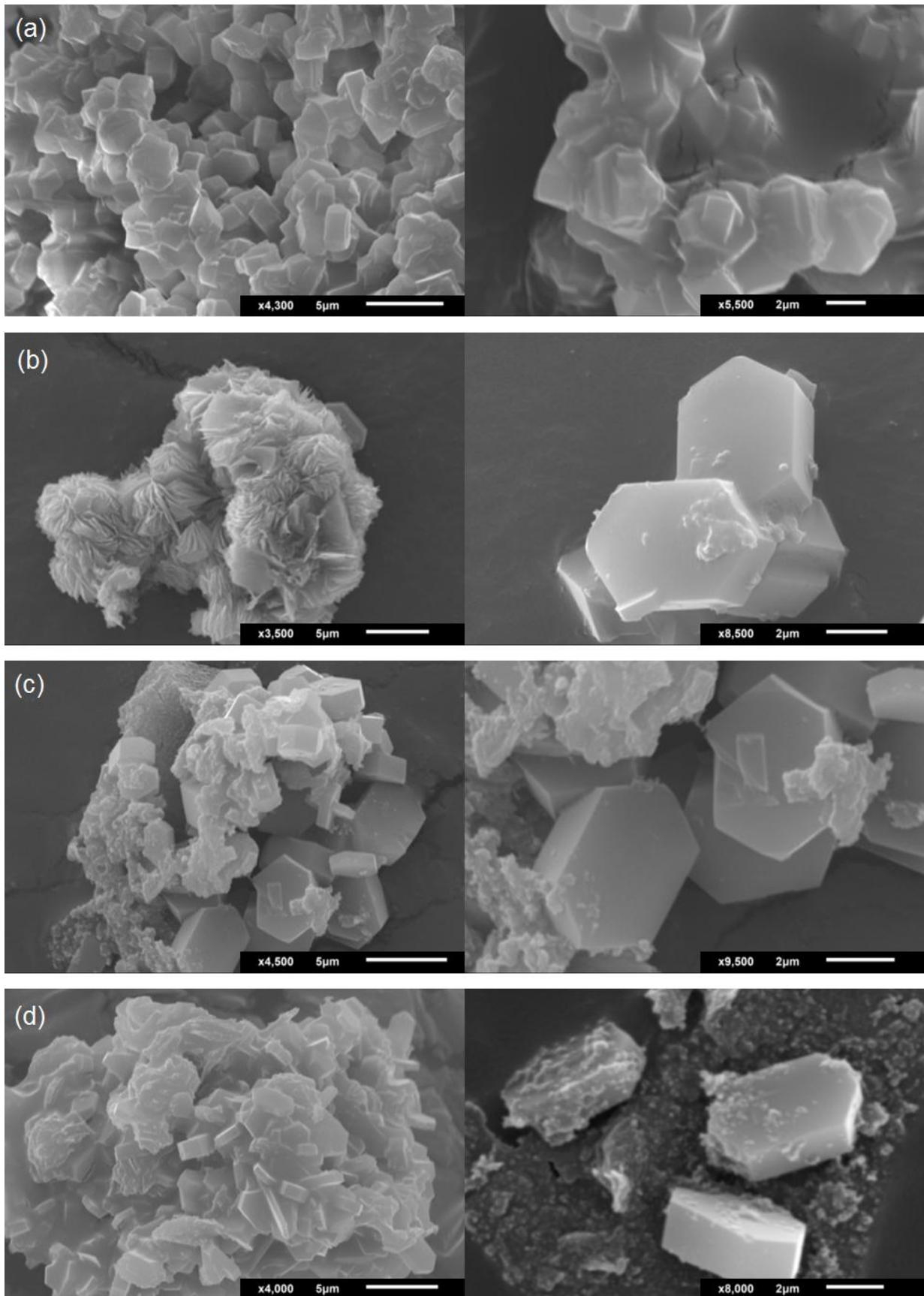
De acordo com a Figura 35, os estiramentos obtidos em 1175, 1035, 790, 550 e 450 cm^{-1} sugerem a formação da zeólita ZSM-5. No entanto, comparando com as amostras obtidas com o direcionador orgânico, houve um deslocamento nas bandas com maior número de onda. Por exemplo, a banda em 1220 cm^{-1} , diminuiu para 1175 cm^{-1} , e a banda em 1080 cm^{-1} aparece em 1035 cm^{-1} . Essas duas bandas juntamente com a banda em 790 cm^{-1} , são atribuídas às unidades tetraédricas que compõe a zeólita.

As bandas em 550 cm^{-1} (atribuída a presença de anel duplo de 5 membros) e 450 cm^{-1} (ligações T – O, sendo T = Si ou Al) estão presentes, no entanto não são bem definidas, o que pode indicar que as zeólitas não estão bem formadas ou contém impurezas. A definição da banda em 550 cm^{-1} diminui com o aumento da razão Si/Al, o que está de acordo com o relatado na literatura para zeólitas sem direcionador orgânico (NARAYANAN, SULTANA, *et al.*, 1998).

A má definição das bandas no FTIR, principalmente em 550 e 450 cm^{-1} , sugerem que a zeólita não está totalmente formada.

A Figura 36 mostra a morfologia das amostras sintetizadas sem o uso de direcionador orgânico. As zeólitas formadas possuem partículas com forma prismática, alguns com forma hexagonal bem definida e outros, cristais agrupados formando aglomerados, resultados semelhantes foram encontrados na literatura (CALDEIRA, 2011; KIM, NOH, *et al.*, 2004; NARAYANAN, SULTANA, *et al.*, 1998; KANG, SONG, *et al.*, 2009; PAN, LU, *et al.*, 2014).

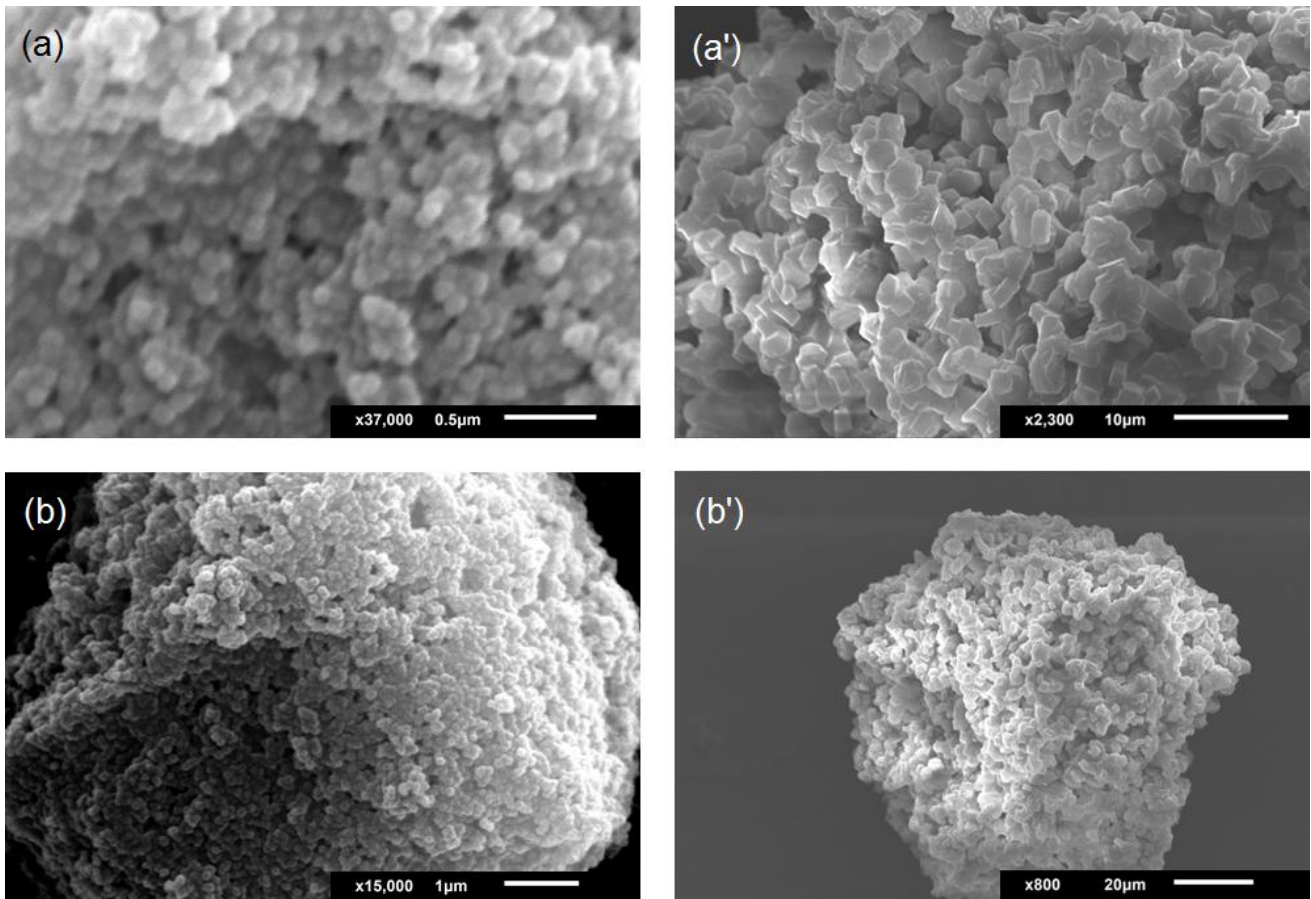
Figura 36 - Micrografias das zeólitas formadas sem o uso de direcionador orgânico e com diferentes razões de Si/Al: (a) 25; (b) 37,5; (c) 50 e (d) 75, com barra de referência de 5 microns (micrografias a esquerda) e 2 microns (micrografias a direita).



De acordo com o observado na Figura 36, para todas as razões estudadas, as amostras são bem heterogêneas com uma distribuição grande de formatos e tamanhos. O tamanho dos aglomerados e dos cristais formados não possui relação com a razão Si/Al utilizada, resultados como esse também foram relatados na literatura (REN, SUBOTIĆ e BRONIĆ, 2012).

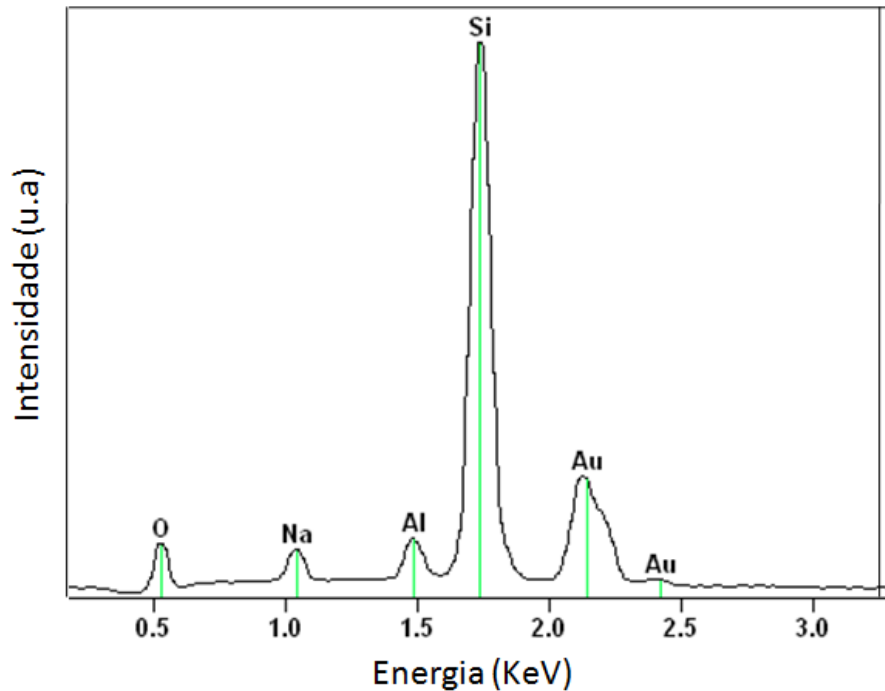
Em comparação às zeólitas sintetizadas com o uso de direcionador orgânico, os agregados de cristais formados possuem tamanhos maiores chegando a 5 μm . No entanto, o tamanho de cristalito está em torno de 106 – 156 nm, de acordo com estimativas feitas a partir de DRX. Estes agregados possuem uma morfologia bem distinta das zeólitas obtidas com direcionador orgânico, no entanto, algumas regiões apresentam certa similaridade, como pode ser observado na Figura 37 para as zeólitas sem direcionador orgânico com razão Si/Al de 25.

Figura 37 - Micrografias das zeólitas formadas com razão Si/Al igual a 25, (a) e (b) com direcionador orgânico; (a') e (b') sem direcionador orgânico.



A Figura 38 apresenta o resultado da espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para a amostra obtida sem direcionador orgânico com razão Si/Al igual a 25.

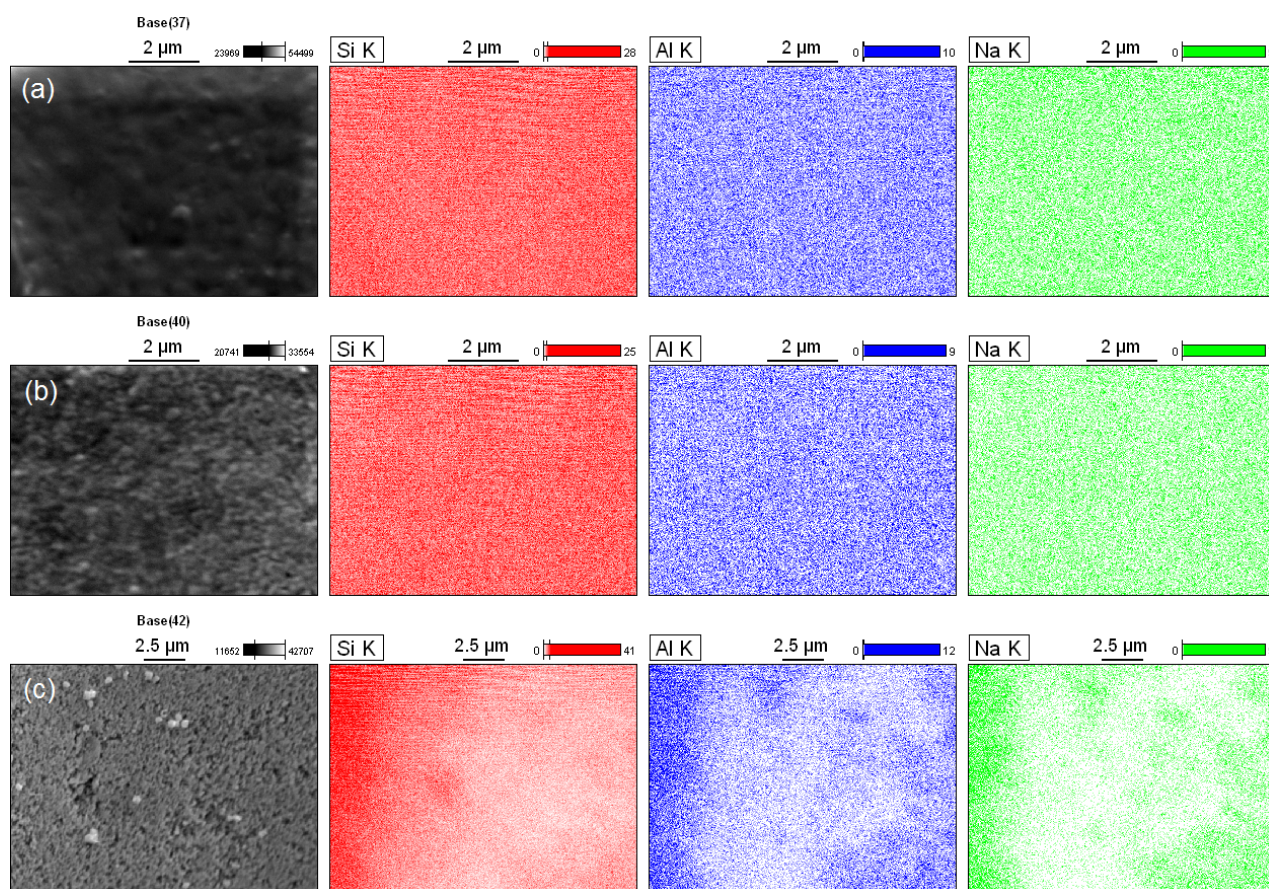
Figura 38 - Espectro de energia dispersiva da amostra com razão Si/Al igual a 25 sem o uso de direcionador orgânico.



Por meio da análise da Figura 38 é possível confirmar a presença de oxigênio, sódio, alumínio, silício e ouro, uma vez que os picos referentes a estes elementos são encontrados no espectro, estando de acordo com dados da literatura (CHENG, WANG, *et al.*, 2005). O oxigênio, sódio, alumínio e silício são provenientes da estrutura da zeólita e o ouro é devido ao recobrimento metálico utilizado.

O mapeamento das amostras obtidas sem direcionador orgânico é mostrado na Figura 39. Por meio destas imagens observa-se que os elementos estão uniformemente distribuídos na amostra na região analisada, com exceção da amostra com razão Si/Al igual a 75 que apresentou uma distribuição mais heterogênea.

Figura 39 - Mapeamento dos elementos que constituem as zeólitas obtidas sem direcionador orgânico, com razão Si/Al iguais a: (a) 25; (b) 50 e (c) 75.

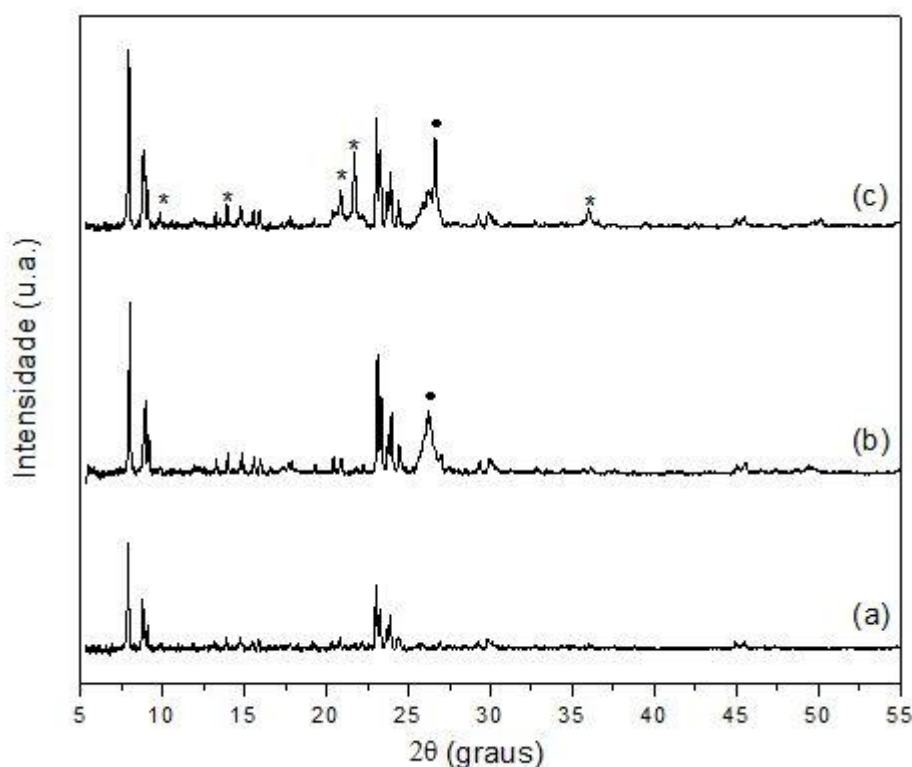


As quantificações obtidas por EDS, assim como para as amostras com direcionador orgânico, apresentaram valores próximos para as amostras com razões iguais a 25 e 50, e para a amostra com razão igual a 75, valores abaixo do esperado.

Comparando as ZSM-5 sintetizadas sem direcionador orgânico entre si, conclui-se que zeólita com razão Si/Al igual a 50 foi a que obteve picos mais definidos de acordo com o resultado obtido por DRX. No entanto esta zeólita parece não estar totalmente formada, como mostra os espectros de FTIR comparados com as amostras obtidas com a utilização de direcionador orgânico. Esta má formação pode ser consequência do tempo de cristalização ter sido insuficiente. Sendo assim, foram sintetizadas duas amostras com tempos superiores a fim de investigar melhor essa variável. As amostras foram obtidas na razão Si/Al igual a 50 com tempos de cristalização iguais a 51 e 75 horas.

Na Figura 40 é apresentado o difratograma de raios X das amostras obtidas em diferentes tempos de cristalização na razão de Si/Al igual a 50.

Figura 40 - Difratoograma das zeólitas ZSM-5 com razão de Si/Al igual a 50 sem o uso de direcionador orgânico, para diferentes tempos de cristalização (a) 27h; (b) 51h; (c) 75h (* modernita, • *keatite*).

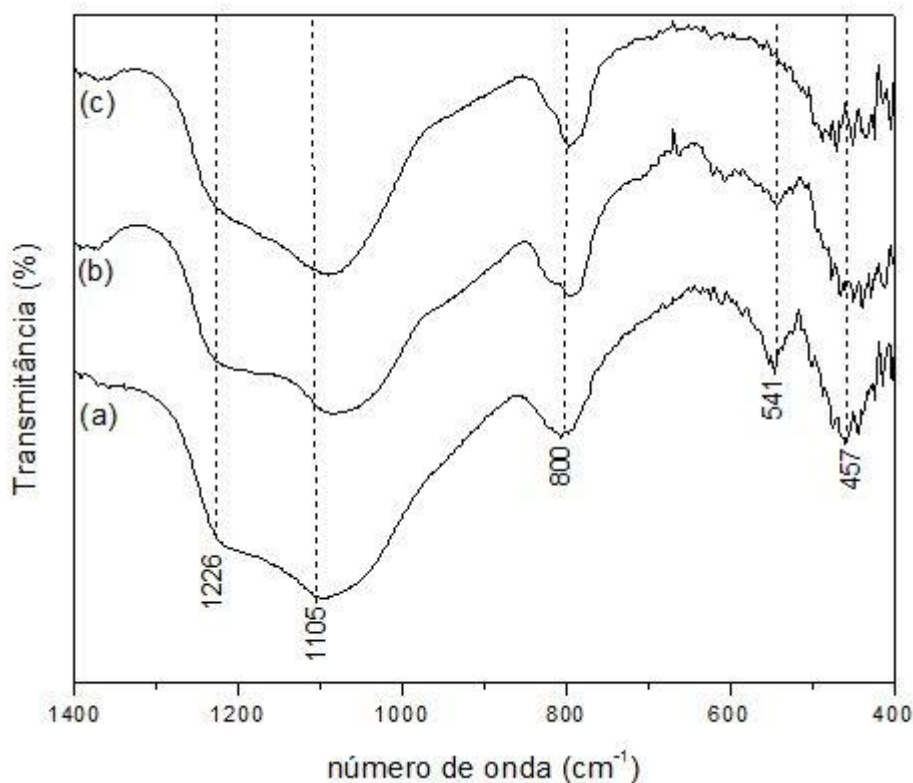


Para a amostra com tempo de cristalização igual a 27 horas, a zeólita formada apresenta a estrutura característica da ZSM-5, não sendo evidenciada a presença de outras fases. No entanto, ao se aumentar esse tempo para 51 horas, observa-se a formação de uma fase distinta, pelo aparecimento de um pico largo em torno de $2\theta = 26^\circ$. Este pico pode ser atribuído a fase *keatite*, conforme informações relatadas na literatura (KIM, NOH, *et al.*, 2004; PAN, PAN, *et al.*, 2010). Aumentando-se o tempo de cristalização para 75 horas, além do pico referente à *keatite*, outros picos foram observados e podem ser atribuídos a modernita. A modernita é frequentemente encontrada como impureza nos produtos da síntese da ZSM-5 sem direcionador orgânico (PAN, PAN, *et al.*, 2010; PAN, LU, *et al.*, 2014; KANG, SONG, *et al.*, 2009; CHENG, LIAO, *et al.*, 2008).

Por meio destes resultados, conclui-se que, para esta rota de síntese, o melhor tempo de cristalização, dentre os avaliados para a formação de ZSM-5 sem a coexistência de outras fases não deve ser superior a 27 horas. Provavelmente no início da cristalização houve a formação de ZSM-5, no entanto devido ao longo tempo sob alta temperatura e pressão, parte da fase ZSM-5 sofreu mudança de fase e se transformou em modernita, que é uma fase mais estável do que a ZSM-5 (NARAYANAN, SULTANA, *et al.*, 1998).

Na Figura 41 é mostrado o FTIR das amostras com diferentes tempos de cristalização.

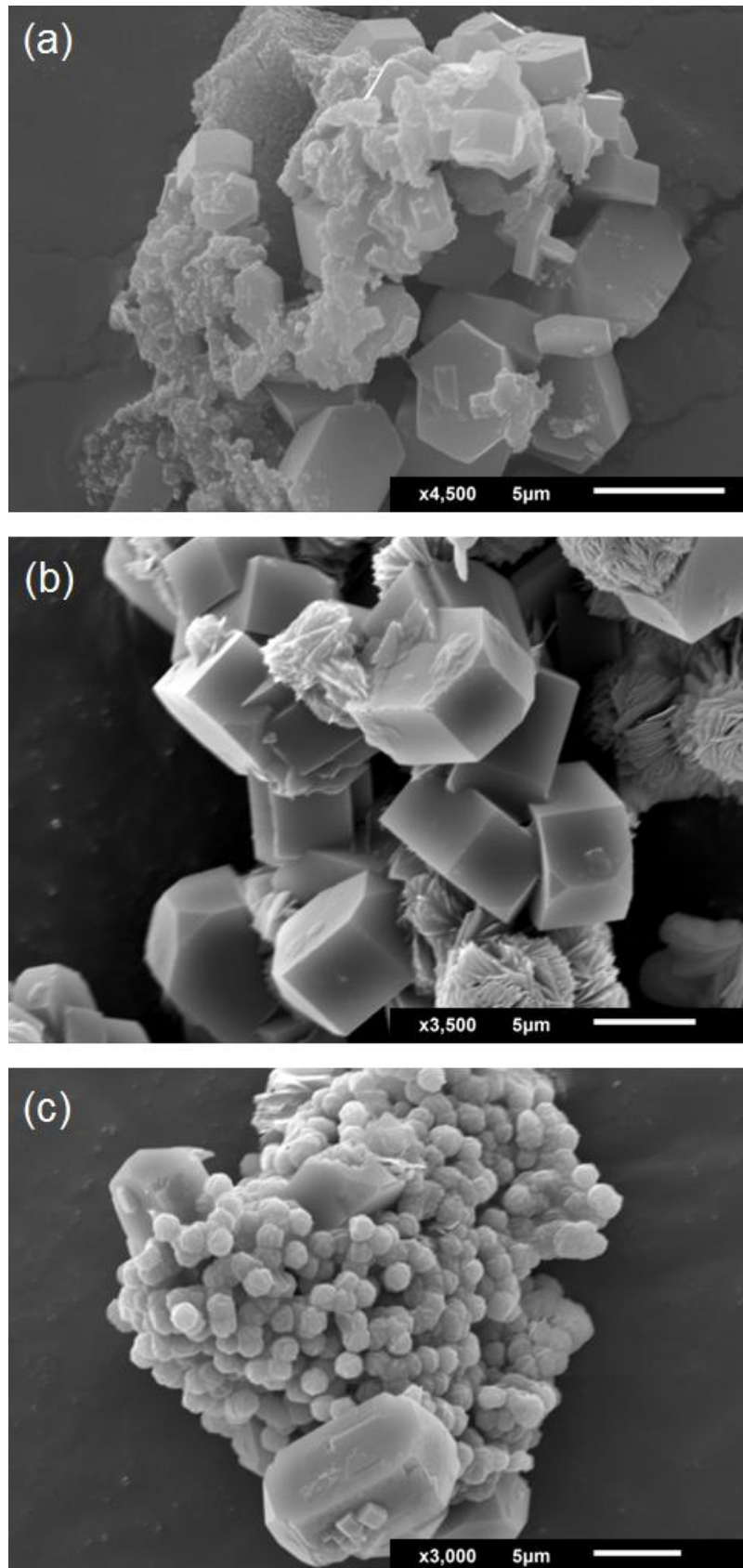
Figura 41 - Espectro na região de infravermelho para as zeólitas ZSM-5 com razão Si/Al igual a 50 sem o uso de direcionador orgânico, para diferentes tempos de cristalização (a) 27h; (b) 51h; (c) 75h.



Comparando as amostras de acordo com o tempo de síntese, observa-se que as bandas em torno de 550 e 450 cm⁻¹ ficam cada vez menos definidas com o aumento no tempo de cristalização. Experimentos relatados na literatura demonstraram que quando a banda a 550 cm⁻¹ torna-se menos definida, é porque há formação de mordenita juntamente com ZSM-5 (JOSHI *et al.*, 1992 *apud* NARAYANAN, *et al.*, 1998). A presença da fase mordenita também é observada por meio dos resultados obtidos por DRX. A banda em 800 cm⁻¹ é bem pronunciada, e as bandas em torno de 1220 e 1100 cm⁻¹ se deslocam ligeiramente para números de ondas mais baixos. Este resultado sugere que o aumento no tempo levou a formação de fases distintas à ZSM-5.

A Figura 42 apresenta a comparação das micrografias das zeólitas obtidas em diferentes tempos de cristalização na razão de Si/Al igual a 50.

Figura 42 - Micrografias das zeólitas formadas com razão Si/Al igual a 50 sem direcionador orgânico, para diferentes tempos de cristalização (a) 27h, (b) 51h, (c) 75h. Barra de referência de 5 microns.



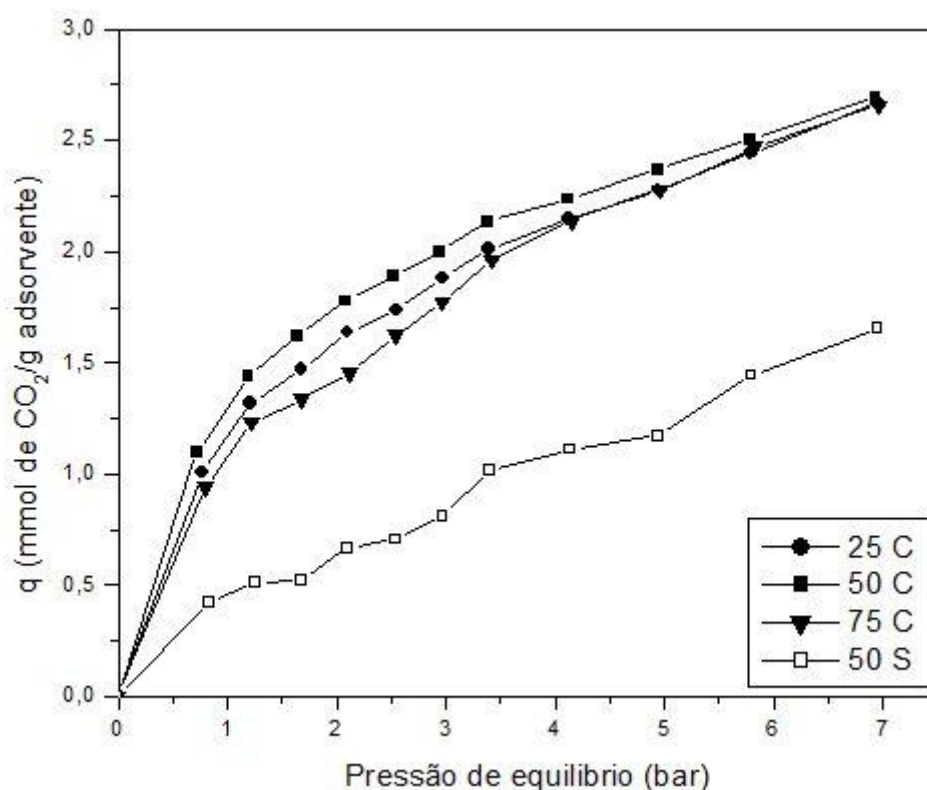
Nas três micrografias apresentadas, observam-se partículas na forma prismática juntamente com outras geometrias. Estes resultados estão de acordo com os encontrados por meio de DRX e FTIR que mostraram fases distintas à ZSM-5 para estas amostras.

Com o aumento no tempo de cristalização, as formações cristalinas prismáticas apresentam diâmetro em torno de 5 μm . As estimativas do tamanho de cristalito a partir do DRX são de 154 nm, 143 nm e 145 nm para os tempos de cristalização iguais a 27h, 51h e 75h, respectivamente, mostrando que assim como nas outras amostras, estes adsorventes são constituídos de aglomerados de pequenos cristais.

5.2 Adsorção de CO_2

De acordo com as propriedades das zeólitas obtidas, as quais foram avaliadas por meio das diferentes técnicas de caracterização, as zeólitas para aplicação como adsorvente em ensaios de adsorção de CO_2 foram selecionadas. Sendo assim, foram escolhidas as zeólitas com direcionador orgânico nas razões de Si/Al iguais a 25, 50 e 75 e a zeólita sem direcionador orgânico na razão Si/Al igual a 50 com tempo de cristalização de 27 horas. Os ensaios de adsorção foram realizados a 30°C e pressão de trabalho entre 0 e 7 bar, as isoterms da adsorção de CO_2 são mostradas na Figura 43.

Figura 43 - Isotermas de adsorção de CO_2 para as zeólitas com e sem direcionador orgânico.



As isotermas das amostras com direcionador orgânico com razão Si/Al de 25, 50 e 75, possuem inclinação favorável ao processo de adsorção. Já para a amostra sem direcionador orgânico, a isoterma obtida possui comportamento linear. Este resultado mostra que as amostras com direcionador orgânico possuem mais afinidade pelo CO₂ do que a amostra sem direcionador orgânico. Este resultado está relacionado com propriedades como: área superficial, tamanho dos cristalitos, diâmetro médio de poro entre outros fatores.

As amostras obtidas com direcionador orgânico possuem uma maior área superficial específica (em torno de 300 m²/g) do que a amostra obtida sem direcionador orgânico (cerca de 60 m²/g), portanto as amostras com direcionador possuem mais área disponível para a adsorção do CO₂, o que concorda com os resultados mostrados na Figura 43. Os cristalitos obtidos com direcionador orgânico foram cerca de 3 vezes menores do que os obtidos sem direcionador orgânico, o que justifica uma área superficial maior das zeólitas com direcionador orgânico.

O tamanho dos poros das zeólitas com direcionador orgânico foi em torno de 4 – 8 nm e para a zeólitas sem direcionador orgânico foi de 14 nm. O diâmetro da molécula de CO₂ é em torno de 0,4 nm, sendo menor que os poros das zeólitas obtidas, o que viabiliza a aplicação desse material como adsorvente para o CO₂. Apesar da zeólita sem direcionador orgânico apresentar um tamanho de poro compatível com a molécula de CO₂, sua capacidade foi prejudicada pela baixa área superficial específica.

O caráter ácido/básico das zeólitas influencia no processo de adsorção de CO₂, de acordo com a literatura, zeólitas com maior basicidade favorecem a adsorção de moléculas polares como o CO₂ (BONEFANT, KHAROUNE, *et al.*, 2008). A basicidade das zeólitas é devido a presença de átomos de alumínio que geram um desbalanceamento de carga e é compensando pela presença de íons sódio. Portanto zeólitas com menor razão Si/Al possuem maior caráter básico. No entanto, as capacidades de adsorção de CO₂ não variaram significativamente com a razão de Si/Al das amostras testadas. Na pressão de trabalho igual a 7 bar foi obtida praticamente a mesma quantidade de CO₂ adsorvido para as três zeólitas. Para valores de pressão entre 2 – 4 bar a zeólita com razão Si/Al igual a 50, sintetizada com direcionador orgânico, apresentou uma capacidade levemente maior do que as demais amostras, seguida das zeólitas com razão Si/Al de 25 e 75. Ao se aumentar a pressão essas diferenças diminuem, assumindo valores muito próximos.

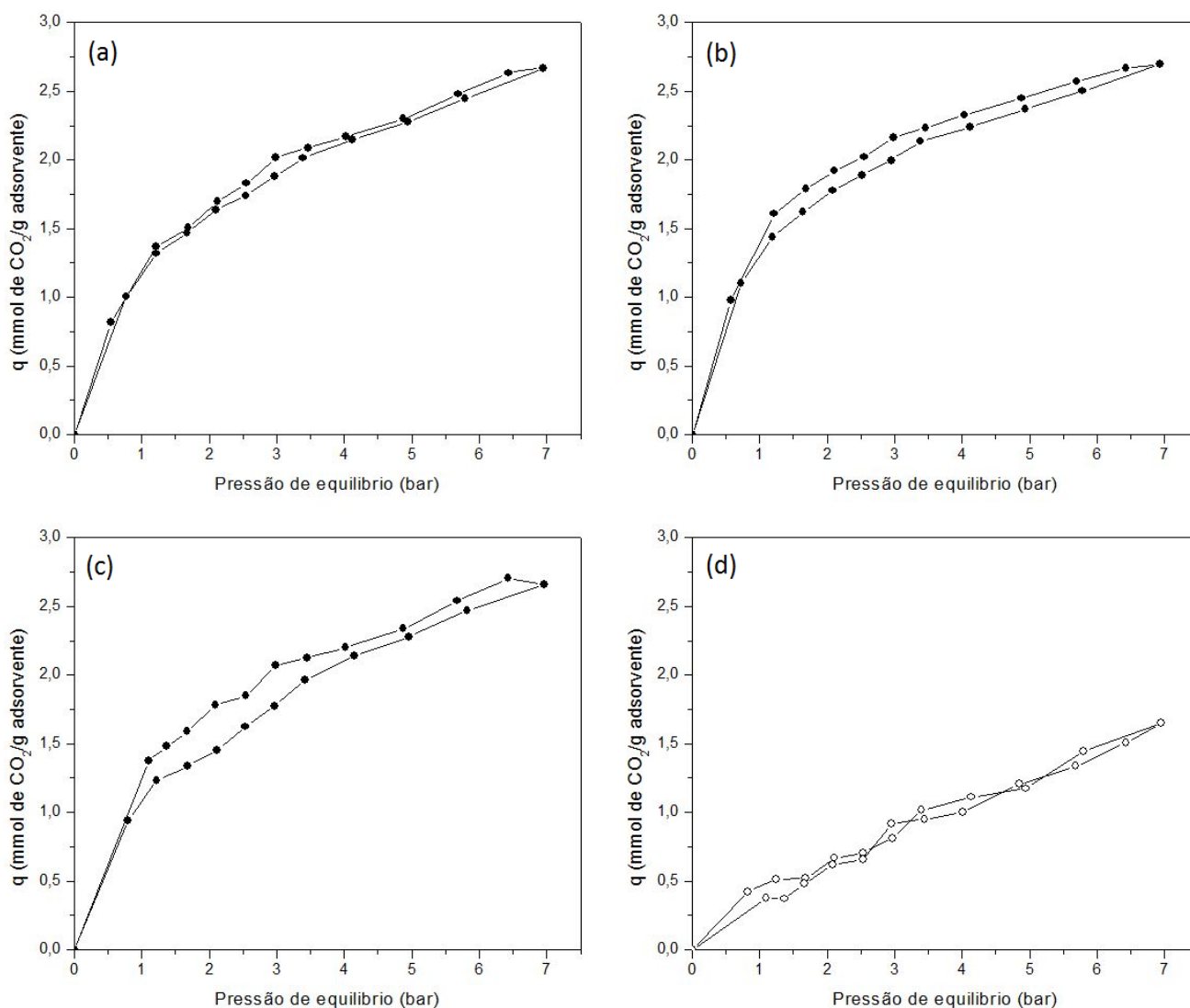
A quantidade adsorvida a 7 bar para as zeólitas com direcionador orgânico foi em torno de 2,7 mmol de CO₂/g adsorvente. A amostra sem direcionador na razão Si/Al de 50 adsorveu cerca de 1,6 mmol de CO₂/g adsorvente para a mesma pressão de trabalho. Este resultado mostra que o método de síntese das zeólitas influenciou na capacidade de adsorção do CO₂. Comparando as duas zeólitas na razão Si/Al igual a 50, a quantidade adsorvida pela amostra sem direcionador é aproximadamente 1 mmol CO₂/g adsorvente a menos do que as amostras com direcionador orgânico.

Katoh e colaboradores (2000) aplicaram a zeólita ZSM-5 na adsorção de CO₂ após troca iônica do cátion sódio com lítio e com potássio. Para uma pressão de 2 bar e temperatura igual a 30°C, a quantidade adsorvida foi de 1,42 mmol CO₂/g adsorvente para Li-ZSM-5 e 1,21 mmol CO₂/g adsorvente para K-ZSM-5. No presente trabalho, nestas mesmas condições de pressão e temperatura, obteve-se 1,75; 1,60 e 1,42 mmol CO₂/g adsorvente para as zeólitas nas razões de 50, 25 e 75 respectivamente, para a Na-ZSM-5 (sem troca iônica).

Comparando com resultados obtidos com Zr-MOFs, em 1 bar e 25°C, foram adsorvidos em torno de 1,25 mmol CO₂/g adsorvente (HU, KHURANA, *et al.*, 2015), no presente trabalho, a 1 bar foi adsorvido 1,30 mmol CO₂/g adsorvente utilizando a zeólita na razão de 50 com direcionador orgânico.

A Figura 44 mostra as histereses das isotermas na adsorção e dessorção de CO₂, das zeólitas nas razões Si/Al de 25 (Figura 44a), 50 (Figura 44b), 75 (Figura 44c) com direcionador orgânico e 50 (Figura 44d) sem direcionador orgânico.

Figura 44 - Histerese das isotermas de adsorção e dessorção de CO₂ das zeólitas nas razões Si/Al de (a) 25, (b) 50, (c) 75 com direcionador orgânico e (d) 50 sem direcionador orgânico.

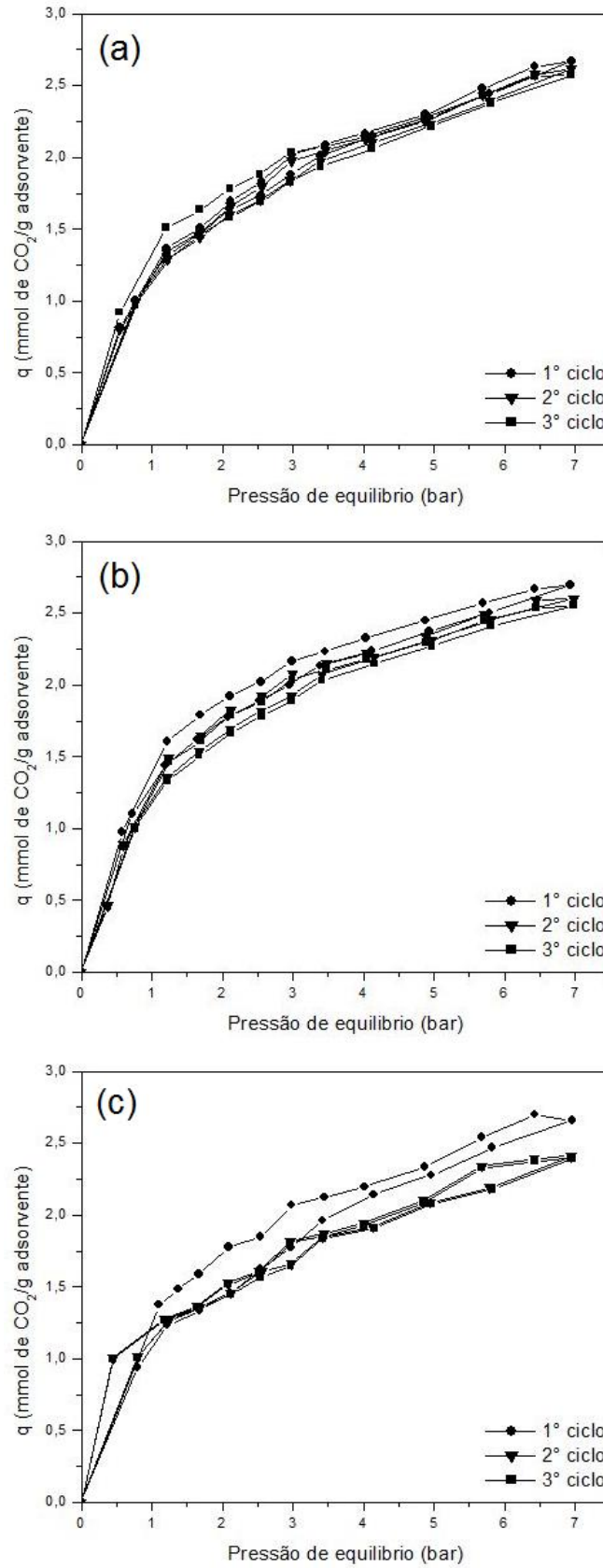


As histereses obtidas mostram que praticamente todo o CO₂ adsorvido, foi facilmente dessorvido apenas com a diminuição da pressão de trabalho. Este resultado indica que as forças que governaram a adsorção do CO₂ nas zeólitas foram fracas e ocorreram via fisisorção. Essa fisisorção ocorre devido a interação eletrostática entre o CO₂ e a superfície (interna e externa) do adsorbente, que se deve ao momento quadrupolo das moléculas de CO₂ e à variação no campo elétrico da superfície da zeólita.

A reversibilidade do processo de adsorção nas zeólitas obtidas foi testada submetendo as zeólitas a três ciclos de adsorção e dessorção de CO₂, as histereses obtidas são mostradas na Figura 45.

Figura 45 - Histerese das isotermas obtidas após reutilização das zeólitas nas razões de Si/Al iguais:

(a) 25, (b) 50 e (c) 75.



As histereses obtidas após o reuso das zeólitas comprovam a reversibilidade do processo de adsorção e dessorção do CO₂. A capacidade de adsorção praticamente não varia mesmo após a utilização das zeólitas em três ciclos de adsorção, dessorção e regeneração. Este resultado comprova a aplicabilidade destes materiais na adsorção de CO₂, pois garante a reutilização sem que ocorram perdas nas propriedades adsorptivas. Estes resultados mostraram que a utilização da zeólita do tipo ZSM-5 é efetiva na adsorção de CO₂, podendo ser reutilizada sem diminuir sua capacidade de adsorção.

6 CONCLUSÕES

A síntese das zeólitas com o uso de direcionador orgânico foi possível, resultando em um produto com fases cristalinas referentes à zeólita ZSM-5 conforme o desejado. Estas zeólitas apresentaram altos valores de área superficial específica e volume de poros, os quais encontram-se na faixa de mesoporos, sendo compatível com o tamanho das moléculas de CO₂. As estruturas formadas possuem geometria esférica e dispostas em agregados, os quais apresentaram-se maiores como aumento da razão Si/Al, o que pode ser explicado pela maior acidez das amostras com maior razão Si/Al e consequentemente maior hidrofobicidade.

Para a síntese sem a utilização de direcionador orgânico, a obtenção de zeólitas do tipo ZSM-5 foi possível. Porém, os valores de área superficial específica foram baixos em comparação com as zeólitas obtidas com direcionador orgânico. A distribuição de diâmetro de poros mostrou que o material encontra a maior parte do volume na região de micro e mesoporos. A morfologia destas amostras apresenta-se bem heterogênea, com partículas na forma de hexágonos. Essas partículas não tiveram relação de tamanho com a razão Si/Al utilizada. As amostras sintetizadas sem direcionador orgânico e com tempos maiores de cristalização (51 e 75 horas) apresentaram a formação de outras fases cristalinas, além da ZSM-5, como *keatite* e *modernita*.

Por meio das inclinações das isotermas de adsorção, observou-se que as amostras com direcionador orgânico são favoráveis ao processo de adsorção do CO₂. Essas amostras apresentaram valores em torno de 2,7 mmol/g adsorvente na pressão de 7 bar, mostrando que este material possui uma alta eficiência para a adsorção de CO₂. Já a amostra sem direcionador orgânico avaliada apresentou um comportamento linear. O comportamento menos favorável da zeólita obtida sem direcionador orgânico já era esperado e esta de acordo com os resultados obtidos nas caracterizações.

A análise do comportamento das isotermas mostra a influência da rota de síntese no desempenho da adsorção do CO₂, os adsorventes obtidos com direcionador se mostraram superiores aos obtidos na ausência do mesmo, uma vez que a rota utilizando o direcionador orgânico mostrou-se mais efetiva para a formação da ZSM-5 com alta área superficial.

Deste modo, conclui-se que as zeólitas do tipo ZSM-5 obtidas com o emprego de direcionador orgânico, possuem grande potencial para aplicação em ciclos de adsorção/ dessorção de CO₂.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Explorar outros parâmetros da síntese da zeólita sem direcionador orgânico, como teor de sódio, água e razão de Si/Al. A fim de otimizar as condições de formação de um produto com maior pureza.
- Sintetizar zeólitas sem direcionador orgânico por outras rotas de síntese e posteriormente testar suas capacidades na adsorção de CO₂.
- Avaliar a capacidade de adsorção em outras temperaturas e faixas de pressão.
- Obter as curvas de ruptura para as zeólitas com melhor desempenho no processo de adsorção de CO₂.
- Testar os adsorventes sintetizados para misturas binárias de gases, como por exemplo, CO₂ e N₂, avaliando a seletividade para o CO₂.
- Avaliar a influência do teor de sódio na ZSM-5 aplicada à adsorção de CO₂.

ANEXOS

ANEXO 1 - Trabalhos apresentados em eventos durante o período do mestrado:

1. FRANTZ, T. S., DA ROSA, C. A., MORTOLA, V. B. Estudo de zeólitas do tipo ZSM-5 para aplicação em processos de captura de CO₂: síntese e caracterização. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014, Florianópolis, SC.
2. FRANTZ, T. S., MORTOLA, V. B. Síntese de zeólitas do tipo ZSM-5 com e sem o uso de direcionador orgânico para captura de CO₂. (Apresentação oral). In: 13^o Mostra da Produção Universitária (MPU), XVI Encontro de Pós-Graduação, 2014, Rio Grande, RS.
3. FRANTZ, T. S., DITADI, T., MORTOLA, V. B. Comparação de zeólitas do tipo ZSM-5 com e sem o emprego de direcionador orgânico para processos de captura de CO₂. In: 21^a Encontro de Química da Região Sul do País, 2014, Maringá, SC.
4. DITADI, T., FRANTZ, T. S., MORTOLA, V. B. Estudo e desenvolvimento de materiais para a adsorção de CO₂. In: 13^o Mostra da Produção Universitária (MPU), 2014, Rio Grande, RS.
5. GUAREZE, V. SCHENQUE, E. C. do C., FRANTZ, T. S., MORTOLA, V. B., GELESK, M. A. Fotodegradação de corantes utilizando alumina modificada com cério e nanopartículas de cobre. In: 13^o Mostra da Produção Universitária (MPU), 2014, Rio Grande, RS.
6. GUAREZE, V. SCHENQUE, E. C. do C., FRANTZ, T. S., GELESK, M. A., MORTOLA, V. B. Degradação fotocatalítica de corantes utilizando catalisadores de Cu/CeO₂/Al₂O₃. 21^a Encontro de Química da Região Sul do País, 2014, Maringá, SC.

ANEXO 2 - Participação em eventos durante o período do mestrado:

1. Curso de Introdução a microscopia eletrônica de varredura, 2013, Rio Grande, RS.
2. Curso de Introdução ao LaTeX, 2014, Rio Grande, RS.
3. I Simpósio em oportunidades para a indústria química no Setor Naval: Escoamento Multifásico (SINQ-NAVAL), 2014, Rio Grande, RS.
4. Minicurso de Catálise e reforma do etanol, 2014, Maringá, SC.
5. XXI Encontro de química da região sul, 2014, Maringá, SC.

ANEXO 3 - Ficha do padrão de difração da zeólita do tipo ZSM-5 – ICDD 440002 (Al₂O₃.54SiO₂).

44-0002	Quality: I	Al ₂ O ₃ .54 Si O ₂												
CAS Number:		Aluminum Silicate												
Molecular Weight: 3346.51		Ref: Alvarez, A., Vituro, H., Bonetto, R., Private Communication												
Volume[CD]: 5333.04														
Dx: Dm:														
Sys: Tetragonal														
Lattice: Primitive														
S.G.: P4 ₂ 2 ₁ 2 (94)														
Cell Parameters:														
a 19.96	b													c 13.379
α	β													γ
SS/FOM: F30=34(.0184, 48)														
I/lor:														
Rad: CuKα1														
Lambda: 1.5406														
Filter:														
d-sp: diffractometer														
Also called:														
ZSM-5														

2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
7.987	69	1	0	1	19.962	2	3	3	1	29.245	13	5	3	2
8.885	52	2	0	0	20.375	6	1	0	3	29.960	7	6	0	2
9.135	12	1	1	1	20.865	12	1	1	3	30.315	11	6	1	2
9.925	3	2	1	0	20.957	6	4	2	1	31.297	1	6	2	2
11.925	6	2	1	1	21.745	1	2	0	3	32.008	1	7	0	1
12.540	2	2	2	0	22.212	4	4	0	2	32.140	1	4	0	4
13.230	1	0	0	2	23.207	100	5	0	1	32.863	3	6	3	2
13.963	10	1	0	2	23.635	18	5	1	1	33.710	1	1	0	5
14.180	1	2	2	1	23.960	24	4	2	2	34.928	3	4	3	4
14.645	4	1	1	2	24.383	24	3	1	3	35.188	1	5	1	4
14.858	11	3	0	1	24.855	1	5	2	1	35.643	1	6	5	1
15.520	8	3	1	1	25.582	2	3	2	3	36.818	1	8	1	1
15.945	10	2	0	2	25.917	6	4	3	2	37.518	4	5	3	4
16.535	1	2	1	2	26.310	5	5	1	2	37.618	2	6	5	2
17.302	2	3	2	1	26.752	14	6	0	0	38.655	2	3	3	5
17.752	7	4	0	0	26.967	4	1	0	4	45.295	10	10	0	0
18.287	1	4	1	0	27.455	3	5	2	2	46.423	1	7	0	5
19.288	4	3	1	2	28.063	2	2	0	4	47.338	3	8	3	4
19.480	1	4	1	1	28.415	2	2	1	4					

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADRIANO, A.; SORIANO, G.; DUQUE, J. **Characterization on water absorption and desorption properties of natural zeolites in Ecuador**. International symposium on energy. [S.l.]: [s.n.]. 2013.

AGUADO, J. et al. Low temperature synthesis and properties of ZSM-5 aggregates formed by ultra-small nanocrystals. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 75, p. 41 - 49, 2004.

ALI, M. A.; BRISDON, B.; THOMAS, W. J. Synthesis, characterization and catalytic activity of ZSM-5. **Applied Catalysis A.: General**, v. 252, p. 149 - 162, 2003.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2ª Edição. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BALDISSARELI, V. Z. **Estudo da adsorção do corante reativo preto 5 sobre carvão ativado: caracterização do adsorvente e determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos**. [S.l.]: [s.n.], 2006.

BONEFANT, D. et al. Advances in principal factors influencing carbon dioxide adsorption on zeolites. **Science and technology of advanced materials**, 2008.

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições Estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, v. 30, p. 178 - 188, 2007.

CALDEIRA, V. P. D. S. **Avaliação da síntese e caracterização de zeólita ZSM-5 ausente de direcionador orgânico estrutural**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. [S.l.]. 2011.

CALSAVARA, V. et al. Estudo da metodologia de síntese de zeólitas ZSM-5. **Acta Scientiarum**, p. 1179 - 1184, 2000.

CHENG, Y. et al. Preparation and characterization of nanosized ZSM-5 zeolites in the absence of organic template. **Materials Letters**, v. 59, p. 3427 - 3430, 2005.

CHENG, Y. et al. Synthesis research of nanosized ZSM-5 zeolites in the absence of organic template. **journal of materials processing technology**, v. 206, p. 445 - 452, 2008.

CIENTIFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise Instrumental**. 1ª. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2000.

D'ALESSANDRO, D. M.; LONG, B. S. A. J. R. Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials. **Angew. Chem. Int**, v. 49, p. 6058 - 6082, 2010.

FORBES, N. R.; RESS, L. V. C. The synthesis of ferrierite, ZSM-5 and theta-1 in the presence of diethanolamina: experimental. **Zeólites**, v. 15, p. 444 - 451, 1995.

FOUAD, O. A. et al. Effect of template type and template/silica mole ratio on the crystallinity of synthesized nanosized ZSM-5. **Catalysis Today**, p. 82 - 87, 2006.

FROMENT, F. G.; B., B. K.; J., D. W. **Chemical reatoranalysis and design**. 3. ed. [S.l.]: Willy, 2011.

GEANKOPLIS, C. J. **Processos de transporte y operaciones unitárias**. [S.l.]: CECSA, 1998.

HU, Z. et al. Ionized Zr-MOFs for highly efficient post- combustion CO₂ capture. **Chemical Engineering Science**, p. 61 - 69 , 2015.

JUNKES, J. A. **Síntese in situ de zeólita ZSM-5 sobre substratos biomórficos**. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2007.

KANG, N. Y. et al. The effect of Na₂SO₄ salt on the synthesis of ZSM-5 by template free crystallization method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 118, p. 361 - 372, 2009.

KATOH, M. et al. Adsorption Characteristics of Ion-Exchanged ZSM-5 Zeolites for CO₂/N₂ Mixtures. **Journal of Colloid and Interface Science** , p. 145 - 151, 2000.

KIM, D. J.; CHUNG, H. S. Synthesis and characterization of ZSM-5 zeolite from serpentine. **Applied Clay Science**, 2003.

KIM, S. D. et al. Compositional and kinetic study on the rapid crystallization of ZSM-5 in the absence of organic template under stirring. **Microporous and Mesoporous Materials** , v. 72, p. 185 - 192, 2004.

KIM, S. D. et al. Organic-free synthesis of ZSM-5 with narrow crystal size distribution using two-step temperature process. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 92, p. 181 - 188, 2006.

LI, J.-R. et al. Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 255, p. 1791 - 1823, 2011.

LIMA, A. E. D. O. **Estudo da captura de CO₂ utilizando adsorventes modificados via simulação molecular**. Universidade Federal do Ceará. [S.l.]. 2012.

LIMA, Y. S. et al. Estudo da capacidade de adsorção de CO₂ em zeólita 13X para a separação de gases industriais. **4° PDPETRO**, Campinas, 2007.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 6, p. 885 - 892, 2001.

LUZ, A. B. D. Zeóitas: Propriedades e usos Inustriais. **Série Tecnologia Mineral**, v. 68, p. 36, 1995.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Operaciones Unitarias en Ingenieria Quimica**. 4. ed. [S.l.]: Mc Graw Hill, 1991.

MONDAL, M. K.; BALSORA, H. K.; VARSHNEY, P. Progress and trends in CO₂ capture/separation technologies: A review. **Energy**, v. 46, p. 431 - 441, 2012.

MORTOLA, V. B. **Estudo da preparação e das propriedades estruturais de catalisadores para a transformação do metano em gás de síntese e hidrocarbonetos**. UFSCAR. São Carlos. 2010.

MORTOLA, V. B. et al. Formation of Al-rich nanocrystalline ZSM-5 via chloride-mediated, abrupt, atypical amorphous-to-crystalline transformation. **Journal of Materials Chemistry**, 2010.

MURANAKA, C. T. **Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol**. São Paulo: [s.n.], 2010.

NARAYANAN, S. et al. A comparative and multitechnical approach to the acid character of templated and non-templated ZSM-5 zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 168, p. 373 - 384, 1998.

NARAYANAN, S.; SULTANA, A.; KRISHNA, K. Synthesis of ZSM-5 type zeolites with and without template and evaluation of physicochemical properties and aniline alkylation activity. **Catalysis Letters**, v. 34, p. 129 - 138, 1995.

NEVES, C. D. F. C.; SCHVARTZMAN, M. M. D. A. M. Separação de CO₂ por meio da tecnologia PSA. **Química Nova**, v. 28, p. 622 - 628, 2005.

NEWSOME, D.; COPPENS, M.-O. Molecular dynamics as a tool to study heterogeneity in zeolites – Effect of Na cations on diffusion of CO₂ and N₂ in Na-ZSM-5. **Chemical Engineering Science**, v. 121, p. 300 - 312, 2015.

PAN, F. et al. Organic template-free synthesis of ZSM-5 zeolite from coal-series kaolinite. **Materials Letters**, v. 115, p. 5 - 8, 2014.

PAN, H. et al. A Green and Efficient Synthesis of ZSM-5 Using NaY as Seed with Mother Liquid Recycling and in the Absence of Organic Template. **Industrial e Engineering Chemistry Research**, v. 49, p. 7294 - 7302, 2010.

PEGUIN, R. P. S. **Síntese e caracterização de catalisadores Cu E Co/ZSM-5 – avaliação catalítica na redução de NO com propano ou metano**. UFSCAR. [S.l.]. 2002.

RAZAVIAN, M.; FATEMI, S. Synthesis and application of ZSM-5/SAPO-34 and SAPO-34/ZSM-5 composite systems for propylene yield enhancement in propane dehydrogenation process. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 201, p. 176 - 189, 2015.

REN, N.; SUBOTIĆ, B.; BRONIĆ, J. Crystallization of Sub-Micrometer Sized ZSM-5 Zeolites in SDA-Free Systems. **Advances in Crystallization Processes**, 2012.

RICHARDSON, J. F. . H. J. H. **Chemical Engineering: Particle Technology and Separation Process**. 5. ed. Oxford: [s.n.], v. 2, 2002.

RUTHEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. [S.l.]: John Wiley & sons, 1984.

SCHVARTZMAN, C. D. F. C. N. E. M. M. D. A. M. Separação de CO₂ por meio da tecnologia PSA. **Química Nova**, v. 28, p. 622 - 628, 2005.

SENAPATI, S. et al. Post-synthetic modifications of as-made zeolite frameworks near the structure-directing agents. **Journal of Materials Chemistry A**, p. 10470 - 10484, 2014.

SHIRAZI, L.; JAMSHIDI, E.; GHASEMI, M. R. The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size. **Cryst. Res. Technol.**, p. 1300 - 1306, 2008.

SILVA, A. O. S. D. **Síntese e Caracterização de Catalisadores de Ferro e Cobalto Suportados nas Zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a Conversão de Gás de Síntese em Hidrocarbonetos.** [S.l.]. 2004.

SING, K. S. W. et al. REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS: with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY**, v. 57, p. 603 - 619, 1985.

SONG, W. et al. Synthesis, Characterization, and Adsorption Properties of Nanocrystalline ZSM-5. **Langmuir**, v. 20, p. 8301 - 8306, 2004.

TISSLER, A.. et al. Control of catalytic properties of ZSM-5 made by fast and templat-free. In: KARGE, H. G.; WEITKAMP, J. **Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergent Builders.** Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V., v. 46, 1989. p. 399 - 408.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. **Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites.** 4^a Edição. ed. [S.l.]: Elsevier, 2001.

WIRAWAN, S. K.; CREASER, D. CO₂ adsorption on silicalite-1 and cation exchanged ZSM-5 zeolites using a step change response method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 91, p. 196 - 205, 2006.

WIRAWAN, S. K.; CREASER, D. Multicomponent H₂/CO/CO₂ adsorption on BaZSM-5 zeolite. **Separation and Purification Technology**, v. 52, p. 224 - 231, 2006.

XU, L. et al. Synthesis, characterization of hierarchical ZSM-5 zeolite catalyst and its catalytic performance for phenol tert-butylation reaction. **Catalysis Communications**, v. 9, p. 1272 - 1276, 2008.

YU, C.-H.; HUANG, C.-H.; TAN, C.-S. A Review of CO₂ Capture by Absorption and Adsorption. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 12, p. 745 - 769, 2012.

ZHU, B. et al. Designing hierarchical porous features of ZSM-5 zeolites via Si/Al ratio and their dynamic behavior in seawater ion complexes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 173, p. 78 - 85, 2013.