

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
BACHARELADO EM QUÍMICA**

AMANDA OLIVEIRA HEMP

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA NaY, E SUA
MODIFICAÇÃO COM COBRE, NA ADSORÇÃO DE SO₂ SINTÉTICO.**

**CURITIBA
2019**

AMANDA OLIVEIRA HEMP

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA NaY, E SUA
MODIFICAÇÃO COM COBRE, NA ADSORÇÃO DE SO₂ SINTÉTICO.**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso de Bacharelado em Química do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBI - da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues.

Coorientador: Prof. Dr. João Batista Floriano.

**CURITIBA
2019**

AMANDA OLIVEIRA HEMP

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA NaY, E SUA MODIFICAÇÃO COM COBRE, NA ADSORÇÃO DE SO₂ SINTÉTICO.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para obtenção do grau de bacharel em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, campus Curitiba. Após deliberação, a banca examinadora composta pelos membros a seguir considerou o trabalho aprovado:

Profa. Dra. Karina Querne de Carvalho Passig
UTFPR-CT

Profa. Dra. Paula Cristina Rodrigues.
UTFPR-CT

Profa. Dra. Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues (orientador)
UTFPR-CT

Prof. Dr. João Batista Floriano. (coorientador)
UTFPR-CT

Prof. Dr. Luiz Marcos de Lira Faria
(coordenador de curso)

Curitiba, 10 de Julho de 2019.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha orientadora, Profa. Dra. Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues, e ao meu coorientador, Prof. Dr. João Batista Floriano, pela oportunidade, dedicação e incentivo no decorrer deste trabalho.

Ao professor Vander de Freitas Mello por nos permitir a utilização do equipamento de adsorção e dessorção de N₂ no Departamento de Solos (DS) do setor de ciências agrárias da UFPR; ao técnico Alexandre José Gonçalves, pela realização das análises de Microscopia Eletrônica de varredura e Difração raios-X no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM); à técnica Rúbia Camila Ronquin Bottini pela realização da Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ); e a minha orientadora e coorientador pelo auxílio na realização da técnica de Infra Vermelho.

Ao Instituto LACTEC por disponibilizar o módulo com os borbulhadores para a realização dos ensaios de adsorção. Ao Laboratório de Adsorventes e Catalisadores (LadCat) por ceder o espaço para a realização dos meus estudos. Ao CNPq pelo apoio financeiro dado ao projeto que este trabalho está vinculado. CNPq número do processo: 444137/2014-9.

As professoras Karina Querne de Carvalho Passig e Paula Cristina Rodrigues, por aceitarem participar da minha banca e pelas sugestões de melhoria do trabalho.

RESUMO

HEMP, Amanda Oliveira. **Síntese e Caracterização de Zeólita NaY, e sua modificação com cobre, na adsorção de SO₂ sintético**, 72, Trabalho de conclusão de curso. Bacharelado em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

O dióxido de enxofre (SO₂) é um dos principais poluentes da atmosfera, o qual contribui para o aquecimento global e ocasiona a diminuição do pH da chuva podendo causar desequilíbrios ambientais, além de degradar alguns monumentos e construções devido à acidez. A maior parte do SO₂ presente no ar é proveniente da queima dos combustíveis fósseis e de processos industriais. Sendo assim, o controle da emissão desse gás vem sendo pesquisado a fim de reduzir sua concentração na atmosfera e evitar os efeitos nocivos do excesso desse composto no meio ambiente. Uma das alternativas para esse controle é utilização de zeólitas do tipo FAU (Faujasita) como um adsorvente seletivo do SO₂. As zeólitas podem ser encontradas na natureza ou podem ser sintetizadas, porém, as zeólitas naturais possuem impurezas e limitam o seu uso em processos industriais. Dessa forma, buscam-se formas de sintetizar e aperfeiçoar essas zeólitas para uma melhor aplicação como adsorventes seletivos. A partir disso, o objetivo do trabalho foi sintetizar a zeólita do tipo NaY pela rota hidrotérmica a partir do aluminato de sódio, sílica coloidal, hidróxido de sódio e água, mantida a 80 °C por 24 h na estufa, seguida de sua modificação com os íons Cu²⁺ e observação da eficácia do adsorvente formado. Com isso, foi realizada, após a síntese da zeólita NaY, a troca iônica com o cloreto de cobre (II), substituindo os íons Na⁺ por íon Cu²⁺. Os materiais preparados foram caracterizados por diversas técnicas físico-químicas, como: Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a um Espectrômetro de Dispersão de Energia (MEV-EDX), Difração de raios X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise de adsorção/dessorção de N₂ e Espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Os ensaios de adsorção de SO₂ com os adsorventes sintetizados e caracterizados foram realizados através da percolação, em um sistema experimental de leito fixo, empregando-se para a análise quantitativa do SO₂ adsorvido métodos volumétricos. Com isso, constatou-se grande potencial do uso das zeólitas sintetizadas e suas respectivas trocas iônicas para separação do SO₂, uma vez que possuíram a capacidade de leito superior ao da zeólita comercial; destacando as zeólitas CuY comerciais que aumentaram quase 13 vezes mais a sua capacidade de retenção, quando comparadas com a zeólitas NaY comercial.

Palavras-chave: Síntese de Zeólita NaY. Troca iônica. Adsorção de SO₂.

ABSTRACT

HEMP, Amanda Oliveira. **Synthesis and Characterization of Zeolite NaY, and its modification with copper, in the adsorption of synthetic SO₂**, 72, Completion of course work. Bachelor of Chemistry. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019

Sulfur dioxide (SO₂) is one of the main pollutants in the atmosphere, which contributes to global warming and causes a decrease in the pH of rainfall, which can cause environmental imbalances and degrade some monuments and buildings due to acidity. Most of the SO₂ in the air comes from the burning of fossil fuels and industrial processes. Thus, the control of the emission of this gas has been investigated in order to reduce its concentration in the atmosphere and to avoid the harmful effects of the excess of this compound in the environment. One of the alternatives for this control is the use of FAU type zeolites (Faujasite) as a selective SO₂ adsorbent. Zeolites can be found in nature or can be synthesized, however, the natural zeolites have impurities and limit their use in industrial processes, in this way, we seek ways to synthesize and perfect these zeolites for a better application as selective adsorbents. From this, the objective of the work was to synthesize the zeolite type NaY by the hydrothermal route from the sodium aluminate, colloidal silica, sodium hydroxide and water, maintained at 80 °C and for 24 h in the greenhouse, followed by its modification with the Cu²⁺ ions and observation of the efficacy of the adsorbent formed. After the synthesis of the zeolite NaY, the ion exchange was performed with the copper (II) chloride, replacing Na⁺ ions with Cu²⁺ ion. The materials prepared were characterized by several physicochemical techniques, such as: Scanning Electron Microscopy coupled to an Energy Dispersion Spectrometer (SEM-EDX), X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), adsorption / desorption analysis of N₂ and inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-OES). The SO₂ adsorption tests with the synthesized and characterized adsorbents were performed by percolation in a fixed bed experimental system, using volumetric methods for the quantitative analysis of SO₂ adsorbed. A great potential of the use of the synthesized zeolites and their respective ionic exchanges for SO₂ separation was observed, since they had the better capacity of bed than the commercial zeolite; highlighting commercial CuY zeolites which increased almost 13 times their retention capacity when compared to commercial NaY zeolites.

Keywords: Synthesis of Zeolite NaY. Ionic exchange. Adsorption of SO₂.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Aspectos estruturais de zeólitas e seus sistemas de porosidade e dimensões.....	16
Figura 2-Esquema representativo da estrutura da zeólita NaY.....	17
Figura 3 - Representação estrutural da formação da zeólitas FAU: (a) estrutura da fonte de aluminossilicato; (b e c) representação simplificada de um cubo octaedro; (d) representação da zeólita faujasita ou zeólitas Y com as suas cavidades.	18
Figura 4 - Apresentação esquemática dos perfis de crescimento de cristais, da taxa de nucleação e da concentração de reagentes na síntese de zeólitas.	20
Figura 5 - Principais tipos de Isotermas de equilíbrio de adsorção.	23
Figura 6 - Tipos de loops de histereses.	25
Figura 7 - Etapas da cinética de adsorção.	26
Figura 8 - Perfis de concentração em um leito fixo: (a) Perfil da distância percorrida em diferentes tempos; (b) Perfil de concentração do fluido na saída da coluna	30
Figura 9 - Determinação da capacidade da coluna através da curva de efluência. ...	31
Figura 10 - Representação da metodologia de troca iônica em solução de CuCl.	37
Figura 11 - Sistema experimental de adsorção em leito fixo.	41
Figura 12 - Micrografia de Varredura em 20000x da zeólita comercial NaY.	42
Figura 13 – Micrografia da zeólita A e da Hidroxisodalita.	43
Figura 14 - Micrografia de Varredura em 20000x da troca iônica em triplicata da zeólita comercial.....	43
Figura 15 - Micrografias de Varredura em 20000x das zeólitas sintetizadas a 24h e 80°C (a)NaY 1, (b)NaY 2 e (c)NaY 3 em um volume de 50 mL e (d)NaY 4 (e)NaY 5 e (f)NaY 6 das zeólitas sintetizadas em 150 mL.	44
Figura 16 - Micrografias de Varredura em 20000x da troca iônica das zeólitas sintetizadas a 24h e 80°C (a)CuY 1, (b)CuY 2 e (c)CuY 3 em um volume de 50 mL e (d)CuY 4 (e)CuY 5 e (f)CuY 6 das zeólitas sintetizadas em 150 mL.....	46
Figura 17 - Difratoograma de raios X da zeólita NaY comercial.....	48
Figura 18 - Difratoogramas de raios X da amostras sintetizadas a) NaY comercial b) NaY 1, c) NaY 2, d) NaY 3, e) NaY 4, f) NaY 5 e g) NaY 6.	48
Figura 19 - DRX de comparação dos difratogramas obtidos dos compostos formados pela troca iônica a partir da zeólita NaY comercial.....	49

Figura 20 - Difratoogramas de Raios-X das zeólitas NaY, CuY1 e CuY2. Em destaque as regiões do espectro onde as amostras de CuY1 e CuY2 apresentam diferenças relativas à estrutura original da NaY.	50
Figura 21 - Difratoogramas de raios X da amostras de troca iônica a) CuY comercial 1, b) CuY comercial 2, c) CuY comercial 3, d) CuY 1, e) CuY 2, f) CuY 3, g) CuY 4, h) CuY 5 e i) CuY 6.	51
Figura 22 - Espectroscopia FTIR da zeólita NaY comercial.	52
Figura 23 - Espectroscopias de Infravermelho da a) NaY comercial e das amostras sintetizadas b) NaY 1, c) NaY 2, d) NaY 3, e) NaY 4, f) NaY 5 e g) NaY 6.	52
Figura 24 - Espectroscopias de Infravermelho da a) NaY comercial e suas respectivas trocas iônicas b) CuY comercial 1, c) CuY comercial 2 e d) CuY comercial 3.	54
Figura 25 - Espectroscopias de Infravermelho das amostras a) CuY comercial 1, b) CuY comercial 2, c) CuY comercial 3, d) CuY 1, e) CuY 2, f) CuY 3, g) CuY 4, h) CuY 5 e i) CuY 6.	55
Figura 26 - Gráfico da adsorção/dessorção de N ₂ da zeólita NaY comercial.	56
Figura 27 - Gráfico da adsorção/dessorção de N ₂ das zeólita NaY sintetizadas.	57
Figura 28 – Relação linear na equação de BET para a determinação da capacidade da monocamada.	58
Figura 29 - Gráfico da adsorção/dessorção de N ₂ da zeólita CuY comercial.	60
Figura 30 - Relação linear para a determinação da capacidade da monocamada da CuY comercial.	60
Figura 31 - Ensaio de adsorção com as zeólitas a) NaY comercial 1, b) NaY comercial 2 e c) NaY comercial 3.	63
Figura 32 - Ensaio de adsorção com as zeólitas a) NaY 1, b) NaY 2, c) NaY 3, d) NaY 4, e) NaY 5 e f) NaY 6.	63
Figura 33 - Gráfico de comparação entre os ensaios de adsorção com as zeólitas NaY comerciais e sua respectivas trocas iônicas.	65
Figura 34 - Ensaio de adsorção com as zeólitas CuY.	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Simbologia e volumes das zeólitas sintetizadas.	36
Tabela 2 - Simbologia das zeólitas modificadas, relacionando ao volume das zeólitas que foram submetidas ao processo de troca iônica.	37
Tabela 3 - Composição mássica média para as diferentes amostras de zeólitas NaY analisadas por EDX.....	45
Tabela 4 - Composição mássica média para as diferentes amostras de zeólitas CuY analisadas por EDX.....	47
Tabela 5 - Análise de adsorção/dessorção de N ₂ das amostras e da zeólita NaY comercial.....	55
Tabela 6 - Resultados da capacidade da monocamada e a determinação do valor de c.	58
Tabela 7 - Análise de adsorção/dessorção de N ₂ da zeólita CuY em comparação a NaY comercial.....	59
Tabela 8 – Comparação da capacidade da monocamada e c da zeólita comercial e a modificada.....	61
Tabela 9 - Resultados obtidos pela análise de ICP-OES	61
Tabela 10 - Dados obtidos pelas equações 9 e 14.	64
Tabela 11 - Dados obtidos pela área total acima da curva de ruptura	66
Tabela 12 - Dados médios das triplicatas das amostras.	66

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	14
2.1 Objetivo Geral	14
2.2 Objetivos específicos	14
3. REFERENCIAL TEÓRICO	15
3.1 Zeólitas	15
3.2 Zeólitas faujasitas Y	17
3.3 Síntese de materiais zeolíticos	18
3.4 Troca iônica	20
3.5 Fenômeno de adsorção	22
3.6 Adsorção em leito fixo	29
3.7 Caracterizações	33
3.7.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	33
3.7.2 Difração de Raios X	33
3.7.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	34
3.7.4 Área específica	34
3.7.5 Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)	35
4. METODOLOGIA	36
4.1 Síntese da Zeólita NaY	36
4.2 Troca iônica	37
4.3 Caracterizações Físico-Químicas	38
4.3.1 Morfologia	38
4.3.2 Estrutura Cristalina	39
4.3.3 Estrutura Molecular	39
4.3.4 Análise Textural	39
4.3.5 Análise de múltiplos elementos	40
4.4 Ensaio de adsorção de SO ₂	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
5.1 Morfologia	42
5.2 Estrutura cristalina	47
5.3 Estrutura molecular	51
5.4 Análise textural	55
5.5 Análise de múltiplos elementos	61
5.6 Ensaio de adsorção de SO ₂	62

6. CONCLUSÃO.....	67
REFERÊNCIAS.....	68

1. INTRODUÇÃO

O dióxido de enxofre (SO_2) é um dos principais poluentes da atmosfera, o qual contribui para o aquecimento global e ocasiona na diminuição do pH da chuva fazendo com que a qualidade de vida dos seres vivos seja afetada, além de degradar monumentos e construções devido à acidez da chuva. A maior parte do SO_2 presente no ar é proveniente da queima dos combustíveis fósseis e por processos industriais (IAP, 2011).

O Brasil, como todo país em desenvolvimento, apresenta um crescimento expressivo na frota veicular de suas regiões metropolitanas. De acordo com os índices indicados pela Organização Mundial da Saúde (OMS), a média diária recomendada para o dióxido de enxofre foi reduzida de 100 para $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (IAP, 2011).

Apesar de ter ligeiro aumento em 2017 em relação a 2016, os níveis de SO_2 diminuíram ao longo dos anos, principalmente em função do controle exercido sobre as fontes fixas e redução do teor de enxofre nos combustíveis (CETESB, 2018). A gasolina teve alterações em suas características em 2014, destacando-se a redução do teor máximo de enxofre, que passou a ser de $50 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, em substituição ao teor máximo de $800 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, vigente até então (CETESB, 2017c).

Sendo assim, o controle da emissão desse gás vem sendo pesquisado a fim de reduzir sua concentração na atmosfera e evitar os efeitos nocivos do excesso desse composto no meio ambiente. Uma das alternativas é utilização de zeólitas do tipo FAU (Faujasita) como adsorventes seletivos na separação e purificação de compostos. A aplicação das zeólitas em processos de controle ambiental está se tornando cada vez mais importante, sobretudo devido ao maior conhecimento de suas propriedades. Por ser um material poroso, a zeólita possui uma grande área específica oferecendo ao processo de adsorção uma elevada área de transferência de massa (LIMA et al, 2003).

Sabe-se que alguns metais apresentam uma boa afinidade com o enxofre, formando compostos complexos que propiciam a adsorção de compostos sulfurados. Vários trabalhos reportam o emprego de zeólitas com íons Cu, Ni, Ag, Zn e Fe para adsorção de compostos contendo enxofre (MALVESTI et al, 2009).

O processo de adsorção de gases sulfurosos, na superfície de sólidos, é um dos métodos mais importantes para o controle ambiental, além de ser um método relativamente simples e de baixo custo que tem sido tema para muitas pesquisas.

Dessa forma, as zeólitas sintéticas são amplamente utilizadas na indústria devido ao seu alto poder de adsorção, tanto de líquidos quanto de gases. Pensando nisso, a síntese de zeólita NaY e sua modificação com o cobre (II), resultando em CuY, é de grande interesse para o estudo de adsorção do gás SO₂ no tratamento de gases provenientes da combustão de combustíveis fósseis.

Além de auxiliar nos estudos sobre a troca iônica de zeólitas do tipo FAU e seu uso em adsorção de SO₂ em pesquisas que não são muito abordadas no Brasil.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Utilizar os adsorventes NaY e CuY obtidos na adsorção de SO₂ sintético, bem como comparar os resultados com a zeólita NaY comercial.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar a zeólita do tipo NaY pela rota hidrotérmica a partir do aluminato de sódio, sílica coloidal, hidróxido de sódio e água;
- Obter a zeólita Cu-Y pela troca iônica, em uma solução de cloreto de cobre (I), a partir da zeólita NaY;
- Caracterização das zeólitas sintetizadas por técnicas físico-químicas, tais como: Difração de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectrômetro de Dispersão de Energia (MEV-EDX), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES);
- Estudar a adsorção de SO₂ sintético, em um sistema experimental de leito fixo, empregando-se para a análise quantitativa do SO₂ adsorvido através de métodos volumétricos;
- Obter a curva de ruptura para o cálculo da capacidade total e útil do leito;
- Fazer uma análise comparativa dos resultados de adsorção a partir dos materiais sintetizados, zeólitas modificadas e zeólita comercial.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Zeólitas

As zeólitas são definidas como aluminossilicatos perfeitamente cristalinos. As quais apresentam mais de 200 estruturas diferentes e existem em um grande número de estruturas contendo outros elementos, tais como, P, Ti, Fe, Ga, Ge. (FIGUERÊDO, 2013).

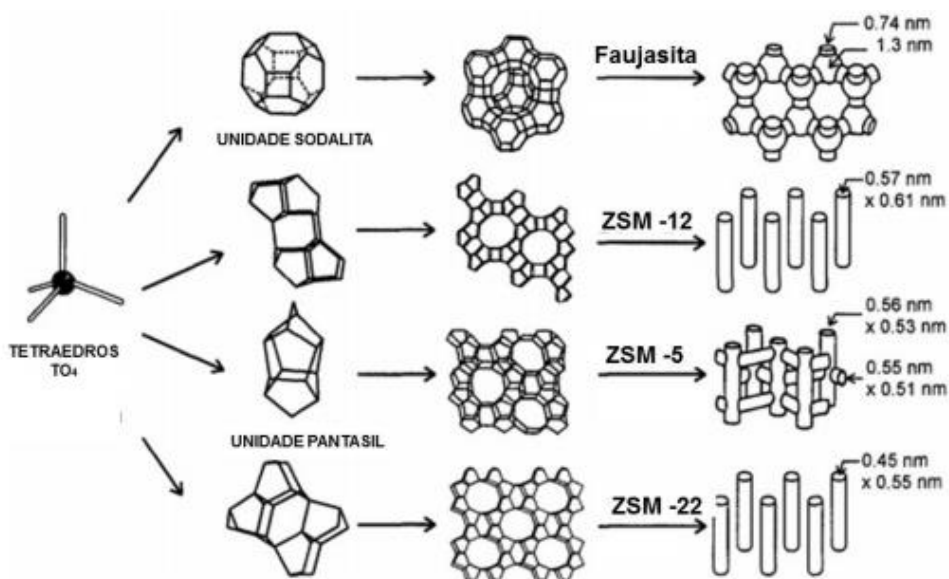
São classificadas, também, como sólidos com porosidade definida e com capacidade de distinção de moléculas por suas dimensões e geometrias, denominadas peneiras moleculares. Ou seja, as zeólitas são peneiras moleculares de aluminossilicatos cristalinos hidratados de cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos. Estruturalmente, são constituídos por uma rede tridimensional de tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{-4}$ e $[\text{AlO}_4]^{-5}$ ligados uns aos outros, compartilhando todos os átomos de oxigênio e contendo cátions compensadores de carga (GARCIA et al., 2016).

A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, nas quais se encontram os íons de compensação, moléculas de água, sais ou outros adsorvatos. Sendo assim, esses canais e cavidades conferem às zeólitas uma superfície interna (interior dos poros e cavidades) muito grande, quando comparada à sua superfície externa. A estrutura da zeólita permite, também, a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, a qual é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas. Dessa forma, só podem ingressar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a certo valor crítico, que varia de uma zeólita a outra, fazendo com que esse material seja seletivo. (GIANNETO, 1989).

Zeólitas são representadas pela fórmula TO_4 (T= Si, Al) e a sua fórmula química por célula unitária cristalográfica é: $\text{Me}_x^{\frac{n+}{n}} [(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot w\text{H}_2\text{O}$ (BRAGA e MORGON, 2007). Sendo que n representa a carga do cátion possível de troca, Me^{n+} o cátion metálico, w o número de moléculas de água e x e y representam tetraedros por célula unitária.

A estrutura das zeólitas, além de se basear nas unidades de tetraedros também se baseia no sistema de poros ou cavidades. Neste sistema, os átomos T estão localizados nos vértices e as linhas que conectam representam ligações T-O-T (VIERA, RODRIGUES e MARTINS, 2014). A Figura 1 mostra o tamanho de poros de diferentes zeólitas.

Figura 1- Aspectos estruturais de zeólitas e seus sistemas de porosidade e dimensões.



Fonte: WEITKAMP, 2000.

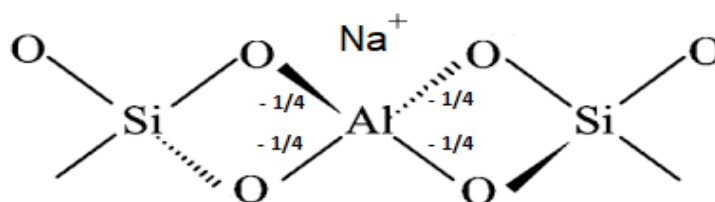
A maior parte das zeólitas pode ser classificada em três categorias, definidas pelo número de átomos T presentes nas aberturas de seus poros (FIGUERÊDO, 2013):

- Zeólitas de poros pequenos: apresentam abertura com 8 átomos T e diâmetro de 0,30 a 0,45 nm.
- Zeólitas de poros intermediários: apresentam abertura com 10 átomos T e diâmetro de 0,45 a 0,60 nm.
- Zeólitas de poros largos: apresentam abertura com 12 átomos T e diâmetro de 0,60 a 0,80 nm.

3.2 Zeólitas faujasitas Y

As zeólitas NaY contêm cavidades que comumente estão ocupadas por moléculas de água ou pelo sódio como cátion compensador de carga, ou seja, para cada íon de Si^{+4} substituído por um íon de Al^{+3} , cria-se uma carga negativa que será neutralizada por um Na^+ que se mantém eletrostaticamente preso a estrutura da zeólita, conforme a Figura 2. A razão Si/Al da zeólita Faujasita (FAU) Y pode variar na faixa de 1,5-3,0 (WANG et al., 2013).

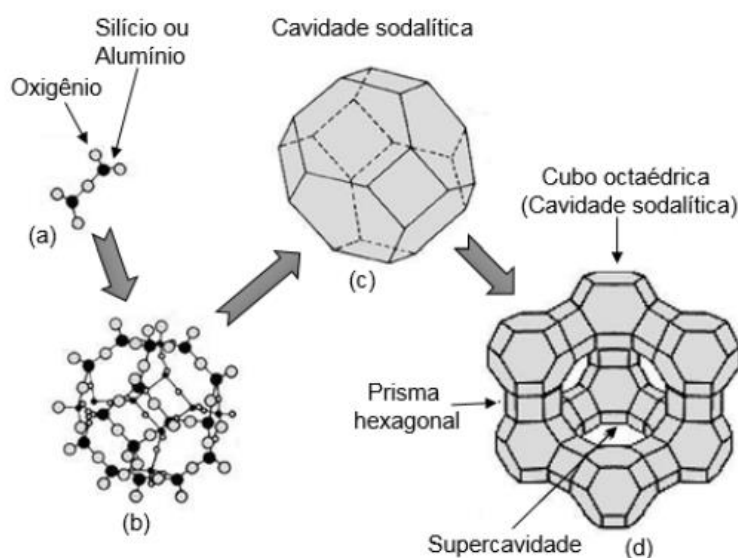
Figura 2-Esquema representativo da estrutura da zeólita NaY.



Fonte: Autoria própria.

A estrutura das zeólitas Y é constituída por cadeias de sodalita, conectadas através de anéis de 6 membros em uma estrutura cristalina de um cubo octaédrico. As matrizes tetraédricas de cadeias de sodalita resultam em uma grande rede de poros com anéis de 12 membros, capaz de acomodar a maioria das moléculas orgânicas e inorgânicas. (MORALES-PACHECO et al, 2009; SEVERANCE, 2014). Na Figura 3 pode ser observada a constituição da zeólita do tipo Y e as conexões de cavidades sodalitas que conferem uma formação caracterizada por grandes cavidades uniformes.

Figura 3 - Representação estrutural da formação da zeólitas FAU: (a) estrutura da fonte de aluminossilicato; (b e c) representação simplificada de um cubo octaedro; (d) representação da zeólita faujasita ou zeólitas Y com as suas cavidades.



Fonte: CERUTTI, 2007.

A sodalita sintética pode ser descrita fórmula química: $M_m[TO_4]_tX_x \cdot qH_2O$, em que M pode ser Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , ... e X OH^- , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , ..., $0 < q < 2$ e T átomos que ocupam os sítios tetraédricos (Si, Al, Ge, Ga e B).

A porosidade de 0,74 nm (BRAGA e MORGON, 2007) é a principal característica da zeólita do tipo FAU e são de interesse industrial como adsorventes seletivos na separação e purificação de compostos. Além disso, possuem superfície de acidez inerente, alta seletividade por tamanho, forma e carga, baixo custo para produção e propriedades que lhes conferem estabilidade térmica e a possibilidade de regeneração (MORALES-PACHECO et al, 2009; OLIVEIRA et al., 2014).

3.3 Síntese de materiais zeolíticos

As zeólitas podem ser obtidas com uma larga gama de composições: diretamente por síntese, por tratamento pós-síntese (troca iônica, desaluminização, etc.) ou outros compostos ativos podem ser ancorados na superfície externa da zeólita ou introduzidos em seus canais e cavidades (FIGUERÉDO, 2013).

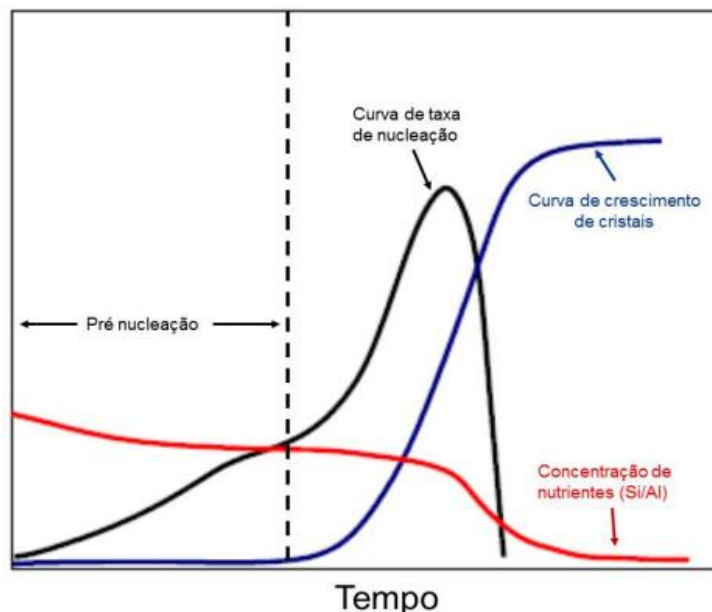
Pensando nisso, uma variedade de materiais de partida pode ser usada, contudo, a síntese de zeólitas envolve uma mistura de espécies Si, Al, cátions de compensação e água que são tratados termicamente até a conversão em aluminossilicatos cristalinos e porosos. Este processo é denominado de síntese hidrotérmica (WILSON et al., 1982). Neste processo, hidrogel, os reagentes são adicionados a um reator na forma solúvel como silicato de sódio e aluminato de sódio, sendo a formação desejada dependente do controle de variáveis como o pH, a temperatura, a concentração, a velocidade e ordem de adição dos reagentes. Uma vez que a temperatura requerida no processo é frequentemente acima da temperatura de ebulição da solução, elevadas pressões de operação são autogeradas quando estas são sintetizadas em autoclave. A obtenção do material prossegue com uma filtração para remover os cristais de zeólitas do licor de síntese (SOUZA, 2002).

A síntese envolve três etapas: a formação de precursor, seguida da nucleação para a geração do gel e, por último, o crescimento do cristal, formando a zeólita cristalina (Li, P. et al., 2013).

A formação de precursor compreende o momento em que ocorre a formação do gel. A nucleação é caracterizada por ser a etapa necessária e suficiente para a formação de zeólitas, no qual, dependendo da razão Si/Al solubilizada, várias zeólitas podem dar o início ao surgimento de cristais. Na etapa de cristalização, ou período de crescimento, a taxa de crescimento é constante até que a concentração de sílica ou de alumina seja estequiometricamente insuficiente (BYRAPPA; YOSHIMURA, 2001).

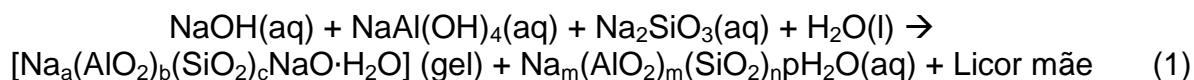
As características qualitativas do crescimento de cristais de zeólitas podem ser ilustradas na Figura 4. A curva de crescimento do cristal representa a porcentagem do produto sólido cristalino, determinado por difração de raios X. O perfil da taxa de nucleação é extraído a partir da distribuição de tamanho de partícula e taxa de crescimento linear, e o núcleo segue uma taxa de crescimento linear seguido pelo crescimento dos cristais (NIKOLAKIS, VLACHO e TSAPATIS, 1998).

Figura 4 - Apresentação esquemática dos perfis de crescimento de cristais, da taxa de nucleação e da concentração de reagentes na síntese de zeólitas.



Fonte: Adaptada de NIKOLAKIS, VLACHO e TSAPATSI, 1998.

Em zeólitas sintéticas, a alcalinidade da mistura reacional é um fator condicionante da cinética das reações gel-zeólitas, uma vez que a presença de íons hidroxila determina as concentrações de aluminossilicatos reativos (SALLAM, 2006).



O esquema (1) mostra a formação do hidrogel amorfo ou gel de síntese a partir de compostos analíticos puros, conseqüentemente, na ausência de elementos que podem influenciar negativamente a formação do gel. As zeólitas são formadas pela cristalização sob condições específicas do gel formado e os coeficientes da reação variam de acordo com as condições e o tipo de zeólita pretendida (IZIDORO, 2013).

3.4 Troca iônica

A propriedade de troca iônica, presente nas zeólitas, pode ser usada diretamente (zeólitas como trocadores de íons) ou indiretamente (modificações na

atividade catalítica, estabilidade e capacidade de adsorção de gases). Os processos de troca iônica podem ser influenciados pela natureza, tamanho e carga dos cátions, pela temperatura, pela concentração do cátion em solução, pelo solvente e pela estrutura da zeólita a ser trocada (SOUZA, 2002).

Nas zeólitas naturais, o cátion Me^{n+} , na fórmula $Me_{\frac{x}{n}}^{n+} [(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O$, frequentemente é Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ou Ba^{2+} . Nas sintéticas, uma grande variedade de cátions pode ser encontrada, proveniente diretamente da síntese ou por troca iônica posterior, sendo os principais Na^+ , K^+ , H^+ , NH_4^+ , La^{3+} e cátions orgânicos diversos. Segundo a regra de Lowenstein, dois tetraedros de Al não podem ser vizinhos, isto significa que em uma zeólita, a razão $Si/Al \geq 1$ ou ainda $SiO_2/Al_2O_3 \geq 2$ (MONTEIRO, 1995).

Nas zeólitas com elevados valores de razão Si/Al (SAR) o espaçamento entre os átomos de alumínio, devido ao seu reduzido número, promove um aumento na distância média entre os sítios adjacentes aniônicos na estrutura zeolítica. Como resultado, acomodam com mais facilidade cátions monovalentes, aumentando a dificuldade de um cátion bivalente em satisfazer os campos de dois sítios aniônicos adjacentes. Logo, a preferência por cátions polivalentes é reduzida à medida que o número de alumínios na rede cristalina diminui. O efeito inverso é verificado para zeólitas que apresentam pequenos valores de SAR (GIANNETTO, 2000).

Pensando nisso, o processo de troca iônica envolve o contato de uma fase líquida com uma fase sólida granulada, que tem a propriedade de reter e guardar seletivamente um, ou mais de um, íon contido inicialmente na fase líquida. Nas zeólitas, a troca iônica ocorre ao colocá-la em contato com uma solução aquosa das espécies de interesse a uma temperatura selecionada. Os cátions presentes na solução difundem-se para o interior da estrutura da zeólita e substituem os cátions de compensação (FLORES e MACHADO, 2009).

As zeólitas Cu-Y são sintetizadas através de troca iônica aquosa e o átomo de cobre trocado pode variar nos estados de oxidação, mas as variantes de zeólita Cu-Y mais estudadas incluem os cátions Cu (I) ou Cu (II) (FLORES e MACHADO, 2009).

As duas aplicações mais comuns da zeólita Cu (I) Y são a decomposição catalítica do óxido nitroso em relação ao nitrogênio e ao oxigênio, e a

dessulfurização dos combustíveis usados no processo de hidrocrackeamento para a produção de petróleo (FLORES e MACHADO, 2009).

Os possíveis mecanismos da zeólita CuY são baseados no tipo de substrato. Esses mecanismos incluem complexação π e catálise ácida (HERNÁNDEZ-MALDONADO e YANG, 2003; HERNÁNDEZ-MALDONADO e YANG, 2004).

Na complexação π , orbital s vazio do cobre catiônico forma uma ligação sigma com o enxofre entrante e os orbitais d doam a densidade eletrônica para os orbitais antiligantes dos anéis de enxofre (COUGHLAN e KEANE, 1990). Esse mecanismo é consistente em que a complexação π envolve ligações mais fortes com moléculas de organo-enxofre do que com enxofre aromático (HERNÁNDEZ-MALDONADO e YANG, 2003; HERNÁNDEZ-MALDONADO e YANG, 2004).

Já na catálise ácida, embora este mecanismo seja restrito à zeólita HY-ZSM5, é essencial notar que experimentos envolvendo adsorção de tiofeno observaram captações de saturação de tiofeno para Cu (I) na zeólita CuY (HERNÁNDEZ-MALDONADO e YANG, 2004). A adsorção de tiofeno, portanto, pode ser devida a vários sítios ácidos na zeólita CuY.

Os elétrons- π conjugados de compostos de enxofre interagem com os cátions sódio de NaY para formar um aduto de adsorção. Em CuY, devido à presença de elétrons- d , os compostos de enxofre interagem com os cátions através da complexação- π . As doações $\sigma - \pi$ aumentam a interação dos compostos de enxofre com CuY, o que dá um calor de adsorção mais alto do que em NaY (JIANG e NG, 2006). Mostrando a importância da troca iônica do cátion Na^+ pelo Cu^{+1} na zeólita.

A ligação de complexação química tipo π , que os átomos de cobre formam com as moléculas de enxofre, tem sido o diferencial na capacidade de adsorção destas moléculas. Estudos mostram que o estado de oxidação do cobre influencia na formação de ligações de complexação- π , em que somente o íon Cu^{+1} tem essa propriedade. (YANG, 2003).

3.5 Fenômeno de adsorção

Adsorção é um fenômeno de superfície em que ocorre a adesão de moléculas de um fluido (o adsorvato) a uma superfície sólida (o adsorvente), em que o grau de

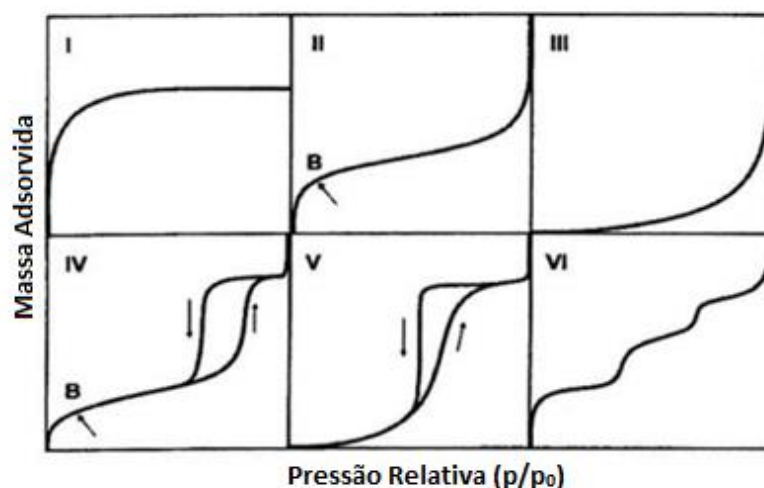
adsorção depende da temperatura, da pressão, da superfície, dentre outros fatores. As interações entre adsorvato e adsorvente, dependendo das características do adsorvato e da superfície do adsorvente, podem ser químicas ou físicas.

A adsorção é um fenômeno físico-químico espontâneo, pois ocorre a diminuição da energia de Gibbs superficial (ΔG) a temperatura e pressão constantes. Como a molécula adsorvida possui menor liberdade rotacional que a molécula na fase fluida, a mudança de entropia na adsorção do sistema (ΔS) é necessariamente negativa. Pela equação (2) impõe-se que a variação de entalpia (ΔH) seja negativa, ou seja, a adsorção é um processo exotérmico (CAVALCANTE JR., 1998).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

A adsorção é descrita por isotermas, que mostram a relação entre a concentração ou pressão do adsorvato na fase líquida ou gasosa e a quantidade adsorvida a uma temperatura constante em condições de equilíbrio. Na literatura existem vários modelos, para avaliar o tipo de isoterma, dentre os quais os mais usados são os modelos: linear, de Langmuir, de Freundlich e de Brunauer, Emmett e Teller (BET), porém, todas são variações de seis tipos principais, conforme Figura 5:

Figura 5 - Principais tipos de Isotermas de equilíbrio de adsorção.



Fonte: Adaptado de KELLER e STAUDT (2005)

A isoterma do tipo I reversível é côncava ao eixo p/p_0 e a quantidade adsorvida aproxima-se de um valor limite quando $p/p_0 \rightarrow 1$. As isotermas do tipo I

são dadas por sólidos microporosos tendo superfícies externas relativamente pequenas (ex: carbonos ativados, zeólitas e determinados óxidos porosos), sendo a adsorção limitativa regulada pelo volume do microporo acessível em vez da área de superfície interna (IUPAC, 1985).

A isoterma reversível tipo II é a forma normal de isoterma obtida com um adsorvente não poroso ou macroporoso. A isoterma do Tipo II representa adsorção monocamada-multicamada irrestrita. O ponto B representa o começo da seção intermediária quase linear da isoterma, o qual é frequentemente usado para indicar o estágio no qual a cobertura de monocamada é completa e tem-se o início da adsorção em multicamada (IUPAC, 1985).

A isoterma reversível do Tipo III é convexa ao eixo p/p_0 em toda a sua faixa e, portanto, não exibe um Ponto B. Isotermas deste tipo não são comuns, mas existem vários sistemas que dão isotermas com curvatura gradual e um Ponto B indistinto. Nestes casos, as interações adsorvato-adsorvato desempenham um papel importante (IUPAC, 1985).

As características da isoterma do Tipo IV são seu ciclo de histerese, que está associado à condensação capilar ocorrendo em mesoporos, e a captação limitante em uma faixa de alta p/p_0 . A parte inicial da isoterma do Tipo IV é atribuída à adsorção monocamada-multicamada, uma vez que segue o mesmo caminho que a parte correspondente de uma isoterma do Tipo II, obtida com a adsorção na mesma área de superfície do adsorvente numa forma não porosa. As isotermas do tipo IV são dadas por muitos adsorventes industriais mesoporosos (IUPAC, 1985).

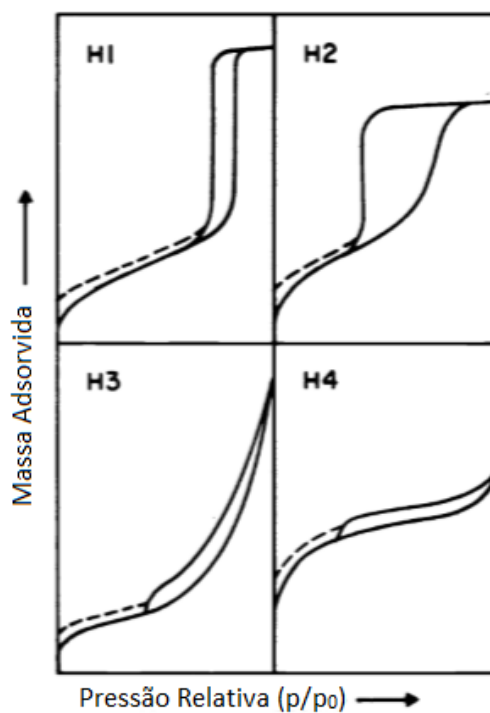
A isoterma do tipo V é incomum; está relacionado com a isoterma do Tipo III em que a interação adsorvente-adsorvente é fraca, mas é obtida com certos adsorventes porosos (IUPAC, 1985).

A isoterma do Tipo VI, em que a nitidez das etapas depende do sistema e da temperatura, representa a adsorção multicamada por etapas em uma superfície uniforme não porosa. A altura do degrau representa a capacidade de monocamada para cada camada adsorvida e, no caso mais simples, permanece quase constante para duas ou três camadas adsorvidas (IUPAC, 1985).

A histerese que aparece na faixa multicamada de isotermas de fisissorção é geralmente associada à condensação capilar em estruturas de mesoporos. Tais laços de histerese podem exibir uma grande variedade de formas. Dois tipos extremos são mostrados como H1 e H4 na Figura 6. No primeiro os dois ramos são

quase verticais e quase paralelos ao longo de uma apreciável faixa de absorção de gás, enquanto no segundo eles permanecem quase horizontais e paralelos ao longo de uma ampla gama de p/p_0 . Em certos aspectos, os tipos H2 e H3 podem ser considerados intermediários entre esses dois extremos (IUPAC, 1985).

Figura 6 - Tipos de loops de histereses.



Fonte: IUPAC, 1985.

O Tipo H1 é frequentemente associado a materiais porosos consistindo de aglomerados ou compactos de esferas aproximadamente uniformes em arranjos razoavelmente regulares, e, portanto distribuições estreitas de tamanho de poros. Muitos adsorventes porosos (por exemplo, géis de óxido inorgânico e vidros porosos) tendem a dar voltas do tipo H2, mas em tais sistemas a distribuição do tamanho e forma dos poros não é bem definida. A alça H2 pode ser atribuída a uma diferença no mecanismo entre os processos de condensação e evaporação que ocorrem em poros com gargalos estreitos e corpos largos; e também ao papel dos efeitos de rede (IUPAC, 1985).

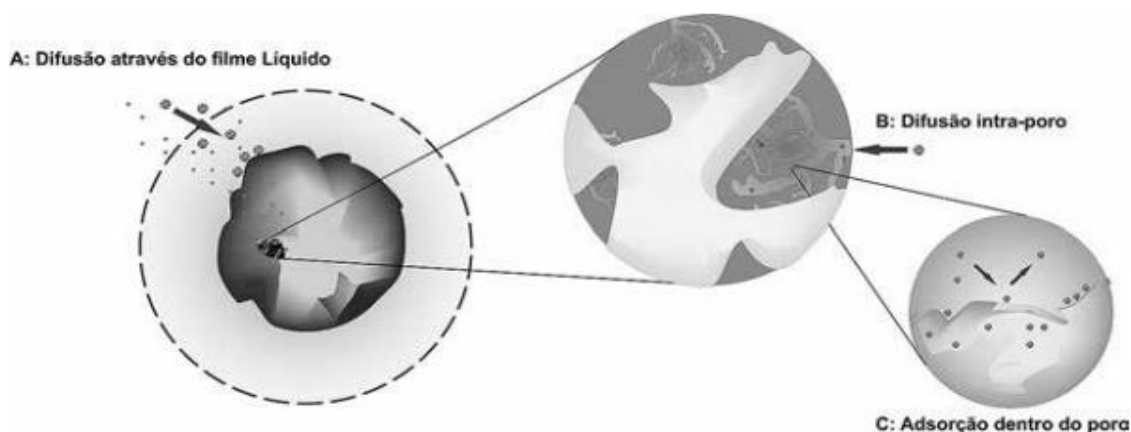
A curva do tipo H3, que não exibe qualquer adsorção limitante a um tubo elevado, é observada com agregados de partículas semelhantes a placas que dão origem a poros com forma de fenda. Da mesma forma, a alça Tipo H4 é

frequentemente associada com poros estreitos parecidos com fenda, mas neste caso o caráter isotérmico Tipo I é indicativo de microporosidade.

O desenvolvimento do processo de adsorção compreende o uso de um leito ou coluna de partículas granulares porosas ou permeáveis para a remoção seletiva de um componente de uma alimentação gasosa ou líquida. O leito pode ser fixo ou fluidizado. A composição da alimentação e a vazão podem ser constantes ou variáveis (MCKETTA, 1993).

Assim, a cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar através dos macroporos até as regiões mais interiores. Em princípio, a cinética de adsorção pode ser conduzida por diferentes processos (Figura 7):

Figura 7 - Etapas da cinética de adsorção.



Fonte: NASCIMENTO et al., 2014

- a. Transferência de massa externa: a qual corresponde à transferência de moléculas da fase fluida para superfície externa da partícula adsorvente, por intermédio de uma camada de fluido que envolve a partícula.
- b. Difusão no poro: a qual é ocasionada pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros.
- c. Difusão na superfície: a qual corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro.

A velocidade de adsorção pode ser afetada pela temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorvato, agitação, tamanho das partículas, distribuição do tamanho dos poros e a tensão superficial. Na prática, nota-se que os adsorventes usualmente utilizados apresentam larga distribuição de tamanhos de poros no interior das partículas adsorventes e vários mecanismos de difusão têm lugar a depender do tamanho relativo da molécula de adsorvato em relação ao tamanho do poro.

Dessa forma, vários modelos cinéticos lineares são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como reação química, controle da difusão e transferência de massa. Contudo, os modelos empregados com maior frequência são os de pseudoprimeira ordem e de pseudosegunda ordem (NASCIMENTO et al., 2014).

Já os modelos mais conhecidos que descrevem as isotermas de adsorção são o modelo de Langmuir, o modelo de Freundlich e o modelo BET. Entretanto, o método de adsorção de gás Brunauer-Emmett-Teller (BET) tornou-se o procedimento padrão mais amplamente utilizado para a determinação da área específica de materiais finamente divididos e porosos, devido à simplificação excessiva do modelo no qual a teoria é baseada.

A teoria de Brunauer, Emmett e Teller é uma extensão dos fundamentos da teoria de Langmuir, o qual permite uma adsorção maior, para a formação de duas ou mais camadas na superfície. A teoria considera que as forças envolvidas na adsorção física são similares àquelas envolvidas na liquefação, ou seja, força de Van der Waals, e que a adsorção física não está limitada à formação de monocamada (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

Estes autores desenvolveram um modelo com o objetivo de descrever quantitativamente a adsorção física de vapores sobre sólidos. O modelo assenta-se nas seguintes hipóteses (SOUZA, 2002):

- a. Em todas as camadas exceto na primeira o calor de adsorção é igual ao calor molar de condensação q_L ;
- b. Em todas as camadas exceto na primeira as condições de evaporação-condensação são idênticas;
- c. Quando $p = p_0$ o adsorvato condensa do seio do fluido para a superfície do sólido e o número de camadas adsorvido é infinito.

O método consiste em obter a capacidade da monocamada, q_m , a partir da isoterma de adsorção física, determinada experimentalmente. Recomenda-se o a adsorção do nitrogênio a 77 K, exceto para sólidos que apresentam área específica muito baixa (menor que $5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Obtêm-se geralmente isotermas do tipo I ou II segundo a classificação IUPAC. A equação de BET pode ser representada pela Equação (3). Nesta Equação p/p_0 representa a pressão relativa, q a quantidade adsorvida, q_m a capacidade da monocamada (SOUZA, 2002).

$$\frac{p}{q(p_0-p)} = \frac{1}{q_m c} + \frac{c-1}{q_m c} (p/p_0) \quad (3)$$

O gráfico de $\frac{p}{q(p_0-p)}$ versus (p/p_0) , deve ser uma linha reta com coeficiente angular dado pela Equação (5) e interceptação dada pela Equação (6). Quando solucionadas simultaneamente, as equações (5) e (6) resultam em (7) e (8), (SOUZA, 2002) (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

$$\frac{c-1}{q_m c} = B \quad (4)$$

$$\frac{1}{q_m c} = A \quad (5)$$

$$q_m = \frac{1}{B+A} \quad (6)$$

$$c = \frac{B}{A} + 1 \quad (7)$$

Entre as pressões relativas (p/p_0) de 0,05 e 0,35, as parcelas são estreitamente lineares. A partir deles, o valor de c e do volume de gás adsorvido quando toda a superfície adsorvente é coberta com uma camada unimolecular completa podem ser avaliados conforme a generalização da Teoria de Langmuir para adsorção multimolecular (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

O valor de c pode ser obtido também pela equação (8), onde a_1 , a_2 , b_1 e b_2 são constantes; R é a constante universal dos gases; T é a temperatura do nitrogênio líquido; E_1 é o calor de adsorção na primeira camada; e E_L o calor de condensação (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

$$c = \frac{a_1 b_2}{b_1 a_2} e^{(E_1 - E_L)/RT} \quad (8)$$

Da natureza das constantes a_1 , a_2 , b_1 e b_2 , é evidente que $\frac{a_1 b_2}{b_1 a_2}$ não difere muito da unidade e, portanto, $E_1 - E_L = RT \ln c$ (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

3.6 Adsorção em leito fixo

Um procedimento usado no estudo de adsorção, a fim de determinar a capacidade de retenção do gás no sólido é a adsorção em leito fixo, em que o fluido a ser tratado percola através do leito a uma taxa de fluxo constante. No processo de leito fixo, a resistência à transferência de massa é importante e o processo é realizado em um estado não estacionário. A eficiência do processo depende da dinâmica geral do sistema e não apenas das considerações de equilíbrio. As concentrações do soluto na fase fluida e na fase adsorvente sólida mudam com o tempo e também com a posição no leito fixo à medida que a adsorção prossegue (GEANKOPLIS, 1998).

No início do processo, assume-se que o sólido não tem soluto; quando o fluido entra em contato com a entrada do leito, a maior parte da transferência de massa e adsorção é realizada. Quando o fluido passa pelo leito, sua concentração diminui muito rapidamente com a distância. O perfil de concentração no início, no tempo t_1 , é mostrado na Figura 6, como a razão de concentração, c/C_0 , em função do comprimento do leito. A concentração do fluido, C_0 , é a da alimentação e c é a concentração do fluido em um ponto no leito.

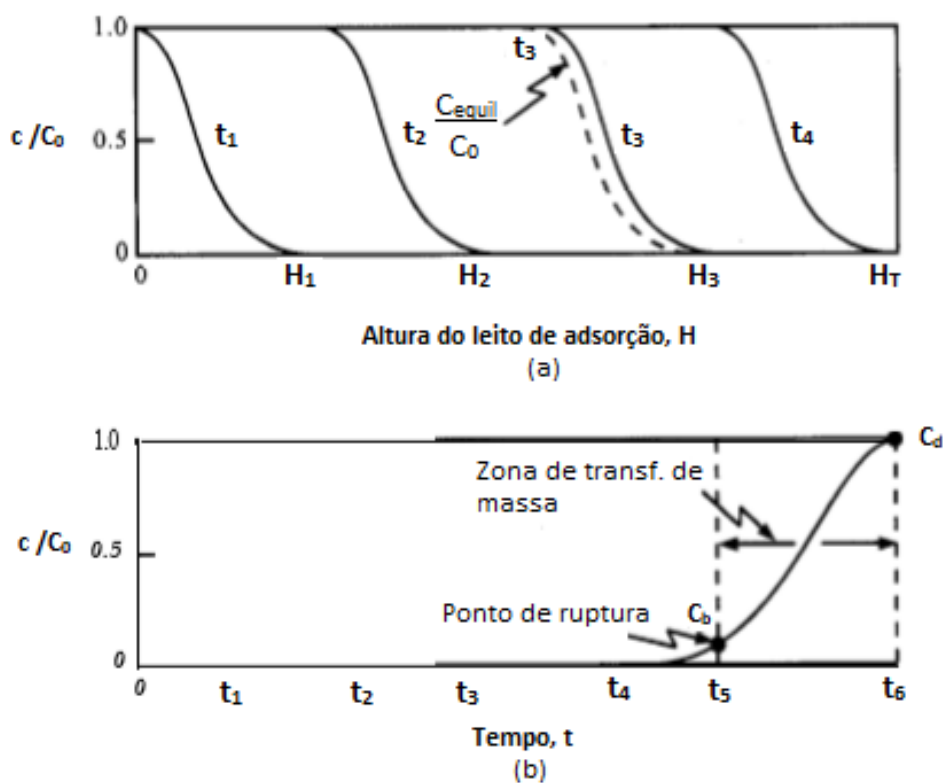
Após um tempo, o sólido perto da entrada da torre está quase saturado, e a maior parte da transferência de massa e adsorção agora acontece em um ponto mais afastado do início do leito (GEANKOPLIS, 1998).

Posteriormente, t_2 , o perfil ou zona de transferência de massa, onde ocorre a maior parte da alteração na concentração, moveu-se mais para dentro do leito. Os perfis de concentração mostrados correspondem à fase fluida. Os perfis de concentração para a concentração de adsorvatos no sólido são semelhantes. Na entrada, o sólido está quase saturado e sua concentração permanece quase

constante até a zona de transferência de massa, onde desce rapidamente para quase zero. A linha pontilhada correspondente ao tempo t_3 mostra a concentração na fase fluida em equilíbrio com o sólido. A diferença nas concentrações é a força que impulsiona a transferência de massa (GEANKOPLIS, 1998).

Em t_3 , quando quase metade do leito esta saturado com o soluto, a concentração de saída ainda é zero. Esta concentração na saída permanece quase zero até a zona de transferência de massa alcançar a saída da coluna num tempo t_4 (GEANKOPLIS, 1998).

Figura 8 - Perfis de concentração em um leito fixo: (a) Perfil da distância percorrida em diferentes tempos; (b) Perfil de concentração do fluido na saída da coluna



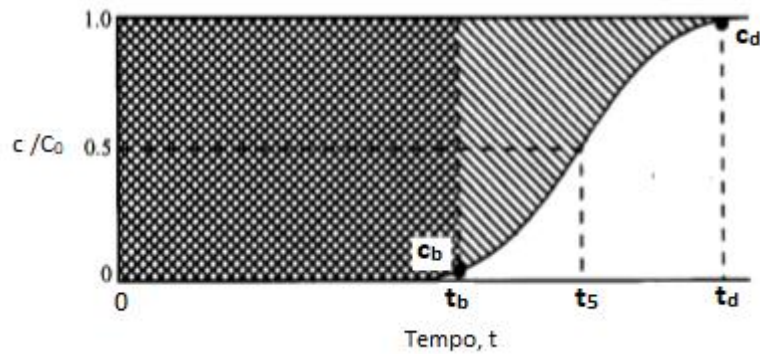
Fonte: Adaptada de GEANKOPLIS, 1998.

A concentração na saída começa a aumentar e em um tempo t_5 a concentração de saída alcança o ponto de ruptura (C_b). Após t_5 , a concentração sobe rapidamente até o ponto C_d onde ocorre a saturação do leito e conseqüentemente perde a sua eficácia.

Pode ser demonstrado que a capacidade total ou estequiométrica da torre de leito fixo, quando o leito inteiro alcança o equilíbrio com a alimentação, é

proporcional à área entre a curva e uma linha em $c/C_0 = 1$, como mostra a Figura 9 (GEANKOPLIS, 1998).

Figura 9 - Determinação da capacidade da coluna através da curva de efluência.



Fonte: Adaptada de GEANKOPLIS, 1998.

A área total sombreada representa a capacidade total ou estequiométrica do leito da seguinte forma:

$$t_t = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{c}{C_0}\right) dt \quad (9)$$

Sendo que t_t é o tempo equivalente à capacidade estequiométrica ou total. A capacidade usável do leito até o ponto de ruptura (t_b) é dada pela área quadriculada:

$$t_u = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{c}{C_0}\right) dt \quad (10)$$

O t_u é o tempo equivalente à capacidade utilizável ou o tempo no qual a concentração do fluido alcança seu nível máximo permitindo que t_u seja aproximadamente t_b .

A fração da capacidade total do leito utilizada até o ponto de ruptura é t_u/t_t . Assim, para um comprimento total de leito de H_T , H_B é o comprimento do leito usado até o ponto de ruptura:

$$H_B = \frac{t_u}{t_t} H_T \quad (11)$$

Logo o comprimento do leito não usado (H_{UNB}) é:

$$H_{UNB} = \frac{t_u}{t_t} H_T \quad (12)$$

H_{UNB} representa a seção ou área de transferência de massa que depende da velocidade do fluido, independente do comprimento total da coluna e pode ser medido em laboratório. Então, o leito de adsorvente em larga escala é projetado simplesmente calculando primeiro o comprimento do leito necessário para atingir a capacidade utilizável requerida, H_B , no ponto de ruptura. O valor de H_B é diretamente proporcional a t_b . Portanto, o comprimento H_{UNB} da seção de transferência de massa é simplesmente adicionado ao comprimento H_B necessário para obter o comprimento total H_T da torre de adsorção a ser projetada (GEANKOPLIS, 1998):

$$H_T = H_B + H_{UNB} \quad (13)$$

Este procedimento de projeto é usado com muita frequência e sua validade depende se as condições na coluna de laboratório são semelhantes àquelas na unidade da indústria.

Já a capacidade de remoção da coluna é dada pela Equação 14 (NASCIMENTO et al., 2014):

$$Q = \frac{C_0 \cdot F_m}{m} \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (14)$$

Onde: Q: capacidade máxima de adsorção na coluna ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); C_0 : concentração inicial da solução; C: concentração do metal num determinado volume; m: massa de adsorvente em gramas (g); F_m : fluxo volumétrico em ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$); T: tempo (min).

Neste trabalho pretende-se a partir dos adsorventes sintetizados, bem como da zeólita comercial, e caracterizados pelas técnicas físico-químicas utilizá-los na adsorção de mistura contendo SO_2 e então verificar a eficiências desses materiais através da teoria apresentada anteriormente.

3.7 Caracterizações

3.7.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica possibilita investigar a superfície de amostras com magnificações da ordem de centenas de milhares de vezes. Além disso, a técnica permite a realização de microanálises por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), que possibilita a identificação e mapeamento dos elementos químicos presentes no material. Um feixe de elétrons varre a superfície da amostra e sua interação com o material analisado gera diversos tipos de sinal que são utilizados para a formação de imagens ou análise da composição da amostra. As imagens podem fornecer informações referentes à morfologia e topografia, e a composição química pode ser determinada por detecção de raios-X.

3.7.2 Difração de Raios X

A difração de raios-X (DRX) é a ferramenta mais utilizada para identificar e caracterizar materiais cristalinos que tem seus átomos arrumados de uma maneira periódica e tridimensional. Através da interação entre a radiação e a matéria, cada átomo desse sólido cristalino contribui para o espectro de difração obtido, uma vez que os átomos nas estruturas cristalinas estão localizadas em planos cujas distâncias são da ordem de grandeza dos comprimentos de onda na faixa dos raios X. Permitindo o estudo sobre o material desde a estrutura cristalina das fases presentes, pela detecção e medida de defeitos do cristal até determinação do tamanho do grão.

3.7.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica é aplicada para a caracterização da estrutura, como identificação de ligações e principalmente para a caracterização de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis. A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um dos seus principais objetivos o estudo dos níveis de energia de átomos ou moléculas. Sendo assim, medem-se as vibrações das ligações da molécula na região do infravermelho e a partir disso o espectrofotômetro fornece dados para a obtenção de um gráfico, onde é possível determinar as ligações presentes na amostra.

3.7.4 Área específica

A área específica é um parâmetro extremamente relevante na seleção de um material sólido para atuar como adsorvente. A acessibilidade desta superfície aos reagentes está intimamente relacionada com a conversão destes, nas reações gás-sólido, pois quanto maior for a superfície disponível para os reagentes, melhor será a adsorção ou a conversão nos produtos. Sendo assim, é recorrido a alguns parâmetros que descrevem a textura de um sólido cristalino, os quais são (SOUZA, 2002):

- a. Área Específica, que é a área da superfície acessível por unidade de massa de sólido. A área específica é a soma da área interna associada aos poros do material com a área da superfície externa;
- b. Porosidade Específica, que se refere aos poros vazios acessíveis presentes no sólido;
- c. Forma do poro, de difícil descrição e caracterizado dentro do grupo de poros cilíndricos.

Com isso, é feito o estudo da área superficial e textural das amostras através da adsorção de N_2 pela adição em etapas de quantidades conhecidas de pressão de nitrogênio (p_0) ao recipiente da amostra, de forma que diferentes pressões de vapor

(p) alcancem o equilíbrio do sistema. Após a formação das camadas de adsorção, a amostra é removida da atmosfera de nitrogênio, e aquecida para que ocorra a dessorção e quantificação das moléculas de nitrogênio adsorvidas no material.

3.7.5 Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

O ICP-OES é usado para analisar vários elementos simultaneamente e para níveis tão baixos quanto 1-10 ppb. É um método de emissão atômica, em que os elétrons são arrancados de seus orbitais e emitem radiação característica, usando como fonte de excitação um plasma de argônio dentro do qual a amostra líquida atomizada é injetada. A amostra ioniza no plasma e os íons emitem radiação em comprimentos de onda de diferentes extensões que são, em seguida, medidas.

4. METODOLOGIA

4.1 Síntese da Zeólita NaY.

A zeólita NaY foi preparada pelo método hidrotérmico, utilizando os reagentes: sílica coloidal (LUDOX® AS-30 coloidal sílica, 30 % (m/m) suspensão em água) como fonte de silício, aluminato de sódio (Riedel-de-Häen - Sigma Aldrich) como fonte de alumínio, hidróxido de sódio (REATEC, PA ACS microperolas) como fonte de sódio e água de osmose reversa como dispersante, sendo utilizadas as proporções em massa de 11,5 g de sílica coloidal, 15,5 g de hidróxido de sódio, 8,0 g de aluminato de sódio e 200 mL de água, metodologia adaptada de HU, D. et al, 2008. O hidróxido de sódio, o aluminato de sódio e a água foram misturados e agitados com o auxílio de um agitador magnético (Fisatom, 650 W, 230 V) a 50 °C, após a solubilização completa do hidróxido de sódio, foi adicionada a sílica coloidal. A mistura foi agitada por 10 min a 50 °C. Em seguida, a solução foi transferida para um reator de teflon com tampa roscada, ficando em repouso por 30 min, para permitir a formação do gel. Então, o reator foi levado à estufa (Ethik Technology, 1000 W, 220 V) a 80 °C por 24 h. Após esse período o reator foi retirado da estufa e resfriado em temperatura ambiente por 3 h. O produto sólido foi filtrado a vácuo, lavado com água e colocado em dessecador. As preparações foram feitas em triplicata, em reatores com volume de 50 e 150 mL (Tabela 1) e as massas foram medidas na balança analítica SHIMADZU modelo AUY 220.

Tabela 1 - Simbologia e volumes das zeólitas sintetizadas.

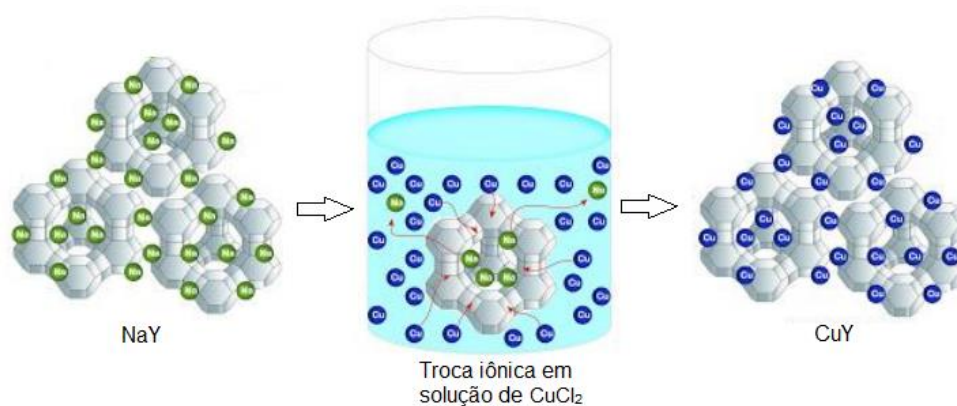
Amostra	Volume / mL
NaY 1, NaY 2 e NaY 3	50
NaY 4, NaY 5 e NaY 6	150

Fonte: Autoria própria.

4.2 Troca iônica

Todos os materiais sólidos foram triturados e posteriormente peneirados, selecionando-se as partículas com granulometria de 0,500 mm. Em seguida, as zeólitas foram secas em estufa a 100 °C durante 20 h antes de medir a massa. A troca iônica ocorreu com base na metodologia proposta por Zhang et al, 2008, representada na Figura 10, onde em cada batelada, 3 alíquotas de 20 mL da solução de 1,0 mol·L⁻¹ de cloreto de cobre (II) foram adicionadas a um erlenmeyer de 50 mL com 2,0000 g de material adsorvente seco. Cada alíquota de 20 mL foi adicionada a cada 40 min, totalizando 2 h de troca iônica sob agitação a 60 °C. Foi vedada a boca dos erlenmeyers para evitar a evaporação. Esse procedimento foi feito em triplicata para cada uma das amostras (Tabela 2). Após isso, o material foi filtrado e seco em estufa a 100 °C durante 24 h.

Figura 10 - Representação da metodologia de troca iônica em solução de CuCl₂.



Fonte: Adaptada de LOPES et al., 2015.

Tabela 2 - Simbologia das zeólitas modificadas, relacionando ao volume das zeólitas que foram submetidas ao processo de troca iônica.

Amostra	Zeólitas modificadas	Volume / mL
NaY comercial	CuY com. 1, CuY com. 2 e CuY com. 3	-
NaY 1, NaY 2 e NaY 3	CuY 1, CuY 2 e CuY 3	50
NaY 4, NaY 5 e NaY 6	CuY 4, CuY 5 e CuY 6	150

Fonte: Autoria própria.

4.3 Caracterizações Físico-Químicas

4.3.1 Morfologia

Através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a análise do Espectrômetro de Dispersão de Energia (EDX) foi possível obter informações sobre a morfologia das amostras e determinar o teor dos elementos químicos, permitindo a observação e análise de características microestruturais das zeólitas NaY e CuY sintetizadas.

A preparação das zeólitas para a análise de MEV-EDS foi realizada com a diluição em álcool etílico PA de pequenas quantidades de amostras, que foram transferidas para microtubos tipo eppendorf de 2,0 mL. Em seguida foram dispersas por 2 min com o auxílio de ultrassom e pipetadas sobre lamínulas. As lamínulas foram secas em estufa a 50 °C até a evaporação do solvente. Foi realizado esse procedimento para melhorar a dispersão dos sólidos, mantendo a amostra plana sobre a lâmina para obter uma melhor visualização.

O MEV-EDS foi realizado em um microscópio eletrônico de varredura acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva da marca Zeiss, modelo EVO MA15, pertencente ao Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR.

A camada condutora foi formada a partir da evaporação, a pressão reduzida de argônio, de ouro durante 2 min, resultando na deposição de uma película com espessura de aproximadamente 15 nm sobre as amostras. As imagens foram geradas por detecção de elétrons secundários, utilizando-se tensão de 20 KV. Para as análises das estruturas das zeólitas foi utilizado uma ampliação de 20.000 vezes.

4.3.2 Estrutura Cristalina

Com o Difratorômetro de Raios X (DRX) da marca Shimadzu, modelo XDR-700, pertencente ao Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, as zeólitas foram analisadas, permitindo a análise microestrutural e a identificação da rede cristalina.

As análises foram realizadas no modo de varredura contínua, na velocidade de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, na faixa de varredura de 5 a 120° .

4.3.3 Estrutura Molecular

Com a técnica de Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) a presença de grupos funcionais presentes na estrutura da amostra foi fornecida e a sua composição química foi investigada, sendo usada para verificar as ligações TO_4 da zeólita.

O FTIR foi realizado utilizando o equipamento Varian 640-IR, pertencente ao Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR.

4.3.4 Análise Textural

A análise de adsorção/dessorção de N_2 foi realizada no departamento de Solos (DS) do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná – UFPR, utilizando o analisador de adsorção da marca NOVA, Quantachrome Instruments version 11.03.

A área específica foi calculada usando o método de Brunauer–Emmett–Teller (BET) para faixa de pressão relativa (p/p_0) entre 0,04 – 1,0. A análise textural foi realizada utilizando como adsorvato o gás nitrogênio e como líquido refrigerante o nitrogênio líquido, por meio de 20 pontos de adsorção e 20 pontos de dessorção.

4.3.5 Análise de múltiplos elementos.

Através do espectrômetro de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) permitiu-se a análise dos elementos Na, Cu, Al e Si por balanço. Esta técnica requer amostras líquidas, portanto, necessitou a dissolução dos compostos em meio ácido. A abertura de amostra foi feita com 0,2000 g da amostra em 50 mL de solução de HNO₃ 10% (v/v), após a dissolução, a solução resultante foi levada a estufa, permanecendo 24 h a 80 °C.

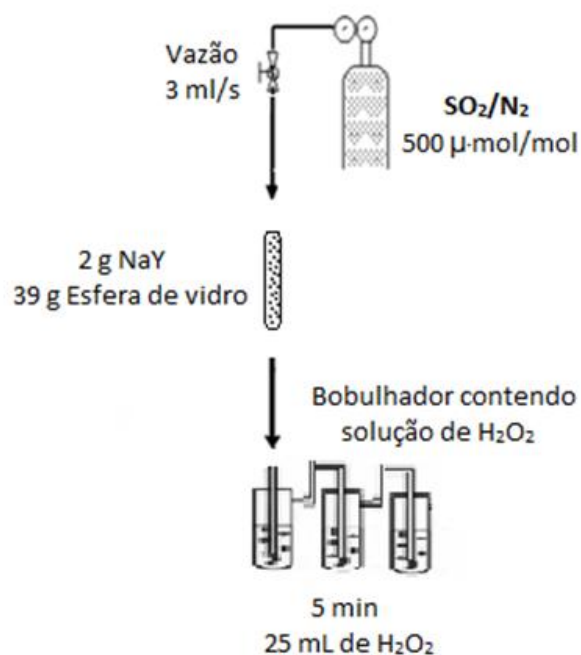
O ICP foi realizado utilizando um amostrador automático, com sistema FIAS (Flow Injection for Atomic Spectroscopy) com gerador de hidretos, da marca Perkin Elmer, modelo Optima Serie 8300, pertencente ao Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR. As leituras foram realizadas em posição axial e radial.

4.4 Ensaio de adsorção de SO₂

Os testes de adsorção de SO₂ foram realizados em temperatura ambiente (21 °C), com os adsorventes sintetizados e com a zeólita NaY comercial. O processo de adsorção ocorreu em uma coluna de leito fixo, com o preenchimento de uma mistura de 32 g de esferas de vidro, inerte e agente dispersante, e 2 g de adsorvente.

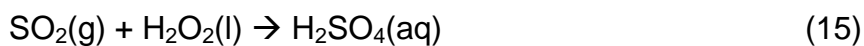
Inicialmente, foi realizada a limpeza da superfície do adsorvente passando nitrogênio com uma vazão de 200 mL·min⁻¹ de N₂ durante 30 minutos. Logo após, foi iniciada a adsorção de SO₂, interrompendo o fluxo de N₂, e iniciando a passagem da mistura gasosa de 500 μmol·mol⁻¹ de SO₂ em N₂. Foi analisada a mistura antes e após passar pela coluna de adsorvente, onde foi borbulhada em tubos de ensaio contendo 25 mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 3% (v/v) e a cada instantes de tempo, esta foi retirada e titulada com hidróxido de sódio (NaOH) 0,0100 mol·L⁻¹. Na Figura 11 tem um esquema deste procedimento:

Figura 11 - Sistema experimental de adsorção em leito fixo.



Fonte: Autoria própria.

Sendo assim, após a passagem pelo leito de adsorção, a mistura gasosa passou por uma solução diluída de peróxido de hidrogênio, onde o SO_2 residual foi oxidado para ácido sulfúrico (Equação 15). A quantificação do dióxido de enxofre foi feita através da determinação da quantidade de íons hidrogênio através da titulação com solução padronizada de hidróxido de sódio.



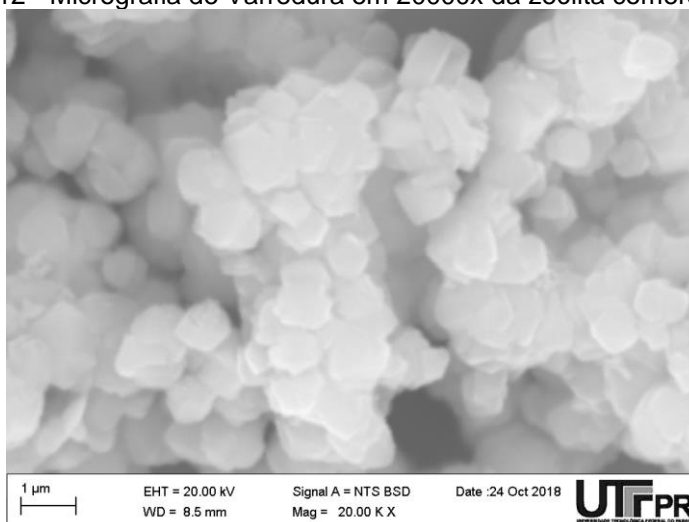
Com esses dados experimentais foi obtida a curva de ruptura e os demais dados para avaliação da adsorção, comparando os resultados obtidos dos materiais adsorventes e selecionando o mais eficiente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Morfologia

A morfologia da zeólita comercial NaY e da zeólita comercial modificada CuY estão representadas pelas Figuras 12 e 14, respectivamente. As zeólitas sintetizadas a 80 °C por 24 h e suas respectivas trocas iônicas com CuCl_2 estão apresentadas nas Figuras 15 e 16.

Figura 12 - Micrografia de Varredura em 20000x da zeólita comercial NaY.



Fonte: Autoria própria

Pelas imagens obtidas, indica a possibilidade de formação de zeólitas com estruturas cristalinas de um cubo octaédrico nas amostras sintetizadas (Figura 15), o qual se pode comparar com a estrutura da Figura 12. Entretanto, também houve a formação de outros materiais, como a hidroxisodalita e a zeólita A (Figura 13); e a presença de matéria-prima que não reagiu completamente ao processo de síntese (MORAES, 2014)

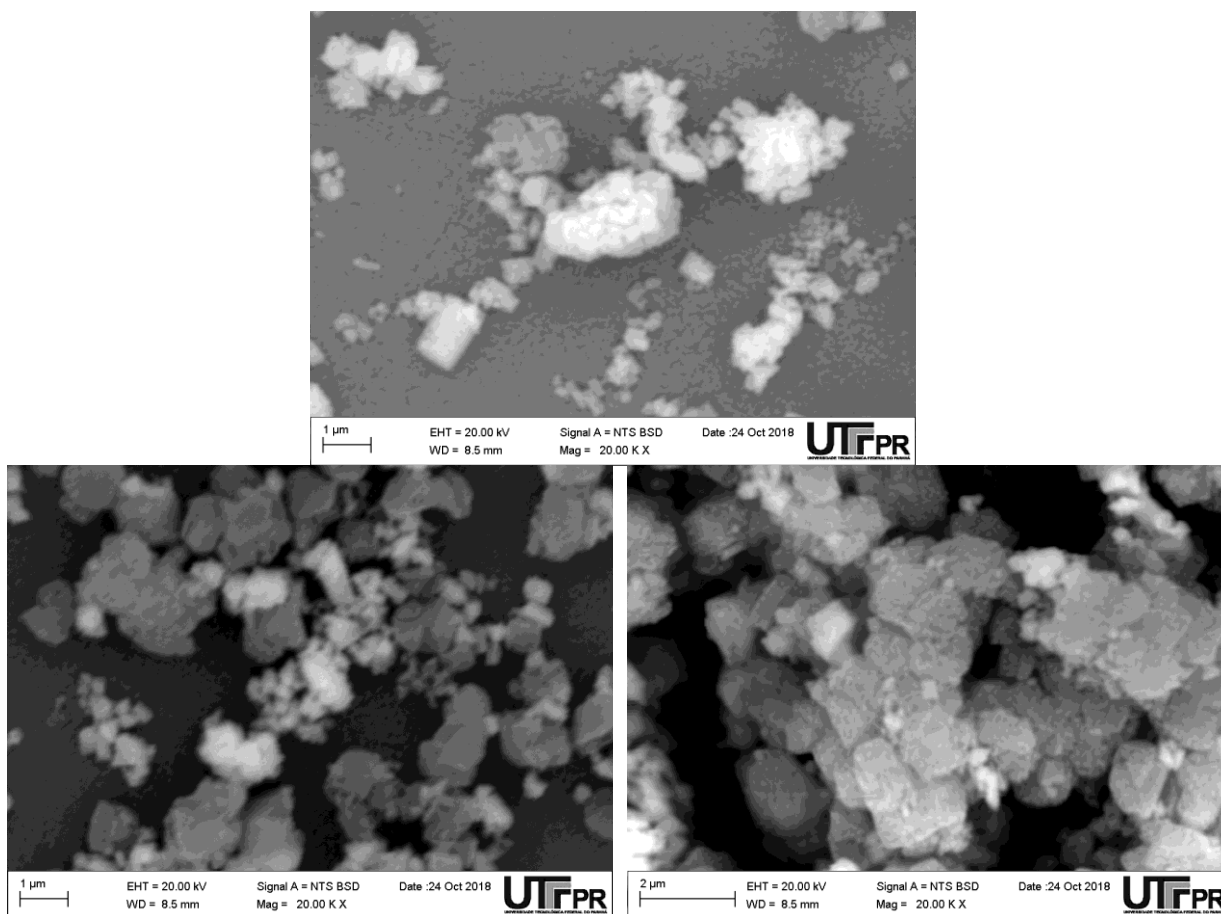
Nota-se também que apesar das zeólitas 4 ,5 e 6 serem sintetizadas em uma maior escala (volume de 150 mL – triplo de massa obtida) as imagens obtidas da análise se assemelham, mostrando que mantêm-se as mesmas estruturas independente da escala de síntese.

Figura 13 – Micrografia da zeólita A e da Hidroxisodalita.



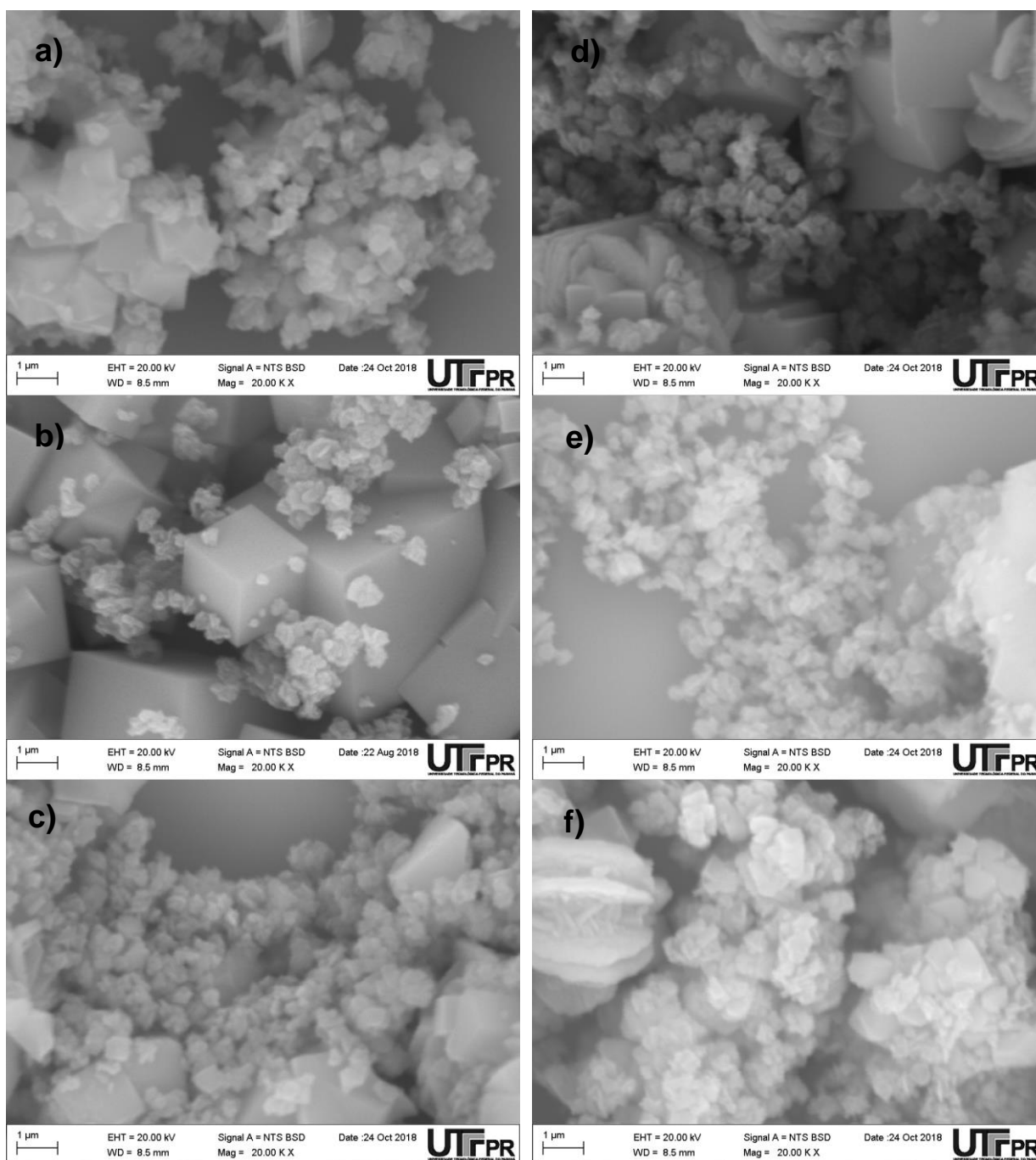
Fonte: MORAES, 2014.

Figura 14 - Micrografia de Varredura em 20000x da troca iônica em triplicata da zeólita comercial.



Fonte: Autoria própria.

Figura 15 - Micrografias de Varredura em 20000x das zeólitas sintetizadas a 24h e 80°C (a)NaY 1, (b)NaY 2 e (c)NaY 3 em um volume de 50 mL e (d)NaY 4 (e)NaY 5 e (f)NaY 6 das zeólitas sintetizadas em 150 mL.



Fonte: Autoria própria.

Percebeu-se que com a troca iônica (Figuras 14 e 16) ocorreram modificações na morfologia quando comparada com a NaY, porém as zeólitas CuY apresentaram padrões morfológicos semelhantes.

As Tabelas 3 e 4 apresentam as composições mássicas média (τ) de cada elemento presente nas amostras de zeólitas NaY e CuY, respectivamente, obtidas pela técnica de EDX, a qual complementa as micrografias apresentadas. A análise é semiquantitativa, pois é realizada pontualmente, sendo realizadas em apenas três pontos distintos da amostra.

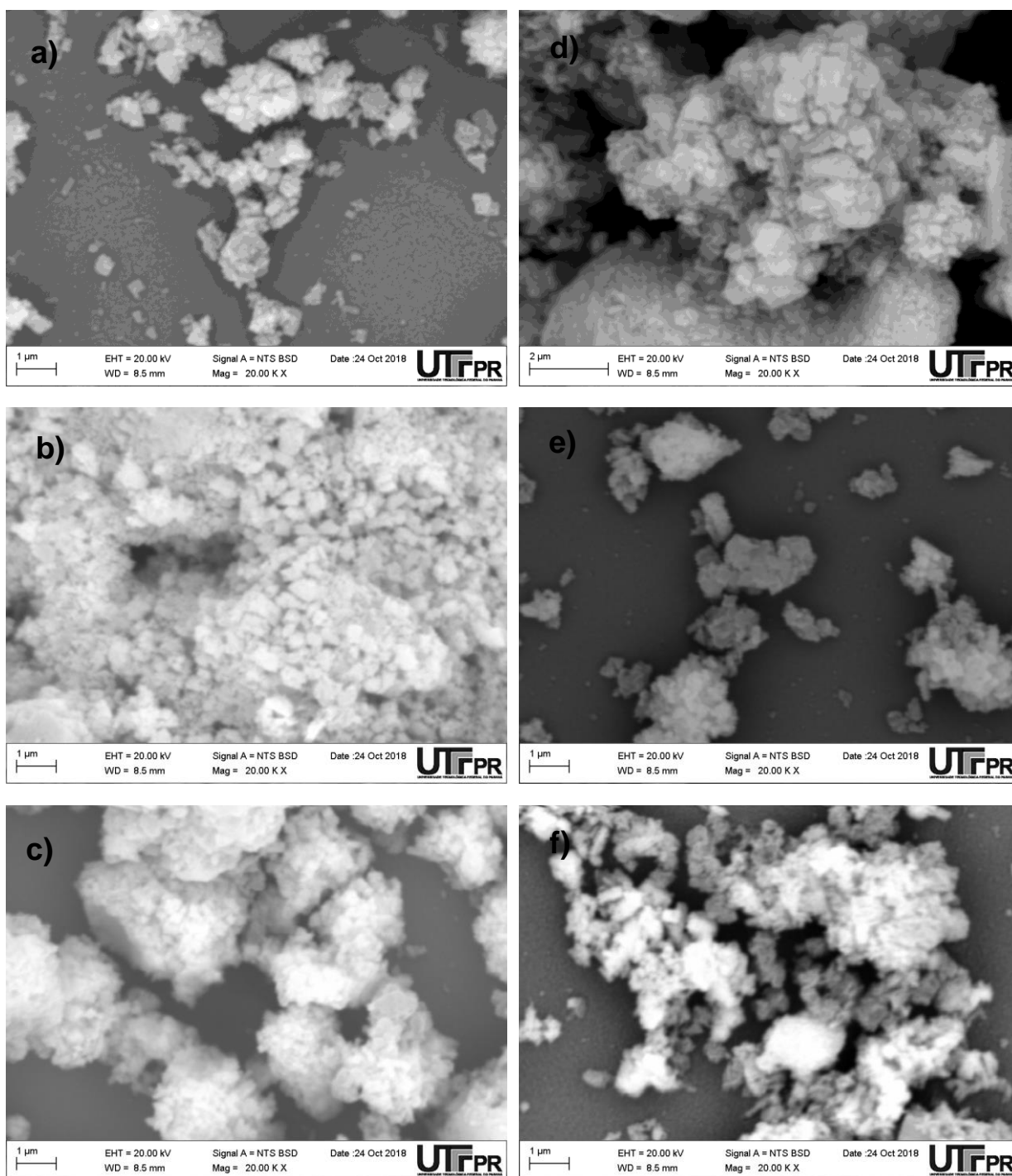
Tabela 3 - Composição mássica média para as diferentes amostras de zeólitas NaY analisadas por EDX.

Elemento Amostra	τ / %				
	O	Na	Al	Si	Si/Al
Comercial	60,90	7,52	6,64	23,45	3,53
NaY 1	56,86	9,75	8,23	21,45	2,61
NaY 2	53,49	10,70	10,62	19,79	1,86
NaY 3	59,15	11,53	9,40	17,70	1,88
NaY 4	55,95	11,22	13,11	14,32	1,09
NaY 5	58,16	9,85	5,58	22,35	4,01
NaY 6	59,58	10,16	13,06	16,63	1,27

Fonte: Autoria própria

A razão Si/Al da zeólita Faujasita (FAU) Y pode variar na faixa de 1,5-3,0, enquanto a zeólita X, 1,0 a 1,5 (WANG, 2013). Com base nisso, a Tabela 3, evidencia-se a formação de zeólita Y nas amostras 1, 2 e 3; formação de zeólita X nas amostras 4 e 6; e razão Si/Al diferente das zeólita X e Y na amostra 5, deve-se ressaltar que a análise de EDS é considerada uma análise semiquantitativa, pelo fato de ser pontual, representando uma suposição da quantidade dos elementos presentes nas amostras.

Figura 16 - Micrografias de Varredura em 20000x da troca iônica das zeólitas sintetizadas a 24h e 80°C (a)CuY 1, (b)CuY 2 e (c)CuY 3 em um volume de 50 mL e (d)CuY 4 (e)CuY 5 e (f)CuY 6 das zeólitas sintetizadas em 150 mL.



Fonte: Autoria própria.

Para as amostras de zeólitas CuY nota-se a diminuição de sódio, conforme pode ser visto na Tabela 4, o que confirma a sua substituição por cobre na troca iônica, apesar de incompleta. Percebe-se também um excesso de cobre na amostra,

a diminuição de alumínio e um aumento na razão Si/Al, se distanciando dos padrões da zeólita NaY.

Tabela 4 - Composição mássica média para as diferentes amostras de zeólitas CuY analisadas por EDX.

Elemento Amostra	$\tau / \%$					
	O	Na	Cu	Al	Si	Si/Al
Comercial	51,68	5,39	10,15	1,60	23,13	14,46
CuY 1	49,49	5,74	10,15	1,21	24,52	20,26
CuY 2	27,82	-	50,03	1,75	1,84	1,05
CuY 3	34,72	0,73	30,41	1,72	33,65	19,56
CuY 4	40,70	1,41	29,28	1,27	12,45	9,80
CuY 5	51,34	3,28	14,93	1,93	18,96	9,82
CuY 6	52,44	4,05	13,85	1,27	18,31	14,42

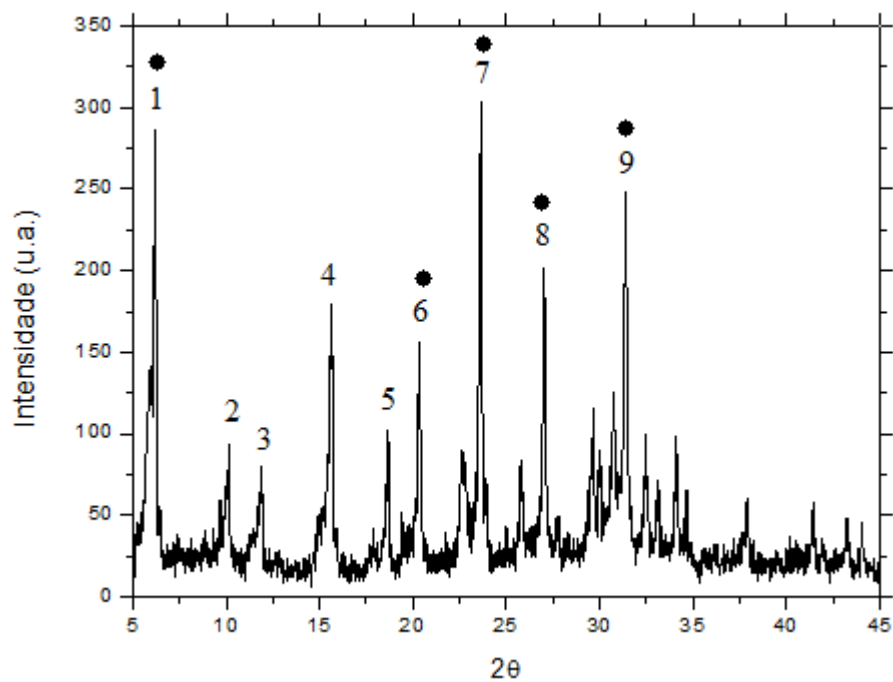
Fonte: Autoria própria

5.2 Estrutura cristalina

A análise por difração de raios X (DRX) foi utilizada para determinação da cristalinidade das amostras sintetizadas e verificar se a zeólita foi formada. Os padrões DRX da zeólita NaY comercial e das amostras sintetizadas estão apresentados nas Figuras 16 e 17, respectivamente. As medidas foram realizadas em 2θ de 0 a 80° , porém, para uma melhor resolução dos picos mais importantes os difratogramas estão apresentados na faixa 2θ de 0 a 45° .

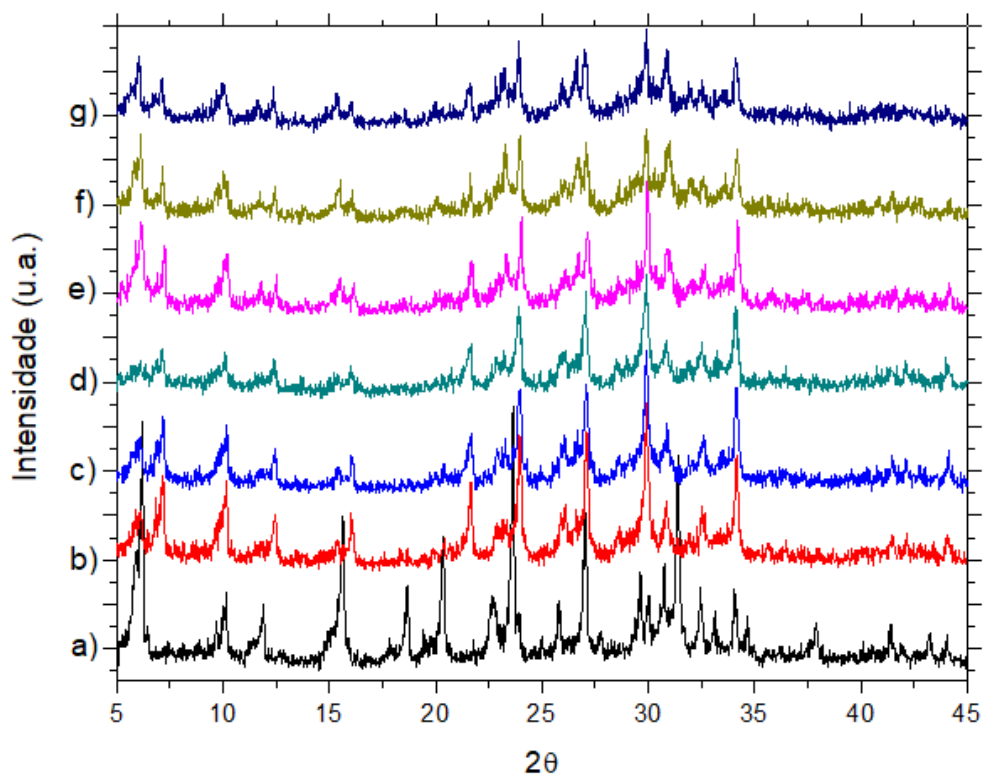
Na Figura 17, os pontos numerados de 1 a 9 indicam os principais picos presentes no material, e os pontos marcados (●) indicam os picos da zeólita do tipo Y, sendo o primeiro pico o característico da zeólita do tipo Y.

Figura 17 - Difratoograma de raios X da zeólita NaY comercial.



Fonte: Autoria própria

Figura 18 - Difratoogramas de raios X das amostras sintetizadas a) NaY comercial b) NaY 1, c) NaY 2, d) NaY 3, e) NaY 4, f) NaY 5 e g) NaY 6.

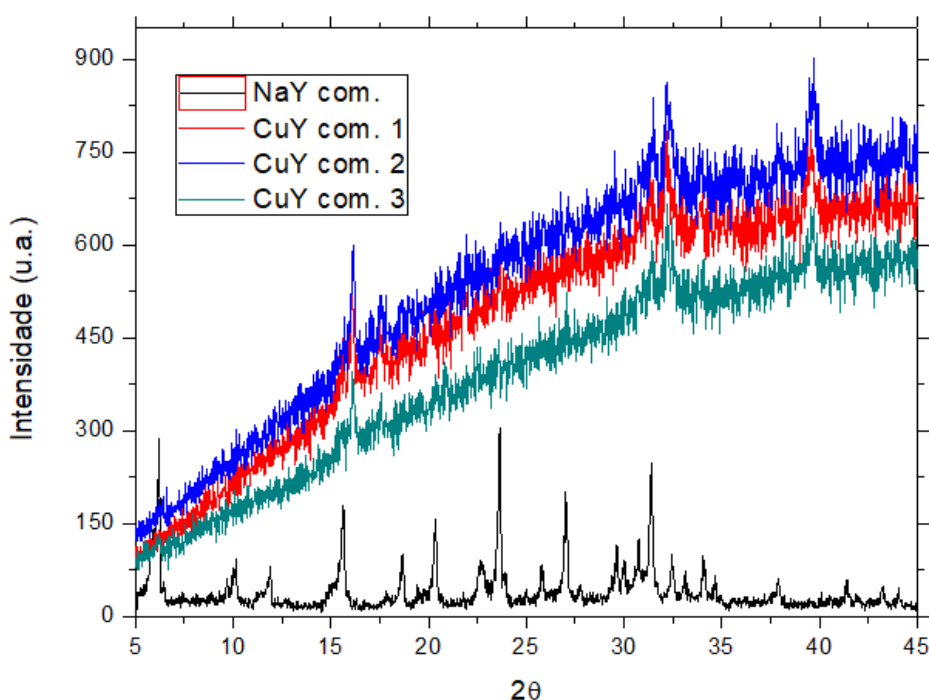


Fonte: Autoria própria

Com base nos difratogramas obtidos (Figura 18), observa-se a presença de picos correspondentes entre as amostras sintetizadas. A presença desses picos mostra que há cristalinidade entre as amostras e que houve formação de zeólita. Comparando com o difratograma da zeólita comercial, mostrado na Figura 16, pode-se notar a presença de picos correspondentes, dando notoriedade ao primeiro pico, o qual corresponde ao pico principal da zeólita NaY.

A Figura 19 apresenta os difratogramas das zeólitas CuY comerciais, obtidas em triplicata a partir da zeólita NaY comercial, comparando-os.

Figura 19 - DRX de comparação dos difratogramas obtidos dos compostos formados pela troca iônica a partir da zeólita NaY comercial.



Fonte: Autoria própria

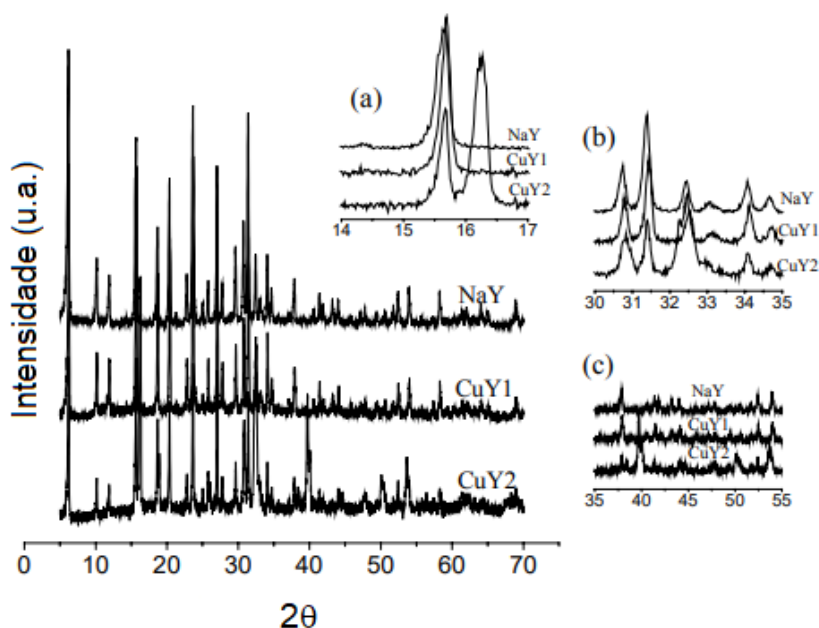
Em relação à zeólita Y modificada, a ocorrência de picos de difração específicos e característicos de fases cristalinas nas amostras de CuY não é clara (Figura 21), (LOPES et al, 2015). Estes resultados podem estar relacionados ao pequeno tamanho das partículas formadas e/ou alta dispersão destes na superfície e/ou nas paredes dos poros das zeólitas, o que não seria facilmente observado por análise de DRX (LOPES et al., 2015). Além, da formação de outras espécies de cobre como CuO, Cu₂O e Cu(OH)₂. (ETHIRAJ e KANG, 2012).

Os picos com os valores de 2θ próximos de $32,5^\circ$ e 40° podem corresponder tanto ao picos de cristais de Cu_2O e $\text{Cu}(\text{OH})_3\text{Cl}$, quanto do Cu do metal (KOOTI e MATOURI, 2010; LIU et al, 2016).

A Figura 20 apresenta o difratograma para os adsorventes estudados, CuY1 e CuY2, que foram obtidos por NAVARRO et al., através da troca iônica do íon sódio pelo íon cobre por dois caminhos diferentes, um por troca iônica direta a partir de sal de Cu^{+1} (CuY1) e outro utilizando sal de Cu^{+2} e posterior redução parcial (CuY2) (NAVARRO et al., 2004).

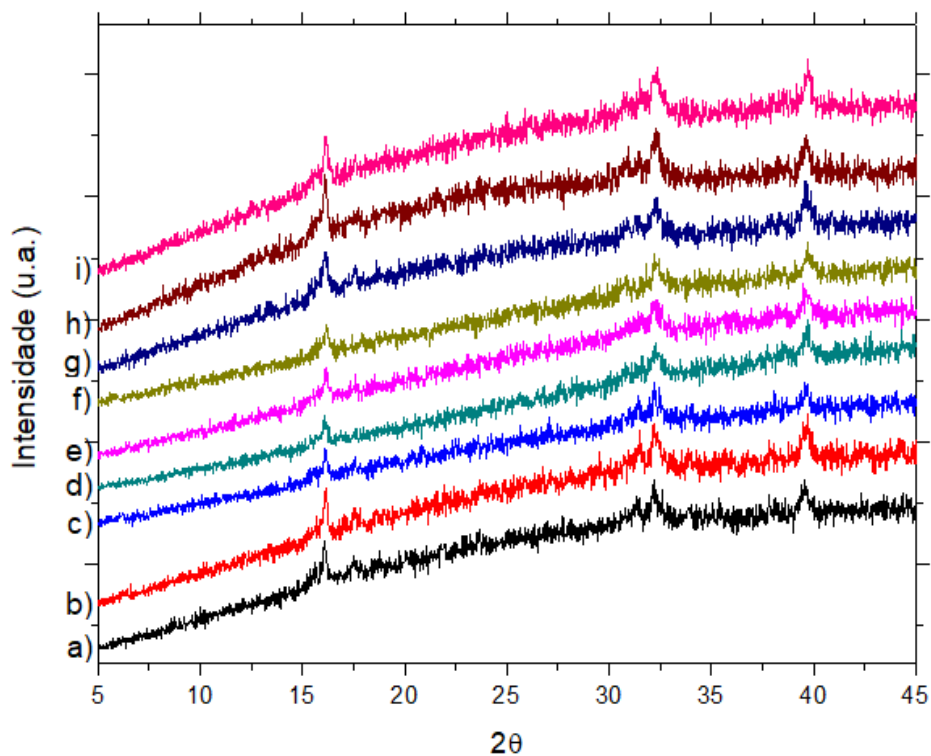
Comparando a Figura 20 com as Figuras 19 e 21, percebe-se que os difratogramas não são semelhantes, reforçando a ideia da formação de outros cristais junto à zeólita CuY obtida pela troca iônica em NaY.

Figura 20 - Difratogramas de Raios-X das zeólitas NaY, CuY1 e CuY2. Em destaque as regiões do espectro onde as amostras de CuY1 e CuY2 apresentam diferenças relativas à estrutura original da NaY.



Fonte: NAVARRO et al., 2004.

Figura 21 - Difratogramas de raios X da amostras de troca iônica a) CuY comercial 1, b) CuY comercial 2, c) CuY comercial 3, d) CuY 1, e) CuY 2, f) CuY 3, g) CuY 4, h) CuY 5 e i) CuY 6.

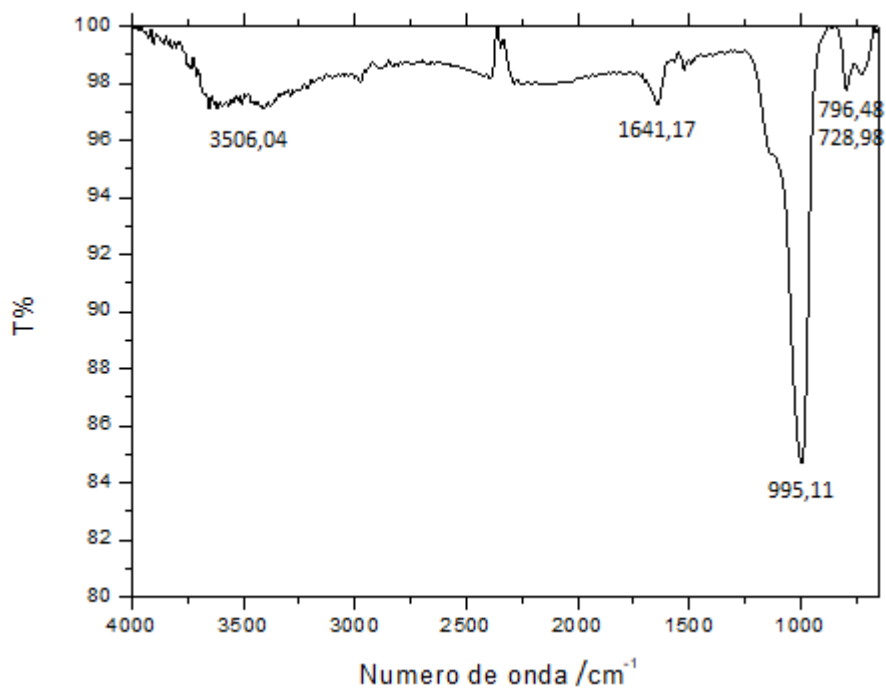


Fonte: Autoria própria.

5.3 Estrutura molecular

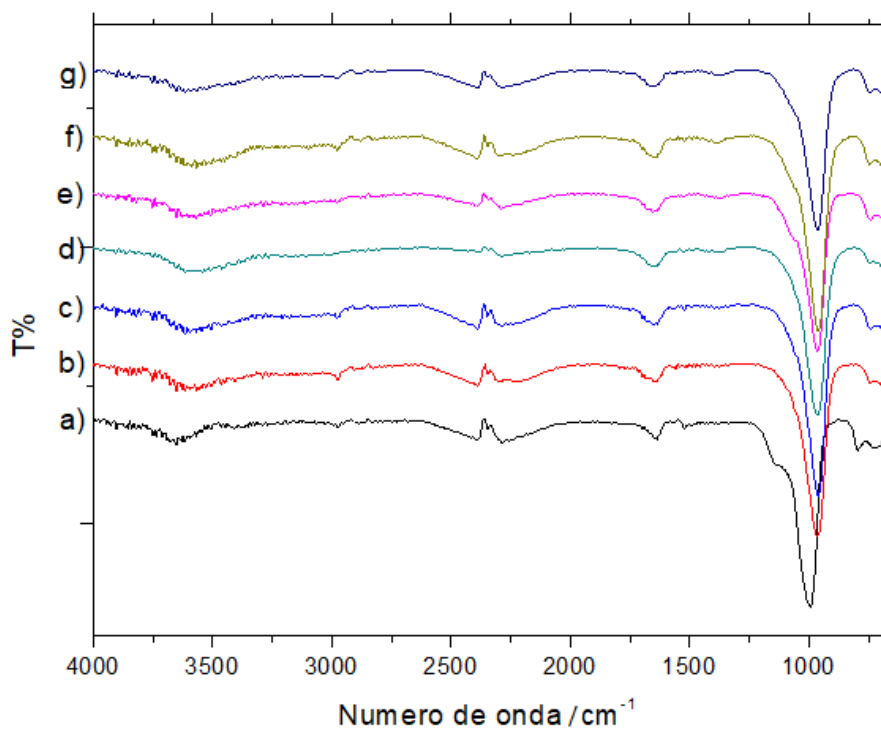
A técnica de FTIR foi utilizada para obter informações sobre as frequências vibracionais das ligações T-O-T (T= Si ou Al) presentes nas zeólitas. As Figuras 22 e 23 mostram os resultados das análises da zeólita comercial e das amostras sintetizadas, respectivamente.

Figura 22 - Espectroscopia FTIR da zeólita NaY comercial.



Fonte: Autoria própria

Figura 23 - Espectroscopias de Infravermelho da a) NaY comercial e das amostras sintetizadas b) NaY 1, c) NaY 2, d) NaY 3, e) NaY 4, f) NaY 5 e g) NaY 6.



Fonte: Autoria própria

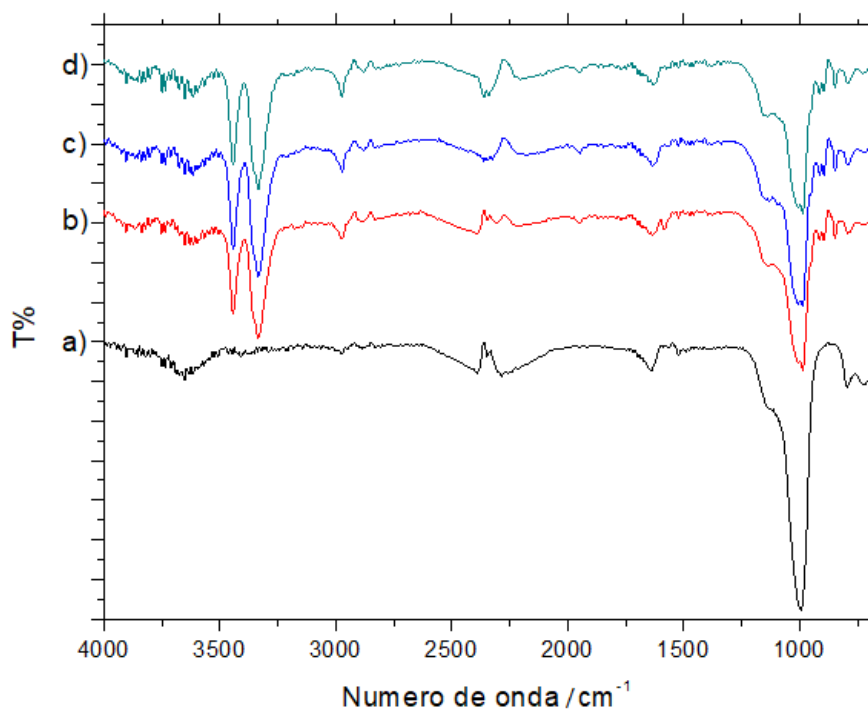
As bandas características da estrutura de uma zeólita se encontram na região de 1100-450 cm^{-1} . Os materiais zeolíticos são constituídos tipicamente de unidades TO_4 (T=Si ou Al) com ligações Si-O-Si, Si-O-Al ou Si-O na estrutura. As unidades TO_4 primárias são combinadas de diversas formas para formar diferentes tipos de poliedros e conseqüentemente diferentes estruturas. (OLIVEIRA, T.G. et al, 2014).

Na zeólita comercial, apresentada na Figura 22, observam-se as bandas com número de onda em 3506 cm^{-1} , 1641 cm^{-1} , 995 cm^{-1} , 796 cm^{-1} e 728 cm^{-1} . Nas zeólitas sintetizadas observa-se a banda na região de 1100-1000 cm^{-1} , a qual é atribuída ao estiramento assimétrico dos tetraedros TO_4 e uma na região entre 795-600 cm^{-1} devido ao estiramento simétrico dos tetraedros (OLIVEIRA, T.G. et al, 2014).

A banda observada em 1641 cm^{-1} indica a presença de água adsorvida na superfície. Os grupos hidroxila, internos e externos, apresentam vibrações na região de 3600-3400 cm^{-1} . A banda apresentada em 3506 cm^{-1} , da zeólita comercial e em torno de 3400 cm^{-1} das amostras sintetizadas pode ser atribuída a pontos de hidroxila (Al(OH)Si) ligando o alumínio e o silício ou às hidroxilas resultantes da umidade do ar (GIANNETTO et al., 2000; RÍOS et al., 2012).

Já as Figuras 24 e 25 mostram os espectros da zeólita CuY comercial modificadas, comparados com o do NaY comercial; e as trocas iônicas das amostras sintetizadas, respectivamente.

Figura 24 - Espectroscopias de Infravermelho da a) NaY comercial e suas respectivas trocas iônicas b) CuY comercial 1, c) CuY comercial 2 e d) CuY comercial 3.

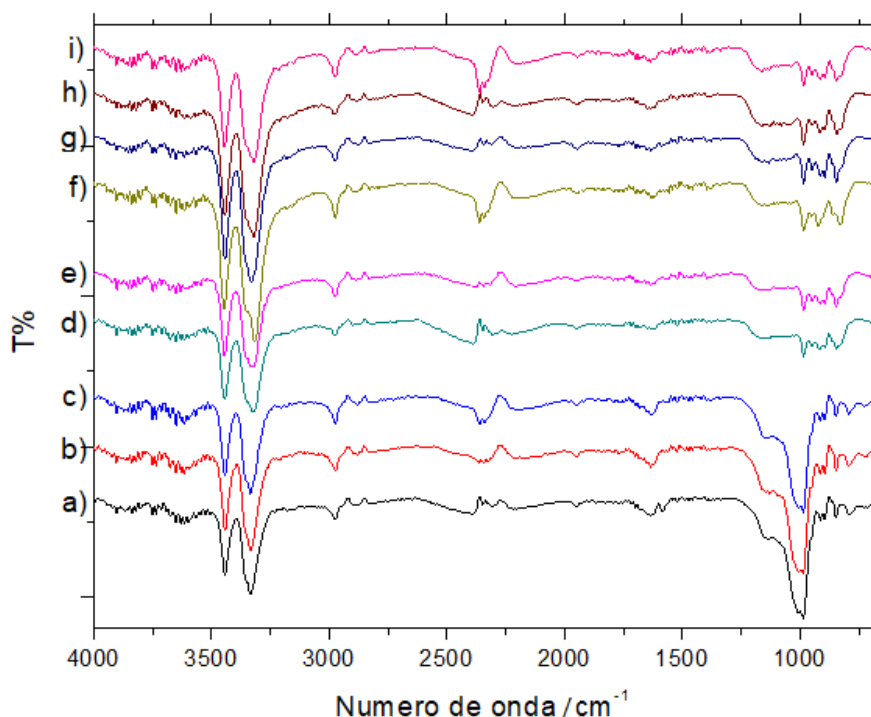


Fonte: Autoria própria.

Nas Figuras 24 e 25, apresentam vibração de alongamento de Cu-O na região de 700 cm^{-1} , a presença do sal de metal (Cu-O-C) em 1144 cm^{-1} e o pico duplo entre $3500\text{-}3250\text{ cm}^{-1}$ indicando a co-planaridade de Cu (CHEN, et al, 2010). Além das bandas características da estrutura zeolítica na região de $1100\text{-}450\text{ cm}^{-1}$.

As amostras sintetizadas apresentaram menor intensidade das vibrações das ligações Si-O-Si, Si-O-Al ou Si-O na estrutura, quando comparadas com as amostras de CuY comercial. Entretanto, apresentaram as demais vibrações e se assemelharam na estrutura.

Figura 25 - Espectroscopias de Infravermelho das amostras a) CuY comercial 1, b) CuY comercial 2, c) CuY comercial 3, d) CuY 1, e) CuY 2, f) CuY 3, g) CuY 4, h) CuY 5 e i) CuY 6.



Fonte: Autoria própria.

5.4 Análise textural

A análise textural das zeólitas NaY comercial e sintetizadas foram obtidos através do ensaio de adsorção/dessorção de N_2 utilizando o método de B.E.T para o cálculo da área específica (S_g), volume total do poro (V_T) e diâmetro médio do poro (D_m); e o método t-plot para o cálculo da área externa (S_E), área do microporo (S_M) e volume do microporo (V_M). Na Tabela 5 estão expostos os resultados das análises das amostras:

Tabela 5 - Análise de adsorção/dessorção de N_2 das amostras e da zeólita NaY comercial.

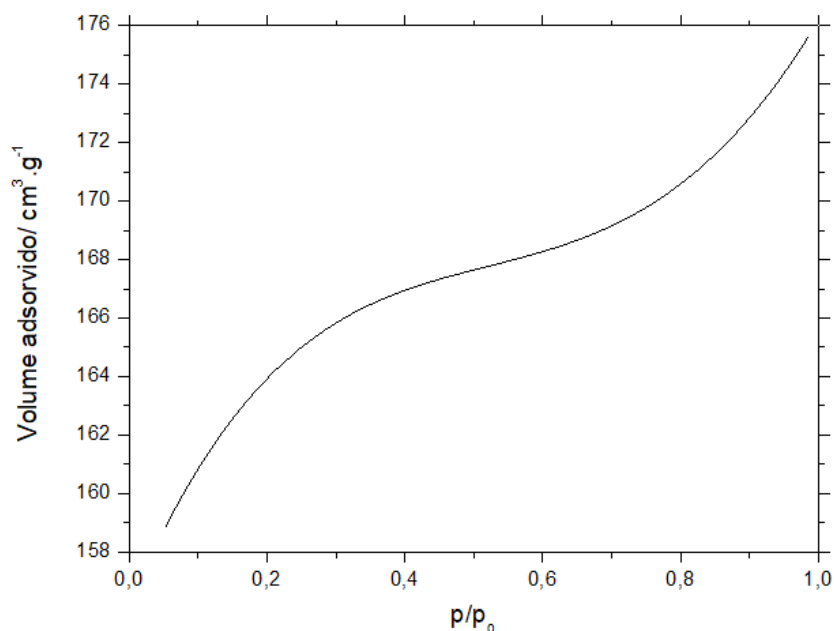
Propried. Amostras	$S_g / (m^2 \cdot g^{-1})$	$S_E / (m^2 \cdot g^{-1})$	$S_M / (m^2 \cdot g^{-1})$	$V_M / (cm^3 \cdot g^{-1})$	$V_T / (cm^3 \cdot g^{-1})$	$D_m / \text{Å}$
Comercial	492,2	15,27	477,00	0,2463	0,2731	22,20
NaY 1	64,97	5,547	59,42	0,0302	0,0408	25,10
NaY 2	77,22	7,571	69,65	0,0357	0,0476	24,64
NaY 4	65,20	10,74	54,46	0,0280	0,0435	26,70
NaY 5	26,67	5,435	21,24	0,0112	0,0202	30,32

Fonte: Autoria própria

Com base nos dados da Tabela 5, observa-se que os materiais sintetizados apresentam somente a área externa e diâmetro médio do poro próximos ao da zeólita comercial. Nota-se também que apesar das amostras 4 e 5 serem proporcionalmente o triplo das amostras 1 e 2, os resultados obtidos da análise se assemelham, mostrando que se mantêm as mesmas propriedades independente da escala. Conclui-se também que tanto as amostras quanto a zeólita comercial são classificadas como mesoporos, pois segundo a IUPAC (IUPAC GOLD BOOK, 2018), poros com diâmetros maiores de 2 nm (20 Å) a 50 nm (500 Å) são apresentados como mesoporos.

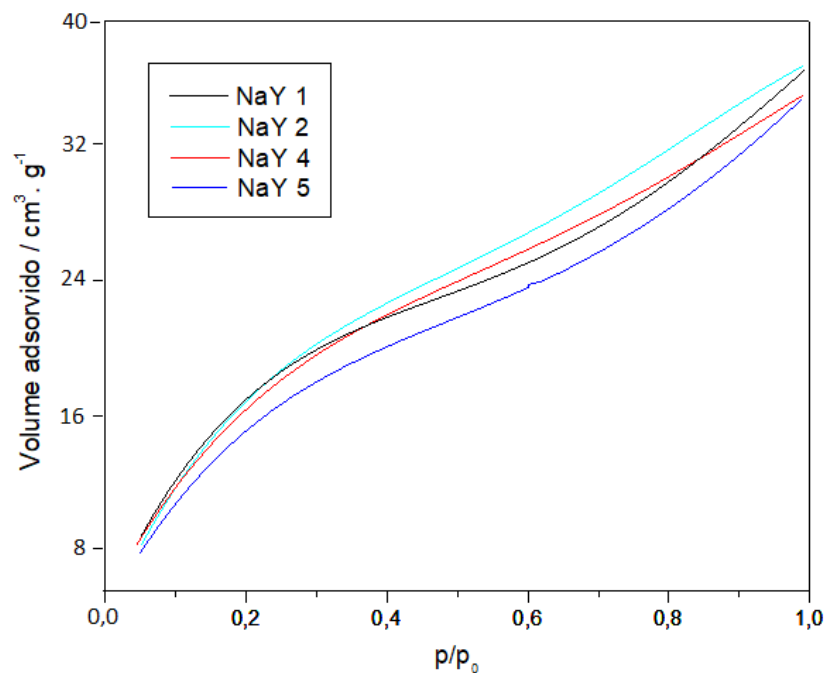
Sabendo disso, as isotermas observadas em sólidos mesoporosos são do Tipo IV e V, para isso, foi utilizado os modelos de isoterma segunda a IUPAC para avaliar qual o tipo de isoterma. As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos compostos (Figuras 26 e 27) mostraram que devido à diminuição da área específica em relação à zeólita comercial, os volumes adsorvidos por massa de amostra também reduziram, reforçando que quanto maior for a área específica oferecida ao processo de adsorção, maior será a área de transferência de massa.

Figura 26 - Gráfico da adsorção/dessorção de N₂ da zeólita NaY comercial.



Fonte: Autoria própria.

Figura 27 - Gráfico da adsorção/dessorção de N₂ das zeólita NaY sintetizadas.



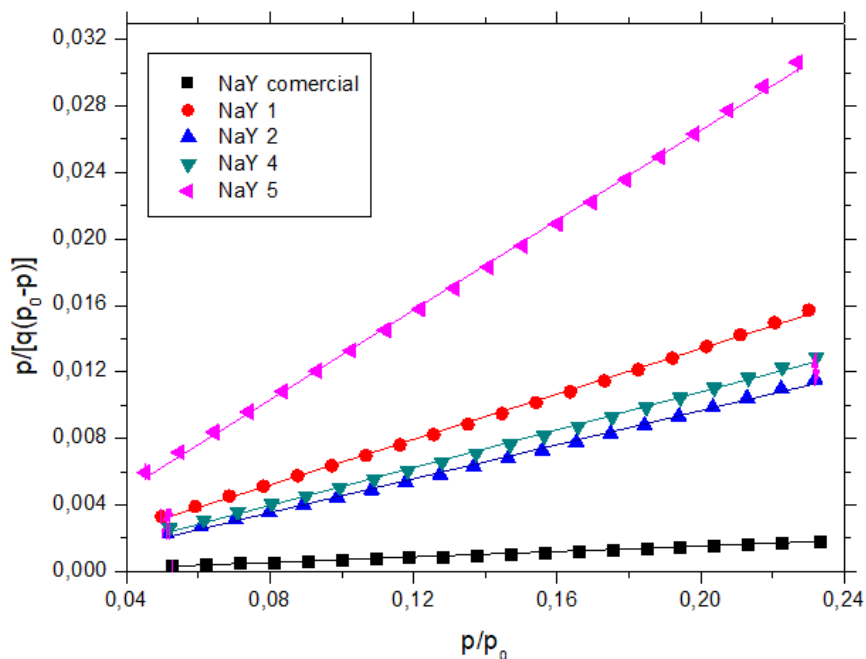
Fonte: A autoria própria.

Apesar dos compostos terem sido caracterizados como mesoporosos, ambas apresentam a isoterma reversível do Tipo II que representa adsorção monocamada-multicamada irrestrita e é obtida com um adsorvente não poroso ou macroporoso.

As amostras apresentaram curvas de adsorção/dessorção semelhantes a da zeólita comercial, mas com curvas menos acentuadas.

A equação BET requer uma relação linear entre $\frac{p}{q(p_0-p)}$ e (p/p_0) , pensando nisso, foi feita a linearização das isotermas (Figura 28) para a determinação da capacidade da monocamada, q_m , e a determinação do valor de c (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

Figura 28 – Relação linear na equação de BET para a determinação da capacidade da monocamada.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 6 apresentam os valores dos coeficientes angulares e lineares para o cálculo de q_m e c .

Tabela 6 - Resultados da capacidade da monocamada e a determinação do valor de c .

Adsorvente	$y = A + Bx$			
	A	B	$q_m / (\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	c
NaY comercial	$-1,26 \times 10^{-4}$	0,00825	123	-0,645
NaY 1	$-2,57 \times 10^{-4}$	0,0683	14,7	-0,0265
NaY 2	$-5,61 \times 10^{-4}$	0,0511	19,8	-0,901
NaY 4	$-5,82 \times 10^{-4}$	0,0569	17,8	-0,968
NaY 5	$-4,82 \times 10^{-4}$	0,1350	7,43	-0,0279

Fonte: Autoria própria.

Percebe-se que em relação à zeólita comercial, as zeólitas sintetizadas apresentaram valores menores de capacidade da monocamada, mas muito próximos entre si. Tanto a comercial quanto as amostras resultaram em valores negativos para a constante c , indicando que talvez o método BET não possa ser aplicado.

De acordo com a teoria de BET, c relaciona-se exponencialmente à entalpia (calor) de adsorção na primeira camada adsorvida. No entanto, embora o valor de c possa ser usado para caracterizar a forma da isoterma na faixa BET ela não fornece uma medida quantitativa de entalpia de adsorção, mas meramente dá uma indicação

da magnitude da energia de interação adsorvente-adsorvato. Sendo assim, os valores de c foram declarados, mas não convertidos em entalpias de adsorção.

Um alto valor de c (± 100) torna possível obter por inspeção visual a adsorção no Ponto B, onde se tem o começo da seção intermediária quase linear da isoterma. Entretanto, na Figura 26 isso não pôde ser identificado, o que geralmente é esperado quando c é baixo (< 20). Como o ponto B não é por si só, passível de qualquer descrição matemática precisa, o significado teórico da quantidade adsorvida no ponto B é incerto.

Devido ao fato dos valores de c serem menores que 1 acredita-se que os materiais se comportam de acordo com a isoterma do Tipo V, o qual é obtida quando ocorre condensação capilar, não sendo possível identificar a ocorrência de formação da primeira camada de adsorção. A isoterma do tipo V é típica de amostras com poros no intervalo de mesoporos a macroporos, em que a formação de multicamadas de adsorção é possível, porém limitada a dimensão das porosidades do material.

Já a análise textural das amostras de CuY, somente o CuY comercial apresentou resultados coerentes, pois as demais apresentaram valores negativos, não sendo possível o cálculo dos parâmetros. A Tabela 7 apresenta os dados resultantes na análise de adsorção e dessorção de N_2 da zeólita CuY comercial.

Tabela 7 - Análise de adsorção/dessorção de N_2 da zeólita CuY em comparação a NaY comercial.

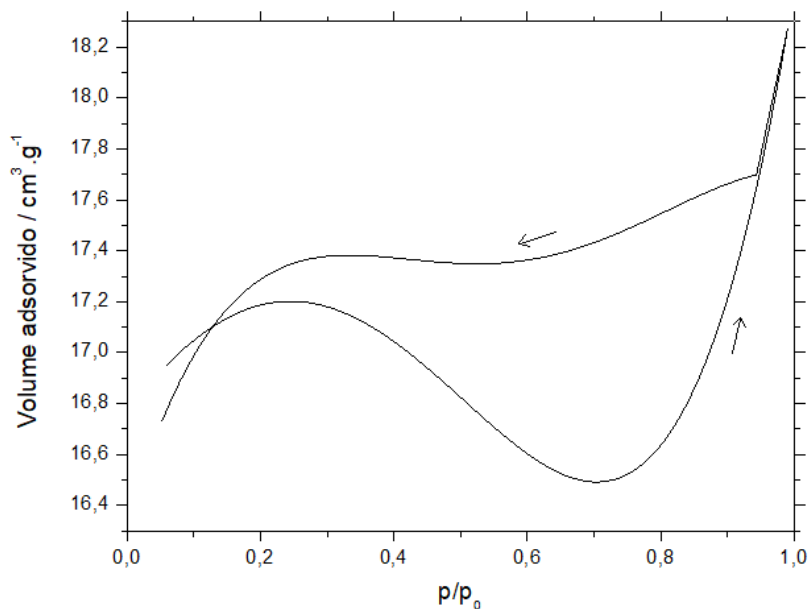
Propried. Amostras	$S_g / (m^2 \cdot g^{-1})$	$S_E / (m^2 \cdot g^{-1})$	$S_M / (m^2 \cdot g^{-1})$	$V_M / (cm^3 \cdot g^{-1})$	$V_T / (cm^3 \cdot g^{-1})$	$D_m / \text{Å}$
NaY comercial	492,2	15,27	477,00	0,2463	0,2731	22,20
CuY Comercial	50,70	0,7392	49,96	0,0257	0,0285	22,52

Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Tabela 7, percebeu-se que a troca iônica possivelmente mudou a estrutura da zeólita NaY comercial, formando possivelmente um material misto, resultando em parâmetros distantes uma da outra, aproximando-se apenas no diâmetro médio do microporo. Assim como as NaY sintetizadas e a NaY comercial, a zeólita CuY comercial é classificada como um material mesoporoso, a qual apresenta diâmetros entre 2 nm (20 Å) e 50 nm (500 Å).

Diferente das zeólitas NaY, a zeólita CuY comercial apresentou uma isoterma do Tipo IV, a qual é observada em sólidos mesoporosos, além de apresentar uma histerese parecida com o Tipo H2, representada na Figura 29.

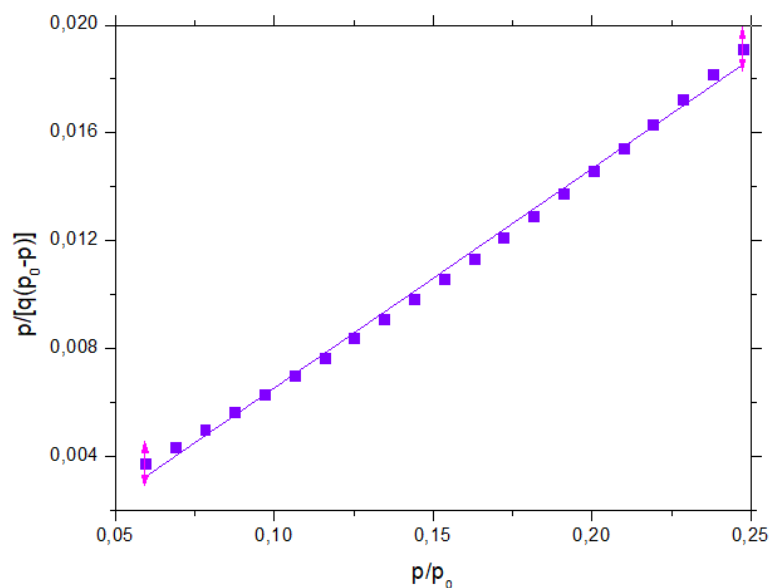
Figura 29 - Gráfico da adsorção/dessorção de N₂ da zeólita CuY comercial.



Fonte: Autoria própria.

Foi feita também a linearização da isoterma da zeólita CuY comercial (Figura 30) para a determinação da capacidade da monocamada, q_m , e a determinação do valor de c .

Figura 30 - Relação linear para a determinação da capacidade da monocamada da CuY comercial.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 8 apresentam os valores dos coeficientes angulares e lineares para o cálculo de q_m e c .

Tabela 8 – Comparação da capacidade da monocamada e c da zeólita comercial e a modificada.

$y = A+Bx$				
Adsorvente	A	B	$q_m / (\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	c
NaY comercial	$- 1,26 \times 10^{-4}$	0,00825	123	- 0,645
CuY comercial	$- 1,61 \times 10^{-3}$	0,0814	13	- 49,6

Fonte: Autoria própria.

A zeólita CuY comercial apresenta menor valor de c e de capacidade da monocamada, quando comparada com a NaY comercial. Obtendo as mesmas conclusões adquiridas com as amostras sintetizadas de NaY.

5.5 Análise de múltiplos elementos

Na Tabela 9 estão os principais dados obtidos pela análise de ICP-OES, em que RSD representa o desvio padrão relativo da solução branco.

Tabela 9 - Resultados obtidos pela análise de ICP-OES

Amostra	Analito	Intensidade de correção	RSD/ %	Concentração (calibração) / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
NaY comercial diluição 20x	Na 589,592	4983254,2	2,36	8,456
	Al 396,153	1637289,4	0,78	20,23
	Cu 327,392	-	-	-
CuY comercial diluição 200x	Na 589,592	45080,6	0,11	1,791
	Al 396,153	51843,1	0,38	4,167
	Cu 327,392	991147,5	2,21	7,946
NaY 50 mL diluição 200x	Na 589,592	11332150,6	0,85	17,01
	Al 396,153	3463597,6	0,90	38,74
	Cu 327,392	-	-	-
CuY 50 mL diluição 200x	Na 589,592	4359,2	0,02	1,736
	Al 396,153	77440,9	0,08	4,426
	Cu 327,392	1241813,1	1,40	9,957
NaY 150 mL diluição 200x	Na 589,592	11220453,4	1,57	16,87
	Al 396,153	3301122,8	0,72	37,09
	Cu 327,392	-	-	-
CuY 150 mL diluição 200x	Na 589,592	8290,4	0,03	1,741
	Al 396,153	70642,7	0,54	4,357
	Cu 327,392	1152939,2	1,92	9,244

Fonte: Autoria própria.

Assim como a técnica de EDX, nota-se a diminuição de sódio, indicando a sua substituição na troca iônica, sendo incompleta e mais efetiva na amostra de NaY comercial; e a desaluminização das zeólitas.

Com a diminuição da quantidade de Al na estrutura, ocorre um aumento da força ácida dos sítios remanescentes. Assim, com a menor densidade de átomos de Al próximos, ocorre uma maior transferência eletrônica do átomo de O para o de Si, o que conseqüentemente gera um caráter iônico mais pronunciado na ligação O-H, aumentando a seletividade de produtos. O qual complementa a justificativa de os melhores resultados da adsorção de SO₂ serem das zeólitas CuY.

A desaluminização pode ser de dois tipos: por remoção (o Al sai da rede zeolítica deixando uma vacância, em que perdas de cristalinidade são frequentes) ou por troca (os átomos de Al removidos são substituídos por outros átomos, e a estrutura cristalina é, em teoria, mantida). (MÜLLER, 2017).

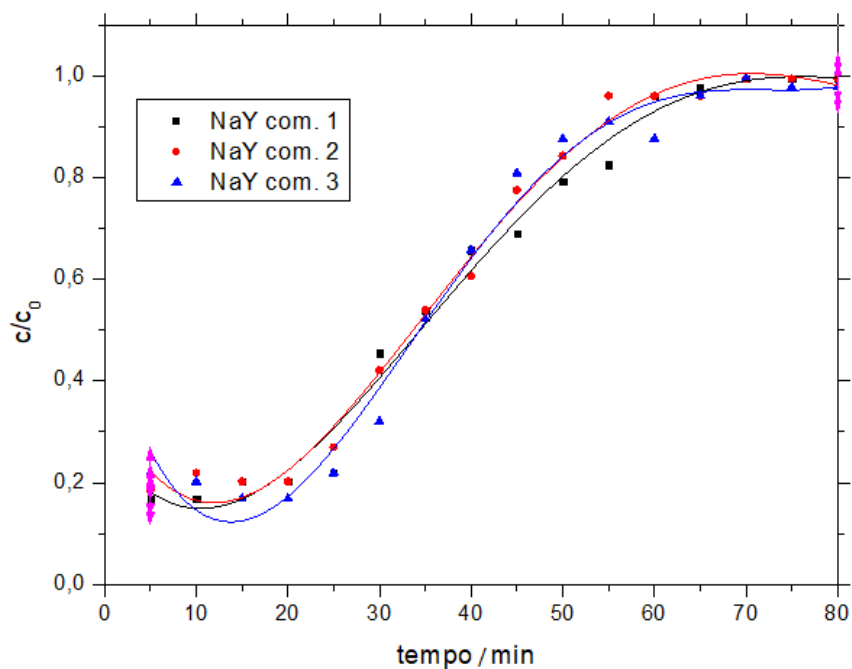
Com isso conclui-se também que devido a remoção do alumínio, teve-se a perda de cristalinidade, interferindo nas análises de DRX e MEV.

5.6 Ensaio de adsorção de SO₂

Foram construídos gráficos de ruptura de tempo em função de c/c_0 , em que c_0 é a concentração inicial na coluna de adsorção e c é a concentração de saída do gás SO₂.

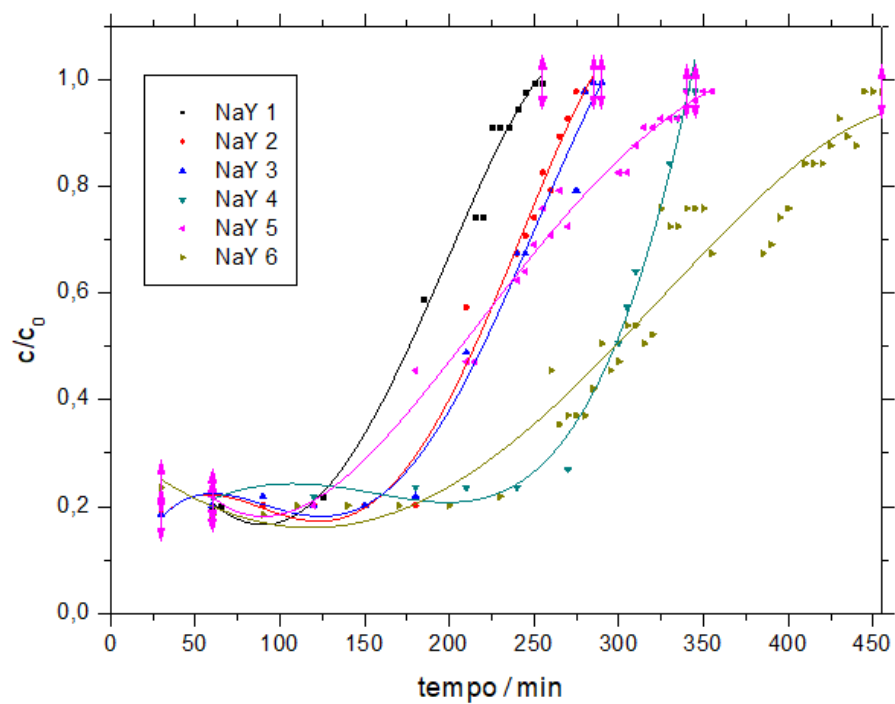
Os gráficos mostraram que o tempo para a saturação do leito nas zeólitas NaY e CuY sintetizadas foram superiores os da zeólita comercial.

Figura 31 - Ensaio de adsorção com as zeólitas a) NaY comercial 1, b) NaY comercial 2 e c) NaY comercial 3.



Fonte: Autoria própria.

Figura 32 - Ensaio de adsorção com as zeólitas a) NaY 1, b) NaY 2, c) NaY 3, d) NaY 4, e) NaY 5 e f) NaY 6.



Fonte: Autoria própria.

A partir da curva de ruptura do ensaio de adsorção e do fluxo volumétrico (F_m) SO_2/N_2 – 200 mL/min – Mistura 500 $\mu\text{mol}/\text{mol}$, determinou-se a capacidade do leito com o auxílio da Equação (9) e a capacidade máxima de adsorção na coluna com o auxílio da Equação (14).

$$t_t = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{c}{C_0}\right) dt \quad (9)$$

$$Q = \frac{C_0 \cdot F_m}{m} \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{c}{C_0}\right) dt \quad (14)$$

. A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos e a quantidade de zeólita NaY usada no processo.

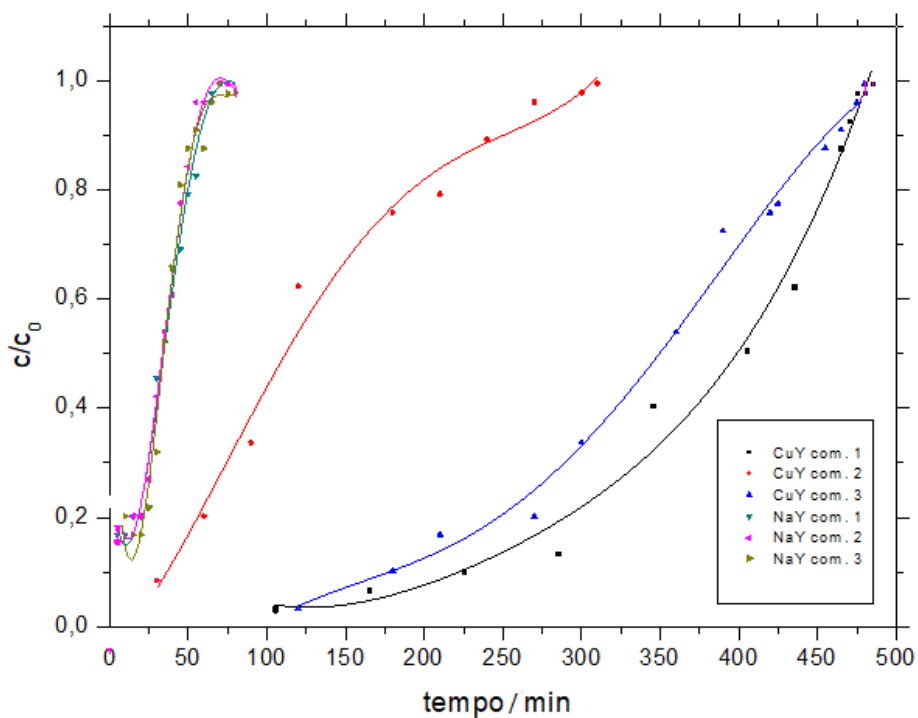
Tabela 10 - Dados obtidos pelas equações 9 e 14.

Amostra	m / g	t_t / min	Q / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
Comercial 1	1,8852	30,81	1,44
Comercial 2	2,0649	29,38	1,22
Comercial 3	2,0559	30,73	1,14
NaY 1	2,0325	134,22	5,67
NaY 2	2,0971	172,56	7,18
NaY 3	2,1002	176,30	7,49
NaY 4	2,0458	252,79	10,93
NaY 5	2,0490	109,64	4,86
NaY 6	2,1196	240,21	8,86

Fonte: Autoria própria

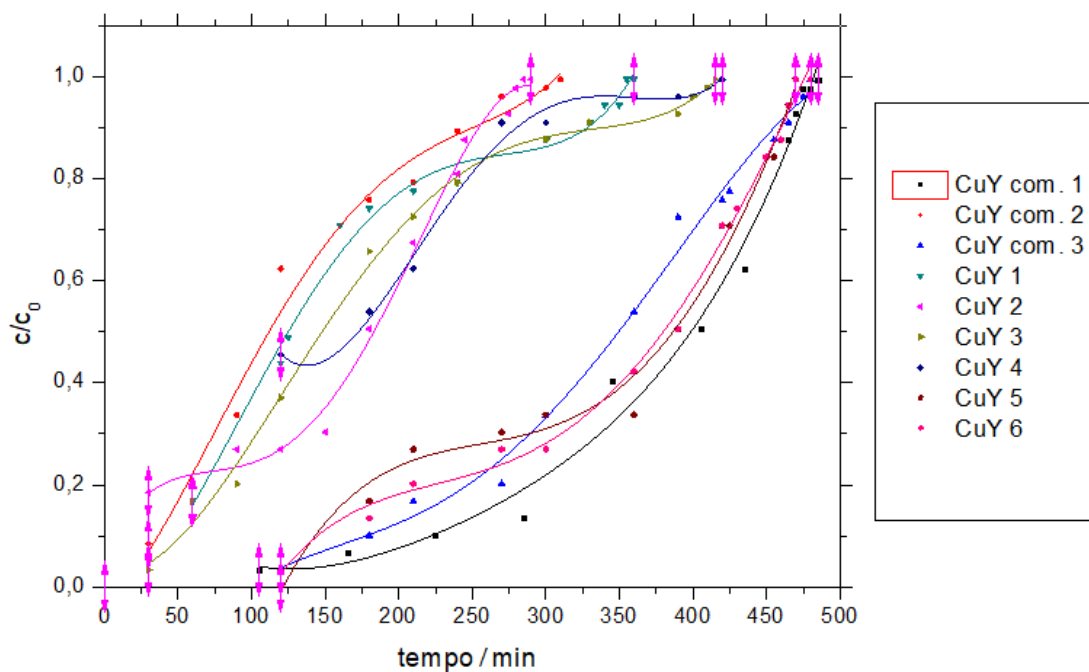
De acordo com a Tabela 10, nota-se o aumento na capacidade de retenção do SO_2 nas zeólitas NaY sintetizadas quando comparada com a capacidade de adsorção máxima das zeólitas comerciais.

Figura 33 - Gráfico de comparação entre os ensaios de adsorção com as zeólitas NaY comerciais e sua respectivas trocas iônicas.



Fonte: Autoria própria

Figura 34 - Ensaios de adsorção com as zeólitas CuY.



Fonte: Autoria própria

Tabela 11 - Dados obtidos pela área total acima da curva de ruptura

Amostra	m / g	t _r / min	Q / mg.g ⁻¹
CuY Comercial 1	2,0033	344,35	14,24
CuY Comercial 2	1,9847	108,54	4,74
CuY Comercial 3	1,9843	311,98	13,26
CuY 1	1,9985	125,94	5,65
CuY 2	2,0093	146,48	6,26
CuY 3	2,0076	147,09	6,31
CuY 4	1,9975	116,29	4,97
CuY 5	2,0249	324,04	13,56
CuY 6	2,0321	323,26	13,53

Fonte: Autoria própria

De acordo com as Tabelas 8 e 9, percebe-se grande potencial do uso das zeólitas sintetizadas e suas respectivas trocas iônicas para separação do SO₂, uma vez que possuíram a capacidade de leito superior ao da zeólita comercial.

A Tabela 11 apresenta os dados médios (τ) das triplicatas de adsorção das amostras e a razão (R) da amostra em relação à NaY comercial, para a determinação do aumento da capacidade de retenção das zeólitas.

Tabela 12 - Dados médios das triplicatas das amostras.

Amostras	τ		
	Dados	Q / mg.g ⁻¹	R
NaY comercial		1,27	-
NaY (volume 50 mL)		6,78	5,34
NaY (volume 150 mL)		8,22	6,47
CuY comercial		16,12	12,69
CuY (volume 50 mL)		6,07	4,78
CuY (Volume 150 mL)		10,69	8,42

Fonte: Autoria própria.

Os resultados dos testes de adsorção de SO₂ mostraram que o desempenho de adsorção das zeólitas sintetizadas NaY e CuY são muito próximas, com leve aumento na capacidade de retenção nas zeólitas CuY, com destaque as zeólitas CuY comerciais, as quais foram obtidas através da troca iônica da zeólita NaY comercial. Isso se dá devido a ligação de complexação química tipo π , que os átomos de cobre formam com as moléculas de enxofre; e possivelmente devido a maior pureza de zeólita NaY, melhorando o processo de troca iônica.

6. CONCLUSÃO

No geral, teve-se a formação de zeólitas, entretanto, também houve a presença de outros materiais zeolíticos. A troca iônica modificou a estrutura cristalina quando comparada com a NaY, mas as possíveis zeólitas CuY formadas apresentaram padrões morfológicos semelhantes entre si.

Com base nos difratogramas, foi observada a presença de picos correspondentes entre as amostras sintetizadas. Teve-se cristalinidade nas zeólitas NaY, mas nas zeólitas Y modificadas, a ocorrência de picos de difração específicos e característicos de fases cristalinas de CuY não foi clara. Podendo estar relacionados ao pequeno tamanho das partículas formadas e/ou alta dispersão destes na superfície e/ou nas paredes dos poros das zeólitas, e da formação de impurezas.

Na zeólita comercial, observaram-se as bandas com número de onda em 3506 cm^{-1} , 1641 cm^{-1} , 995 cm^{-1} , 796 cm^{-1} e 728 cm^{-1} . Nas zeólitas sintetizadas, NaY, observou-se a banda na região de $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, a qual é atribuída ao estiramento assimétrico dos tetraedros TO_4 e uma na região entre $795\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ devido ao estiramento simétrico dos tetraedros.

Já nas amostras CuY, foi identificado a vibração de alongamento de Cu-O na região de 700 cm^{-1} , a presença do sal de metal (Cu-O-C) em 1144 cm^{-1} e o pico duplo entre $3500\text{-}3250\text{ cm}^{-1}$ indicando a co-planaridade de Cu.

Todas as amostras resultaram em valores negativos para a constante c , indicando que talvez o método BET não possa ser aplicado para caracterizar esse materiais.

Por fim, pelos ensaios de adsorção, percebeu-se grande potencial do uso das zeólitas sintetizadas e suas respectivas trocas iônicas para separação do SO_2 , uma vez que possuíram a capacidade de leito superior ao da zeólita comercial; destacando as zeólitas CuY comerciais, obtidas pela troca iônica, que apesar de terem a capacidade da monocamada inferior ao da zeólita NaY comercial, aumentaram quase 13 vezes mais a sua capacidade de retenção de SO_2 .

É sugerido maiores estudos sobre esses materiais e as possíveis interferências e acontecimentos resultantes no processo de síntese e troca iônica, os quais ocasionaram em melhores capacidades de adsorção mesmo tendo baixos valores da capacidade da monocamada.

REFERÊNCIAS

BRAGA, A. A. C., MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitas. *Química Nova*, Vol. 30, No. 1, 178-188, 2007.

BRUNAUER, E.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the Chemical Society*, v. 60, p. 309-319, fev. 1938. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01269a023>>. Acessado em: 24 de junho de 2019.

BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. *Handbook of hydrothermal technology. A technology for crystal growth and materials processing*. Noyes Publications. New Jersey, 2001.

CAVALCANTE JR., C.L. *Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial*. Tese submetida a Concurso Público para Professor Titular, Universidade Federal do Ceará, 1998.

CERUTTI, M. L. M. N. *Dessulfurização da gasolina por adsorção em zeólitas Y trocadas com cobre*. Tese de doutorado, UFSC, Florianópolis, 2007.

CETESB. *Operação Inverno 2017: Qualidade do ar*. Disponível em: <<http://cetesb.sp.gov.br/ar/wp-content/uploads/sites/28/2018/02/relatorio-operacao-inverno-2017.pdf>>. Acessado em: 03 de maio de 2018.

CETESB. *Decisão de Diretoria Nº 038/2017/C, de 07 de fevereiro de 2017*. Publicado no Diário Oficial Estado de São Paulo - Caderno Executivo I (Poder Executivo, Seção I), edição nº 127(28). 2017.

CHEN, H., *Synthesis, characterizations and hydrophobicity of micro/nano scaled heptadecafluorononanoic acid decorated copper nanoparticle*, *Nano-Micro Letters*, Volume 2, Issue 2, pp 101-105, 2010.

COUGHLAN, B.; KEANE, M. *Cat. Letters*, volume 5, 113–125, 1990.

ETHIRAJ, A. S., KANG, D. J., *Synthesis and characterization of CuO nanowires by a simple wet chemical method*, *Nanoscale research letters*, 2012.

FIGUERÊDO, E. S. D., Estudo das propriedades estruturais, ácidas e catalíticas da zeólita ferrierita. Dissertação de mestrado, Universidade de Brasília, Instituto de química- Laboratório de catálise, 2013.

FLORES, W. F., MACHADO, N. C. F. Tratamento de Efluentes com Cátions Metálicos por Troca Iônica com Zeólitas Comerciais e Material zeolítico Natural. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2009.

GARCIA, G., et al. Synthesis of zeolite Y from diatomite as silica source. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016. 219 (2016) 29-37

GEANKOPLIS, Christie John. *Procesos de transporte y operaciones unitarias*. 3º ed. Compañía Editorial Continental, S.A. de C.V. México, 1998.

GIANNETTO, G. P.; MONTES, A. R.; RODRÍGUES, G. F. *Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales*. Editorial Innovación Tecnológica: Caracas, 2000.

GIANNETTO, P. *Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales*. In: *Síntese de Zeolitas*. Editorial Innovación Tecnológica, 1989. cap. 2 e 4.

GIANETTO, G., MONTES, A., RODRÍGUEZ, G. *Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales*. 2ª ed., Caracas, Ediciones Innovación Tecnológica, 2000.

HERNÁNDEZ- MALDONADO, A., YANG, R. *I&E Chem*, 42, 123–129, 2003.

HERNÁNDEZ- MALDONADO, A., YANG R.; Cannella, W. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43, 6142–6149. 2004.

HU, D., et al. Synthesis of ultrafine zeolites by dry-gel conversion without any organic additive *Materials Research Bulletin* 43. 3553-3561. 2008.

IAP, INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ. *Relatório Anual da Qualidade do Ar na Região Metropolitana de Curitiba*. 2011

IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada. *Reporting Physisorption data for gas/solid systems, with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity*, volume 57, nº4, p. 603—619, 1985.

IZIDORO, J. C. Síntese e caracterização de zeólita pura obtida a partir de cinzas volantes de carvão, Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo 2013.

JIANG, M., NG, F.T.T. Adsorption of benzothiophene on Y zeolites investigated by infrared spectroscopy and flow calorimetry. *Catalysis Today* 116 (2006) 530-536.

KARAMI, D., ROHANI, S. A novel approach for the synthesis of zeolite Y. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 48, n. 10, p. 4837-4843, 2009.

KELLER, J.; STAUDT, R. Gas adsorption equilibria. Experimental methods and adsorption isotherms, 1^o Edição, 2005, Springer;

KOOTI, M., MATOURI, L., Fabrication of Nanosized Cuprous Oxide Using Fehling's Solution, *Scientia Iranica*, volume 17, n^o 1, pag. 73-78, 2010.

LIU et al, Binder-free integration of insoluble cubic CuCl nanoparticles with a homologous Cu substrate for lithium ion batteries, *RSC Advances*, Issue 5, 2016.

LI, P. et al. Investigation on phase transformation mechanism of zeolite NaY under alkaline hydrothermal conditions. *Materials Characterization*, v. 86, p. 221231, 2013.

LIMA, E. C., et al. Resumos do 2^o Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás, Rio de Janeiro, Brasil, 2003.

LOPES, J. H., et al., Modified Zeolite with Transition Metals Cu and Fe for Removal of Methylene Blue from Aqueous Medium: Mass Spectrometry Study. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 10 (3), 2015, 237-248.

MALVESTI, A. L., et al. Estudo da adsorção de compostos sulfurados empregando zeólitas contendo zinco. *Química Nova*, vol. 32, no. 6, São Paulo, 2009.

MCKETTA, J.J. Adsorption Design. *Unit Operations Handbook: Mass Transfer*, vol. 1, pp. 133-187, New York, 1993.

MONTEIRO, J. L. F. "Introdução a Peneiras Moleculares". In: 2^o Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares, pp. 1-18, São Carlos, SP, 1995.

MORAES, C. G., Desenvolvimento de processo de zeólita A utilizando o caulim da Amazônia e aplicação na adsorção de Cu^{2+} , Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, ITEC, da Universidade Federal do Pará, 2014.

MORALES-PACHECO, P. et al. Synthesis and structural properties of zeolitic nanocrystals II: FAU- type zeolites. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 6, p. 2247-2255, 2009.

MÜLLER, J. M., A Influência do Processo de Desaluminização na Estrutura, Acidez e Propriedade Catalítica de Zeólitas, tese de doutorado, Universidade de Brasília Programa de Pós-Graduação em Química, 2017.

NASCIMENTO, R.,F., et al. ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais. *Imprensa Universitária, Fortaleza*, 2014.

NAVARRO, M. L. M., et al, TPR e DRX da zeólita Cu-Y trocada com sais de cobre, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás – IBP, 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2004.

NIKOLAKIS, V.; VLACHO, D. G.; TSAPATSI, M. Modeling of zeolite crystallization: the role of gel microstructure. *Microporous and Mesoporous Materials*, 21:337-346, 1998.

OLIVEIRA, T. G., et al. Adsorção de CO_2 em peneiras moleculares micro e mesoporosas. *Quim. Nova*, (2014) Vol. 37, No. 4, 610 – 617.

RÍOS R., C. A.; OVIEDO V., J. A.; HANAO M., J. A.; MACÍAS L., M. A. A NaY zeolite synthesized from Colombian industrial coal by-products: Potential catalytic applications. *Catalysis Today*, v. 190, p. 61±67, 2012.

SALLAM, M. Zeolite synthesis from municipal solid waste ash using fusion and hydrothermal treatment. Doctor of Philosophy dissertation, University of South Florida, USF-Florida (2006)

SEVERANCE, M.A.. Nanocrystalline Zeolites: Synthesis, Mechanism, and Applications. *Dissertação (Doctor of Philosophy) – Graduate School of The Ohio State University, Ohio*, 2014.

SOUZA, J. R., Dessulfurização de gás natural usando peneira molecular, dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2002.

Trimm, D. L. Design of Industrial Catalysts, Ed.; Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1980, Oxford, Amsterdam, New York.

VIEIRA, L. H., RODRIGUES, M. V., MARTINS, L. Cristalização convencional de zeólitas e induzidas por sementes. *Quim. Nova*. 2014, Vol. 37, No. 9, 1515 – 1524.

WANG, Z. et al. NaY zeolite membranes with high performance prepared by a variable- temperature synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013.

WEITKAMP, J.; Zeolites and catalysis, *Solid States Ionic*. 131. p: 175-188, 2000.

WILSON, S.T., et al. Aluminophosphate Molecular Sieves: A New Class of Microporous Crystalline Inorganic Solids, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 104, 1982, pp.1146 – 1147

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