



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Gabriel Soldi de Souza

**Desenvolvimento de compósito zeólita Na-LTA/polidimetilsiloxano aplicado
para separação CO₂/N₂ por adsorção**

Florianópolis, Santa Catarina
2021

Gabriel Soldi de Souza

**Desenvolvimento de compósito zeólita Na-LTA/polidimetilsiloxano aplicado
para separação CO₂/N₂ por adsorção**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química da Universidade Federal de
Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre
em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Agenor de Noni Junior

Coorientadora: Profa. Dra. Regina de Fátima Peralta
Muniz Moreira

Florianópolis, Santa Catarina

2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Souza, Gabriel Soldi de
Desenvolvimento de compósito zeólita Na-LTA/
polidimetilsiloxano aplicado para separação CO₂/N₂ por
adsorção / Gabriel Soldi de Souza ; orientador, Agenor de
Noni Junior, coorientadora, Regina de Fátima Peralta Muniz
Moreira, 2021.
172 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Zeólita 4A. 3.
Polidimetilsiloxano. 4. Separação gasosa CO₂/N₂. 5.
Adsorção. I. Noni Junior, Agenor de. II. Moreira, Regina de
Fátima Peralta Muniz. III. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
IV. Título.

Gabriel Soldi de Souza

Desenvolvimento de compósito zeólita Na-LTA/polidimetilsiloxano aplicado para separação CO₂/N₂ por adsorção

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Bruno Francisco Oechsler, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Profa. Sibebe Berenice Castellã Pergher, Dra.
Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Coordenação do Programa de
Pós-Graduação

Prof. Dr. Agenor de Noni Junior
Orientador

Florianópolis, Santa Catarina, 2021.

Dedico este trabalho aos meus pais e amigos que me ajudaram durante a caminhada.

AGRADECIMENTOS

Esta dissertação foi desenvolvida durante um período marcado por duas pandemias preocupantes para o cenário brasileiro. A primeira, da COVID-19, resultando em mais de 621.000 mortos no Brasil, até o presente momento. Já a segunda, do negacionismo da ciência, ocasionando em ataques orquestrados às universidades públicas de qualidade e aos pesquisadores deste país. Apesar de tudo, com o suporte dos amigos e familiares, foi possível finalizar este processo. Por isso, agradeço:

Aos meus pais, Iara e Carlos, pelo amor incondicional e apoio nas horas mais difíceis; as pessoas que me ensinaram os valores importantes para viver e conviver.

À minha irmã, Bárbara, pela infância vivida em conjunto, onde os sentimentos de afeto e cuidado foram consolidados.

Aos meus avós, Iris, Avico, Nardina (em memória) e Valdemiro, pelo carinho profundo e amor compartilhado.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Agenor e Profa. Dra. Regina, por estarem sempre disponíveis para discussão e pela confiança depositada; essenciais para o trabalho desenvolvido.

Aos demais familiares, que me apoiaram e estiveram sempre prontos para uma descontração leve e acalentadora; em especial, aos meus padrinhos Suzana e Roberto.

Ao Neto e à Fernanda, pela amizade eterna, ensinamentos atemporais, conversas enriquecedoras e cafézinhos reconfortantes.

À Daniela, Flávio, João e Alencar, pelo laço especial criado graças ao mestrado.

Aos colegas de trabalho, Bernardo, Alisson, Lethycia, Gidiane, Eloíse, Fernanda, Rafael, Suélen e Darliane pelo companheirismo, risadas e bolos de comemoração.

Aos meus amigos, Arthur, Pedro, Paulo, John, Henrique, Lucas, Gustavo e Daniel (em memória), pela amizade em um dos períodos mais importantes para o meu desenvolvimento, estando presentes quando precisei.

À banca examinadora, Sibebe e Bruno, pela disponibilidade e prontidão quanto à participação da defesa.

Ao Leandro e Fernanda da Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC, pela flexibilidade, acessibilidade e atendimentos cuidadosos.

À Eliziane e Edevilson, da secretaria do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSC, pelo atendimento excepcional e gratificante.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

Ao Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN) da UFSC, pelas análises de DRX; em especial ao Thiago, pela agilidade nas análises e prestatividade.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC, pelas análises de MEV e EDS fornecidas; especialmente à Deise, Eduardo e Américo (em memória), pela dedicação com as análises.

Ao Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP) da UFSC, pela análise de FTIR; em especial à Daniela, pela atenção e eficiência nos procedimentos realizados.

Ao Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) da UFSC, pela estrutura disponível, especialmente ao Alisson, pela colaboração nas análises de adsorção, nos momentos em que não pude realizá-las.

Aos demais professores e servidores que contribuem para a excelente qualidade do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PósENQ) da UFSC.

À Elkem Silicones Brasil Ltda., por ceder a amostra de polidimetilsiloxano utilizada no estudo; em especial ao Mario e Thaís, pelo contato e disponibilidade de conversa.

E aos demais que, de alguma maneira, também ajudaram nesta trajetória.

*“Quando a educação não é libertadora,
o sonho do oprimido
é ser o opressor.
(Freire, 1987)”*

RESUMO

Este estudo descreve o desenvolvimento da síntese de zeólita LTA com cátions de sódio (Na-LTA), a partir de metacaulim, para fabricação, pela primeira vez, de compósitos adsorventes de zeólita Na-LTA/PDMS, com intuito de amplificar a diferença das velocidades de adsorção de CO₂, em relação ao N₂. O caulim e metacaulim, foram caracterizados por FRX, DRX, MEV, área específica e TGA. Por meio das quantificações de óxidos, pôde-se formular as proporções de mistura para síntese hidrotérmica de zeólita Na-LTA. O PDMS foi avaliado quanto à sua degradação térmica, possibilitando a determinação da temperatura de dessorção. Zeólitas Na-LTA foram sintetizadas e avaliadas quanto aos efeitos dos parâmetros: tempo de envelhecimento (0 h, 18 h e 24 h), concentração de NaOH (1,11 mol/L, 1,24 mol/L e 1,37 mol/L) e temperatura de cristalização (110 °C, 130 °C e 150 °C). Caracterizaram-se as amostras de zeólita Na-LTA por DRX, FEG-MEV, EDS, FTIR, área específica, TGA e capacidade de adsorção de CO₂. Com base nos resultados de DRX, a formação da zeólita foi calculada por método semi-quantitativo, resultando em frações mássicas percentuais. Em relação aos efeitos dos parâmetros de síntese estudados, verificou-se que, para os valores escolhidos, o aumento destes ocasionaram em maior formação de zeólita Na-LTA. Por meio da quantificação máxima de adsorção de CO₂, identificou-se uma tendência linear dos dados de formação de zeólita por q_t (mmol/g), com r^2 igual a 0,992. Após comparação das amostras, selecionaram-se as três melhores, quanto à taxa de formação de zeólita Na-LTA, para cada concentração de NaOH (Z3, 54,5 %; Z6, 72,4 %; Z9, 75,2 %). Conjuntamente, escolheu-se a de menor formação (Z1, 22,2 %) para comparação. Após obtenção dos compósitos com as amostras selecionadas, aplicaram-se os materiais precursores (metacaulim e PDMS), zeólitas Na-LTA, zeólita 4A comercial e compósitos, em adsorções de CO₂ e N₂, para avaliação cinética. Ambos os materiais precursores exibiram adsorção nula dos gases. Na adsorção de CO₂, as zeólitas e os compósitos apresentaram boa correlação dos dados aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. Para N₂, o modelo de pseudo-segunda ordem não correspondeu aos dados. As amostras sintetizadas que se sobressaíram, quanto ao aumento na diferença das velocidades de adsorção dos gases, foram Z9, das zeólitas e cZ9, dos compósitos. Estas apresentaram razões entre as constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem ($k_{1,CO_2}/k_{1,N_2}$) iguais a 3,3 e 103,3, respectivamente. A partir dos perfis gerados de seletividade dinâmica ideal ($q_{t,CO_2}/q_{t,N_2}$) por tempo de adsorção, observou-se decaimentos exponenciais da seletividade logo no início da medição nas zeólitas. Enquanto isso, os compósitos apresentaram perfis estáveis para os primeiros 50 min de adsorção. Além disso, para a faixa de tempo de 5 min a 50 min, cZ9 exibiu valores de seletividade dinâmica ideal entre 100 % e 1000 % maiores em comparação a Z9, com perda relativa na capacidade adsorptiva de CO₂ de, no máximo, 45 %. Ambos os materiais demonstraram capacidade de regeneração de praticamente 100 %, apesar da dessorção mais lenta no compósito.

Palavras-chave: zeólita LTA. metacaulim. zeólita 4A. polidimetilsiloxano. cinética de adsorção. captura de CO₂. separação gasosa. CO₂/N₂.

ABSTRACT

This study reports the development of the zeolite Na-LTA synthesis from metakaolin, for later production of zeolite Na-LTA/PDMS adsorptive composites, aiming to increase the difference between CO₂ and N₂ adsorption rates. Kaolin and metakaolin were characterized by XRF, XRD, SEM, BET and TGA. Mixture proportions for hydrothermal synthesis of zeolite Na-LTA were formulated according to the oxides quantification. Desorption temperature was set based on the evaluation of PDMS thermal degradation. The effects of aging time (0 h, 18 h and 24 h), NaOH concentration (1,11 mol/L, 1,24 mol/L and 1,37 mol/L) and crystallization temperature (110 °C, 130 °C and 150 °C) on zeolite Na-LTA synthesis were assessed. Zeolite Na-LTA samples were characterized by XRD, FEG-SEM, EDS, FTIR, BET, TGA and CO₂ adsorption capacity. Based on XRD results, the formation of zeolite in percentage mass fraction was determined through semi-quantitative method. For the synthesis parameters, it was observed an improvement in zeolite Na-LTA formation with increasing the parameters values. CO₂ adsorption capacities of samples revealed a linear trend with zeolite Na-LTA formation, with a coefficient of determination r^2 equal to 0,992. After samples comparison, the best three samples were selected based on the zeolite Na-LTA formation, for each value of NaOH concentration (Z3, 54,5 %; Z6, 72,4 %; Z9, 75,2 %). The lowest formation sample was also chosen (Z1, 22,2 %), in order to compare with others. Then, the precursor materials (metakaolin and PDMS), zeolites Na-LTA samples, commercial zeolite 4A and composites were applied to CO₂ and N₂ adsorption, for kinetics assessment. Both precursor materials showed no adsorption capacities of CO₂ and N₂. CO₂ adsorption on zeolites and composites exhibited good correlation of experimental data to pseudo-first and pseudo-second order models. For N₂ adsorptions, pseudo-second order model resulted in values lower than 0,30. The samples with the highest difference between CO₂ and N₂ adsorption rates were Z9 from zeolites and cZ9 from composites. The ratio of their pseudo-first model rate constants of both gases ($k_{1,CO_2}/k_{1,N_2}$) were equal to 3,3 and 103,3, respectively. According to the ideal dynamic selectivity profiles ($q_{t,CO_2}/q_{t,N_2}$) in regard to adsorption time, an exponential decay of selectivity values was noticed right at the beginning of the adsorption process for zeolites. Meanwhile, the profiles for the composites showed stable values for the first 50 min. Furthermore, at the time range of 5 min to 50 min, cZ9 exhibited ideal dynamic selectivity values between 100 % and 1000 % higher than for Z9, with a relative loss of CO₂ adsorption capacity at most 45 %. Both materials revealed regeneration capacities of almost 100 %, despite the slower desorption in the composite.

Keywords: zeolite LTA. metakaolin. zeolite 4A. polydimethylsiloxane. adsorption kinetics. CO₂ capture. gas separation. CO₂/N₂.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Charles David Keeling à esquerda e Curva de Keeling à direita. . . .	26
Figura 2 – Variação da concentração de CO ₂ atmosférico e temperatura média global ao longo dos últimos 800.000 anos. Destaque em azul para os dados da Curva de Keeling.	27
Figura 3 – Fotografia de um mineral de Ca-estilbita, proveniente da colina de Rauðafell, no fiorde Berufjörður da Islândia, com tamanho de 5,5 cm x 3,0 cm.	31
Figura 4 – (a) Representação de um tetraedro TO ₄ , sendo o átomo central Si ⁴⁺ ou Al ³⁺ . (b) Esquema do compartilhamento de átomo de oxigênio entre tetraedros TO ₄	33
Figura 5 – Esquematização de um cátion Me ⁺ compensando a carga gerada pela substituição de Si ⁴⁺ por Al ³⁺ de uma zeólita de aluminossilicato.	34
Figura 6 – Unidades Secundárias de Construção (SBU). O primeiro número representa a disposição dos tetraedros TO ₄ (simbolizados pelos vértices). O número entre parênteses indica a frequência de ocorrência dessas estruturas.	35
Figura 7 – Célula unitária cúbica da estrutura LTA (linhas do cubo branco), e <i>true cell</i> , representada pelo arranjo cúbico completo.	36
Figura 8 – Conceito bidimensional e tridimensional da estrutura de uma zeólita do tipo FAU.	37
Figura 9 – Representação da transição entre as fases amorfas primária e secundária até o produto da síntese hidrotermal.	39
Figura 10 – Esquematização dos mecanismos de crescimento de cristais.	40
Figura 11 – Representação das taxas de nucleação e crescimento de cristais em relação ao tempo de síntese e à concentração de átomos T nos reagente.	41
Figura 12 – Representação da estrutura cristalina da zeólita Na-LTA, com destaques para algumas regiões: a) cavidade β ou unidade sodalita, interligadas por D4R; b) supercavidade ou cavidade α; c) esquema dos canais com acesso à cavidade α, determinando uma conexão tridimensional dos canais; d) disposição de tetraedros TO ₄ , definindo um anel de oito tetraedros conectados (S8R), característico de aberturas com 4,2 Å de diâmetro.	45
Figura 13 – Estrutura lamelar da caulinita.	46
Figura 14 – Reação de desidroxilação do caulim, formando o metacaulim.	47
Figura 15 – Polímero linear de PDMS.	53

Figura 16 – Esquemática do processo de reticulação em polímero de PDMS por pontes vinílicas.	55
Figura 17 – Diferentes tipos de silicones sintetizados industrialmente.	56
Figura 18 – Esquemática dos estágios de transferência de massa na adsorção.	61
Figura 19 – Fluxograma do desenvolvimento da pesquisa realizada.	69
Figura 20 – Esquema do fluxo gasoso no interior da câmara de reação da balança.	73
Figura 21 – Análise cristalográfica do caulim e metacaulim. Valores de intensidade normalizados com base no maior valor das amostras, a fim de comparação. Onde: K = caulinita (ICSD: 087771); Q = quartzo (ICSD: 083849); I = ilita (ICSD: 090144); F = fluorita (ICSD: 060369).	79
Figura 22 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do caulim, em ampliações de 1500 e 5000 vezes (à esquerda e à direita, respectivamente).	80
Figura 23 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do metacaulim, em ampliações de 1500 e 5000 vezes (à esquerda e à direita, respectivamente).	80
Figura 24 – Degradação térmica do caulim.	81
Figura 25 – Degradação térmica do PDMS.	82
Figura 26 – Análise da estabilidade mássica do PDMS a 250 °C.	83
Figura 27 – Diagrama ternário de óxidos de silício, alumínio e sódio. As áreas representam o tipo de zeólita formada para uma dada proporção desses óxidos na mistura de síntese. (A = zeólita Na-LTA; X = zeólita X; Y = zeólita Y; P = zeólita P; HS = hidroxisodalita).	85
Figura 28 – Análise cristalográfica das amostras Z e ZE. Valores de intensidade normalizados com base no maior valor das amostras, a fim de comparação. Onde: A = zeólita Na-LTA (ICSD: 024901); Q = quartzo (ICSD: 083849); I = ilita (ICSD: 090144); S = sodalita (ICSD: 015336); C = cancrinita (ICSD: 039920); F = fluorita (ICSD: 060369).	86
Figura 29 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra Z, em ampliações de 350 e 1500 vezes (à esquerda e à direita, respectivamente).	88
Figura 30 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra ZE, em ampliações de 350 e 1500 vezes (à esquerda e à direita, respectivamente).	89

Figura 31 – Análise cristalográfica das amostras Z1, Z2 e Z3, sintetizadas com proporção molar Na/Si = 1,21, e temperaturas de cristalização de 110 °C, 130 °C e 150 °C, respectivamente. Valores de intensidade normalizados com base no maior valor dentre as nove amostras, a fim de comparação. Onde: A = zeólita Na-LTA (ICSD: 024901); Q = quartzo (ICSD: 083849); I = ilita (ICSD: 090144); S = sodalita (ICSD: 015336); C = cancrinita (ICSD: 039920); F = fluorita (ICSD: 060369).	91
Figura 32 – Análise cristalográfica das amostras Z4, Z5 e Z6, sintetizadas com proporção molar Na/Si = 1,34, e temperaturas de cristalização de 110 °C, 130 °C e 150 °C, respectivamente. Valores de intensidade normalizados com base no maior valor dentre as nove amostras, a fim de comparação. Onde: A = zeólita Na-LTA (ICSD: 024901); Q = quartzo (ICSD: 083849); I = ilita (ICSD: 090144); S = sodalita (ICSD: 015336); C = cancrinita (ICSD: 039920); F = fluorita (ICSD: 060369).	92
Figura 33 – Análise cristalográfica das amostras Z7, Z8 e Z9, sintetizadas com proporção molar Na/Si = 1,49, e temperaturas de cristalização de 110 °C, 130 °C e 150 °C, respectivamente. Valores de intensidade normalizados com base no maior valor dentre as nove amostras, a fim de comparação. Onde: A = zeólita Na-LTA (ICSD: 024901); Q = quartzo (ICSD: 083849); I = ilita (ICSD: 090144); S = sodalita (ICSD: 015336); C = cancrinita (ICSD: 039920); F = fluorita (ICSD: 060369).	93
Figura 34 – Análise cristalográfica da zeólita 4A comercial. Intensidade normalizada com o maior valor dentre as amostras sintetizadas. Onde: A = zeólita Na-LTA (ICSD: 024901); F = fluorita (ICSD: 060369).	94
Figura 35 – Superfície de resposta de formação de zeólita Na-LTA, em fração mássica porcentual, por parâmetros da síntese, temperatura de cristalização e concentração de NaOH (proporção molar Na/Si).	96
Figura 36 – Avaliação bidimensional da formação de zeólita Na-LTA, em porcentagem da fração mássica, por temperatura de cristalização.	97
Figura 37 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra Z1, em ampliações de 350 e 1500 vezes (à esquerda e à direita, respectivamente).	98
Figura 38 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra Z2, em ampliações de 350 e 1500 vezes (à esquerda e à direita, respectivamente).	98
Figura 39 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra Z3, em ampliações de 350 e 1500 vezes (à esquerda e à direita, respectivamente).	98

Figura 40 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra Z4, em ampliações de 350 e 1500 vezes (à esquerda e à direita, respectivamente).	99
Figura 41 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra Z5, em ampliações de 350 e 1500 vezes (à esquerda e à direita, respectivamente).	99
Figura 42 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra Z6, em ampliações de 350 e 1500 vezes (à esquerda e à direita, respectivamente).	99
Figura 43 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra Z7, em ampliações de 350 e 1500 vezes (à esquerda e à direita, respectivamente).	100
Figura 44 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra Z8, em ampliações de 350 e 1500 vezes (à esquerda e à direita, respectivamente).	100
Figura 45 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra Z9, em ampliações de 350 e 1500 vezes (à esquerda e à direita, respectivamente).	100
Figura 46 – Gráfico comparativo entre os tamanhos médios laterais dos cubos para cada amostra, de Z1 a Z9.	102
Figura 47 – Dispersão dos dados de desvio padrão entre as amostragens utilizadas no cálculo do tamanho médio lateral dos cubos, para as amostras Z1 a Z9.	102
Figura 48 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da zeólita 4A comercial, em ampliações de 350 e 1500 vezes (à esquerda e à direita, respectivamente).	103
Figura 49 – Espectro de FTIR das amostras Z1, Z2 e Z3 (Na/Si = 1,21).	105
Figura 50 – Espectro de FTIR das amostras Z4, Z5 e Z6 (Na/Si = 1,34).	106
Figura 51 – Espectro de FTIR das amostras Z7, Z8 e Z9 (Na/Si = 1,49).	106
Figura 52 – Degradação térmica da amostra de zeólita Z6.	108
Figura 53 – Dispersão das capacidades de adsorção de CO ₂ (mmol/g) após 350 min do segmento de adsorção, por temperatura de cristalização da amostra.	109
Figura 54 – Gráfico de dispersão das amostras quanto às suas quantidades adsorvidas de CO ₂ (mmol/g) após 350 min, por fração mássica em porcentagem de zeólita Na-LTA formada. Tendência linear em pontilhado.	110
Figura 55 – Fotografias do compósito cZ9 (dimensões = 3,0 cm x 0,2 cm x 0,2 cm).	112

Figura 56 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do compósito cZ1, em ampliações de 350 e 1500 vezes (à esquerda e à direita, respectivamente).	112
Figura 57 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do compósito cZ3, em ampliações de 350 e 1500 vezes (à esquerda e à direita, respectivamente).	113
Figura 58 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do compósito cZ6, em ampliações de 350 e 1500 vezes (à esquerda e à direita, respectivamente).	113
Figura 59 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do compósito cZ9, em ampliações de 350 e 1500 vezes (à esquerda e à direita, respectivamente).	113
Figura 60 – Adsorção de CO ₂ e N ₂ em metacaulim calcinado a 800 °C.	115
Figura 61 – Adsorção de CO ₂ e N ₂ em PDMS puro.	116
Figura 62 – Modelos de pseudo-primeira (P.P.O.) e pseudo-segunda ordem (P.S.O.), aplicados às cinéticas de adsorção de CO ₂ e N ₂ para Z1.	117
Figura 63 – Modelos de pseudo-primeira (P.P.O.) e pseudo-segunda ordem (P.S.O.), aplicados às cinéticas de adsorção de CO ₂ e N ₂ para Z3.	117
Figura 64 – Modelos de pseudo-primeira (P.P.O.) e pseudo-segunda ordem (P.S.O.), aplicados às cinéticas de adsorção de CO ₂ e N ₂ para Z6.	118
Figura 65 – Modelos de pseudo-primeira (P.P.O.) e pseudo-segunda ordem (P.S.O.), aplicados às cinéticas de adsorção de CO ₂ e N ₂ para Z9.	118
Figura 66 – Modelos de pseudo-primeira (P.P.O.) e pseudo-segunda ordem (P.S.O.), aplicados às cinéticas de adsorção de CO ₂ e N ₂ para zeólita 4A comercial.	119
Figura 67 – Seletividade dinâmica ideal entre os gases CO ₂ /N ₂ , para o período inicial de adsorção das amostras de zeólita Na-LTA.	122
Figura 68 – Seletividade dinâmica ideal entre os gases CO ₂ /N ₂ , para o período completo de adsorção das amostras de zeólita Na-LTA.	122
Figura 69 – Modelos de pseudo-primeira (P.P.O.) e pseudo-segunda ordem (P.S.O.), aplicados às cinéticas de adsorção de CO ₂ e N ₂ para cZ1.	124
Figura 70 – Modelos de pseudo-primeira (P.P.O.) e pseudo-segunda ordem (P.S.O.), aplicados às cinéticas de adsorção de CO ₂ e N ₂ para cZ3.	125
Figura 71 – Modelos de pseudo-primeira (P.P.O.) e pseudo-segunda ordem (P.S.O.), aplicados às cinéticas de adsorção de CO ₂ e N ₂ para cZ6.	125
Figura 72 – Modelos de pseudo-primeira (P.P.O.) e pseudo-segunda ordem (P.S.O.), aplicados às cinéticas de adsorção de CO ₂ e N ₂ para cZ9.	126

Figura 73 – Seletividade dinâmica ideal entre os gases CO ₂ /N ₂ , para o período inicial de adsorção nas amostras de compósitos de zeólita Na-LTA/PDMS. Curvas das amostras de zeólitas em pontilhado, a fim de comparação.	129
Figura 74 – Seletividade dinâmica ideal entre os gases CO ₂ /N ₂ , para o período completo de adsorção nas amostras de compósitos de zeólita Na-LTA/PDMS. Curvas das amostras de zeólitas em pontilhado, a fim de comparação.	130
Figura 75 – Seletividade dinâmica ideal (S_{di}) por tempo, no período inicial do adsorvente Z9, em relação à quantidade adsorvida de CO ₂	132
Figura 76 – Seletividade dinâmica ideal (S_{di}) por tempo, no período inicial do adsorvente cZ9, em relação à quantidade adsorvida de CO ₂	132
Figura 77 – Procedimento completo de adsorção de CO ₂ para Z9. Identificadores das etapas de acordo com os segmentos da Tabela 6.	133
Figura 78 – Procedimento completo de adsorção de N ₂ para Z9. Identificadores das etapas de acordo com os segmentos da Tabela 6.	134
Figura 79 – Procedimento completo de adsorção de CO ₂ para cZ9. Identificadores das etapas de acordo com os segmentos da Tabela 7.	134
Figura 80 – Procedimento completo de adsorção de N ₂ para cZ9. Identificadores das etapas de acordo com os segmentos da Tabela 7.	135
Figura 81 – Quantidades adsorvidas de CO ₂ e N ₂ nas zeólitas do compósito por tempo, desconsiderando a massa de PDMS.	136
Figura 82 – Modelo de difusão intrapartícula aplicado à adsorção de CO ₂ e N ₂ em Z9.	137
Figura 83 – Modelo de difusão intrapartícula aplicado à curva de adsorção de CO ₂ em cZ9, em duas escalas diferentes. Imagem à esquerda para comparação visual com a Figura 82 e à direita para observação da conformidade das retas aos dados.	137
Figura 84 – Modelo de difusão intrapartícula aplicado à curva de adsorção de N ₂ em cZ9, em duas escalas diferentes. Imagem à esquerda para comparação visual com a Figura 82 e à direita para observação da conformidade das retas aos dados.	138
Figura 85 – APÊNDICE A: Análise da estabilidade mássica do PDMS a 250 °C.	156
Figura 86 – APÊNDICE B: Espectroscopia por dispersão de energia de Z1.	157
Figura 87 – APÊNDICE B: Espectroscopia por dispersão de energia de Z2.	157
Figura 88 – APÊNDICE B: Espectroscopia por dispersão de energia de Z3.	158
Figura 89 – APÊNDICE B: Espectroscopia por dispersão de energia de Z4.	158
Figura 90 – APÊNDICE B: Espectroscopia por dispersão de energia de Z5.	158
Figura 91 – APÊNDICE B: Espectroscopia por dispersão de energia de Z6.	159
Figura 92 – APÊNDICE B: Espectroscopia por dispersão de energia de Z7.	159

Figura 93 – APÊNDICE B: Espectroscopia por dispersão de energia de Z8. . . .	159
Figura 94 – APÊNDICE B: Espectroscopia por dispersão de energia de Z9. . . .	160
Figura 95 – APÊNDICE C: Adsorção máxima de CO ₂ em mmol/g para amostra Z1.	161
Figura 96 – APÊNDICE C: Adsorção máxima de CO ₂ em mmol/g para amostra Z2.	162
Figura 97 – APÊNDICE C: Adsorção máxima de CO ₂ em mmol/g para amostra Z3.	162
Figura 98 – APÊNDICE C: Adsorção máxima de CO ₂ em mmol/g para amostra Z4.	163
Figura 99 – APÊNDICE C: Adsorção máxima de CO ₂ em mmol/g para amostra Z5.	163
Figura 100– APÊNDICE C: Adsorção máxima de CO ₂ em mmol/g para amostra Z6.	164
Figura 101– APÊNDICE C: Adsorção máxima de CO ₂ em mmol/g para amostra Z7.	164
Figura 102– APÊNDICE C: Adsorção máxima de CO ₂ em mmol/g para amostra Z8.	165
Figura 103– APÊNDICE C: Adsorção máxima de CO ₂ em mmol/g para amostra Z9.	165
Figura 104– APÊNDICE D: Dados brutos e curva suavizada da adsorção de N ₂ para metacaulim calcinado a 800 °C.	166
Figura 105– APÊNDICE D: Dados brutos e curva suavizada da adsorção de N ₂ para PDMS puro.	167
Figura 106– APÊNDICE D: Dados brutos e curva suavizada da adsorção de N ₂ para Z1.	167
Figura 107– APÊNDICE D: Dados brutos e curva suavizada da adsorção de N ₂ para Z3.	168
Figura 108– APÊNDICE D: Dados brutos e curva suavizada da adsorção de N ₂ para Z6.	168
Figura 109– APÊNDICE D: Dados brutos e curva suavizada da adsorção de N ₂ para Z9.	169
Figura 110– APÊNDICE D: Dados brutos e curva suavizada da adsorção de N ₂ para zeólita 4A comercial.	169
Figura 111– APÊNDICE D: Dados brutos e curva suavizada da adsorção de N ₂ para cZ1.	170
Figura 112– APÊNDICE D: Dados brutos e curva suavizada da adsorção de N ₂ para cZ3.	170

Figura 113– APÊNDICE D: Dados brutos e curva suavizada da adsorção de N ₂ para cZ6.	171
Figura 114– APÊNDICE D: Dados brutos e curva suavizada da adsorção de N ₂ para cZ9.	171

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação das zeólitas de acordo com o tamanho de poro.	37
Tabela 2 – Relação de trabalhos envolvendo síntese de zeólita Na-LTA a partir de fontes alternativas de silício e alumínio, indicando as condições de síntese e as proporções de óxidos (t_{cal} = tempo de calcinação, T_{cal} = temperatura de calcinação, t_e = tempo de envelhecimento, T_e = temperatura de envelhecimento, t_c = tempo de cristalização, T_c = temperatura de cristalização, T.A. = temperatura ambiente, n.d. = não disponível). Continuação na Tabela 3.	50
Tabela 3 – Continuação da Tabela 2.	51
Tabela 4 – Denominação das amostras produzidas e parâmetros de síntese.	67
Tabela 5 – Parâmetros para quantificação do potencial de adsorção máxima das nove amostras de zeólita Na-LTA, Z1 à Z9.	74
Tabela 6 – Segundo conjunto de configuração de parâmetros de adsorção das amostras sem PDMS.	75
Tabela 7 – Configuração de parâmetros de adsorção das amostras com PDMS.	75
Tabela 8 – Quantificação de óxidos para o caulim e metacaulim, em fração mássica porcentual.	78
Tabela 9 – Relações molares empregadas nas sínteses de zeólita, calculadas a partir da quantificação de óxidos do metacaulim.	84
Tabela 10 – Quantificação das fases nas amostras Z e ZE, em frações mássicas percentuais.	87
Tabela 11 – Tamanho médio lateral dos cristais cúbicos e desvio padrão.	89
Tabela 12 – Quantificação das fases nas amostras Z1 a Z9, em frações mássicas percentuais.	95
Tabela 13 – Composição química em número de átomos de cada elemento, com relação a uma estrutura de 84 átomos totais, alusivo à fórmula química da zeólita Na-LTA $Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}]$	104
Tabela 14 – Caracterização de poros e área específica das amostras Z1 a Z9.	108
Tabela 15 – Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem da adsorção de CO_2 , para as amostras de zeólita Na-LTA sintetizadas e zeólita 4A comercial.	119
Tabela 16 – Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem da adsorção de N_2 , para as amostras de zeólita Na-LTA sintetizadas e zeólita 4A comercial.	120
Tabela 17 – Parâmetros cinéticos de pseudo-segunda ordem da adsorção de CO_2 , para as amostras de zeólita Na-LTA sintetizadas e zeólita 4A comercial.	120

Tabela 18 – Valores de seletividade dinâmica ideal de CO ₂ /N ₂ , para as amostras de zeólita Na-LTA sintetizadas e zeólita 4A comercial, em diferentes tempos de adsorção.	123
Tabela 19 – Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem da adsorção de CO ₂ , para as amostras de compósitos de zeólita Na-LTA/PDMS. . .	126
Tabela 20 – Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem da adsorção de N ₂ , para as amostras de compósitos de zeólita Na-LTA/PDMS.	127
Tabela 21 – Parâmetros cinéticos de pseudo-segunda ordem da adsorção de CO ₂ , para as amostras de compósitos de zeólita Na-LTA/PDMS. . .	127
Tabela 22 – Análise entre os parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem, nas adsorções de CO ₂ e N ₂ , para as amostras de zeólitas e compósitos.	128
Tabela 23 – Valores de seletividade dinâmica ideal de CO ₂ /N ₂ para as amostras de zeólitas e compósitos, em diferentes tempos da adsorção.	130
Tabela 24 – Parâmetros cinéticos de difusão intrapartícula de Webber e Morris para as amostras Z9 e cZ9, na adsorção de CO ₂	139
Tabela 25 – Parâmetros cinéticos de difusão intrapartícula de Webber e Morris para as amostras Z9 e cZ9, na adsorção de N ₂	139

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BBU	<i>Basic Building Unit</i>
BET	Brunauer-Emmett-Teller <i>theory</i>
BJH	Barrett-Joyner-Halenda <i>Pore Size and Volume Analysis</i>
CBU	<i>Composite Building Unit</i>
DRX	Difração de Raios X
DTA	<i>Differential Thermal Analysis</i>
EDS	Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia
EQA	Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC
FAU	<i>Faujasite framework</i>
FEG-MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura com Canhão de Emissão por Campo
FRX	Fluorescência de Raios X
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
HTV	<i>High Temperature Vulcanized Silicone Rubber</i>
IAST	<i>Ideal Adsorbed Solution Theory</i>
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
IMA	<i>International Mineralogical Association</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
IZA	<i>International Zeolite Association</i>
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
LCP	Laboratório de Controle e Processos de Polimerização
LDCM	Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais
LEMA	Laboratório de Energia e Meio Ambiente
LINDEN	Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas
LSR	<i>Liquid Silicone Rubber</i>
LTA	<i>Linde Type A</i>
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MMM	<i>Mixed-Matrix Membrane</i>
MOF	<i>Metal Organic Frameworks</i>
PDMS	Polidimetilsiloxano
PSA	<i>Pressure Swing Adsorption</i>
PVDC	Poli(cloreto de vinilideno)
RTV-1	<i>One-Part Room Temperature Vulcanized Silicone Rubber</i>
RTV-2	<i>Two-Parts Room Temperature Vulcanized Silicone Rubber</i>
SBU	<i>Secondary Building Unit</i>
TEOS	<i>Tetraethyl orthosilicate</i>

TGA	<i>Thermogravimetric analysis</i>
TSA	<i>Thermal Swing Adsorption</i>
VSA	<i>Vacuum Swing Adsorption</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

q_t	Capacidade de adsorção em um dado momento (mmol/g)
t	Tempo (min)
k_1	Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (min^{-1})
q_e	Capacidade de adsorção no equilíbrio (mmol/g)
k_2	Constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
$k_{dif,i}$	Constante de velocidade de difusão intrapartícula referente a reta i ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$)
C_i	Constante relativa à espessura da camada limite (mmol/g)
m_t	Massa da amostra em um dado momento (g)
m_o	Massa da amostra anteriormente à adsorção (g)
MM_{ads}	Massa molar do gás adsorvido (g/mol)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	26
1.1	OBJETIVOS	30
1.1.1	Objetivo geral	30
1.1.2	Objetivos específicos	30
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
2.1	ZEÓLITAS	31
2.1.1	Introdução	31
2.1.2	Definição e estrutura	32
2.1.2.1	Unidades de construção das estruturas zeolíticas	34
2.1.2.2	Estrutura porosa	37
2.1.3	Síntese hidrotermal	38
2.1.3.1	Átomos de silício e alumínio	41
2.1.3.2	Cátions	42
2.1.3.3	Agente mineralizante	42
2.1.3.4	Temperatura e tempo de cristalização	43
2.1.3.5	Etapas de envelhecimento	43
2.1.4	Zeólita LTA	44
2.1.4.1	Síntese de zeólita Na-LTA a partir de metacaulim	45
2.1.4.2	Aplicações de zeólitas Na-LTA	51
2.2	POLIDIMETILSILOXANO (PDMS)	53
2.2.1	Introdução	53
2.2.2	Síntese de PDMS	54
2.2.3	Elastômeros de PDMS	55
2.2.4	Aplicações de elastômeros de PDMS em separação gasosa	57
2.3	ADSORÇÃO	59
2.3.1	Introdução	59
2.3.2	Cinética de adsorção	60
2.3.2.1	Modelo de pseudo-primeira ordem	62
2.3.2.2	Modelo de pseudo-segunda ordem	62
2.3.2.3	Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris	63
3	ASPECTO INOVATIVO DA DISSERTAÇÃO	64
4	MATERIAIS E MÉTODOS	65
4.1	MATERIAIS	65
4.2	MÉTODOS	65
4.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	68
4.3.1	Análise de composição química de óxidos	69
4.3.2	Análise de fases cristalinas	70

4.3.3	Análise morfológica	70
4.3.4	Análise elementar	71
4.3.5	Análise de ligações químicas	71
4.3.6	Análise de área específica	71
4.3.7	Análise de degradação térmica	72
4.3.8	Adsorção gasosa de gás carbônico e nitrogênio	72
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PRECURSORES	77
5.1.1	Composição química de óxidos	77
5.1.2	Identificação e quantificação de fases cristalinas	78
5.1.3	Morfologia	79
5.1.4	Área específica	80
5.1.5	Degradação térmica do caulim	81
5.1.6	Degradação térmica do PDMS	81
5.2	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS	84
5.2.1	Composições utilizadas na síntese de zeólita Na-LTA	84
5.2.2	Zeólita sintetizadas para avaliação do efeito do envelhecimento	86
5.2.2.1	Identificação e quantificação das fases cristalinas	86
5.2.2.2	Morfologia	88
5.2.3	Zeólita sintetizadas para avaliação da temperatura de cristalização e concentração de NaOH	90
5.2.3.1	Identificação e quantificação de fases cristalinas	90
5.2.3.2	Morfologia	97
5.2.3.3	Composição química elementar	104
5.2.3.4	Ligações químicas estruturais	105
5.2.3.5	Área específica	107
5.2.3.6	Degradação térmica	108
5.2.3.7	Capacidade de adsorção de gás carbônico	109
5.2.3.8	Seleção das amostras de zeólita Na-LTA	111
5.2.4	Compósitos de zeólita Na-LTA/PDMS	111
5.2.4.1	Morfologia	112
5.3	APLICAÇÃO DOS MATERIAIS EM CINÉTICAS DE ADSORÇÃO	115
5.3.1	Materiais precursores	115
5.3.2	Zeólitas Na-LTA	116
5.3.2.1	Aplicação dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem	116
5.3.2.2	Seletividade dinâmica ideal	121
5.3.3	Compósitos de zeólita Na-LTA/PDMS	124

5.3.3.1	Aplicação dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem	124
5.3.3.2	Seletividade dinâmica ideal	129
5.3.4	Comparação entre Z9 e cZ9	131
5.3.4.1	Seletividade dinâmica ideal por quantidade adsorvida de CO ₂	131
5.3.4.2	Dessorção nas amostras Z9 e cZ9	133
5.3.4.3	Avaliação quanto à obstrução dos sítios adsorptivos da zeólita pelo PDMS	135
5.3.4.4	Avaliação da difusão intrapartícula em Z9 e cZ9	136
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	140
6.1	CONCLUSÃO	140
6.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	142
	BIBLIOGRAFIA	143
	APÊNDICE A – ESTABILIDADE MÁSSICA DO PDMS A 250 °C	156
	APÊNDICE B – ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA DE Z1 A Z9	157
	APÊNDICE C – CURVAS DE ADSORÇÃO DE CO₂ COMO CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS Z1 A Z9 QUANTO AO POTENCIAL DE ADSORÇÃO	161
	APÊNDICE D – DADOS BRUTOS DAS CINÉTICAS DE ADSORÇÃO DE N₂ PARA MATERIAIS PRECURSORES, ZEÓLITAS E COMPÓSITOS	166

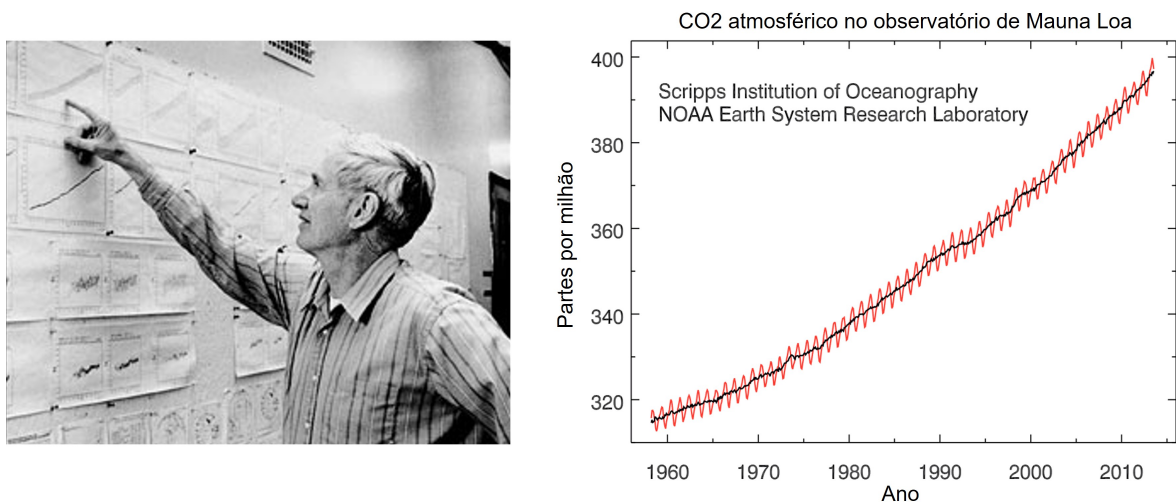
1 INTRODUÇÃO

A revolução industrial, com início entre 1760 e 1830, foi um período de grande desenvolvimento tecnológico para as sociedades da era contemporânea, iniciando uma transição dos meios de produção, caracterizados pela manufatura, para processos de fabricação por máquinas (INIKORI, 2002). Foi durante esta época que o carvão se tornou destaque na geração energética, sendo utilizado em procedimentos de queima desse combustível fóssil. Com o passar dos anos, os métodos de geração de energia foram se desenvolvendo, utilizando combustíveis com maior eficiência energética, como o petróleo.

Apesar dos benefícios gerados pelo progresso industrial, após esse momento histórico, deu-se início à contaminação ambiental em larga escala. Uma das inúmeras formas de contaminação ambiental que cresceu subitamente, foi a emissão dos gases do efeito estufa, sendo o principal, o dióxido de carbono (CO_2).

As emissões de gás carbônico globais somente começaram a ser registradas em 1958, pelo cientista americano Charles David Keeling, do Instituto de Oceanografia Scripps (ACS, 2021). O procedimento de medição e registro de dados empregado por Keeling, se tornou um marco científico na constatação do acúmulo de gás carbônico na atmosfera, demonstrando a conexão entre este fenômeno e a queima de combustíveis fósseis, após décadas de medições (HOWE, 2015). O modelo de gráfico desenvolvido pelo cientista foi nomeado de *Keeling Curve*, e registra as concentrações de gás carbônico em partes por milhão, avaliadas periodicamente ao longo dos anos (Figura 1). Atualmente, as informações de concentração de gás carbônico na atmosfera são considerados como o dado de maior importância do século XX, em relação ao meio ambiente e às mudanças climáticas (HARRIS, 2010).

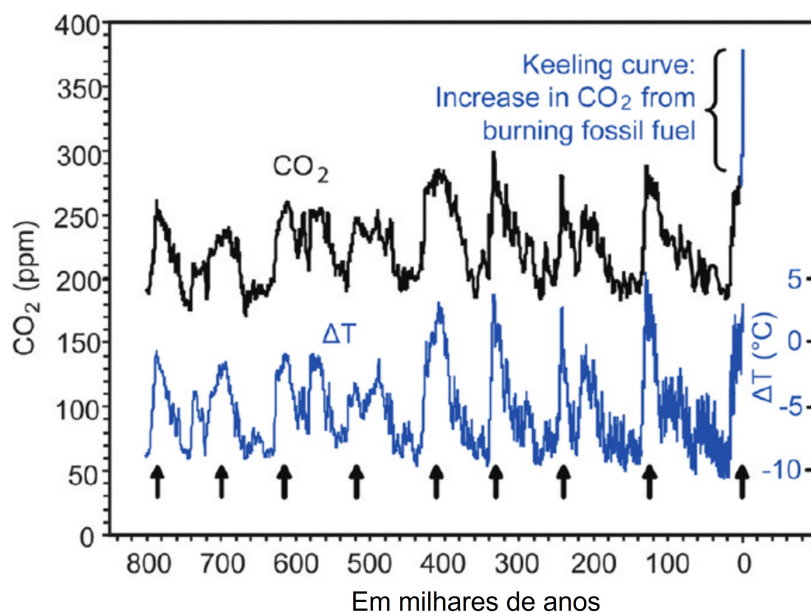
Figura 1 – Charles David Keeling à esquerda e Curva de Keeling à direita.



Fonte – Adaptado de iSEE (2021) e Howe (2015).

Nos dias de hoje, diversas fontes literárias comprovam que a emissão de gás carbônico na atmosfera, proveniente da atuação humana, intensifica o efeito estufa do planeta, elevando a temperatura média global (AARON; TSOURIS, 2005; LÜTHI *et al.*, 2008; KRAMER *et al.*, 2021). Conjuntamente, é conhecido que o planeta Terra apresenta ciclos de oscilação na concentração de gás carbônico, com variações proporcionais na temperatura média global, em frequências de 100.000 anos (HARRIS, 2010). Porém, através das medições de Keeling das concentrações de CO₂ na atmosfera, cientistas observaram um crescimento jamais presenciado no planeta, como pode ser visualizado na Figura 2. Neste gráfico, os dados de CO₂ atmosférico da Curva de Keeling foram incorporados aos valores mensurados de concentração de CO₂, ao longo dos últimos 800.000 anos, demonstrando o aumento causado após o início da era industrial. Os valores relativos aos períodos anteriores às medições de Keeling, foram medidos por meio das composições dos ares presos em núcleos de gelo da Antártica (LÜTHI *et al.*, 2008).

Figura 2 – Variação da concentração de CO₂ atmosférico e temperatura média global ao longo dos últimos 800.000 anos. Destaque em azul para os dados da Curva de Keeling.



Fonte – Adaptado de Harris (2010).

No ano de 2020, a concentração média global de CO₂ atmosférico atingiu a marca de 417 ppm, que, comparativamente ao ano de 2000, retrata um aumento de 12 % (NOAA, 2021). Em relação aos períodos prévios à revolução industrial, o valor referente ao ano de 2021 sofreu um crescimento de 50 % (OFFICE, 2021). No ano de 2019, a emissão de CO₂ por parte da queima de combustíveis fósseis atingiu 36,7 bilhões de toneladas, sendo a China e os Estados Unidos da América os países com maiores níveis de emissão (OWD, 2021).

Apesar do dióxido de carbono não ser o único gás causador do efeito estufa, este é o que apresenta maior formação pelo ser humano, sendo cerca de 76 % das emissões dos gases de efeito estufa (IPCC, 2014). Os demais gases são principalmente metano, óxido nitroso e gases fluorados. O CO₂ pode ser formado por meio de diversos processos relativos à ação humana, assim como por processos naturais. Porém, os níveis das emissões de dióxido de carbono, para os setores de geração energética, de indústrias e de transporte (que são setores que apresentam capacidade de implementação de um segmento de captura de CO₂, em sua planta industrial), são significativamente maiores que os demais, resultando em 70 % da totalidade emitida globalmente pelo ser humano (IPCC, 2014).

Tendo em vista a preocupação mundial na contenção das emissões dos gases do efeito estufa, inúmeros estudos vêm sendo desenvolvidos para separação gasosa destas espécies. Em relação ao CO₂, os principais métodos desenvolvidos para separação e captura do gás são por métodos de separação por membranas e por processos cíclicos de adsorção, como os sistemas PSA (*Pressure Swing Adsorption*), VSA (*Vacuum Swing Adsorption*) e TSA (*Thermal Swing Adsorption*). Os sistemas de separação por adsorção cíclica apresentam algumas vantagens em relação aos de membranas, como uma maior robustez, resistência a condições severas, maior capacidade de separação e de pureza do produto final.

Em relação aos processos adsorptivos, os materiais adsorventes empregados necessitam dispor de elevada capacidade e velocidade de adsorção do gás carbônico. Porém, a composição de um gás de combustão, *flue gas*, proveniente da queima de carvão possui outros gases além do CO₂, apresentando composição média de: 72 % a 77 % de N₂, 12 % a 14 % de CO₂, 8 % a 10 % de H₂O e 3 % a 5 % de O₂ (SONG, C. *et al.*, 2004). Dessa forma, para aplicações de captura de CO₂ para gases de combustão, é importante que o material adsorvente apresente também uma preferência de adsorção ao CO₂, em comparação aos demais gases de combustão.

Os principais materiais adsorventes utilizados para tais tipos de separação são as zeólitas, carvões ativados e MOFs (*Metal Organic Frameworks*), além dos diversos compósitos formados por materiais que contribuem para esta separação gasosa.

Baseado na urgência global quanto à separação e armazenagem de CO₂ e na composição média observada para gases de combustão, o atual estudo relata a obtenção de um compósito adsorvente seletivo ao CO₂, em relação ao N₂. Dessa forma, zeólita Na-LTA foi sintetizada a partir de metacaulim, com intuito de gerar um material adsorvente acessível. Nesta síntese, três parâmetros foram avaliados quanto aos seus efeitos na formação de zeólita Na-LTA: tempo de envelhecimento, concentração de NaOH da mistura e temperatura de cristalização. A partir das zeólitas selecionadas, fabricaram-se compósitos adsorventes de zeólita Na-LTA/polidimetilsiloxano, discutindo pela primeira vez, os efeitos contributivos do polidimetilsiloxano como barreira seletora

das moléculas gasosas, para um processo de adsorção gasosa de maior seletividade entre estes gases, em relação à zeólita.

A escolha de ambos os materiais utilizados foi embasada na formação de compostos adsorventes que apresentassem fácil produção e baixo custo relativo. Quanto à aplicação do material que seria desenvolvido, escolheu-se a zeólita LTA com cátions de sódio devido aos resultados amplamente relatados na literatura, de superior capacidade de adsorção de CO₂ frente ao N₂, em relação à maioria das zeólitas e carvões ativados, sendo comparável à zeólita 13X (HAUCHHUM; MAHANTA, 2014). O elastômero de polidimetilsiloxano foi escolhido por apresentar a maior permeabilidade gasosa para CO₂ dentre outros polímeros, exibindo, apesar disso, uma seletividade significativa de permeabilidade gasosa CO₂/N₂ (ALQAHEEM *et al.*, 2017; TEPLYAKOV *et al.*, 2017).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Síntese e caracterização de zeólitas Na-LTA, obtidas a partir de metacaulim, para fabricação de compósitos adsorventes de zeólita Na-LTA/PDMS, com intuito de ampliar a diferença relativa das adsorções de CO₂ e N₂, pela atuação do PDMS como barreira seletora das moléculas gasosas.

1.1.2 Objetivos específicos

- Síntese de zeólita Na-LTA, a partir de metacaulim, em diferentes tempos de envelhecimento, concentrações de NaOH do meio reacional e temperaturas de cristalização;
- Caracterização das amostras e análise dos efeitos destes parâmetros na formação de zeólita Na-LTA;
- Síntese de compósitos de zeólita Na-LTA/PDMS, para avaliação do efeito do PDMS na adsorção;
- Análise dos perfis cinéticos de adsorção de CO₂ e N₂, para amostras de zeólita Na-LTA e compósitos;
- Comparação da zeólita Na-LTA com o compósito, quanto à relação entre os perfis de seletividade dinâmica ideal e as quantidades adsorvidas de CO₂;
- Investigação do bloqueio dos sítios de adsorção da zeólita Na-LTA, por parte do PDMS;
- Análise da capacidade de regeneração da zeólita Na-LTA e compósito, após ciclo de adsorção;
- Comparação das etapas de transferência de massa envolvidas no processo de adsorção, para zeólita Na-LTA e compósito.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O capítulo de revisão bibliográfica que se inicia, expõe a base teórica que serviu de sustentação ao estudo durante seu desenvolvimento e na discussão dos resultados obtidos. Neste, serão relatados conceitos encontrados na literatura sobre zeólitas, polidimetilsiloxano e adsorção, em sequência.

2.1 ZEÓLITAS

Nesta seção serão apresentados as principais teorias utilizados para o desdobramento do trabalho, com relação à síntese das amostras de zeólitas Na-LTA e na compreensão dos fenômenos envolvidos quanto à sua aplicação.

2.1.1 Introdução

A descoberta da estilbita, em 1756, pelo mineralogista e químico sueco Axel Fredrick Crönstedt, iniciou o processo de reconhecimento dos minerais que foram então denominados zeólitas, por meio de sua publicação com título original "*Rön och beskrifning om en obekant bärg art, som kallas zeolites*", sendo traduzido para o português como "Observação e descrição de uma espécie desconhecida de rocha, chamada zeólita" (CRONSTEDT, 1756; GUINET; RIBEIRO; VALE, 2004). O nome zeólita é oriundo das palavras gregas *zeo* e *lithos*, que significa "a pedra que ferve". Esta denominação foi dada uma vez que quando tais minerais eram aquecidos, observava-se uma liberação visível de vapor de água, desidratando o material cristalino, porém ao resfriar, ocorria a reidratação deste mineral (GOTTARDI; GALLI, 2012). Um exemplar do mineral estilbita proveniente da Islândia pode ser visualizado na Figura 3.

Figura 3 – Fotografia de um mineral de Ca-estilbita, proveniente da colina de Rauðafell, no fiorde Berufjörður da Islândia, com tamanho de 5,5 cm x 3,0 cm.



Fonte – IZA (2020).

Os minerais zeolíticos, primordialmente provenientes apenas da natureza, despertaram profundo interesse nos pesquisadores da época de seu descobrimento, devido às suas propriedades de adsorção física (CEJKA; CORMA; ZONES, 2010). Com isso, buscaram-se métodos para sintetizar tais minerais, a fim de otimizar as características dos cristais obtidos. No caso, os métodos realizados se baseavam em uma simulação do processo geológico natural de formação desses minerais.

A primeira obtenção desses materiais em laboratório foi reivindicada por Deville (1862 *apud* LUZ, 1994, p. 3), com a síntese da levinita em 1862. Porém, foi apenas no final da década de 1940 que o método atualmente conhecido e empregado na síntese de zeólitas começou a ser desenvolvido, o processo hidrotermal (CEJKA; CORMA; ZONES, 2010). Barrer (1948 *apud* CUNDY; COX, 2005, p. 4) estudou a formação de materiais cristalinos, em condições de elevadas temperaturas, de 170 °C a 270 °C, empregando soluções concentradas de sais, por períodos de dois a seis dias de reação. O avanço no processo de síntese, sobretudo quanto à redução da temperatura de cristalização, se deu inicialmente com Milton (1959 *apud* CUNDY; COX, 2005, p. 4) e Breck *et al.* (1956 *apud* XU *et al.*, 2009, p. 123). No caso, os autores utilizaram materiais mais reativos na alimentação da mistura de síntese, originando cristais de zeólitas em condições mais amenas, incorporando então as zeólitas dos tipos A, X e Y ao grupo de zeólitas reconhecidas.

Outro progresso importante para evolução da área de conhecimento de zeólitas foi a formação da *International Zeolite Association* (IZA). Atualmente, esta associação cataloga as estruturas em códigos e fornece as caracterizações oficiais das diferentes zeólitas sintéticas e naturais, sendo reconhecida pela *International Mineralogical Association* (IMA) e pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC). A IZA é formada por cinco diferentes comissões, cada uma voltada ao desenvolvimento de diversos temas relacionados às zeólitas, sendo elas: de estruturas, de sínteses, de zeólitas naturais, MOFs (*Metal Organic Frameworks*) e de catálise. Esta instituição foi formada inicialmente por meio das conferências internacionais em química de zeólitas. Sendo apenas na terceira conferência, em Zurique (1973), que a organização foi constituída, tornando-se a *International Zeolite Association* durante a quarta conferência, ocorrida no ano de 1977, em Chicago (MASTERS; MASCHMEYER, 2011).

No ano de 2013, o termo zeólita já havia sido designado para um elevado número de minerais, tanto naturais, quanto sintéticos, que apresentassem características estruturais semelhantes, totalizando 250 tipos diferentes, de acordo com Byrappa e Yoshimura (2013), sendo 46 naturais e 204 sintéticas.

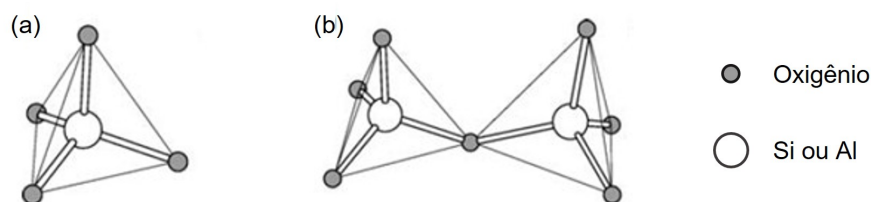
2.1.2 Definição e estrutura

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos e hidratados, constituídos de poros regulares, formados por unidades estruturais básicas de forma tetraédrica de Si e

Al do tipo TO_4 (T = átomos de silício ou alumínio), com cátions trocáveis de metais alcalinos ou metais alcalinos terrosos presos eletrostaticamente nos poros, propiciando a compensação de cargas geradas pela rede cristalina (GOTTARDI; GALLI, 2012; ABDULLAHI; HARUN; OTHMAN, 2017; LIMA *et al.*, 2019). Os tetraedros TO_4 se unem entre si através dos oxigênios localizados nos vértices, dando assim origem a redes cristalinas tridimensionais.

Porém, sabe-se que além de aluminossilicatos, outros materiais podem também apresentar propriedades e estruturas semelhantes, que é o caso das peneiras moleculares de aluminofosfatos e de silicoaluminofosfatos, considerados como zeólitos (LIMA *et al.*, 2019). Na Figura 4, é possível visualizar uma representação dos tetraedros que formam as zeólitas.

Figura 4 – (a) Representação de um tetraedro TO_4 , sendo o átomo central Si^{4+} ou Al^{3+} . (b) Esquema do compartilhamento de átomo de oxigênio entre tetraedros TO_4 .



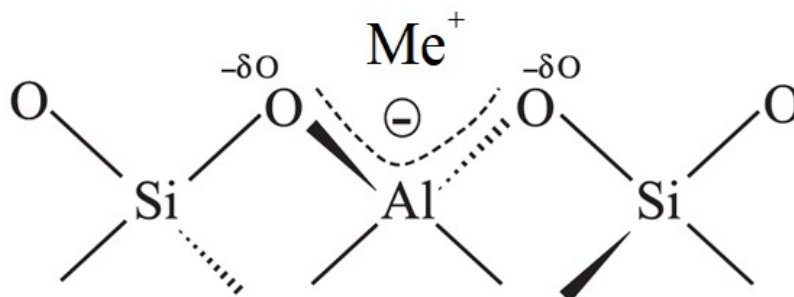
Fonte – Adaptado de Xu *et al.* (2009).

Para o caso de uma estrutura composta unicamente de tetraedros de silício (SiO_4^{4-}), forma-se sílica, que é eletricamente neutra, de fórmula química SiO_2 . Porém, quando há a troca de átomos de Si^{4+} por Al^{3+} no tetraedro (AlO_4^{5-} , com fórmula química AlO_2^- na estrutura, considerando o compartilhamento de átomos de oxigênio), obtém-se um aluminossilicato, caracterizado pelo desequilíbrio de cargas, resultando em uma zeólita com superfície aniônica (WEITKAMP; PUPPE, 2013).

Para cada átomo de alumínio substituído, é necessária uma carga positiva para garantir a neutralidade estrutural. Deste modo, a compensação de cargas é realizada por meio de cátions extra-estruturais intercambiáveis (geralmente Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}), que se ligam eletrostaticamente na estrutura cristalina da zeólita, providenciando a propriedade de troca iônica à zeólita. Assim, quanto maior a proporção molar de Al/Si, maior será a capacidade de troca iônica (SZOSTAK, 1989; WEITKAMP; PUPPE, 2013). A Figura 5 representa a compensação de cargas estruturais por um cátion Me^+ no sítio do alumínio tetraédrico.

Contudo, há um limite na proporção de átomos de alumínio por silício que pode existir na fórmula química geral de uma zeólita, tal fator limitante é proveniente da regra

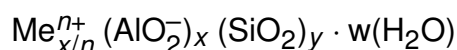
Figura 5 – Esquemática de um cátion Me^+ compensando a carga gerada pela substituição de Si^{4+} por Al^{3+} de uma zeólita de aluminossilicato.



Fonte – Martins e Cardoso (2006).

de Löwenstein, que afirma que tetraedros de alumínio não podem estar adjacentes na rede cristalina, no caso, em ligações Al–O–Al (GUISNET; RIBEIRO; VALE, 2004). Tendo em vista a regra, apenas metade dos átomos de silício dos tetraedros da estrutura cristalina tridimensional podem ser cambiados para os de alumínio (SZOSTAK, 1989). Vale salientar também que existem estudos evidenciando a possibilidade de violação desta regra, porém o detalhamento desse tipo de estrutura extrapola o escopo do presente trabalho (FLETCHER; LING; SLATER, 2017).

Com base nas informações de estruturação química, uma fórmula geral empírica da célula unitária de uma zeólita de aluminossilicato pode ser dada pela expressão apresentada abaixo:



Onde, Me representa o cátion de valência $n+$, w é o número de moléculas de água ligadas à estrutura, $(x + y)$ quantifica o número total de tetraedros compondo a célula unitária, y/x significa a razão atômica de Si/Al que, de acordo com a regra de Löwenstein, possui valores variando de 1 a infinito, e x/n representa a quantidade necessária de cátions para compensar o desequilíbrio de cargas geradas pelo alumínio tetraédrico (NAGY *et al.*, 1998; GUISNET; RIBEIRO; VALE, 2004; ZOUBIDA; HICHEM, 2018; LIMA *et al.*, 2019).

2.1.2.1 Unidades de construção das estruturas zeolíticas

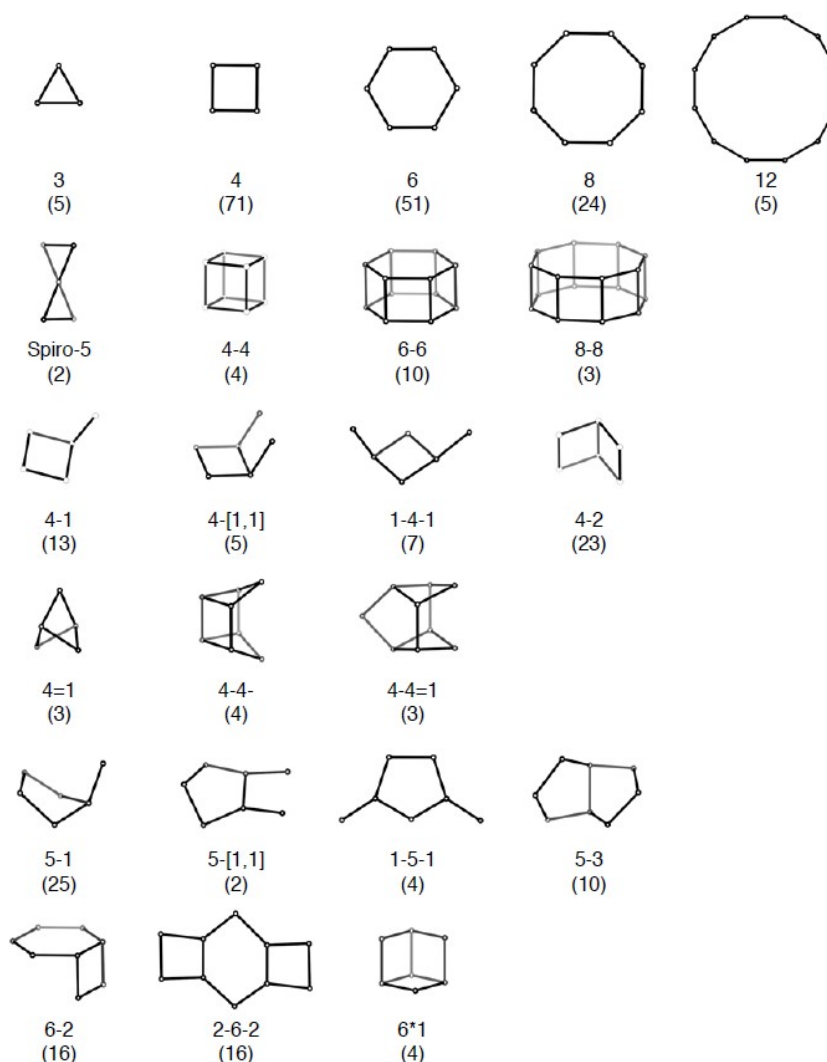
As estruturas das zeólitas podem ser classificadas em três termos diferentes e progressivos: unidade de construção básica (BBU, *Basic Building Unit*), unidade de construção secundária (SBU, *Secondary Building Unit*) e unidade de construção composta (CBU, *Composite Building Unit*) (ANUROVA *et al.*, 2010). Além destas unidades, existem trabalhos que também comentam sobre unidades de construção poliédricas

(PBU), unidades de construção periódicas (PerBU) e unidades de construção fundamentais (FBU) (KONINGSVELD, 2007; ANUROVA *et al.*, 2010; AGARWAL *et al.*, 2019), porém, não serão discutidas neste trabalho, uma vez que não são utilizadas pela IZA, e todas se enquadram nas CBU's.

A unidade de construção básica se refere ao tetraedro TO_4 , já comentado anteriormente, com quatro átomos de oxigênio circundando um átomo, geralmente de silício ou alumínio (KULPRATHIPANJA, 2010).

No ano de 1968, Meier (1968 *apud* AGARWAL *et al.*, 2019, p. 279) definiu a utilização das SBU's para classificação das estruturas, sendo estas uma descrição idealizada da união de BBU's formando um anel simples ou duplo, contendo até 16 átomos T (Si ou Al). Tais estruturas podem ser visualizadas na Figura 6.

Figura 6 – Unidades Secundárias de Construção (SBU). O primeiro número representa a disposição dos tetraedros TO_4 (simbolizados pelos vértices). O número entre parênteses indica a frequência de ocorrência dessas estruturas.



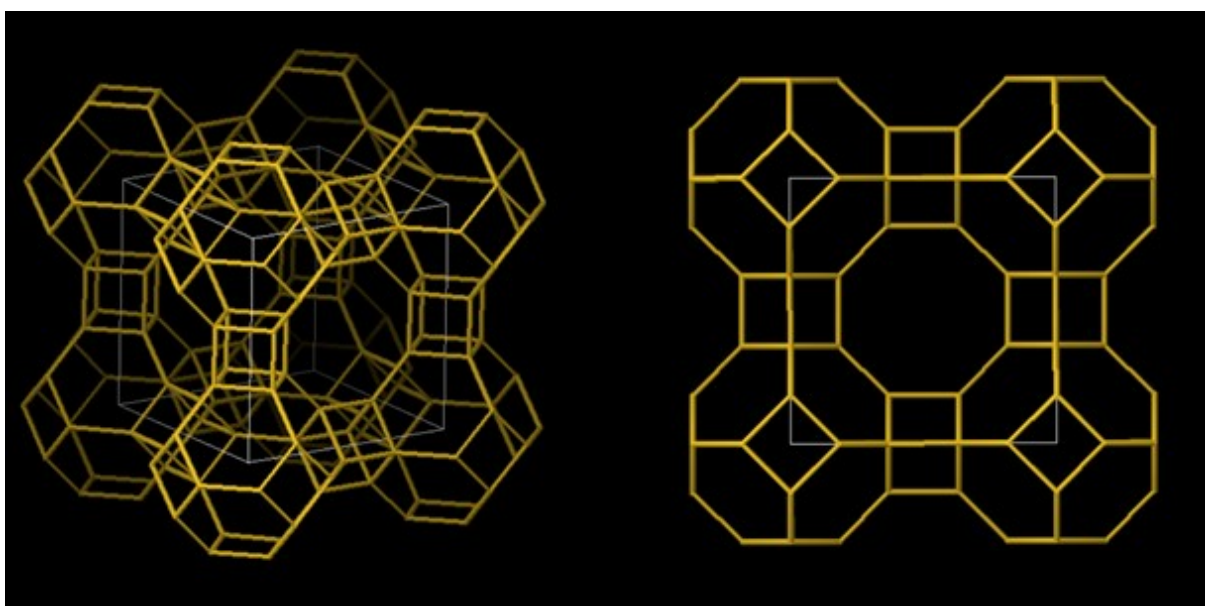
Fonte – Baerlocher, McCusker e Olson (2007).

Para identificação da estrutura SBU, há uma denominação específica de três dígitos, sendo o primeiro “S” (*single*) ou “D” (*double*), o segundo dígito um numeral referente aos tetraedros formadores do anel e o último sendo “R” (*ring*). Como exemplo, pode-se citar a estrutura S6R, formada por um anel simples de seis tetraedros conectados, ou D4R, anel duplo com quatro tetraedros em cada anel. Até o ano de 2007, identificaram-se 23 diferentes SBU's, de acordo com o Atlas de Tipos Estruturais de Zeólitas (BAERLOCHER; MCCUSKER; OLSON, 2007).

Unidades compostas de construção, ou CBU's, são um conjunto de unidades que, além de abrangerem as SBU's e, conseqüentemente as BBU's, compreendem também estruturas como as cavidades α , cavidades β (também denominada unidade sodalita), e cadeias de tetraedros TO_4 . Este conjunto não é necessariamente aquiral, como as SBU's. É possível verificar uma lista extensa deste conjunto no trabalho de Koningsveld (2007).

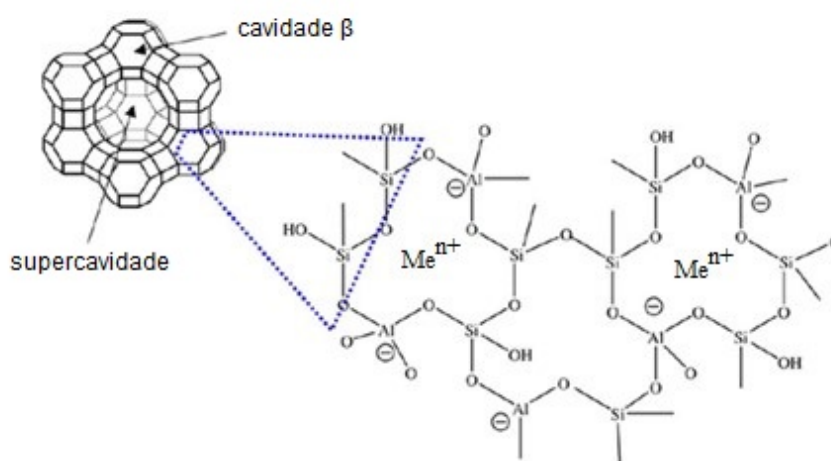
Além destas definições de unidades de construção, uma outra bastante importante para o entendimento das estruturas, utilizada na fórmula química específica da zeólita, é a célula unitária, ou *pseudo cell*. Esta é uma visão geométrica da estrutura da zeólita idealizada de forma que seja a menor unidade estrutural que a representa, ou seja, a geometria que se repete por toda a armação de forma que tenha o menor valor possível de tetraedros em sua constituição (SADEGHBEIGI, 2000). Na Figura 7, é possível verificar a célula unitária cúbica da estrutura tipo LTA, além da *true cell*, sendo representada pelo arranjo cúbico completo do esquema.

Figura 7 – Célula unitária cúbica da estrutura LTA (linhas do cubo branco), e *true cell*, representada pelo arranjo cúbico completo.



Para resumir, na Figura 8 pode-se visualizar uma representação da estrutura de uma zeólita do tipo FAU, com esquematização tridimensional da *true cell* do mineral, suas ligações químicas e a compensação das cargas aniônicas dos tetraedros de alumínio.

Figura 8 – Conceito bidimensional e tridimensional da estrutura de uma zeólita do tipo FAU.



Fonte – Adaptado de Valdés, Pérez-Cordoves e Díaz-García (2006).

2.1.2.2 Estrutura porosa

Todas as zeólitas podem ser enquadradas como materiais do tipo peneira molecular, uma vez que, para um material poroso ser classificado como tal, este deve ter poros com tamanhos de 3 Å a 20 Å, sendo capaz de separar moléculas por meio da diferença entre tamanhos e formas (MCBAIN, 1932). De maneira geral, as zeólitas apresentam poros com variação de dimensão dentro deste intervalo, onde tais diâmetros dependem do número de átomos de oxigênio presentes nos anéis da estrutura (GUINET; RIBEIRO; VALE, 2004), como pode ser visto na Tabela 1.

Tabela 1 – Classificação das zeólitas de acordo com o tamanho de poro.

Classificação	Tetraedros no anel do poro	Diâmetro dos poros (Å)	Exemplos
Extra-grande	> 12	9 < d < 20	IFO, AEI
Grande	12	6 < d < 9	Mordenita, faujasita
Médio	10	4,5 < d < 6	ZSM-5
Pequeno	8	3 < d < 4,5	Na-LTA, erionita

Fonte – Adaptado de Guisnet, Ribeiro e Vale (2004) e Lima *et al.* (2019).

Dessa forma, as zeólitas podem ser classificadas como materiais microporosos (diâmetro de poros entre 7 Å e 20 Å), ou até mesmo como ultramicroporosos (poros com diâmetro menores que 7 Å), que são tamanhos de poros capazes de providenciar seletividade entre moléculas (THOMMES *et al.*, 2015; LIMA *et al.*, 2019). Além disso, as zeólitas possuem um diferencial em relação às peneiras moleculares comuns, que é o fato das zeólitas serem classificadas como peneiras moleculares de estrutura ordenada, ou seja, possuem poros regulares, oferecendo maior eficiência no processo de peneiramento molecular (MCBAIN, 1932; LIMA *et al.*, 2019).

2.1.3 Síntese hidrotermal

O processo de síntese hidrotermal é largamente difundido na produção de zeólitas, sendo o método mais empregado de forma geral e o mais adequado para síntese em larga escala (XU *et al.*, 2009). Este é iniciado através da mistura de fontes de silício e alumínio amorfos com agentes direcionadores de estrutura (cátions, que podem ser inorgânicos ou orgânicos) e agentes mineralizantes (íons OH⁻ ou F⁻) em meio aquoso, sendo geralmente utilizada uma solução de hidróxido de metal alcalino com elevado pH, abrangendo ambos os agentes citados (MINTOVA, 2016).

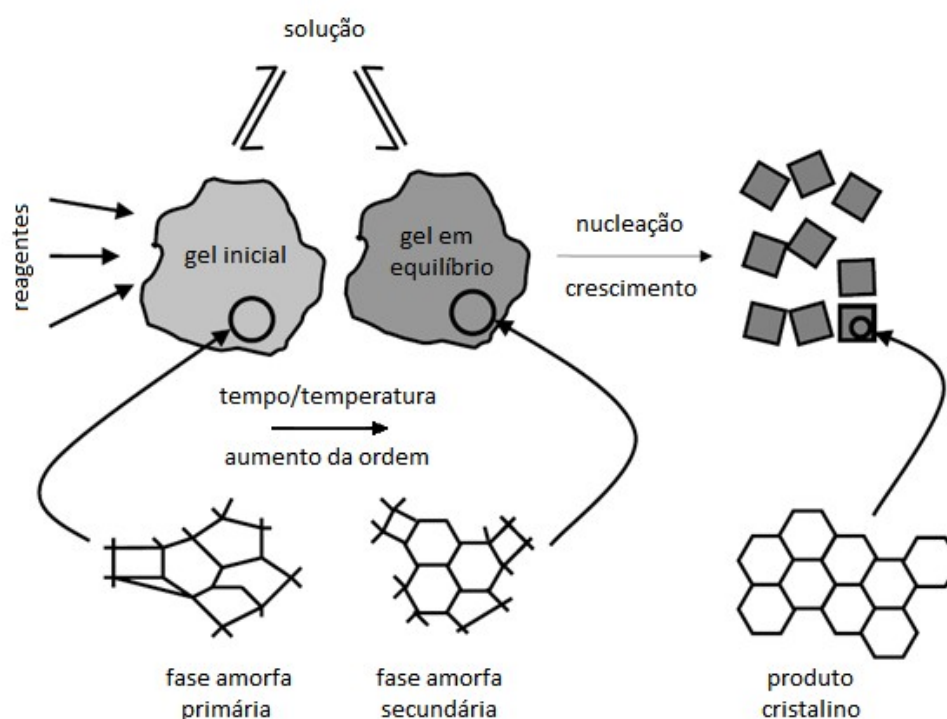
No meio reacional, os silicatos e aluminatos amorfos se dissolvem sob ação do meio básico por meio de reações de hidrólise, formando ânions silicatos e aluminatos reativos solubilizados, gerando assim um gel hidratado. Neste momento anterior ao processo de cristalização, pode-se aplicar ou não um envelhecimento da solução, em temperatura ambiente ou superior, porém sempre inferior à temperatura de cristalização.

Em sequência, a mistura passa por uma etapa chamada de cristalização, com o aquecimento em autoclave sob temperaturas que normalmente variam de 80 °C a 200 °C, sob pressão autógena (CUNDY; COX, 2005; XU *et al.*, 2009). Durante esse processo, o gel começa a separar as fases, dando origem a uma fase sólida e outra líquida, visto a densidade superior dos cristais de zeólita originados, que sedimentam e são posteriormente separados após a finalização do processo. Este processo de formação de cristais a partir do gel hidratado é fragmentado em três estágios: indução, nucleação e crescimento dos cristais (SZOSTAK, 1989).

A indução abrange desde o momento inicial de mistura dos reagentes amorfos até que a detecção de núcleos cristalinos seja possível. Neste estágio é possível separar a fase amorfa em dois momentos distintos, a primária e a secundária. A fase amorfa primária representa os produtos iniciais originados por hidrólise e condensação dos reagentes nos primeiros momentos da mistura, sendo considerada como um sistema heterogêneo, cujos reagentes não se encontram em situação de equilíbrio químico (CEJKA; CORMA; ZONES, 2010).

A fase amorfa secundária, que representa um produto intermediário da síntese completa, é identificada após passagem de tempo ou de aplicação de calor na mistura reacional contendo a fase primária. Esta segunda fase é caracterizada pela reação dos componentes formados na fase primária e redistribuição destes até um equilíbrio preliminar entre as fases. Além disso, ocorre uma elevação no ordenamento nos aluminossilicatos intermediários, porém sem ainda estabelecer uma estrutura cristalina repetitiva (CEJKA; CORMA; ZONES, 2010). A Figura 9 apresenta uma esquematização do processo de evolução do gel da fase primária à secundária, posteriormente resultando na formação dos cristais de zeólita.

Figura 9 – Representação da transição entre as fases amorfas primária e secundária até o produto da síntese hidrotermal.



Fonte – Adaptado de Cundy e Cox (2005).

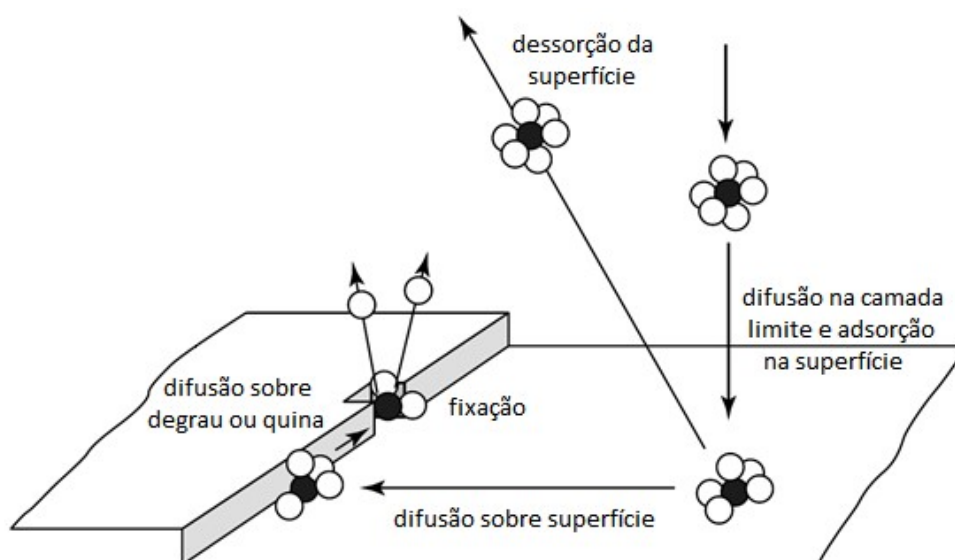
O estágio de nucleação se dá com o desenvolvimento dos núcleos até atingirem estabilidade e tamanhos que propiciem o crescimento destes. Assim, o gel semi-ordenado começa, então, a originar uma estrutura cristalina, que poderá prosseguir para o processo de crescimento. Nesta etapa de organização da estrutura sólida, os cátions apresentam um papel importante de direcionar a estrutura a ser formada, visto que os ânions aluminato e silicato configurarão a estrutura das cadeias ao redor dos cátions, determinando o tipo de estrutura que cristalizará (CUNDY; COX, 2005).

A taxa de nucleação, é dependente de diversos parâmetros, porém alguns dos mais importantes são o nível de supersaturação da solução, a alcalinidade do meio

e a temperatura. Como curiosidade, o tamanho médio de um núcleo crítico que apresenta estabilidade e capacidade de crescimento foi estimado a ter entre uma e oito células unitárias através do estudo de Thompson e Dyer (1985), que desenvolveram um modelo matemático de controle populacional para síntese hidrotérmica de zeólitas.

A última etapa, denominada crescimento dos cristais, ocorre através de mecanismos que abrangem um conjunto de processos de transporte de átomos ou moléculas. Primeiramente, o transporte via solução desses componentes até a superfície do núcleo formado, ocorrendo ligação e difusão sobre a superfície até um local de maior energia de fixação, favorecendo sítios de quina (WEITKAMP; PUPPE, 2013). Com isso, têm-se a formação dos cristais com diferentes formatos geométricos tridimensionais. Esse processo pode ser visualizado na Figura 10.

Figura 10 – Esquemática dos mecanismos de crescimento de cristais.

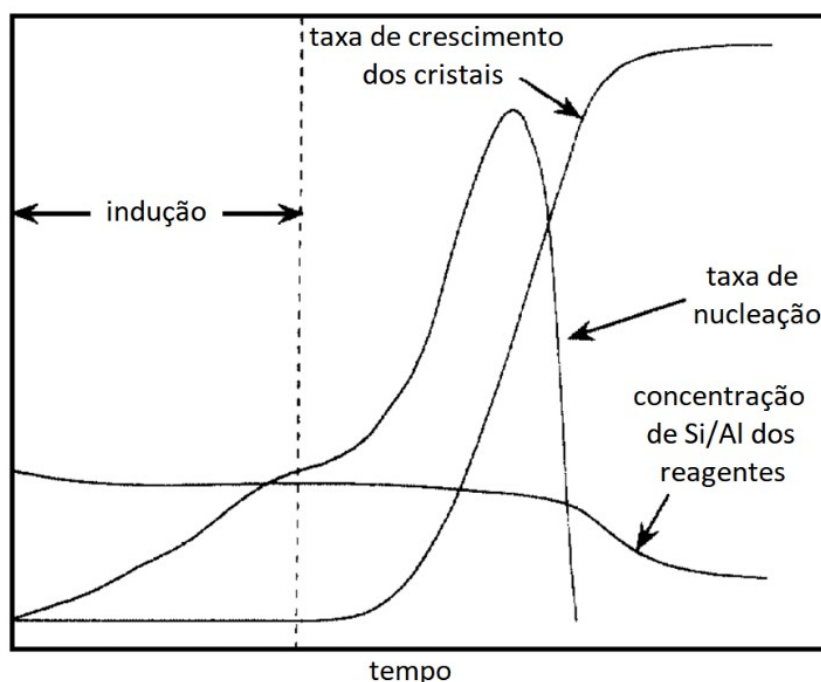


Fonte – Adaptado de Cejka, Corma e Zones (2010).

Os três estágios ocorrem durante uma síntese zeolítica, podendo acontecer simultaneamente em certos momentos do processo. Sabe-se que um dos principais fatores no processo de formação dos núcleos e posterior crescimento dos cristais é a condição de supersaturação da solução. Conforme as concentrações de Si e Al nos reagentes reduzem com o processo, a supersaturação vai se aproximando da concentração de equilíbrio, reduzindo assim a velocidade de formação dos núcleos. A Figura 11 apresenta uma relação entre as velocidades dos estágios com o tempo frente a concentração dos átomos de silício e alumínio ainda presente nos reagentes.

Durante a síntese hidrotermal, diversos aspectos podem alterar o curso do processo e assim resultar em diferentes características e propriedades do produto final. As composições empregadas na mistura e os parâmetros de síntese, como

Figura 11 – Representação das taxas de nucleação e crescimento de cristais em relação ao tempo de síntese e à concentração de átomos T nos reagentes.



Fonte – Adaptado de Nikolakis, Vlachos e Tsapatsis (1998).

temperatura e tempo de cristalização, são alguns desses fatores que irão atuar na formação dos cristais de zeólita. Nas próximas subseções, serão apresentados alguns desses agentes.

2.1.3.1 Átomos de silício e alumínio

Os átomos de silício e alumínio presentes nos reagentes amorfos, irão constituir o corpo estrutural da zeólita após processos de dissolução destes materiais no meio básico. A proporção de silício por alumínio alimentada na mistura é um importante fator que irá guiar sua composição de átomos T e, conseqüentemente, o tipo de estrutura zeolítica que será formada. Geralmente a proporção de Si/Al na solução é superior à da zeólita formada, visto que as estruturas zeolíticas incorporam mais facilmente os aluminatos da solução do que os silicatos (WEITKAMP; PUPPE, 2013).

Proporções elevadas de Si/Al irão resultar em zeólitas mais estáveis termicamente, com alta hidrofobicidade, menor quantidade de cátions necessários para compensar cargas dos sítios, porém com força superior nesses sítios ácidos. Assim, zeólitas com altas taxas de Si/Al geralmente apresentarão características superiores para aplicações em catálise. Em compensação, menores proporções apresentarão maior concentração de átomos de alumínio na estrutura, gerando uma quantidade superior de sítios ativos e, com isso, maior aplicabilidade em trocas iônicas e adsorção (CEJKA; CORMA; ZONES, 2010).

2.1.3.2 Cátions

Além dos átomos T, os cátions também apresentam papel importante, atuando na compensação de cargas estruturais geradas pela presença de alumínio com geometria tetraédrica. Porém, em conjunto com isso, cátions apresentam também funções importantes no decorrer de sínteses zeolíticas, agindo na formação da estrutura cristalina através do efeito de molde catiônico (*templating effect*), descrito por Barrer e Denny (1961). Tal conceito explica o crescimento da estrutura da zeólita em torno dos íons positivos da solução, comportando-se como moldes quanto ao formato e tamanho dos poros, sendo também denominados como agentes direcionadores de estruturas cristalinas (WEITKAMP; PUPPE, 2013). Com isso, alguns aspectos como cristalinidade, tempo de nucleação, morfologia e tamanho dos cristais sintetizados são afetados dependendo de quais cátions estão presentes no sistema (SZOSTAK, 1989).

2.1.3.3 Agente mineralizante

Em conjunto com os cátions e os átomos de silício e alumínio, é necessário também a presença de um agente mineralizante na composição da mistura de síntese, sendo íons hidroxila comumente utilizados para este propósito. Tais íons são geralmente alimentados na mistura na forma de hidróxidos de metais alcalinos, providenciando alcalinidade, além de, conseqüentemente, também ser uma fonte de cátions (CUNDY; COX, 2005).

Os agentes mineralizantes são capazes de interagir com os átomos de silício e alumínio da fonte de átomos T a ponto de causar a dissolução dos silicatos e aluminatos na solução altamente alcalina. A partir de então, é favorecido o transporte de átomos de silício e alumínio da fase sólida para a líquida através da formação de complexos entre hidroxila e os íons de silicato e aluminato (SZOSTAK, 1989). Da fase líquida, ocorre o transporte destes complexos pela solução, até que os íons interajam entre si e com os cátions dissolvidos, possibilitando o início da formação da rede cristalina.

Tendo em vista o papel dos íons hidroxila em dissolver os átomos T dos reagentes, e com isso, aumentar a presença destes na solução, é de se esperar que um aumento em sua concentração acarrete em uma redução nos tempos de indução, de nucleação e de crescimento dos cristais, ocasionando na obtenção de cristais de tamanhos menores. Dessa forma, tem-se uma redução no tempo necessário para que a síntese atinja um mesmo ponto metaestável de sua rota. Ou seja, se o requerimento de uma síntese é obter uma fase metaestável, é preciso encontrar um ponto ótimo de concentração de íons hidroxila, visto que o excesso pode provocar a continuação do processo e, conseqüentemente na obtenção de fases indesejadas (SZOSTAK, 1989).

Outro ponto importante referente aos íons hidroxila, é o fato de haver um favorecimento na formação de zeólitas com menores quantidades de átomos de silício, como as zeólitas X e A, uma vez que uma maior concentração de hidroxilas está atrelada a um aumento na disposição de cátions na solução, propiciando a presença de alumínio na estrutura (XU *et al.*, 2009). A alcalinidade da mistura, ou concentração de íons hidroxila, é medida através da taxa OH^-/Si ou mesmo pela proporção $\text{H}_2\text{O}/\text{Me}_2\text{O}$ (Me = cátion). Baixos valores de $\text{H}_2\text{O}/\text{Me}_2\text{O}$ representam uma alta concentração de hidróxidos de metais alcalinos, ocasionando em elevada solubilidade das fontes de silício e alumínio na solução.

2.1.3.4 Temperatura e tempo de cristalização

A temperatura de cristalização se mostra bastante atrelada ao tempo de cristalização, uma vez que a síntese de zeólitas se trata de um processo metaestável, ou seja, com o passar do tempo haverá conversão de uma fase metaestável inicialmente originada, em outra de maior estabilidade (BRECK, 1974). Geralmente, as sínteses de zeólitas apresentam de três a quatro fases metaestáveis.

Com o aumento da temperatura de cristalização, ocorre uma diminuição do tempo de indução e aumento nas taxas de nucleação e cristalização, resultando em cristais de tamanhos menores. Ou seja, o processo de obtenção de uma fase metaestável por uma rota de síntese é acelerado (SZOSTAK, 1989).

Quanto ao tempo de cristalização, com o seu aumento, tem-se um maior faixa de duração das reações de dissolução dos átomos T e de transporte dos íons aluminato e silicato à rede cristalina formada. Visto a metaestabilidade característica da síntese zeolítica, o tempo deve ser também otimizado para se obter maior formação da fase desejada. De forma geral, o tempo de cristalização pode variar de minutos a dias.

2.1.3.5 Etapa de envelhecimento

Outro fator importante na síntese é a etapa de envelhecimento, que pode ser realizada sob temperatura ambiente ou em uma temperatura inferior à de cristalização. Entende-se que no processo de envelhecimento ocorre uma parte da nucleação antes da aplicação de calor da cristalização, mantendo adormecidos os núcleos formados, até que seja feito o aquecimento do sistema (KÖROĞLU *et al.*, 2002).

Assim, a aplicação de um processo de envelhecimento sob agitação, em temperatura ambiente, proporciona uma redução no tempo de indução, uma elevação na velocidade de nucleação, reduzindo assim o tempo da cristalização, formando cristais com tamanhos menores, mais homogêneos e em maior quantidade (XU *et al.*, 2009).

Já para aplicação de calor no envelhecimento, é reportada uma diminuição da taxa de cristalização e aumento do tempo de indução, retardando a formação de espécies de aluminossilicato (PARK *et al.*, 1996).

2.1.4 Zeólita LTA

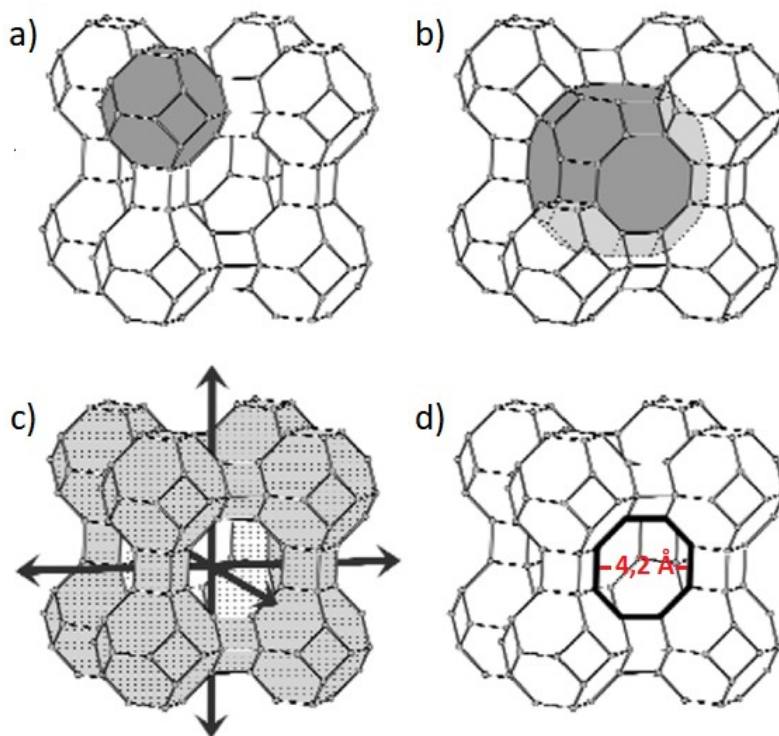
Uma das zeólitas mais importantes para o cenário industrial é a zeólita A, ou LTA (*Linde Type A*). Sintetizada pela primeira vez por Breck *et al.* (1956), esta zeólita se apresenta geralmente em sua forma com cátions de sódio, sendo denominada Na-LTA ou Na-A. Este tipo de estrutura zeolítica é chamada de 4A quando obtida industrialmente por silicatos e aluminatos puros, sendo assim denominada por apresentar uma passagem efetiva nos poros de 4,2 Å, que ocorre devido à compensação por cátions de sódio. Esta acessibilidade varia conforme a troca destes cátions, sendo chamada de 3A para o caso de troca por cátions de potássio, resultando em passagem efetiva dos poros de 3,2 Å, e de 5A, para cátions de cálcio, com abertura de 5,2 Å. A mudança na passagem efetiva se dá pela variação entre os tamanhos dos cátions aderidos nos anéis dos poros, sendo o tamanho estrutural destes poros inalterado.

A zeólita LTA apresenta uma proporção de Si/Al de 1, podendo haver algumas exceções. Sua estrutura é formada pelos poliedros chamados cavidades β (24 tetraedros – $(\text{AlO}_4)_{12}(\text{SiO}_4)_{12}$), conectados pela sua face quadrangular a anéis duplos de quatro tetraedros (D4R, 8 tetraedros – $(\text{AlO}_4)_4(\text{SiO}_4)_4$). Essa disposição gera um arranjo cúbico, com um sistema de canais tridimensionais interconectados que ligam à cavidade central (cavidade α), sendo acessível por poros formados por um anel de oito tetraedros simples (S8R), com dimensão característica de 4,2 Å para o caso da compensação de cargas ocorrer por cátions Na^+ . Assim, a cavidade central apresenta diâmetro de 11,4 Å e garante passagem às cavidades β por anéis de seis tetraedros simples (S6R), de aberturas iguais a 2,2 Å e diâmetro interno de 6,6 Å. Devido ao baixo valor desta abertura, fica impossibilitada a acessibilidade dessa cavidade por moléculas, tanto orgânicas, quanto inorgânicas (BRECK *et al.*, 1956; BRECK, 1974). A estrutura tridimensional da zeólita Na-LTA pode ser visualizada na Figura 12, sendo representados os tetraedros pelos vértices dos poliedros.

O arranjo tridimensional de tetraedros mostrado na Figura 7, também chamado de *true cell*, apresenta 192 tetraedros ligados entre si, com um total de 96 cátions Na^+ compensando a carga negativa dos tetraedros de alumínio e um total de 216 moléculas de água adsorvidas. Já a célula unitária da zeólita Na-LTA, ou *pseudo cell*, apresenta uma fórmula química igual à $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$, quando hidratada (BRECK, 1974; KULPRATHIPANJA, 2010).

As sínteses de zeólita Na-LTA são bastante comuns atualmente, sendo produzidas tanto por reagentes químicos puros de silicatos e aluminatos, quanto por fontes alternativas de silício e alumínio, sendo as sínteses por metacaulim e cinzas volantes de carvão bastante consolidadas. O emprego de reagentes alternativos, como o metacaulim, vem se mostrando atrativo devido ao baixo custo, abundância do material precursor e por apresentar proporções de Si/Al adequadas para síntese de zeólitas com baixa quantidade de silício, como a LTA.

Figura 12 – Representação da estrutura cristalina da zeólita Na-LTA, com destaques para algumas regiões: a) cavidade β ou unidade sodalita, interligadas por D4R; b) supercavidade ou cavidade α ; c) esquema dos canais com acesso à cavidade α , determinando uma conexão tridimensional dos canais; d) disposição de tetraedros TO_4 , definindo um anel de oito tetraedros conectados (S8R), característico de aberturas com 4,2 Å de diâmetro.



Fonte – Adaptado de McCusker, Liebau e Engelhardt (2003).

Com base nisso, e tendo em vista a proposta da pesquisa, uma base teórica sobre o argilomineral caulinita e o processo de conversão em metacaulim será brevemente apresentada na subseção seguinte, com intuito de elucidar tópicos posteriores relativos à preparação deste material precursor na síntese de zeólita Na-LTA.

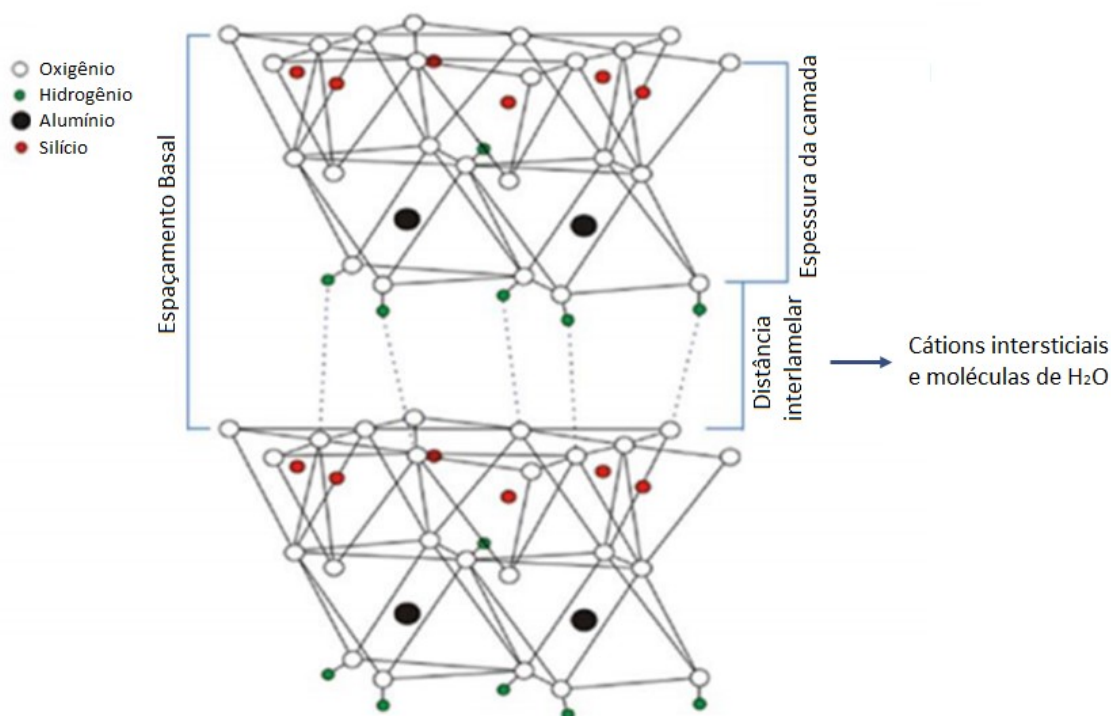
Sequencialmente, serão relatados diferentes trabalhos referentes à síntese de zeólita Na-LTA, envolvendo, em sua maioria, o emprego de metacaulim como fonte de silício e alumínio. Estes trabalhos foram desenvolvidos variando-se alguns parâmetros do processo de síntese hidrotérmica, e servirão para avaliação dos procedimentos que foram adotados no presente estudo.

2.1.4.1 Síntese de zeólita Na-LTA a partir de metacaulim

O material precursor metacaulim é obtido a partir do tratamento térmico do caulim, uma argila de coloração branca, composta basicamente pelo argilomineral caulinita. A caulinita é um aluminossilicato hidratado de estrutura lamelar, com composição média em massa de 46,54 % de SiO_2 e 39,50 % de Al_2O_3 , e fórmula química $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ (SILVA, M.; SANTANA, 2013).

Este argilomineral apresenta uma estrutura de camadas formadas pelo empilhamento 1:1 de uma folha de tetraedros de silício sobre outra de octaedros de alumínio. Tal estrutura se repete espaçadamente por uma distância interlamelar, onde se posicionam os cátions e moléculas de H₂O intersticiais (SILVA, M.; SANTANA, 2013). A Figura 13 apresenta a disposição estrutural do argilomineral caulinita.

Figura 13 – Estrutura lamelar da caulinita.

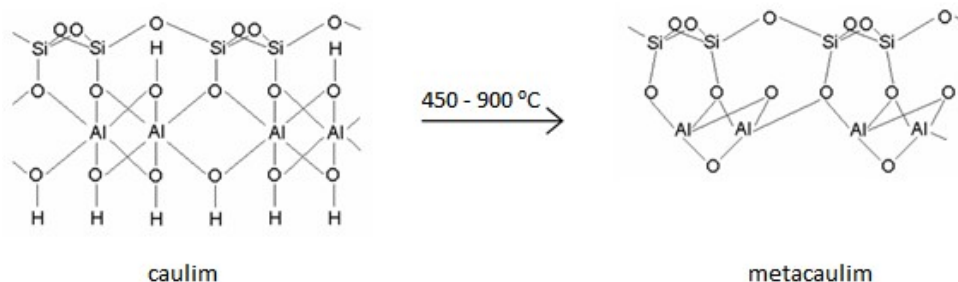


Fonte – Adaptado de M. Silva e Santana (2013).

Quando exposta a temperaturas entre 450 °C a 900 °C, a caulinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄) é transformada em metacaulim (Al₂Si₂O₇) por meio de reações de desidroxilação (BRECK, 1974). Porém, de acordo com Snellings, Mertens e Elsen (2012), as faixas de temperatura ótima de calcinação do caulim para formação do metacaulim variam de 550 °C a 850 °C.

Nestas reações citadas, são quebradas as ligações químicas dos radicais hidroxila ligados às folhas octaédricas de alumínio, promovendo uma reestruturação dessas folhas em tetraédricas, enquanto que a coordenação tetraédrica do silício permanece intacta. Sendo assim, apesar de ocorrer a amorfização dos argilominerais, o metacaulim ainda apresenta certo grau de ordem estrutural (IBRAHIM *et al.*, 2017). Com a finalização do processo, o material torna-se mais reativo com a mudança de disposição dos átomos de alumínio (BRECK, 1974). O processo de obtenção do metacaulim pode ser visualizado na Figura 14.

Figura 14 – Reação de desidroxilação do caulim, formando o metacaulim.



Fonte – Adaptado de Loiola (2006).

Apesar da composição dos caulins ser majoritariamente do argilomineral caulinita, é comum a presença de algumas impurezas minerais, como por exemplo quartzo, illita, mica, feldspato, esmectita, goethita, entre outros (MURRAY, 2006). Estes apresentam elevada estabilidade térmica, resistindo a temperaturas entre 900 °C a 1000 °C (ARAÚJO *et al.*, 2004). Sendo assim, o processo de tratamento térmico de obtenção do metacaulim geralmente não afeta este tipo de impureza, quando presentes.

Um estudo desenvolvido por Murat *et al.* (1992) avaliou a variação do tipo zeolítico formado na síntese hidrotermal a partir de metacaulim, com base na temperatura de calcinação deste material precursor e em sua variação da composição quanto à concentração de óxido de ferro. Zeólita Na-LTA foi sintetizada a partir de metacaulim calcinado por 3 h, em temperaturas variando de 600 °C a 1100 °C. O processo de cristalização ocorreu após envelhecimento de 12 h em temperatura ambiente, em condições hidrotermais a 102 °C e tempos de cristalização de 0 h a 8 h. As sínteses foram realizadas empregando-se dois caulins de composições diferentes: (1) com 0,6 % de Fe₂O₃ em sua composição de óxidos e (2) com 1,3 % de Fe₂O₃. Os resultados de formação de zeólitas mostrou que a temperatura de 900 °C foi um ponto disruptivo no aumento da obtenção de zeólita Na-LTA pura (sem presença de outras fases zeolíticas), visto que para o caulim (1) obteve-se o maior valor de formação de zeólita Na-LTA, enquanto para o caulim (2) houve apenas formação de zeólita P cúbica nesta temperatura. Em temperaturas superiores, ocorreu apenas a formação de zeólita P cúbica e tetraédrica, tanto com o caulim (1), quanto com o caulim (2). Além disso, com o aumento porcentual de Fe₂O₃ na composição para as demais temperaturas, foi observada uma redução na formação de zeólita Na-LTA.

Chandrasekhar (1996) examinou a efetividade de cristalização de zeólitas Na-LTA sintetizadas a partir de metacaulim, em relação à temperatura de calcinação do caulim. As zeólitas foram sintetizadas a partir de caulim calcinado por 1 h em temperaturas entre 500 °C e 950 °C, em condições hidrotérmicas de 85 °C em tempos de cristalização de 2 h a 8 h. A amostra de melhor resultado foi obtida com temperatura de calcinação do caulim de 900 °C. Porém, em temperaturas entre 900 °C e 1000 °C,

ocorre o processo de nucleação de mulita a partir do metacaulim, formando impurezas no material precursor da zeólita Na-LTA (SANTOS, 1989). Em conjunto com este fato, Chandrasekhar (1996) constatou que sínteses hidrotermais utilizando metacaulim calcinado a 950 °C resultou em maior produção de zeólita P do que zeólita Na-LTA. Dessa forma, para os casos com tempo de cristalização maior que 4,5 h, uma calcinação a 800 °C se mostrou mais segura, resultando em uma zeólita Na-LTA com mesma porcentagem de cristalização que a calcinada em 900 °C.

Outro ponto importante na síntese de zeólita Na-LTA é a quantidade de hidróxido de sódio adicionada no meio reacional. No artigo desenvolvido por Gougazeh e Buhl (2014), discutiu-se a formação de zeólita Na-LTA a partir de metacaulim em processo hidrotérmico a 100 °C por 20 h fixos, sem etapa de envelhecimento, utilizando-se diferentes concentrações de solução de hidróxido de sódio, variando de 1,0 mol/L a 4,0 mol/L, em acréscimos de 0,5 mol/L. Para a síntese, 1 g de metacaulim (calcinado a 650 °C por 2 h) foi misturado com 25 mL da solução de hidróxido de sódio. A partir dos resultados, constata-se um alto valor de formação de zeólita Na-LTA para as concentrações de 1,5 mol/L a 3,0 mol/L, variando-se a quantidade em massa de zeólita Na-LTA de 70,2 % a 74,6 % nesta faixa de concentração. Em 3,5 mol/L e 4,0 mol/L, houve uma queda na quantidade formada, sendo mais significativa em 4,0 mol/L, com 50,8 % de zeólita Na-LTA. A concentração de 1,0 mol/L foi a que apresentou menor formação, de 39,7 %. Outro ponto identificado, foi o aumento gradual de formação de hidroxisodalita, sendo intensificado a partir de 3,5 mol/L e 4,0 mol/L, demonstrando uma formação competitiva entre zeólita Na-LTA e hidroxisodalita conforme há um aumento na concentração de hidróxido de sódio do meio reacional.

Além da concentração de hidróxido de sódio, tempo e temperatura de cristalização também foram avaliados por Moreira *et al.* (2018) na síntese de zeólita Na-LTA a partir de metacaulim, com posterior troca catiônica do sódio para cálcio a fim de conversão em zeólita Ca-LTA. Quanto à obtenção da zeólita Na-LTA, analisaram-se variações nos parâmetros de síntese utilizando duas soluções de NaOH, 1,25 mol/L e 4,25 mol/L, duas temperaturas de cristalização, 80 °C e 150 °C, e dois tempos de cristalização, 4 h e 6 h, aplicando sempre um envelhecimento sob agitação de 4 h, em temperatura ambiente. O metacaulim utilizado foi calcinado a 850 °C por 2 h. Com os resultados de caracterização dos produtos gerados, observou-se que para 1,25 mol/L, apenas para a cristalização em 150 °C, por 6 h, que picos cristalinos bem formados referentes à zeólita Na-LTA foram obtidos, sem presença de impurezas. Já para 4,25 mol/L, os picos cristalinos notados nas duas sínteses a 80 °C (4 h e 6h) apresentaram presença majoritária de zeólita Na-LTA, com maiores proeminências para 6 h. Em compensação, na cristalização a 150 °C, detectaram-se diversos picos referentes a outras fases zeolíticas, como zeólitas X e P. O melhor resultado obtido foi com concentração de NaOH igual a 1,25 mol/L, e cristalização a 150 °C por 6 h.

O artigo desenvolvido por Al Jubouri *et al.* (2019) realizou um estudo em diversos parâmetros de síntese, como proporção de $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, tempo e temperatura de cristalização para síntese hidrotermal de zeólita Na-LTA a partir de aluminatos e silicatos puros. As sínteses ocorreram em temperaturas de 75 °C, 100 °C e 125 °C, com tempos de cristalização de 2,5 h, 4 h, 6 h, e 24 h e proporções $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ iguais a 2,3, 2,5 e 3. Quanto ao fator alcalinidade, concluiu-se que com o aumento ocorre um aprimoramento da etapa de nucleação em detrimento ao crescimento de cristais, provocando diminuição no tamanho dos cristais finais e amenizando a diferença na distribuição de tamanhos desses cristais. Para o tempo de cristalização, foi constatado que 2,5 h de cristalização resultou em um produto puramente amorfo, enquanto que para tempos de 4 h e 6 h houve a presença majoritária de cristais cúbicos definidos, sem demonstrar avanços quanto à cristalinidade com a elevação para 24 h. No tempo de 24 h, houve uma presença acentuada de agregação de cristais. Já para o fator temperatura, em 75 °C obteve-se um material amorfo, enquanto que para 100 °C e 125 °C os perfis de difração de raios X foram idênticos, porém com maior quantidade de cristais aglomerados, com tamanhos superiores de cristais e maior proporção de Si/Al, para o caso 125 °C. A justificativa apresentada pelos autores foi que, uma temperatura mais elevada irá diminuir a quantidade de água na solução devido à evaporação, aumentando a alcalinidade da solução e assim a solubilidade do silício.

Quanto ao processo de envelhecimento na síntese de zeólita LTA, Alfaro *et al.* (2007) avaliaram os efeitos desta etapa na síntese a partir de reagentes puros, isopropóxido de alumínio e sílica coloidal, com envelhecimento sob agitação, em temperatura ambiente, por tempos variando de 24 h a 144 h. A etapa de cristalização foi realizada a 100 °C por 24 h. O estudo concluiu que o tempo de envelhecimento é crucial na síntese de zeólita Na-LTA, sendo que o aumento do tempo ocasionou em cristais de tamanhos menores, com maior dispersão dos cristais, reduzindo a aglomeração destes.

Maia *et al.* (2019) também investigaram o efeito do envelhecimento nesta síntese, porém utilizando metacaulim como fonte de silício e alumínio. As sínteses foram realizadas com metacaulim calcinado a 700 °C por 2 h, em proporções molares de mistura de reação de 1,64 para Na/Si e 1,00 para Si/Al. Após envelhecimento em temperatura ambiente por 24 h, a cristalização foi executada a 110 °C, em tempos de cristalização de 1 h a 24 h. Os resultados encontrados apresentaram formação de zeólita Na-LTA a partir de 4 h de cristalização, com intensidades dos picos cristalográficos superiores em comparação à rota sem envelhecimento de tempo de cristalização de 18 h, obtido em publicação anterior do grupo (MAIA *et al.*, 2015). Outro aspecto notado na pesquisa foi que o aumento da intensidade dos picos cristalográficos de zeólita Na-LTA ocorreu até a amostra de 6 h de cristalização, sem ganhos perceptíveis para tempos superiores.

Nas Tabelas 2 e 3, encontra-se um resumo dos parâmetros de síntese e das proporções de óxidos dos reagentes empregados nos estudos descritos acima, focando nos que empregaram metacaulim, além de nove outros trabalhos.

Tabela 2 – Relação de trabalhos envolvendo síntese de zeólita Na-LTA a partir de fontes alternativas de silício e alumínio, indicando as condições de síntese e as proporções de óxidos (t_{cal} = tempo de calcinação, T_{cal} = temperatura de calcinação, t_e = tempo de envelhecimento, T_e = temperatura de envelhecimento, t_c = tempo de cristalização, T_c = temperatura de cristalização, T.A. = temperatura ambiente, n.d. = não disponível). Continuação na Tabela 3.

Fontes de silício e alumínio	Condições de síntese	Proporções molares de óxidos	Referência
Cinzas volantes de carvão	$t_c = 8$ h, $T_c = 60 - 150$ °C	$SiO_2/Al_2O_3 = 1,7$ $Na_2O/SiO_2 = 1,3$ $H_2O/Na_2O = 29,2$	Hu <i>et al.</i> (2017)
Cinzas volantes de carvão + pó de alumínio	$t_e = 12$ h, $T_e = T.A.$ $t_c = 2 - 12$ h, $T_c = 80 - 110$ °C	$SiO_2/Al_2O_3 = 1,0$ $Na_2O/SiO_2 = 1,0 - 2,0$ $H_2O/Na_2O = 40,0$	Iqbal <i>et al.</i> (2019)
Metacaulim	$t_{cal} = 3$ h, $T_{cal} = 600 - 1100$ °C $t_e = 12$ h, $T_e = T.A.$ $t_c = 0 - 8$ h, $T_c = 100$ °C	$SiO_2/Al_2O_3 = 2,0$ $Na_2O/SiO_2 = 1,3$ $H_2O/Na_2O = 50,0$	Murat <i>et al.</i> (1992)
Metacaulim	$t_{cal} = 1$ h, $T_{cal} = 500 - 950$ °C $t_c = 2 - 8$ h, $T_c = 85$ °C	$SiO_2/Al_2O_3 = 2,0$ $Na_2O/SiO_2 = 2,5$ $H_2O/Na_2O = 40,0$	Chandrasekhar (1996)
Metacaulim	$t_{cal} = n.d.$, $T_{cal} = 500 - 1000$ °C $t_e = 1 - 4$ h, $T_e = 40 - 70$ °C $t_c = 2 - 5$ h, $T_c = 75 - 105$ °C	$SiO_2/Al_2O_3 = 2,1$ $Na_2O/SiO_2 = 1,0 - 2,5$ $H_2O/Na_2O = 27,6 - 69,0$	Du e Yang (2010)
Metacaulim + Sílica precipitada	$t_{cal} = n.d.$, $T_{cal} = 600$ °C $t_c = 22 - 96$ h, $T_c = 100/200$ °C	$SiO_2/Al_2O_3 = 2,0 - 2,3$ $Na_2O/SiO_2 = 0,4 - 1,3$ $H_2O/Na_2O = 28,7/84,2$	Reyes, C. D. Williams e Alarcón (2010)
Metacaulim	$t_{cal} = 2$ h, $T_{cal} = 650$ °C $t_c = 20$ h, $T_c = 100$ °C	$SiO_2/Al_2O_3 = 2,8$ $Na_2O/SiO_2 = 1,2 - 5,0$ $H_2O/Na_2O = 27,8 - 111,0$	Gougazeh e Buhl (2014)
Metacaulim	$t_{cal} = 3$ h, $T_{cal} = 600$ °C $t_e = 0 - 6$ h, $T_e = T.A.$ $t_c = 3$ h, $T_c = 100$ °C	$SiO_2/Al_2O_3 = 2,0$ $Na_2O/SiO_2 = 0,5$ $H_2O/Na_2O = 37,0$	Ayele <i>et al.</i> (2016)
Metacaulim + Aluminato de sódio	$t_{cal} = 2$ h, $T_{cal} = 700$ °C $t_c = 0 - 33$ h, $T_c = n.d.$	$SiO_2/Al_2O_3 = 2,0$ $Na_2O/SiO_2 = 1,15 - 2,75$ $H_2O/Na_2O = 22,0 - 52,0$	S. H. Silva <i>et al.</i> (2017)

Fonte – O autor.

Tabela 3 – Continuação da Tabela 2.

Fontes de silício e alumínio	Condições de síntese	Proporções molares de óxidos	Referência
Metacaulim	$t_{cal} = 2 \text{ h}$, $T_{cal} = 850 \text{ }^\circ\text{C}$ $t_e = 4 \text{ h}$, $T_e = \text{T.A.}$ $t_c = 4/6 \text{ h}$, $T_c = 80/150 \text{ }^\circ\text{C}$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,4$ $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,7/2,3$ $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 88,5$	Moreira <i>et al.</i> (2018)
Metacaulim	$t_{cal} = 2 \text{ h}$, $T_{cal} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ $t_e = 24 \text{ h}$, $T_e = \text{T.A.}$ $t_c = 1 - 24 \text{ h}$, $T_c = 110 \text{ }^\circ\text{C}$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,0$ $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,8$ $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = \text{n.d.}$	Maia <i>et al.</i> (2019)
Metacaulim	$t_{cal} = 4 \text{ h}$, $T_{cal} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ $t_e = 4 \text{ h}$, $T_e = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ $t_c = 3,5 \text{ h}$, $T_c = 90 \text{ }^\circ\text{C}$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,5$ $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,9$ $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 44,3$	P. Wang <i>et al.</i> (2019)
Metacaulim	$t_{cal} = 1,5 \text{ h}$, $T_{cal} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ $t_e = 4 \text{ h}$, $T_e = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ $t_c = 4 \text{ h}$, $T_c = 100^\circ\text{C}$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,9 - 3,2$ $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1,0 - 1,6$ $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 35,0$	Kirdeciler e Akata (2020)
Metacaulim	$t_{cal} = 2 \text{ h}$, $T_{cal} = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ $t_c = 20 \text{ h}$, $T_c = 60 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,0$ $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 5,5$ $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 27,8$	Vegere <i>et al.</i> (2020)

Fonte – O autor.

2.1.4.2 Aplicações de zeólitas Na-LTA

A zeólita Na-LTA possui aplicações consistentes nas áreas de troca iônica e de adsorção devido à baixa proporção Si/Al, apresentando elevada densidade de sítios com cargas provenientes dos alumínio tetraédricos. São frequentemente utilizadas para abrandamento de água em formulações de detergentes e adsorção gasosa de moléculas como CO_2 , N_2 e CH_4 , que exibem diâmetros cinéticos em uma faixa de valores próxima ao tamanho dos poros da zeólita Na-LTA, de 3,30 Å, 3,64 Å e 3,80 Å, respectivamente (MEHIO; DAI; JIANG, D., 2014). Devido à proposta desta dissertação, apenas aplicações de adsorção gasosa serão tratadas a seguir.

Um dos primeiros trabalhos a avaliar as diferenças na adsorção de gases diversos em zeólita Na-LTA foi publicado em 1969. Neste documento, Harper, Stifel e Anderson (1969) obtiveram resultados de isotermas de equilíbrio de adsorção de uma zeólita 4A comercial, fornecida pela *Linde Division of Union Carbide*, para os gases O_2 , Ar, CH_4 , N_2 , CO, C_2H_6 , C_2H_2 e CO_2 , com temperatura de análise variando de $-119 \text{ }^\circ\text{C}$ a $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Os resultados apresentados mostraram que o CO_2 foi o gás que adsorveu mais rápido dentre todos, e a ordem de equilíbrio de adsorção foi descrita como: $\text{Ar} < \text{O}_2 < \text{C}_2\text{H}_6 \approx \text{CH}_4 < \text{N}_2 < \text{CO} < \text{CO}_2 < \text{C}_2\text{H}_2$.

Seis zeólitas comerciais diferentes, incluindo a 4A, foram estudadas por Li *et al.* (2013) como adsorventes de gases CO_2 e CH_4 , comparando suas seletividades

ideais para separação gasosa dos dois gases a 30 °C e 1 atm, empregando ativação térmica prévia de 300 °C. As zeólitas avaliadas foram: NaX, CaX, NaA, CaA, ZSM-5 e Y. As seletividades atingidas para o caso de uma mistura binária de CO₂ e CH₄, com proporção de mistura de 50 %, foram: NaX = 76; CaA = 42; NaA = 37; CaX = 21; ZSM-5 = 4 e Y = 4. As amostras de zeólitas dos tipos X e A apresentaram seletividades maiores que as do tipo ZSM e Y, principalmente devido à proporção baixa de Si/Al, que caracteriza uma rede de sítios ativos em quantidade superior, devido a maior presença de tetraedros de alumínio geradores de carga superficial.

Seabra *et al.* (2019) realizaram uma análise das propriedades adsorptivas de três zeólitas 4A *binderless* diferentes, adquiridas da *Chemiewerk Bas Köstritz GmbH*. Foram realizadas isotermas de equilíbrio de adsorção para os gases CO₂, CH₄ e N₂ em temperaturas de 30 °C, 70 °C e 100 °C, a fim de constatar diferenças na capacidade de adsorção entre os gases para avaliar aplicação em separação gasosa de biogás. Através das análises feitas, obteve-se uma quantidade adsorvida superior do gás CO₂ frente à adsorção de CH₄ ou N₂. Em 30 °C e 1 atm, adsorveu-se aproximadamente 4 mmol/g para CO₂, 0,55 mmol/g para CH₄ e 0,3 mmol/g para N₂, resultando em uma seletividade de equilíbrio ideal de 7,3 para CO₂/CH₄, e 13,3 para CO₂/N₂.

Já no trabalho desenvolvido por Khoramzadeh, Mofarahi e Lee (2019), zeólitas do tipo 13X, Na-LTA, Ca-LTA e beta foram sintetizadas a partir de silicatos e aluminatos puros, nas devidas condições e proporções, para posterior avaliação de adsorção de equilíbrio de CO₂ de cada zeólita, assim como a seletividade do CO₂ relativo a N₂, nas temperaturas de 10 °C, 30 °C e 50 °C e pressão de até 1,6 atm. Os resultados obtidos demonstraram elevada seletividade de CO₂ para as zeólitas 13X e Na-LTA, obtendo-se seletividades de equilíbrio ideais de CO₂ por N₂ de 16,4 para 13X, 19,0 para Na-LTA, 8,3 para Ca-LTA e 7,9 para beta, na pressão de 1 atm e temperatura de 30 °C. Além disso, o artigo também calculou a seletividade estimada para o caso de uma mistura gasosa binária entre CO₂ e N₂ por meio dos dados das isotermas de equilíbrio de adsorção dos gases puros, através do modelo IAST (*Ideal Adsorbed Solution Theory*). Para a temperatura de 30 °C e pressão de 1 atm, as seletividades foram de aproximadamente 851 para 13X, 257 para Ca-LTA, 469 para Na-LTA e 26 para beta. Nesta mesma temperatura, porém à pressão de 0,2 atm, as seletividades foram de 417 para 13X, 308 para Ca-LTA, 625 para Na-LTA e 27 para beta, demonstrando uma seletividade superior para zeólita Na-LTA em baixas pressões.

Outro estudo que verificou a adsorção de diferentes gases em zeólita 4A foi o de Karimi, Rodrigues e J. A. C. Silva (2021). Neste trabalho, as adsorções de CO₂, N₂ e CH₄ foram avaliadas por isotermas de equilíbrio de adsorção para as temperaturas de 30 °C, 70 °C e 100 °C em zeólita 4A *binderless* em forma de *pellets*, comercializadas por *Chemiewerk Bas Köstritz GmbH*. De acordo com os autores, a zeólita 4A foi escolhida por apresentar a melhor seletividade para separações de misturas CO₂/N₂

e CO₂/CH₄ dentre todas as zeólitas. O equipamento de adsorção foi operado com recirculação do gás de adsorção. As seletividades de equilíbrio ideais para 1 atm e 30 °C foram de 5,3 para CO₂/CH₄ e 13,7 para CO₂/N₂.

2.2 POLIDIMETILSILOXANO (PDMS)

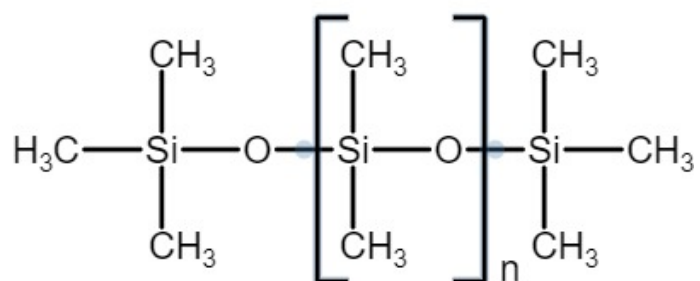
Para compreensão sobre o PDMS e sua aplicabilidade, serão detalhados nesta seção as teorias importantes ao estudo. A forma apresentada da teoria visa esclarecer a capacidade do material em colaborar com o potencial de aplicação da zeólita Na-LTA, auxiliando na argumentação dos resultados do trabalho.

2.2.1 Introdução

Os silicones, ou polisiloxanos, são compostos sintéticos formados por uma cadeia polimérica de átomos de silício e oxigênio ligados de forma repetida, respeitando a fórmula (R₂SiO)_n, onde os valores de “n” são da ordem de centenas a milhares. Estes compostos são estruturados por uma coluna inorgânica de ligações Si–O–Si, sendo geralmente lineares, com grupos “R” orgânicos ligados aos silícios, podendo estes serem grupos metílicos, vinílicos, propílicos, fenílicos, entre outros (NOLL, 2012).

O silicone produzido pode ter suas propriedades de aplicação melhoradas através de variações no comprimento da cadeia polimérica, nos grupos “R” presentes na composição, etc. (ELKEM, 2021). Os silicones podem ser fabricados em diferentes formas, como graxa, óleo, resina e borracha. Os principais silicones comercializados são os polidimetilsiloxanos (PDMS), que apresentam os grupos metila (–CH₃) como parte orgânica do composto (DODIUK, 2013), como pode ser visto na Figura 15.

Figura 15 – Polímero linear de PDMS.



Fonte – O autor.

As ligações atômicas nos polidimetilsiloxanos entre silício e oxigênio são do tipo covalente, com elevada energia, similarmente aos minerais de silicatos. Porém, ocorre a participação de grupos metila, que atuam na proteção da cadeia principal, visto a

fraca força de interação entre si, gerando interações intermoleculares brandas entre os polímeros de PDMS. Estas interações intermoleculares, aliadas à livre rotação das ligações nos monômero de PDMS, que ocasiona na elevada flexibilidade das cadeias de PDMS, explicam as características de elevada viscosidade e de baixas temperaturas de transição vítrea, aproximadamente $-127\text{ }^{\circ}\text{C}$. (DODIUK, 2013).

Devido a estes aspectos, polidimetilsiloxanos demonstram propriedades de resistência térmica, de isolamento elétrico e de inércia química superiores aos polímeros orgânicos. Além disso, estes materiais também apresentam características importantes para algumas aplicações, como a sua baixa toxicidade e elevada permeabilidade gasosa (FINK, 2017).

2.2.2 Síntese de PDMS

A produção dos silicones é realizada através de três etapas fundamentais. Primeiramente, com a geração de ligações Si–C, formando organoclorosilanos. Seguido da obtenção de oligômeros por reações de hidrólise desses compostos e posterior policondensação ou polimerização (cadeia do oligômero linear ou cíclica, respectivamente). A primeira etapa pode ser realizada por meio de quatro principais métodos: a síntese direta ou síntese de Müller-Rochow, a síntese de Grignard, a hidrossililação e a reação de Wurtz, sendo a síntese direta o método mais empregado para produção em larga escala de metilclorosilanos (SAKAKURA *et al.*, 1987; ELKEM, 2021).

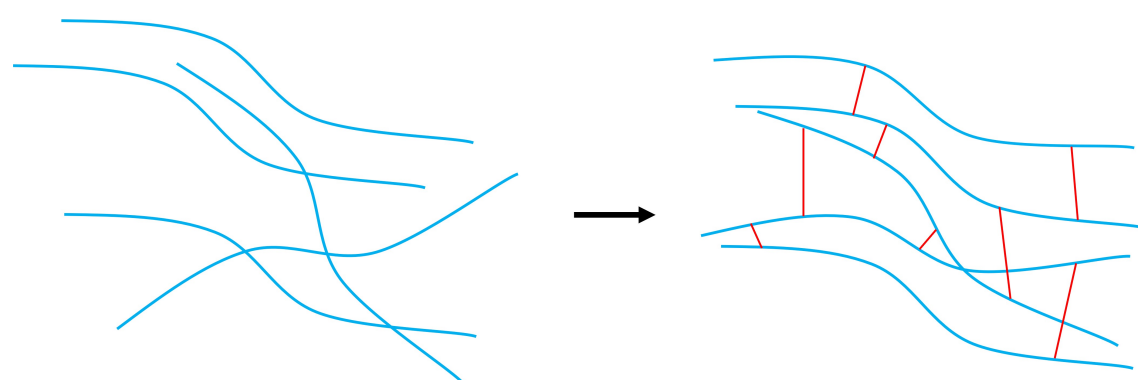
O procedimento para geração de PDMS ocorre através de reações de silício em pó e clorometano, em reatores de leito fluidizado com elevada temperatura e pressão, na presença de catalisadores de cobre. A partir dessa reação, obtém-se metilclorosilanos de diferentes composições, onde o dimetildiclorosilano é o composto principal, sendo separado por destilação (FINK, 2017).

Os átomos de cloro deste composto agem como sítios aptos a reagirem com excesso de água por reações de hidrólise, originando oligômeros lineares de pequenas cadeias, chamados também de pré-polímeros. Estes oligômeros sofrem policondensação, ocasionando o alongamento da cadeia. A policondensação inerente à hidrólise é catalisada por ácidos (principalmente ácido clórico), e é interrompida através da inativação do catalisador pela adição de inibidores de cadeia, que servem para controle do tamanho da cadeia do silicone produzido (FINK, 2017). Para alguns tipos de PDMS, como elastômeros, é necessária a modificação do grupo não reativo metila, por grupos reativos de vinila ou hidrogênio (ELKEM, 2021).

Após síntese dos polímeros de silicone, o processo de preparação do silicone final se baseia na interconexão entre as cadeias poliméricas, originando estruturas tridimensionais por meio de reações de reticulação. Estas reações são também chamadas de ligações cruzadas (*crosslinking*) das cadeias poliméricas, referidas como cura para polímeros termofixos e vulcanização para elastômeros (DODIUK, 2013).

As reações de reticulação ocorrem através da adição de agentes de *cross-linking*, na presença de catalisador, em condições de aplicação ou não de calor. A reticulação dos polímeros resulta em mudanças das propriedades físicas do material, dando características de elasticidade para casos de baixo grau de reticulação, e de enrijecimento com o aumento das reticulações e consequente crescimento da massa molecular (NOLL, 2012). Uma representação do *crosslinking* de polímeros de PDMS foi disponibilizada na Figura 16

Figura 16 – Esquemática do processo de reticulação em polímero de PDMS por pontes vinílicas.



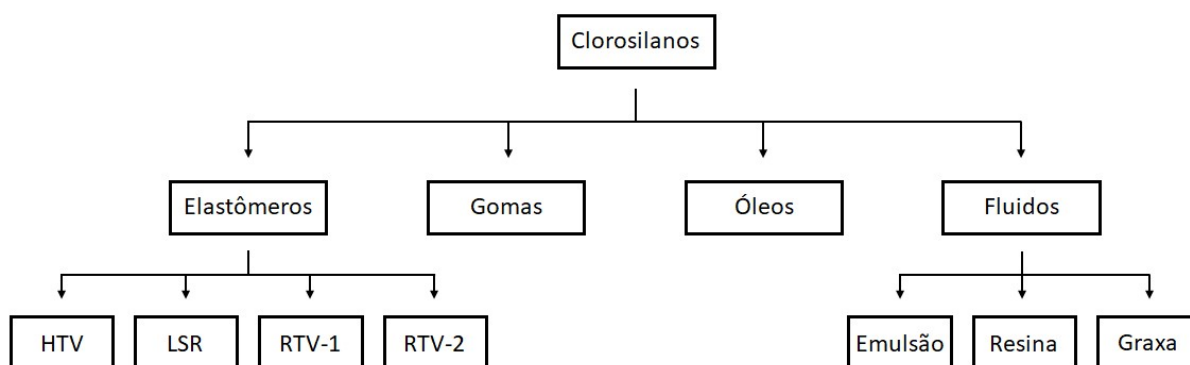
Fonte – O autor.

2.2.3 Elastômeros de PDMS

As borrachas de silicone, também chamadas de elastômeros, são formadas por cadeias de PDMS, sendo em alguns casos modificadas através de substituições de determinados grupos ligados aos átomos de silício. Os elastômeros de silicone são divididos em quatro classificações quanto a sua preparação: borracha de silicone vulcanizável à quente (HTV), borracha líquida de silicone (LSR), borracha de silicone vulcanizável à temperatura ambiente de parte única (RTV-1) e borracha de silicone vulcanizável à temperatura ambiente de duas partes (RTV-2). Os tipos de silicones produzidos, com destaque aos elastômeros, são disponibilizados no fluxograma da Figura 17.

A priori ao detalhamento dos diferentes tipos de elastômeros, é necessária uma breve explicação sobre os tipos de reticulações que nestes ocorrem. Existem três variações principais das reticulações: as por radicais, as por condensação e as por adição. Nas que ocorrem por radicais, empregadas em elastômeros de cura à quente, é necessária a presença de grupos vinílicos ligados à cadeia principal, que é o ponto de ataque dos radicais, geralmente peróxidos orgânicos. Após o ataque inicial, a reatividade gerada no grupo vinílico é transferida ao grupo metila, ocorrendo então a reticulação propagativa das cadeias (DODIUK, 2013).

Figura 17 – Diferentes tipos de silicones sintetizados industrialmente.



Fonte – Adaptado de Elkem (2021).

Os polímeros de PDMS que sofrem reticulações por condensação, apresentam grupos hidroxila terminais em suas cadeias. Estas cadeias, sob a presença em excesso de metilsilanos de ácido acético, aminas ou álcoois e catalisadores de sais orgânicos de estanho (como o dilaurato de dibutil de estanho, ou o octoato de estanho II), promovem sítios reativos nos grupos terminais das cadeias (DEWIMILLE; BRESSON; BOKOBZA, 2005). Na presença de umidade, essas moléculas liberam ácido acético, amina ou álcool e garantem o *crosslinking* destas cadeias com as cadeias com grupos hidroxila terminais. Este tipo de vulcanização ocorre na maioria dos selantes de silicone de componente único, assim como em alguns polidimetilsiloxanos de duas partes.

Já nas reticulações por adição, as reações não produzem subprodutos, e conseqüentemente não sofrem contração. Neste tipo de reticulação, grupos terminais vinila das cadeias dos polímeros base reagem com compostos R_3Si-H , na presença de catalisadores orgânicos de platina, como o catalisador de Karstedt, um complexo de platina-1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano (CHEN *et al.*, 2016).

Quanto aos tipos de elastômeros, os do tipo HTV apresentam sistemas de vulcanização a temperaturas entre 100 °C e 200 °C, com reticulação por meio de radicais de peróxidos orgânicos, ou reticulação por adição (ELKEM, 2021). Quando vulcanizados, estes elastômeros apresentam massas molares elevadas, da ordem de 300.000 g/mol a 700.000 g/mol. Assim, estes elastômeros demonstram elevada viscosidade durante a preparação, exibindo condições pastosas, e de dureza superior no material final (NOLL, 2012).

As borrachas de silicone LSR são comercializadas como dois componentes, com reticulação por adição e de consistência líquida durante sua preparação. Este tipo é comumente aplicado como injeção líquida em moldes para reticulação à temperatura ambiente, que pode ser acelerada com aplicação de calor, obtendo-se peças de silicone de elevada precisão e resistência. Os componentes apresentam polímero base

de polisiloxanos de cadeias longas, com catalisadores de platina, hidroximetilsiloxanos como agentes de *crosslinking* e álcoois como inibidores. Este último age de forma a controlar o *pot life* da mistura, expressão que se refere ao tempo necessário para que a viscosidade da mistura bicomponente dobre, medida utilizada para avaliação do tempo útil de processabilidade do silicone (ELKEM, 2021).

Elastômeros de vulcanização à temperatura ambiente, RTV, apresentam massas molares menores que os HTV, na faixa de 10.000 g/mol a 100.000 g/mol, e podem ser divididos em dois tipos, os que são comercializados como um único componente, RTV-1, e os de dois componentes, RTV-2 (NOLL, 2012). Os RTV-1 são compostos por polímeros base de PDMS terminados em hidroxila, que sofrem reticulação por condensação provocada pelo contato com umidade. Este tipo é geralmente aplicado como selantes ou para recobrimento de superfícies.

Nos elastômeros RTV-2, o *crosslinking* ocorre apenas após a mistura dos dois componentes. A reticulação pode acontecer por condensação, no caso de polímeros base de PDMS com grupos terminais de hidroxila, ou por adição, onde os polímeros base de PDMS possuem grupos terminais do tipo metilvinilsiloxanos. Em ambos tipos há a presença dos polímeros base, do agente de *crosslinking*, catalisador, inibidores e *fillers*, que são utilizados para garantir reforço mecânico, sendo geralmente utilizado sílica. Para o caso dos que ocorrem por condensação, os agentes de *crosslinking* são geralmente tetraalcóxissilanos (por exemplo, TEOS), já para os de reticulação por adição, os agentes de *crosslinking* podem ser hidroximetilsiloxanos (TORDJEMAN; FARGETTE; MUTIN, 2001).

Os silicones do tipo RTV apresentam uma grande faixa de resistência térmica, variando de -80 °C a 250 °C, podendo aguentar até 300 °C em alguns casos. Porém, comparativamente, os RTV-2 apresentam alguns aspectos, como a possibilidade de aplicação de calor para acelerar o processo de reticulação e a capacidade de vulcanização de espessuras grossas, que os silicones RTV-1 não conseguem desempenhar (ELKEM, 2021).

2.2.4 Aplicações de elastômeros de PDMS em separação gasosa

As borrachas de PDMS possuem propriedades de permeabilidade gasosa relevantes, apresentando valores de permeabilidade superiores em comparação a elastômeros de outros polímeros. Porém, em consequência da elevada permeabilidade, a seletividade entre os gases sofre uma redução, tendo em vista a passagem facilitada pela rede polimérica do PDMS.

Apesar da seletividade não ser o ponto forte do PDMS, a sua permeabilidade pode possibilitar processos de separação gasosa em que haja dependência de aplicação de forças para a penetração gasosa (como em membranas), e que também possam apresentar espessuras de material superiores aos limites impostos por mem-

branas poliméricas, sem que haja perda significativa da permeabilidade gasosa.

Os trabalhos desenvolvidos que visam atingir separações gasosas por meio do uso de PDMS como uma barreira seletora, são todos baseados em sistemas de separação por membranas. Estes estudos utilizam membranas de PDMS puro ou membranas de matriz mista de PDMS com um material inorgânico incorporado na fase polimérica. As membranas de matriz mista (MMM) visam aumentar a seletividade da membrana por meio da fase inorgânica, aliada à facilidade de produção de membranas poliméricas. As fases inorgânicas comumente empregadas nas MMMs são zeólitas, zeótipos ou MOFs, e os principais gases utilizados em separações gasosas com PDMS são CO₂, CH₄ e N₂.

Merkel *et al.* (2001) desenvolveram uma pesquisa sobre a permeação de gás de síntese, uma mistura de CO₂, CO, H₂S e H₂ em membranas de PDMS e de PTMSP (poli[1-(trimetilsilil)-1-propino]), sob diferentes temperaturas. Além dessa mistura, foi avaliada também a permeabilidade de N₂ e CH₄ em experimentos com gás puro. Os resultados medidos para o PDMS demonstraram uma queda exponencial nas seletividades ideais (razão entre permeabilidades), conforme elevou-se a temperatura de 23 °C a 160 °C, para as três relações: CO₂/H₂, CO₂/N₂ e H₂S/H₂. Dentre os gases analisados, o PDMS apresentou permeabilidades de 3200 Barrer para CO₂, 850 Barrer para CH₄, e 380 Barrer para N₂, na temperatura de 23 °C (1 Barrer = 3,35 · 10⁻¹⁶ mol · m/m² · s · Pa) e pressão de 1,36 atm. As seletividades ideais atingidas nessas condições para CO₂/N₂ e CO₂/CH₄ foram de 8,4 e 3,8, respectivamente.

No estudo de Hussain e König (2012), membranas de matriz mista de PDMS com zeólita ZSM-5 foram sintetizadas com diferentes proporções de zeólita para avaliação de permeabilidade e seletividade ideal entre os gases CO₂, N₂, CH₄ e C₃H₈. Os resultados obtidos no artigo mostraram que a adição de zeólita ZSM-5 ocasionaram em uma queda da seletividade ideal para C₃H₈/CH₄, manutenção da seletividade para CO₂/N₂ e um aumento para CO₂/C₃H₈, porém pouco expressivo. Porém, para os casos utilizando misturas gasosas de CO₂/N₂ em diferentes concentrações de CO₂, o fator de seletividade calculado foi superior para os casos com incremento de zeólita, em comparação ao PDMS puro. Os resultados de permeabilidade do PDMS puro foram de 3499 Barrer para CO₂, 314 para N₂, 1076 para CH₄ e 7000 para C₃H₈. As seletividades ideais de CO₂/N₂ foi igual a 11,1 e de CO₂/CH₄ igual a 3,2.

E. A. Silva *et al.* (2017) descreveram o trabalho em que foram medidas as capacidades de separação gasosa em membranas de PDMS com incorporação de nanotubos de carbono para os gases CO₂, CH₄, N₂ e O₂. As seletividades ideais do PDMS puro para CO₂/CH₄, CO₂/N₂ e O₂/N₂ foram respectivamente iguais a 2,3, 11,5 e 2,2. Com a adição dos nanotubos de carbono, essas seletividades sofreram reduções conforme se aumentou a proporção dos nanotubos na fase polimérica.

Outro estudo em que utilizou PDMS em separação gasosa, elaborado por Roh *et al.* (2021), analisou a separação gasosa CO_2/N_2 e O_2/N_2 por membranas de matriz mista utilizando nanocristais de MOF-74. O trabalho relatou aumentos de ambas as seletividades ideais conforme foi incorporado MOF-74 no PDMS, além de uma queda na permeabilidade dos gases puros. A seletividade ideal no PDMS puro para CO_2/N_2 foi de 8,5 e para O_2/N_2 foi de 2,1.

No artigo publicado por H. Wang *et al.* (2021), membranas de matriz mista de PDMS com incorporação de MOFs do tipo UiO-66 foram empregadas na separação gasosa de CO_2/N_2 , sob pressões de 2 atm a 4 atm. A seletividade do PDMS puro para pressão de 2 atm foi de aproximadamente 8, e atingiu valores próximos a 18 com proporções de 40 % em massa de UiO-66 incorporado ao PDMS.

2.3 ADSORÇÃO

Esta seção irá elucidar pontos importantes quanto ao método de aplicação dos materiais desenvolvidos, relatando aspectos teóricos que contribuíram para o entendimento do fenômeno durante a progressão do trabalho.

2.3.1 Introdução

Desde 1881, a palavra adsorção é retratada com o significado conhecido até os dias atuais, sendo o fenômeno assim designado pelo físico alemão Heinrich Gustav Johannes Kayser, diferenciando então pela primeira vez os processos de adsorção e absorção (KAYSER, 1881; ROBENS; JAYAWEERA, 2014). A distinção entre ambos se baseia no fato da adsorção ser um fenômeno de adesão eletrostática de íons, átomos ou moléculas na superfície total do agente adsorvente, enquanto a absorção ocorre por retenção volumétrica de massa no material absorvente. O processo de adsorção está atrelado ao desbalanceamento de forças superficiais de um sólido (adsorvente). Este desbalanceamento de forças atrai íons, átomos ou moléculas de um fluido (adsorvato) por meio de um fenômeno geralmente espontâneo, exotérmico e que pode ou não ser reversível, através do processo inverso à adsorção, chamado dessorção (CRITTENDEN; THOMAS, 1998).

O fenômeno adsorativo pode ser considerado como físico ou químico, a depender do tipo de força de atração presente entre adsorvente e adsorvato, acarretando em propriedades e características específicas para cada um dos dois tipos. A fisissorção se refere às adsorções com forças de atração fracas, do tipo Van der Waals, com dipolos induzidos e permanentes. Esta categoria se caracteriza por: liberar baixos calores de adsorção, pela fácil reversibilidade, por não ter localização específica de adsorção em grande faixa de temperatura, pela formação de multicamadas adsorvidas e por não alterar a natureza química de ambas as espécies (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Em contrapartida, na quimissorção ocorrem ligações químicas de partilha de elétrons entre adsorvente e adsorvato, com maior força de interação do que na fisissorção, liberando uma quantidade superior de calor no processo, demonstrando especificidade de adsorção quanto aos sítios, formação de monocamada na superfície do adsorvente e por ser geralmente irreversível (TIEN, 2018).

O processo de adsorção possui diferentes aspectos que favorecem ou desfavorecem seu resultado. Dentre estes, pode-se citar a temperatura e pressão do sistema. Devido à adsorção ser geralmente um processo exotérmico, estes parâmetros atuam aumentando a capacidade adsorptiva do material adsorvente através da redução da temperatura e do aumento da pressão, de forma geral. Além desses fatores, a concentração do adsorvato no sistema e as naturezas do adsorvente e do adsorbato, também podem favorecer ou não a adsorção (CRITTENDEN; THOMAS, 1998).

Nas adsorções gasosas em materiais porosos, a força de atração entre diferentes adsorvatos em relação a um adsorvente varia conforme a afinidade entre ambos. Essa afinidade pode ser referente à aspectos químicos ou físicos dos agentes participantes da adsorção. Quimicamente, por exemplo, por apresentarem forças intermoleculares superiores, ocasionando em uma adsorção mais eficiente, que é o caso de gases que apresentam maior tendência a se liquefazerem (CRITTENDEN; THOMAS, 1998). Quanto ao aspecto físico, o tamanho de poros do adsorvente, em conjunto com o diâmetro cinético das moléculas do adsorvato, podem agir seletivamente por questão de diferença de tamanho (THOMMES, 2007). Neste fator, destacam-se as peneiras moleculares, principalmente as zeólitas, visto que essas apresentam uma estrutura porosa regular, com tamanhos de poros de 3 Å a 20 Å, valores da mesma ordem de grandeza do diâmetro cinético de diversos gases.

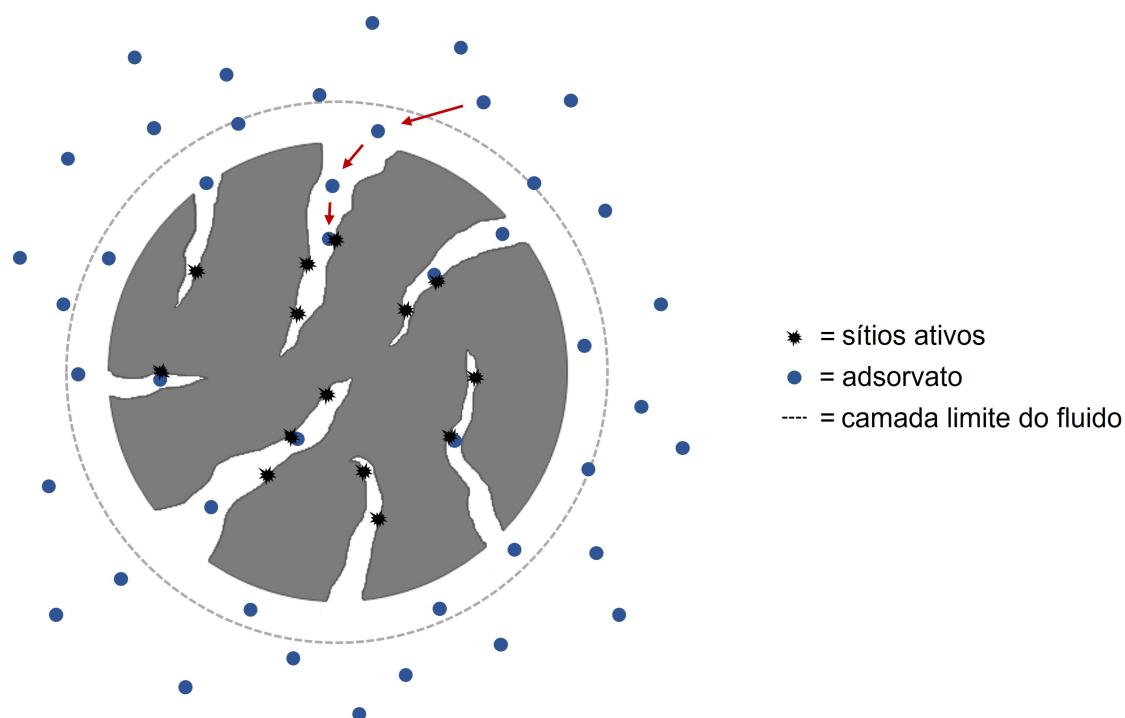
2.3.2 Cinética de adsorção

Processos de adsorção possuem importância em diversos tipos de aplicações, como por exemplo em purificação de águas, separações gasosas, remoção de compostos poluentes do ar e remoção de umidade de sistemas. Porém, para elaboração de um sistema de adsorção e desenvolvimento de um adsorvente, é essencial conhecer algumas características desse sistema, como a velocidade da adsorção, a quantidade adsorvida em um dado momento e no equilíbrio, os mecanismos envolvidos no processo de adsorção em questão, entre outros. Através das análises de cinética de adsorção do sistema é possível conhecer tais fatores, e assim, avaliar a eficiência adsorptiva do material.

Na Figura 18, observa-se os estágios de transferência de massa que ocorre durante a adsorção. São estabelecidas três etapas principais envolvidas neste fenômeno. A primeira delas é a difusão externa, que envolve a passagem do adsorvato pela resistência fornecida pela camada limite em volta das partículas do adsorvente.

Posteriormente, a difusão interna ocorre, relativa ao deslocamento do adsorvato pelos canais porosos do adsorvente. Nesta etapa, a resistência oferecida se deve às diferenças de tamanho entre o diâmetro dos poros, o diâmetro cinético do adsorvato e o percurso livre médio dessas partículas. A última etapa diz respeito ao processo adsorptivo da partícula nos sítios de adsorção. Apesar de serem três estágios, apenas as difusões externa e interna atuam como etapa limitante de uma cinética de adsorção, visto que a terceira etapa acontece muito rapidamente (TIEN, 2018).

Figura 18 – Esquemática dos estágios de transferência de massa na adsorção.



Fonte – O autor.

A fim de avaliar as taxas de adsorção e as etapas governantes durante o processo, inúmeros modelos matemáticos de cinética de adsorção foram estabelecidos, sendo alguns bastante consolidados na literatura. Dos que possuem finalidade de mensurar a cinética global de adsorção, destacam-se os modelos de pseudo-primeira ordem de Lagergren e de pseudo-segunda ordem (WANG, J.; GUO, 2020). Os modelos são aplicados em dados experimentais e é feita a averiguação da concordância do modelo aos dados através de valores próximos a 1 do coeficiente de correlação r^2 .

Teoricamente, o modelo de pseudo-primeira ordem assume uma proporcionalidade entre a velocidade de adsorção e a concentração de adsorvato no meio (BONELLI *et al.*, 2020). Já o modelo de pseudo-segunda ordem, este é baseado em uma condição onde a taxa de adsorção depende da capacidade de adsorção do adsorvente, e não na concentração de adsorvato do meio, sendo esta capacidade relativa à proporção entre o número de sítios ativos livres e ocupados (HO; MCKAY, 1999). Apesar

disso, uma melhor adequação dos dados experimentais a um desses modelos não sugere significados físicos envolvidos no processo adsorptivo.

Nestes dois modelos, as resistências dos estágios de transferência de massa estão agregadas e, assim, não é possível avaliar separadamente cada fenômeno. Com isso, a fim de complementar as informações obtidas por estas duas cinéticas, o modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris se mostra bastante útil para identificação dos mecanismos de adsorção envolvidos e para constatação da etapa limitante na cinética de adsorção (BORHAN *et al.*, 2019).

2.3.2.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

Na maioria dos estudos cinéticos de adsorção, emprega-se o modelo de pseudo-primeira ordem, analisando-se a concordância dos dados experimentais à equação. A forma diferencial do modelo de pseudo-primeira ordem é representada pela Equação (1):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (1)$$

Onde, q_t (mmol/g) é a capacidade adsorvida em um dado momento, q_e (mmol/g) representa a capacidade adsorvida no equilíbrio, t (min) é o tempo de adsorção e k_1 (min^{-1}) a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem. O cálculo dos parâmetros cinéticos pela equação linearizada pode apresentar parâmetros com baixa precisão, por isso o cálculo pelo método integral, através da equação não linearizada, é melhor empregada (WANG, J.; GUO, 2020). A Equação (2) apresenta o formato não linear da cinética de pseudo-primeira ordem:

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

Em processos lentos de adsorção, o valor de q_e pode não ser conhecido. Nestes casos, é necessário realizar uma estimativa do valor, seja por extrapolação dos dados, ou determinado por processos de tentativa e erro.

2.3.2.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem também é bastante utilizado para determinação dos parâmetros cinéticos. A Equação (3) apresenta a forma diferencial do modelo de pseudo-segunda ordem.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Da equação, q_t e q_e (mmol/g) representam as capacidades adsorvidas no momento t (min) e no equilíbrio, respectivamente. A constante de velocidade de pseudo-segunda ordem é apresentada como k_2 ($\text{g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$). A forma linearizada da equação é dada pela Equação (4):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

2.3.2.3 Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris

Em contrapartida aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, que não apresentam dados quanto aos fenômenos de transferência de massa envolvidos no processo, o modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris é utilizado para identificação da etapa controladora na cinética.

Como exposto anteriormente, as etapas controladoras são majoritariamente a transferência de massa externa ou a difusão interna. O primeiro estágio é relativo à adsorção das moléculas do adsorvato na superfície externa do adsorvente, enquanto que a segunda etapa é associada à difusão interna do adsorvato pelos poros do adsorvente até atingir os sítios internos de adsorção (CAMPOS *et al.*, 2018). A terceira etapa é normalmente muito rápida, e é assumida como não representativa à etapa controladora do processo (MOHAN; SINGH, 2002). O modelo é apresentado na Equação (5).

$$q_t = k_{dif,i} \cdot t^{1/2} + C_i \quad (5)$$

Onde, q_t (mmol/g) é a capacidade adsorvida no momento t (min), $k_{dif,i}$ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$) é a constante de velocidade de difusão intrapartícula referente à etapa i e C_i (mmol/g) é uma constante que possui relação com a espessura da camada limite, também relativo à i . A expressão é aplicada para as regiões retilíneas do gráfico gerado por q_t vs. $t^{1/2}$, sendo referentes aos estágios de transferência de massa.

3 ASPECTO INOVATIVO DA DISSERTAÇÃO

Como apresentado no Capítulo 2, a zeólita Na-LTA e o polidimetilsiloxano apresentam aplicabilidades relevantes em separação gasosa CO₂/N₂, porém sem avaliação da eficiência de ambos os materiais, quando utilizados conjuntamente, para separação por adsorção.

Dessa forma, o presente estudo desenvolveu compósitos adsorventes de zeólita Na-LTA/PDMS, para análise dos efeitos gerados pelo polidimetilsiloxano na adsorção de CO₂ e N₂, em temperatura de 25 °C e 1 atm. Sendo assim, esta dissertação buscou elucidar os seguintes aspectos, que não foram encontrados na literatura:

- O PDMS irá permitir a passagem de gás por sua cadeia polimérica, para estas condições de temperatura e pressão, por um processo de adsorção, em que não há aplicação de força para passagem das moléculas de gás do adsorvato?
- Qual o efeito gerado pelo PDMS nas cinéticas de adsorção de CO₂ e N₂?
- O compósito será capaz de regenerar sua capacidade de adsorção?
- Ocorrerá obstrução, por parte do PDMS, nos sítios de adsorção da zeólita no interior do compósito?

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, serão relatados todos os materiais empregados, os procedimentos experimentais aplicados e as diferentes caracterizações que as amostras sintetizadas e seus materiais precursores foram submetidas.

4.1 MATERIAIS

Os materiais descritos a seguir foram utilizados durante o desenvolvimento do projeto, seja na etapa de desenvolvimento das zeólitas, dos compósitos ou nos procedimentos de adsorção:

- Caulim, Caulisa Comércio e Beneficiamento de Minérios Ltda.;
- Hidróxido de sódio em micro-pérolas (NaOH, 97,0 % de pureza), Neon Comercial Ltda.;
- Água deionizada, purificada por processos consecutivos de destilação e de deionização;
- Borracha de silicone Bluesil RTV 3720 A e B (1:1), gentilmente fornecido por Elkem Silicones Brasil Ltda.;
- Zeólita 4A em *pellets* (0 – 25 % de aglutinante argiloso), Zeochem AG;
- Gás dióxido de carbono (CO₂, 99,0 % de pureza), White Martins;
- Gás nitrogênio, grau 4.6 (N₂, 99,996 % de pureza), White Martins;
- Gás argônio, grau 6.0 (Ar, 99,9999 % de pureza), White Martins.

4.2 MÉTODOS

O desenvolvimento do material adsorvente foi dividido em três etapas principais, referentes a sua progressão. Primeiramente, realizou-se uma avaliação do efeito de envelhecimento na síntese de zeólita Na-LTA a partir de metacaulim. Com os resultados avaliados, aprimorou-se a síntese, produzindo nove amostras diferentes de zeólita Na-LTA, a partir da variação nos parâmetros de temperatura de cristalização e concentração de NaOH do meio reacional. Por último, com base nas análises de caracterização, quatro dessas amostras foram escolhidas para elaboração de compósitos de zeólita Na-LTA/PDMS.

Inicialmente ao primeiro estágio, o caulim foi calcinado a 900 °C por 2 h, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em forno mufla (Fornitec, modelo F2-DM). Então, com base na síntese desenvolvida por Moreira *et al.* (2018), produziram-se duas

amostras de zeólitas (Z e ZE), a fim de verificar o impacto da adição de uma etapa de envelhecimento. Uma solução de hidróxido de sódio de 30 mL foi previamente obtida através da adição de 1,500 g das micro-pérolas de hidróxido de sódio em 29,330 g de água deionizada, com concentração de 1,24 mol/L (considerando pureza de 97,0 %). Em um recipiente de teflon, adicionou-se 3,000 g de metacaulim e a solução alcalina. As amostras foram então mantidas sob agitação por 10 min para garantir sua homogeneização, conforme especificado na formulação de zeólita Na-LTA estabelecida pela Comissão de Sínteses da Associação Internacional de Zeólitas (IZA, 2020).

Em sequência, a amostra Z seguiu o percurso comum da síntese, especificado mais a frente, porém a amostra ZE passou por uma etapa de envelhecimento sob agitação por 18 h, à temperatura ambiente. Este tempo selecionado foi um valor médio dos empregados na literatura.

As sínteses hidrotermais de ambas as amostras foram realizadas introduzindo-se o recipiente de teflon na autoclave de aço inoxidável, e aquecendo a autoclave em estufa de secagem, em temperatura de $150\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$, por 6 h. Após esse período, resfriou-se imediatamente a autoclave em água fria corrente, a fim de interromper o processo de cristalização. As amostras foram, então, filtradas à vácuo, por membrana de PVDF ($28\text{ }\mu\text{m}$), e feita a lavagem com água deionizada, até que o pH da água residual fosse próximo de 9. Por último, as amostras foram secas a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 48 h em estufa de secagem e deixadas em dessecador à vácuo.

Após análise de quantificação de fases de ambas as amostras, e de averiguação da importância dessa etapa adicional, ampliou-se o tempo de envelhecimento da síntese. Além disso, devido às informações encontradas em Murat *et al.* (1992) e Chandrasekhar (1996), que foram apresentadas na Seção 2.1.4.1, decidiu-se por reduzir a temperatura de calcinação do caulim de $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ para $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Com isso, o projeto seguiu para o segundo estágio de seu desenvolvimento.

Assim, em um planejamento experimental 3^2 , nove amostras de zeólita Na-LTA foram sintetizadas variando-se os parâmetros de temperatura de cristalização e concentração de NaOH, com valores baseados nas Tabelas 2 e 3. As sínteses foram realizadas com 3,000 g de metacaulim calcinado a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, por 2 h, com aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, e 30 mL de solução de hidróxido de sódio com três concentrações diferentes: 1,11 mol/L, 1,24 mol/L e 1,37 mol/L. Após homogeneização de 10 min, as misturas em recipiente de teflon foram seladas em autoclave, e levadas à estufa de secagem por 6 h, com temperaturas de cristalização de $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. O processo posterior foi o mesmo que o reportado para as amostras Z e ZE. Na Tabela 4 estão dispostos os códigos denominativos das amostras e seus parâmetros de síntese.

Além das amostras terem sido caracterizadas, estas passaram por uma adsorção de CO_2 a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 1 atm para todas as amostras, a fim de quantificação do potencial adsorptivo como uma forma de caracterização.

Tabela 4 – Denominação das amostras produzidas e parâmetros de síntese.

Amostras	Tempo de envelhecimento	Temperatura de cristalização	Concentração de NaOH na solução	Razão molar H ₂ O/NaO ₂
	(h)	(°C)	(mol/L)	
Z	0	150	1,24	89,5
ZE	18	150	1,24	89,5
Z1	24	110	1,11	99,3
Z2	24	130	1,11	99,3
Z3	24	150	1,11	99,3
Z4	24	110	1,24	89,5
Z5	24	130	1,24	89,5
Z6	24	150	1,24	89,5
Z7	24	110	1,37	80,7
Z8	24	130	1,37	80,7
Z9	24	150	1,37	80,7

Fonte – O autor.

Esta análise com CO₂ foi diferente das demais, empregando uma temperatura superior de dessorção, visto que neste momento ainda não se conhecia a estabilidade térmica do PDMS que seria utilizado na pesquisa. Mais detalhes sobre os procedimentos de adsorção serão comentados na Seção 4.3.8.

Por meio dessas caracterizações, quatro das nove amostras foram escolhidas para prosseguir com o andamento da pesquisa. As quatro amostras passaram por adsorção de CO₂ e N₂ a 25 °C e 1 atm, para análise cinética e comparação com os compósitos de zeólita Na-LTA/PDMS posteriormente feitos. A escolha foi realizada da seguinte forma: Para cada uma das três concentrações de hidróxido de sódio, escolheu-se a amostra que obteve maior formação de zeólita Na-LTA, resultando-se em três amostras. Além disso, também foi selecionada a amostra que gerou a menor quantidade de zeólita Na-LTA, a fim de comparação. A seleção foi realizada com intuito de otimização do processo de análise, visto o tempo de análise e o consumo de gás necessários para realizar cada procedimento. A justificativa das escolhas será apresentada na Seção 5.2.3.8, dos resultados de caracterização das amostras.

Com as quatro amostras definidas e com a análise termogravimétrica do PDMS realizada, o projeto seguiu para sua etapa final, de produção dos compósitos de zeólita Na-LTA/PDMS. Para isso, as zeólitas foram previamente ativadas em forno mufla a 250 °C por 16 h, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Em seguida, as quatro zeólitas foram prontamente seladas em dessecador à vácuo para garantir a menor adsorção possível no material, neste meio tempo. Tal procedimento foi realizado para evitar deformação do compósito durante a dessorção térmica, devido à liberação de

gases adsorvidos na zeólita, posicionada no interior da borracha de silicone.

Os compósitos de zeólita Na-LTA/PDMS foram então produzidos em béqueres, através da adição de 0,370 g de zeólita e 0,405 g do componente A do elastômero (mistura de polímeros de PDMS líquido e de silicones com terminação vinílica, sílica como *filler*, catalisador de platina e inibidor). Após homogeneização cuidadosa, a fim evitar geração de bolhas, adicionou-se 0,405 g do componente B (hidroximetilssiloxano, como agente de *crosslinking*) e misturou-se o conjunto.

Em sequência, o béquer foi deixado por 5 min em banho ultrassônico, para, então, seu conteúdo ser despejado em moldes de PVDC, de dimensões iguais a 3,0 cm x 0,2 cm x 0,2 cm. O molde foi colocado então no dessecador à vácuo, permitindo a vulcanização do PDMS por pelo menos 24 h, em temperatura ambiente. A proporção em massa de zeólita no compósito foi de aproximadamente 31 %. Apesar de ser uma proporção baixa, percebeu-se certa dificuldade de homogeneização, visto o pequeno volume ocupado pela massa de PDMS frente ao volume ocupado pela massa de zeólita, resultado da diferença significativa entre suas densidades.

Os compósitos formados foram cortados em tamanhos de 3 mm para serem submetidos a adsorções de CO₂ e N₂, a 25 °C e 1 atm. Já para as análises de microscopia, estes foram cortados em lâminas de espessura menor que 0,1 cm.

Todos os procedimentos empregados no decorrer da pesquisa foram resumidos e disponibilizados na forma de um fluxograma, como pode ser verificado na Figura 19. O eixo vertical principal representa o prosseguimento do projeto em relação à formação dos materiais. As caixas de texto e setas que estão tracejadas simbolizam as etapas de aplicação ou de caracterização das amostras a que se referem.

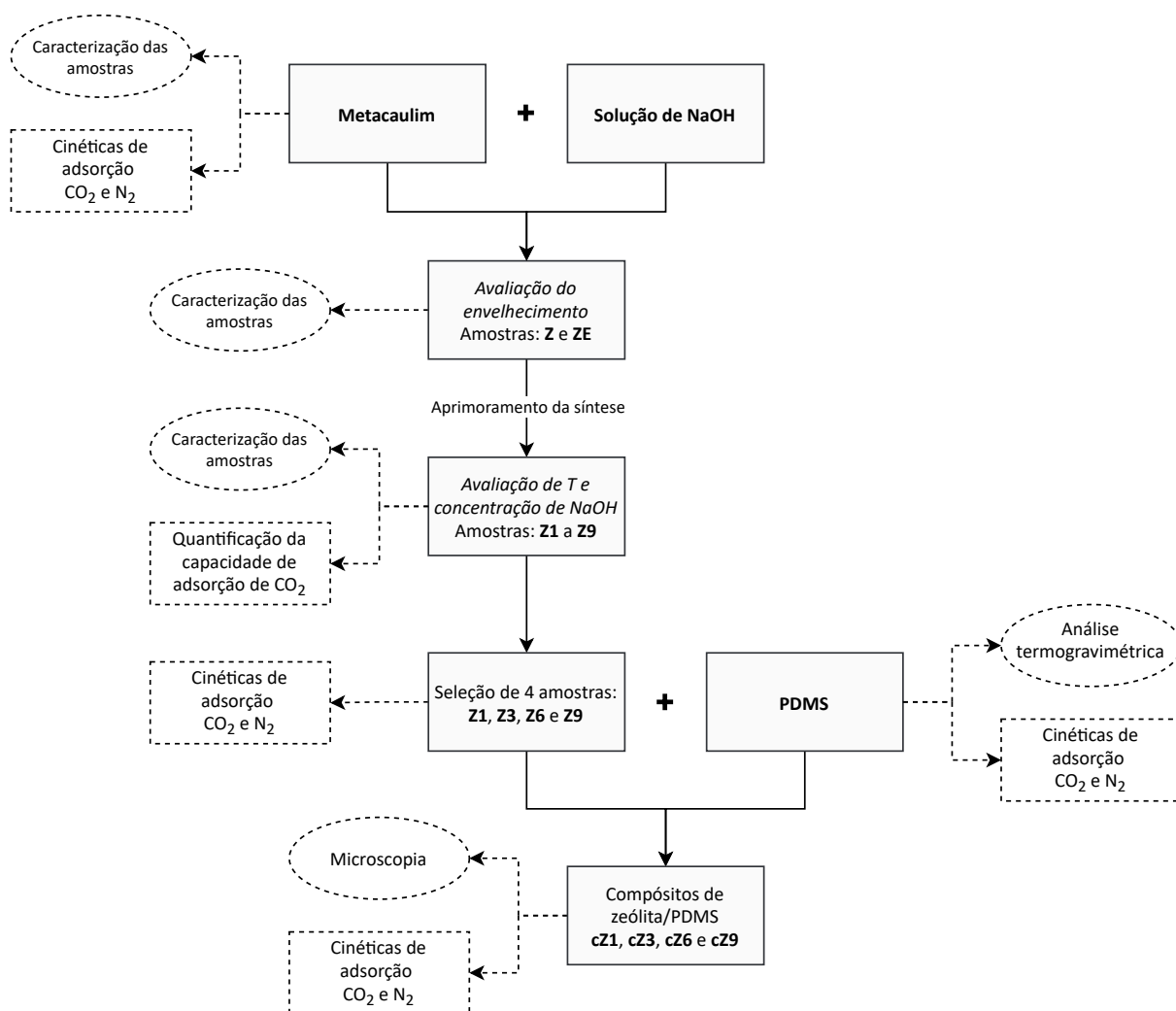
Na próxima subseção, serão apresentados os métodos de caracterização das amostras, além dos procedimentos utilizados na adsorção de CO₂ e N₂.

4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As técnicas de caracterização empregadas variaram conforme a amostra. Para o caulim, metacaulim, as amostras Z e ZE, e a amostra de zeólita 4A comercial foram realizadas análises de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Além disso, o caulim também foi avaliado por fluorescência de raios X, área específica por Brunauer-Emmett-Teller (BET) (FREIRE *et al.*, 2020) e análise termogravimétrica.

Para as nove amostras de Z1 a Z9, aplicaram-se as técnicas de caracterização por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectrometria por dispersão de energia, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, área específica por BET, análise termogravimétrica, além de uma quantificação do potencial adsorptivo total, com gás CO₂. Para o PDMS puro, foi avaliada sua degradação termogravimétrica. Os compósitos de zeólita Na-LTA/PDMS foram submetidos a microscopia das lâminas formadas.

Figura 19 – Fluxograma do desenvolvimento da pesquisa realizada.



Fonte – O autor.

Quanto aos procedimentos de aplicação dos materiais, foram executadas cinéticas de adsorção de CO_2 e N_2 para o metacaulim, as amostras selecionadas Z1, Z3, Z6 e Z9, zeólita 4A comercial, PDMS puro e compósitos de zeólita Na-LTA/PDMS.

4.3.1 Análise de composição química de óxidos

A análise de quantificação de óxidos através de fluorescência de raios X (FRX) do caulim já havia sido feita e publicada em outro trabalho do Laboratório de Energia e Meio Ambiente (FREIRE *et al.*, 2020). Esta caracterização foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais (LDCM), Instituto Senai de Tecnologia em Cerâmica (Criciúma). Para isto, empregou-se o equipamento da marca Malvern Panalytical, modelo AXIOS Max.

Através da quantificação química de óxidos presentes e do valor de perda ao fogo, foi possível calcular a composição do metacaulim. Utilizaram-se estes dados para

estabelecer as proporções Si/Al e Na/Si do meio reacional na síntese, a fim de adequar os parâmetros à faixa de valores comumente utilizados na formação de zeólita Na-LTA.

4.3.2 Análise de fases cristalinas

As análises foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios X (DRX), marca Rigaku, modelo MiniFlex600. Os parâmetros para análise foram de 2° a 50° como intervalo de medida (2θ), *step size* de $0,02^\circ$ e velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$. Foi utilizada uma quantidade conhecida de fluorita (fluoreto de cálcio, CaF_2) como padrão interno nas amostras. A quantidade empregada foi de 10 % em massa total da amostra analisada.

Os resultados de difração foram avaliados no *software* X'Pert HighScore Plus para identificação das fases cristalinas. A partir da identificação, realizou-se um método semi-quantitativo para mensurar as fases cristalinas das amostras, por meio do *software* Origin (SILVA, B. J. B. *et al.*, 2015). O cálculo foi realizado através da divisão entre o somatório das áreas de picos referentes à fase analisada e a área total da curva cristalográfica. A área da fase avaliada foi medida através da integração do tamanho dos picos a uma linha de base, obtida por suavização de mínimos quadrados assimétricos. A área total do perfil cristalográfico da amostra foi calculada a partir de uma linha base linear, posicionada no ponto mínimo de intensidade da curva. Ao final, foram desconsideradas os picos de fluorita e a umidade da amostra.

4.3.3 Análise morfológica

Os procedimentos foram executados no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), UFSC. O equipamento empregado foi um microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão por campo (FEG-MEV), marca JEOL, modelo JSM-6701F, na análise morfológica das amostras Z1 à Z9. Para as amostras de caulim, metacaulim, zeólita 4A comercial e para os quatro compósitos, utilizou-se o equipamento de microscopia eletrônica de varredura convencional com filamento de tungstênio (MEV), marca JEOL, modelo JSM-6390LV. Nas análises, foi empregada fita de carbono para aderir as amostras e fez-se o recobrimento com ouro.

Os resultados obtidos nesta análise permitiram avaliar a morfologia dos materiais e identificar a formação de zeólitas nas amostras, a disposição laminar do argilomineral caulinita presente no material precursor e a disposição das zeólitas em meio ao PDMS do compósito. Além disso, através das imagens de microscopia, mediu-se o tamanho médio dos cristais de zeólita Na-LTA formados, a fim de comparação entre as amostras. O tamanho foi obtido por meio da média das medidas laterais dos cubos, em uma amostragem de dez cristais aleatórios, que apresentassem arestas sem angulação de profundidade. O desvio padrão também foi avaliado.

4.3.4 Análise elementar

Realizaram-se as análises de espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS ou EDX) no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), UFSC. Foi empregado o equipamento de microscopia eletrônica de varredura convencional com filamento de tungstênio (MEV), marca JEOL, modelo JSM-6390LV, que possui um sistema de espectrometria de raios X acoplado. Da mesma forma que nas análises morfológicas desempenhadas neste equipamento, as amostras foram colocadas em porta amostras com fita de carbono e recobertas com ouro.

Na técnica de análise elementar, é examinada a superfície de uma partícula. Assim, apenas os cristais cúbicos de zeólita LTA presentes nas amostras foram quantificados. Apesar de ser uma técnica pontual, pôde-se identificar indícios da incorporação dos cátions de sódio na estrutura com o aumento da concentração de hidróxido de sódio no meio reacional. Conjuntamente, foi possível comparar a composição elementar das amostras, com a composição padrão de zeólita Na-LTA.

4.3.5 Análise de ligações químicas

Esta técnica foi executada no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP), UFSC. Previamente, pastilhas de KBr foram preparadas a partir das amostras, na Central de Análises do EQA, UFSC. O procedimento de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizado no equipamento da marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21. O intervalo de detecção aplicado foi de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , em modo de transmitância.

Através da capacidade de transmissão de radiação infravermelho dos átomos presentes nas amostras, e da variação das frequências vibracionais e rotacionais desses átomos, foi possível verificar a presença de certas ligações químicas presentes, que caracterizam a formação de zeólita Na-LTA nas amostras.

4.3.6 Análise de área específica

O procedimento utilizando método de BET foi efetuado no Laboratório da Central de Análises do EQA, UFSC. O equipamento empregado foi da marca Quantachrome Instruments, modelo Autosorb-1C. Executaram-se ensaios de fisissorção de gás nitrogênio a 77K, em pressões relativas de 0,0 a 1,0 atm. As amostras foram previamente desgaseificadas em temperatura de 200 °C e 300 °C , sob vácuo (10 a 7 torr).

As análises foram realizadas em duas bateladas diferentes, em momentos distintos. Os resultados apresentados não foram satisfatórios, com isso, alteraram-se os parâmetros da análise, como temperatura de desgaseificação e tempo de equilíbrio, além de aumentar a massa de amostra alimentada no equipamento, porém tais mudanças não surtiram efeitos. Avaliando o equipamento, percebeu-se que este não pôde

avaliar a área microporosa, uma vez que a opção de análise de microporos do *software* não estava funcionando, o que pode ter acarretado em tais resultados. Através dos resultados de distribuição de tamanhos de poros por BJH, foi possível averiguar esta justificativa, visto que o limite mínimo de detecção de tamanho de poros no equipamento foi de 17 Å, valor superior ao tamanho dos poros da zeólita Na-LTA (4,2 Å), sendo esses quem dão acesso à superfície microporosa interna do material.

4.3.7 Análise de degradação térmica

Esta técnica de caracterização foi executada no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA), UFSC. Para tal, utilizou-se a balança termogravimétrica da marca Shimadzu, modelo DTG-60. Esta análise foi realizada para o caulim, para uma amostra de PDMS puro e para uma das nove amostras que apresentou grande formação de zeólita Na-LTA (Z6). Nestes testes, avaliaram-se as perdas de massa das amostras e as análises térmicas diferenciais (DTA), empregando atmosfera inerte de argônio.

Para o caso do PDMS puro, realizou-se um aquecimento a partir da temperatura ambiente até 320 °C, com aquecimento de 10 °C/min, visto que o objetivo do teste era de identificação de uma temperatura segura para a dessorção térmica. Além disso, a estabilidade térmica do PDMS puro também foi avaliada durante a etapa completa de dessorção, que viria a ser aplicada, sendo aquecido até 250 °C a uma taxa de 2 °C/min, mantendo esta temperatura por 120 min e seguido por resfriamento durante 125 min. Já para a zeólita e caulim, avaliou-se a degradação térmica a partir da temperatura ambiente até 900 °C, com aquecimento de 10 °C/min.

4.3.8 Adsorção gasosa de gás carbônico e nitrogênio

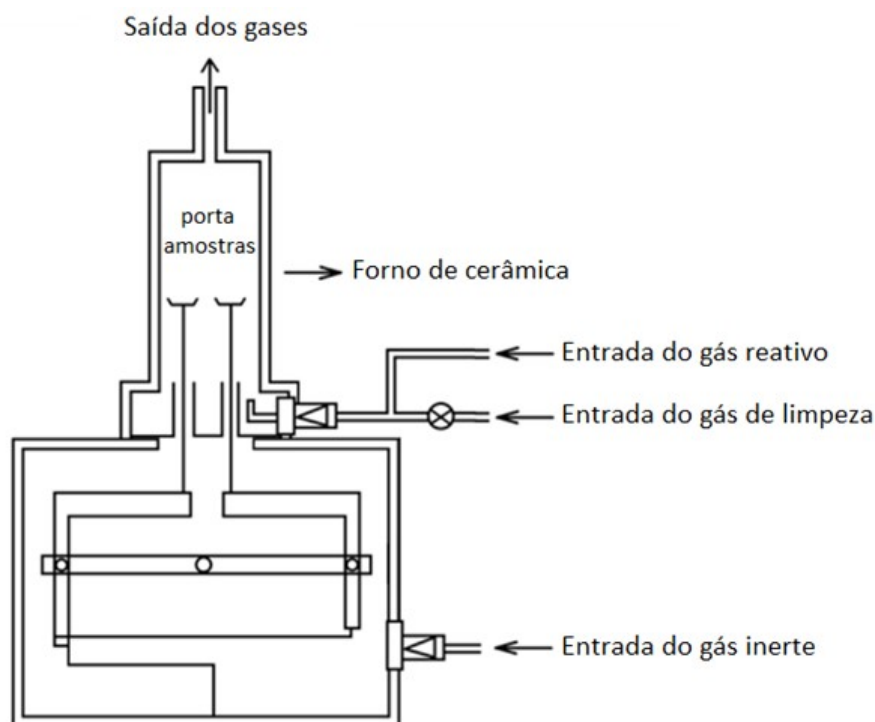
Os procedimentos de adsorção gasosa foram executados no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA), UFSC. O equipamento utilizado foi uma balança termogravimétrica, marca Shimadzu, modelo DTG-60, com um controlador de fluxo gasoso acoplado, marca Shimadzu, modelo FC-60A.

Os cilindros de gás são conectados ao equipamento principal por meio do controlador de fluxo, que atua na regulação de vazão de gás em consonância com os dados inseridos no *software* (TA-60WS). O fluxo do gás ocorre por duas entradas diferentes, em uma delas o gás inerte de arraste é conectado, e na outra o gás de adsorção. A capacidade máxima de vazão do sistema é de 200 mL/min.

O equipamento principal consiste em uma balança térmica, com dois porta amostras sustentados por hastes, que mantém os cadinhos (um com amostra, o outro como referência de massa) no interior do forno cilíndrico de cerâmica. Termopares acoplados aos detectores fazem medidas de temperatura de cada cadinho simultaneamente, permitindo identificar os processos térmicos que ocorrem com a amostra.

A faixa de operação do forno varia da temperatura ambiente a 1000 °C, em pressão atmosférica. Na Figura 20, pode-se observar uma esquematização da balança termogravimétrica.

Figura 20 – Esquema do fluxo gasoso no interior da câmara de reação da balança.



Fonte – Adaptado de Freire (2019).

Todos os cadinhos utilizados foram feitos de alumina. Para os casos de análise sem PDMS, utilizaram-se cadinhos cilíndricos sem tampa, com dimensões de 5,0 mm de diâmetro e 2,5 mm de altura. Já para amostras que apresentaram PDMS, foram empregados cadinhos com tampa, de dimensões iguais a 5,0 mm de diâmetro e 5,0 mm de altura. Esta diferença quanto à utilização da tampa, foi aplicada como medida preventiva à contaminação do sistema interno do equipamento, devido à possível evaporação de vapores do PDMS.

Todos os processos de adsorção foram realizados a 25 °C e 1 atm, com vazões constantes de gás de 100 mL/min, e estes podem ser divididos em três configurações de parâmetros diferentes.

O primeiro foi um processo de adsorção de CO₂ nas nove amostras, Z1 à Z9. Nestes testes, foram realizadas apenas quantificações de adsorção máxima de CO₂ para cada amostra, sendo utilizada como forma de comparação entre as nove amostras. As diferenças deste procedimento de adsorção em relação aos demais, foram a temperatura de dessorção e a ausência de estabilização mássica previamente à adsorção, não sendo possível utilizar os dados para avaliação da cinética.

Os ensaios foram realizados utilizando-se uma temperatura de dessorção de 320 °C, valor superior aos demais processos de adsorção realizados no projeto, que ocorreram a 250 °C. Essa temperatura havia sido inicialmente escolhida, visto que o valor se encontra dentro da margem de estabilidade térmica da zeólita Na-LTA, e pelo fato de que o processo de desidratação dessa zeólita ocorre em temperaturas de até 320 °C, de acordo com Breck (1974).

Porém, devido à temperatura de estabilidade térmica do PDMS, essa temperatura precisou ser reduzida para todos os casos posteriores. O gás de arraste empregado nestes testes iniciais foi o nitrogênio. A configuração deste conjunto de análises está disposta na Tabela 5. O primeiro segmento é procedimento padrão do equipamento e serve para realizar a purga inicial do sistema.

Tabela 5 – Parâmetros para quantificação do potencial de adsorção máxima das nove amostras de zeólita Na-LTA, Z1 à Z9.

Segmento	Taxa de aquecimento (°C/min)	Temperatura final (°C)	Tempo de residência (min)	Gás
1	10,0	35,0	60	N ₂
2	10,0	320,0	120	N ₂
3	-50,0	25,0	40	N ₂
4	0,0	25,0	370	CO ₂

Fonte – O autor.

Com a caracterização de degradação térmica do PDMS utilizado no projeto, o processo de adsorção foi reformulado para obtenção da cinética de adsorção, em uma segunda configuração de segmentos. Esta configuração abrangeu as cinéticas de adsorção de CO₂ e N₂ para as quatro amostras de zeólita Na-LTA selecionadas (Z1, Z3, Z6 e Z9), para o metacaulim e para a zeólita 4A comercial. Dessa forma, como explicado anteriormente, uma nova temperatura de dessorção foi estabelecida (250 °C) para que os resultados cinéticos pudessem vir a ser comparados aos obtidos pelos compósitos. Além disso, a fim de obter parâmetros cinéticos mais precisos, garantiu-se a estabilização mássica anteriormente à troca entre os segmentos 3 e 4, através do aumento no tempo de residência do segmento 3.

Além dessas mudanças, foram realizados dois processos de dessorção adicionais, posteriores à adsorção. O primeiro, onde apenas foi realizada a troca do gás de adsorção para o gás inerte de arraste, e o segundo, em que se elevou a temperatura novamente para 250 °C, ainda em atmosfera inerte. Esta configuração de segmentos encontra-se descrita na Tabela 6. O gás inerte de arraste utilizado foi o argônio.

Tabela 6 – Segundo conjunto de configuração de parâmetros de adsorção das amostras sem PDMS.

Segmento	Taxa de aquecimento	Temperatura final	Tempo de residência	Gás
	(°C/min)	(°C)	(min)	
1	10,0	35,0	60	Argônio
2	10,0	250,0	120	Argônio
3	-50,0	25,0	125	Argônio
4	0,0	25,0	370	CO ₂ / N ₂
5	0,0	25,0	200	Argônio
6	10,0	250,0	200	Argônio

Fonte – O autor.

Duas linhas de base, uma para o processo de adsorção de CO₂ e outra para N₂, foram também obtidas com os cadinhos vazios, para remover os efeitos de variação mássica devido às trocas dos gases durante o procedimento e às variações de temperatura no sistema.

A terceira batelada de ensaios de adsorção foi referente aos procedimentos de adsorção utilizando PDMS como barreira seletora. Para isso, a taxa de aquecimento foi alterada para um valor inferior nas etapas de dessorção térmica do material, com intuito de evitar deformações que poderiam vir a ser ocasionadas pela liberação intensa de gases com o aquecimento da zeólita Na-LTA, presente no interior do PDMS. Parâmetros podem ser visualizados na Tabela 7.

Tabela 7 – Configuração de parâmetros de adsorção das amostras com PDMS.

Segmento	Taxa de aquecimento	Temperatura final	Tempo de residência	Gás
	(°C/min)	(°C)	(min)	
1	10,0	35,0	60	Argônio
2	2,0	250,0	120	Argônio
3	-50,0	25,0	125	Argônio
4	0,0	25,0	370	CO ₂ / N ₂
5	0,0	25,0	200	Argônio
6	2,0	250,0	200	Argônio

Fonte – O autor.

Além disso, a fim de determinar se o PDMS contribuiu com o processo de adsorção do compósito, realizou-se o mesmo procedimento descrito para uma amostra de PDMS puro, tanto para CO₂, quanto para N₂. Linhas de base também foram construídas para esse conjunto de análises.

As variações de massa detectadas na balança termogravimétrica, foram transformadas em capacidade de adsorção, q_t para um determinado momento. O cálculo foi obtido pela Equação (6).

$$q_t = \frac{m_t - m_o}{m_o \cdot MM_{ads}} \cdot 1000 \quad (6)$$

Onde: q_t (mmol/g) é a capacidade de adsorção do gás, m_t (g) representa a massa da amostra no momento t (min), m_o (g) é igual a massa da amostra no último momento antes do início da adsorção, e MM_{ads} (g/mol) a massa molar do gás que foi adsorvido. No caso, 44 g/mol para adsorção de CO₂, e 28 g/mol para adsorção de N₂. O fator de conversão de unidade multiplicando a sentença serviu para ajustar a unidade de q_t de mol/g para mmol/g.

Para comparação das curvas de cinética de adsorção dos gases analisados, avaliou-se por meio da razão das capacidades de adsorção CO₂/N₂, registradas para cada valor de tempo das análises, gerando-se um gráfico de perfil de seletividade por tempo, sendo apresentada na Equação (7). Como esta forma de avaliação não foi encontrada na literatura, resolveu-se chamar de seletividade dinâmica ideal, visto que se baseia na comparação entre capacidades de adsorção de gases puros.

$$\text{Seletividade dinâmica ideal } (t) = \frac{q_{t(CO_2)}(t)}{q_{t(N_2)}(t)} \quad (7)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No capítulo de resultados e discussão, serão debatidos os resultados de caracterização e de aplicação das diferentes amostras, sendo dividido em quatro subseções. Nas duas primeiras seções serão apresentadas as caracterizações, inicialmente dos materiais precursores, e posteriormente das amostras sintetizadas e zeólita 4A comercial. Após isso, discutem-se os dados obtidos nas aplicações de cinética de adsorção dos materiais precursores e das amostras sintetizadas, em conjunto com a zeólita 4A comercial.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PRECURSORES

Nesta subseção, serão debatidas as caracterizações dos materiais precursores utilizados no projeto. Para o caulim e metacaulim, avaliaram-se os resultados obtidos nas análises de quantificação de óxidos, identificação e quantificação de fases cristalinas, morfologia, degradação térmica e área específica. Já para o PDMS, a degradação térmica será apresentada.

5.1.1 Composição química de óxidos

Os resultados da análise química por fluorescência por raios X do caulim, realizado por Freire *et al.* (2020), são apresentados na Tabela 8. Os valores de quantificação dos óxidos para o metacaulim calcinado a 800 °C foram calculados a partir da remoção percentual de perda ao fogo do caulim.

As concentrações dos óxidos de silício e alumínio no caulim estão de acordo com o padrão teórico de composição química da caulinita, que são iguais a 46,54 % de SiO₂, 39,50 % de Al₂O₃ e 13,96 % de H₂O (perda ao fogo), com base na célula unitária, de fórmula química, Al₄Si₄O₁₀(OH)₈ (MURRAY, 2006). Além disso, com base nos valores obtidos através da análise de FRX e nas relações de síntese relatadas na literatura (vide Tabela 2), certificou-se de que os valores de óxidos de silício e de alumínio representam proporções adequadas para síntese de zeólita Na-LTA, sem necessidade de balancear a concentração de um dos dois óxidos.

Quanto à presença de óxido de ferro na composição do caulim, o valor identificado na amostra não apresentou riscos à eficiência da síntese. Como já comentado na Seção 2.1.4.1, o trabalho de Murat *et al.* (1992) avaliou dois caulins diferentes quanto ao resultado da síntese, um com 0,60 % de óxido de ferro e outro com 1,3 % de óxido de ferro. Tendo em vista os resultados superiores, quanto à formação de zeólita Na-LTA, para o primeiro caulim desse artigo e a porcentagem de Fe₂O₃ do caulim utilizado nesta dissertação, averiguou-se que nenhum pré-tratamento de remoção do óxido de ferro seria necessário.

Tabela 8 – Quantificação de óxidos para o caulim e metacaulim, em fração mássica porcentual.

Óxidos quantificados	Caulim	Metacaulim
	(%)	(%)
SiO ₂	47,31	54,30
Al ₂ O ₃	38,51	44,20
K ₂ O	0,85	0,98
Fe ₂ O ₃	0,28	0,32
Na ₂ O	< 0,05	< 0,05
MgO	< 0,05	< 0,05
CaO	< 0,05	< 0,05
MnO	< 0,05	< 0,05
P ₂ O ₅	< 0,05	< 0,05
TiO ₂	< 0,05	< 0,05
Perda ao fogo	12,88	0,00

Fonte – O autor.

Conjuntamente, verificou-se que as concentrações de óxido de ferro em diferentes caulins utilizados em outros estudos, apresentaram valores superiores aos do caulim da atual pesquisa, de 0,28 %. As porcentagens encontradas variaram de 0,52 % a 1,42 % (MURAT *et al.*, 1992; CHANDRASEKHAR, 1996; GOUGAZEH; BUHL, 2014; MAIA *et al.*, 2019; AYELE *et al.*, 2016; WANG, P. *et al.*, 2019; VEGERE *et al.*, 2020).

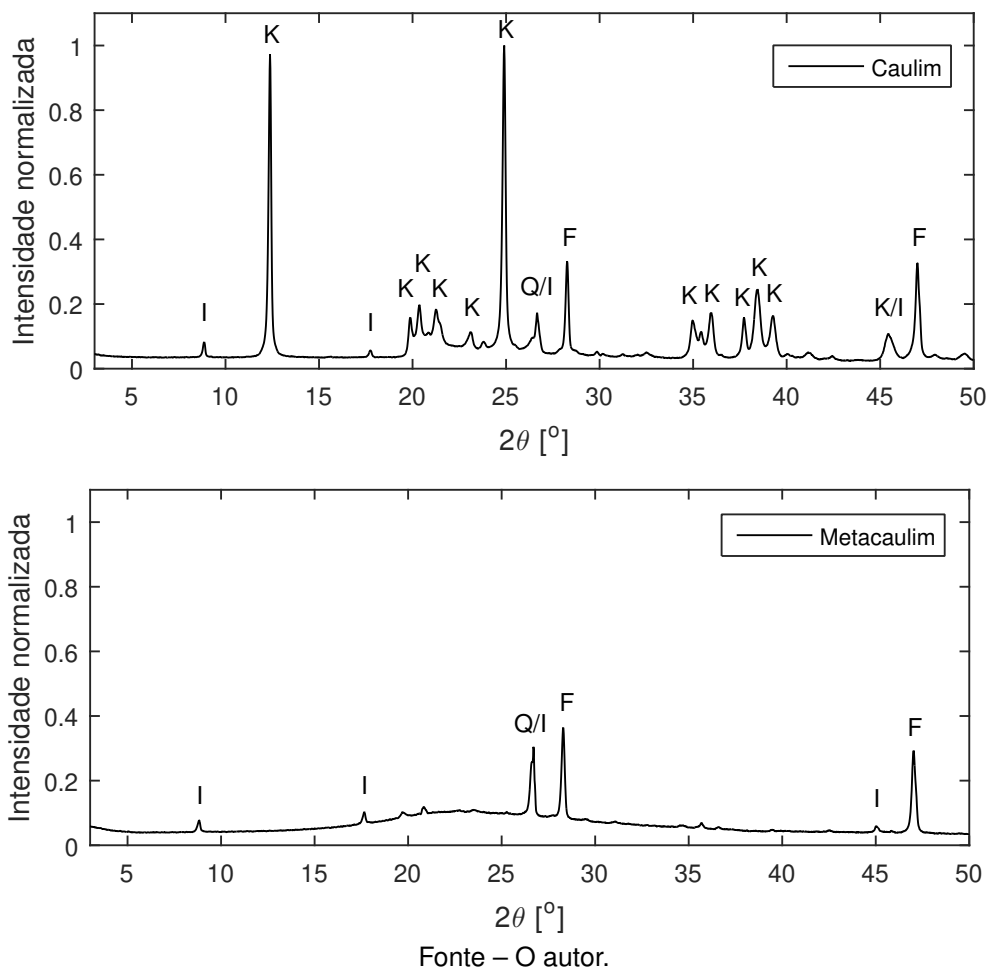
5.1.2 Identificação e quantificação de fases cristalinas

Os difratogramas de raios X do caulim e metacaulim, com identificação das fases cristalinas, estão dispostos na Figura 21. As intensidades de ambos os conjuntos de dados foram normalizadas em torno do valor máximo de intensidade atingido, a fim de comparação.

Na curva cristalográfica do caulim, percebe-se uma distribuição de picos referentes ao argilomineral caulinita (ICSD: 087771), bem formados e com elevadas intensidades. Resquícios de quartzo (ICSD: 083849) e ilita (ICSD: 090144) também foram identificados no caulim. Os picos referentes à fluorita (ICSD: 060369), tanto para o caulim, quanto para o metacaulim, são devidos ao padrão interno utilizado para quantificar as fases presentes nas amostras.

Por meio da calcinação do caulim a 800 °C, observou-se o desaparecimento total dos picos referentes à caulinita, e surgimento de uma ampla curvatura referente ao metacaulim amorfo, constatando-se a completude do processo de obtenção do

Figura 21 – Análise cristalográfica do caulim e metacaulim. Valores de intensidade normalizados com base no maior valor das amostras, a fim de comparação. Onde: K = caulinita (ICSD: 087771); Q = quartzo (ICSD: 083849); I = ilita (ICSD: 090144); F = fluorita (ICSD: 060369).



Fonte – O autor.

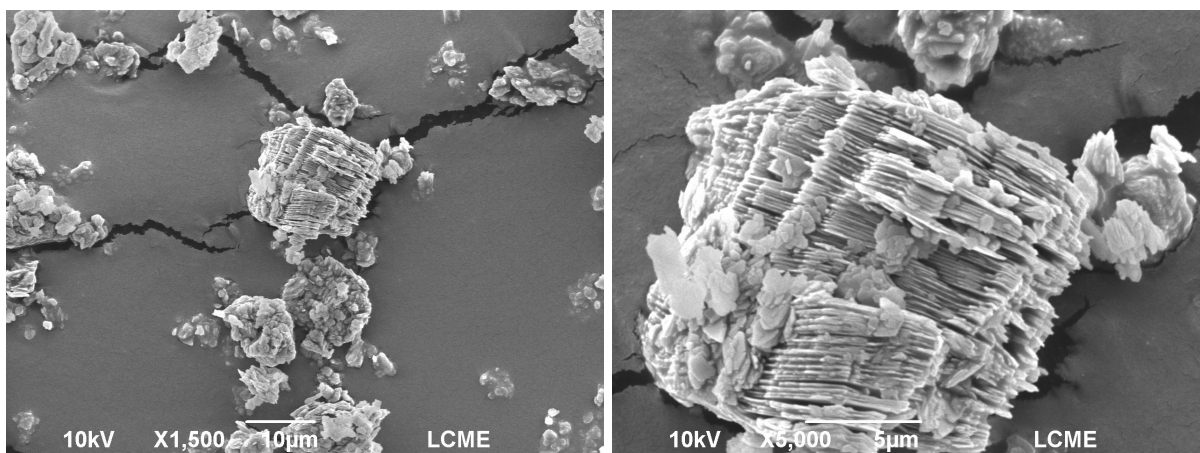
metacaulim. Como esperado, os resquícios de quartzo e ilita identificados na amostra de caulim, se mantiveram no metacaulim, tendo em vista a estabilidade térmica de ambos minerais nesta faixa de temperatura (ARAÚJO *et al.*, 2004).

5.1.3 Morfologia

Nas Figuras 22 e 23, estão dispostas as imagens de microscopia eletrônica de varredura do caulim e do metacaulim, respectivamente, com duas ampliações diferentes, de 1500 e 5000 vezes.

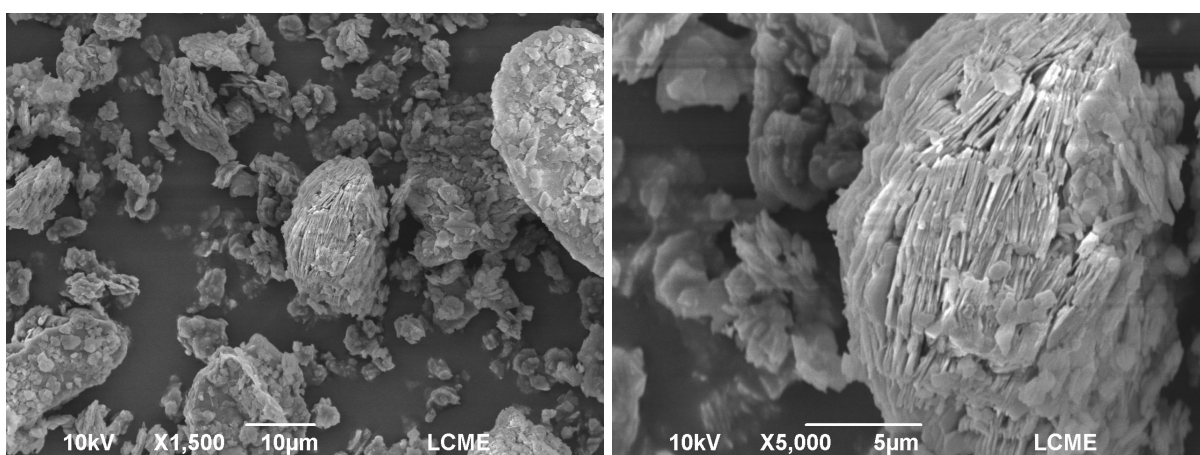
No caso do caulim, observou-se a estrutura lamelar característica do argilo-mineral caulinita com empilhamento de camadas. Em relação às imagens alusivas ao metacaulim, reparou-se uma semelhança com as do caulim, porém com visível aglomeração das camadas e demonstrando um aumento da desordem do material, característico do processo de obtenção do metacaulim.

Figura 22 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do caulim, em ampliações de 1500 e 5000 vezes (à esquerda e à direita, respectivamente).



Fonte – LCME.

Figura 23 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do metacaulim, em ampliações de 1500 e 5000 vezes (à esquerda e à direita, respectivamente).



Fonte – LCME.

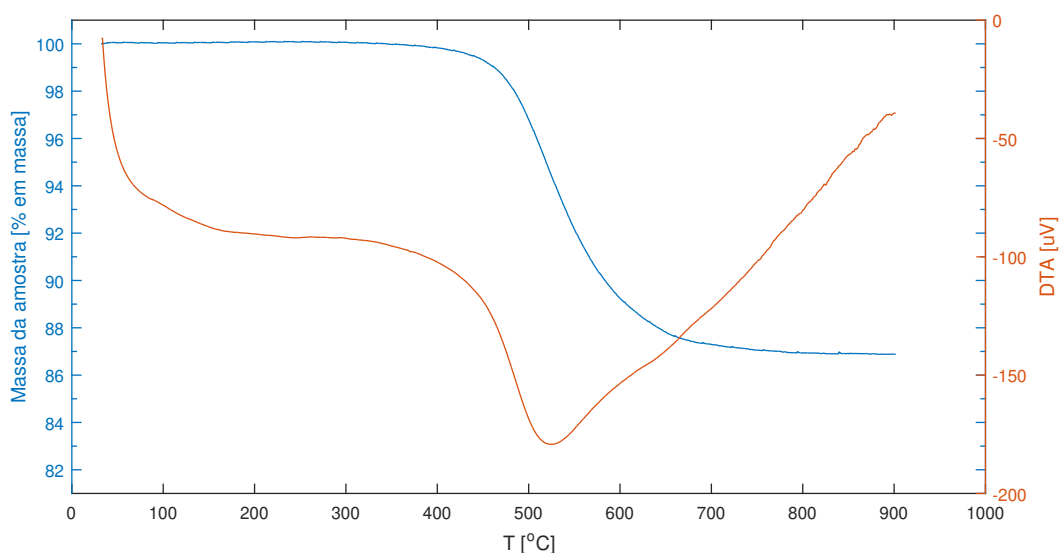
5.1.4 Área específica

O metacaulim teve sua área específica analisada, resultando em um valor de $7,7 \text{ m}^2/\text{g}$, com um volume total de poros de $0,0609 \text{ cm}^3/\text{g}$ e raio médio de poros de $157,60 \text{ \AA}$. Em comparação a outros metacaulins, com áreas relatadas na literatura, o valor obtido neste estudo foi inferior, apesar de demonstrar uma variação de pouca significância. Por exemplo, para Mácová *et al.* (2020), o metacaulim exibiu uma área de $13,98 \text{ m}^2/\text{g}$. Já Onutai *et al.* (2018) relatou valor de área específica igual a $9,83 \text{ m}^2/\text{g}$. Um terceiro trabalho, realizado por Z. Yu, W. Song e Ding (2020), alegou que o metacaulim utilizado apresentou em $10,07 \text{ m}^2/\text{g}$.

5.1.5 Degradação térmica do caulim

A curva de degradação termogravimétrica, em porcentagem momentânea de massa da amostra, por temperatura aplicada foi apresentada na Figura 24. No eixo direito das ordenadas é avaliado o diferencial térmico da amostra à referência.

Figura 24 – Degradação térmica do caulim.



Fonte – O autor.

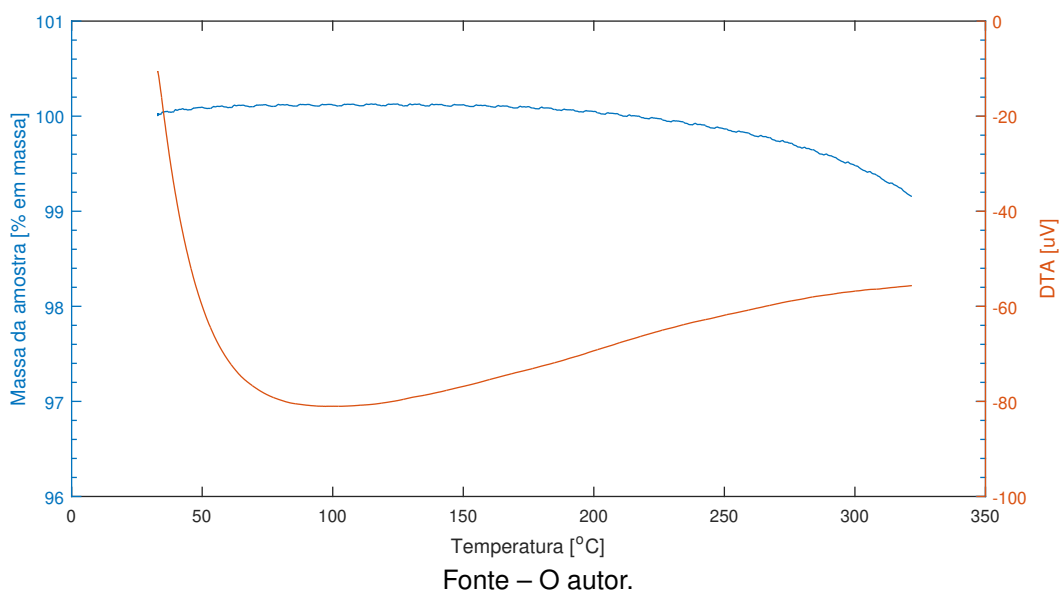
Por meio do gráfico, averiguou-se as informações disponibilizadas na literatura (SNELLINGS; MERTENS; ELSEN, 2012), demonstrando uma decomposição térmica brusca, referente à desidroxilação da caulinita, na faixa de temperatura entre 400 °C e 650 °C, com pico endotérmico em 520 °C. A decomposição estabilizou após 750 °C.

De acordo com (SHVARZMAN *et al.*, 2003), a perda teórica de massa do caulim no tratamento térmico, para um caso hipotético de 100 % de pureza, deve ser em torno de 13,76 %. No ensaio elaborado, a temperatura de 800 °C demonstrou uma degradação em massa de aproximadamente 13,07 %, enquanto a 900 °C, a massa perdida havia sido de 13,11 %. Dessa forma, foi possível certificar-se de que a temperatura de calcinação de 800 °C, durante um período de 2 h, foi adequada para obtenção do metacaulim, visto a variação insignificante de perda de massa entre as temperaturas.

5.1.6 Degradação térmica do PDMS

Disponibilizou-se na Figura 25, os resultados obtidos quanto à análise termogravimétrica do PDMS, até a temperatura de 320 °C, com aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera inerte de argônio. O eixo do lado esquerdo das ordenadas corresponde à massa da amostra em um devido momento (% em massa), o eixo da direita fornece os dados de temperatura diferencial da amostra frente ao referencial (µV). Os eixos das ordenadas foram traçados com referência à temperatura do sistema.

Figura 25 – Degradação térmica do PDMS.



Pelo gráfico da termogravimetria do PDMS, observou-se estabilidade da amostra até um valor próximo a 250 °C, apresentando uma massa de 99,87 % do valor inicial. A partir de então, os dados exibiram o início de uma redução acentuada na massa da amostra. A análise não foi continuada para evitar detrimento do equipamento, devido aos compostos voláteis que poderiam se desprender da borracha de silicone.

No estudo de Camino, Lomakin e Lazzari (2001), a degradação térmica atingida a 250 °C, em processo de aquecimento de 1 °C/min, foi de aproximadamente 2,5 % em massa, tanto em atmosfera inerte de nitrogênio, quanto oxidativa (ar). Tal perda de massa é associada à eliminação de radicais hidroxila ligadas à cadeia. A partir da temperatura de 290 °C, divergências entre as curvas das duas atmosferas foram observadas, demonstrando uma degradação brusca do PDMS em atmosfera oxidativa, enquanto a degradação em atmosfera de nitrogênio ocorreu de forma acentuada apenas a partir de 400 °C, aproximadamente.

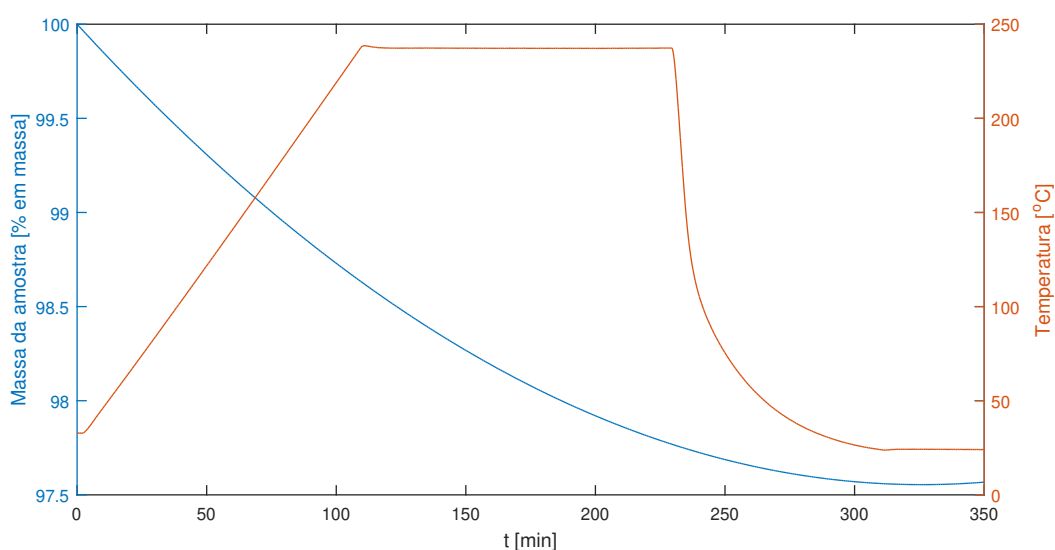
Esta degradação abrupta, evidenciada no trabalho de Camino, Lomakin e Lazzari (2001), é referente ao processo de despolimerização do PDMS, que resulta em oligômeros cíclicos voláteis provenientes da quebra das ligações Si-O, estando presentes na fase gasosa, em forma de pó ultra fino (GRASSIE; MACFARLANE, 1978; RICHARDS; HOLLINGSHURST; SEMLYEN, 1993).

Com base nos dados obtidos de degradação térmica, nas informações disponíveis na literatura e na necessidade do estudo em evitar a decomposição do PDMS durante os ensaios de sorção, escolheu-se o valor de 250 °C para posterior avaliação da estabilidade térmica. Nesta avaliação, observou-se o comportamento do PDMS em situação idêntica ao período de dessorção térmica que seria utilizado nas aplicações de cinética de adsorção. Este teste foi realizado a fim de promover um resultado mais

preciso, quanto ao efeito da temperatura durante o processo completo de dessorção. O ensaio foi aplicado utilizando apenas os três primeiros segmentos da Tabela 7.

Os dados do teste foram disponibilizados na Figura 26. A linha referente à degradação por tempo foi suavizada, visto que os dados do equipamento apresentaram oscilação, com tendência quadrática. O gráfico com os dados brutos foi providenciado no Apêndice A do documento.

Figura 26 – Análise da estabilidade mássica do PDMS a 250 °C.



Fonte – O autor.

No gráfico acima, percebe-se uma redução na massa do PDMS puro de 2,3 %, iniciando a estabilização da perda de massa ao final do processo de manutenção da temperatura de 250 °C. Como esperado, o valor foi maior que o alcançado na análise de termogravimetria do PDMS da Figura 25 (0,13 %), visto que houve permanência do material à temperatura de 250 °C, possibilitando a continuação da perda de massa referente a esta temperatura.

Apesar da perda superior de massa observada, o PDMS demonstrou estabilização na perda, e além disso, o valor exibido foi irrelevante, sem exibir efeitos negativos à aplicação dos compósitos de zeólita Na-LTA/PDMS. Sendo assim, a temperatura foi aceita para uso na dessorção térmica.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS

As caracterizações das amostras sintetizadas podem ser divididas em três partes principais: zeólitas Na-LTA inicialmente formadas, para estudo do efeito do envelhecimento, seguido das amostras de zeólita sintetizadas com o aprimoramento da síntese, avaliando-se os efeitos da concentração de NaOH e da temperatura de cristalização, e por último, uma análise morfológica dos compósitos de zeólita Na-LTA/PDMS. Os resultados obtidos de quantificação máxima de adsorção de CO₂ nas amostras de zeólita aprimoradas, também serão apresentados nesta seção, como uma forma de caracterização.

Previamente à exposição dos dados de caracterização, uma breve análise, quanto às composições utilizadas nas sínteses de zeólita Na-LTA, será apresentada com base na análise química do metacaulim.

5.2.1 Composições utilizadas na síntese de zeólita Na-LTA

Por meio das porcentagens em massa da composição de óxidos do metacaulim, foi possível estabelecer as relações molares do meio reacional nas sínteses. Quanto à variação de hidróxido de sódio empregada na síntese das zeólitas, escolheu-se utilizar a relação molar de Na/Si para prosseguir na distinção entre as amostras a respeito deste parâmetro, ao invés da concentração de hidróxido de sódio na solução. As relações molares Na₂O/SiO₂, SiO₂/Al₂O₃ e, conseqüentemente Na/Si e Si/Al, foram disponibilizados na Tabela 9.

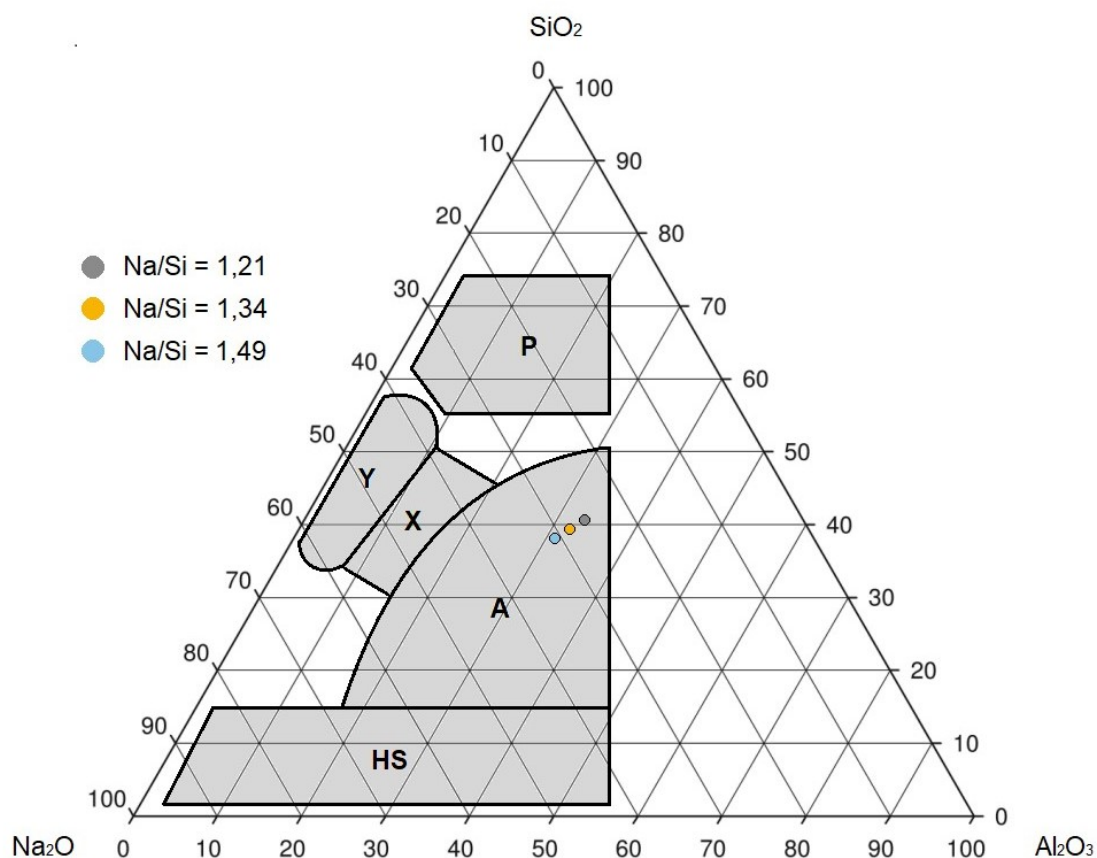
Tabela 9 – Relações molares empregadas nas sínteses de zeólita, calculadas a partir da quantificação de óxidos do metacaulim.

Concentração molar da solução de NaOH (mol/L)	Relações molares			
	Na ₂ O/SiO ₂	Na/Si	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Si/Al
1,11	0,60	1,21		
1,24	0,67	1,34	2,08	1,04
1,37	0,74	1,49		

Fonte – O autor.

Com o intuito de avaliar a adequação das quantidades utilizadas de metacaulim e hidróxido de sódio, nas diferentes sínteses, os valores referentes às proporções em massa dos óxidos SiO₂, Al₂O₃ e Na₂O foram destacados no diagrama ternário da Figura 27.

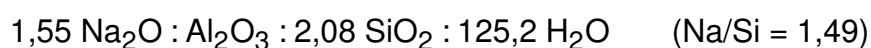
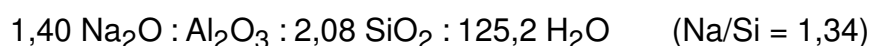
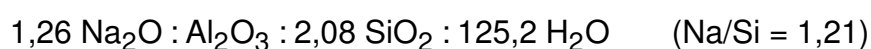
Figura 27 – Diagrama ternário de óxidos de silício, alumínio e sódio. As áreas representam o tipo de zeólita formada para uma dada proporção desses óxidos na mistura de síntese. (A = zeólita Na-LTA; X = zeólita X; Y = zeólita Y; P = zeólita P; HS = hidroxissodalita).



Fonte – Adaptado de Gómez (2004).

Nesse diagrama, observaram-se as áreas referentes ao tipo de zeólita que resulta de uma síntese empregando, no meio reacional, uma proporção específica dos óxidos de silício, alumínio e sódio. Com base nas áreas e nos posicionamentos das proporções empregadas, reconheceu-se que as proporções propostas para as sínteses estavam de acordo com a faixa de possibilidades de formação de zeólita Na-LTA.

Para finalizar e resumir as formulações aplicadas no estudo, as proporções molares dos óxidos e moléculas de água utilizadas nas sínteses de zeólitas foram dispostas abaixo:



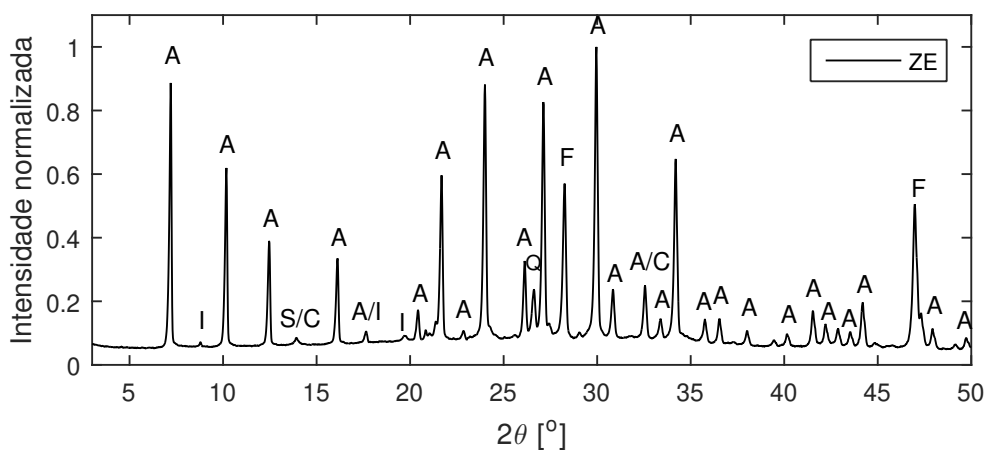
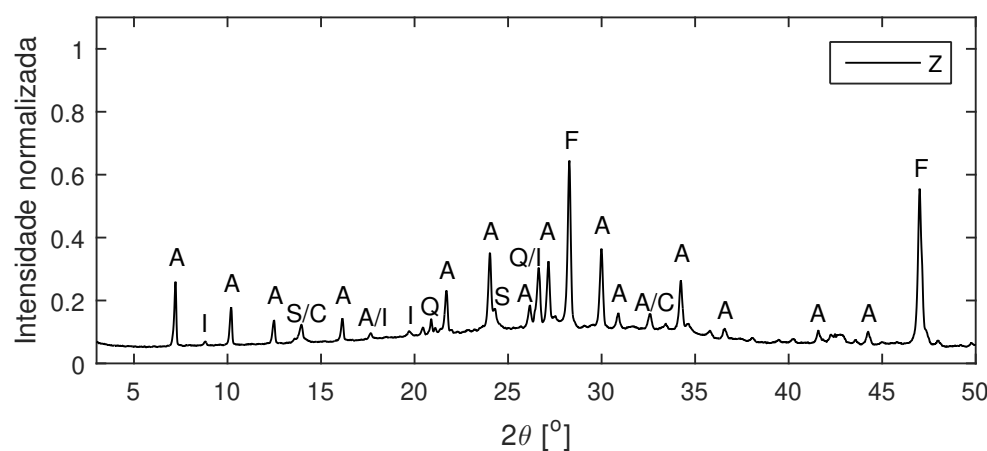
5.2.2 Zeólita sintetizadas para avaliação do efeito do envelhecimento

Fundamentadas nas informações apresentadas até o momento, duas sínteses de zeólitas foram realizadas, a fim de qualificar a etapa de envelhecimento, aplicada previamente à cristalização. Nesta subseção, serão discutidas as caracterizações dessas amostras, Z e ZE (sem envelhecimento e com envelhecimento de 18 h, respectivamente), para prosseguir com o aprimoramento da síntese de zeólita Na-LTA.

5.2.2.1 Identificação e quantificação das fases cristalinas

Na Figura 28, foram disponibilizados os perfis cristalográficos das amostras Z e ZE, com identificação das fases cristalinas existentes. As curvas foram normalizadas em relação à maior intensidade dentre estas amostras, para contrastar os picos.

Figura 28 – Análise cristalográfica das amostras Z e ZE. Valores de intensidade normalizados com base no maior valor das amostras, a fim de comparação. Onde: A = zeólita Na-LTA (ICSD: 024901); Q = quartzo (ICSD: 083849); I = ilita (ICSD: 090144); S = sodalita (ICSD: 015336); C = cancrinita (ICSD: 039920); F = fluorita (ICSD: 060369).



Fonte – O autor.

Comparativamente, percebeu-se uma ampla formação de picos de zeólita Na-LTA (ICSD: 024901) bem formados e com elevadas intensidades, para a amostra ZE. Para Z, a formação de zeólita Na-LTA foi inferior, com similaridade de intensidade em relação às outras fases cristalinas presentes, avaliadas como resquícios de formação.

Foram observadas nas amostras, a formação de fases sodalita (ICSD: 015336) e cancrinita (ICSD: 039920) em pequenas proporções, com menor desenvolvimento dessas fases na amostra que passou por envelhecimento, ZE. Tais formações são esperadas em pequenas proporções, visto que a zeólita Na-LTA é uma fase metaestável no processo de obtenção de sodalita e cancrinita (REYES; WILLIAMS; ALARCÓN, 2013).

Para ambas as amostras, os picos de illita (ICSD: 090144) e quartzo (ICSD: 083849) foram semelhantes, visto que fazem parte das impurezas presentes no caulim, mesmo após tratamento térmico, como pode ser visualizado na Figura 21. Sendo assim, pouca quantidade de impurezas foi identificada nas amostras.

Os picos de fluorita identificados fazem parte do padrão interno, sendo este mineral empregado para análise de quantificação das fases das amostras. Os resultados obtidos nessa quantificação foram apresentados na Tabela 10. Os valores foram dispostos por meio da remoção das quantidades referentes à CaF_2 , representando assim as frações mássicas em porcentagem relativas à massa da amostra.

Tabela 10 – Quantificação das fases nas amostras Z e ZE, em frações mássicas percentuais.

Amostra	Zeólita Na-LTA (%)	Ilita (%)	Quartzo (%)	Cancrinita (%)	Sodalita (%)	Fase amorfa (%)
Z	19,9	2,3	1,6	1,4	1,0	73,8
ZE	60,4	1,2	1,0	0,4	0,2	36,8

Fonte – O autor.

Por meio da quantificação, foi possível averiguar um crescimento maior que três vezes na formação de zeólita Na-LTA, através da aplicação da etapa de envelhecimento. Além disso, observa-se que a única fase que também sofreu alteração considerável foi a fase amorfa. As variações nas demais fases não foram expressivas, sendo consideradas variações de amostragem.

Dessa forma, entendeu-se que, com o envelhecimento, ocorre um tempo de indução amplificado que, em conjunto com o efeito mecânico da agitação, possibilita uma maior dissolução por hidrólise dos ânions reativos de silício e alumínio provenientes do metacaulim, na mistura.

Com o tempo superior das reações de hidrólise, é de se esperar uma elevação da concentração dos ânions de átomos T dissolvidos, aumentando então a quantidade destes compostos que reagirão e se redistribuirão no meio formando a fase amorfa secundária. Conseqüentemente, ter-se-á uma redução nos tempos necessários de nucleação e crescimento dos cristais, visto que a dissolução dos átomos T já estará praticamente finalizada, sem necessitar ocorrer simultaneamente.

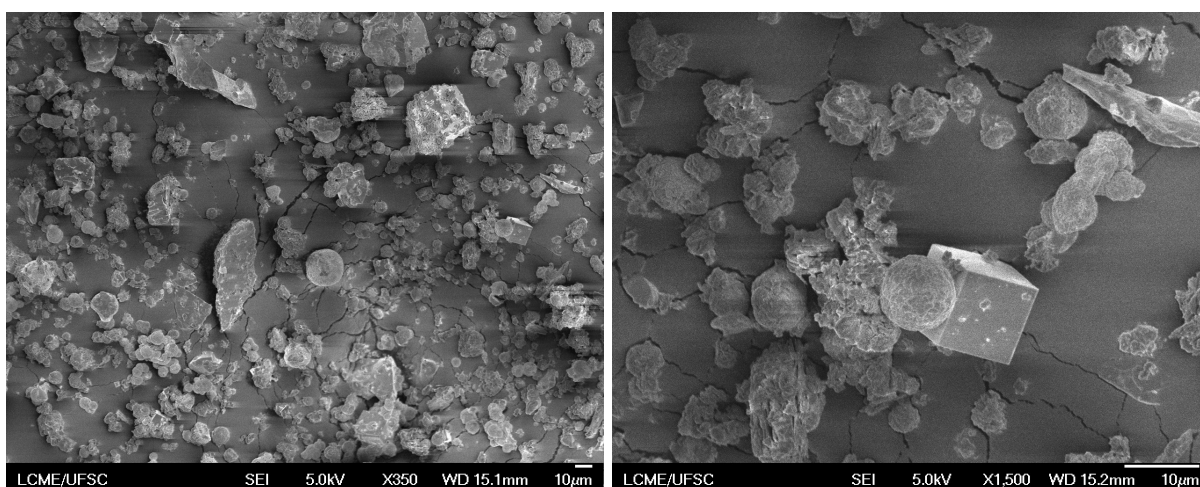
É de se esperar que tal etapa venha a proporcionar uma redução na quantidade de fase amorfa e aumento da presença de zeólita Na-LTA na síntese, uma vez que esta fase metaestável não havia sido favorecida na amostra sem envelhecimento. Caso a formação de zeólita Na-LTA houvesse sido favorecida na amostra Z, o processo de envelhecimento poderia ter ocasionado na redução de sua formação, favorecendo, então, uma fase de maior estabilidade referente ao processo aplicado.

5.2.2.2 Morfologia

As microscopias das amostras Z e ZE foram apresentadas nas Figuras 29 e 30, respectivamente, sendo exibidas com duas ampliações diferentes de imagem, de 350 e 1500 vezes.

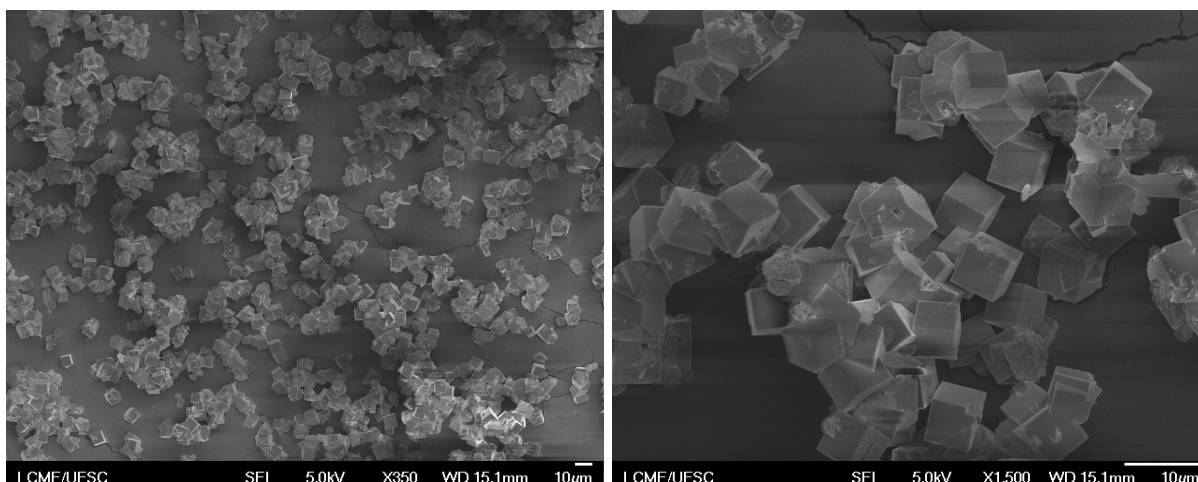
Através das microscopias da amostra Z, percebeu-se que a maior parcela da amostra é relativa à fase amorfa, com baixa presença de cristais cúbicos característicos de zeólita LTA. Foi possível observar também o aparecimento das esferas características da fase sodalita. Já nas imagens alusivas à amostra ZE, reparou-se na elevada formação dos cristais cúbicos de zeólita LTA, com tamanhos de cristais menores e distribuição mais homogênea desses tamanhos.

Figura 29 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra Z, em ampliações de 350 e 1500 vezes (à esquerda e à direita, respectivamente).



Fonte – LCME.

Figura 30 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra ZE, em ampliações de 350 e 1500 vezes (à esquerda e à direita, respectivamente).



Fonte – LCME.

Tais imagens de microscopia demonstraram concordância com os resultados discutidos pelas análises de identificação e quantificação das fases cristalinas, que apresentaram 19,9 % e 60,4 % de fase zeolítica na mistura sólida para Z e ZE, respectivamente.

Por meio das imagens, os tamanhos dos cristais foram avaliados conforme a metodologia reportada na Seção 4.3.3. Os valores foram disponibilizados na Tabela 11.

Tabela 11 – Tamanho médio lateral dos cristais cúbicos e desvio padrão.

Amostra	Tamanho médio lateral dos cubos	Desvio padrão
	(μm)	(μm)
Z	17,1	5,4
ZE	6,3	0,3

Fonte – O autor.

A diferença entre ambas as amostras foi perceptível, demonstrando que a aplicação da etapa de envelhecimento ocasionou não somente na redução do tamanho dos cristais, como também no aumento na homogeneidade de tamanho dos cristais, visto o menor desvio padrão da amostra ZE.

Tais efeitos são amplamente relatados na literatura para sínteses empregando reagentes puros, seja para zeólita Na-LTA ou para demais estruturas (BRECK, 1974; ZHANG; TANG; JIANG, G., 2013; YU, S.; KWON; NA, 2021). Porém, poucos resultados são disponibilizados quanto a estes efeitos em sínteses empregando reagentes alternativos, como o metacaulim.

5.2.3 Zeólita sintetizadas para avaliação da temperatura de cristalização e concentração de NaOH

Nesta seção, serão apresentados os resultados obtidos quanto às caracterizações das amostras sintetizadas após aprimoramento da síntese, referente às amostras com denominações de Z1 a Z9, previamente identificadas na Tabela 4. Após discussões das caracterizações das amostras, uma seleção de quatro dessas será realizada, prosseguindo assim para a última seção de caracterização de amostras sintetizadas, avaliando, por fim, os compósitos zeólita Na-LTA/PDMS quanto a sua morfologia.

5.2.3.1 Identificação e quantificação de fases cristalinas

As curvas cristalográficas das amostras de Z1 a Z9 foram dispostas em conjuntos de três difratogramas, sendo cada conjunto referente a uma relação molar Na/Si. Os gráficos relativos às amostras Z1, Z2 e Z3, as quais foram sintetizadas com relação molar de Na/Si de 1,21, foram disponibilizados na Figura 31. Para as amostras Z4, Z5 e Z6, com Na/Si igual a 1,34, as curvas foram dispostas na Figura 32. Por último, as curvas cristalográficas das amostras Z7, Z8 e Z9, desenvolvidas com proporção de Na/Si igual a 1,49, foram apresentadas na Figura 33.

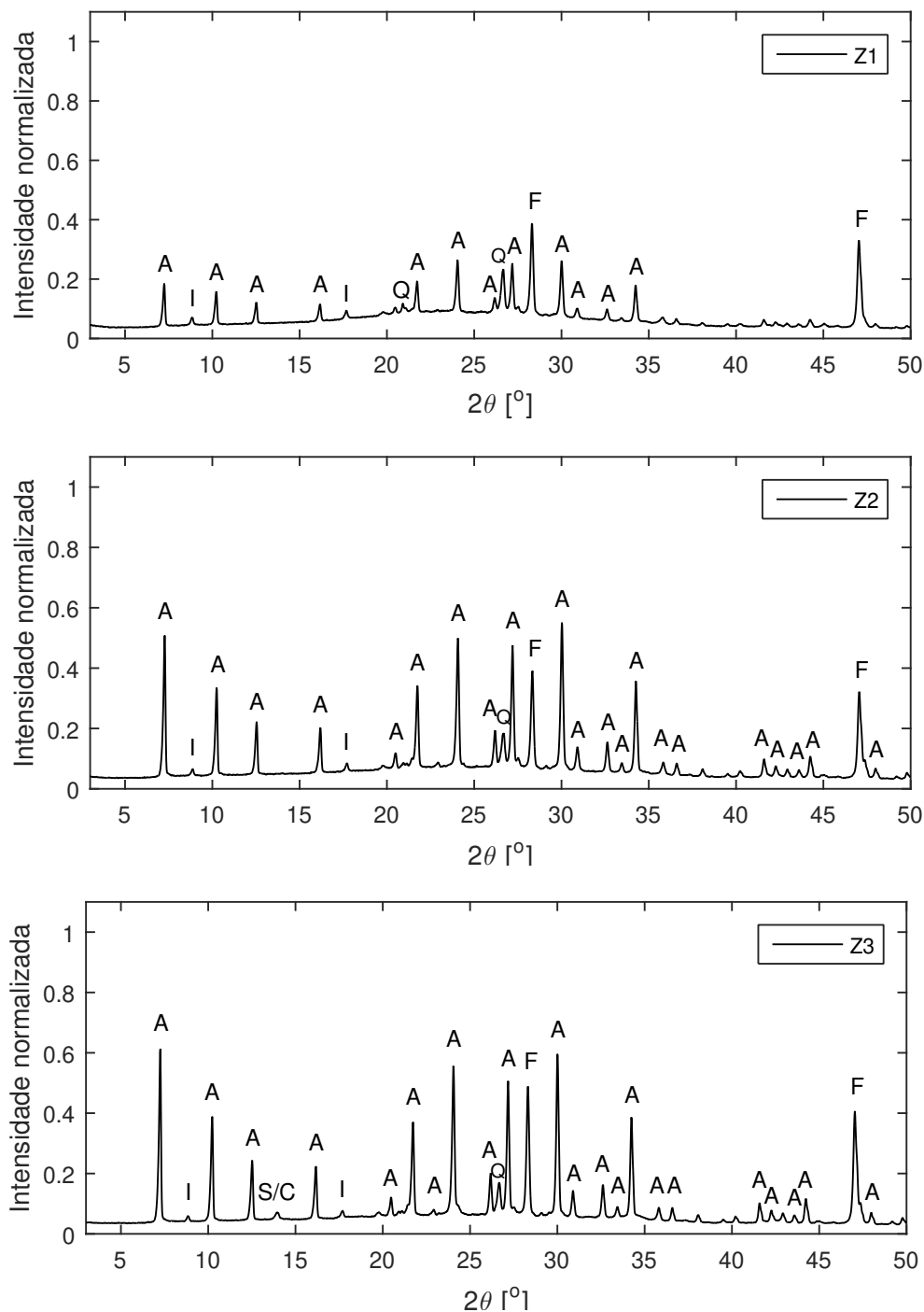
Igualmente aos gráficos de DRX anteriormente apresentados, os dados obtidos por difração de raios X das nove amostras foram convertidos para valores de intensidade normalizada, com base no valor máximo observado.

Mediante avaliação das curvas, reparou-se no crescimento dos picos referentes à zeólita Na-LTA (ICSD: 024901), proporcionalmente ao aumento, tanto da temperatura, quanto da concentração de hidróxido de sódio na solução de síntese.

Os picos referentes à ilita (ICSD: 090144) e quartzo (ICSD: 083849) não sofreram modificações aparentes entre as diferentes sínteses. A fase cancrinita (ICSD: 039920) esteve presente nas nove amostras, porém sempre com picos de intensidades insignificantes em comparação aos picos de zeólita Na-LTA, sem apresentar identificação nos gráficos por inviabilidade. Percebeu-se que, o aparecimento do pico de cancrinita/sodalita (ICSD: 015336) em $2\theta = 14^\circ$, ocorreu apenas na temperatura de cristalização de 150°C . Os picos de fluorita (ICSD: 060369) são parte do padrão interno utilizado para auxiliar na quantificação de fases.

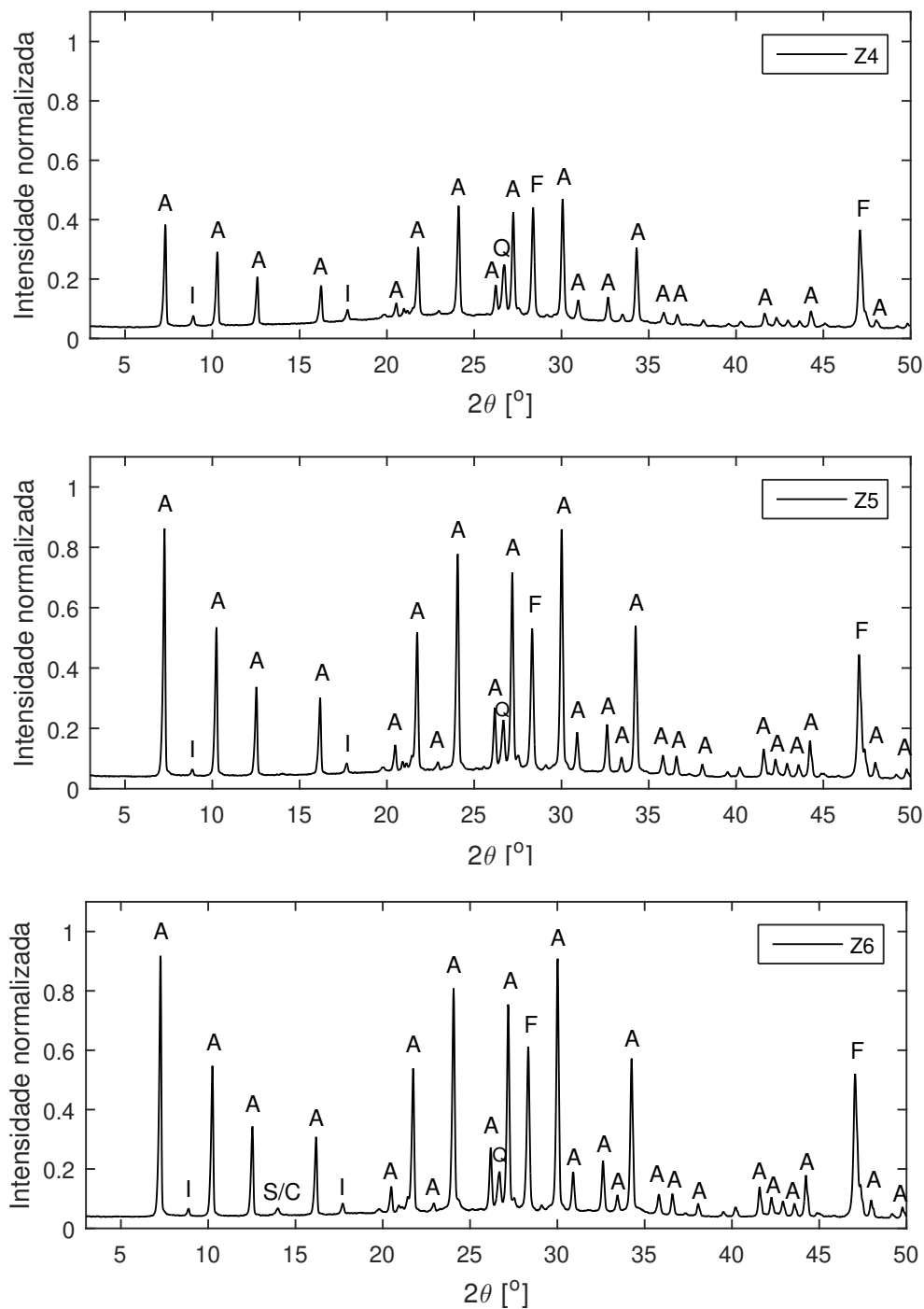
Avaliando-se o efeito da temperatura de cristalização, os picos de zeólita Na-LTA exibiram variações mais perceptível, quando se compararam as amostras sintetizadas nas proporções Na/Si de 1,21 (Z1 a Z3) e 1,34 (Z4 a Z6), sendo principalmente notada nas amostras de menor concentração de NaOH. Já para as amostras sintetizadas com a maior concentração de hidróxido de sódio, apesar de possuírem os picos com as maiores intensidades, os efeitos quanto ao aumento no valor de temperatura foram menos significantes do que nas amostras com Na/Si iguais a 1,21 e 1,34.

Figura 31 – Análise cristalográfica das amostras Z1, Z2 e Z3, sintetizadas com proporção molar Na/Si = 1,21, e temperaturas de cristalização de 110 °C, 130 °C e 150 °C, respectivamente. Valores de intensidade normalizados com base no maior valor dentre as nove amostras, a fim de comparação. Onde: A = zeólita Na-LTA (ICSD: 024901); Q = quartzo (ICSD: 083849); I = ilita (ICSD: 090144); S = sodalita (ICSD: 015336); C = cancrinita (ICSD: 039920); F = fluorita (ICSD: 060369).



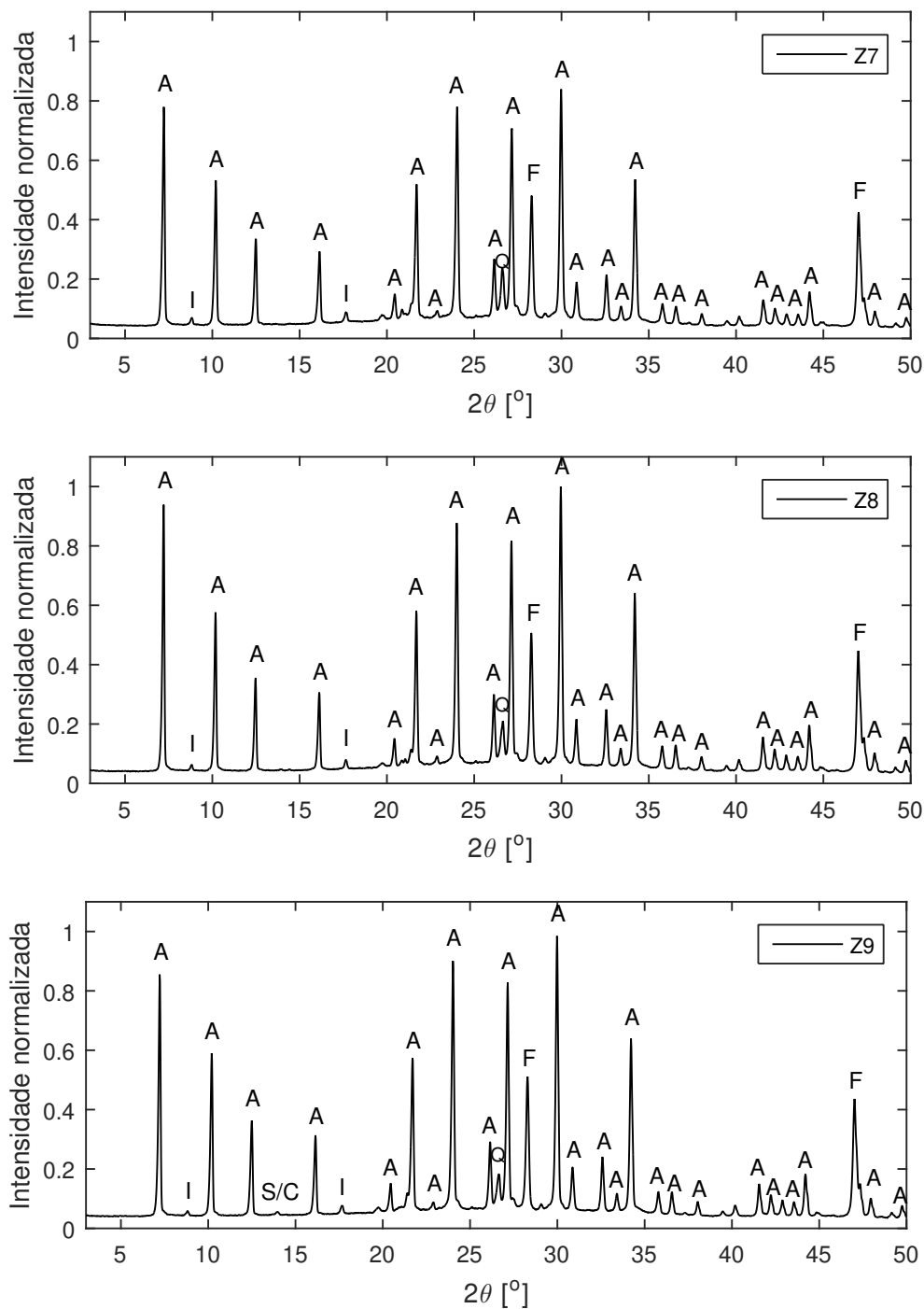
Fonte – O autor.

Figura 32 – Análise cristalográfica das amostras Z4, Z5 e Z6, sintetizadas com proporção molar Na/Si = 1,34, e temperaturas de cristalização de 110 °C, 130 °C e 150 °C, respectivamente. Valores de intensidade normalizados com base no maior valor dentre as nove amostras, a fim de comparação. Onde: A = zeólita Na-LTA (ICSD: 024901); Q = quartzo (ICSD: 083849); I = ilita (ICSD: 090144); S = sodalita (ICSD: 015336); C = cancrinita (ICSD: 039920); F = fluorita (ICSD: 060369).



Fonte – O autor.

Figura 33 – Análise cristalográfica das amostras Z7, Z8 e Z9, sintetizadas com proporção molar Na/Si = 1,49, e temperaturas de cristalização de 110 °C, 130 °C e 150 °C, respectivamente. Valores de intensidade normalizados com base no maior valor dentre as nove amostras, a fim de comparação. Onde: A = zeólita Na-LTA (ICSD: 024901); Q = quartzo (ICSD: 083849); I = ilita (ICSD: 090144); S = sodalita (ICSD: 015336); C = cancrinita (ICSD: 039920); F = fluorita (ICSD: 060369).



Fonte – O autor.

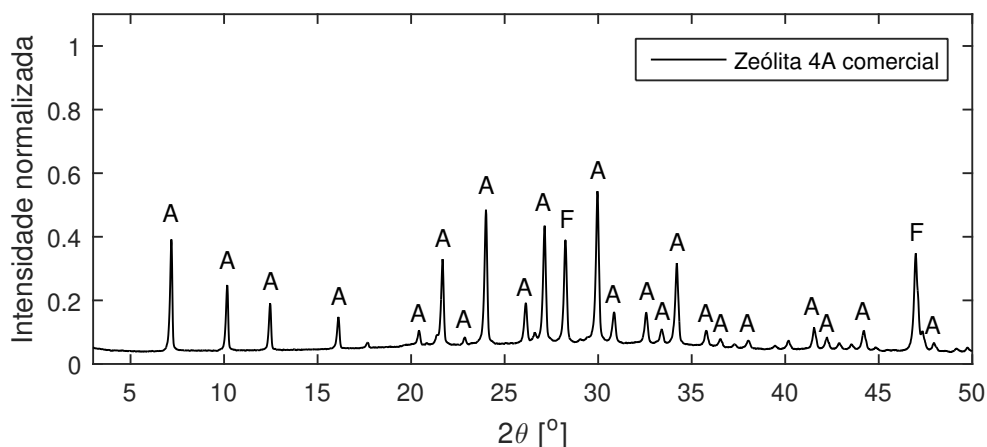
Comparando-se as amostras sintetizadas com mesmas concentrações de NaOH, observou-se que os picos de zeólita Na-LTA demonstraram avanços mais significativos ao elevar a temperatura de cristalização de 110 °C para 130 °C. Os picos cristalográficos de maiores intensidades de zeólita Na-LTA foram resultantes de processos de cristalização à temperatura de 150 °C.

Com base nessas observações dos gráficos apresentados, pôde-se considerar que, tanto a temperatura de 110 °C, quanto a proporção molar de Na/Si = 1,21 foram valores que não favoreceram a síntese de zeólita Na-LTA. Além disso, constatou-se que as amostras que apresentaram melhores resultados, quanto à proeminência dos picos de zeólita Na-LTA, foram Z6, Z8 e Z9.

A fim de avaliar os impactos entre os parâmetros utilizados, comparou-se as amostras Z3 (menor Na/Si, maior T) e Z7 (maior Na/Si, menor T). Assim, a amostra Z7, sintetizada a 110 °C e com Na/Si = 1,49, demonstrou intensidades superiores dos picos de zeólita Na-LTA, em relação à amostra Z3, sintetizada a 150 °C e Na/Si = 1,21. Para Z7, o valor médio das intensidades normalizadas, para os principais picos relativos à zeólita Na-LTA, foram de aproximadamente 0,8, enquanto que para Z3, esse valor foi de aproximadamente 0,6. Dessa forma, para a escala progressiva de valores de temperatura de cristalização e concentração de NaOH selecionadas nesse estudo, percebeu-se um maior impacto dos valores referentes à concentração de NaOH na síntese, do que da temperatura de cristalização.

Com intuito de comparação e validação das amostras sintetizadas, a curva cristalográfica da zeólita 4A comercial foi apresentada na Figura 34. Apesar das intensidades registradas serem inferiores, percebe-se que a amostra não apresentou impurezas, sendo apenas identificados os picos de fluorita do padrão interno.

Figura 34 – Análise cristalográfica da zeólita 4A comercial. Intensidade normalizada com o maior valor dentre as amostras sintetizadas. Onde: A = zeólita Na-LTA (ICSD: 024901); F = fluorita (ICSD: 060369).



Fonte – O autor.

Disponibilizou-se os resultados das quantificações das amostras na Tabela 12. Os valores foram apresentados em frações mássicas percentuais da amostra total, desconsiderando a resposta cristalográfica da fluorita das curvas de DRX e a umidade de cada amostra.

Tabela 12 – Quantificação das fases nas amostras Z1 a Z9, em frações mássicas percentuais.

Amostra	Zeólita Na-LTA	Ilita	Quartzo	Cancrinita	Sodalita	Fase amorfa
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Z1	22,2	2,3	2,0	0,4	0,0	72,9
Z2	48,8	1,8	1,5	0,9	0,1	46,9
Z3	54,5	1,6	1,3	1,3	0,4	40,9
Z4	42,9	2,7	2,0	0,8	0,0	51,6
Z5	65,8	1,8	1,6	1,1	0,0	29,7
Z6	72,4	1,8	1,6	1,8	0,4	22,0
Z7	64,9	1,8	1,6	0,4	0,0	31,3
Z8	72,0	1,7	1,5	0,5	0,1	24,2
Z9	75,2	1,8	1,7	0,9	0,2	20,2

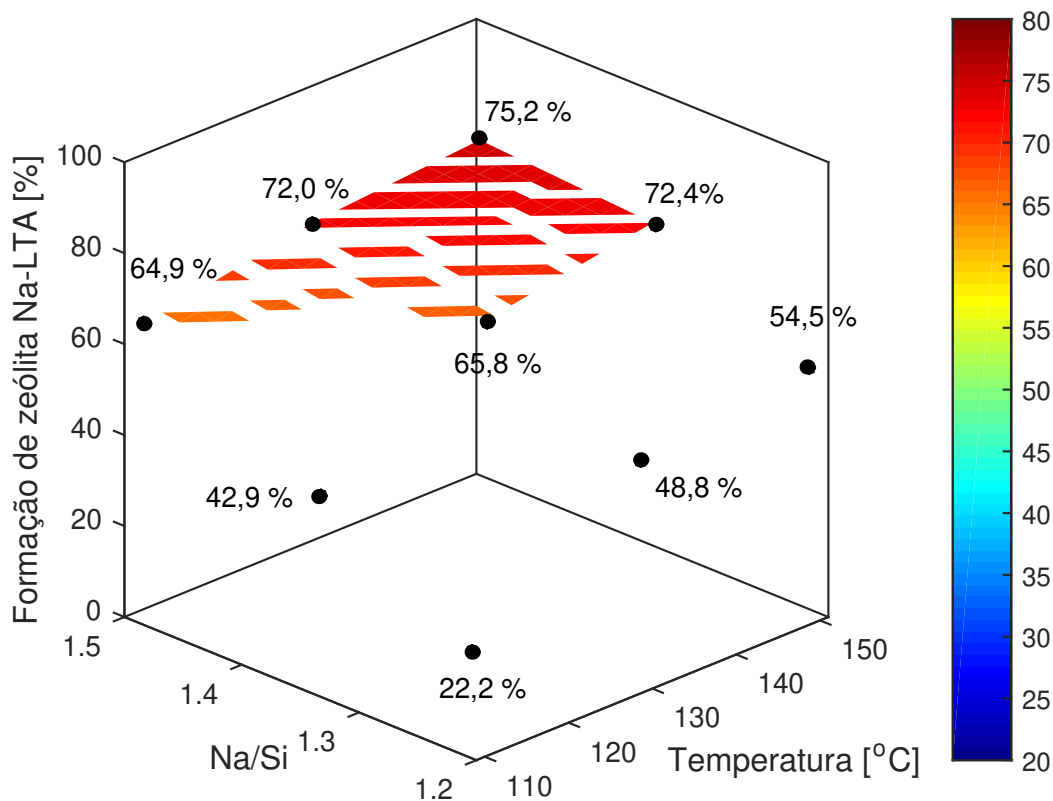
Fonte – O autor.

Com base nos resultados da quantificação, elaborou-se um gráfico de superfície de resposta, quanto à formação de zeólita Na-LTA, com base na variação dos dois parâmetros de síntese estudados, temperatura e razão molar Na/Si. O gráfico pode ser visualizado na Figura 35. Além disso, um gráfico bidimensional, que apresenta os valores percentuais de zeólita Na-LTA formados, em relação à temperatura de cristalização, foi disponibilizado na Figura 36, a fim de facilitar a comparação das amostras.

Por meio dos valores de quantificação de fases e pelos gráficos gerados, foi possível validar os aspectos deduzidos anteriormente, com base nos gráficos de DRX. Os valores de formação de zeólita, quanto aos valores de temperatura de cristalização aplicados, exibiram uma estabilização conforme a temperatura se aproximou de 150 °C. Tal observação indica que ultrapassar esse valor na síntese não traria efeitos significativos na taxa de formação de zeólita Na-LTA. Comportamento semelhante também foi observado para a concentração de hidróxido de sódio.

Tendo em vista os resultados obtidos e as discussões levantadas, pôde-se entender que um terceiro parâmetro haveria de ser melhor ajustado, a fim de aumentar a obtenção de zeólita Na-LTA, levando em consideração a estabilização observada para os parâmetros variados no estudo.

Figura 35 – Superfície de resposta de formação de zeólita Na-LTA, em fração mássica porcentual, por parâmetros da síntese, temperatura de cristalização e concentração de NaOH (proporção molar Na/Si).

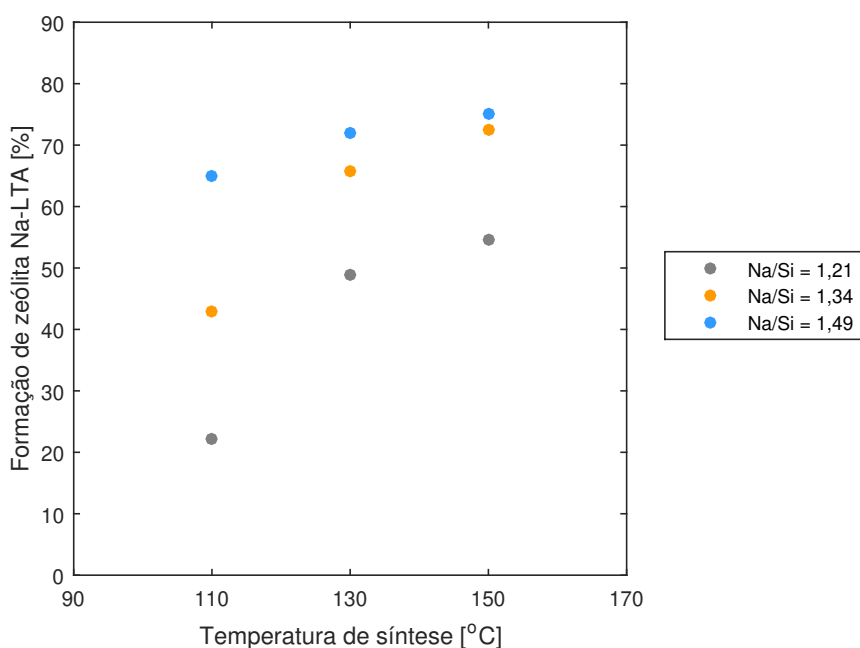


Fonte – O autor.

Com base na estabilização verificada, principalmente por meio do gráfico da Figura 36, compreende-se também que incrementos nos valores desses parâmetros poderiam vir a priorizar a formação de outra estrutura zeolítica, dada a metaestabilidade da fase zeólita Na-LTA neste processo de síntese.

Baseado no que já foi apresentado, e nos resultados encontrados na literatura, observou-se indícios de que reduções na massa de água deionizada, diminuindo assim a proporção molar H_2O/Na_2O , viriam a favorecer a obtenção de zeólita Na-LTA, possivelmente atingindo patamares de estabilidade superiores aos alcançados. Esta mudança agiria de forma a aumentar a concentração do composto mineralizante e dos cátions solubilizados no meio, expandindo-se a taxa de interação de ambos os agentes com a fonte de Si e Al. Assim, obteriam-se maiores taxas de dissolução dos átomos T, por meio de hidrólise ocasionada pelos íons hidroxila, além de amplificar os efeitos de moldagem estrutural, provocados pelos cátions em solução, incorporando assim uma maior quantidade de átomos de Al e, conseqüentemente, de Si, na estrutura cristalina.

Figura 36 – Avaliação bidimensional da formação de zeólita Na-LTA, em porcentagem da fração mássica, por temperatura de cristalização.



Fonte – O autor.

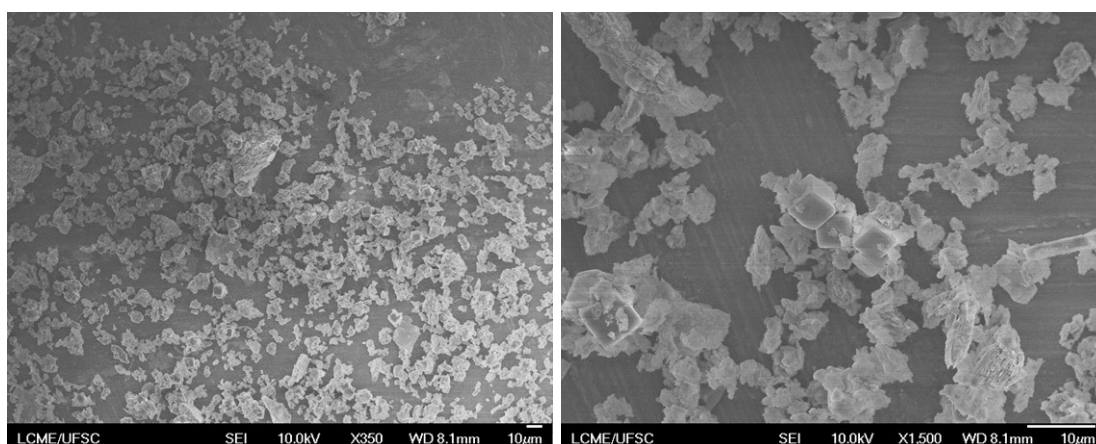
Além deste fator, incrementos na concentração de hidróxido de sódio e no tempo de envelhecimento também poderiam melhorar a quantidade de zeólita gerada. Quanto ao tempo de envelhecimento, foi possível avaliar o parâmetro comparando-se as amostras ZE e Z6, uma vez que foram sintetizadas com mesmos parâmetros de temperatura e concentração de NaOH, porém com tempos de envelhecimento diferentes. Na quantificação da amostra ZE, apresentada na Tabela 10, percebe-se um aumento considerável na obtenção de zeólita com o incremento de tempo de envelhecimento, variando de 60,4 %, no caso de ZE ($t_e = 18$ h), para 72,4 %, da amostra Z6 ($t_e = 24$ h).

O tempo de cristalização não foi considerado como um parâmetro com potencial de aperfeiçoamento da síntese, visto que a estabilização com a temperatura foi identificada, e que ambos os parâmetros possuem funções similares no mecanismo de síntese, acelerando a obtenção de uma fase estável para as condições aplicadas. Além disso, informações da literatura apontam que tempos de cristalização maiores que 6 h, mesmo com temperaturas menores que 150 °C, não demonstraram avanços significativos na formação da zeólita (MAIA *et al.*, 2019; AL JUBOURI *et al.*, 2019).

5.2.3.2 Morfologia

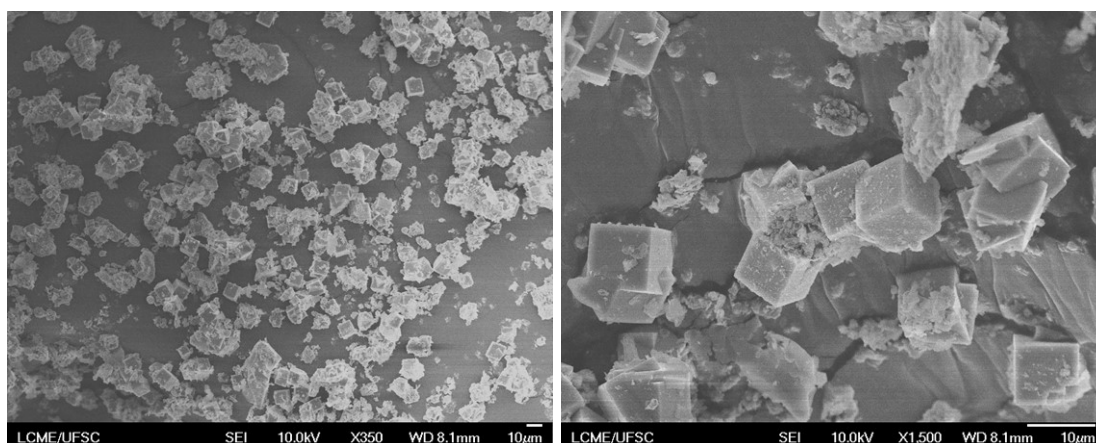
Nas Figuras com numerações de 35 a 43, encontram-se as imagens de microscopia eletrônica de varredura (FEG-MEV) das amostras Z1 a Z9, em ordem crescente de denominação, sendo disponibilizadas com magnificações de 350 e 1500 vezes.

Figura 37 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra Z1, em ampliações de 350 e 1500 vezes (à esquerda e à direita, respectivamente).



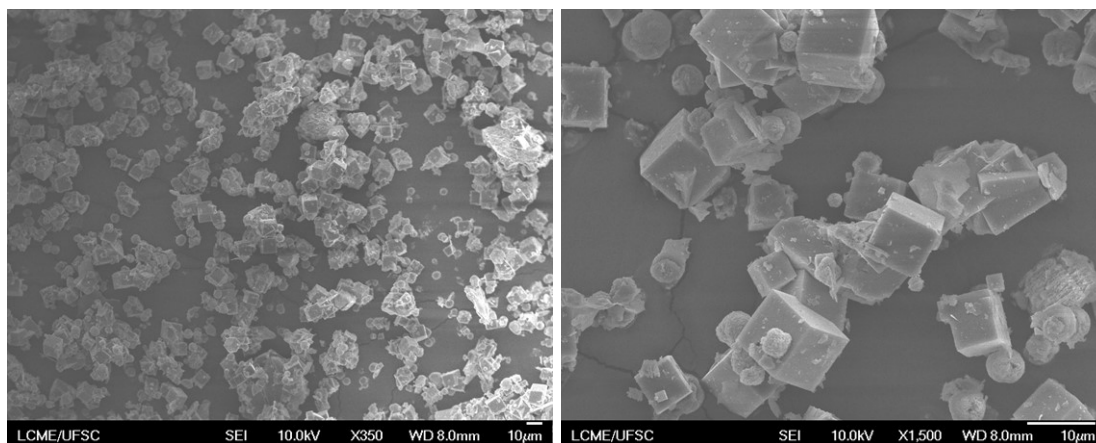
Fonte – LCME.

Figura 38 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra Z2, em ampliações de 350 e 1500 vezes (à esquerda e à direita, respectivamente).



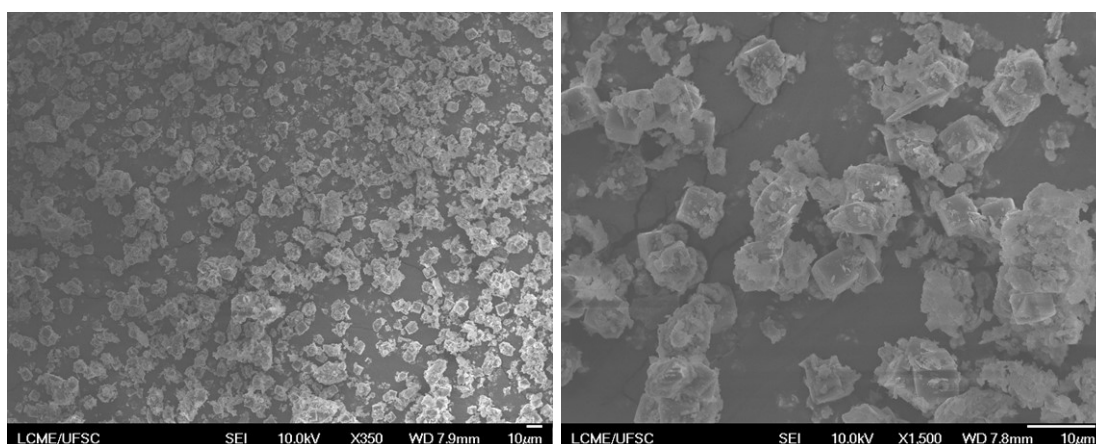
Fonte – LCME.

Figura 39 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra Z3, em ampliações de 350 e 1500 vezes (à esquerda e à direita, respectivamente).



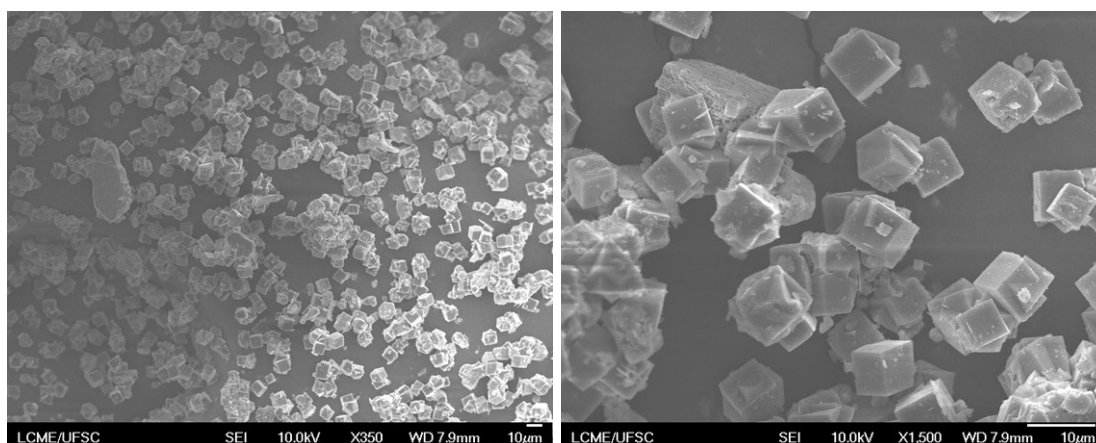
Fonte – LCME.

Figura 40 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra Z4, em ampliações de 350 e 1500 vezes (à esquerda e à direita, respectivamente).



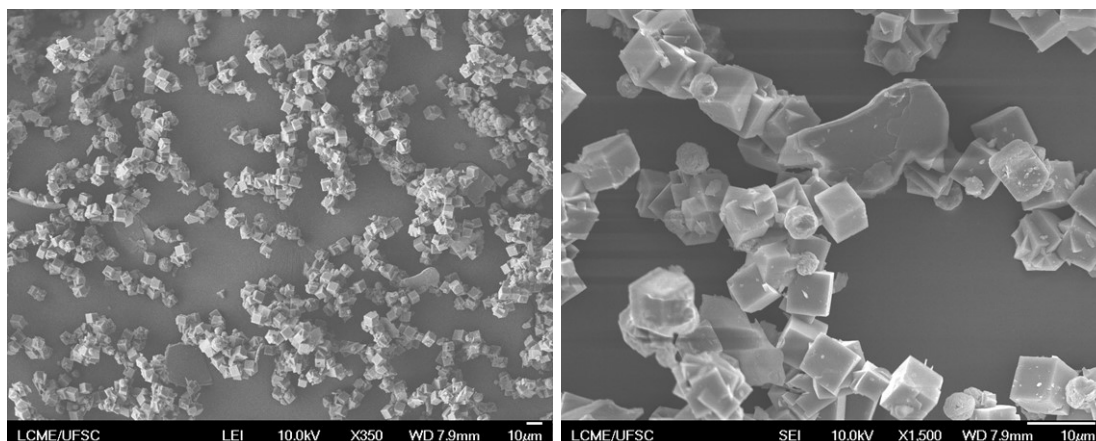
Fonte – LCME.

Figura 41 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra Z5, em ampliações de 350 e 1500 vezes (à esquerda e à direita, respectivamente).



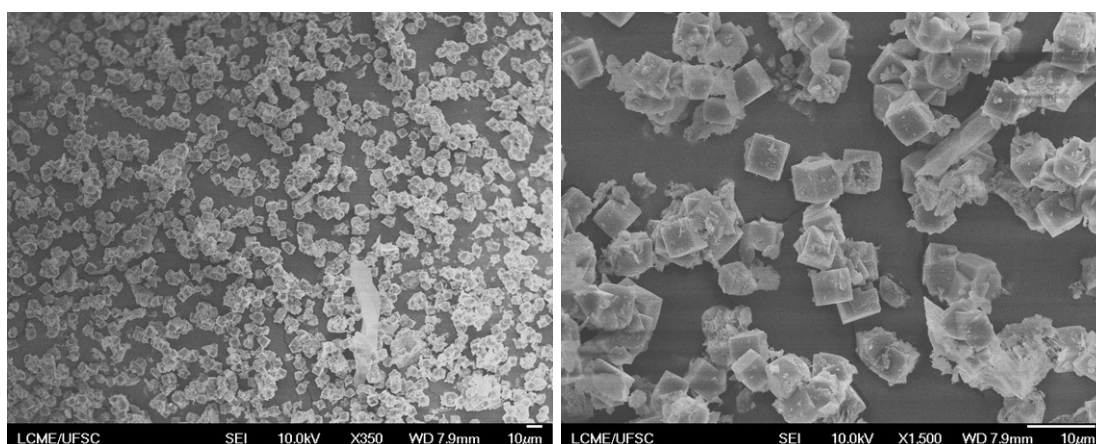
Fonte – LCME.

Figura 42 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra Z6, em ampliações de 350 e 1500 vezes (à esquerda e à direita, respectivamente).



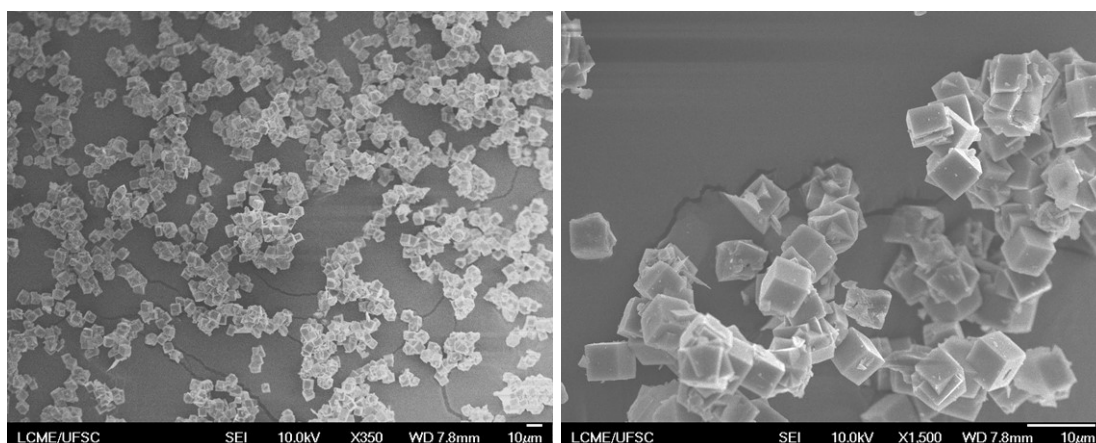
Fonte – LCME.

Figura 43 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra Z7, em ampliações de 350 e 1500 vezes (à esquerda e à direita, respectivamente).



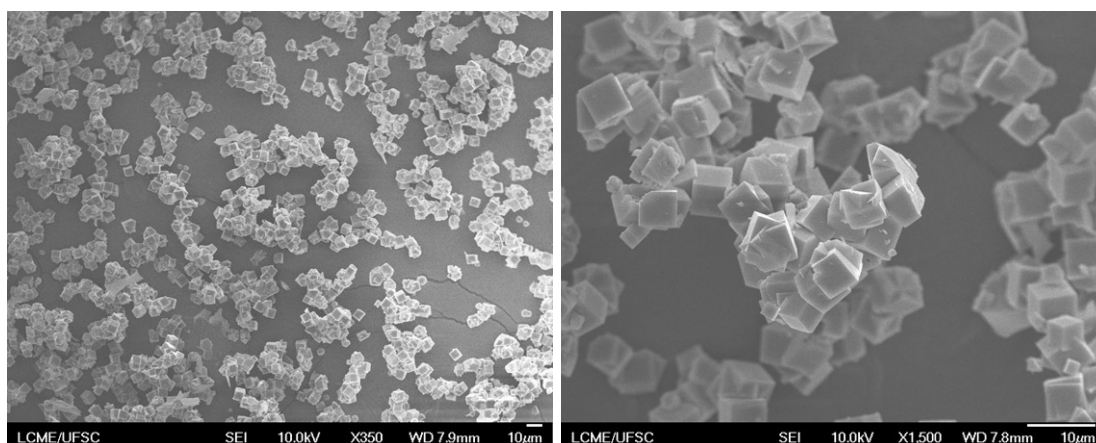
Fonte – LCME.

Figura 44 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra Z8, em ampliações de 350 e 1500 vezes (à esquerda e à direita, respectivamente).



Fonte – LCME.

Figura 45 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra Z9, em ampliações de 350 e 1500 vezes (à esquerda e à direita, respectivamente).



Fonte – LCME.

As imagens de FEG-MEV auxiliaram na confirmação das evidências observadas pelas análises de fases cristalinas da seção anterior. Em todas as amostras avaliadas, constatou-se a presença de fase amorfa. Porém, nas amostras Z1, Z2, Z3, Z4, Z5 e Z7, estruturas lamelares características do metacaulim foram notadas, principalmente para Z1 e Z4, que além disso apresentaram as menores formações de zeólita Na-LTA, 22,2 % e 42,9 %, respectivamente. Para as demais amostras, a fase amorfa ocorreu de forma sutil, sem presença de estruturas lamelares do metacaulim. Tal aspecto indica uma dissolução menos efetiva dos átomos T do metacaulim no meio reacional, para as amostras que empregaram condições mais brandas de síntese.

A formação de zeólita Na-LTA, considerando a quantidade dos cristais cúbicos e o formato destes, seguiu a mesma perspectiva reparada nos gráficos de DRX, ocorrendo uma melhora conforme os parâmetros de síntese foram acrescidos. Dentre as amostras, observou-se maior obtenção de zeólita Na-LTA, com cristais bem formados, para Z9. Já as amostras Z1 e Z4, estas não somente apresentaram as menores quantidades de cristais, mas também demonstraram uma formação inacabada dos cubos cristalinos, visto o formato arredondado das quinas. Esse arredondamento das quinas sugere que os cristais ainda estavam em processo de crescimento, apontando para uma síntese com baixas taxas de nucleação e de crescimento de cristais, quando comparada às demais.

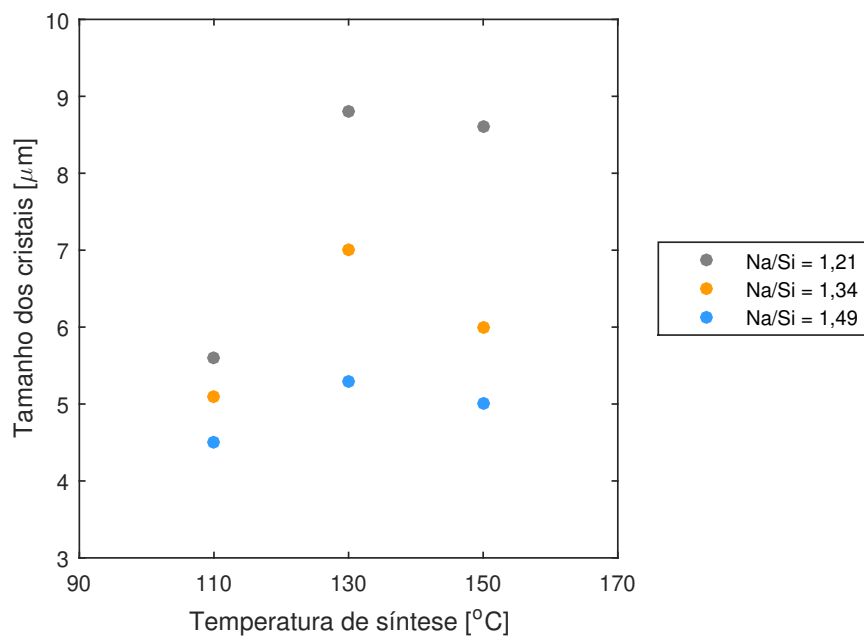
Quanto à presença de cristais de sodalita redondos, estes estiveram evidentes nas amostras sintetizadas com a maior temperatura de cristalização, Z3, Z6 e Z9. Tal fato agiu como indicativo de que a maior temperatura de cristalização utilizada deu início à formação de uma fase de maior estabilidade que a zeólita Na-LTA.

Com base nas imagens das microscopias, avaliou-se o tamanho médio lateral dos cristais cúbicos para cada amostra. Além disso, calculou-se também o desvio padrão dos valores obtidos pelas amostragens, a fim de avaliar a homogeneidade entre os cristais obtidos. A partir dos valores medidos, elaboraram-se os gráficos de tamanhos laterais dos cubos, por valor de temperatura de cristalização empregada, disposto na Figura 46, e de desvio padrão por temperatura de cristalização, na Figura 47.

Por meio da avaliação da dispersão dos dados, observou-se que o tamanho médio lateral dos cristais de zeólita Na-LTA demonstrou uma tendência de decréscimo com o aumento da concentração de hidróxido de sódio na solução de síntese. Este aspecto se deve a um favorecimento da etapa de nucleação, promovendo uma maior formação de núcleos ao invés do crescimento dos cristais.

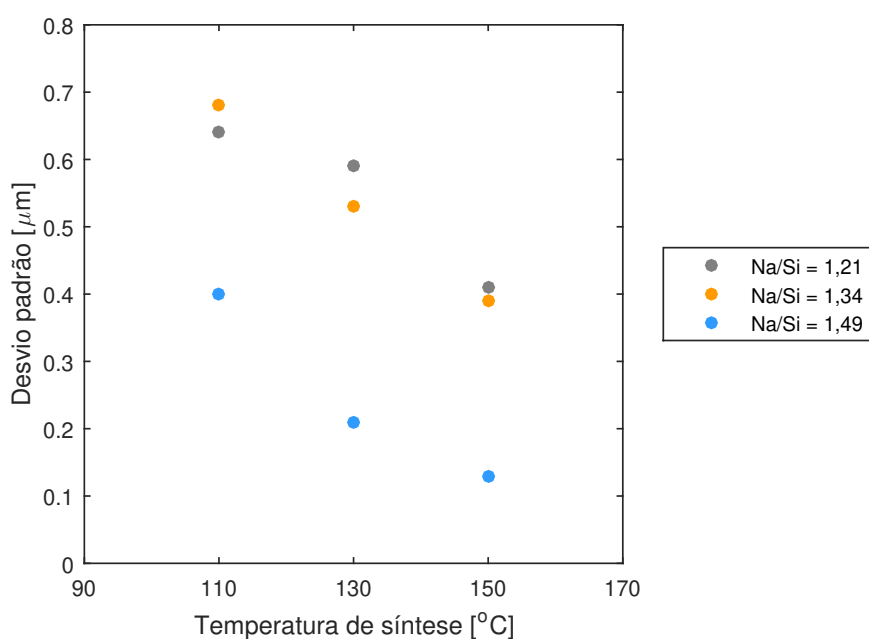
A relação entre redução no tamanho dos cristais com o aumento do número de núcleos formados é relatada na literatura (CUNDY; COX, 2005), correlacionando com o aumento na solubilização dos átomos T (que pode ser causado por diferentes parâmetros, como o aumento na concentração de NaOH), redução na taxa de crescimento e, conseqüentemente, na diminuição do tamanho dos cristais.

Figura 46 – Gráfico comparativo entre os tamanhos médios laterais dos cubos para cada amostra, de Z1 a Z9.



Fonte – O autor.

Figura 47 – Dispersão dos dados de desvio padrão entre as amostragens utilizadas no cálculo do tamanho médio lateral dos cubos, para as amostras Z1 a Z9.



Fonte – O autor.

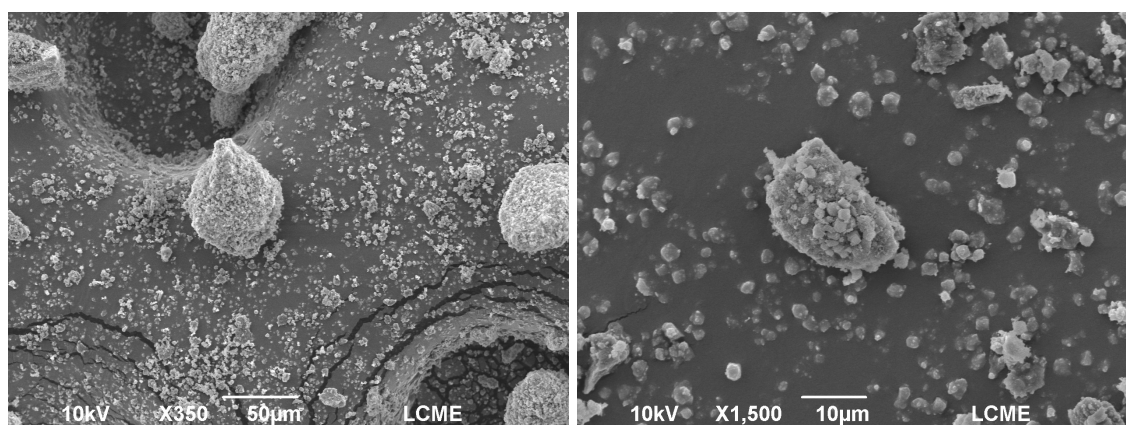
Além disso, fundamentando-se nos aspectos evidenciados nas imagens de microscopia, identificou-se que os baixos valores de tamanho dos cristais, observados para as amostras sintetizadas a 110 °C, em comparação às de mesma proporção Na/Si, se devem a formação incompleta dos cristais nestas amostras (Z1, Z4 e Z7).

Conjuntamente, entendeu-se que um aumento na concentração de NaOH acarretou em uma maior estabilidade quanto ao tamanho dos cristais formados para diferentes temperaturas em mesma razão Na/Si. Com base nessas observações e na formação incompleta dos cristais, percebida nas imagens de microscopia para as amostras Z1, Z4 e Z7 (110 °C), pôde-se ressaltar mais uma vez que a elevação na concentração de NaOH exibiu uma tendência de aumento na taxa de nucleação, formando mais cristais, em detrimento do crescimento destes.

Em relação ao desvio padrão dos valores de amostragem (Figura 47), notou-se uma tendência de redução no valor de desvio padrão, com acréscimos na temperatura, indicando assim uma melhor homogeneização no tamanho dos cristais. Quanto à concentração de hidróxido de sódio, não foram percebidas diferenças significativas nos valores de desvio padrão entre as taxas de Na/Si de 1,21 e 1,34. Em compensação, para as amostras sintetizadas com valor de Na/Si igual a 1,49, as reduções no desvio padrão variaram de 40 % a 68 % aproximadamente, quando comparadas com as demais amostras sintetizadas sob mesma temperatura e diferentes razões Na/Si.

A fim de comparação, imagens de microscopia eletrônica de varredura da zeólita 4A comercial foram apresentadas na Figura 48. A zeólita foi fornecida em forma de *pellets*, sendo então necessária a trituração destes para análise da microscopia, por isso a presença de grandes aglomerados nas imagens. Apesar disso, foi possível identificar os cristais de zeólita espalhados, com tamanhos inferiores aos obtidos neste estudo. O tamanho médio dos cristais foi de aproximadamente 1,7 μm .

Figura 48 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da zeólita 4A comercial, em ampliações de 350 e 1500 vezes (à esquerda e à direita, respectivamente).



Fonte – LCME.

5.2.3.3 Composição química elementar

Os resultados de análise elementar, por espectroscopia de dispersão de energia, foram obtidos em fração mássica porcentual dos elementos químicos identificados nos cristais cúbicos de zeólita Na-LTA. A partir dessa fração mássica, calculou-se a porcentagem do número de átomos de cada elemento, convertendo em seguida para uma fração de número de átomos relativa a uma estrutura de 84 átomos totais, em referência à fórmula química da célula unitária da zeólita Na-LTA, a fim de comparação das amostras com o valor teórico. Estes últimos valores calculados foram disponibilizados na Tabela 13. No Apêndice B deste documento, encontram-se os gráficos de espectroscopia por dispersão de energia e os valores de fração mássica medidos pelo equipamento, que serviram de base para elaboração da tabela.

Tabela 13 – Composição química em número de átomos de cada elemento, com relação a uma estrutura de 84 átomos totais, alusivo à fórmula química da zeólita Na-LTA $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]$.

Amostra	Número de átomos relativo a uma estrutura de 84 átomos			
	Si	Al	Na	O
Z1	8,8	8,8	7,9	58,6
Z2	14,3	13,5	6,8	49,4
Z3	12,2	11,7	9,6	50,4
Z4	10,9	10,6	8,0	54,6
Z5	13,2	12,8	10,2	47,8
Z6	12,3	12,2	9,2	50,3
Z7	14,8	14,4	9,0	45,8
Z8	9,2	9,2	9,6	56,1
Z9	10,9	10,4	10,7	52,0

Fonte – O autor.

Segundo os dados alcançados, notou-se que as amostras que demonstraram formação superior de zeólita Na-LTA (Z8 e Z9), apresentaram frações do número de átomos entre Si, Al e Na próximas a 1. Além disso, registrou-se um número de átomos mais próximo a 12 para Z9, em comparação à Z8. Para as demais amostras, identificaram-se discrepâncias entre os números de átomos de silício e alumínio, frente aos de sódio.

Tendo em vista estas discrepâncias, avaliou-se posteriormente a variação de presença de sódio entre as amostras, por meio da média do número de átomos de sódio presentes nas amostras sintetizadas com mesma proporção Na/Si. Assim, para as amostras obtidas com menor valor de Na/Si, a média do número de átomos de sódio

foi de 8,1. Já para as de Na/Si de 1,34, a média foi igual a 9,1. Por fim, as amostras sintetizadas com a maior proporção Na/Si, obtiveram um valor médio de 9,8. Dessa forma, os resultados indicam uma incorporação de sódio superior nas amostras de maior concentração de NaOH na síntese.

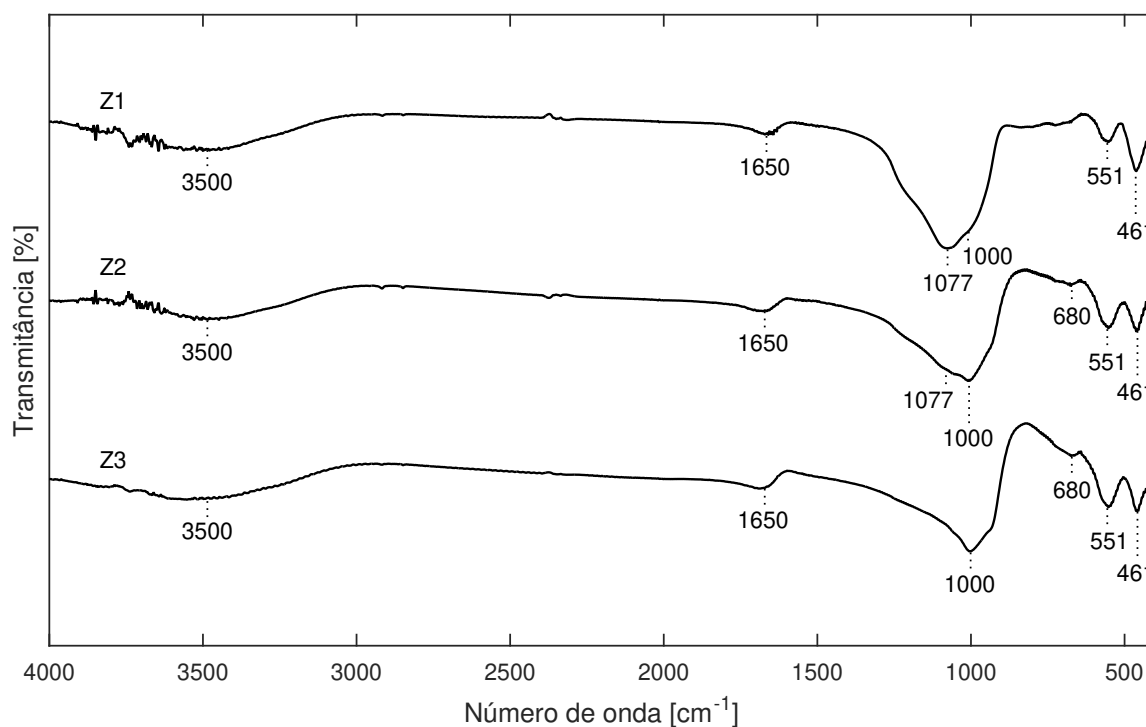
5.2.3.4 Ligações químicas estruturais

Os gráficos relativos às análises de FTIR foram dispostos em conjuntos de três amostras, sendo cada conjunto referente a uma proporção molar de Na/Si. A ordem das amostras em cada conjunto foi estabelecida de forma crescente de temperatura de cristalização. Na Figura 49, encontram-se as curvas das amostras cuja relação Na/Si do meio reacional foi de 1,21. A Figura 50 apresenta os dados obtidos das três amostras sintetizadas com Na/Si de 1,34. Quanto às de proporção igual a 1,49, estas foram disponibilizadas na Figura 51.

Os três conjuntos de gráficos se encontram com mesma faixa de valor de transmitância, para que a comparação visual fosse possível. As bandas de transmitância foram identificadas nos gráficos com relação ao número de onda relativo ao pico.

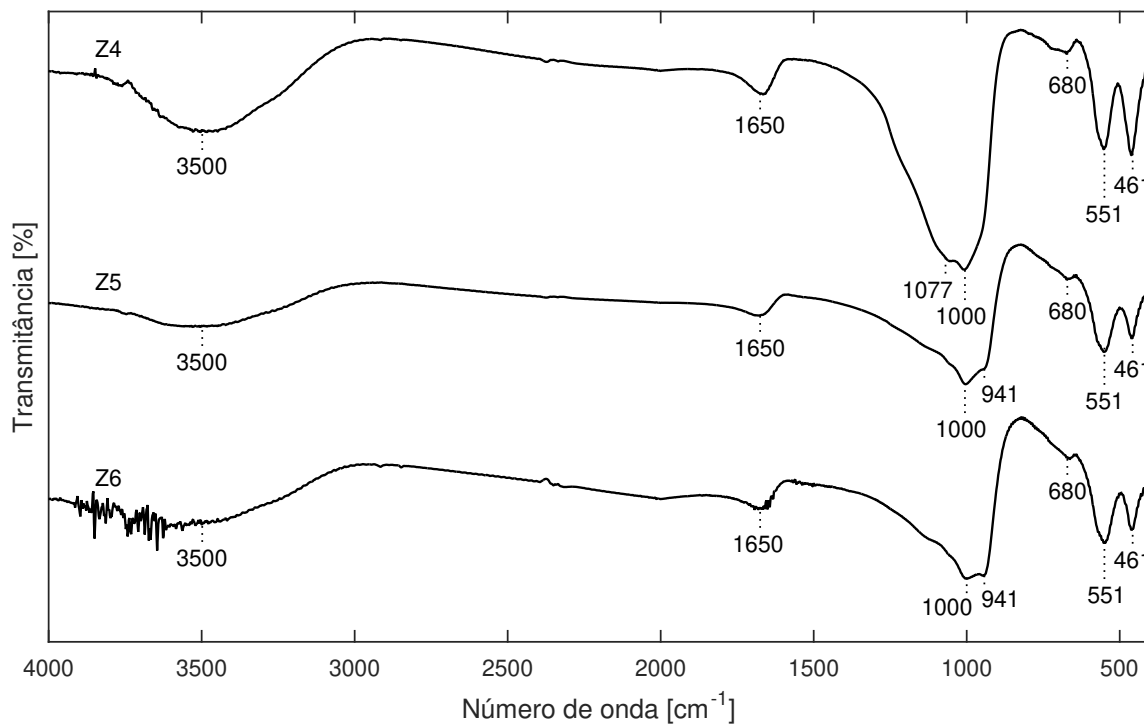
Por meio da identificação das bandas no espectro, constatou-se que os picos mais importantes, quanto à detecção das ligações químicas de zeólita Na-LTA, es-

Figura 49 – Espectro de FTIR das amostras Z1, Z2 e Z3 (Na/Si = 1,21).



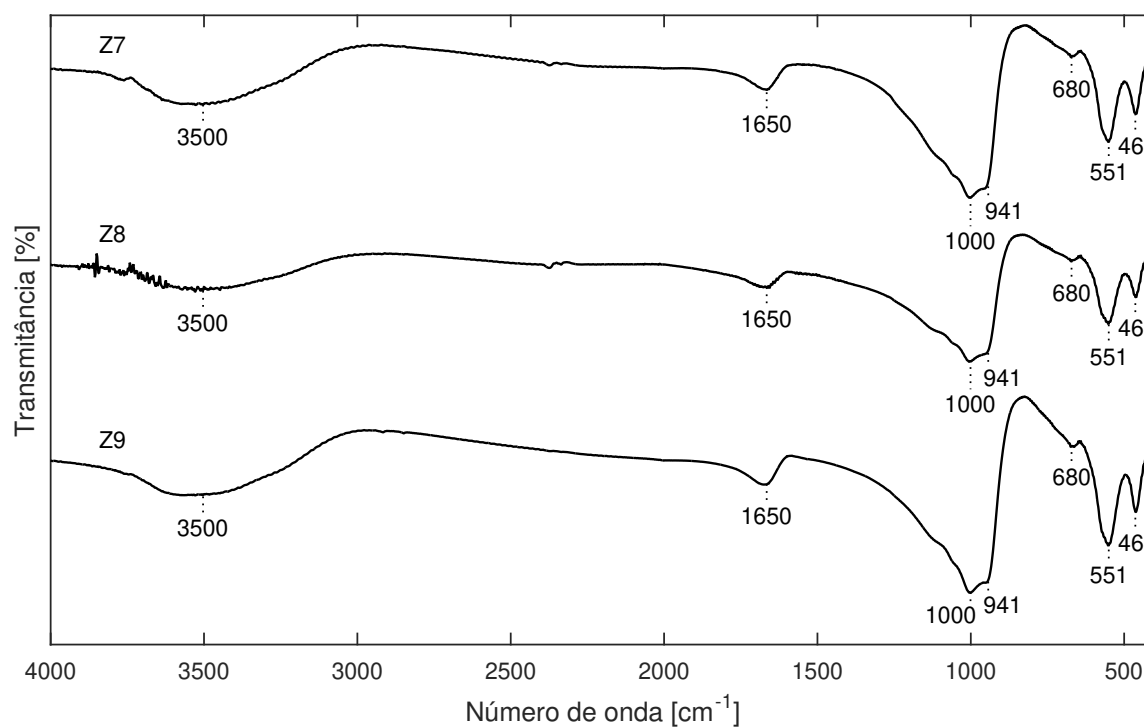
Fonte – O autor.

Figura 50 – Espectro de FTIR das amostras Z4, Z5 e Z6 (Na/Si = 1,34).



Fonte – O autor.

Figura 51 – Espectro de FTIR das amostras Z7, Z8 e Z9 (Na/Si = 1,49).



Fonte – O autor.

tiveram presentes na maioria das amostras. Estas bandas estão posicionadas em 1000 cm^{-1} , 680 cm^{-1} , 551 cm^{-1} e 461 cm^{-1} . A banda de 1000 cm^{-1} é caracterizada pela vibração de estiramento interno assimétrico das ligações T-O (T = Si ou Al) (CUI; ZHENG; WANG, W., 2018). Em 680 cm^{-1} , identifica-se a vibração de estiramento interno simétrico em T-O (ZAMANI; REZAPOUR; KIANPOUR, 2013). A banda de 551 cm^{-1} representa a vibração externa do anel duplo de quatro tetraedros TO_4 (D4R), unidade secundária de construção da zeólita Na-LTA (CUI; ZHENG; WANG, W., 2018). Por último, a banda no espectro em 461 cm^{-1} caracteriza a vibração interna de deformação angular das ligações T-O (ZAMANI; REZAPOUR; KIANPOUR, 2013).

As demais bandas registradas pela análise representam vibrações de moléculas de água e de resquícios de metacaulim. O valor de banda de 941 cm^{-1} é associado à vibração de deformação angular assimétrica das ligações -OH na superfície da zeólita (REYES; WILLIAMS; ALARCÓN, 2013). Em 1077 cm^{-1} , identifica-se a vibração de estiramento simétrico de ligações Si-O, sendo ocasionadas pela desidroxilação do caulim, utilizada na identificação de metacaulim na amostra (MADANI *et al.*, 1990). A banda de 1650 cm^{-1} indica a vibração de deformação angular de moléculas de água ligadas a estrutura da zeólita (CUI; ZHENG; WANG, W., 2018). Quanto à banda de 3500 cm^{-1} , esta representa a presença de ligações de hidroxila com átomos de silício, caracterizada por vibração de estiramento (ISERNIA, 2013).

Comparativamente, nota-se que, entre as amostras Z1, Z2 e Z3, ocorre uma transferência de intensidade da banda em 1077 cm^{-1} para 1000 cm^{-1} conforme uma maior formação de zeólita Na-LTA foi identificada para a amostra. Tal aspecto indica a conversão de parte do metacaulim, registrado em 1077 cm^{-1} , em zeólita Na-LTA, com o aumento na temperatura de cristalização. Além disso, de acordo com a progressão dos parâmetros de síntese na formação de zeólita Na-LTA, os principais picos que caracterizam sua presença se intensificaram.

5.2.3.5 Área específica

A análise de área específica e de poros, por BET e BJH, resultou nos dados apresentados na Tabela 14. Os valores atingidos demonstraram inadequação na análise dessas amostras. A constante C da equação de BET, referente à margem de erro dos dados, variou de -150 a 30. Valores negativos para esta constante representam anomalias na medição. Para medições adequadas, e que representam baixa porcentagem de erro, a constante deve possuir valores acima de 100 (QUANTACHROME, 2004). Juntamente, percebeu-se também que o equipamento avaliou apenas poros de diâmetro superior a 18 \AA , o que indica que a área interna da zeólita Na-LTA não foi mensurada, por apresentar diâmetros de poros iguais a $4,2\text{ \AA}$. Posteriormente entendeu-se que, para análise adequada de área específica desta zeólita, seria necessária a troca dos cátions de Na^+ por Ca^{2+} , obtendo maior passagem efetiva dos poros.

Tabela 14 – Caracterização de poros e área específica das amostras Z1 a Z9.

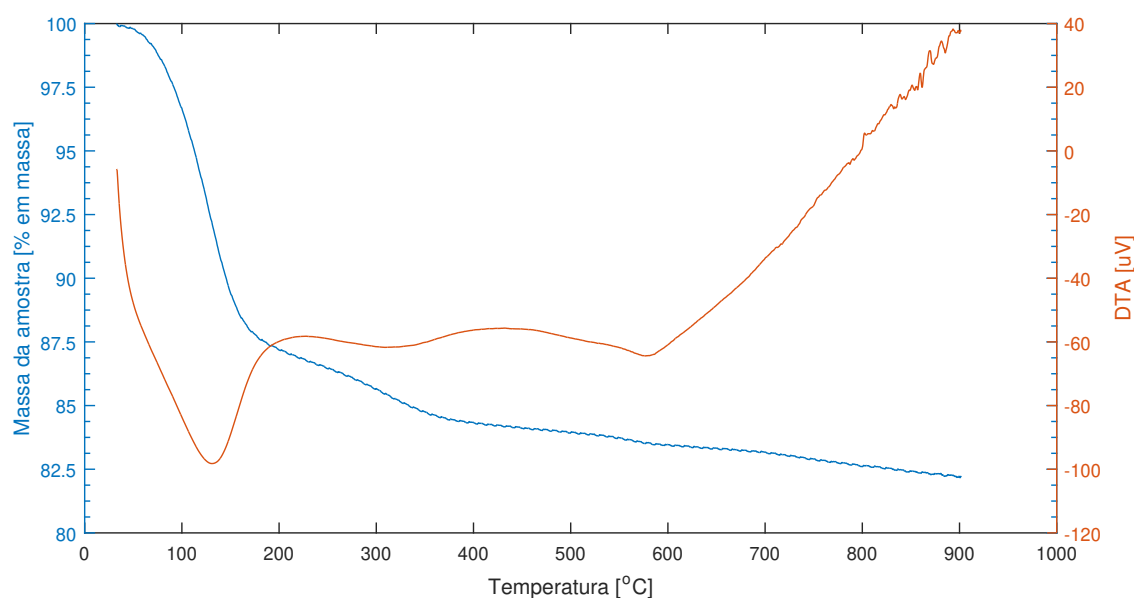
Amostra	Área específica	Volume de poros	Diâmetro médio de poros
	(m ² /g)	(cc/g)	(Å)
Z1	7,5	0,0368	195,8
Z2	3,6	0,0236	264,3
Z3	7,6	0,0151	79,9
Z4	5,8	0,0399	272,2
Z5	2,0	0,00688	136,8
Z6	13,2	0,0195	59,0
Z7	13,2	0,0307	93,1
Z8	2,4	0,00364	60,5
Z9	2,7	0,00664	97,6

Fonte – O autor.

5.2.3.6 Degradação térmica

Na Figura 52, foi exibido o perfil de degradação térmica da amostra Z6, a fim de sumarizar os efeitos térmicos nas amostras sintetizadas. No eixo vertical esquerdo, é medida a massa da amostra em porcentagem, por temperatura. No eixo vertical direito, o diferencial energético entre a amostra e o referencial.

Figura 52 – Degradação térmica da amostra de zeólita Z6.



Fonte – O autor.

Por meio da curva termogravimétrica, e com auxílio dos dados de diferencial energético, percebeu-se uma perda de massa de aproximadamente 12,05 %, que se iniciou a aproximadamente 50 °C e finalizou em 170 °C, demonstrando um pico endotérmico a 130 °C. A perda de massa reparada se deve à desidratação inicial do cristal, ocorrendo a dessorção das moléculas de água fisicamente adsorvidas na superfície da zeólita.

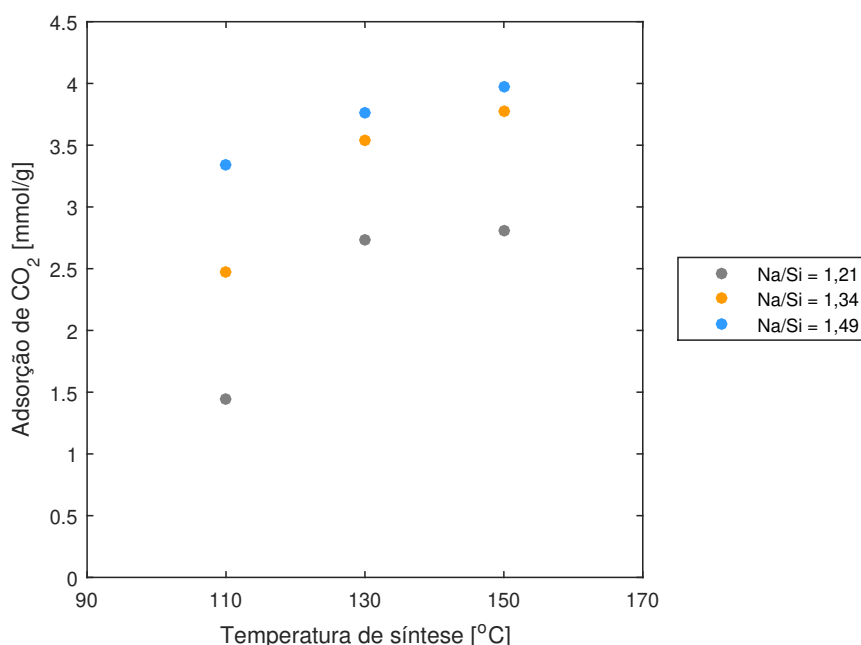
Em sequência, reparou-se uma segunda perda de massa, mais suave que a primeira. Esta etapa teve início a partir de 170 °C, sendo finalizada em aproximadamente 356 °C, resultando em uma perda total de 15,38 % da massa inicial da amostra, e registrando um pico endotérmico na temperatura de 320 °C. Tal fase é associada à perda de moléculas de água presas no interior das cavidades β .

Percebe-se um terceiro pico endotérmico em 580 °C, indicando a degradação da estrutura cristalina da zeólita Na-LTA (BRECK, 1974). Em temperaturas acima de 910 °C seria esperada a transformação desta estrutura zeolítica em cristobalita, porém o ensaio realizado não ultrapassou 900 °C.

5.2.3.7 Capacidade de adsorção de gás carbônico

Juntamente às caracterizações discutidas anteriormente, realizou-se a avaliação da capacidade máxima de adsorção de CO₂ das nove amostras de zeólita Na-LTA. Os resultados da capacidade de adsorção ao final de 350 min (mmol/g), foram dispostos por temperatura de cristalização, na Figura 53.

Figura 53 – Dispersão das capacidades de adsorção de CO₂ (mmol/g) após 350 min do segmento de adsorção, por temperatura de cristalização da amostra.



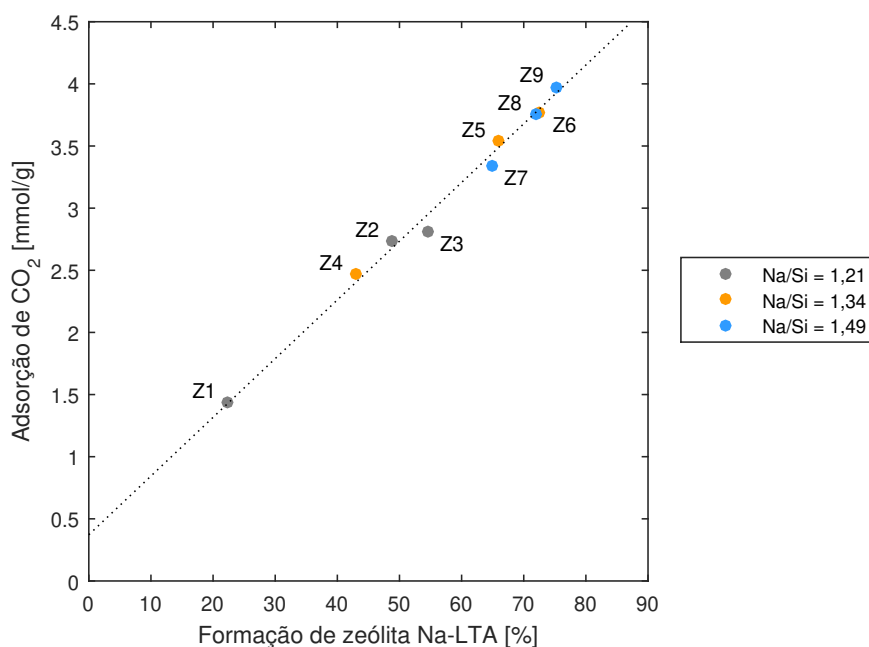
Fonte – O autor.

Esta análise foi realizada a fim de colaborar com a seleção das amostras para o prosseguimento do estudo. O procedimento de adsorção desse teste foi descrito na Tabela 5. As curvas de adsorção do CO₂ encontram-se no Apêndice C, em mmol/g por tempo de adsorção.

Na Figura 53, percebeu-se um aumento na quantidade adsorvida de CO₂, conforme os valores dos parâmetros de síntese, temperatura de cristalização e concentração de NaOH, foram elevados. Foi reparado também que o aumento na adsorção apresentou um ângulo de inclinação maior quando as amostras Z1 (110 °C, Na/Si = 1,21) e Z4 (110 °C, Na/Si = 1,34) foram comparadas às amostras Z2 (130 °C, Na/Si = 1,21) e Z5 (130 °C, Na/Si = 1,34), respectivamente, do que entre as demais.

Com base nessas observações e na similaridade do gráfico da Figura 53, com o da Figura 36, notou-se uma tendência entre a quantidade adsorvida de CO₂ e a fração mássica porcentual de zeólita Na-LTA presente nas amostras. Desse modo, avaliou-se por meio do gráfico apresentado na Figura 54, os dados de adsorção máxima de CO₂ em relação à taxa de formação de zeólita Na-LTA, para cada amostra. A linha de tendência em pontilhado foi gerada pelo *software* Matlab.

Figura 54 – Gráfico de dispersão das amostras quanto às suas quantidades adsorvidas de CO₂ (mmol/g) após 350 min, por fração mássica em porcentagem de zeólita Na-LTA formada. Tendência linear em pontilhado.



Fonte – O autor.

Em relação ao gráfico disposto acima, observou-se que os dados demonstraram uma tendência linear entre os parâmetros avaliados. O coeficiente de correlação r^2 dos dados à linha de tendência foi de 0,992. Reparou-se no gráfico que a linha de tendência interseccionou o eixo y em um ponto próximo ao de origem, com valor igual

a 0,41 mmol/g. Tal fator indica que o potencial adsorptivo das amostras sintetizadas é baseado majoritariamente na quantidade de zeólita Na-LTA presente. O valor da intersecção sugestionou que outro composto presente nas amostras também apresentou capacidade de adsorção de CO₂, podendo ser proveniente dos traços de cancrinita e sodalita formadas, ou mesmo do material amorfo existente.

5.2.3.8 Seleção das amostras de zeólita Na-LTA

Fundamentando-se nas caracterizações realizadas, escolheu-se quatro das nove amostras sintetizadas, para análise de cinética de adsorção de CO₂ e N₂ dessas e dos compósitos produzidos com tais amostras.

Tendo em vista que o intuito do trabalho foi baseado em separação gasosa, por meio da diferença entre os perfis cinéticos de adsorção entre CO₂ e N₂, elegeram-se então amostras que pudessem vir a apresentar os maiores valores de seletividade dinâmica ideal, calculada pela razão entre as quantidades adsorvidas de CO₂ e N₂ para cada momento da adsorção. Como dito na Seção 4.2, as amostras selecionadas foram Z1, Z3, Z6 e Z9. Quanto a Z3, Z6 e Z9, estas foram as que obtiveram maiores formações de zeólita Na-LTA, para cada valor de concentração de NaOH utilizadas no estudo. Além disso, escolheu-se também a amostra Z1, que resultou na menor quantidade de zeólita gerada, para fins comparativos e de avaliação de alguma possível interferência.

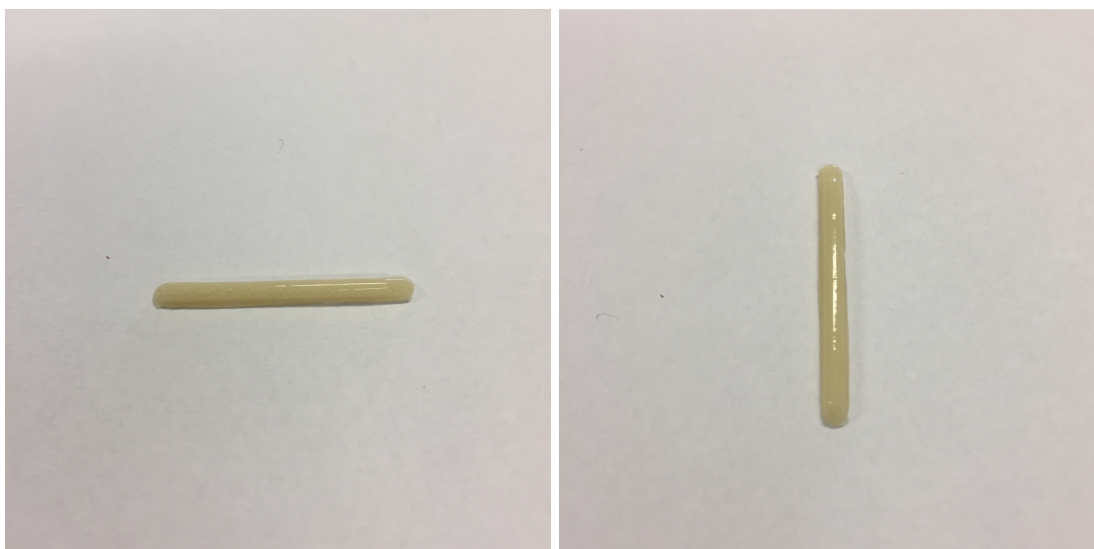
A seleção das três amostras principais foram baseadas nas maiores formações de Na-LTA em relação à diferença de incorporação de sódio entre elas, que ocorreu devido à modificação da concentração de NaOH. Sabe-se que estas variações na concentração de NaOH afetam também o tamanho dos cristais formados e o efeito de molde catiônico, que transcorre durante todo o percurso da síntese (BRECK, 1974; SZOSTAK, 1989; CUNDY; COX, 2005). Sendo assim, entendeu-se que ocorrem alterações nos tamanhos de passagem efetiva dos poros, devido à variação da presença destes cátions no anel S8R das aberturas. Com isso, variações deste parâmetro de síntese pode ou não favorecer aplicações de seletividade gasosa, que empregam gases de diâmetros cinéticos de tamanhos próximos aos de passagem efetiva dos poros.

5.2.4 Compósitos de zeólita Na-LTA/PDMS

A partir da triagem das amostras, prepararam-se os compósitos de zeólita Na-LTA/ PDMS, com intuito de elevar a diferença da adsorção, nos momentos iniciais do processo, entre os gases CO₂ e N₂.

Para a nomenclatura dos compósitos, adicionou-se a letra "c" anteriormente à denominação da zeólita empregada em sua preparação, resultando nas amostras cZ1, cZ3, cZ6 e cZ9. Fotografias da amostra cZ9 foram disponibilizadas na Figura 55.

Figura 55 – Fotografias do compósito cZ9 (dimensões = 3,0 cm x 0,2 cm x 0,2 cm).



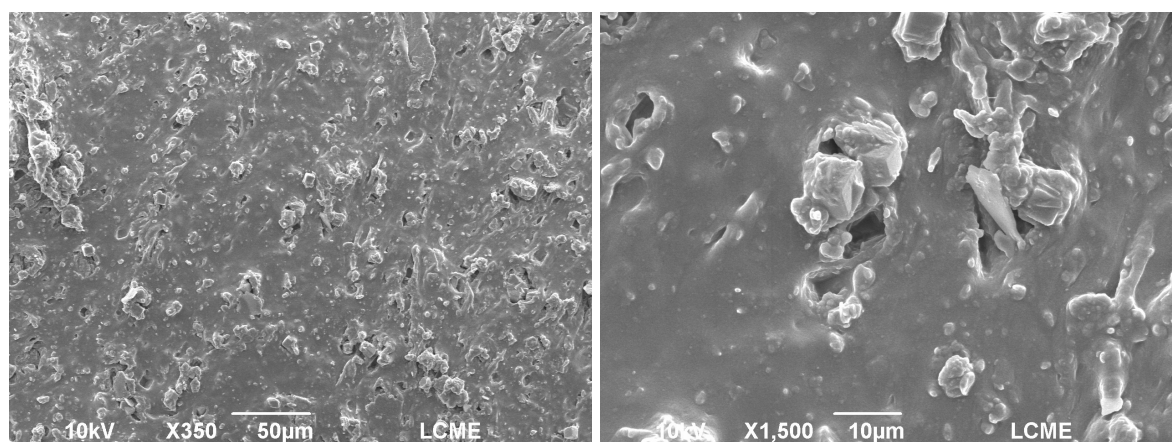
Fonte – O autor.

Como comentado na Seção 4.2, estes compósitos foram cortados em lâminas de espessuras menores que 1 mm, para as análises de morfologia. Já para os ensaios de cinética de adsorção, estes foram seccionados em comprimentos de 3 mm.

5.2.4.1 Morfologia

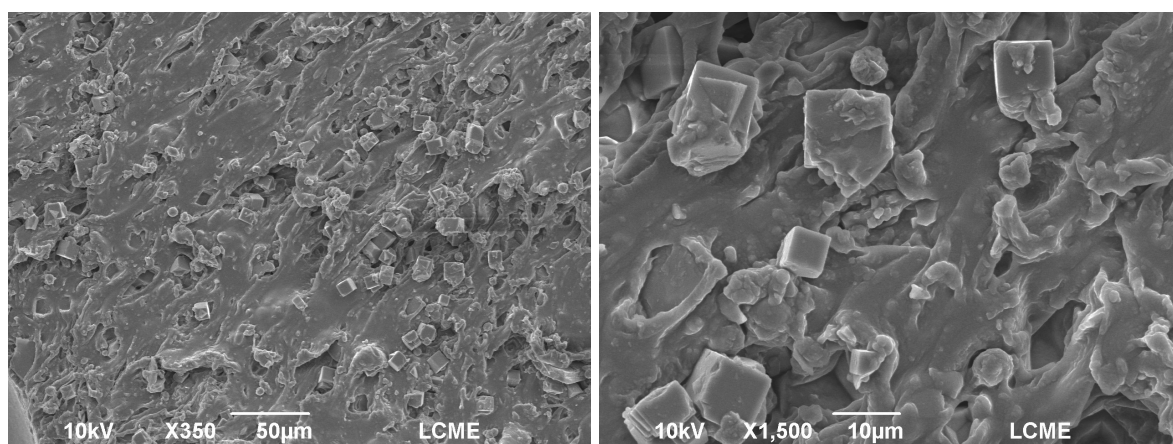
As imagens de microscopia eletrônica de varredura das lâminas de compósitos foram apresentadas nas Figuras 56, 57, 58 e 59, com diferentes ampliações. Independentemente da presença de bolha na microscopia ter sido observada apenas na imagem à esquerda da Figura 59, todas as amostras apresentaram algumas bolhas em sua fase polimérica.

Figura 56 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do compósito cZ1, em ampliações de 350 e 1500 vezes (à esquerda e à direita, respectivamente).



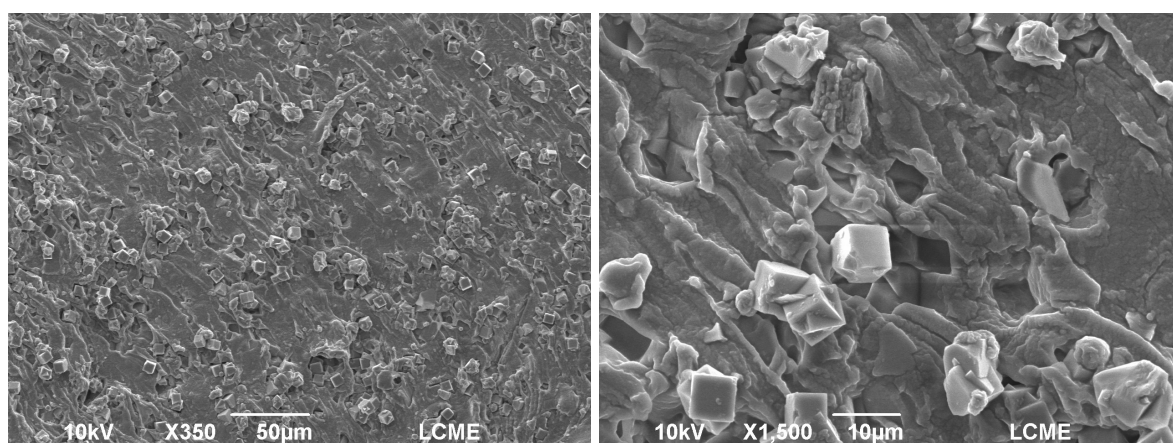
Fonte – LCME.

Figura 57 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do compósito cZ3, em ampliações de 350 e 1500 vezes (à esquerda e à direita, respectivamente).



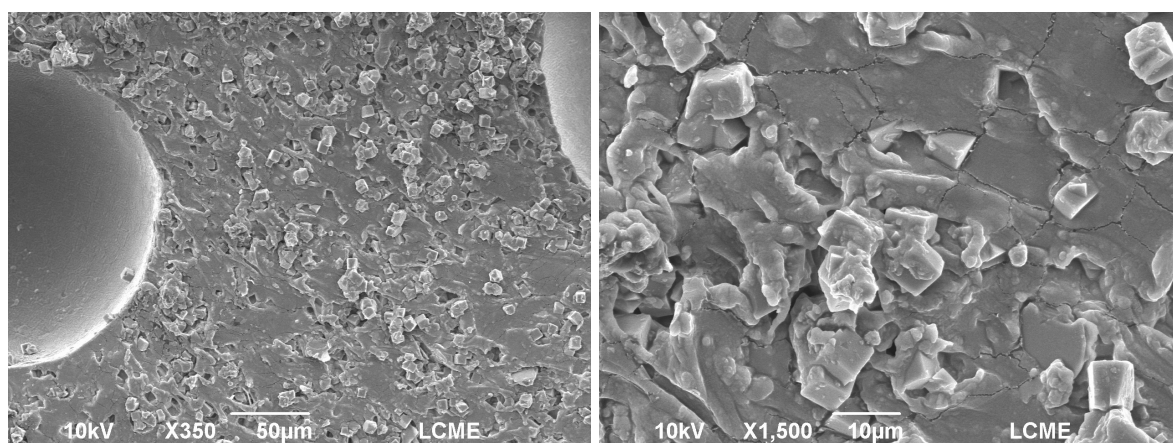
Fonte – LCME.

Figura 58 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do compósito cZ6, em ampliações de 350 e 1500 vezes (à esquerda e à direita, respectivamente).



Fonte – LCME.

Figura 59 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do compósito cZ9, em ampliações de 350 e 1500 vezes (à esquerda e à direita, respectivamente).



Fonte – LCME.

Todas as imagens obtidas dos compósitos demonstraram elevado grau de homogeneidade da fase dispersa (zeólita Na-LTA) na fase contínua (PDMS), sem ocorrer sedimentação dos cristais pela fase polimérica. Percebeu-se também que o processo de corte para obtenção das lâminas de compósitos acarretou na deformação da seção transversal do silicone, deslocando os cristais cúbicos pelo meio polimérico.

Embora esta condição de deformação tenha dificultado a visualização quanto à interação das fases inorgânica e orgânica, ficou perceptível que a presença de espaços vazios na interface entre zeólita e PDMS não foi significativa, uma vez que com os deslocamentos dos cristais manteve as formas cúbicas na fase polimérica. Este fator possui importância para aplicações de seletividade em separação gasosa, visto que espaços vazios reduzem a resistência de passagem das moléculas gasosas pelo compósito, podendo prejudicar a seletividade do material.

Conjuntamente, não foram percebidos aspectos referentes ao enrijecimento nas interfaces. Todavia, a amostra cZ9 apresentou pequenas fissuras na fase contínua, provavelmente ocasionada pela pressão gerada com o procedimento de corte, em um meio polimérico de maior rigidez da cadeia em relação às demais amostras. Comparando-se as quatro amostras, percebeu-se que a fase contínua sofreu efeitos com base nas diferentes concentrações de NaOH utilizadas nas sínteses das zeólitas.

Para as amostras cZ1 e cZ3, em que as zeólitas empregadas foram obtidas com a menor concentração de NaOH, a fase polimérica exibiu um aspecto de maior homogeneidade, comparativamente às outras. Na amostra cZ6, com zeólita obtida com uma concentração mediana de NaOH, o PDMS demonstrou um aspecto mais rugoso em relação às anteriores. Já no compósito cZ9, produzido com zeólita sintetizada com a maior concentração de NaOH, este revelou as fissuras comentadas anteriormente. Dessa forma, uma possível justificativa ao fenômeno ocorrido se deve ao fato do aumento na quantidade de hidróxido de sódio utilizado na síntese da zeólita, providenciando uma diferença na alcalinidade entre as amostras, mesmo após processo de lavagem por filtração. Isso pois, meios alcalinos promovem degradação por hidrólise do PDMS, elevando o grau de degradação com o aumento da alcalinidade (DUCOM *et al.*, 2013).

5.3 APLICAÇÃO DOS MATERIAIS EM CINÉTICAS DE ADSORÇÃO

Com intuito de avaliar as cinéticas de adsorção dos gases CO_2 e N_2 e suas diferenças, procedimentos de adsorção foram realizados de acordo com as Tabelas 6 e 7, nos diferentes materiais estudados. As cinéticas foram analisadas pelos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Os materiais que passaram por este procedimento são divididos em três grupos: materiais precursores (metacaulim e PDMS), zeólitas Na-LTA e compósitos de zeólita Na-LTA/PDMS.

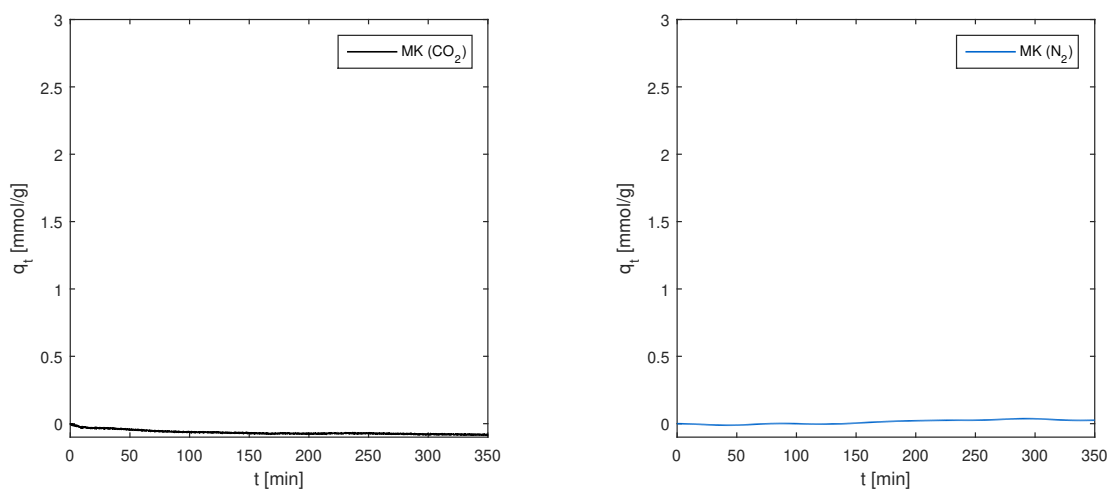
Após análise cinética dos grupos mencionados, as seletividades dinâmicas ideais foram disponibilizadas, sendo calculadas como a razão entre as quantidades adsorvidas de CO_2 e N_2 , registradas para cada momento do procedimento de adsorção.

Por último, apresenta-se uma seção de comparação entre a amostra de zeólita e seu compósito formado que apresentaram os melhores resultados de seleção CO_2/N_2 . Dentro desta seção, são realizadas avaliações de seletividade por quantidade adsorvida de CO_2 em relação ao tempo decorrido, das capacidades de dessorção, além de uma análise do modelo de difusão intrapartícula para tais amostras.

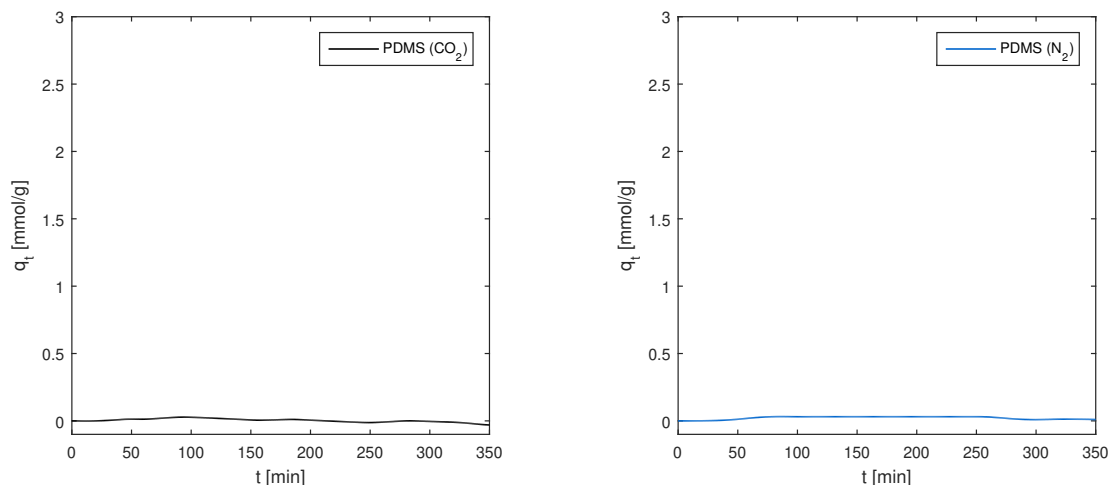
5.3.1 Materiais precursores

Os gráficos de adsorção de CO_2 e N_2 para o metacaulim e PDMS foram dispostos nas Figuras 60 e 61. O objetivo da avaliação para o metacaulim foi de quantificar a diferença de adsorção do material precursor, em relação ao material sintetizado a partir deste. Quanto ao PDMS, este foi analisado com a finalidade de mensurar a contribuição do PDMS nas adsorções registradas nos compósitos.

Figura 60 – Adsorção de CO_2 e N_2 em metacaulim calcinado a $800\text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte – O autor.

Figura 61 – Adsorção de CO₂ e N₂ em PDMS puro.

Fonte – O autor.

As curvas de adsorção de N₂ foram suavizadas devido às oscilações presentes nos resultados das análises. Os dados não tratados foram dispostos no Apêndice D.

Por meio dos gráficos, percebeu-se que ambos os materiais não apresentaram capacidade de adsorção para ambos os gases. Sendo assim, os modelos cinéticos não foram aplicados. Pelos resultados, é possível assumir que a capacidade adsorptiva do material sintetizado a partir do metacaulim é gerada somente após o processo da síntese hidrotérmica. Referente aos dados obtidos para o PDMS, entende-se que qualquer quantidade adsorvida de gás pelo compósito, será proveniente da zeólita Na-LTA interna, sem haver contribuição por parte do PDMS na adsorção destes gases.

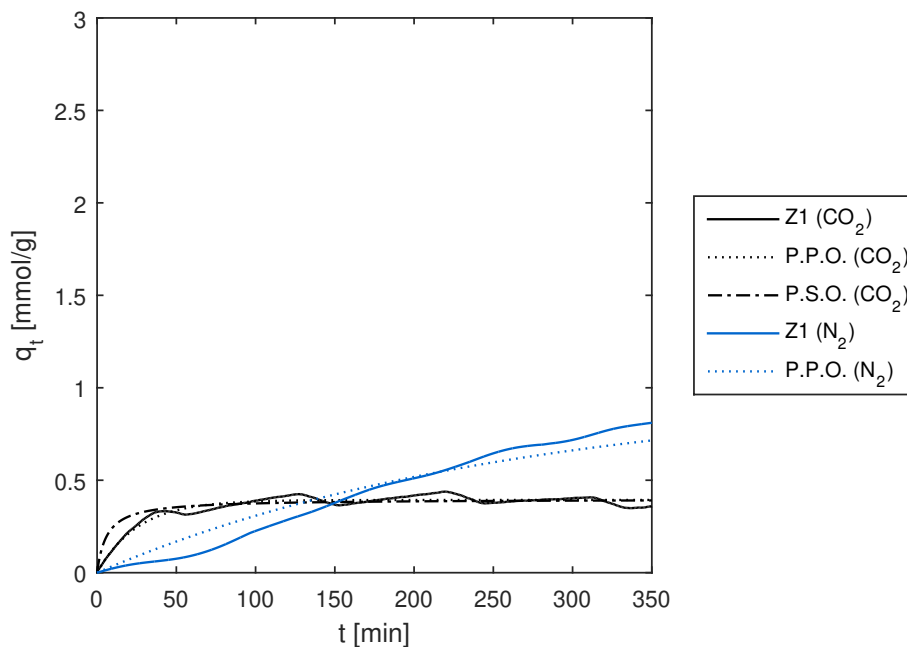
5.3.2 Zeólitas Na-LTA

Nesta seção, serão apresentados os resultados de cinética de adsorção de CO₂ e N₂, para as amostras Z1, Z3, Z6, Z9 e zeólita 4A comercial, seguido das tabelas com os parâmetros cinéticos referentes aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. Posteriormente, gráficos de seletividade dinâmica ideal das amostras serão dispostos em duas escalas de tempo.

5.3.2.1 Aplicação dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem

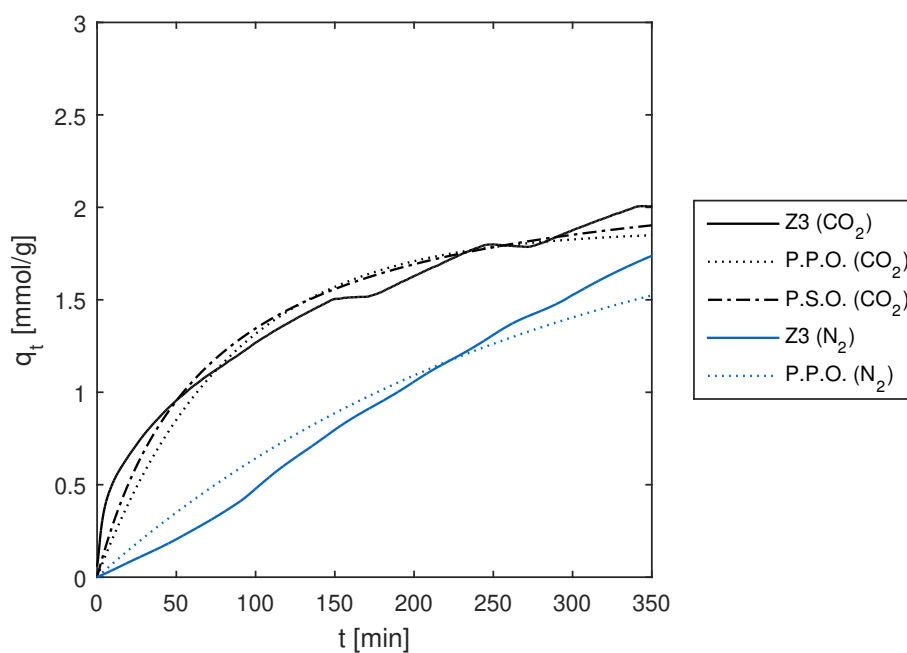
Os procedimentos de adsorção dos resultados a seguir, foram realizados de acordo com a Tabela 6. Os dados de adsorção de CO₂ e N₂ das amostras de zeólitas foram providenciados nas Figuras 62, 63, 64, 65. Na Figura 66, encontram-se os dados de adsorção para a zeólita 4A comercial, como forma de comparação. Nos gráficos estão presentes também os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem ajustados aos dados de adsorção.

Figura 62 – Modelos de pseudo-primeira (P.P.O.) e pseudo-segunda ordem (P.S.O.), aplicados às cinéticas de adsorção de CO₂ e N₂ para Z1.



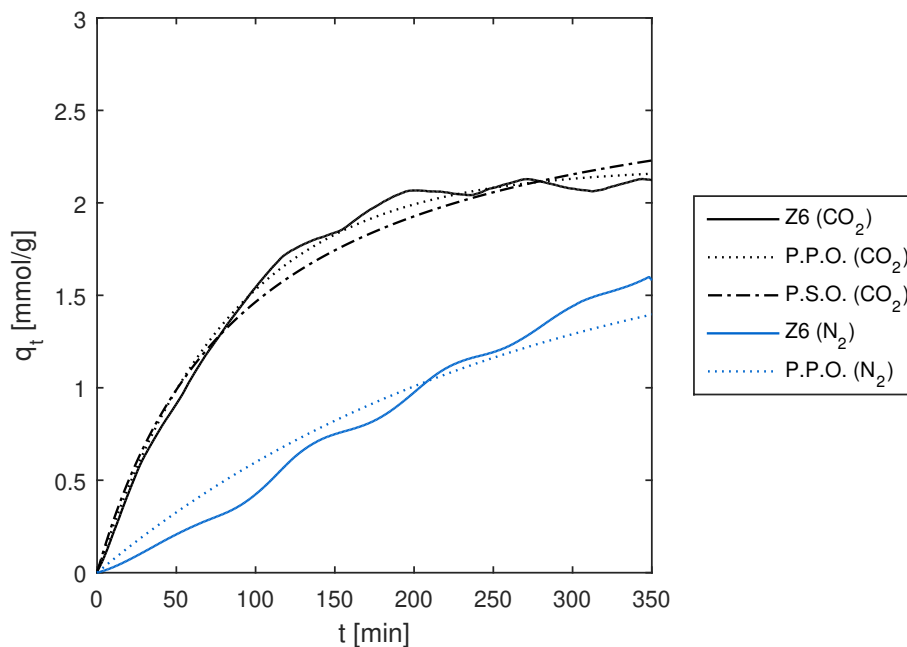
Fonte – O autor.

Figura 63 – Modelos de pseudo-primeira (P.P.O.) e pseudo-segunda ordem (P.S.O.), aplicados às cinéticas de adsorção de CO₂ e N₂ para Z3.



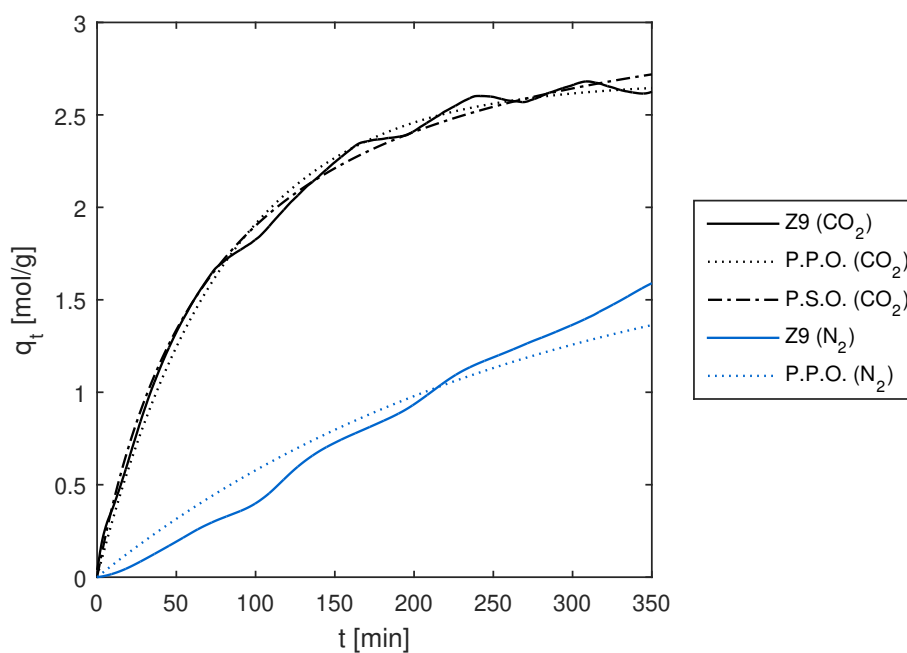
Fonte – O autor.

Figura 64 – Modelos de pseudo-primeira (P.P.O.) e pseudo-segunda ordem (P.S.O.), aplicados às cinéticas de adsorção de CO₂ e N₂ para Z6.



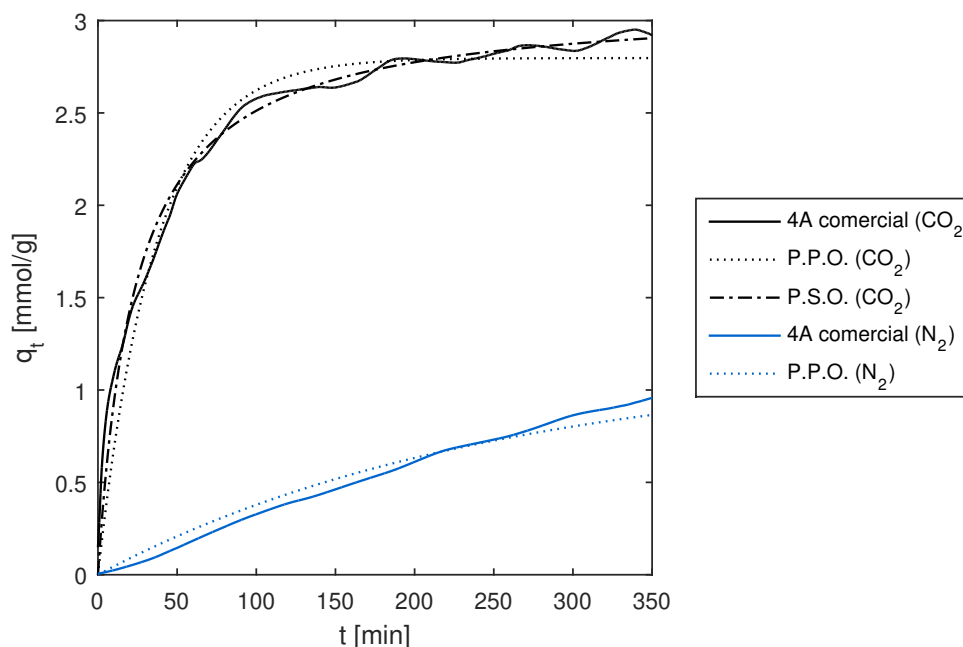
Fonte – O autor.

Figura 65 – Modelos de pseudo-primeira (P.P.O.) e pseudo-segunda ordem (P.S.O.), aplicados às cinéticas de adsorção de CO₂ e N₂ para Z9.



Fonte – O autor.

Figura 66 – Modelos de pseudo-primeira (P.P.O.) e pseudo-segunda ordem (P.S.O.), aplicados às cinéticas de adsorção de CO₂ e N₂ para zeólita 4A comercial.



Fonte – O autor.

O modelo de pseudo-segunda ordem não foi aplicado às adsorções de N₂, devido aos baixos coeficientes de correlação r^2 , sendo inferiores a 0,30. As curvas de adsorção de N₂ foram suavizadas, estando os dados brutos fornecidos no Apêndice D.

Os parâmetros cinéticos q_e e k , obtidos pelo *software* Origin através do ajuste dos dados experimentais aos modelos de pseudo-primeira ordem (CO₂ e N₂) e pseudo-segunda ordem (CO₂), foram apresentados nas Tabelas 15, 16 e 17. Conjuntamente, disponibilizaram-se os valores dos coeficientes de correlação r^2 .

Tabela 15 – Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem da adsorção de CO₂, para as amostras de zeólita Na-LTA sintetizadas e zeólita 4A comercial.

Amostra	q_e (CO ₂) (mmol/g)	k_1 (CO ₂) (min ⁻¹)	r^2
Z1	0,39	0,039	0,913
Z3	1,88	0,012	0,934
Z6	2,19	0,012	0,994
Z9	2,68	0,012	0,994
4A comercial	2,80	0,028	0,945

Fonte – O autor.

Tabela 16 – Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem da adsorção de N₂, para as amostras de zeólita Na-LTA sintetizadas e zeólita 4A comercial.

Amostra	q_e (N₂) (mmol/g)	k₁ (N₂) (min⁻¹)	r²
Z1	0,97	0,0038	0,938
Z3	2,13	0,0036	0,952
Z6	1,91	0,0038	0,946
Z9	1,89	0,0036	0,947
4A comercial	1,15	0,0040	0,972

Fonte – O autor.

Tabela 17 – Parâmetros cinéticos de pseudo-segunda ordem da adsorção de CO₂, para as amostras de zeólita Na-LTA sintetizadas e zeólita 4A comercial.

Amostra	q_e (CO₂) (mmol/g)	k₂ (CO₂) (g · mmol⁻¹ · min⁻¹)	r²
Z1	0,40	0,41	0,982
Z3	2,28	0,0063	0,982
Z6	2,82	0,0038	0,976
Z9	3,28	0,0042	0,996
4A comercial	3,10	0,014	0,999

Fonte – O autor.

Os valores de q_e, relativos ao modelo de pseudo-primeira ordem para a adsorção de N₂, foram todos estimados, visto que a estabilização deste procedimento demonstrou-se lenta, ultrapassando o tempo padronizado de 350 min. A estimativa foi realizada com base em um procedimento de adsorção adicional da amostra Z9, por um tempo prolongado. Com o valor de capacidade adsorvida no equilíbrio de Z9, e das quantidades adsorvidas aos 350 min das demais amostras, estimaram-se os valores de q_e destas.

Para o processo de adsorção de CO₂, ambos os modelos, de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem descreveram adequadamente os dados experimentais. Apesar do maior valor de r² para o modelo de pseudo-segunda ordem, por não ter sido contabilizado o erro estatístico dos valores, não foi possível alegar melhor adequação dos dados à este modelo.

Apesar disso, percebeu-se que para Z1, o modelo de pseudo-segunda ordem não apresentou correspondência, como o de pseudo-primeira ordem, para os valores iniciais de tempo, resultando em um perfil de adsorção inicial mais rápido no modelo, do que o registrado experimentalmente. O efeito contrário foi percebido para Z3, para

ambos os modelos, ocasionando em um perfil inicialmente lento em relação aos dados experimentais.

Os perfis de adsorção de CO_2 nas zeólitas exibiram tendências favoráveis à adsorção. Enquanto isso, notou-se uma linearidade para N_2 , indicando um processo mais lento e menos favorável em relação ao observado para CO_2 . Entre as amostras, constatou-se uma adsorção de CO_2 mais rápida nos momentos iniciais para Z3, do que para as demais amostras sintetizadas.

Comparando-se os gráficos e os parâmetros cinéticos, percebeu-se um aumento na capacidade de adsorção de CO_2 , em conjunto com redução na de N_2 , conforme a amostra apresentou maior formação de zeólita Na-LTA. Assim, dentre as amostras sintetizadas, Z9 atingiu o maior valor de q_e na adsorção de CO_2 e menor para N_2 . A zeólita 4A comercial se sobressaiu em relação às amostras sintetizadas quanto ao favorecimento na adsorção de CO_2 frente ao N_2 . O maior incremento no valor de q_e para CO_2 ocorreu ao se comparar as amostras Z1 e Z3, indicando a baixa formação de zeólita em Z1.

Quanto às constantes de velocidade dos modelos na adsorção de CO_2 , observou-se que a amostra sintetizada Z1 demonstrou o maior dos valores. Em compensação, a capacidade de adsorção do CO_2 desta amostra foi consideravelmente inferior, atingindo o equilíbrio mais rapidamente e assim justificando o alto valor da constante para esta amostra. Z3, Z6 e Z9 apresentaram valores iguais de k_1 . Porém, para pseudo-segunda ordem, os valores de k_2 foram reduzidos conforme a amostra sintetizada registrou maior formação de zeólita Na-LTA. A amostra de zeólita 4A comercial demonstrou perfis mais rápidos que Z3, Z6 e Z9 em ambos os modelos.

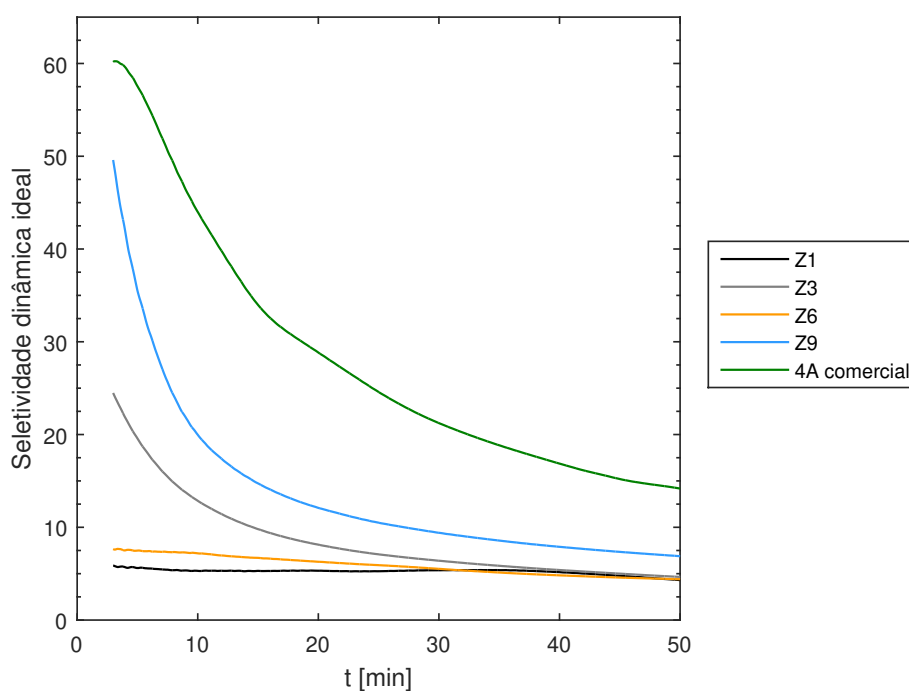
Para a adsorção de N_2 , percebeu-se que, mesmo com a redução na quantidade adsorvida de N_2 no equilíbrio, o aumento da presença de zeólita Na-LTA na amostra não resultou em variações consideráveis dos valores de k_1 entre as amostras. Tendo em vista o objetivo do estudo, de favorecer a adsorção de CO_2 , em relação ao N_2 , as amostras Z3 e Z9 se revelaram como as melhores opções dentre as sintetizadas.

5.3.2.2 Seletividade dinâmica ideal

A fim de comparar as amostras quanto à seletividade do material em adsorver CO_2 , em relação ao N_2 , calculou-se o termo que foi denominado seletividade dinâmica ideal. O valor foi obtido pela razão entre os valores de q_t de CO_2 por q_t de N_2 , para cada momento da adsorção. Os dados obtidos foram disponibilizados nas Figuras 67 e 68, em duas escalas de tempo, de 50 min e 350 min, respectivamente.

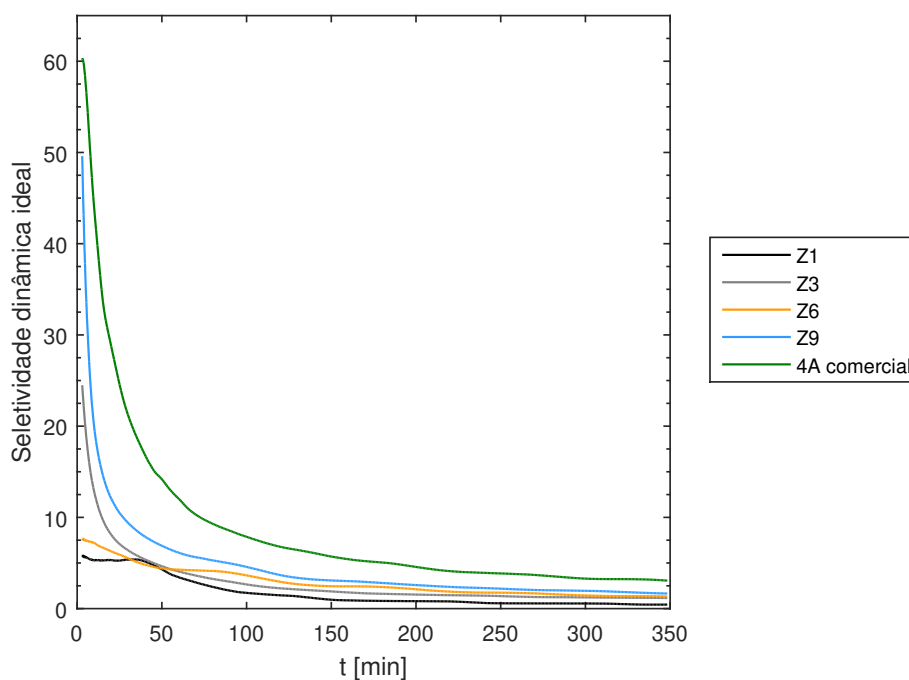
Os dados de seletividade dinâmica ideal foram expostos nos gráficos a partir de 3 min do segmento de adsorção, de forma a evitar erros provenientes dos valores iniciais. Estes dados foram também fornecidos na Tabela 18 para as amostras sintetizadas e para a zeólita 4A comercial, em diferentes momentos do processo adsorptivo.

Figura 67 – Seletividade dinâmica ideal entre os gases CO₂/N₂, para o período inicial de adsorção das amostras de zeólita Na-LTA.



Fonte – O autor.

Figura 68 – Seletividade dinâmica ideal entre os gases CO₂/N₂, para o período completo de adsorção das amostras de zeólita Na-LTA.



Fonte – O autor.

Tabela 18 – Valores de seletividade dinâmica ideal de CO₂/N₂, para as amostras de zeólita Na-LTA sintetizadas e zeólita 4A comercial, em diferentes tempos de adsorção.

Amostras	Seletividade dinâmica ideal						
	3 min	10 min	20 min	35 min	50 min	150 min	350 min
Z1	5,8	5,3	5,3	5,4	4,4	1,0	0,4
Z3	24,5	12,9	8,1	5,8	4,6	1,9	1,2
Z6	7,6	7,2	6,3	5,1	4,4	2,5	1,3
Z9	50,0	20,0	12,1	8,6	6,9	3,1	1,7
4A comercial	60,2	44,0	28,8	18,8	14,2	5,7	3,1

Fonte – O autor.

Os momentos de seletividade expostos na Tabela 18, foram escolhidos em relação aos tempos comumente utilizados em sistemas de separação por adsorção, como sistemas de PSA (*Pressure Swing Adsorption*), VSA (*Vacuum Swing Adsorption*) e TSA (*Thermal Swing Adsorption*) (PANT *et al.*, 2021). Os tempos de adsorção empregados nos ciclos destes sistemas geralmente variam entre 3 min e 20 min, mas podem chegar a até 50 min (DANTAS *et al.*, 2011; NTIAMOAH *et al.*, 2016; WIHEEB *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2019).

Avaliando-se a Figura 67 e a Tabela 18, percebeu-se que, dentre as amostras sintetizadas, Z9 e Z3 evidenciaram perfis com maior favorecimento da adsorção de CO₂ do que de N₂. Destas duas, Z9 foi ainda mais pronunciada quanto à seletividade para os primeiros 50 min da adsorção. A zeólita 4A comercial desempenhou um perfil similar à Z9, porém se mostrou superior em relação a todas as amostras de zeólita sintetizadas.

Para Z3, Z9 e zeólita 4A comercial, notou-se um decaimento exponencial da seletividade dinâmica ideal com o tempo, indicando uma baixa estabilidade da seletividade, em relação ao tempo de adsorção. Quanto a Z1 e Z6, estas exibiram perfis de seletividade muito próximas entre si, com tendências lineares. Comparativamente, Z6 se mostrou superior à Z1, visto que esta apresentou quantidades adsorvidas superiores de CO₂, atingindo valores 6 vezes maiores no equilíbrio.

Na Figura 68, observou-se que os valores de seletividade tornaram-se próximos entre si para tempos maiores que 50 min, reduzindo esta diferença entre as amostras conforme o processo de adsorção percorre um tempo maior. Apesar disso, as ordens de superioridade na seletividade foram mantidas, havendo apenas a permuta na hierarquia entre Z3 e Z6, após 55 min.

5.3.3 Compósitos de zeólita Na-LTA/PDMS

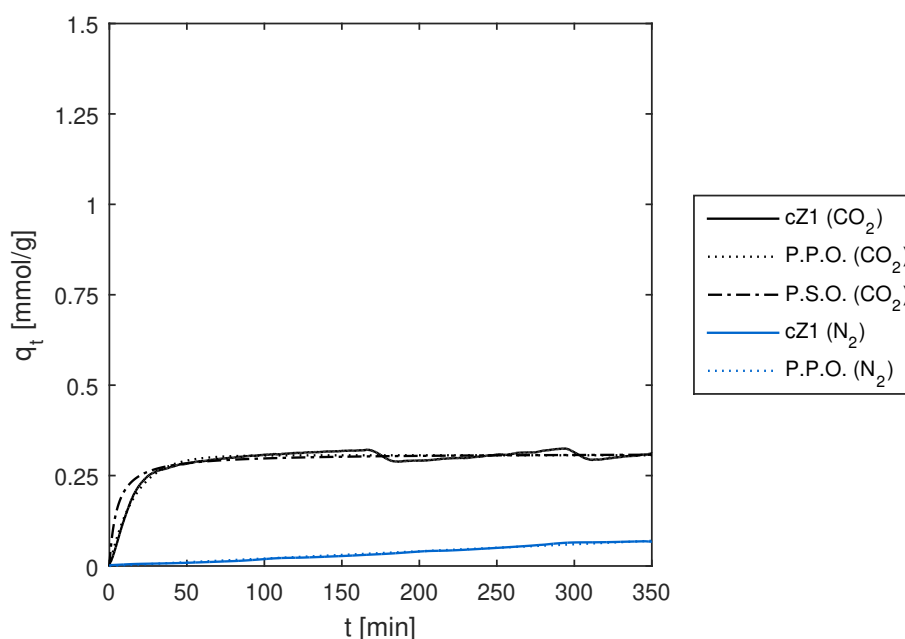
As análises cinéticas dos resultados obtidos nas adsorções de CO_2 e N_2 para os compósitos serão apresentadas nesta seção. Após discussão dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, com seus valores de parâmetros cinéticos calculados, são apresentadas as seletividades dinâmicas ideais dos compósitos, comparando-as com os perfis e valores alcançados para as amostras de zeólita sintetizadas.

5.3.3.1 Aplicação dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem

Os resultados obtidos dos procedimentos de adsorção de CO_2 e N_2 nos compósitos, executados de acordo com a Tabela 7, foram exibidos nas Figuras 69, 70, 71 e 72. O eixo das ordenadas foi alterado de 3 mmol/g para 1,5 mmol/g, em relação aos gráficos de adsorção nas zeólitas (Figuras 62, 63, 64 e 65), para melhor visualização.

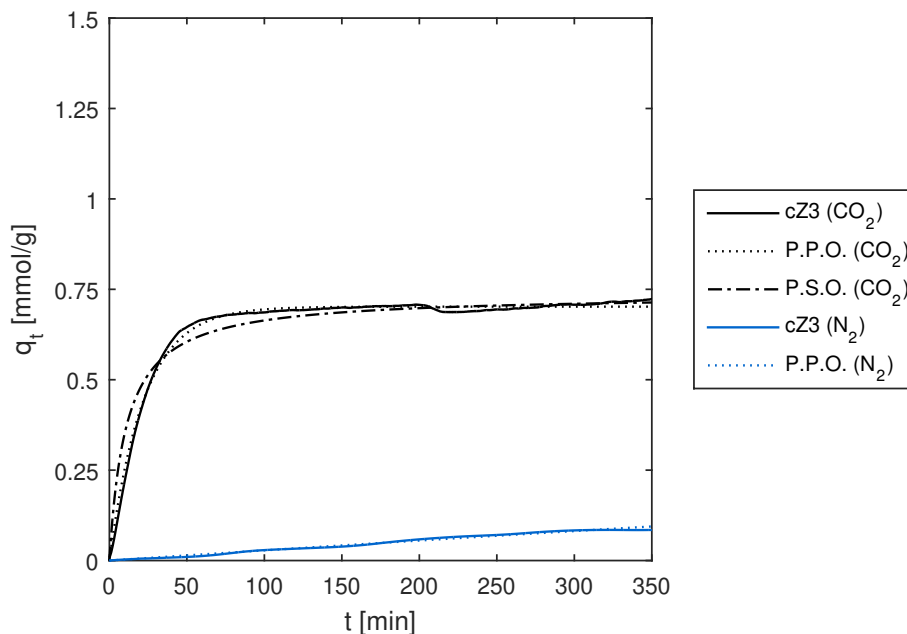
Novamente, o modelo de pseudo-segunda ordem foi aplicado apenas para a adsorção de CO_2 , visto que os valores de r^2 para N_2 foram abaixo de 0,30. Os parâmetros cinéticos, q_e e k , e valor de r^2 foram exibidos nas Tabelas 19, 20 e 21. As curvas de adsorção de N_2 foram suavizadas, estando os dados brutos disponíveis no Apêndice D.

Figura 69 – Modelos de pseudo-primeira (P.P.O.) e pseudo-segunda ordem (P.S.O.), aplicados às cinéticas de adsorção de CO_2 e N_2 para cZ1.



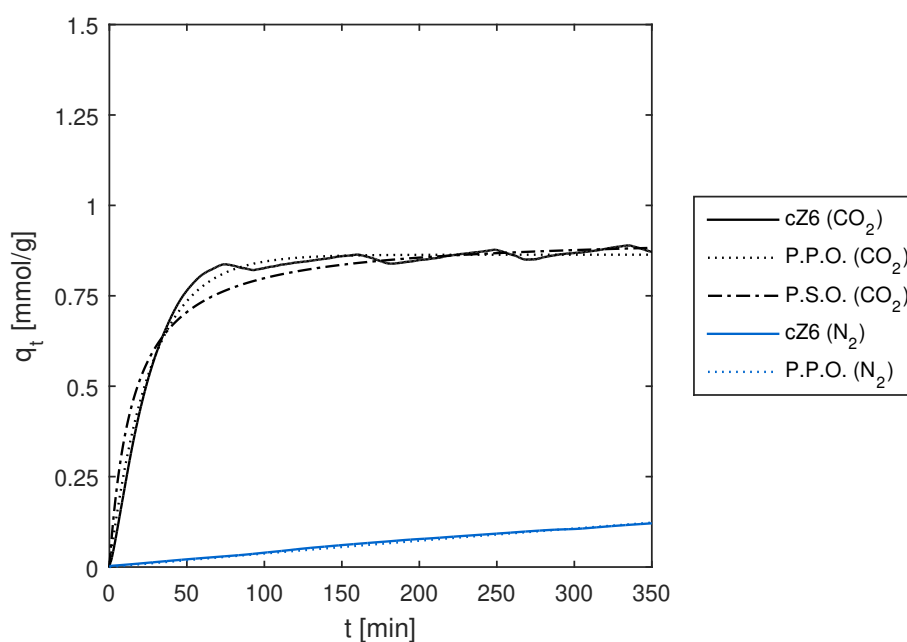
Fonte – O autor.

Figura 70 – Modelos de pseudo-primeira (P.P.O.) e pseudo-segunda ordem (P.S.O.), aplicados às cinéticas de adsorção de CO₂ e N₂ para cZ3.



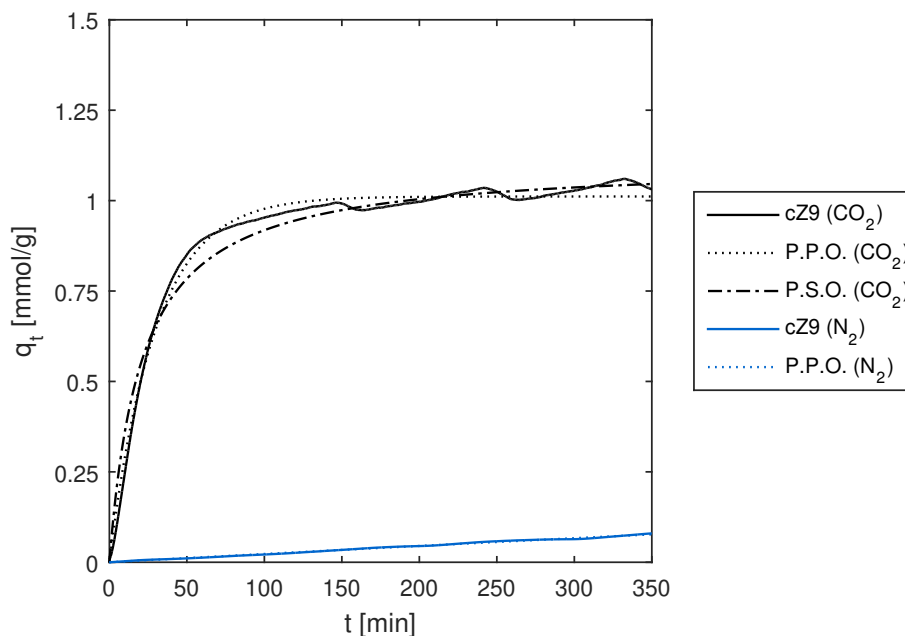
Fonte – O autor.

Figura 71 – Modelos de pseudo-primeira (P.P.O.) e pseudo-segunda ordem (P.S.O.), aplicados às cinéticas de adsorção de CO₂ e N₂ para cZ6.



Fonte – O autor.

Figura 72 – Modelos de pseudo-primeira (P.P.O.) e pseudo-segunda ordem (P.S.O.), aplicados às cinéticas de adsorção de CO₂ e N₂ para cZ9.



Fonte – O autor.

Da mesma forma que nas zeólitas, os valores de q_e na adsorção de N₂ foram estimados, uma vez que o processo exibiu um perfil lento, sem estabilização de q_t no período de 350 min da análise. A estimativa foi executada de forma diferente à realizada para as zeólitas. Para isso, calculou-se a proporção efetiva de adsorção no compósito em relação à zeólita, obtida através da razão entre os valores de q_e da zeólita e q_e do compósito para as adsorções com CO₂, visto que ambas demonstraram equilíbrio do processo adsorptivo. Assim, dividiu-se o valor previamente estimado de q_e para zeólita, por esta proporção calculada.

Tabela 19 – Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem da adsorção de CO₂, para as amostras de compósitos de zeólita Na-LTA/PDMS.

Amostra	q_e (CO ₂) (mmol/g)	k_1 (CO ₂) (min ⁻¹)	r^2
cZ1	0,31	0,061	0,961
cZ3	0,70	0,045	0,992
cZ6	0,86	0,038	0,988
cZ9	1,01	0,034	0,987

Fonte – O autor.

Tabela 20 – Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem da adsorção de N₂, para as amostras de compósitos de zeólita Na-LTA/PDMS.

Amostra	$q_e (N_2)$ (mmol/g)	$k_1 (N_2)$ (min ⁻¹)	r^2
cZ1	0,75	0,00028	0,988
cZ3	0,80	0,00036	0,988
cZ6	0,75	0,00051	0,996
cZ9	0,71	0,00033	0,997

Fonte – O autor.

Tabela 21 – Parâmetros cinéticos de pseudo-segunda ordem da adsorção de CO₂, para as amostras de compósitos de zeólita Na-LTA/PDMS.

Amostra	$q_e (CO_2)$ (mmol/g)	$k_2 (CO_2)$ (g · mmol ⁻¹ · min ⁻¹)	r^2
cZ1	0,31	0,66	0,995
cZ3	0,74	0,13	0,998
cZ6	0,92	0,071	0,996
cZ9	1,11	0,044	0,996

Fonte – O autor.

Os modelos revelaram melhor correspondência aos dados experimentais dos compósitos, do que das zeólitas, para ambos os gases. Nas adsorções de CO₂, ambos os modelos apresentaram boa correspondência aos dados. Avaliando-se visualmente os gráficos, o modelo de pseudo-segunda ordem exibiu divergências aos dados experimentais nos primeiros 150 min, diferentemente do pseudo-primeira ordem.

Referente ao parâmetro cinético q_e , percebeu-se menores valores nos compósitos em relação às zeólitas, para ambos os gases. Para as amostras cZ3, cZ6 e cZ9, estas reduções variaram entre 60 % e 63 %, já a amostra cZ1 resultou em uma redução mais amena, de 20 %. Tal aspecto ocorreu, visto que a massa de adsorvente do compósito inclui uma fração mássica de material que não apresenta capacidade adsortiva, o PDMS, sendo esta fração aproximadamente 0,69, apresentada na Seção 4.2.

Comparativamente aos gráficos de adsorção de CO₂ nas zeólitas, o equilíbrio da adsorção nos compósitos foram atingidos mais rapidamente. Para as amostras de compósitos cZ3, cZ6 e cZ9, o equilíbrio foi atingido em aproximadamente 50 min, enquanto que cZ1 este tempo foi de cerca de 25 min. Entretanto, para Z3, Z6 e Z9, o início da estabilização ocorreu em tempos maiores que 100 min, continuando com uma adsorção suave por períodos maiores que 250 min. Quanto à amostra Z6, esta apresentou equilíbrio da adsorção em aproximadamente 38 min.

Dessa forma, esta observação quanto à adsorção de CO₂ nos compósitos, reflete em valores superiores das constantes de velocidade, tanto de pseudo-primeira, quanto pseudo-segunda ordem. Tal fato se deve à menor quantidade adsorvida no equilíbrio para os compósitos, atingindo estes valores mais rapidamente. Apesar disso, comparando-se as amostras Z9 e cZ9 na adsorção de CO₂, percebe-se que Z9 atingiu valores de q_t iguais a 0,50 mmol/g e 0,75 mmol/g em 15 min e 24 min, respectivamente. Enquanto isso, cZ9 necessitou de 22 min e 37 min, respectivamente, demonstrando assim uma redução na velocidade de adsorção devido à presença do PDMS. Isto ocorre uma vez que estes dois valores de q_t mencionados, representam proporções diferentes das quantidades adsorvidas no equilíbrio das duas amostras (19 % e 28 % para Z9; 50 % e 75 % para cZ9), resultando no valor superior da constante de velocidade k .

Referente às constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem da adsorção de N₂ para os compósitos, notou-se uma redução de 86 % a 93 % ao comparar com os valores de k_1 das zeólitas para N₂. Conjuntamente, observou-se por meio dos gráficos, o declínio na taxa de N₂ adsorvido ao longo do procedimento de adsorção, atingindo reduções de até 95 % no valor de q_t para 350 min, em relação às zeólitas.

A fim de melhor analisar as diferenças nas cinéticas de adsorção de CO₂ e N₂, calcularam-se as razões entre os valores de q_e e k_1 de pseudo-primeira ordem, para os dois gases. Além disso, multiplicou-se ambas proporções, de forma a avaliar a preferência do material em adsorver CO₂ frente o N₂, levando em consideração as capacidades adsorptivas destes gases, em tais adsorventes. Os dados foram dispostos na Tabela 22, para as oito amostras de zeólitas e compósitos.

Tabela 22 – Análise entre os parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem, nas adsorções de CO₂ e N₂, para as amostras de zeólitas e compósitos.

Amostra	Razão entre parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem para CO ₂ e N ₂		
	$\frac{q_e (CO_2)}{q_e (N_2)}$	$\frac{k_1 (CO_2)}{k_1 (N_2)}$	$\frac{q_e (CO_2)}{q_e (N_2)} \cdot \frac{k_1 (CO_2)}{k_1 (N_2)}$
Z1	0,40	10,26	4,13
Z3	0,88	3,33	2,94
Z6	1,15	3,16	3,62
Z9	1,42	3,33	4,73
cZ1	0,41	217,86	90,05
cZ3	0,88	125,00	109,38
cZ6	1,15	74,51	85,44
cZ9	1,42	103,03	146,56

Fonte – O autor.

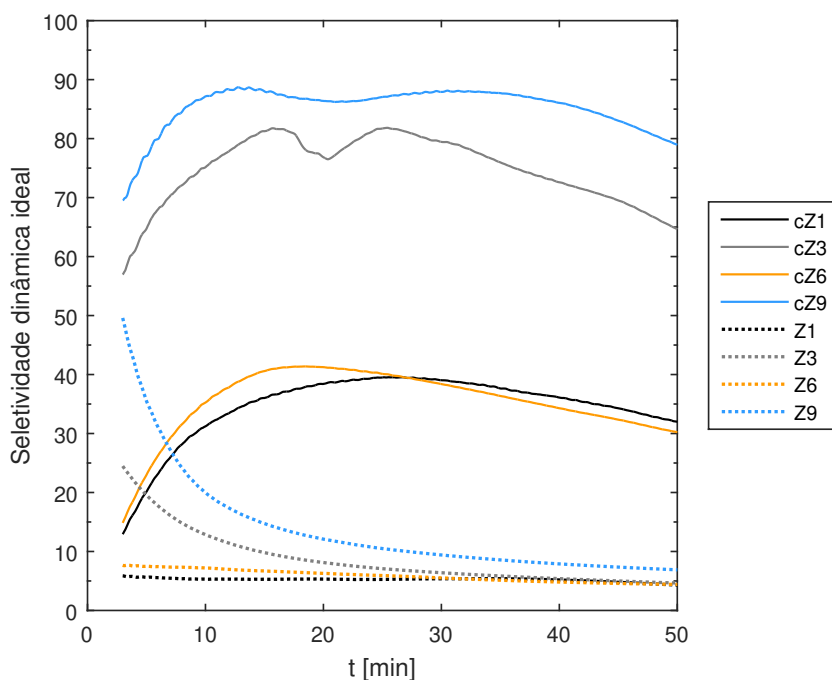
Em relação aos dados obtidos na Tabela 22, notou-se um crescimento de 22 a 37 vezes no termo $\frac{q_e(\text{CO}_2)}{q_e(\text{N}_2)} \cdot \frac{k_1(\text{CO}_2)}{k_1(\text{N}_2)}$ para os compósitos, ao equiparar-se com os valores das zeólitas. Deste modo, identificaram-se indícios de uma melhora na seletividade do adsorvente ao utilizar o PDMS como uma barreira seletora. Tal evidência será avaliada de forma mais aprofundada na próxima subseção, ao tratar da seletividade dinâmica ideal comparativa entre zeólitas e compósitos.

5.3.3.2 Seletividade dinâmica ideal

Os gráficos de seletividade dinâmica ideal de CO_2/N_2 para os compósitos, assim como para as amostras de zeólitas, foram dispostos nas Figuras 73 e 74. Os dados foram exibidos em duas escalas de tempo diferentes, de 50 min e 350 min, respectivamente. Na Tabela 23, forneceram-se os valores de seletividade dinâmica ideal dos compósitos, nos diferentes tempos de adsorção. Os valores referentes às zeólitas também foram exibidos, para comparação.

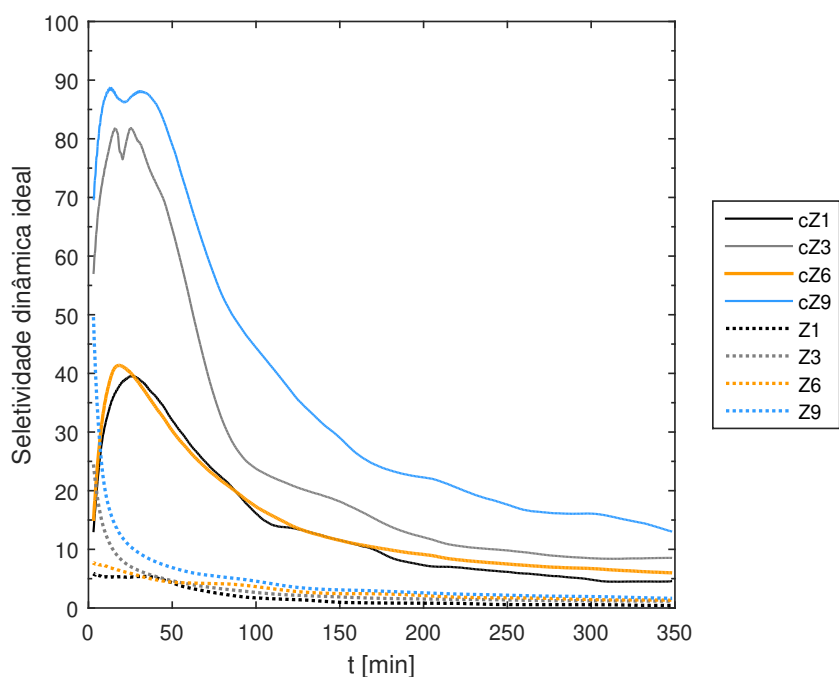
Por meio da avaliação dos perfis de seletividade, reparou-se que os compósitos demonstraram estabilidade na seletividade dinâmica ideal, em relação ao tempo decorrido, atingindo os valores máximos em 10 min e mantendo-os por até 50 min, aproximadamente.

Figura 73 – Seletividade dinâmica ideal entre os gases CO_2/N_2 , para o período inicial de adsorção nas amostras de compósitos de zeólita Na-LTA/PDMS. Curvas das amostras de zeólitas em pontilhado, a fim de comparação.



Fonte – O autor.

Figura 74 – Seletividade dinâmica ideal entre os gases CO_2/N_2 , para o período completo de adsorção nas amostras de compósitos de zeólita Na-LTA/PDMS. Curvas das amostras de zeólitas em pontilhado, a fim de comparação.



Fonte – O autor.

Tabela 23 – Valores de seletividade dinâmica ideal de CO_2/N_2 para as amostras de zeólitas e compósitos, em diferentes tempos da adsorção.

Amostras	Seletividade dinâmica ideal						
	3 min	10 min	20 min	35 min	50 min	150 min	350 min
Z1	5,8	5,3	5,3	5,4	4,4	1,0	0,4
Z3	24,5	12,9	8,1	5,8	4,6	1,9	1,2
Z6	7,6	7,2	6,3	5,1	4,4	2,5	1,3
Z9	49,6	20,0	12,1	8,6	6,9	3,1	1,7
cZ1	12,9	31,2	38,4	37,6	32	11,6	4,6
cZ3	57,0	75,1	76,8	76,0	64,6	18,2	8,5
cZ6	14,9	35,2	41,2	36,4	30,2	11,5	6,0
cZ9	69,6	87,2	86,4	87,7	79,0	29,0	13,0

Fonte – O autor.

Comparativamente, as zeólitas exibiram seus valores máximos no início da análise, ocasionando em um decaimento exponencial a partir dos 3 min de adsorção. Assim, com a estabilidade inicial do valor de seletividade nos compósitos, constatou-se que a presença do PDMS na amostra deslocou o estágio de máximo da seletividade

dinâmica ideal no tempo, desviando o momento de decaimento em aproximadamente 47 min, além de resultar em um declínio mais ameno em relação às zeólitas.

Conjuntamente a isso, registraram-se valores superiores para todos os momentos do processo adsorptivo nos compósitos, chegando a um aumento superior a 10 vezes o valor de seletividade das zeólitas, como o caso de cZ9 no tempo de 35 min. Em relação à seletividade calculada, a amostra que se sobressaiu em relação às demais foi a cZ9, exibindo $\frac{q_t(\text{CO}_2)}{q_t(\text{N}_2)}$ maiores que 80 pelos primeiros 50 min.

Fundamentando-se nos resultados obtidos, detectaram-se indícios de que o PDMS agiu não somente como uma barreira seletora, ampliando a diferença de adsorção do CO_2 em relação ao N_2 , mas também como um meio de manter o valor de seletividade estável por um tempo prolongado.

5.3.4 Comparação entre Z9 e cZ9

Nesta seção, serão tratados alguns aspectos comparativos entre as amostras que apresentaram os melhores resultados dentre os dois grupos de amostras: das zeólitas, Z9, e dos compósitos, cZ9. Primeiramente, foram realizadas comparações entre estas amostras, como a relação entre seletividade e quantidade adsorvida de CO_2 , a capacidade de dessorção de tais materiais, além de uma verificação quanto à possibilidade do PDMS em ter obstruído a passagem dos gases a uma fração dos sítios ativos das zeólitas internas. Em sequência, avaliaram-se as etapas de transferência de massa e suas variações ocasionadas pela adição do PDMS, através da aplicação do modelo de difusão intrapartícula de Webber e Morris.

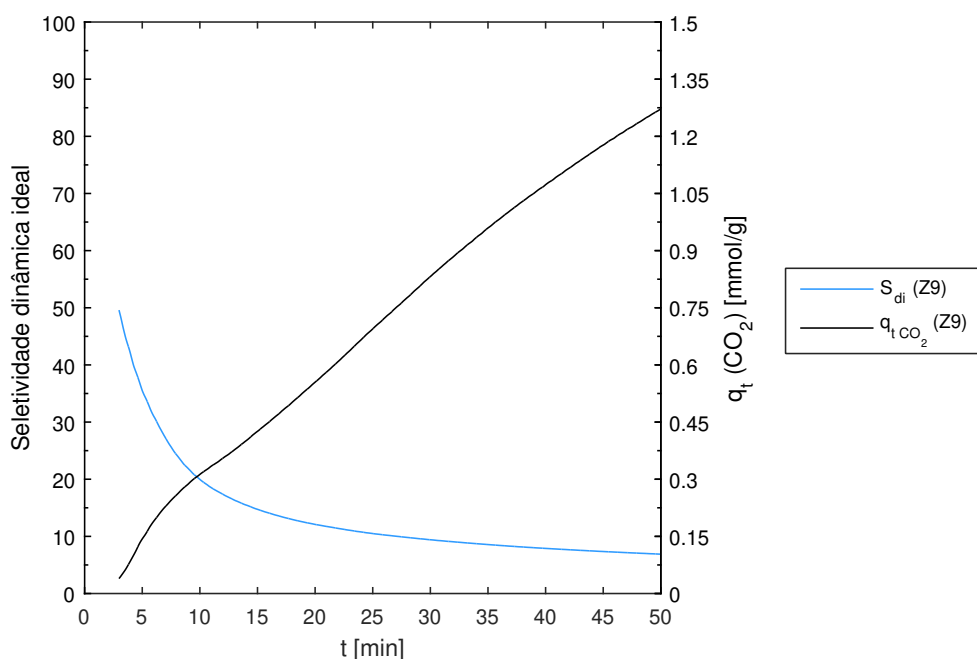
5.3.4.1 Seletividade dinâmica ideal por quantidade adsorvida de CO_2

Os gráficos de eixo duplo, que permitiram visualizar os perfis de seletividade dinâmica ideal e quantidade adsorvida de CO_2 , pelos primeiros 50 min da adsorção de ambas amostras, foram expostos nas Figuras 75 e 76. As escalas foram mantidas idênticas em ambos os gráficos, a fim de possibilitar uma comparação visual.

Por meio destes, observou-se que, apesar da redução na quantidade adsorvida no compósito para um mesmo momento t , estas não ultrapassaram 45 % após 5 min. Em compensação, a seletividade dinâmica ideal resultou em aumentos mais proeminentes, podendo atingir acréscimos superiores a 1000 % dos valores nas zeólitas.

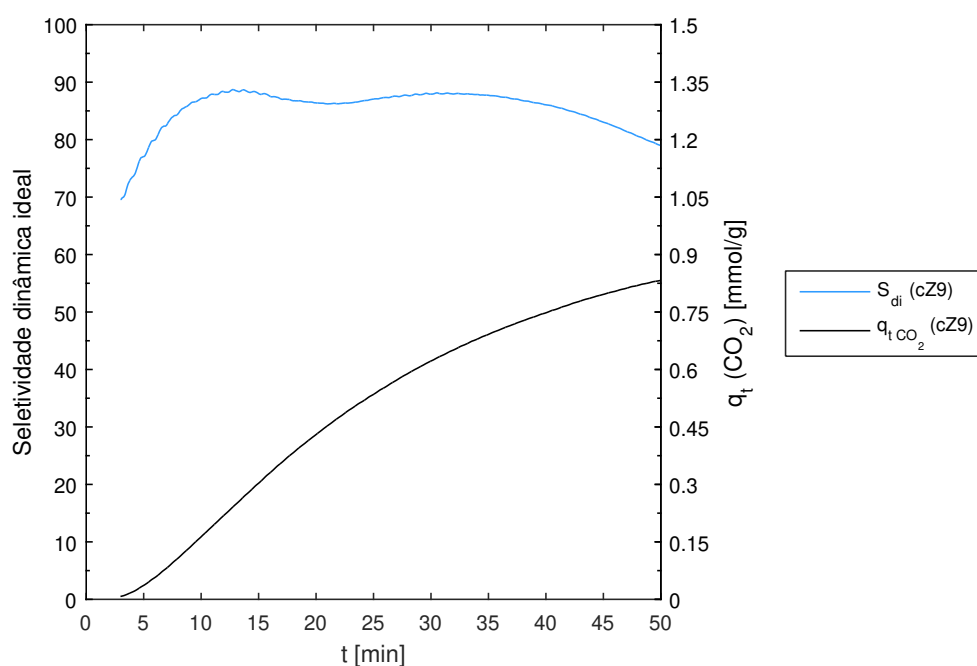
Por exemplo, para 10 min, os valores de seletividade e de q_t foram respectivamente iguais a 20,0 e 0,31 mmol/g para Z9, enquanto que para cZ9 atingiu-se 87,2 e 0,17 mmol/g. Em 20 min, as seletividades e q_t foram respectivamente de 12,1 e 0,55 mmol/g para Z9, e 86,4 e 0,43 mmol/g para cZ9. Já em 35 min, Z9 registrou seletividade e valor de q_t respectivamente iguais a 8,6 e 0,96 mmol/g. Para este mesmo tempo, cZ9 apresentou seletividade e q_t iguais a 87,7 e 0,69 mmol/g.

Figura 75 – Seletividade dinâmica ideal (S_{di}) por tempo, no período inicial do adsorvente Z9, em relação à quantidade adsorvida de CO_2 .



Fonte – O autor.

Figura 76 – Seletividade dinâmica ideal (S_{di}) por tempo, no período inicial do adsorvente cZ9, em relação à quantidade adsorvida de CO_2 .



Fonte – O autor.

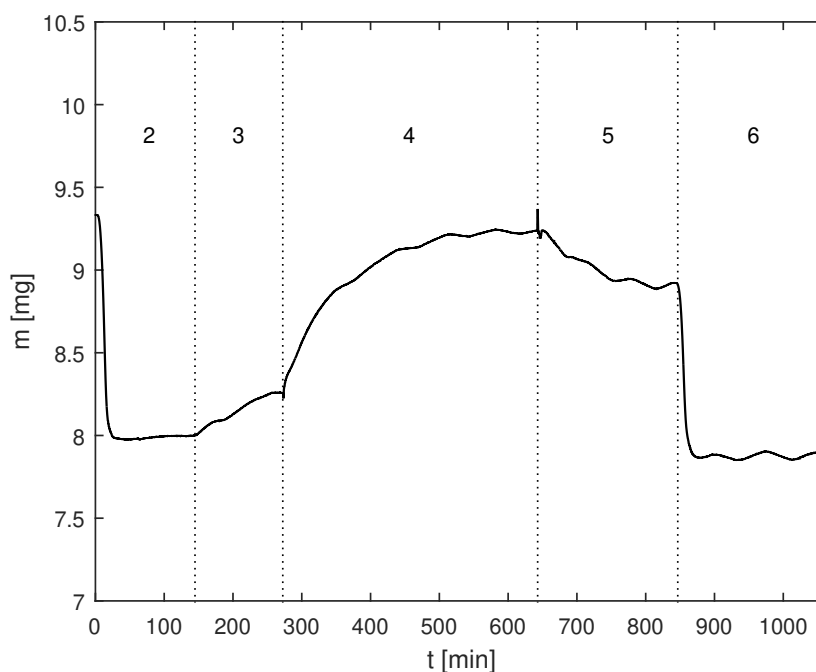
Assim, ficou perceptível que o compósito demonstrou um avanço superior no valor de seletividade, em relação à perda registrada para a quantidade adsorvida, para um mesmo valor de tempo. O aumento na seletividade, aliado à redução na diferença dos valores de q_t de CO_2 entre cZ9 e Z9, ocorreu de forma mais evidente com a passagem do tempo, até 50 min, período este em que ocorreu o equilíbrio da adsorção de CO_2 no compósito. Além disso, em relação à aplicação do material em separação por adsorção, deve-se levar em conta o menor volume ocupado por massa, observado para o compósito, em relação à zeólita Na-LTA em pó.

5.3.4.2 Dessorção nas amostras Z9 e cZ9

Nas Figuras 77, 78, 79 e 80, disponibilizaram-se os dados não tratados do período completo das análises com CO_2 e N_2 , para as amostras Z9 e cZ9. Identificaram-se as etapas nos gráficos com base nos números dos segmentos presentes nas Tabelas 6 e 7.

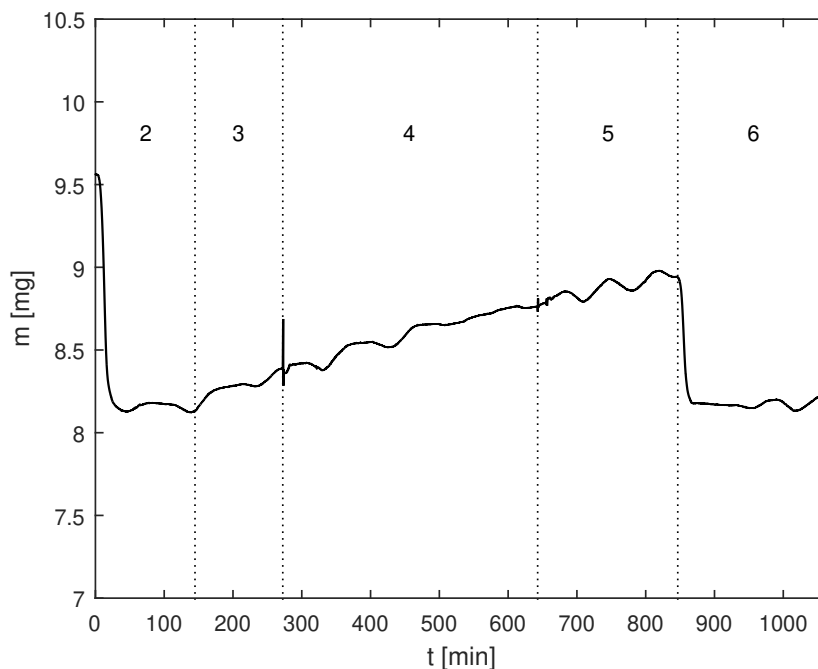
O segmento 1 das tabelas não constou nos gráficos, por ser um segmento padrão de purga do sistema. Os segmentos 2, 3, 4, 5 e 6 são respectivamente referentes às etapas: de dessorção térmica inicial ($250\text{ }^\circ\text{C}$), estabilização da temperatura e massa, adsorção, dessorção física (troca do gás de adsorvato por gás inerte) e dessorção térmica ($250\text{ }^\circ\text{C}$).

Figura 77 – Procedimento completo de adsorção de CO_2 para Z9. Identificadores das etapas de acordo com os segmentos da Tabela 6.



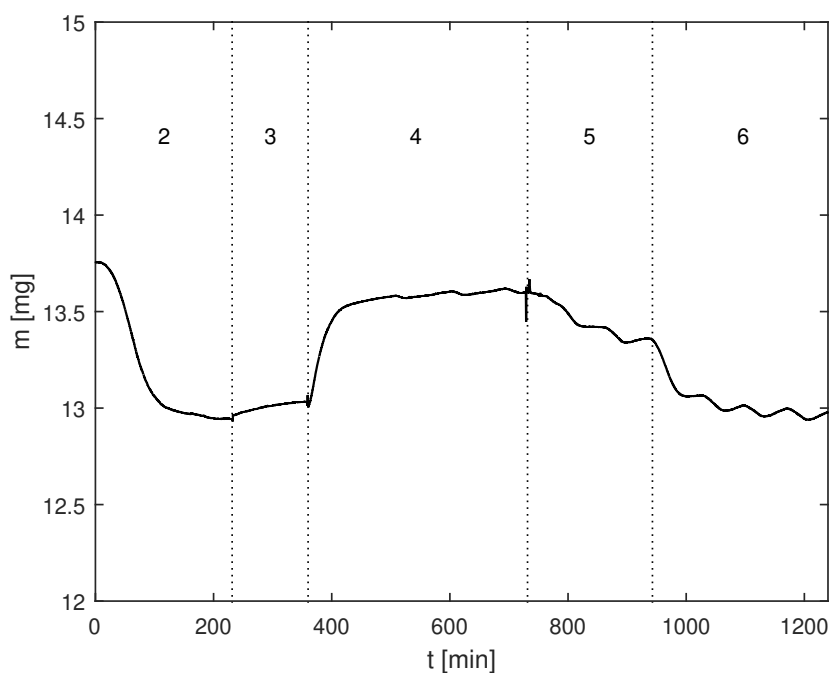
Fonte – O autor.

Figura 78 – Procedimento completo de adsorção de N_2 para Z9. Identificadores das etapas de acordo com os segmentos da Tabela 6.



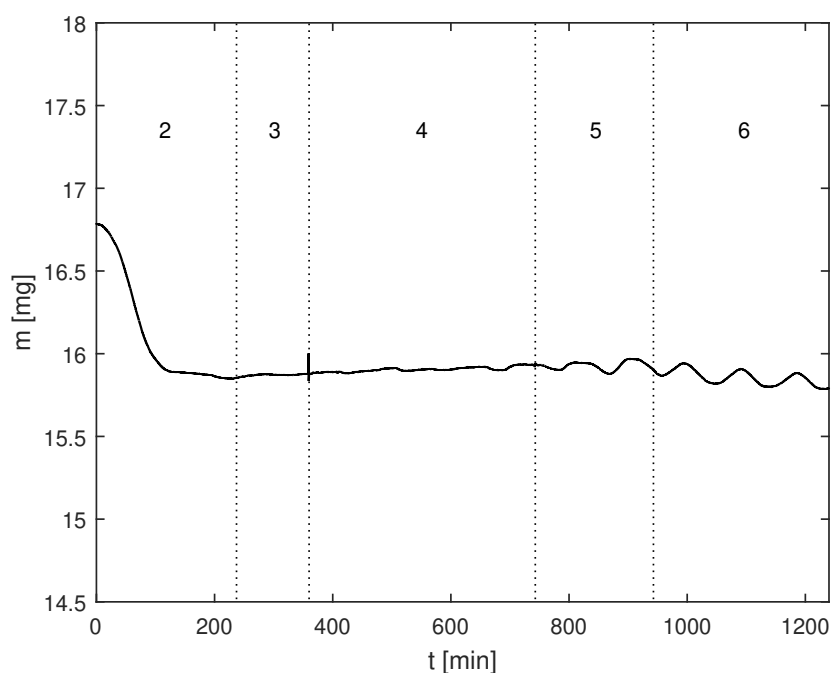
Fonte – O autor.

Figura 79 – Procedimento completo de adsorção de CO_2 para cZ9. Identificadores das etapas de acordo com os segmentos da Tabela 7.



Fonte – O autor.

Figura 80 – Procedimento completo de adsorção de N_2 para cZ9. Identificadores das etapas de acordo com os segmentos da Tabela 7.



Fonte – O autor.

Comparando-se as massas das amostras ao final dos segmentos 2 e 6, pôde-se visualizar a capacidade de regeneração do material, após um ciclo de adsorção. Para todas as amostras, observaram-se regenerações de praticamente 100 % pela dessorção térmica, tanto para CO_2 , quanto para N_2 . O processo de dessorção física, pela troca do gás CO_2 com o gás inerte, foi mais eficiente no compósito do que na zeólita. Apesar das massas registradas no fim dos processos 2 e 6 serem praticamente iguais no compósito, a dessorção ocorreu de forma mais lenta do que para Z9.

Quanto à dessorção física do N_2 (segmento 5), identificou-se um crescimento da massa, mesmo após a troca do gás N_2 pelo argônio, sendo principalmente visível para Z9. A partir disso, supõe-se que a adsorção do N_2 continuou ocorrendo, uma vez que não foi atingido o equilíbrio da adsorção, diferentemente do CO_2 .

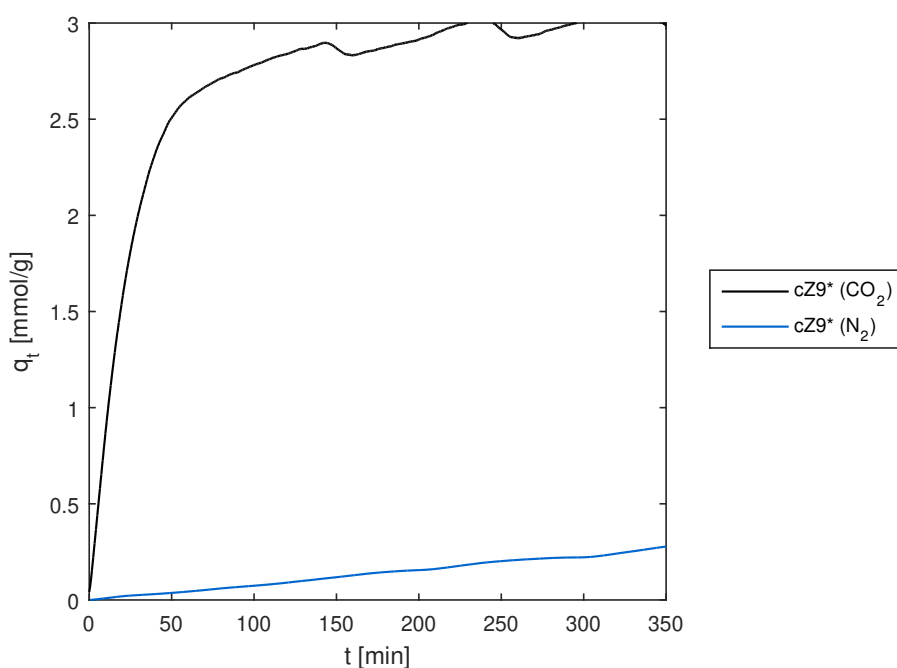
5.3.4.3 Avaliação quanto à obstrução dos sítios adsortivos da zeólita pelo PDMS

Com base nos dados de adsorção de CO_2 e N_2 no compósito cZ9, obtiveram-se as curvas de adsorção desconsiderando a massa de PDMS, estando disponíveis na Figura 81. A partir do perfil de adsorção registrado para cZ9, considerando então apenas a massa de zeólita, pôde-se comparar com o perfil da amostra Z9, a fim de avaliar se houve alteração. Assim, foi possível avaliar se houve obstrução, por parte do PDMS, de uma fração dos sítios de adsorção da zeólita. As massas de PDMS foram calculadas levando-se em consideração a massa inicial do material analisado e a fração mássica de PDMS na amostra, sendo igual a 69 %.

Comparando-se as quantidades adsorvidas no tempo registradas na Figura 81, com as da Figura 65, notou-se que as capacidades de adsorção do CO_2 foram semelhantes, não exibindo indícios de impedimento da adsorção em uma fração dos sítios adsorptivos da zeólita, presente no compósito. A diferença na velocidade entre os perfis se deve ao fato da adsorção no compósito ter atingido o equilíbrio mais rapidamente, em virtude do menor valor de q_e (1,01 mmol/g), resultando na deformação dos dados.

Apesar da adsorção de CO_2 não ter sofrido alterações visíveis nas capacidades adsorptivas, os valores referentes à N_2 foram menores que na zeólita Z9. Dessa forma, observa-se que o PDMS agiu de forma a limitar a passagem de N_2 pela matriz polimérica, durante o tempo analisado, enquanto que o CO_2 não sofreu efeitos notórios na difusão pelo PDMS.

Figura 81 – Quantidades adsorvidas de CO_2 e N_2 nas zeólitas do compósito por tempo, desconsiderando a massa de PDMS.

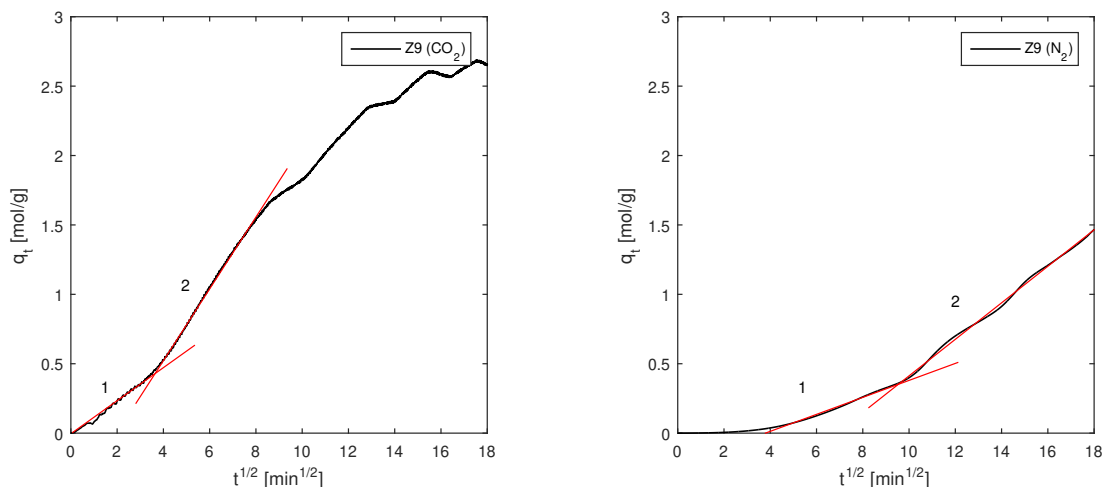


Fonte – O autor.

5.3.4.4 Avaliação da difusão intrapartícula em Z9 e cZ9

Os gráficos $t^{1/2}$ por q_t , referente ao modelo de difusão intrapartícula para a amostra Z9, quanto à adsorção de CO_2 e N_2 , foram dispostos na Figura 82. As retas enumeradas por 1 e 2, presentes nas imagens, são referentes às retas relativas à transferência de massa na superfície do adsorvente e no interior dos poros, respectivamente.

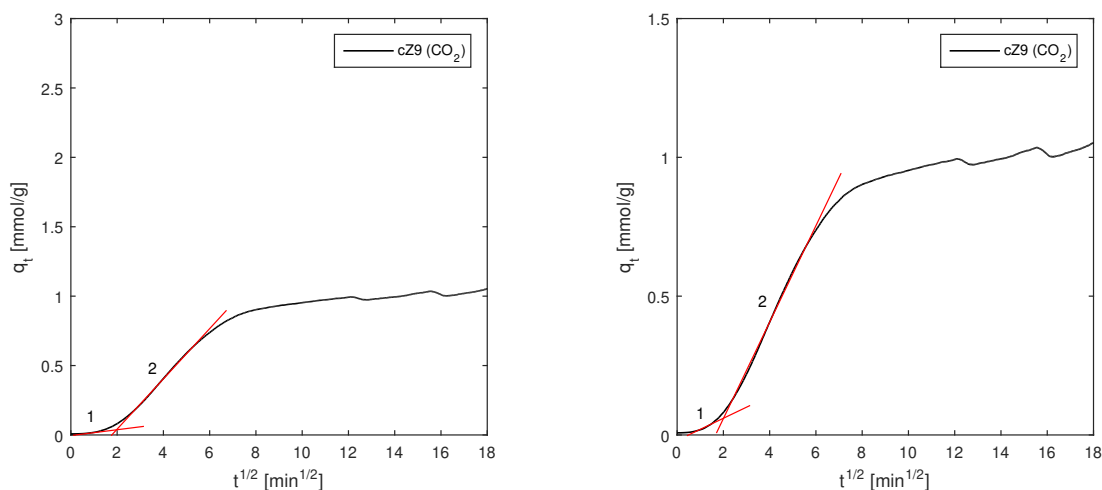
Figura 82 – Modelo de difusão intrapartícula aplicado à adsorção de CO₂ e N₂ em Z9.



Fonte – O autor.

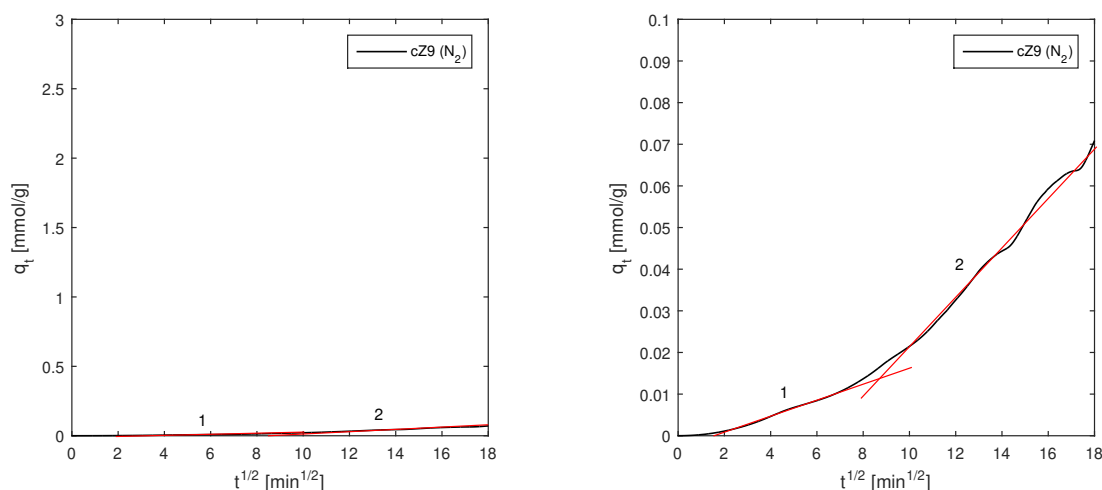
Os gráficos das análises de difusão intrapartícula para o composto cZ9 foram apresentados nas Figuras 83 e 84, para CO₂ e N₂, respectivamente, em duas escalas de eixo das ordenadas. Os gráficos à esquerda, exibem uma escala comparável visualmente aos da amostra Z9. À direita, emprega-se uma escala menor, a fim de avaliar o posicionamento das retas.

Figura 83 – Modelo de difusão intrapartícula aplicado à curva de adsorção de CO₂ em cZ9, em duas escalas diferentes. Imagem à esquerda para comparação visual com a Figura 82 e à direita para observação da conformidade das retas aos dados.



Fonte – O autor.

Figura 84 – Modelo de difusão intrapartícula aplicado à curva de adsorção de N₂ em cZ9, em duas escalas diferentes. Imagem à esquerda para comparação visual com a Figura 82 e à direita para observação da conformidade das retas aos dados.



Fonte – O autor.

Os parâmetros de difusão intrapartícula das amostras Z9 e cZ9, para as adsorções de CO₂ e N₂, foram calculados pelo *software* Origin e expostos nas Tabelas 24 e 25, respectivamente. Os valores de coeficiente de correlação r^2 também foram disponibilizados.

A partir dos gráficos, observou-se que, tanto para a adsorção de CO₂, quanto para N₂, os perfis registrados apontaram a transferência de massa na superfície do adsorvente como a etapa limitante do processo. Comparando-se cZ9 com Z9, na adsorção de CO₂, foi notado que o perfil da reta 1 sofreu alteração tanto em sua inclinação, registrando uma redução no ângulo desta, quanto em sua faixa de tempo referente. Em compensação, a reta 2 apresentou um perfil semelhante ao da zeólita.

Os pontos considerados indicam que o PDMS agiu de forma a atrasar a interação das moléculas do adsorvato com a superfície do adsorvente, por meio desta redução na inclinação. Além disso, a redução no tempo relativo à reta 1 sugere uma maior chance de interação das moléculas de adsorvato com os sítios de adsorção da zeólita interna ao compósito, acarretando em um prosseguimento para a etapa de difusão nos poros da zeólita em um menor tempo decorrido. Este ponto pode ser explicado por meio do menor espaço livre das moléculas após passagem pela matriz polimérica, favorecendo as interações com os sítios. Quanto à etapa de difusão nos poros da zeólita do compósito, esta demonstrou uma redução mais suave, sendo possivelmente ocasionada devido a uma maior adsorção na superfície externa do adsorvente, diminuindo assim a velocidade da difusão nos poros internos.

Tabela 24 – Parâmetros cinéticos de difusão intrapartícula de Webber e Morris para as amostras Z9 e cZ9, na adsorção de CO₂.

Amostra	Transferência de massa externa		Difusão interna	
	$k_{dif,1} (CO_2)$ (mmol·g ⁻¹ ·min ^{-1/2})	r ²	$k_{dif,2} (CO_2)$ (mmol·g ⁻¹ ·min ^{-1/2})	r ²
Z9	0,12	0,977	0,25	0,999
cZ9	0,049	0,999	0,18	0,999

Fonte – O autor.

Tabela 25 – Parâmetros cinéticos de difusão intrapartícula de Webber e Morris para as amostras Z9 e cZ9, na adsorção de N₂.

Amostra	Transferência de massa externa		Difusão interna	
	$k_{dif,1} (N_2)$ (mmol·g ⁻¹ ·min ^{-1/2})	r ²	$k_{dif,2} (N_2)$ (mmol·g ⁻¹ ·min ^{-1/2})	r ²
Z9	0,063	0,994	0,13	0,997
cZ9	0,0019	0,996	0,0061	0,993

Fonte – O autor.

As variações nas inclinações das retas podem ser mensuradas a partir da razão das constantes k_{dif} relativas à mesma reta, entre as duas amostras. Para a reta pertinente à transferência de massa externa, observou-se uma queda de aproximadamente 60 % no valor de $k_{dif,1}$ para o compósito, enquanto que para a reta da difusão interna, a redução foi de 28 %.

Em relação à adsorção com N₂, reparou-se que a inclinação das duas retas decaiu consideravelmente para o compósito, em comparação ao caso do CO₂. Esta redução na inclinação das retas ocorreu de forma semelhante para ambas. Ao comparar os valores das constantes k_{dif} para N₂ do compósito cZ9, com a zeólita Z9, nota-se uma redução de 97 % para a reta referente a transferência de massa externa, e uma queda de 96 % na reta da difusão nos poros internos.

Por último, dividindo-se as constantes k_{dif} da adsorção de CO₂ por N₂ $\left(\frac{k_{dif,i} (CO_2)}{k_{dif,i} (N_2)}\right)$ para Z9, obtém-se valores iguais a 1,9 para primeira reta e 1,9 para a segunda reta. Enquanto isso, cZ9 exibe valores de 25,8 e 29,5, respectivamente, demonstrando mais uma vez a maior capacidade de adsorção de CO₂ relativo à capacidade para o N₂, para o compósito.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

6.1 CONCLUSÃO

Neste estudo, foram desenvolvidos compósitos adsorventes de zeólita Na-LTA/PDMS, que demonstraram aptidão em ampliar a diferença entre as capacidades de adsorção de CO₂ e N₂, para cada momento da adsorção, em comparação ao observado para as zeólitas. Amostras de zeólita Na-LTA, sintetizadas a partir de metacaulim, obtiveram êxito em sua formação e na aplicação almejada. Estas foram também comparadas com amostra de zeólita 4A comercial.

Em relação à síntese hidrotérmica de zeólita Na-LTA, avaliaram-se os seguintes parâmetros de síntese: tempo de envelhecimento (0 h, 18 h e 24 h), concentração de NaOH (1,11 mol/L, 1,24 mol/L e 1,37 mol/L) e temperatura de cristalização (110 °C, 130 °C e 150 °C). Os resultados de caracterização das amostras mostraram que, os valores mais elevados escolhidos para cada parâmetro, resultaram na maior quantidade formada de zeólita Na-LTA, sendo esta amostra denominada Z9, com fração mássica porcentual de zeólita igual a 75,2 %. A relação observada entre os valores das quantificações porcentuais de zeólita Na-LTA, calculados por meio dos difratogramas de raios X, apresentaram concordância com os resultados das demais caracterizações realizadas.

Os três parâmetros de síntese estudados, demonstraram efeitos semelhantes nos resultados obtidos. Com o acréscimo nos valores destes, notaram-se maiores formações de zeólita Na-LTA, com cristais cúbicos de tamanho médio menores e melhor homogeneização destes tamanhos. Conjuntamente, entendeu-se que, o aumento no tempo do envelhecimento agiu simultaneamente a um maior período da mistura sob agitação mecânica, possibilitando um crescimento na dissolução dos ânions de silício e alumínio da fonte de átomos T, ampliando assim, a proporção destes átomos na constituição das estruturas cristalinas.

Para os valores escolhidos de concentração de NaOH e de temperatura de cristalização, foi percebido que o aumento da concentração de NaOH gerou um impacto superior na formação de zeólita Na-LTA, do que a temperatura de cristalização. Além disso, reparou-se que o tempo de envelhecimento também proporcionou um impacto elevado, ao comparar as amostras Z ($t_e = 0$ h), ZE ($t_e = 18$ h) e Z6 ($t_e = 24$ h) que resultaram em 19,9 %, 60,4 % e 72,4 % em massa de zeólita Na-LTA, respectivamente, sendo os demais parâmetros iguais. Dessa forma, identificou-se que a formação de zeólita Na-LTA não foi favorecida para os menores valores dos parâmetros de síntese (tempo de envelhecimento de 0 h, concentração de NaOH de 1,11 mol/L e temperatura de 110 °C), sendo o tempo de envelhecimento e a concentração de NaOH, os parâmetros, cujos valores escolhidos, demonstraram maiores efeitos na formação de zeólita Na-LTA.

Outro aspecto notado, foi o crescimento da capacidade de adsorção de CO₂ das amostras, conforme esta apresentou maior formação de zeólita Na-LTA, exibindo uma tendência linear dos dados experimentais, com coeficiente de correlação r^2 igual a 0,992, indicando assim, boa consistência dos dados à tendência.

Em relação às cinéticas de adsorção, observou-se que, tanto para as zeólitas, quanto para os compósitos, ambos os modelos cinéticos, de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, providenciaram elevados valores do coeficiente de correlação r^2 , para a adsorção de CO₂. Apesar do modelo de pseudo-segunda ordem ter resultado em valores superiores de r^2 , por não ter sido contabilizado o erro estatístico dos valores, não foi possível alegar melhor adequação aos dados, do que o de pseudo-primeira ordem. Quanto à adsorção de N₂, o modelo de pseudo-primeira ordem forneceu valores de r^2 entre 0,95 e 0,99, enquanto isso, o de pseudo-segunda ordem resultou em baixas correlações aos dados experimentais, com valores de r^2 menores que 0,30.

Comparando-se as zeólitas e os compósitos, foi reparado que os compósitos apresentaram perfis cinéticos de adsorção do N₂ consideravelmente mais lentos que os perfis de adsorção de CO₂. Dividindo-se as constantes de pseudo-primeira ordem de CO₂/N₂, obtiveram-se valores de 3,33 para a zeólita Z9, e 103,3 para o compósito cZ9, que foram as amostras que se sobressaíram em seus grupos de materiais.

Relativo aos perfis de seletividade dinâmica ideal, com valores calculados pela razão entre $\frac{q_t(\text{CO}_2)}{q_t(\text{N}_2)}$, para cada momento da adsorção, foram observados decaimentos exponenciais logo no início da adsorção, enquanto que para os compósitos, estes demonstraram padrões estáveis dos valores de seletividade, até 50 min de adsorção decorrida. Apesar das reduções na capacidade de adsorção do CO₂ de até 45 % para o compósito cZ9, em comparação à zeólita Z9, constataram-se aumentos para cZ9 entre 100 % e 1000 % dos valores de seletividade dinâmica ideal registrados para Z9, para períodos entre 5 min e 50 min de adsorção.

Tanto a zeólita, quanto o compósito, apresentaram capacidade de regeneração de praticamente 100 %, por meio de dessorção térmica a 250 °C, após o ciclo de adsorção. Porém, o processo de dessorção ocorreu de forma mais lenta para o compósito. Em relação à análise do bloqueio de sítios adsorptivos das zeólitas, por parte do PDMS, não foram observadas perdas na capacidade de adsorção das zeólitas presentes no compósito.

A partir dos resultados obtidos, compreendeu-se que o PDMS agiu não somente como uma barreira seletora das moléculas gasosas, ampliando a diferença de adsorção do CO₂, em relação ao N₂, mas também como uma forma de manter o valor de seletividade estável por um tempo prolongado, sem haver uma perda significativa da capacidade de adsorção do CO₂. Aliado a isso, foram observados indícios da possibilidade de uso dos compósitos adsorventes, em sistemas de separação por adsorção do tipo PSA ou TSA.

6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Embasando-se nos resultados deste estudo, elencam-se as seguintes sugestões para investigação em trabalhos futuros:

- Aprimorar a síntese de zeólita Na-LTA a partir de metacaulim, utilizando menores proporções de H_2O/SiO_2 e maiores proporções de Na_2O/SiO_2 ;
- Investigar resultados de adsorção para compósitos fabricados com maiores proporções de zeólita Na-LTA, e com zeólitas de maior pureza;
- Avaliar de forma aprofundada a aplicação destes materiais em sistemas de separação por adsorção do tipo PSA/TSA, utilizando misturas binárias de gases;
- Explorar o uso destes compósitos para separação de outros conjuntos de gases;
- Testar compósitos sintetizados com outros materiais adsorventes e poliméricos, que apresentem indícios de propriedades semelhantes.

BIBLIOGRAFIA

AARON, D.; TSOURIS, C. Separation of CO₂ from flue gas: A review. **Separation Science and Technology**, v. 40, n. 1-3, p. 321–348, 2005.

ABDULLAHI, T.; HARUN, Z.; OTHMAN, M. H. D. A review on sustainable synthesis of zeolite from kaolinite resources via hydrothermal process. **Advanced Powder Technology**, v. 28, n. 8, p. 1827–1840, 2017.

ACS. **The Keeling Curve: Carbon dioxide measurements at Mauna Loa.**

Disponível em: <https://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/keeling-curve.html>. Acessado em: novembro, 2021.

AGARWAL, R. A.; AGARWAL, A. K.; GUPTA, T.; SHARMA, N. **Pollutants from energy sources: Characterization and control.** Singapore: Springer Nature, 2019.

AL JUBOURI, S. M.; SABBAR, H. A.; LAFTA, H. A.; WAISI, B. I. et al. Effect of synthesis parameters on the formation 4A zeolite crystals: characterization analysis and heavy metals uptake performance study for water treatment. **Desalination and Water Treatment**, v. 165, p. 290–300, 2019.

ALFARO, S.; RODRIGUEZ, C.; VALENZUELA, M. A.; BOSCH, P. Aging time effect on the synthesis of small crystal LTA zeolites in the absence of organic template. **Materials Letters**, v. 61, n. 23, p. 4655–4658, 2007.

ALQAHEEM, Y.; ALOMAIR, A.; VINOBA, M.; PEREZ, A. Polymeric gas-separation membranes for petroleum refining. **International Journal of Polymer Science**, v. 2017, 2017.

ANUROVA, N. A.; BLATOV, V. A.; ILYUSHIN, G. D.; PROSERPIO, D. M. Natural tilings for zeolite-type frameworks. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 114, n. 22, p. 10160–10170, 2010.

ARAÚJO, J. H.; SILVA, N. F.; ACCHAR, W.; GOMES, U. U. Thermal decomposition of illite. **Materials Research**, v. 7, p. 359–361, 2004.

AYELE, L.; PÉREZ-PARIENTE, J.; CHEBUDE, Y.; DIAZ, I. Synthesis of zeolite A using kaolin from Ethiopia and its application in detergents. **Royal Society of Chemistry**, v. 40, n. 4, p. 3440–3446, 2016.

BAERLOCHER, C.; MCCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. **Atlas of zeolite framework types**. Amsterdam: Elsevier, 2007.

BARRER, R. M.; DENNY, P. J. Hydrothermal chemistry of the silicates. Part IX. Nitrogenous aluminosilicates. **Journal of the Chemical Society**, p. 971–982, 1961.

BONELLI, B.; FREYRIA, F. S.; ROSSETTI, I.; SETHI, R. **Nanomaterials for the detection and removal of wastewater pollutants**. Italy: Elsevier, 2020.

BORHAN, A.; YUSUP, S.; LIM, J. W.; SHOW, P. L. Characterization and modelling studies of activated carbon produced from rubber-seed shell using KOH for CO₂ adsorption. **Processes**, v. 7, n. 11, p. 855, 2019.

BRECK, D. W. **Zeolite molecular sieves: Structure, chemistry and use**. New York: John Wiley e Sons, 1974.

BRECK, D. W.; EVERSOLE, W. G.; MILTON, R. M.; REED, T. B.; THOMAS, T. L. Crystalline zeolites I. The properties of a new synthetic zeolite, type A. **American Chemical Society**, v. 78, n. 23, p. 5963–5971, 1956.

BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. **Hydrothermal synthesis and growth of zeolites**. Oxford: William Andrew Publishing, 2013.

CAMINO, G.; LOMAKIN, S. M.; LAZZARI, M. Polydimethylsiloxane thermal degradation. Part 1. Kinetic aspects. **Polymer**, v. 42, n. 6, p. 2395–2402, 2001.

CAMPOS, N. F.; BARBOSA, C. M. B. M.; RODRIGUEZ-DIAZ, J. M.; DUARTE, M. M. B. Removal of naphthenic acids using activated charcoal: Kinetic and equilibrium studies. **Adsorption Science & Technology**, v. 36, n. 7-8, p. 1405–1421, 2018.

CEJKA, J.; CORMA, A.; ZONES, S. **Zeolites and catalysis: Synthesis, reactions and applications**. Weinheim: John Wiley & Sons, 2010.

CHANDRASEKHAR, S. Influence of metakaolinization temperature on the formation of zeolite 4A from kaolin. **Clay Minerals**, v. 31, n. 2, p. 253–261, 1996.

CHEN, W.; ZENG, X.; LAI, X.; LI, H.; FANG, W.; LIU, T. Synergistic effect and mechanism of platinum catalyst and nitrogen-containing silane on the thermal stability of silicone rubber. **Thermochimica Acta**, v. 632, p. 1–9, 2016.

CRITTENDEN, B.; THOMAS, W. J. **Adsorption technology and design**. Oxford: Elsevier Science & Technology Books, 1998.

CRONSTEDT, A. F. Rön och beskrifning om en obekant bärg art, som kallas zeolites. **Svenska Vetenskaps akademiens Handlingar**, Stockholm, v. 18, 1756.

CUI, Y.; ZHENG, Y.; WANG, W. Synthesis of 4A zeolite from kaolinite-type pyrite flotation tailings (KPFT). **Minerals**, v. 8, n. 8, p. 338, 2018.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, n. 1-2, p. 1–78, 2005.

DANTAS, T. L. P.; LUNA, F. M. T.; SILVA, I. J. J.; AZEVEDO, D. C. S.; GRANDE, C. A.; RODRIGUES, A. E.; MOREIRA, R. F. P. M. Carbon dioxide-nitrogen separation through adsorption on activated carbon in a fixed bed. **Chemical Engineering Journal**, v. 169, n. 1-3, p. 11–19, 2011.

DEWIMILLE, L.; BRESSON, B.; BOKOBZA, L. Synthesis, structure and morphology of poly (dimethylsiloxane) networks filled with in situ generated silica particles. **Polymer**, v. 46, n. 12, p. 4135–4143, 2005.

DODIUK, H. **Handbook of thermoset plastics**. San Diego: William Andrew Publishing, 2013.

DU, C.; YANG, H. Synthesis and characterization of zeolite 4A-type desiccant from kaolin. **American Mineralogist**, v. 95, n. 5-6, p. 741–746, 2010.

DUCOM, G.; LAUBIE, B.; OHANNESSIAN, A.; CHOTTIER, C.; GERMAIN, P.; CHATAIN, V. Hydrolysis of polydimethylsiloxane fluids in controlled aqueous solutions. **Water Science and Technology**, v. 68, n. 4, p. 813–820, 2013.

ELKEM. **Welcome to your journey throughout silicone chemistry**. Noruega: Elkem Silicones, 2021.

FINK, J. K. **Reactive polymers: Fundamentals and applications**. Oxford: William Andrew Publishing, 2017.

FLETCHER, R. E.; LING, S.; SLATER, B. Violations of Löwenstein's rule in zeolites. **Chemical Science**, v. 8, n. 11, p. 7483–7491, 2017.

FREIRE, A. L. **Application of geopolymers in CO₂ adsorption at low temperature**. Florianópolis: Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina, 2019.

FREIRE, A. L.; MOURA-NICKEL, C. D.; SCARATTI, G.; ROSSI, A.; ARAÚJO, M. H.; JÚNIOR, A. N.; RODRIGUES, A. E.; CASTELLÓN, E. R.; MOREIRA, R. F. P. M. Geopolymers produced with fly ash and rice husk ash applied to CO₂ capture. **Journal of Cleaner Production**, v. 273, p. 122917, 2020.

GÓMEZ, J. M. **Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas**. Madrid: Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química. Universidad Complutense de Madrid, 2004.

GOTTARDI, G.; GALLI, E. **Natural zeolites**. Berlin: Springer Science & Business Media, 2012.

GOUGAZEH, M.; BUHL, J-CH. Synthesis and characterization of zeolite A by hydrothermal transformation of natural Jordanian kaolin. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, v. 15, p. 35–42, 2014.

GRASSIE, N.; MACFARLANE, I. G. The thermal degradation of polysiloxanes—I. Poly (dimethylsiloxane). **European Polymer Journal**, v. 14, n. 11, p. 875–884, 1978.

GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R.; VALE, H. **Zeólitos: Um nanomundo ao serviço da catálise**. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2004.

HARPER, R. J.; STIFEL, G. R.; ANDERSON, R. B. Adsorption of gases on 4A synthetic zeolite. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 47, n. 24, p. 4661–4670, 1969.

HARRIS, D. C. Charles David Keeling and the story of atmospheric CO₂ measurements. **Analytical Chemistry Feature**, v. 82, p. 7865–7870, 2010.

HAUCHHUM, L.; MAHANTA, P. Carbon dioxide adsorption on zeolites and activated carbon by pressure swing adsorption in a fixed bed. **International Journal of Energy and Environmental Engineering**, v. 5, n. 4, p. 349–356, 2014.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

HOWE, J. P. This is nature; this is un-nature: Reading the keeling curve. **Environmental History**, v. 20, n. 2, p. 286–293, 2015.

HU, T.; GAO, W.; LIU, X.; ZHANG, Y.; MENG, C. Synthesis of zeolites Na-A and Na-X from tablet compressed and calcinated coal fly ash. **Royal Society Open Science**, v. 4, n. 10, p. 170921, 2017.

HUSSAIN, M.; KÖNIG, A. Mixed-matrix membrane for gas separation: Polydimethylsiloxane filled with zeolite. **Chemical Engineering & Technology**, v. 35, n. 3, p. 561–569, 2012.

IBRAHIM, S. S.; HAGRASS, A. A.; BOULOS, T. R.; YOUSSEF, S. I.; EL-HOSSINY, F. I.; MOHARAM, M. R. Metakaolin as an active pozzolan for cement that improves its properties and reduces its pollution hazard. **Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering**, v. 6, n. 1, p. 86–104, 2017.

INIKORI, J. E. **Africans and the industrial revolution in England: A study in international trade and economic development**. New York: Cambridge University Press, 2002.

IPCC. **Fifth Assessment Report (AR5, working group III)**. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/report/ar5/wg3/>. Acessado em: novembro de 2021, publicado em, 2014.

IQBAL, A.; SATTAR, H.; HAIDER, R.; MUNIR, S. Synthesis and characterization of pure phase zeolite 4A from coal fly ash. **Journal of Cleaner Production**, v. 219, p. 258–267, 2019.

ISEE. **Illinois Illum Charles David Keeling (1928-2005): The man who tied human actions to climate change**. Disponível em: <https://sustainability.illinois.edu/charles-david-keeling-1928-2005/>. Acessado em: novembro, 2021.

ISERNIA, L. F. FTIR study of the relation between extra-framework aluminum species and the adsorbed molecular water and its effect on the acidity in ZSM-5 steamed zeolite. **Materials Research**, v. 16, p. 792–802, 2013.

IZA. **Website da Associação Internacional de Zeólita (International Zeolite Association)**. Disponível em: <http://www.iza-online.org>. Acessado em: julho, 2020.

KARIMI, M.; RODRIGUES, A. E.; SILVA, J. A. C. Designing a simple volumetric apparatus for measuring gas adsorption equilibria and kinetics of sorption. Application and validation for CO₂, CH₄ and N₂ adsorption in binder-free beads of 4A zeolite. **Chemical Engineering Journal**, v. 425, p. 130538, 2021.

KAYSER, H. Über die verdichtung von gasen an oberflächen in ihrer abhängigkeit von druck und temperatur. **Annalen der Physik und Chemie**, v. 248, n. 4, p. 526–537, 1881.

KHORAMZADEH, E.; MOFARAHI, M.; LEE, C-H. Equilibrium adsorption study of CO₂ and N₂ on synthesized zeolites 13X, 4A, 5A, and Beta. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 64, n. 12, p. 5648–5664, 2019.

KIRDECILER, S. K.; AKATA, B. One pot fusion route for the synthesis of zeolite 4A using kaolin. **Advanced Powder Technology**, v. 31, n. 10, p. 4336–4343, 2020.

KONINGSVELD, H. **Compendium of zeolite framework types: Building schemes and type characteristics**. Amsterdam: Elsevier, 2007.

KÖROĞLU, H. J.; SARIOĞLAN, A.; TATLIER, M.; ERDEM-ŞENATALAR, A.; SAVAŞÇI, O. T. Effects of low-temperature gel aging on the synthesis of zeolite Y at different alkalinities. **Journal of Crystal Growth**, v. 241, n. 4, p. 481–488, 2002.

KRAMER, R. J.; HE, H.; SODEN, B. J.; OREOPOULOS, L.; MYHRE, G.; FORSTER, P. M.; SMITH, C. J. Observational evidence of increasing global radiative forcing. **Geophysical Research Letters**, v. 48, n. 7, p. 91585, 2021.

KULPRATHIPANJA, S. **Zeolites in industrial separation and catalysis**. Weinheim: John Wiley & Sons, 2010.

LI, Y.; YI, H.; TANG, X.; LI, F.; YUAN, Q. Adsorption separation of CO₂/CH₄ gas mixture on the commercial zeolites at atmospheric pressure. **Chemical Engineering Journal**, v. 229, p. 50–56, 2013.

LIMA, C.; BIESEKI, L.; MELGUIZO, P. V.; PERGHER, S. B. C. **Environmentally friendly zeolites: Synthesis and source materials**. Cham: Springer Nature, 2019.

LIU, B.; LIAN, Y.; LI, S.; DENG, S.; ZHAO, L.; CHEN, B.; WANG, D. Experimental investigation on separation and energy-efficiency performance of temperature swing adsorption system for CO₂ capture. **Separation and Purification Technology**, v. 227, p. 115670–115679, 2019.

LOIOLA, A. R. **Diagênese acelerada de caulim à zeólita NaA para uso no abrandamento de águas**. Fortaleza: Dissertação de Mestrado. Departamento de Química Inorgânica. Universidade Federal do Ceará, 2006.

LÜTHI, D. *et al.* High-resolution carbon dioxide concentration record 650.000–800.000 years before present. **Nature**, v. 453, n. 7193, p. 379–382, 2008.

MÁCOVÁ, P.; SOTIRIADIS, K.; SLIŽKOVÁ, Z.; ŠAŠEK, P.; ŘEHOŘ, M.; ZÁVADA, J. Evaluation of physical properties of a metakaolin-based alkali-activated binder containing waste foam glass. **Materials**, v. 13, n. 23, p. 5458, 2020.

MADANI, A.; AZNAR, A.; SANZ, J.; SERRATOSA, J. M. Silicon-29 and aluminum-27 NMR study of zeolite formation from alkali-leached kaolinites: Influence of thermal preactivation. **Journal of Physical Chemistry**, v. 94, n. 2, p. 760–765, 1990.

MAIA, A. A. B.; DIAS, R. N.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. Influence of an aging step on the synthesis of zeolite NaA from Brazilian Amazon kaolin waste. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 3, p. 2924–2929, 2019.

MAIA, A. A. B.; NEVES, R. F.; ANGÉLICA, R. S.; PÖLLMANN, H. Synthesis, optimisation and characterisation of the zeolite NaA using kaolin waste from the Amazon region. Production of zeolites KA, MgA and CaA. **Applied Clay Science**, v. 108, p. 55–60, 2015.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. **Química Nova**, v. 29, p. 358–364, 2006.

MASTERS, A. F.; MASCHMEYER, T. Zeolites: From curiosity to cornerstone. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 142, n. 2-3, p. 423–438, 2011.

MCBAIN, J. W. **The sorption of gases and vapours by solids**. California: George Routledge e Sons, 1932.

MCCUSKER, L. B.; LIEBAU, F.; ENGELHARDT, G. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts (IUPAC recommendations 2001). **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 58, n. 1, p. 3–13, 2003.

MEHIO, N.; DAI, S.; JIANG, D. Quantum mechanical basis for kinetic diameters of small gaseous molecules. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 118, n. 6, p. 1150–1154, 2014.

MERKEL, T. C.; GUPTA, R. P.; TURK, B. S.; FREEMAN, B. D. Mixed-gas permeation of syngas components in poly (dimethylsiloxane) and poly (1-trimethylsilyl-1-propyne) at elevated temperatures. **Journal of Membrane Science**, v. 191, n. 1-2, p. 85–94, 2001.

MINTOVA, S. **Verified syntheses of zeolitic materials**. Caen: Synthesis Commission of the International Zeolite Association, 2016.

MOHAN, D.; SINGH, K. P. Single-and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse: An agricultural waste. **Water Research**, v. 36, n. 9, p. 2304–2318, 2002.

MOREIRA, J. C.; SANTA, R. A. A. B.; NONES, J.; RIELLA, H. G. Synthesis of zeolite 4A for obtaining zeolite 5A by ionic exchange for full utilization of waste from paper industry. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 35, p. 623–630, 2018.

MURAT, M.; AMOKRANE, A.; BASTIDE, J. P.; MONTANARO, L. Synthesis of zeolites from thermally activated kaolinite: Some observations on nucleation and growth. **Clay Minerals**, v. 27, n. 1, p. 119–130, 1992.

MURRAY, H. H. **Applied clay mineralogy**: occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, palygorskitesepiolite, and common clays. Amsterdam: Elsevier, 2006.

NAGY, J. B.; BODART, P.; HANNUS, I.; KIRICSI, I. **Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials**. Szeged: DecaGen Ltd., 1998.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2020.

NIKOLAKIS, V.; VLACHO, D. G.; TSAPATSIS, M. Modeling of zeolite crystallization: The role of gel microstructure. **Microporous and mesoporous materials**, v. 21, n. 4-6, p. 337–346, 1998.

NOAA. **Climate change: Atmospheric carbon dioxide (NOAA Global Monitoring Lab)**. Disponível em: <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide>. Acessado em: novembro de 2021, publicado em, 2021.

NOLL, W. **Chemistry and technology of silicones**. New York: Elsevier, 2012.

NTIAMOAH, A.; LING, J.; XIAO, P.; WEBLEY, P. A.; ZHAI, Y. CO₂ capture by temperature swing adsorption: Use of hot CO₂-rich gas for regeneration. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 3, p. 703–713, 2016.

OFFICE, MET. **Met Office: Atmospheric CO₂ now hitting 50 % higher than pre-industrial levels**. Disponível em: <https://www.weforum.org/agenda/2021/03/met-office-atmospheric-co2-industrial-levels-environment-climate-change/>. Acessado em: novembro de 2021, publicado em, 2021.

ONUTAI, S.; KOBAYASHI, T.; THAVORNITI, P.; JIEMSIRILERS, S. Metakaolin based geopolymer from Thailand as an adsorbent for adsorption of multi-and mono-cations from aqueous solution. **Key Engineering Materials**, v. 777, p. 245–250, 2018.

OWD. **CO₂ emissions (Our World in Data)**. Disponível em: <https://ourworldindata.org/co2-emissions>. Acessado em: novembro, 2021.

PANT, D.; NADDA, A. K.; PANT, K. K.; AGARWAL, A. K. **Advances in carbon capture and utilization**. Kanpur: Springer, 2021.

PARK, M.; KIM, S. H.; HEO, N. H.; KOMARNENI, S. Synthesis of zeolite Rho: Aging temperature effect. **Journal of Porous Materials**, v. 3, n. 3, p. 151–155, 1996.

QUANTACHROME, Instruments. **Operating manual: AUTOSORB-1, AS1Win** version 1.50. Florida, 2004.

REYES, C. A. R.; WILLIAMS, C.; ALARCÓN, O. M. C. Nucleation and growth process of sodalite and cancrinite from kaolinite-rich clay under low-temperature hydrothermal conditions. **Materials Research**, v. 16, p. 424–438, 2013.

RICHARDS, R. D. C.; HOLLINGSHURST, J.; SEMLYEN, J. A. Cyclic polysiloxanes: 5. Preparation and characterization of poly (hydrogenmethylsiloxane). **Polymer**, v. 34, n. 23, p. 4965–4968, 1993.

ROBENS, E.; JAYAWEERA, S. A. A. Early history of adsorption measurements. **Adsorption Science & Technology**, v. 32, n. 6, p. 425–442, 2014.

ROH, E.; SUBIYANTO, I.; CHOI, W.; PARK, Y. C.; CHO, C.; KIM, H. CO₂/N₂ and O₂/N₂ separation using mixed-matrix membranes with MOF-74 nanocrystals synthesized via microwave reactions. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 42, n. 3, p. 459–462, 2021.

SADEGHBEIGI, R. **Fluid catalytic cracking handbook: Design, operation, and troubleshooting of FCC facilities**. Houston: Butterworth-Heinemann, 2000.

SAKAKURA, T.; TOKUNAGA, Y.; SODEYAMA, T.; TANAKA, M. Catalytic C–H activation. Silylation of arenes with hydrosilane or disilane by RhCl(CO)(PMe₃)₂ under irradiation. **Chemistry Letters**, v. 16, n. 12, p. 2375–2378, 1987.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1989.

SEABRA, R.; RIBEIRO, A. M.; GLEICHMANN, K.; FERREIRA, A. F. P.; RODRIGUES, A. E. Adsorption equilibrium and kinetics of carbon dioxide, methane and nitrogen on binderless zeolite 4A adsorbents. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 277, p. 105–114, 2019.

SHVARZMAN, A.; KOVLER, K.; GRADER, G. S.; SHTER, G. E. The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 3, 2003.

SILVA, B. J. B.; SILVA, A. O. S.; NETO, P. P. M.; COSTA, T. P. M.; JÚNIOR, L. V. S.; RIBEIRO, L. M. O.; ALENCAR, S. L.; SILVA, A. E.; SANTOS, R. B. Análise quantitativa das zeólitas ferrierita, ZSM-5 e mordenita presentes em amostras sintetizadas. **Cerâmica**, v. 61, p. 14–22, 2015.

SILVA, E. A.; WINDMÖLLER, D.; SILVA, G. G.; FIGUEIREDO, K. C. S. Polydimethylsiloxane membranes containing multi-walled carbon nanotubes for gas separation. **Materials Research**, v. 20, p. 1454–1460, 2017.

SILVA, M.; SANTANA, G. P. Caulinita: Estrutura cristalina, técnicas físicas de estudo e adsorção. **Scientia Amazonia**, v. 2, n. 3, p. 54–70, 2013.

SILVA, S. H.; BIESEKI, L.; MAIA, A. A. B.; TREICHEL, H.; ANGELICA, R. S.; PERGHER, S. B. C. Study on the NaOH/metakaolin ratio and crystallization time for zeolite a synthesis from kaolin using statistical design. **Materials Research**, v. 20, p. 761–767, 2017.

SNELLINGS, R.; MERTENS, G.; ELSEN, J. Supplementary cementitious materials. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 74, n. 1, p. 211–278, 2012.

SONG, C.; PAN, W.; SRIMAT, S. T.; ZHENG, J.; LI, Y.; WANG, Y.; XU, B.; ZHU, Q. Tri-reforming of methane over Ni catalysts for CO₂ conversion to syngas with desired H₂/CO ratios using flue gas of power plants without CO₂ separation. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 153, p. 315–322, 2004.

SZOSTAK, R. **Molecular sieves**: Principles of synthesis and identification. New York: Springer Netherlands, 1989.

TEPLYAKOV, V. V.; SHALYGIN, M. G.; KOZLOVA, A. A.; CHISTYAKOV, A. V.; TSODIKOV, M. V.; NETRUSOV, A. I. Membrane technology in bioconversion of lignocellulose to motor fuel components. **Petroleum Chemistry**, v. 57, n. 9, p. 747–762, 2017.

THOMMES, M. Textural characterization of zeolites and ordered mesoporous materials by physical adsorption. **Studies in Surface Science and Catalysis**, p. 495–523, 2007.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases,

with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC technical report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051–1069, 2015.

THOMPSON, R. W.; DYER, A. A modified population balance model for hydrothermal molecular sieve zeolite synthesis. **Zeolites**, v. 5, n. 5, p. 292–301, 1985.

TIEN, C. **Introduction to adsorption: Basics, analysis, and applications**. New York: Elsevier, 2018.

TORDJEMAN, P.; FARGETTE, C.; MUTIN, P. H. Viscoelastic properties of a cross-linked polysiloxane near the sol–gel transition. **Journal of Rheology**, v. 45, n. 4, p. 995–1006, 2001.

VALDÉS, M. G.; PÉREZ-CORDOVES, A. I.; DÍAZ-GARCÍA, M. E. Zeolites and zeolite-based materials in analytical chemistry. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 25, n. 1, p. 24–30, 2006.

VEGERE, K.; KRAVCEVICA, R.; KRAUKLIS, A. E.; JUHNA, T. Comparative study of hydrothermal synthesis routes of zeolite A. **Materials Today: Proceedings**, v. 33, p. 1984–1987, 2020.

WANG, H.; NI, Y.; DONG, Z.; ZHAO, Q. A mechanically enhanced metal-organic framework/PDMS membrane for CO₂/N₂ separation. **Reactive and Functional Polymers**, v. 160, p. 104825, 2021.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. **Journal of Hazardous Materials**, v. 390, p. 122156, 2020.

WANG, P.; SUN, Q.; ZHANG, Y.; CAO, J. Synthesis of zeolite 4A from kaolin and its adsorption equilibrium of carbon dioxide. **Materials**, v. 12, n. 9, p. 1536, 2019.

WEITKAMP, J.; PUPPE, L. **Catalysis and zeolites: Fundamentals and applications**. New York: Springer Science & Business Media, 2013.

WIHEEB, A. D.; HELWANI, Z.; KIM, J.; OTHMAN, M. R. Pressure swing adsorption technologies for carbon dioxide capture. **Separation & Purification Reviews**, v. 45, n. 2, p. 108–121, 2016.

XU, R.; PANG, W.; YU, J.; HUO, Q.; CHEN, J. **Chemistry of zeolites and related porous materials: Synthesis and structure**. Singapore: John Wiley & Sons, 2009.

YU, S.; KWON, S.; NA, K. Synthesis of LTA zeolites with controlled crystal sizes by variation of synthetic parameters: Effect of Na⁺ concentration, aging time, and hydrothermal conditions. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 98, n. 2, p. 411–421, 2021.

YU, Z.; SONG, W.; DING, P. Mesoporous geopolymer for improved adsorption and immobilization of copper ions. **Desalination and Water Treatment**, v. 201, p. 278–288, 2020.

ZAMANI, F.; REZAPOUR, M.; KIANPOUR, S. Immobilization of L-lysine on zeolite 4A as an organic-inorganic composite basic catalyst for synthesis of α , β -unsaturated carbonyl compounds under mild conditions. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 34, n. 8, p. 2367–2374, 2013.

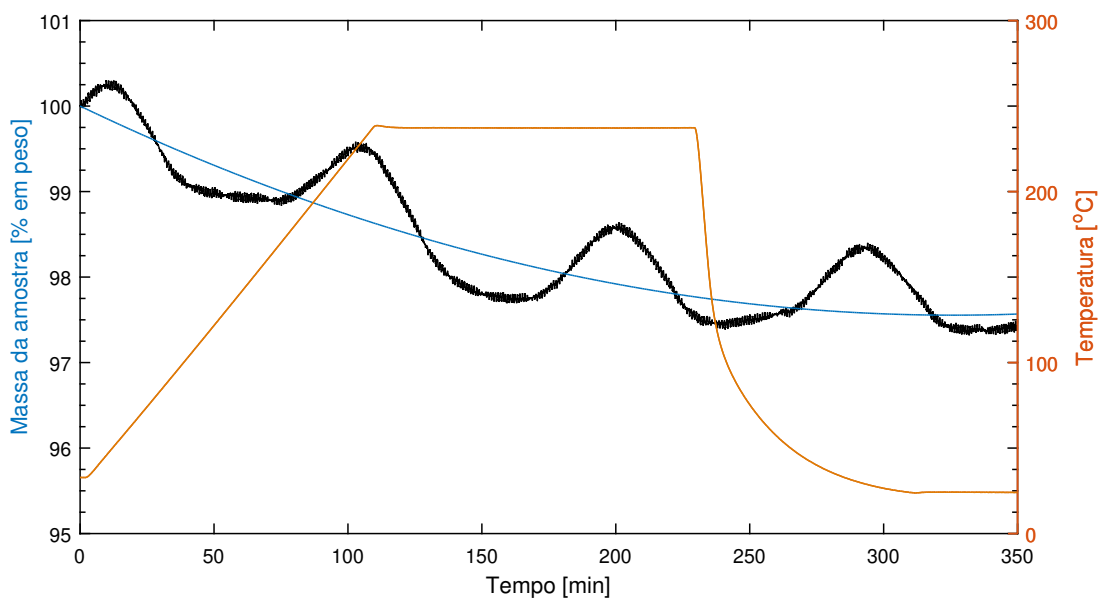
ZHANG, X.; TANG, D.; JIANG, G. Synthesis of zeolite NaA at room temperature: The effect of synthesis parameters on crystal size and its size distribution. **Advanced Powder Technology**, v. 24, n. 3, p. 689–696, 2013.

ZOUBIDA, L.; HICHEM, B. The nanostructure zeolites MFI-type ZSM5. **Nanocrystals and Nanostructures**, p. 43–62, 2018.

APÊNDICE A – ESTABILIDADE MÁSSICA DO PDMS A 250 °C

Na Figura 85, são apresentados os dados brutos na curva preta, obtidos na análise de estabilidade mássica do PDMS a 250 °C. Devido à oscilação dos dados e a tendência quadrática do perfil, traçou-se a a curva de tendência dos dados em azul. Curva em azul utilizada na Figura 26.

Figura 85 – **APÊNDICE A**: Análise da estabilidade mássica do PDMS a 250 °C.

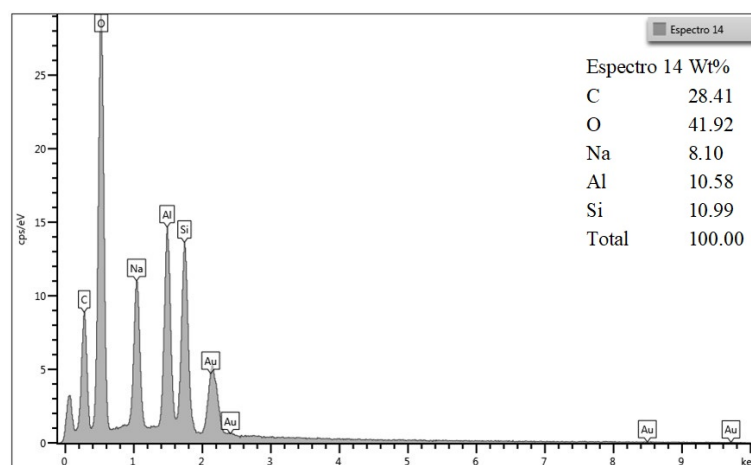


Fonte – O autor.

APÊNDICE B – ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA DE Z1 A Z9

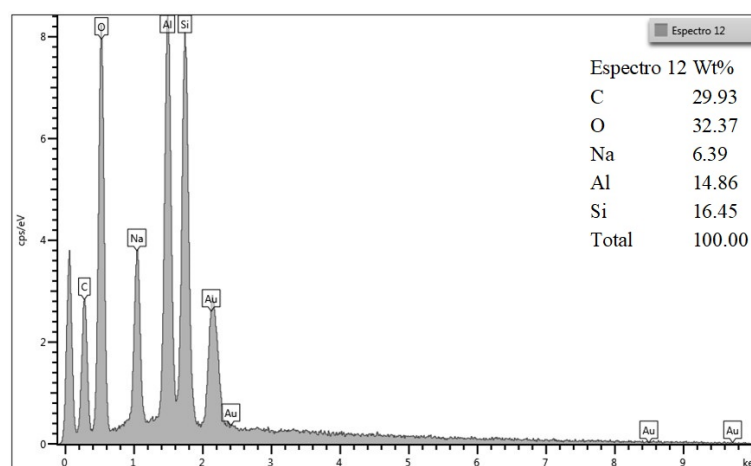
Gráficos obtidos por análise EDS das amostras de zeólita 4A. Os dados foram empregados para obtenção da Tabela 13.

Figura 86 – **APÊNDICE B:** Espectroscopia por dispersão de energia de Z1.



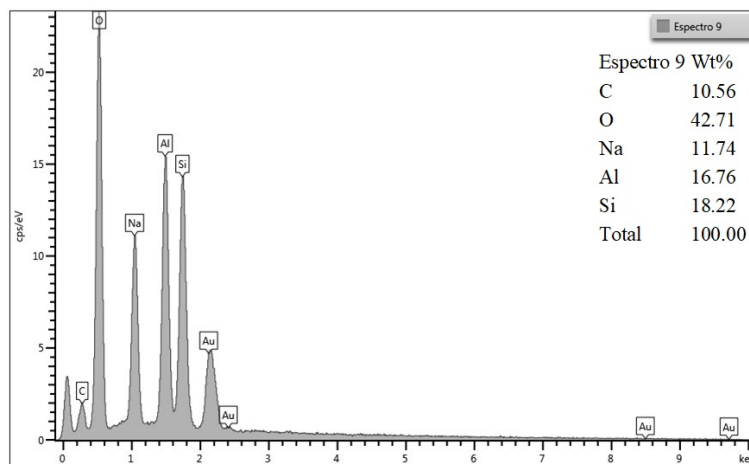
Fonte – LCME.

Figura 87 – **APÊNDICE B:** Espectroscopia por dispersão de energia de Z2.



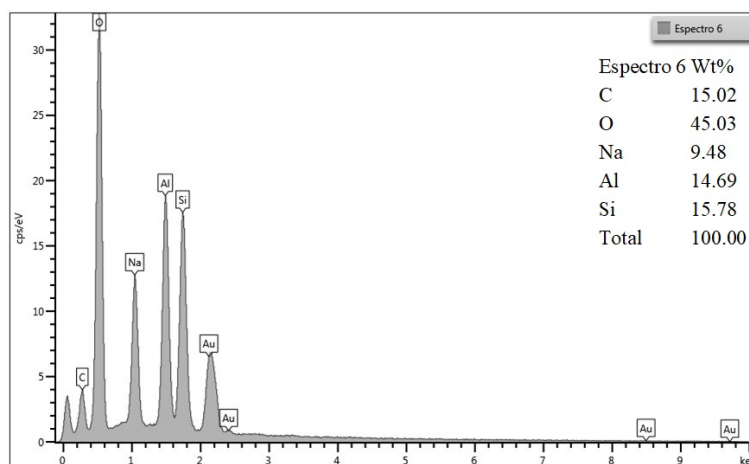
Fonte – LCME.

Figura 88 – **APÊNDICE B:** Espectroscopia por dispersão de energia de Z3.



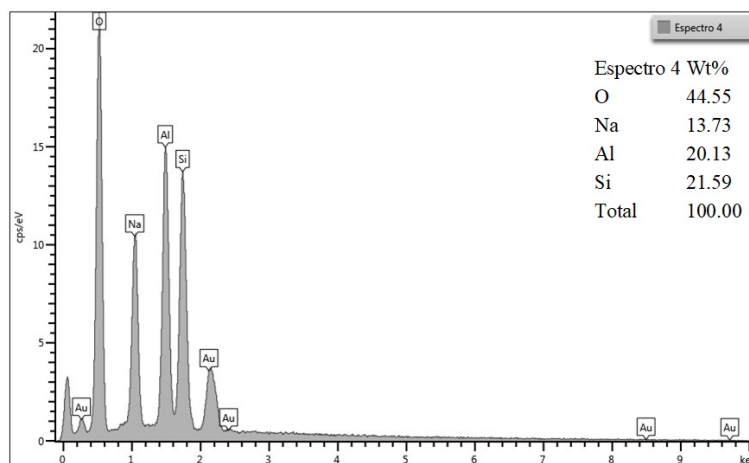
Fonte – LCME.

Figura 89 – **APÊNDICE B:** Espectroscopia por dispersão de energia de Z4.



Fonte – LCME.

Figura 90 – **APÊNDICE B:** Espectroscopia por dispersão de energia de Z5.



Fonte – LCME.

Figura 91 – **APÊNDICE B:** Espectroscopia por dispersão de energia de Z6.

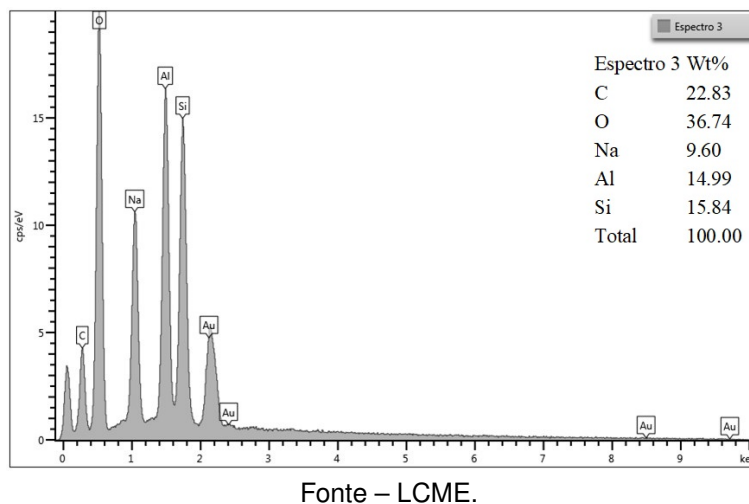


Figura 92 – **APÊNDICE B:** Espectroscopia por dispersão de energia de Z7.

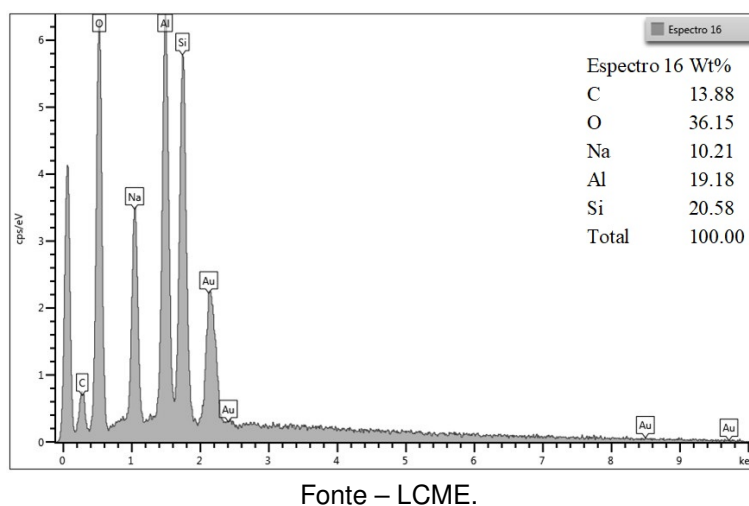


Figura 93 – **APÊNDICE B:** Espectroscopia por dispersão de energia de Z8.

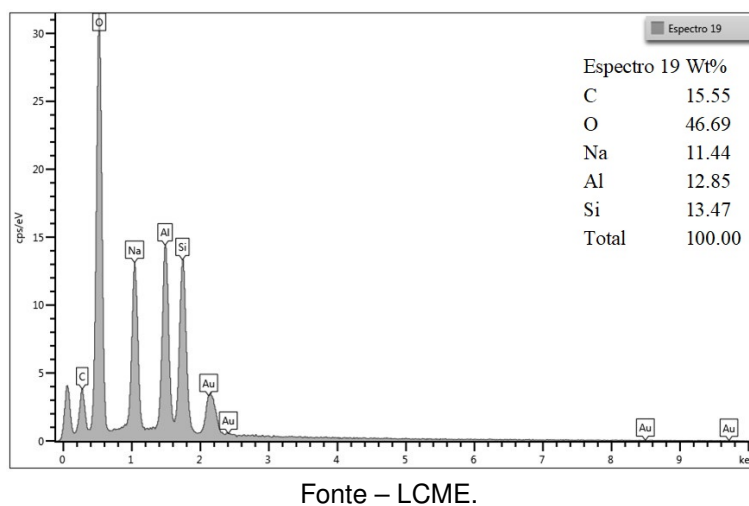
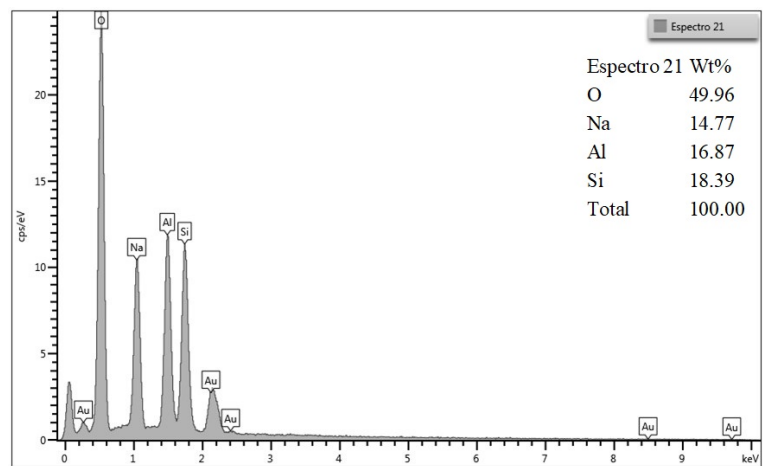


Figura 94 – **APÊNDICE B:** Espectroscopia por dispersão de energia de Z9.

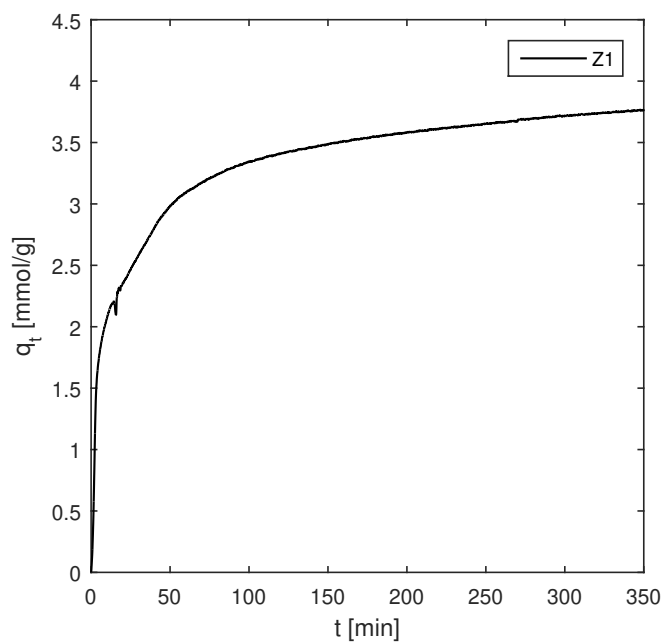


Fonte – LCME.

APÊNDICE C – CURVAS DE ADSORÇÃO DE CO₂ COMO CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS Z1 A Z9 QUANTO AO POTENCIAL DE ADSORÇÃO

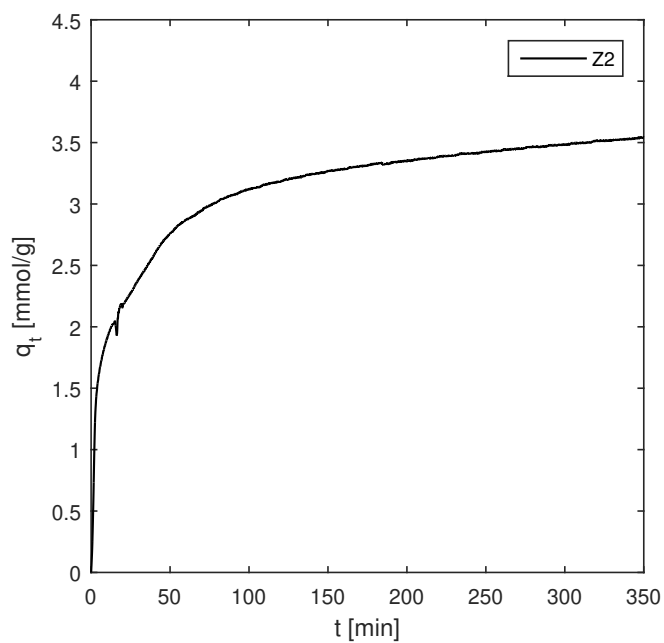
Adsorção realizada segundo a Tabela 5. Os dados obtidos foram utilizados para confecção da Figura 53 e Figura 54.

Figura 95 – **APÊNDICE C:** Adsorção máxima de CO₂ em mmol/g para amostra Z1.



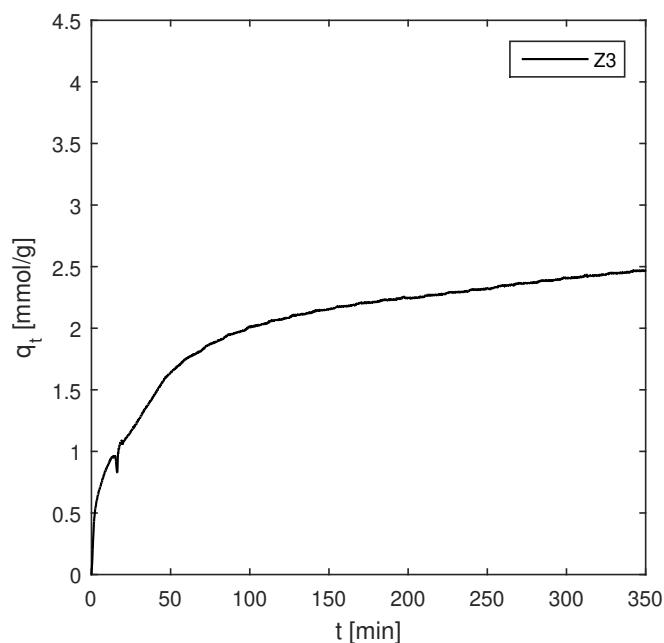
Fonte – O autor.

Figura 96 – **APÊNDICE C:** Adsorção máxima de CO₂ em mmol/g para amostra Z2.



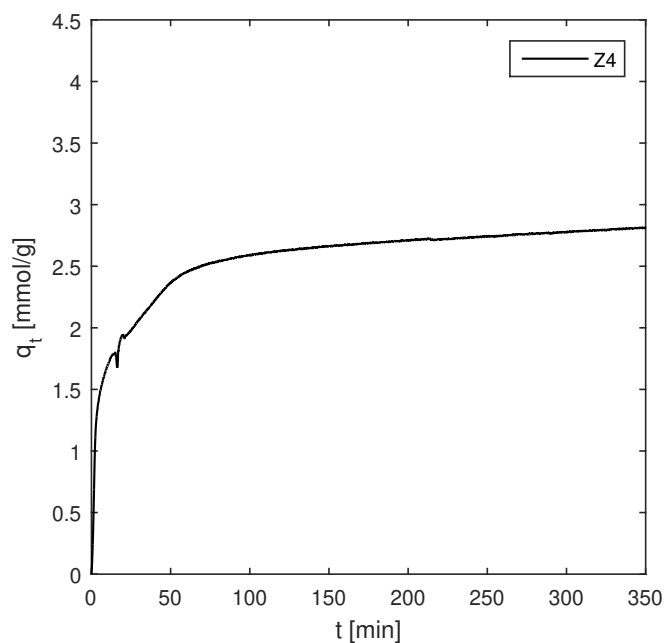
Fonte – O autor.

Figura 97 – **APÊNDICE C:** Adsorção máxima de CO₂ em mmol/g para amostra Z3.



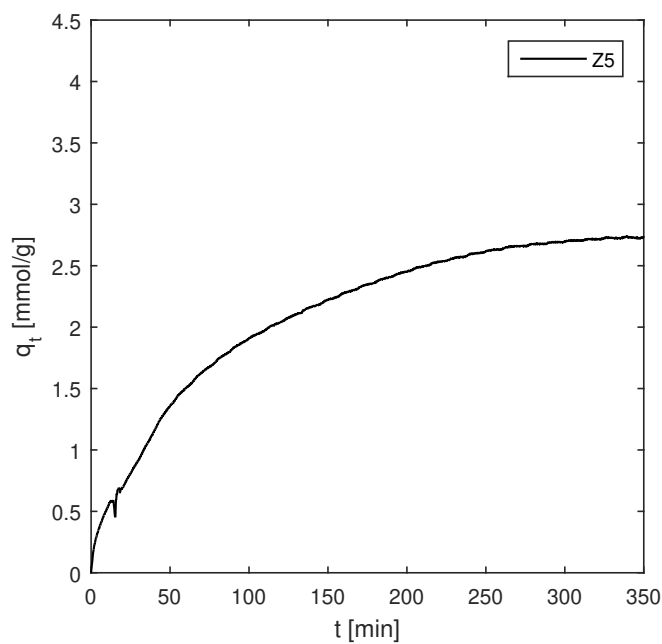
Fonte – O autor.

Figura 98 – **APÊNDICE C:** Adsorção máxima de CO₂ em mmol/g para amostra Z4.



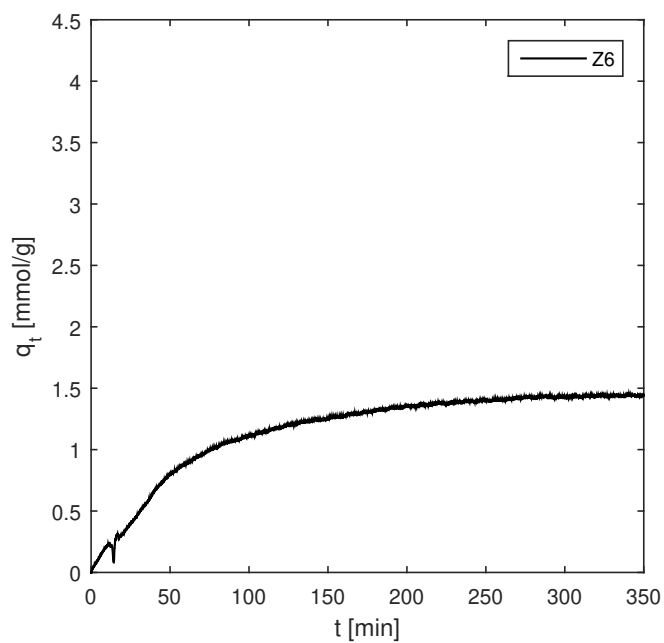
Fonte – O autor.

Figura 99 – **APÊNDICE C:** Adsorção máxima de CO₂ em mmol/g para amostra Z5.



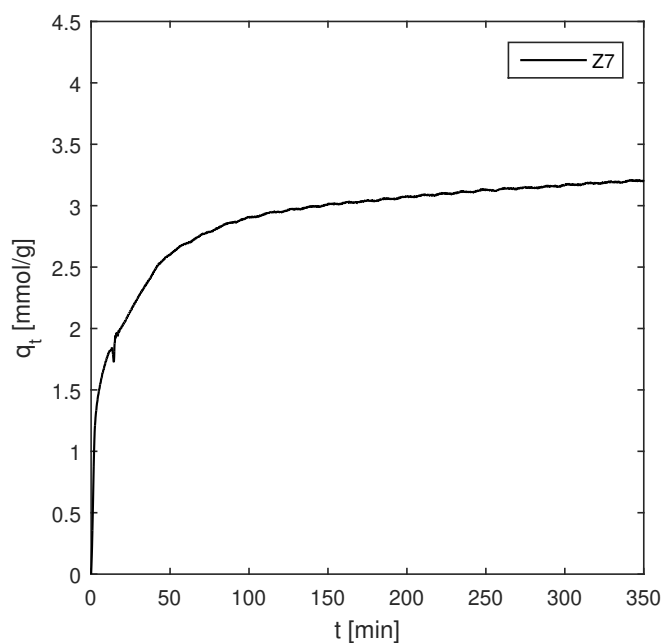
Fonte – O autor.

Figura 100 – **APÊNDICE C:** Adsorção máxima de CO₂ em mmol/g para amostra Z6.



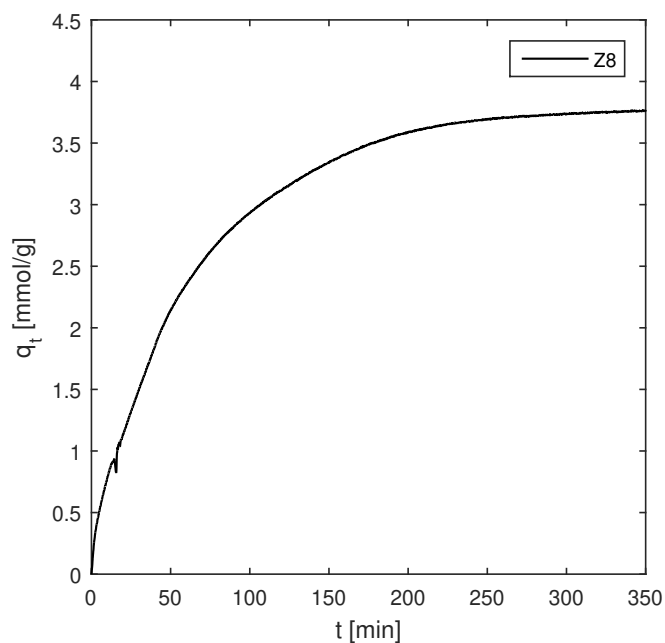
Fonte – O autor.

Figura 101 – **APÊNDICE C:** Adsorção máxima de CO₂ em mmol/g para amostra Z7.



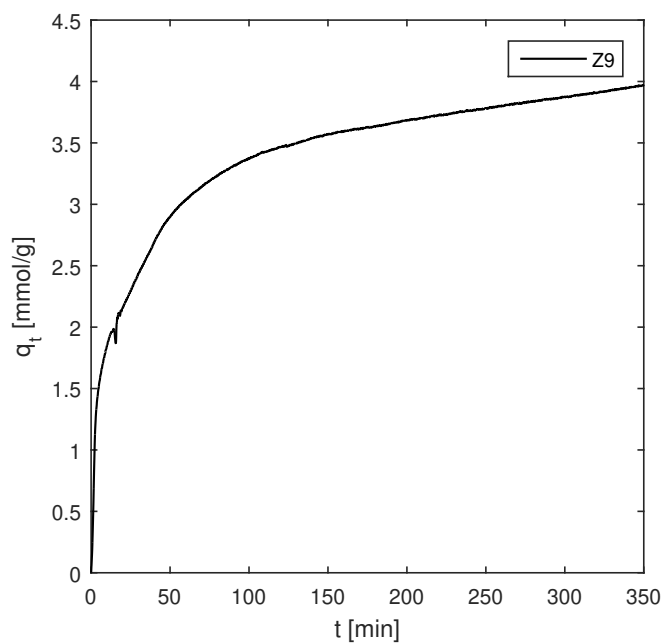
Fonte – O autor.

Figura 102 – **APÊNDICE C:** Adsorção máxima de CO₂ em mmol/g para amostra Z8.



Fonte – O autor.

Figura 103 – **APÊNDICE C:** Adsorção máxima de CO₂ em mmol/g para amostra Z9.

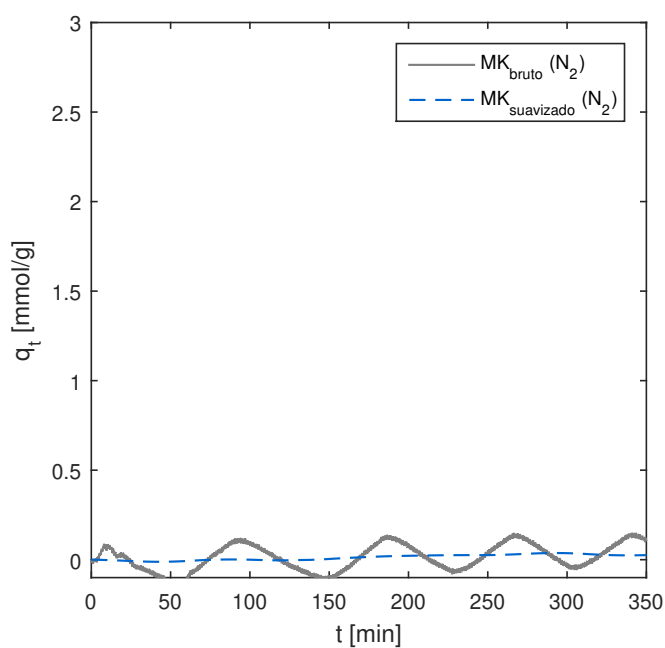


Fonte – O autor.

APÊNDICE D – DADOS BRUTOS DAS CINÉTICAS DE ADSORÇÃO DE N₂ PARA MATERIAIS PRECURSORES, ZEÓLITAS E COMPÓSITOS

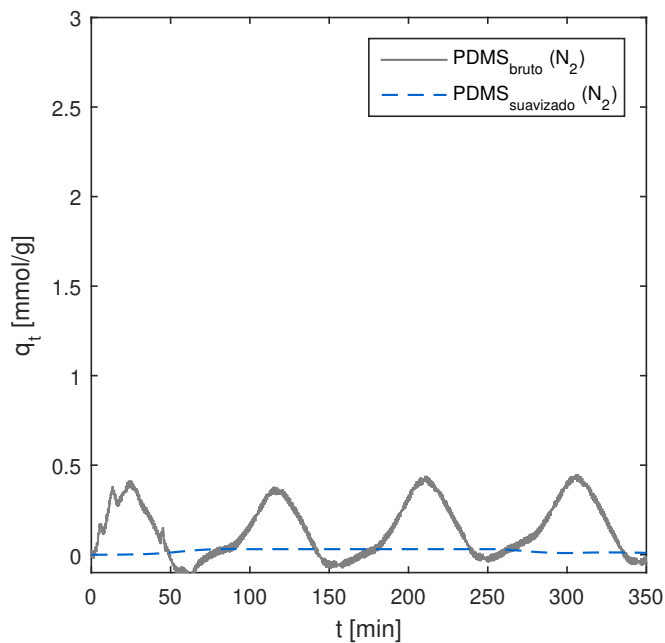
Devido às oscilações dos dados na aplicação dos materiais em cinéticas de adsorção de N₂, realizou-se a suavização das curvas. Os gráficos obtidos com base nas tendências registradas encontram-se na Seção 5.3.

Figura 104 – **APÊNDICE D:** Dados brutos e curva suavizada da adsorção de N₂ para metacaulim calcinado a 800 °C.



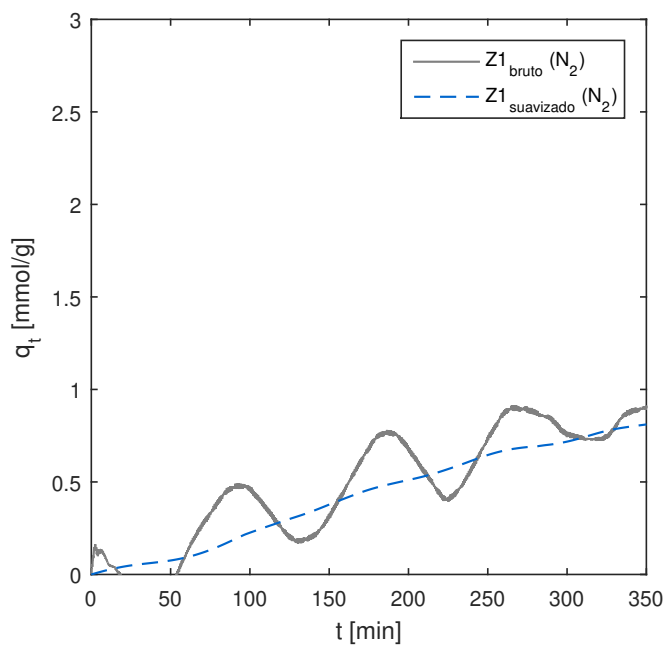
Fonte – O autor.

Figura 105 – **APÊNDICE D:** Dados brutos e curva suavizada da adsorção de N_2 para PDMS puro.



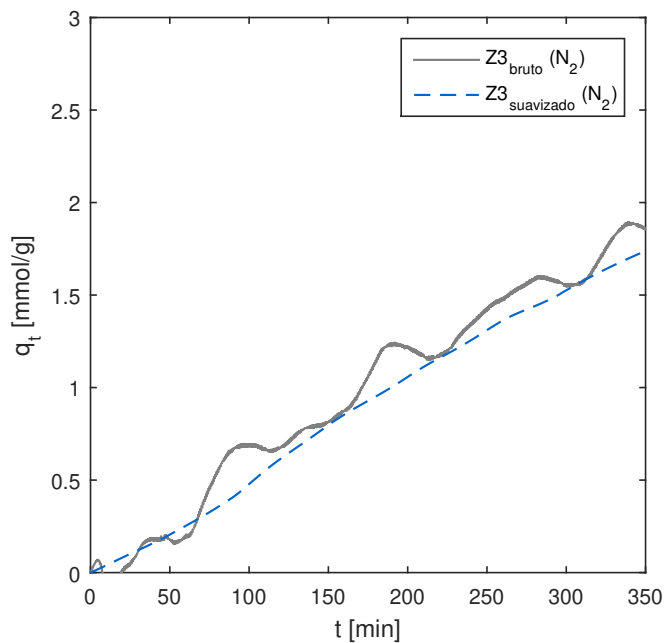
Fonte – O autor.

Figura 106 – **APÊNDICE D:** Dados brutos e curva suavizada da adsorção de N_2 para Z1.



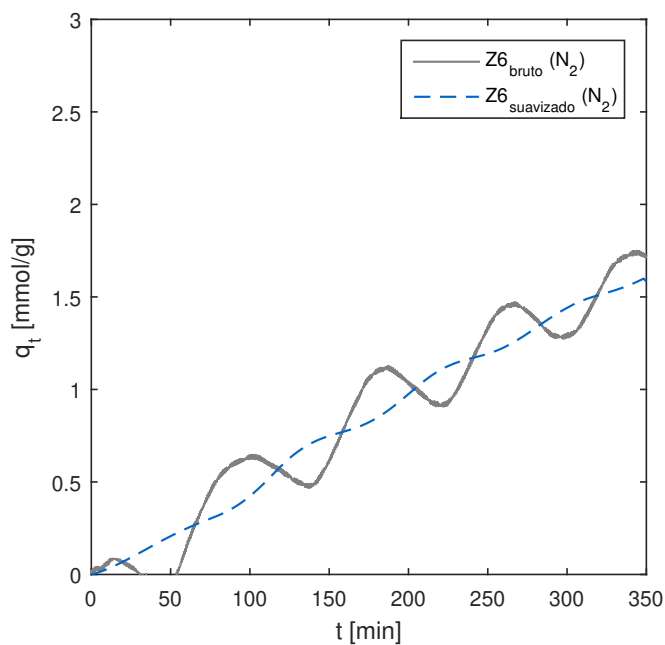
Fonte – O autor.

Figura 107 – **APÊNDICE D:** Dados brutos e curva suavizada da adsorção de N_2 para Z3.



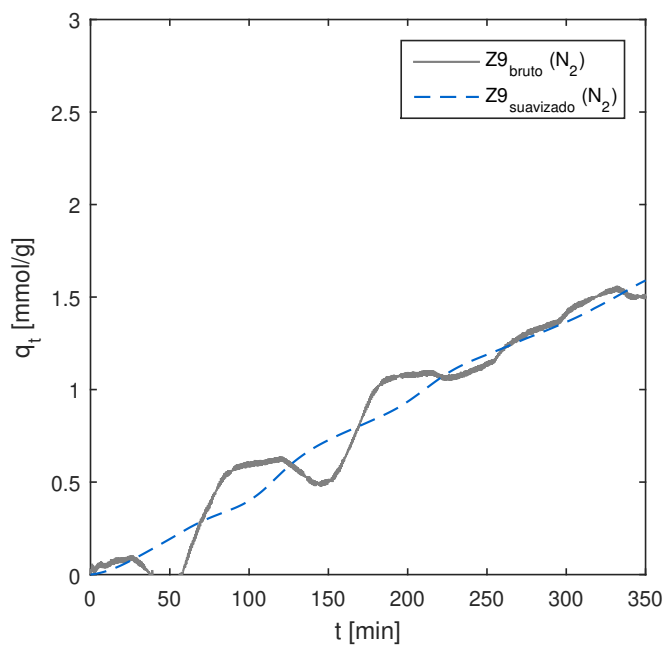
Fonte – O autor.

Figura 108 – **APÊNDICE D:** Dados brutos e curva suavizada da adsorção de N_2 para Z6.



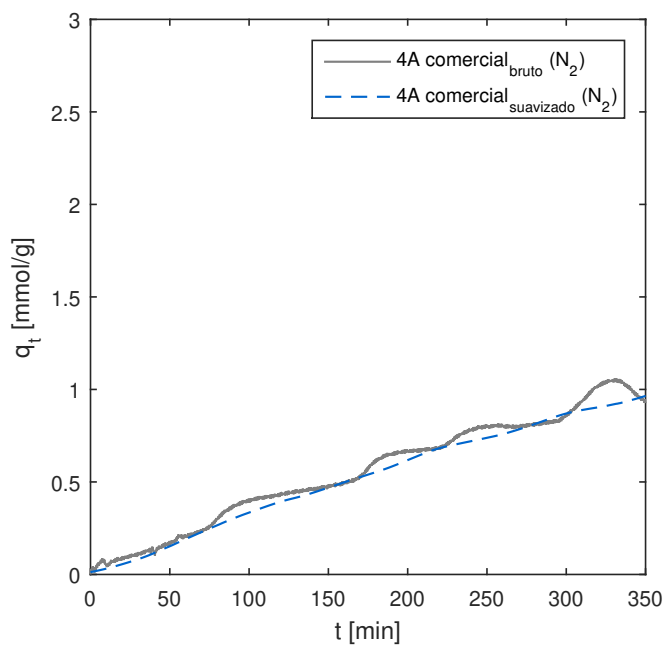
Fonte – O autor.

Figura 109 – **APÊNDICE D:** Dados brutos e curva suavizada da adsorção de N_2 para Z9.



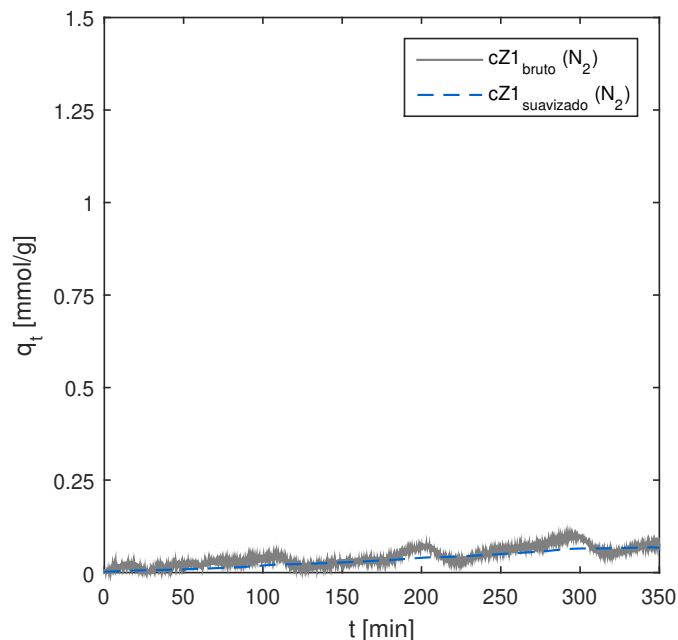
Fonte – O autor.

Figura 110 – **APÊNDICE D:** Dados brutos e curva suavizada da adsorção de N_2 para zeólita 4A comercial.



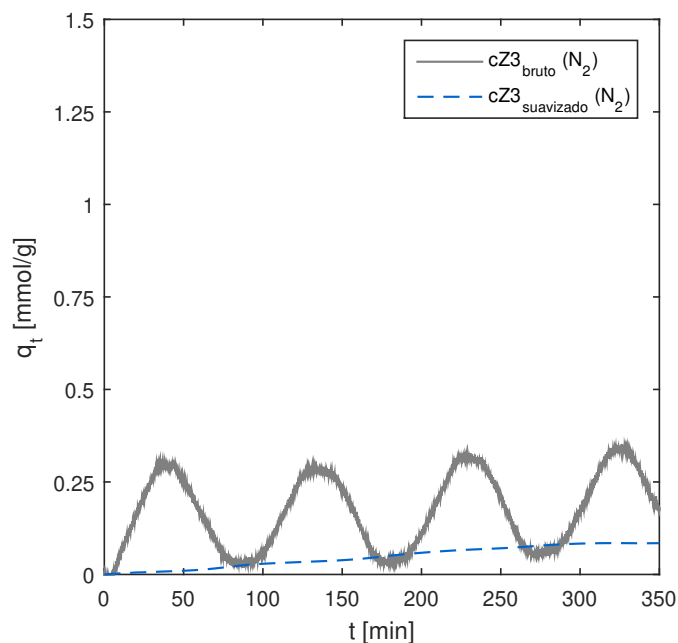
Fonte – O autor.

Figura 111 – **APÊNDICE D:** Dados brutos e curva suavizada da adsorção de N_2 para cZ1.



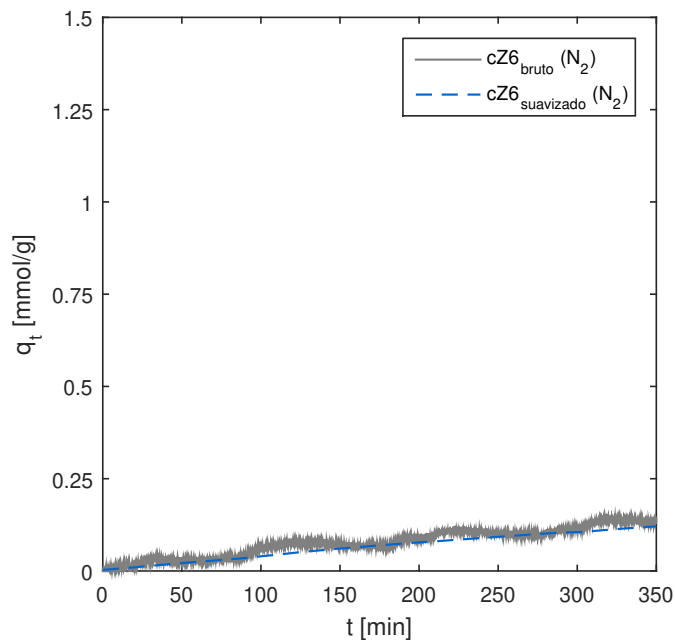
Fonte – O autor.

Figura 112 – **APÊNDICE D:** Dados brutos e curva suavizada da adsorção de N_2 para cZ3.



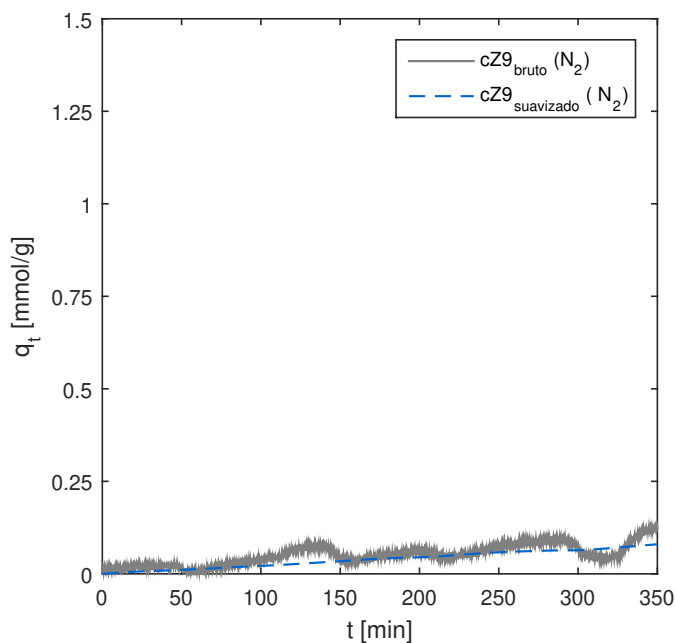
Fonte – O autor.

Figura 113 – **APÊNDICE D:** Dados brutos e curva suavizada da adsorção de N_2 para cZ6.



Fonte – O autor.

Figura 114 – **APÊNDICE D:** Dados brutos e curva suavizada da adsorção de N_2 para cZ9.



Fonte – O autor.