

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**Síntese de Zeólita FAU com Cristais Nanométricos para Fins de Adsorção**

**LÍVIA MACIEL MASSULA**

São Carlos

2014

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**Síntese de Zeólita FAU com Cristais Nanométricos para Fins de Adsorção**

**LÍVIA MACIEL MASSULA**

**Dissertação apresentada ao curso de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração de Pesquisa e Desenvolvimento em Processos Químicos.**

São Carlos

2014

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

M422sz      Massula, Lívia Maciel.  
              Síntese de zeólita FAU com cristais nanométricos para  
              fins de adsorção / Lívia Maciel Massula. -- São Carlos :  
              UFSCar, 2014.  
              74 f.

              Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São  
              Carlos, 2014.

              1. Síntese. 2. Peneiras moleculares. 3. Zeólita FAU. 4.  
              Zeólita nanométrica. 5. Secagem. I. Título.

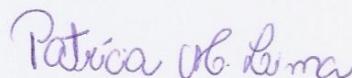
CDD: 660.2844 (20<sup>a</sup>)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **LÍVIA MACIEL MASSULA** APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 17 DE MARÇO DE 2014.

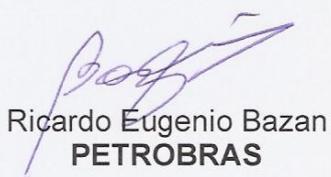
BANCA EXAMINADORA:



Dilson Cardoso  
**Orientador, UFSCar**



Patrícia Moreira Lima  
**UFSCar**



Ricardo Eugenio Bazan  
**PETROBRAS**

**Todo louvor e glória Àquele que me olha com carinho mesmo quando não consigo realizar com perspicácia todo o Seu plano de amor. Que Deus continue sua obra em mim e que eu possa cada dia mais, ser instrumento Dele em tudo aquilo que fizer e por onde eu andar.**

“Eu quero saber como Deus criou este mundo. Não estou interessado neste ou naquele fenômeno, no espectro deste ou daquele elemento. Eu quero conhecer os pensamentos Dele, o resto são detalhes”.  
(Albert Einstein)

**Aos meus queridos pais Eduardo e Maria José (Zezé);**

**A vocês dedico mais essa conquista. Apesar das lágrimas contidas e da saudade que a distância nos trouxe, o apoio e incentivo de vocês me impulsionaram a caminhar e a buscar o melhor de mim. Hoje olho pra trás e lembro de cada olhar, de cada visita corrida, do pouco tempo compartilhado, dos abraços apertados de despedidas, do “Eu te amo” sussurrado antes de entrar no ônibus e pegar estrada. Quanto amor!!! Se eu pudesse fazer um só pedido a Deus, pediria que vocês fossem eternos.**

1 Filhos, obedecem a seus pais no Senhor, pois isso é justo.  
2 "Honra teu pai e tua mãe" - este é o primeiro mandamento com promessa -  
3 "para que tudo te corra bem e tenhas longa vida sobre a terra".  
(Ef 6, 1-3)

**Aos meus irmãos Breno, Bruno, Lyz, Gabi e Nandinha;**

**Mais do que irmandade, agradeço a Deus por nos unir também pela amizade. Mais do que dividir a mesa, o quarto, os pais, dividimos também os sonhos, as esperanças, as lutas, as quedas e claro o futuro que já chegou. Ao lado de vocês tudo parece melhor e acessível. Isso por que sei que sempre terei pra onde voltar quando tudo parecer pesado demais.**

“Os momentos mais felizes da minha vida foram aqueles, poucos, que pude passar em minha casa, com minha família”.  
(Thomas Jefferson)

**Aos sobrinhos Davi, Alice e Théo;**

**São poucas, simples e profundas as palavras que tenho a dizer: vocês, pequeninos meus, me ensinaram a ter um coração que bate fora de mim!!!**

*O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.*

*(José de Alencar)*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Ministério Universidades Renovadas (MUR) por me ajudar a ouvir o chamado do céu. Por me fazer entender que muito maior que os meus sonhos, é o SONHO DE AMOR DE DEUS PARA O MUNDO. Hoje carrego no peito uma família não de sangue, mas de alma! E vou seguir sem que a saudade seja um peso, pois nos encontraremos em cada altar que celebra a Paixão de Cristo, onde somos um só corpo na Eucaristia.

Agradeço especialmente a Bruna por sonhar comigo esse plano de Deus e abraçar com afinho e loucura as cruces que Ele nos deu a cada dia. Infinitas foram as graças e as recompensas, mas acredito que de todas elas, a Rep Totus Tuus foi a maior, sem dúvida. Que sonho lindo!!! Ganhei de Deus duas amigas irmãs de “REP” (Bruna e Morgana – Morgs pro mais íntimos), que por muitas vezes, foram o meu pai, minha mãe e minha família. Nunca poderei retribuir a acolhida aqui em Sanca, nunca poderei retribuir a força e entusiasmo nos momentos que pensei em jogar tudo pro alto.

A Cris e o Gian por me receberem no conforto do seu lar, por muitas vezes abdicarem da sua intimidade e partilharem comigo um pouco de suas vidas. “Kika” agradeço por me apoiar, por acreditar em mim, por abrir tantas portas e me proporcionar a oportunidade de conhecer um mundo novo.

Ao meu orientador e professor Dr. Dilson Cardoso, pela paciência em transmitir todos seus conhecimentos e por sua orientação segura, pela confiança depositada em mim e principalmente por sua generosidade.

A todos os companheiros do LabCat, pela amizade, ajuda e conhecimentos compartilhados. Agradeço com especial carinho o Jailson, a Juliana e a Laura, que mais de perto pude dividir as dúvidas e batalhas do caminho.

Ao Ms. Dárley Carrijo e ao Dr. Wilson Grava, responsáveis pelo Projeto de Pesquisa Secagem (parceria da PETROBRAS/CENPES com a UFSCar) ao qual o presente trabalho pôde ser desenvolvido e financiado.

## RESUMO

Investimentos significativos têm sido feitos para o desenvolvimento de tecnologias que viabilizem o processo de secagem do gás natural. As peneiras moleculares ganham destaque nesse contexto, devido a características como, por exemplo, sua capacidade de troca iônica, estabilidade térmica e principalmente pela sua capacidade de adsorção seletiva. A estrutura nanocristalina favorece a difusão da água nos poros do material, garantindo maior eficiência de adsorção. Logo, a zeólita nanométrica oferece possibilidades atrativas na exploração de sua utilização em processos catalíticos e de adsorção. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo variar alguns parâmetros como o tempo de envelhecimento, a razão Si/Al e a fonte mineralizante com o intuito de sintetizar zeólitas faujasitas nanocristalinas. Difratogramas mostram que a alta alcalinidade juntamente com um maior tempo de envelhecimento foi eficiente para a diminuição da intensidade dos picos. A equação de Scherrer confirma que essa diminuição é devido à obtenção de cristais nanométricos. Observa-se pelo MEV que a mudança destes mesmos parâmetros favoreceu também a redução do tamanho das partículas. Resultados de Termogravimetria nos possibilita constatar que os 30% de perda mássica da amostra foi de água, apesar da amostra não ter sido induzida a adsorção. Esse fato confirma que mesmo em temperatura e pressão ambiente, a faujasita nanocristalina é altamente hidrofílica. Isotermas de adsorção das amostras sintetizadas indicam que o material possui uma elevada área superficial e um volume poroso que beneficia e favorece sua aplicação na adsorção da água. Os testes de adsorção feitos *in situ* no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), análise de XPD (Difratometria de Raios X em Pó), constata que sua estrutura permanece estável após adsorção e a altas temperaturas, mostrando-se um material promissor na aplicação de secagem. Dados de difratometria de raios X mostraram que a diminuição da razão Si/Al na mistura reacional, tanto por fonte de alumina ou sílica, não foi eficiente para aumentar o teor de alumínio na rede e acabou contribuindo para o aparecimento de outras fases concorrentes com a zeólita FAU, comprometendo assim sua pureza. Estas fases também apareceram quando aumento-se a alcalinidade na síntese com temperatura de 100°C (cristalinização), onde a fase GIS (NaP1) e CAN foi favorecida. A redução da temperatura de

cristalinização para 70°C foi suficiente para solucionar esse problema e evidenciar que todas as amostras apresentaram uma redução dos tamanhos dos cristalitos e aumento da área externa. Análises de RMN  $^{29}\text{Si}$  mostraram que as mudanças físico químicas realizadas favoreceram a diminuição da razão Si/Al suficientemente para obter a faujasita X. Todas as amostras sintetizadas no presente trabalho, independente das impurezas, apresentaram uma redução do volume poroso, mesmo com um aumento da área externa. Os testes de adsorção feitos com  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{N}_2$  mostraram que a faujasita possui maior capacidade de adsorção do que a zeólita NaA comercial.

**Palavras-chave:** Peneiras moleculares, Zeólita FAU, Zeólitas nanométricas, Secagem

## ABSTRACT

Significant investments have been made in the development of technologies that enable the drying process of natural gas. The molecular sieves are highlighted in this context, due to features such as ion exchange capacity, thermal stability and especially for its ability to selective adsorption. The nanocrystalline structure favors the water diffusion into the pores of the material, providing greater adsorption efficiency. Therefore, the zeolite nano offers attractive possibilities in the exploration of their use in catalytic and adsorption processes. In this context, the present study aimed to vary some parameters such as aging time, the Si/Al ratio and the mineralizing source in order to synthesize nanocrystalline zeolites faujasitas. Diffractogramsshow that the high alkalinity along with increased aging time were effective for the peak intensity reduction. The Scherrer equation confirms that this decrease is due to obtain nanosized crystals. It is observed by SEM that the change of these same parameters also favored particle size reduction. Thermogravimetryresults enable us to find that 30% of the sample weight loss was water, although the adsorption of the sample was not induced. This fact confirms that even at ambient temperature and pressure, the nanocrystalline faujasite is highly hydrophilic. Adsorption isotherms of synthesized samples indicated that the material has a large surface area and a pore volume which favors and benefits its application in water adsorption. The adsorption tests made *in situ* at the National Synchrotron Light Laboratory (LNLS in Portuguese), XPDanalysis (X-Ray Diffraction Powder), note that its structure remains stable after adsorption and high temperatures, presenting a promising material in drying. Data from X-ray diffraction showed that the decrease of Si/Al ratio in the reaction mixture, both by source of alumina or silica, was not effective to increase the aluminum content in the network and eventually contributed to the emergence of other competing phases with FAU zeolite, thus compromising its purity. These phases also appeared when the alkalinity is increased in the synthesis at a temperature of 100°C (crystallization), where GIS (NaP1) and CAN phaseswere favored. The crystallization temperature reduce to 70°C was enough to solve this problem and show that all samples showed a reduction in the crystallite sizes with increasing external area. <sup>29</sup>Si NMR analysis showed that the physicochemical changes done helped to reduce the Si/Al enough to obtain faujasite

X. All samples synthesized in this study, regardless of the impurities, showed a reduction in pore volume, even with a rise in external area. The adsorption tests made with CO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> have shown that the faujasite has a larger adsorption capacity than commercial zeolite NaA.

Keywords: molecular sieves, Zeolite FAU, Zeolites nanoscale, Drying

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1-1</b> Estrutura do hidrato de metano .....	19
<b>Figura 2.1-2</b> Formação de hidratos nas paredes na tubulação (1) e a remoção de um plugue de hidrato no interior de uma tubulação de gás natural (2) .....	20
<b>Figura 2.1-3</b> Processo corrosivo em tubulação de transporte de petróleo e gás .....	21
<b>Figura 2.2-1</b> Formação de diferentes estruturas a partir da sodalita. ....	23
<b>Figura 2.2-2</b> Unidades básicas da zeólita.....	24
<b>Figura 2.2-3</b> Ajuste do tamanho dos poros em zeólita faujasita .....	25
<b>Figura 2.2-4</b> Zeólita com estrutura faujasita. Unidades de construção à esquerda e estrutura faujasita à direita. ....	27
<b>Figura 2.3-1</b> Átomos expostos em função do tamanho de partículas.....	28
<b>Figura 2.3-2</b> Mecanismo e processo de síntese da faujasita.....	29
<b>Figura 2.3-3</b> Parâmetros que afetam o tamanho dos cristais .....	30
<b>Figura 2.3-4</b> Esquema da síntese hidrotérmica de zeólitas .....	31
<b>Figura 4.1-1</b> Fluxograma do procedimento experimental da síntese padrão.....	33
<b>Figura 4.1-2</b> Fluxograma do procedimento experimental com diferentes proporções molares de alumina e sílica. ....	35
<b>Figura 4.1-3</b> Fluxograma do procedimento experimental com diferente proporção molar de Na <sub>2</sub> O e diferente temperatura de cristalização. ....	36
<b>Figura 4.1-4</b> Fluxograma do procedimento experimental com diferente proporção molar de Na <sub>2</sub> O e fonte de sódio e diferente temperatura de cristalização. ....	37
<b>Figura 4.3-1</b> Esquema geral de um sistema volumétrico de adsorção .....	43
<b>Figura 5.1-1</b> Difractogramas de raios X das amostras com razão Si/Al = 5 (FAU_AL1_100°C) na mistura racional com diferentes tempo de envelhecimento. .	45
<b>Figura 5.1-2</b> Difractogramas de Raio X das amostras que possuem na síntese reacional razão Si/Al=4,2 (a) e Si/Al=3,6 (b) tendo diferentes tempo de envelhecimento. ....	46
<b>Figura 5.1-3</b> Difractogramas de Raio X das amostras que possuem na síntese reacional razão Si/Al=3,8 (a) e Si/Al=2,5 (b) tendo diferentes tempo de envelhecimento. ....	48
<b>Figura 5.2-1</b> Tamanho dos cristalitos em função do tempo de envelhecimento. ....	49

<b>Figura 5.2-2</b> Difratogramas de Raio X das amostras sintetizadas nas várias proporções de composição reacional demonstrando deslocamento do ângulo. ....	50
<b>Figura 5.2-3</b> Rendimento base seca para as amostras sintetizadas com diferentes tempos de envelhecimento .....	51
<b>Figura 5.2-4</b> EDS (Espectrometria de Energia Dispersiva de raio X) das amostras onde apresenta a razão Si/Al (a) e a razão Na/Al (b). ....	52
<b>Figura 5.2-5</b> Espectros de RMN <sup>27</sup> Al das amostras FAU_AL1_Si10 em diferentes tempos de envelhecimento .....	52
<b>Figura 5.2-6</b> Espectro de RMN <sup>29</sup> Si da amostra amostra padrão FAU_AL1_Si10_72h.....	53
<b>Figura 5.2-7</b> Isotermas de fisissorção da amostra padrão com diferentes tempos de envelhecimento (a) e suas respectivas cristalinidades (b) .....	54
<b>Figura 5.2-8</b> MEV das amostras FAU_AL1_Si10 e tamanho das partículas variando o tempo de envelhecimento (24, 48 e 72 horas) .....	56
<b>Figura 5.2-9</b> Termogravimetria (TG) das amostras FAU_AL1_Si10.....	58
<b>Figura 5.3-1</b> Difratogramas de Raio X de pó (XPD) das amostras padrões no tempo de envelhecimento de 24h (a) e 72h(b).....	58
<b>Figura 5.4-1</b> Isotermas de adsorção da amostra padrão (FAU_AL1_Si10) em diferentes temperaturas (35 e 45°C), onde (a) adsorção CH <sub>4</sub> , (b) adsorção CO <sub>2</sub> e (c) adsorção N <sub>2</sub> .....	60
<b>Figura 5.5-1</b> Difratogramas de Raio X das amostras sintetizadas com maiores proporções de sódio na mistura reacional (9 Na <sub>2</sub> O:1,0Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) , demonstrando também deslocamento do ângulo. ....	61
<b>Figura 5.5-2</b> Isotermas de fisissorção da amostra padrão com maiores proporções de sódio na mistura reacional (9 Na <sub>2</sub> O:1,0Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), com temperatura de cristalização a 70°C (a) e tamanho dos cristais comparados a amostra padrão nas duas temperaturas (70°C e 100°C).....	62
<b>Figura 5.6-1</b> Difratogramas de Raio X das amostras sintetizadas com adição de NaCl na mistura reacional (8,5 NaOH+0,5NaCl Na <sub>2</sub> O:1,0Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) , demonstrando também deslocamento do ângulo. ....	63
<b>Figura 5.6-2</b> Tamanhos dos cristalitos das amostras sintetizadas com adição de NaCl na mistura reacional comparadas com as amostras padrão .....	64

<b>Figura 5.6-3</b> Isotermas das amostras sintetizadas com adição de NaCl na mistura reacional (8,5 NaOH+0,5NaCl Na <sub>2</sub> O:1,0Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), com diferentes tempo de cristalização (a) 70°C e (b) 100°C.....	64
<b>Figura 5.6-4</b> Influência da basicidade e teor de Na no aumento da área externa (a) e diminuição do volume microporoso(b).....	66
<b>Figura 5.6-5</b> Espectro de RMN <sup>29</sup> Si das amostra FAU_*Na9_24h_70°C e FAU_*Na9_48h-100°C.....	67

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 5.2-1</b> Valores de área externa, diâmetro externo, cristalinidade e volume de microporos das amostras padrão (FAU_AL1_Si10) em diferentes tempos de envelhecimento. ....	54
<b>Tabela 5.2-2</b> Valores de área externa e do volume de microporos das amostras padrão (FAU_AL1_Si10) em diferentes tempos de envelhecimento comparado ao trabalho de Chaves (2010). ....	55
<b>Tabela 5.2-3</b> Influência do tempo de envelhecimento no tamanho do cristalito e das partículas. ....	57
<b>Tabela 5.5-1</b> Valores de área externa e do volume de microporos das amostras padrão (FAU_AL1_Si10) comparado com as amostras com alto teor alcalino (FAU_Na9_70°C). ....	62
<b>Tabela 5.6-1</b> Valores de área externa e do volume de microporos das amostras padrão (FAU_AL1_Si10) comparado com as amostras contendo NaCl (FAU_*Na9_70°C e 100 °C). ....	65
<b>Tabela 5.6-2</b> Razão Si/Al baseado nos espectros de RMN <sup>29</sup> Si .....	67

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1	Secagem do gás natural .....	18
2.1.1	<i>Entupimentos e corrosões em tubulações e equipamentos .....</i>	18
2.1.2	<i>Agente dessecante: absorção ou adsorção.....</i>	21
2.2	Zeólitas.....	23
2.2.1	<i>Conceitos gerais.....</i>	23
2.2.2	<i>Estrutura da zeólita faujasita .....</i>	26
2.3	Zeólitas nanocristalinas.....	27
2.3.1	<i>Síntese de nanocristais .....</i>	28
3	OBJETIVOS .....	32
3.1	Objetivos específicos e metas a serem alcançadas.....	32
4	MATERIAIS E MÉTODOS .....	33
4.1	Síntese da zeólita faujasita nanocristalina .....	33
4.1.1	<i>Variação da razão Si/Al na mistura reacional .....</i>	34
4.1.2	<i>Variação da alcalinidade versus temperatura de cristalização .....</i>	35
4.1.3	<i>Adição de cloreto de sódio (NaCl) na mistura reacional versus diminuição da temperatura.....</i>	36
4.2	Caracterizações das amostras.....	37
4.2.1	<i>Análise termogravimétrica (TG).....</i>	37
4.2.2	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....</i>	37
4.2.3	<i>Difração de raios X (DRX) .....</i>	38
4.2.4	<i>Ressonância magnética nuclear (RMN) de <sup>27</sup>Al e <sup>29</sup>Si.....</i>	39
4.2.5	<i>Fisissorção de nitrogênio.....</i>	40
4.2.6	<i>Cristalinidade relativa (%).....</i>	41

4.2.7	<i>Rendimento</i> .....	42
4.3	Testes de adsorção de mistura gasosa em zeólita FAU .....	42
4.3.1	<i>Difratometria de raios X em pó (XPD)</i> .....	42
4.3.2	<i>Unidade de testes de adsorção a altas pressões (Petrobrás)</i> .....	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	45
5.1	Obtenção da faujasita nanocristalina .....	45
5.1.1	<i>Variação da razão Si/Al na mistura reacional</i> .....	46
5.2	Variação no tempo de envelhecimento .....	48
5.3	Teste de estabilidade com mistura gasosa em zeólita FAU .....	58
5.4	Testes de adsorção a altas pressões .....	59
5.5	Variação da alcalinidade na mistura reacional versus diminuição na temperatura de cristalização .....	60
5.6	Adição de cloreto de sódio (NaCl) na mistura reacional versus diminuição da temperatura de cristalização .....	63
6	CONCLUSÕES .....	68
7	REFERÊNCIAS .....	69

## 1 INTRODUÇÃO

O gás natural utilizado como combustível e/ou na reinjeção, quando em condições de produção normais, contém em sua composição alguns contaminantes, como a água, capazes de causar danos (acúmulo de hidratos e corrosão) em tubulações e equipamentos (SANT'ANNA *et al.*, 2004). Para sanar essa problemática, grandes investimentos são feitos para o desenvolvimento de tecnologias que viabilizam o processo da retirada dessa água.

A secagem do gás natural é realizada principalmente pela absorção em TEG (Trietilenoglicol), mas atualmente as peneiras moleculares (zeólitas) têm ganhado espaço no mercado devido a uma maior habilidade de produzir um material altamente seco (SHIRANI *et al.* 2010; ACKLEY *et al.*, 2003; TAGLIABUE, *et al.*, 2009).

As zeólitas são estruturas cristalinas com tamanhos de poros uniformes de dimensões moleculares (SHIRANI *et al.* 2010). Estas cavidades e/ou poros com diâmetros bem definidos em sua estrutura possibilita uma entrada seletiva de moléculas em seu interior e, por isso recebem o nome de “peneiras moleculares” (BRAGA; MORGON, 2007). Esses materiais possuem outras propriedades como alta área superficial específica, propriedades de troca iônica, capacidade de adsorção, alta estabilidade térmica e elevada atividade catalítica. Tais características justificam sua aplicação em diversos processos químicos industriais, como trocadores iônicos, adsorventes e catalisadores (LUNA; SCHUCHARDT, 2001). Seu uso para adsorção é vantajoso devido sua elevada capacidade de regeneração sucessiva e alta seletividade para adsorver moléculas específicas. (SHIRANI *et al.* 2010)

A presença do alumínio na rede da zeólita é mais um benefício ao seu uso como adsorventes, pois sua estrutura se torna negativamente carregada sendo necessários cátions para contrabalançar essas cargas negativas, os quais podem ser trocados promovendo um ajuste fino no tamanho de poro (GIANNETTO, 1989) e ainda aumentando a afinidade da zeólita pela água (hidrofilicidade), e conseqüentemente sua capacidade de adsorção (BRAGA; MORGON, 2007). Além disso, o alumínio favorece a nucleação, induzindo assim uma diminuição no tamanho dos cristalitos.

Alguns estudos, não muito recentes, mostram que a diminuição no tamanho dos cristais potencializa algumas propriedades das zeólitas e favorece o aumento da sua atividade catalítica. Isso por que zeólitas nanocristalinas (< 100 nm) exibem canais intracristais mais curtos e área superficial externa maior que as zeólitas microcristalinas tradicionais, o que não somente resulta em um menor comprimento do trajeto de difusão, mas também fornece mais sítios ativos expostos para desempenhar o papel catalítico ou adsorvedor (RAJAGOPALAN *et al.*, 1986; CAMBLOR *et al.*, 1989; KLABUNDE *et al.*, 1996; ZHANG *et al.* 2004; RUTHVEN, 1988).

O controle de alguns parâmetros durante a síntese de zeólitas, como a temperatura, tempo de cristalização, tempo de envelhecimento, alcalinidade e concentração das fontes de Si e Al (razão Si/Al) pode levar à obtenção de sólidos com características diferenciadas, o que desperta a atenção para pesquisas de materiais com propriedades específicas (TOSHEVA; VALTCHEV, 2005).

Diante desse quadro e através da parceria entre a Empresa Petróleo Brasileiro S.A. – PETROBRÁS e o Departamento de Engenharia Química da Universidade de São Carlos – UFSCar o, presente trabalho teve como objetivo a síntese de zeólitas faujasitas nanocristalinas visando à influência do tamanho do cristal na capacidade de adsorção, e futuramente possível aplicação à secagem do gás natural. A pesquisa baseou-se em material obtido através da variação de parâmetros físico-químicos, como o tempo de envelhecimento e a basicidade da mistura reacional, razão Si/Al, variação na temperatura de cristalização e alteração na fonte de sódio (Na). Os materiais desenvolvidos passaram por análises de caracterizações e testes que avaliam a capacidade de adsorção dos componentes do gás natural.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Secagem do gás natural

O Gás Natural é um combustível fóssil que é encontrado na natureza, normalmente em reservatórios profundos no subsolo, associado ou não ao petróleo. É resultante da degradação da matéria orgânica, fósseis de animais e plantas pré-históricas, sendo explorado em terra ou mar através de perfurações. Inodoro, incolor e de queima mais limpa que os demais combustíveis, o gás natural é resultado da combinação de hidrocarbonetos gasosos, nas condições normais atmosféricas de pressão e temperatura, contendo, principalmente, metano ( $\text{CH}_4$ ) e etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) (BAHIAGÁS, 2013).

Antes de ser distribuído por gasodutos ou utilizado na reinjeção na própria plataforma, o gás natural passa por uma unidade de processamento, na qual são retiradas impurezas como água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) e outros compostos de enxofre e impurezas mecânicas. Essa separação é essencial, pois o gás natural em presença de água, por exemplo, acelera o processo de formação de hidratos sólidos que bloqueiam a passagem de gás nos gasodutos (RAMALHO, 2000), além de acelerar o processo de corrosão em tubulações e equipamentos quando em contato com gases ácidos (SAN'ANNA, 2004) e por isso dever ser removida.

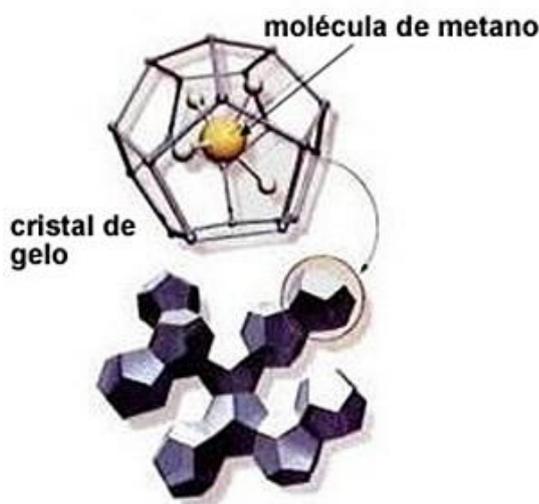
Nóbrega (2007) é mais incisivo ao afirmar que a remoção da água em correntes gasosas deve ser parcial ou até mesmo total, visando os devidos fins: (i) manter a eficiência dos dutos de transporte, uma vez que a vazão de gás pode ser reduzida pela diminuição da área de passagem provocada pela condensação da água; (ii) evitar formação de meio ácido corrosivo, que é favorecido pela presença de água livre em contato com gases ácidos; (iii) evitar a formação de hidratos.

#### 2.1.1 Entupimentos e corrosões em tubulações e equipamentos

Os hidratos de gás, conhecidos como “gaiolas”, são compostos cristalinos onde as moléculas de água coligadas entre si por ligações de hidrogênio, encapsulam moléculas de gás como o metano (SLOAN, 1998). Altas pressões e baixas temperaturas, existentes, por exemplo, nas margens continentais onde a lâmina de água é superior a 500m, favorecem a formação destes hidratos

(CLENNELL, 2000). A Figura 2.1-1 apresenta a formação estrutural destas “gaiolas”, onde o metano é encapsulado por cristais de gelo. Segundo Lederhos (1996), esse fenômeno acontece por que as moléculas de água tendem a se organizar entre si para maximizar, sob determinadas pressão e temperatura, as ligações de hidrogênio ao redor da molécula apolar.

**Figura 2.1-1** Estrutura do hidrato de metano

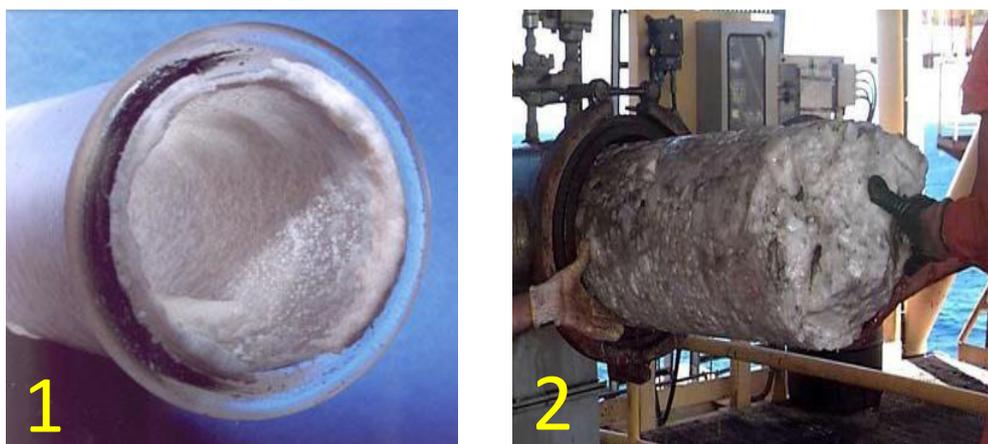


Fonte: <http://www.mundoeducacao.com/quimica/o-gelo-que-pega-fogo.htm>

Santos (2006) aponta alguns problemas relacionados à formação de hidratos: (a) entupimento das tubulações; (b) obstrução do espaço existente entre a coluna de perfuração e a formação rochosa abaixo do BOP (válvula para controle de erupções gasosas, explosões); (c) prisão da coluna de perfuração devido à formação de hidratos equipamento que conecta a cabeça do poço à plataforma, em frente ao BOP ou no revestimento; (d) dificuldade na abertura e no fechamento das gavetas do BOP. Estas situações implicam danos em equipamentos e comprometimento da segurança das atividades, obstrução de gasodutos, perda de produtividade, maior consumo energético, equipamentos de processamento de gás natural, linhas de urgência de poços e poços em perfuração. Deve-se considerar também a necessidade, de algumas vezes, cessar totalmente as operações de perfuração para remoção de hidratos, o que pode acarretar grandes prejuízos (SOUZA *et al*, 2012).

A Figura 2.1-2 apresenta um exemplo típico da formação de hidratos na parede de tubulações (1), podendo chegar até a sua total obstrução (2) sendo assim, necessária a intervenção direta para retirada destes hidratos.

**Figura 2.1-2** Formação de hidratos nas paredes na tubulação (1) e a remoção de um plugue de hidrato no interior de uma tubulação de gás natural (2)



Fonte: Adaptado de Baptista, 2007

A remoção da água existente no gás natural é fundamental não só por que ela favorece a formação de hidratos, mas também por propiciar a formação de meio corrosivo quando em contato com hidrocarbonetos (NÓBREGA, 2007).

O processo corrosivo, ao longo da formação, acaba fazendo parte direta ou indiretamente de um projeto propriamente dito. Isso por que a corrosão compromete condições técnicas que incluem equipamentos de produção e tubulações, deixando-os expostos a fraturas, rompimentos, contaminações, etc... todos eles passíveis de conseqüências trágicas e até mesmo fatais. Deve-se considerar ainda, que os danos causados pela corrosão, do ponto de vista econômico, atingem prejuízos extremamente altos (TERZI E MAINIER, 2008).

A Figura 2.1-3 retrata o problema de corrosão dos sistemas de transporte e armazenamento de petróleo e gás. Estes dutos, quando em contato com meios favoráveis a corrosão, comprometem a qualidade e a segurança de todo processo.

**Figura 2.1-3** Processo corrosivo em tubulação de transporte de petróleo e gás



Fonte: <http://www.rust.com.br/noticias/nanotecnologia-contra-corrosao>

O processo da retirada da água é feito através de equipamentos como colunas absorvedoras/adsorvedoras. Atualmente, existem várias técnicas para a desidratação do gás, que estão ligadas diretamente ao tipo de agente dessecante e o fenômeno físico (absorção ou adsorção). Dentre os principais processos estão: a absorção utilizando glicóis (especialmente o trietilenoglicol – TEG), sólidos com propriedades desidratantes como o cloreto de cálcio, além da adsorção utilizando peneiras moleculares, alumina ou sílica cujos materiais têm sido usados desde o século passado, mais atualmente, a sílica-gel (SAN'ANNA, 2005).

### *2.1.2 Agente dessecante: absorção ou adsorção*

Dentre as mais variadas técnicas para desidratar o gás natural, três delas se destacam atualmente: absorção por líquidos dessecantes, desidratação por membranas e adsorção com sólidos dessecantes. (NÓBREGA, 2007)

A desidratação do gás natural por um líquido dessecante é realizada através do borbulhamento contracorrente do gás por líquidos que tenham uma maior afinidade pela água. Essa técnica é conhecida como absorção. Dentre os líquidos que podem ser usados para absorver o vapor de água pode-se citar alguns principais: como cloreto de lítio, solução de cloreto de cálcio e glicol. Este último é economicamente mais indicado (MANNING; THOMPSON, 1991). Segundo Ikoku (1984) o trietilenoglicol (TEG) é universalmente mais utilizado, entre os glicóis,

devido a sua segurança na operação e ao seu custo operacional (IKOKU, 1984). Em contrapartida existem vários problemas relacionados à operação de desidratação com glicóis. Além das emissões de voláteis e contaminação do solo e água, a viscosidade de soluções concentradas de glicol em baixas temperaturas se torna alta, podendo dificultar seu bombeamento (RUETER; MURFF; BEITLER, 1996).

No processo de desidratação por membrana utiliza-se soluções de potássio ou de outro metal alcalino nas membranas, que são projetadas ou selecionadas para remover os componentes de interesse (NÓBREGA, 2007). Segundo o mesmo autor o uso desta técnica é indicado para remoção de vapor de água, pois pode ser realizada a elevadas pressões e ainda, possui alta seletividade permitindo a produção de gás natural de qualidade. Apesar de ter outras vantagens relacionadas ao uso dessa técnica, Koros e Majan (2000) afirmam que as membranas sofrem contaminação por hidrocarbonetos de cadeias longas presentes no gás natural e que sua alta seletividade não permite utilizar as relações de pressões disponíveis. Esses inconvenientes podem se tornar grandes obstáculos.

A desidratação feita através da adsorção com sólido dessecante corresponde ao processo em que as moléculas de águas são capturadas e retidas na superfície do sólido por forças superficiais. O processo de adsorção em oposição ao processo de absorção, não envolve nenhuma reação química. O grau de adsorção é em função da pressão e temperatura. Para oferecer bons resultados na desidratação do gás natural, o sólido dessecante necessita ter grande área superficial para que tenha alta taxa de transferência de massa. Devem possuir também uma alta densidade e atividade para que sua eficiência seja mantida e ser facilmente e economicamente regenerados. Eles devem ser quimicamente inertes, não ser corrosivo nem tóxico e devem ter preços acessíveis. Devem possuir ainda boa resistência mecânica para que o fluxo gasoso, que atravessa o leito de sólido, não produza finos, e não seja esmagado. É importante ressaltar, que não devem sofrer também nenhuma mudança apreciável no seu volume durante a adsorção e a dessorção (NÓBREGA, 2007).

Dentre os sólidos dessecantes disponíveis atualmente, as peneiras moleculares tem se mostrado excelentes adsorventes seletivos e tem chamado atenção devido à possibilidade de variar algumas propriedades físico-químicas como: tamanho e forma dos poros, presença ou ausência de cavidades, dimensões

do sistema poroso, propriedades superficiais, propriedades dos sítios ácidos, volume de vazios e composição da estrutura (CAVALCANTE JR, 1998).

## 2.2 Zeólitas

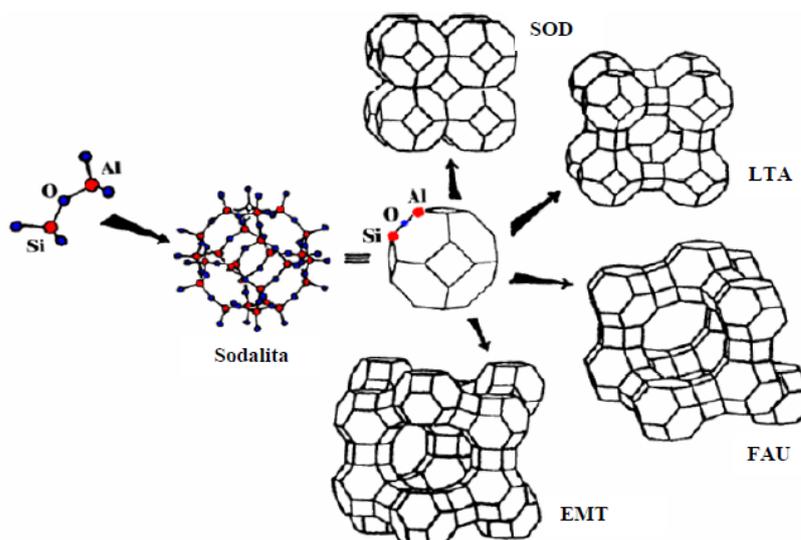
### 2.2.1 Conceitos gerais

As zeólitas são classificadas como materiais sólidos porosos, que tem se destacado e despertado grande interesse em pesquisas na catálise e na adsorção. Sua estrutura apresenta canais e cavidades onde podem ser encontrados cátions de compensação, sais, moléculas de água e outros. Suas cavidades e/ou poros com diâmetros bem definidos promovem a entrada seletiva dessas moléculas em seu interior, e por isso ficaram conhecidas como “peneira molecular”. Cada tipo de zeólita possui uma estrutura cristalina bem definida, onde interações tridimensionais complexas levam as mais diversas geometrias, ao qual fazem esse material possuir grandes cavidades internas que podem atravessar todo o material. (BRAGA; MORGON, 2007).

A fórmula estrutural de uma zeólita baseia-se na unidade de cela unitária, a menor unidade da estrutura. Zeólitas mais comuns, como a faujasita (FAU), tem como fórmula geral:  $M_{x/n} [(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot mH_2O$  em que M é um cátion de valência n, m é o número de moléculas de água e a soma de x e y indica o número de tetraedros por cela unitária (SHIRANI *et al.* 2010; GIANNETTO, 1990).

A Figura 2.2-1 mostra algumas dessas estruturas e suas formações.

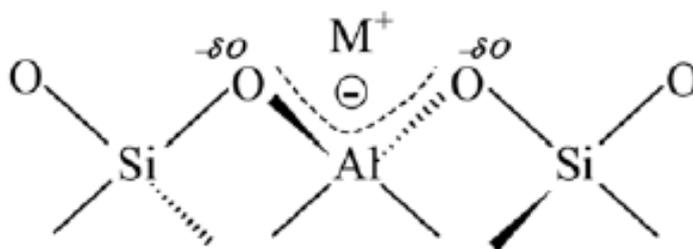
**Figura 2.2-1** Formação de diferentes estruturas a partir da sodalita.



Esses sólidos cristalinos, constituídos por aluminossilicatos, são formados por uma rede tridimensional de tetraedros  $\text{AlO}_4$  e  $\text{SiO}_4$  ligados entre si por átomos de oxigênio.

Os átomos de Al ou Si ocupam o centro do tetraedro e os átomos de oxigênio os vértices. As zeólitas necessitam de contra-íons (cátions de compensação, geralmente metais alcalinos ou alcalinos terrosos) quando sua estrutura se torna negativamente carregada pela substituição de um átomo de  $\text{Si}^{+4}$  pelo  $\text{Al}^{+3}$ , mantendo assim o balanço de carga (LUZ, 1995). Na Figura 2.2-2 é possível ver claramente essas interações e a possibilidade dos cátions compensadores serem trocados.

Figura 2.2-2 Unidades básicas da zeólita.

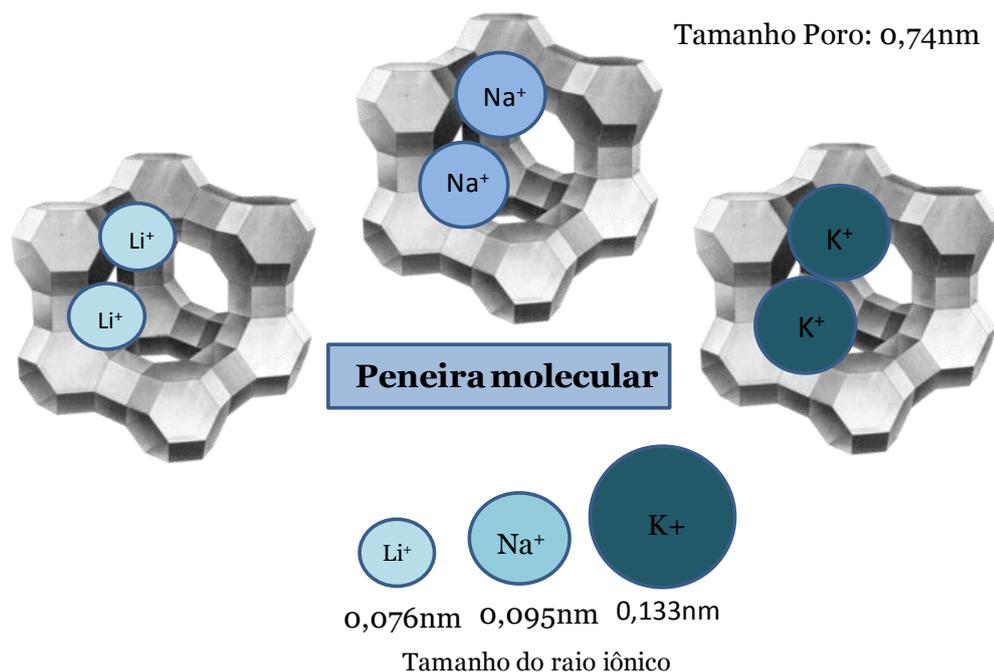


Fonte – Martins e Cardoso, 2006.

Os cátions escolhidos para contrabalançar a estrutura, podem ser trocados conforme a finalidade e assim promover um ajuste fino do tamanho de poro (GIANNETTO, 1989) e ainda aumentar sua hidrofiliabilidade, maximizando sua capacidade de adsorção (BRAGA; MORGON, 2007). Além disso, o alumínio favorece a nucleação induzindo assim uma diminuição no tamanho dos cristalitos.

A Figura 2.2-3 destaca alguns exemplos de troca de cátions, onde se observa que a escolha destes, segundo seu raio iônico, é essencial para se obter um tamanho de poro maior ou menor. E que a afinidade pela água (hidrofiliabilidade) é diretamente proporcional à quantidade de interações destes cátions com a estrutura da zeólita.

**Figura 2.2-3** Ajuste do tamanho dos poros em zeólita faujasita



Além do tamanho do poro, a polaridade tem papel significativo na adsorção (GIANNETTO, 1989). A água, ou outra espécie, interage com as zeólitas por processos de adsorção; este processo é fundamentado nas interações do tipo fisissorção, também conhecido como adsorção física. As forças envolvidas neste caso são apenas forças de van der Waals, não havendo interação química entre as moléculas adsorvidas e o adsorvente, e o calor de adsorção é pequeno, da mesma ordem de grandeza do calor de condensação.

A principal força que rege o processo de adsorção física é a polaridade extremamente alta nos poros, característica esta que distingue as zeólitas de outros adsorventes comercialmente disponíveis. A alta polaridade produz uma elevada capacidade de adsorção da água e de outros componentes polares, mesmo em concentrações muito baixas de adsorventes (GIANNETTO, 1989).

Assim sendo, essas duas características (tamanho do poro e polaridade) capacitam a zeólita a adsorver seletivamente o tipo de molécula que irão ter acesso ao seu interior. Essa seletividade acontece tanto pelo tamanho da molécula que será adsorvida quanto pela sua afinidade polar. Portanto, a adsorção molecular seletiva é dependente das seguintes propriedades físico-moleculares:

- Tamanho e forma: moléculas maiores que a abertura do poro não podem ser adsorvidas, moléculas menores sim.

- Polaridade molecular: moléculas com grande polaridade ou polarizáveis podem ser adsorvidas preferencialmente sob circunstâncias idênticas.

O fato do processo de adsorção ser inteiramente reversível e de natureza puramente física é uma vantagem adicional na utilização de zeólitas como adsorvente. A estrutura da zeólita, durante o processo de adsorção, permanece intacta e a regeneração é possível através dos processos de dessorção do adsorbato, evitando assim a decomposição do adsorvente como ocorre com outros agentes de secagem (FLANIGEN, 2001).

### 2.2.2 Estrutura da zeólita faujasita

Sua forma representa a família das peneiras moleculares do tipo FAU, também conhecida como X ou Y, onde estas possuem formas e estruturas idênticas diferenciando uma da outra somente pela razão Si/Al. A FAU X possui razão Si/Al entre 1 e 1,5 e FAU Y acima de 2,5. (BRAGA; MORGON, 2007)

Tem estruturalmente um sistema de arranjo cúbico e quando se encontra na forma sódica e hidratada, apresenta um parâmetro de cela unitária que varia entre 2,4 nm e 2,5 nm, dependendo da razão Si/Al (GIANETTO, 1989). Esta célula unitária apresenta 192 tetraedros  $TO_4$  ( $T=Si$  ou  $Al$ ), sendo que cada uma possui o número de alumínio ( $N_{Al}$ ) pertinente a razão Si/Al ( $R$ ) calculado pela Equação 3-1.

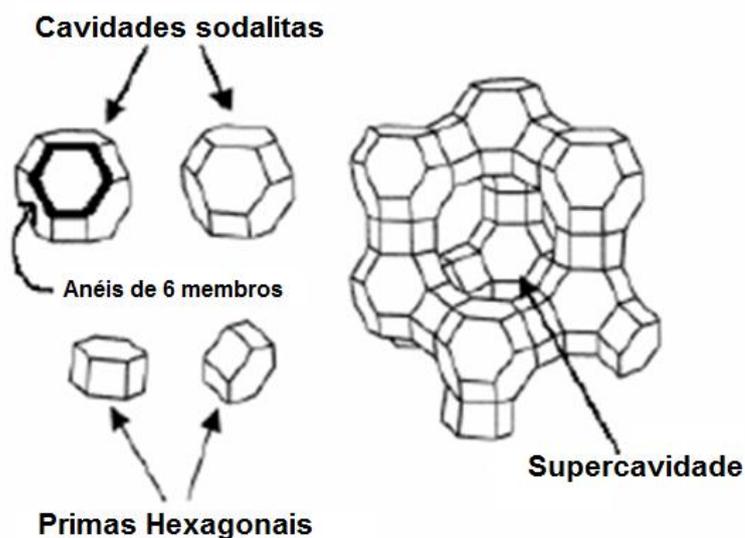
$$N_{Al} = \frac{192}{1+R} \quad (\text{Equação 3-1})$$

Deve-se ficar a atento quanto à quantidade de Al na rede, pois este pode afetar a capacidade de troca iônica, a distribuição de cargas negativas na estrutura, sua hidroflicidade/hidrofobicidade, sua estabilidade térmica, a densidade e forças dos sítios ácidos de Brønsted, assim como também as dimensões da cela unitária. (BRAGA; Morgon, 2007)

A faujasita possui uma rede cristalina que pode ser descrita como um arranjo espacial combinando dois tipos de poliedros: primas hexagonais (anéis duplos de seis tetraedros) e octaedro trucado (combinação de vinte quatro tetraedros, conhecida como cavidade  $\beta$  ou sodalita). Pode ser observado na Figura 2.2-4, que as cavidades  $\alpha$  e supercavidades se ligam por anéis de 12 membros, as

cavidades sodalitas e hexagonais são separados por anéis de 6 membros, formando assim um sistema de canal tridimensional demasiadamente pequeno para permitir o acesso de algumas moléculas (IZA, 2013).

**Figura 2.2-4** Zeólita com estrutura faujasita. Unidades de construção à esquerda e estrutura faujasita à direita.



Fonte – Silva, 2008.

O tamanho da abertura do poro da FAU é de 0,74 nm sendo eficaz na adsorção de moléculas com diâmetros menores que esse valor. São largamente utilizadas como adsorventes seletivos na separação e purificação de hidrocarbonetos devido à sua alta atividade e seletividade, à sua estabilidade térmica e fácil regeneração (CHAVES, 2010).

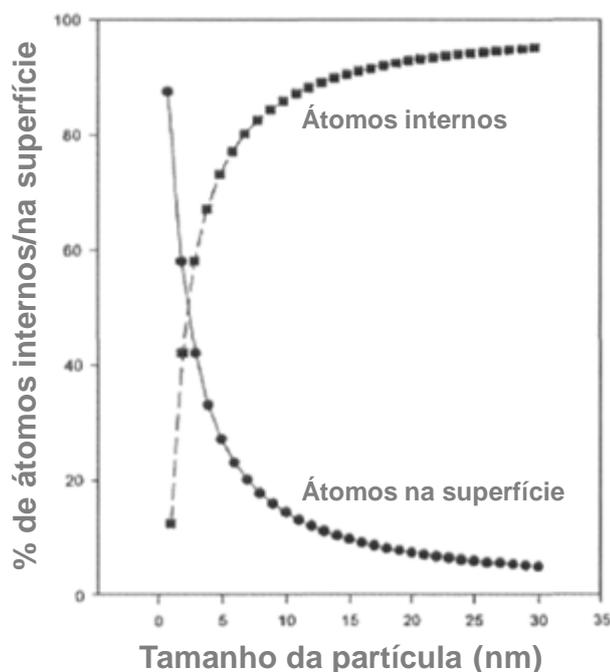
### 2.3 Zeólitas nanocristalinas

Zeólitas nanocristalinas são materiais que contém cristais com tamanhos inferiores a 100 nm, bem menores que as zeólitas tradicionais. A redução do tamanho de um cristal favorece o aumento da sua área superficial específica, beneficiando inúmeros processos, o que acarreta características favoráveis em numerosas aplicações (RUTHVEN, 1988).

Uma área superficial externa maior fornece mais sítios ativos expostos para desempenhar o papel catalítico ou adsorvedor (TOSHEVA; VALTCHEV, 2005). Logo, o número de átomos na superfície externa aumenta ligeiramente à medida

que o tamanho da partícula é reduzido (THANH, 2006), o que pode ser observado na Figura 2.3-1.

**Figura 2.3-1** Átomos expostos em função do tamanho de partículas.



Fonte: Adaptado de Thanh, 2006

Segundo Chaves (2010) muitas rotas têm sido relatadas para a obtenção de materiais nanocristalinos, mas são poucos os trabalhos na literatura que utilizam fontes de alumínio e de silício usuais e de menor custo. Várias metodologias precisam ser otimizadas, sejam pelo tempo de síntese, pelo excessivo uso de direcionadores ou mesmo pelas complexidades das rotas.

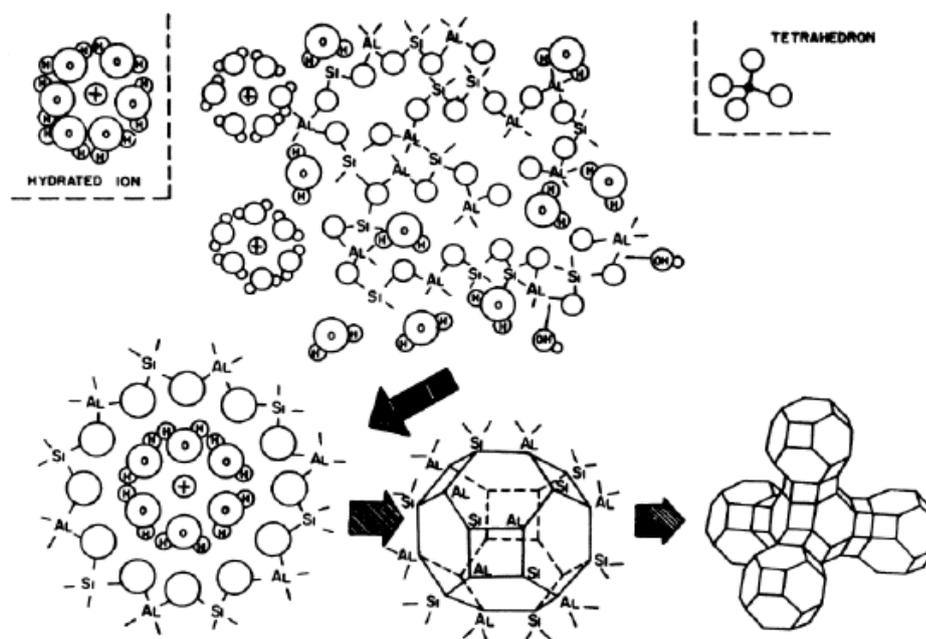
É de grande valia, portanto, conhecer os processos de sua formação para assim conseguir trabalhar as modificações e obter o material específico desejado.

### 2.3.1 Síntese de nanocristais

A formação estrutural de uma faujasita de cristal com dimensões nanométricas começa desordenadamente onde sucede o ataque pelas hidroxilas. Essa despolimerização colabora na formação da ligação Si – O – Al ao redor do cátion hidratado, formando assim a estrutura sodalita e posteriormente a faujasita

(CHAVES, 2010). Esse processo pode ser visualizado e acompanhado na Figura 2.3-2.

Figura 2.3-2 Mecanismo e processo de síntese da faujasita



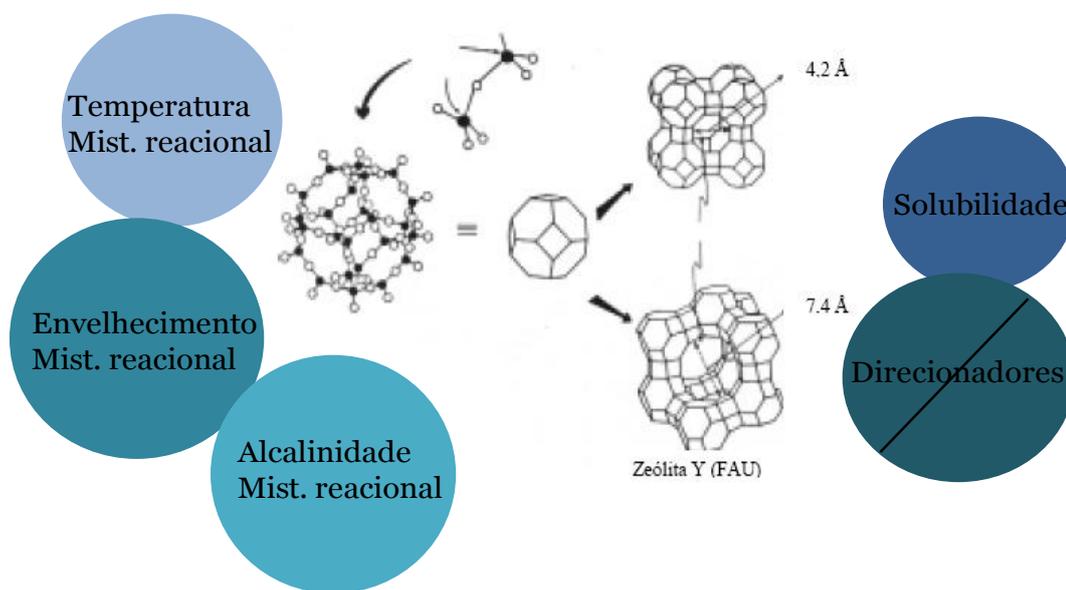
Fonte – Cundy e Cox, 2003.

Para se obter sólidos com características diferenciadas, como cristais nanométricos, por exemplo, é necessário o controle de alguns parâmetros durante a síntese. Dentre estes podemos citar a temperatura, tempo de cristalização, tempo de envelhecimento, alcalinidade e concentração das fontes de Si e Al (razão Si/Al) (TOSHEVA; VALTCHEV, 2005).

Além dos parâmetros citados acima, é muito utilizado atualmente os agentes direcionadores de estruturas (ADE), conhecidos também como inibidores de crescimento, com o intuito de favorecer a fase zeolítica, principalmente quando se trata de cristais de tamanhos nanométricos (RAVISHANKAR *et al.*, 1998; ILER, 1979). Algumas pesquisas estão sendo realizadas com o intuito de não utilizar os direcionadores devido a algumas desvantagens, como por exemplo, seu alto custo. Neste trabalho será priorizado uma metodologia mais simples, sem direcionadores e com fontes de Si e Al mais acessível, visando à otimização do tempo e dos custos.

A Figura 2.3-3 explicita os parâmetros que serão priorizados e estudados, e que influenciam diretamente nos tamanhos dos cristais.

**Figura 2.3-3** Parâmetros que afetam o tamanho dos cristais



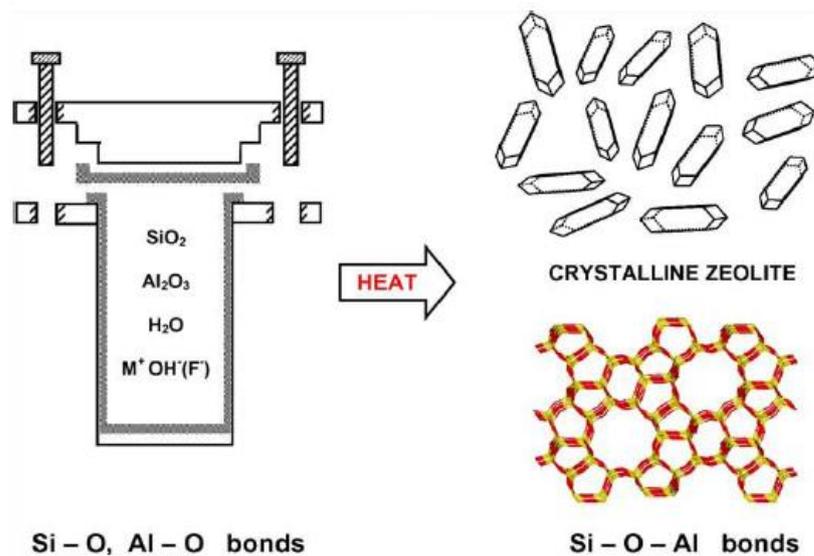
Fonte: Adaptado de Thanh, 2006.

Primeiramente, deve-se ter em vista altas taxas de nucleação, assim como também a estabilização dos núcleos, pois são fatores importantes para obtenção de cristais nanométricos. Alguns parâmetros podem ser controlados a fim de contribuir para o alcance de taxas de nucleação elevadas. Durante o tempo de envelhecimento é ideal que se tenha temperaturas mais baixas, entre 25° – 30°, para favorecer a formação de núcleos até o aumento da temperatura para a cristalização. A temperatura de cristalização não deve ser alta, pois favorece o crescimento do tamanho do cristal, sendo utilizados valores entre 80 e 100 °C. Porém, temperaturas muito baixas podem acarretar longos tempos de cristalização. Outro fator importante é a alcalinidade e a solubilidade. Os silicatos quando estão mais solúveis na mistura reacional favorecem a formação de nanocristais, assim sendo deve-se ter uma alta alcalinidade para que esta condição seja favorável. (THANH, 2006).

A síntese hidrotérmica de zeólita utilizada no presente trabalho foi fundamentada por Chaves (2010), onde conseguiu reproduzir com simplicidade e êxito a faujasita com cristais nanométricos. As variações feitas nos parâmetros dessa síntese visam obter um material nanocristalino, com alto teor de Al na rede e alta área superficial específica.

A Figura 2.3-4 exemplifica o processo de uma síntese hidrotérmica. A mistura da fonte de cátion e os precursores amorfos de sílica e alumínio é feita em pH básico elevado. Após o tempo de envelhecimento, a mistura resultante é levada para a autoclave com temperaturas apropriadas para cada material, geralmente em torno de 100 °C. O material amorfo vai sendo gradualmente transformado em zeólita. E por fim, o sólido obtido é resfriado, lavado e seco.

**Figura 2.3-4** Esquema da síntese hidrotérmica de zeólitas



Fonte: Cundy, Cox, 2005.

As condições utilizadas para esta síntese foram:

- Tempo de envelhecimento ( $T_{env}$ ): 25 °C por 24h, 48h, 72h;
- Tratamento hidrotérmico; 70 °C e 100 °C por 6h;
- Lavagem centrífuga: 10.900 rpm por 15min;
- Tempo de secagem ( $T_{sec}$ ): 60 °C por 24h.

### **3 OBJETIVOS**

Sintetizar zeólita FAU nanocristalina, com alto teor de alumínio na rede, visando à influência do tamanho do cristal na capacidade de adsorção dos componentes do gás natural.

#### **3.1 Objetivos específicos e metas a serem alcançadas**

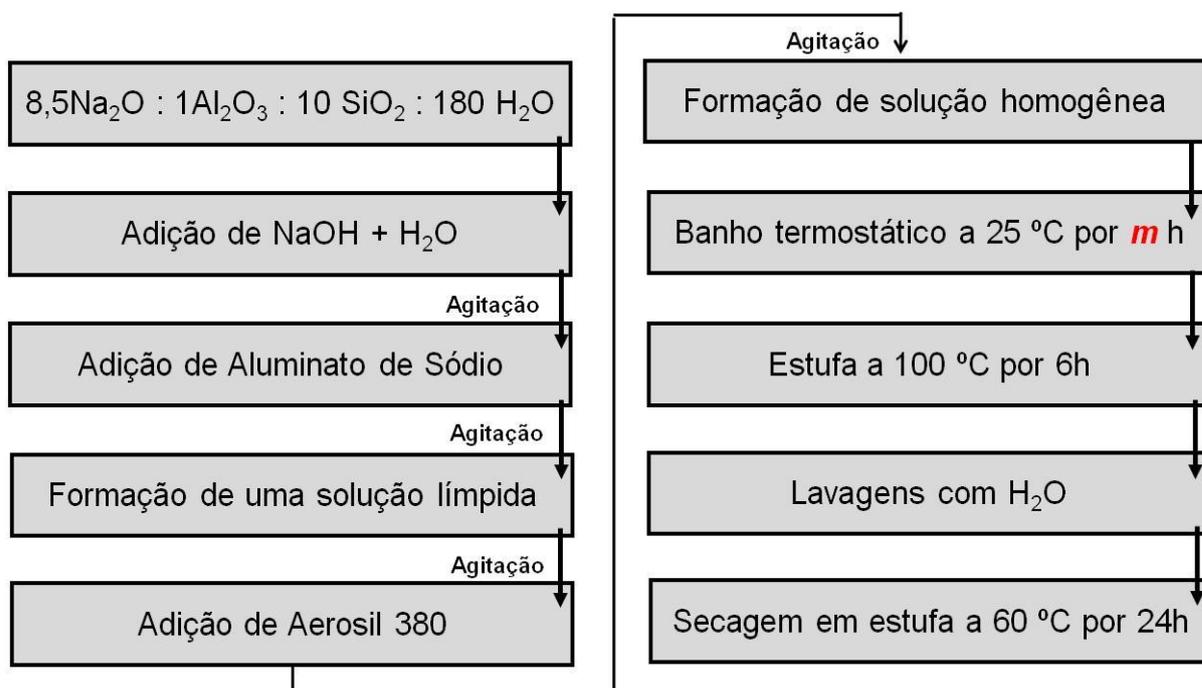
- Estudar o efeito de parâmetros de síntese, tais como temperatura e tempo de cristalização, tempo de envelhecimento, alcalinidade, fontes de Si, Al e Na;
- Otimizar suas propriedades de adsorção, especialmente a cinética;
- Caracterizar as peneiras moleculares nanocristalinas por espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDX), análise termogravimétrica (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X em pó (XPD), difratometria de raios X (DRX), ressonância magnética nuclear (RMN) e fisissorção de N<sub>2</sub>, a fim de avaliar suas características estruturais e morfológicas;
- Avaliar a capacidade de adsorção dos componentes do gás natural, afim de aplicar na unidade da Petrobras.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Síntese da zeólita faujasita nanocristalina

O procedimento experimental empregado foi baseado no trabalho de Chaves (2010). Dentre as composições molares estudadas pelo autor, a proporção  $8,5\text{Na}_2\text{O}:1,0\text{Al}_2\text{O}_3:10\text{SiO}_2:180\text{H}_2\text{O}$  foi selecionada para o presente trabalho como síntese padrão, por apresentar menor tamanho de cristalito e maior área superficial específica. Utilizou-se como fonte de alumina o Aluminato de Sódio (Riedel de Haen 54%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 41%  $\text{Na}_2\text{O}$  : 5%  $\text{H}_2\text{O}$ ), como fonte de sílica o Aerosil 380 (Degussa), como agente mineralizante e fonte de sódio o Hidróxido de Sódio (Quimis) e ainda a água desionizada obtida no próprio laboratório. A planilha de cálculo utilizada para a síntese na proporção mencionada acima, pode ser encontrada no Apêndice A. As quantidades de cada reagente foram pesadas, sendo as próximas etapas descritas na Figura 4.1-1, onde *m* representa o tempo de envelhecimento utilizado. Foram utilizados nesta síntese os mesmos tempos de envelhecimento estudados por Chaves (2010), que teve como finalidade avaliar a diminuição do tamanho do cristal causado pelo aumento do número de núcleos, além de induzir a formação da fase faujasita pura. O objetivo foi reproduzir e otimizar os resultados obtidos por este autor.

Figura 4.1-1 Fluxograma do procedimento experimental da síntese padrão.



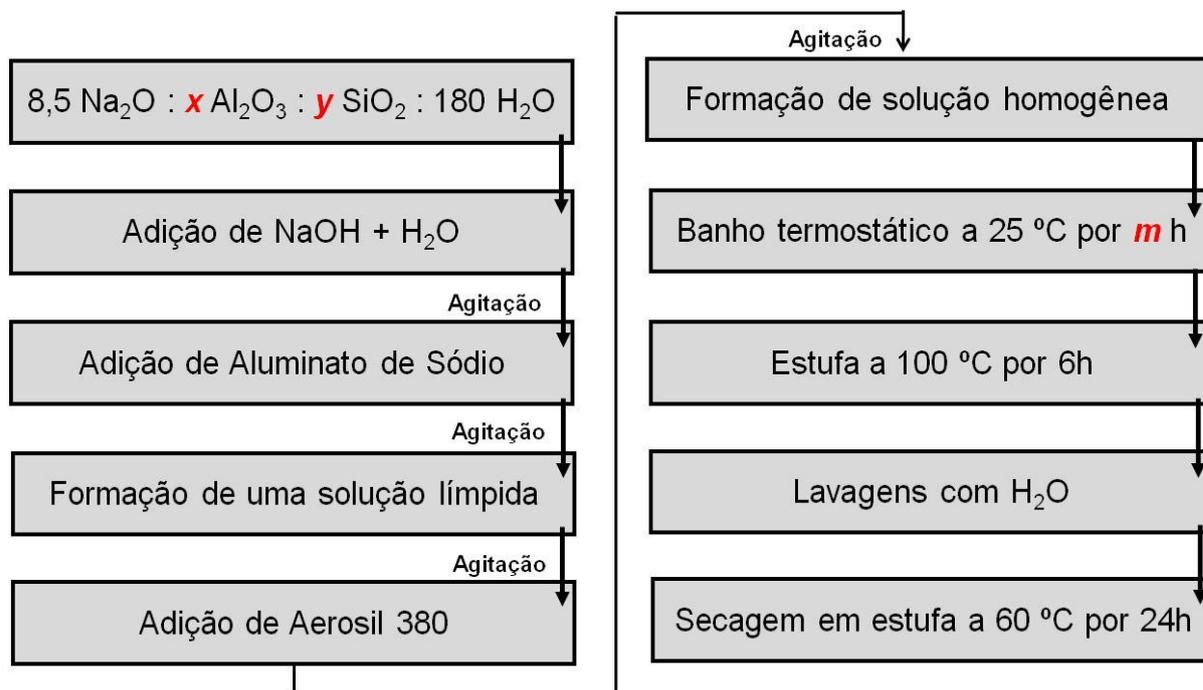
Primeiramente adicionou-se hidróxido de sódio em água desionizada, sendo a solução resultante levada a um agitador magnético. Após a completa dissolução do Hidróxido de Sódio, foi adicionado o Aluminato de Sódio, sob agitação constante até a formação de uma solução límpida. Em seguida, foi adicionada a fonte de sílica (Aerosil), sob agitação manual, até se obter uma mistura reacional homogênea. A mistura resultante foi transferida para um copo teflon, fechado e levado ao banho termostático a 25 °C por diferentes tempos de envelhecimento (24, 48 ou 72 h). Decorrido o tempo adequado, o copo foi transferido para a autoclave (revestimento de aço inox), fechado e deixado em estufa a 100 °C por 6 h. A autoclave foi resfriada e aberta, e o sólido obtido (pH=14) foi lavado com água desionizada em ciclos de centrifugação, até que se atingisse  $7 \leq \text{pH} \leq 8$ . Por fim, o sólido foi seco em estufa a uma temperatura de 60 °C por 24 h.

#### 4.1.1 *Variação da razão Si/Al na mistura reacional*

Foi verificada a influência na razão Si/Al variando-se a composição padrão descrita no item 4.1, sendo que todas as condições e procedimentos de síntese foram mantidos os mesmos. As alterações das proporções molares de alumina e sílica foram feitas separadamente e a variação do tempo de envelhecimento aconteceu entre 24, 48 e 72 h. As proporções molares de alumina foram:  $8,5\text{Na}_2\text{O}:1,2\text{Al}_2\text{O}_3:10\text{SiO}_2:180\text{H}_2\text{O}$  e  $8,5\text{Na}_2\text{O}:1,4\text{Al}_2\text{O}_3:10\text{SiO}_2:180\text{H}_2\text{O}$ , sendo que estas amostras foram denominadas FAU\_AL $x$ \_m, onde  $x$  é a proporção molar de alumina e  $m$  é o tempo de envelhecimento. Assim a amostra FAU\_AL1,2\_24h foi sintetizada com proporção molar de alumina igual a 1,2 em um tempo de envelhecimento de 24h.

As alterações nas proporções molares de sílica foram:  $8,5\text{Na}_2\text{O}:1,0\text{Al}_2\text{O}_3:7,5\text{SiO}_2:180\text{H}_2\text{O}$  e  $8,5\text{Na}_2\text{O}:1,0\text{Al}_2\text{O}_3:5\text{SiO}_2:180\text{H}_2\text{O}$ . Seguindo a analogia da denominação anterior, as amostras foram nomeadas FAU\_Sl $y$ \_m, onde  $y$  é a proporção molar de sílica e  $m$  é o tempo de envelhecimento. A Figura 4.1-2 mostra o procedimento seguido.

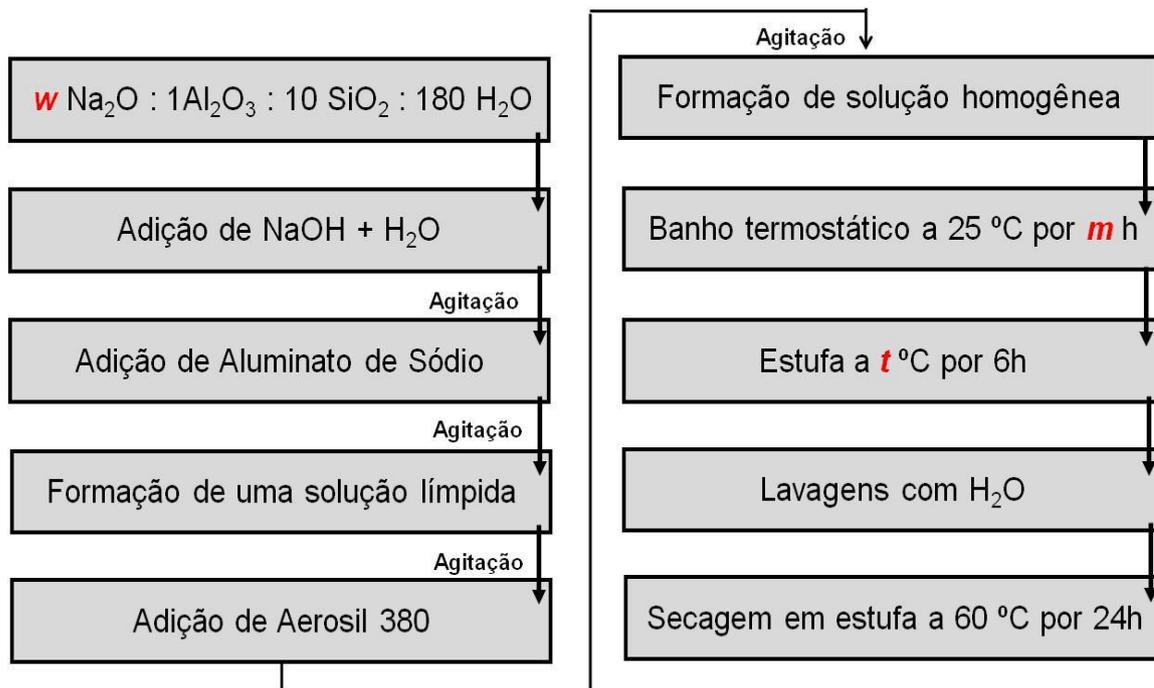
**Figura 4.1-2** Fluxograma do procedimento experimental com diferentes proporções molares de alumina e sílica.



#### 4.1.2 Variação da alcalinidade versus temperatura de cristalização

Para averiguar um possível aumento da solubilidade na mistura reacional e assim possibilitar um aumento da nucleação, foi adicionado 0,5 mol de Hidróxido de Sódio na mistura padrão. Nesse caso, a mistura reacional apresentou a seguinte composição molar:  $9\text{Na}_2\text{O}:1,0\text{Al}_2\text{O}_3:10\text{SiO}_2:180\text{H}_2\text{O}$ . Optou-se por diminuir a temperatura de cristalização para prever se o aumento da alcalinidade facilita a cristalização em temperaturas menores, otimizando assim o processo e, portanto, a amostra foi cristalizada em 100 °C (procedimento padrão) e em 70 °C. As amostras foram denominadas FAU\_Na $w$ \_m $h$ \_t°C, onde  $w$  a proporção molar de Na<sub>2</sub>O,  $m$  é o tempo de envelhecimento e  $t$  a temperatura de cristalização. As outras condições e procedimentos de síntese se mantiveram os mesmos descritos no item 4.1. O fluxograma do procedimento é descrito na Figura 4.1-3.

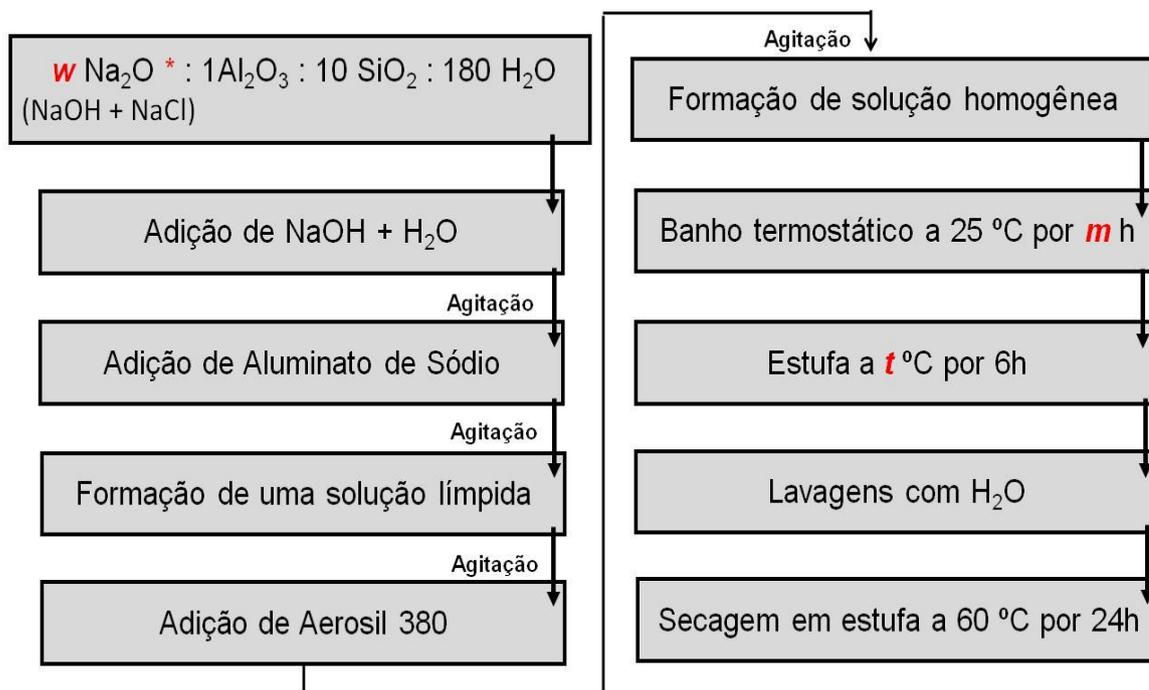
**Figura 4.1-3** Fluxograma do procedimento experimental com diferente proporção molar de Na<sub>2</sub>O e diferente temperatura de cristalização.



#### 4.1.3 Adição de cloreto de sódio (NaCl) na mistura reacional versus diminuição da temperatura

Para averiguar a real influência do Na<sup>+</sup> e do OH<sup>-</sup> na formação de zeólitas nanocristalinas, assim como avaliar sua atuação em diferentes condições de síntese, acrescentou-se o Cloreto de Sódio (NaCl) na mistura padrão. A mistura reacional agora passa a conter 8,5 de Hidróxido de Sódio (NaOH), e 0,5 de NaCl, ficando com a proporção: **9 (8,5 NaOH + 0,5 NaCl) Na<sub>2</sub>O:1,0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:10SiO<sub>2</sub>:180H<sub>2</sub>O**. Optou-se por diminuir a temperatura de cristalização para prever se a mudança anterior também facilitaria neste caso, a cristalização em temperaturas menores otimizando assim o processo, assim a amostra foi cristalizada em 100 °C (procedimento padrão) e em 70 °C. As amostras foram denominadas FAU\_\*Na<sub>w</sub>\_mh\_°C, onde *w* representa a proporção molar de Na<sub>2</sub>O, *m* é o tempo de envelhecimento, *t* a temperatura de cristalização e (\*) simboliza a existência de diferentes tipos de fonte de sódio. As outras condições e procedimentos de síntese se mantiveram os mesmos descritos no item 4.1. A Figura 4.1-4 mostra o fluxograma do procedimento utilizado para esta síntese.

**Figura 4.1-4** Fluxograma do procedimento experimental com diferente proporção molar de Na<sub>2</sub>O e fonte de sódio e diferente temperatura de cristalização.



## 4.2 Caracterizações das amostras

### 4.2.1 Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica consiste em avaliar a variação da massa de uma substância durante o aumento programado da temperatura, sob uma atmosfera específica. A termogravimetria das amostras zeolíticas foram realizadas no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat)-UFAL utilizando um equipamento SHIMADZU, modelo DTG-60H. As análises foram feitas em cadinho de alumina, contendo aproximadamente 10 mg de amostra, sob fluxo de ar sintético (atmosfera oxidante) a 40 mL/min. O aumento da temperatura foi elevada de 25 °C a 850 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A partir dessa análise duas curvas são obtidas, a curva termogravimétrica e a curva correspondente da sua primeira derivada. Essa curva indica a faixa de temperatura de cada região de decomposição do material auxiliando no tratamento dos dados.

### 4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Essa técnica foi utilizada com a finalidade de verificar a morfologia e distribuição de tamanho de partícula, assim como realizar análise química elementar de sólidos. Esta última é feita por um acessório específico acoplado ao MEV sendo caracterizado como Espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDX).

Enquanto o MEV proporciona nítidas imagens, o EDX permite sua imediata identificação permitindo o mapeamento da distribuição de elementos químicos por minerais, gerando mapas composicionais de elementos desejados. Esse mapeamento foi realizado através de três pontos de cada amostra. Para a preparação dos materiais foram utilizados cerca de 20 mg da zeólita, dispersos em acetona e submetidos ao ultrassom por 0,5 h. Na sequência foram colocadas algumas gotas do sobrenadante sobre um porta-amostra de alumínio até a deposição do sólido e, esperou-se a total evaporação do solvente para que as amostras fossem enviadas ao Laboratório de Caracterização Estrutural - LCE/DEMA da Universidade Federal de São Carlos. As análises foram realizadas pelo microscópio da marca FEI Company modelo Magellan 400 L, operando a 25 Kv.

#### 4.2.3 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica empregada para identificar e caracterizar sólidos cristalinos. Foi utilizada para identificar a presença dos picos característicos das estruturas de zeólitas FAU.

As análises por DRX foram feitas no Departamento de Engenharia Química da UFSCar. Utilizou-se o método de pó, compactado em porta amostra, em um difratômetro Rigaku (Multiflex) com tubo de Cu e filtro de Ni operando com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=0,1542$ ). A velocidade do goniômetro utilizada foi de  $2^\circ 2\theta.\text{min}^{-1}$ , com variação do ângulo na faixa de 5 a  $35^\circ$  ( $2\theta$ ).

Os diâmetros médios dos domínios cristalinos para um plano hkl foram calculados utilizando informações contidas nos difratogramas de raios X por meio da equação de Scherrer, a que é representada pela Equação 4-1.

$$D_{hkl} = \frac{K.\lambda}{\beta.\cos\theta} \quad (\text{Equação 4-1})$$

Onde:

K = Constante (0,9; assumindo dispersão esférica).

$\lambda$  = Comprimento de onda da fonte de raios X.

$\theta$  = Ângulo de Bragg do plano de difração (hkl = 331 -  $2\theta \approx 15^\circ$ , 533 -  $2\theta \approx 23^\circ$  e 642 -  $2\theta \approx 27^\circ$ ).

$\beta = [(L_{OBS})^2 - (L_{PAD})^2]^{0.5}$  (parâmetro empírico), onde:

$L_{OBS}$  = Largura a meia altura do pico de difração da amostra.

$L_{PAD}$  = Largura a meia altura do pico de difração mais intenso do silício metálico.

O  $D_{hkl}$  médio foi calculado a partir dos resultados para cada plano de difração, esse valor médio foi obtido da média aritmética entre os valores calculados para cada plano hkl.

#### 4.2.4 Ressonância magnética nuclear (RMN) de $^{27}Al$ e $^{29}Si$

A análise por ressonância magnética nuclear teve como objetivo determinar a relação Si/Al na rede das zeólitas, além de se verificar os tipos e teores de alumínio presentes ao longo do tratamento.

Para isso utilizou-se o equipamento, destinado a análise de amostras sólidas e polímeros em solução, da marca Bruker, modelo AVANCE III, 9,4 Tesla (104.21 MHz para frequência do alumínio-  $^{27}Al$ ), localizado no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

A espectroscopia de RMN  $^{29}Si$  provê uma forma direta da substituição dos grupos (-O-Al-O-) pelos grupos (-O-Si-O-) onde permite a determinação quantitativa da distribuição das diferentes unidades de construção  $Si(OSi)_4-n(OAl)_n$  (BORGES, 2011), com 'n' sendo um número inteiro de 0 a 4, e sendo apenas um ambiente de alumínio,  $Al(OSi)_4$ . Assim, apenas cinco ambientes de silício são encontrados. Serão classificados como  $Si(nAl)$ , ou seja,  $Si(0Al)$  é o mesmo que  $Si(OSi)_4$ ,  $Si(1Al)$  representa  $Si(OSi)_3(OAl)$ ,  $Si(2Al)$  é, na verdade,  $Si(OSi)_2(OAl)_2$  e assim por diante. Segundo McCusker *et al.* (2001) ao se fazer a deconvolução do espectro de RMN, é possível determinar a quantidade de cada um desses ambientes e assim calcular a razão de Si/Al tetraédricos na estrutura zeolítica com Equação 4-2:

$$\frac{Si}{Al} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{Si(nAl)}}{\sum_{n=0}^4 \frac{n}{4} \llbracket I_{Si(nAl)} \rrbracket} \quad (\text{Equação 4-2})$$

Onde o termo  $I_{Si(nAl)}$  representa a intensidade do pico relativo à unidade  $Si(nAl)$ . Conforme a Regra de Lowenstein, para que essa equação esteja correta, é

preciso considerar que se tenha sido feita uma interpretação correta das unidades Si(nAl) e que nenhuma ligação Al-O-Al esteja presente. Cada grupo Si-O-Al de um ambiente Si(nAl) possui  $\frac{1}{4}$  de átomo de Al e, portanto, uma unidade de Al é n/4 átomos de silício, explicando o termo no denominador da equação (MULLER, 2013).

Os espectro de RMN  $^{27}\text{Al}$ , são em geral, simples pois apenas um ambiente de Al tetraédrico existe na estrutura zeolítica (faixa de 50 a 80m ppm). Entretanto, em alguns casos, observa-se um segundo ambiente relacionado com a presença de espécies amorfas (faixa de 0 a 22 ppm) , coordenados octaedricamente (Moraes-Pacheco, 2009). Então, por meio da técnica de RMN de  $^{27}\text{Al}$ , pode-se distinguir, de forma inequívoca e de maneira quantitativa, os átomos de Al de coordenação tetraédrica daqueles de coordenação octaédrica. Assim a relação Si/Al intraestructural pode ser determinada através da Equação 4-3 (GIANNETTO, 2000).

$$\frac{Si}{Al} = 2,61 \left( \frac{r+1}{r} \right) \quad (\text{Equação 4-3})$$

Onde:

r = relação de intensidades dos alumínios tetraédricos e octaédricos.

Em relação ao valor da razão Si/Al, esta técnica oferece resultados menos exatos que o RMN  $^{29}\text{Si}$ , devido, principalmente a presença de material amorfo com átomos de alumínio de coordenação tetraédrica (GIANNETTO, 2000). Além disso, a fórmula exibida por este autor se torna imprópria quando o material não apresenta Al octaédrico ou quando a análise não consegue detecta-los. Deixando então a necessidade, nestes casos, de fazer o RMN  $^{29}\text{Si}$  sempre que possível.

#### 4.2.5 Fisissorção de nitrogênio

Essa técnica destina-se à determinação da área superficial específica, distribuição do diâmetro e volume dos poros das zeólitas sintetizadas. As análises foram realizadas no Laboratório de Catálise – DEQ na Universidade Federal de São Carlos, onde foram submetidas à temperatura de ebulição do nitrogênio líquido (-196°C), em um equipamento da Micromeritics (ASAP 2020). Para a eliminação de água e gases fisicamente adsorvidos a amostra foi acondicionada no porta-amostra

e tratada sob vácuo à temperatura de 200 °C por 2 horas. Em seguida, a mesma foi transferida para a unidade de adsorção, onde o nitrogênio gasoso, na temperatura do nitrogênio líquido, entra em contato com a amostra a pressões relativas ( $P/P_0$ ) variadas entre 0 e 1, faixa em que o fenômeno de adsorção ocorre. O volume de poros e a área externa foram determinados utilizando o método t-plot. O percentual de volume de poros relativo foi calculado pela Equação 4-4.

$$V_{micro} (\%) = \frac{V_{micro\ amostra}}{V_{micro\ padrão}} \cdot 100 \quad (\text{Equação 4-4})$$

Onde:

$V_{micro} (\%)$  = Volume de microporos relativo.

$V_{micro\ amostra}$  = Volume de microporos observado para a amostra.

$V_{micro\ padrão}$  = Volume de microporos de uma amostra padrão. Utilizou-se como amostra padrão FAU\_AL1\_Si10\_24h

A determinação do diâmetro de partícula foi realizada utilizando a Equação 4-5 (SONG *et al.*, 2005).

$$D_{EXT} = \frac{4061}{S_{EXT}} \quad (\text{Equação 4-5})$$

Onde:

$D_{EXT}$  = Diâmetro (nm) assumindo cristais cúbicos.

$S_{EXT}$  = Área externa ( $m^2/g$ ) obtida por fisissorção de  $N_2$ .

#### 4.2.6 Cristalinidade relativa (%)

A cristalinidade relativa das amostras foi calculada pela Equação 4-6.

$$CR(\%) = \left( \frac{I_{OBS}}{I_{PAD}} \right) \cdot 100 \quad (\text{Equação 4-6})$$

Onde:

$I_{OBS}$  = Intensidade do pico de difração da amostra ( $hkl = 533 - 2\theta \approx 23^\circ$ ).

$I_{PAD}$  = Intensidade do pico de difração da amostra com maior intensidade ( $hkl = 533 - 2\theta \approx 23^\circ$ ).

#### 4.2.7 Rendimento

O cálculo foi realizado por base seca, onde considera-se a massa dos reagentes, excetuando-se a água.

$$\text{Rendimento} = \left( \frac{\text{massa de sólido obtido}}{\text{massa de inorgânico (SiO}_2 + \text{NaAlO}_2)} \right) \cdot 100 \quad (\text{Equação 4-7})$$

OBS: A possível presença de material orgânico, álcool, amoníaco e excesso de Na<sub>2</sub>O não foram considerados neste cálculo.

### 4.3 Testes de adsorção de mistura gasosa em zeólita FAU

#### 4.3.1 Difractometria de raios X em pó (XPD)

A técnica XPD é importante para o entendimento da relação entre composição, estrutura, atividade e seletividade, ou seja, para verificar as transformações ocorridas durante a análise para que seja melhor entendido o que ocorre durante a ativação e reação *in situ*.

Os sólidos encontram-se na forma de pó. As amostras foram aquecidas até 40 °C a uma taxa de aquecimento de 1 °C/min. Posteriormente, as amostras foram submetidas a etapa de adsorção por 1 h, sob fluxo de uma mistura gasosa diluída em He, contendo CH<sub>4</sub>(20%), CO (5%), CO<sub>2</sub>(20%) e O<sub>2</sub>(5%), saturada com H<sub>2</sub>O e etanol. Em seguida, as válvulas de injeção dos gases são fechadas e inicia-se o processo de regeneração do adsorvente, com elevação da temperatura até 400 °C por 1 h (rampa de 1 °C/min). Por fim, o sistema é resfriado a temperatura de 40 °C (rampa de 2 °C/min), para a segunda injeção dos gases sobre o adsorvente regenerado. As etapas anteriores são repetidas. Os materiais são submetidos à medidas de difração *in situ* ao longo de todo o processo.

Mesmo não sendo utilizado as condições reais necessárias para a aplicação na secagem do gás natural, essa técnica foi de suma importância para verificar a reação das amostras frente a estabilidade térmica e adsorção. Foi realizada no Laboratório Nacional de Luz do Síncrotron (LNLS) – Campinas/SP, na

Linha XPD - D10B. Utilizou-se a radiação Cu-K $\alpha$ , resolução 4.3 eV, com um ângulo de varredura de 10 a 35°.

#### 4.3.2 Unidade de testes de adsorção a altas pressões (Petrobrás)

Utilizou-se um sistema descontínuo de medição de isotermas de adsorção, com base no método volumétrico, para analisar a capacidade de adsorção do material microporoso sintetizado. A quantidade adsorvida, por este método, é determinada pelo balanço de massa entre a massa do gás inicial e a massa de gás final, a uma dada temperatura, considerando a queda de pressão durante o processo de adsorção.

$$m^a = m^* - m^f \quad (\text{Equação 4-8})$$

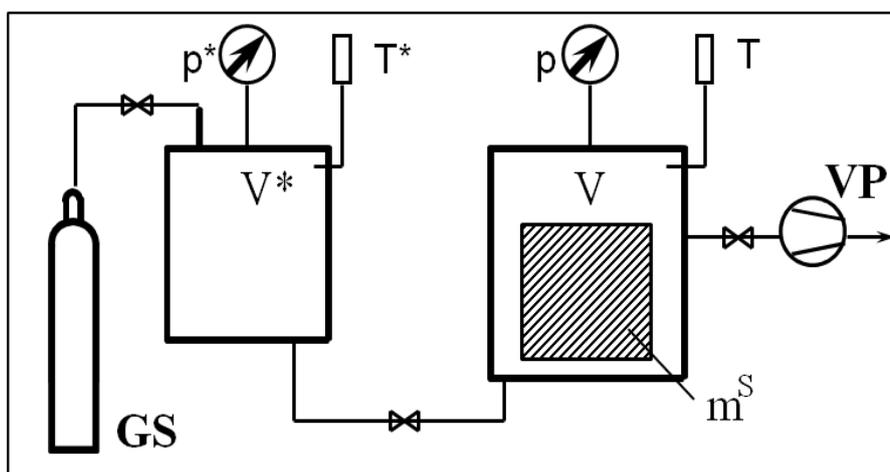
Onde:  $m^a$  = massa adsorvida

$m^*$  = massa inicial

$m^f$  = massa final

O esquema de sistema volumétrico de adsorção está representado pela Figura 4.3-1. Observa-se que este sistema é composto de uma câmara de adsorção, cilindros preliminares onde se encontrará o gás ou a mistura de gás a ser analisada e válvulas e conexões que conectam e fecham todas as partes do sistema.

Figura 4.3-1 Esquema geral de um sistema volumétrico de adsorção



Os dados de pressão e temperatura são monitorados e registrados em um computador para posterior análise. A padronização destas medidas varia conforme as necessidades de trabalho das plataformas de extração do gás natural. Para as análises realizadas nesse projeto de pesquisa, utilizaram-se temperaturas entre 35 – 45 °C e pressão entre 0 – 70 bar.

Na primeira etapa foram avaliadas a capacidade de adsorção de gases puros, entre eles CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, através do material adsorvente desenvolvido no presente trabalho. Para vias de comparação, estes testes de capacidade de adsorção também foram realizados com a zeólita A comercial (NaA), utilizada atualmente pela Petrobras.

O adsorvente a ser analisado, material zeolítico desenvolvido (FAU) e/ou zeólita A comercial (NaA), é colocado na câmara de adsorção. Este é termicamente regenerado em atmosfera de hélio, submetido a vácuo absoluto e resfriado até a temperatura de análise. Para o método volumétrico faz-se muito importante a definição com a maior exatidão possível do volume de cada uma das partes do sistema e do volume da amostra, o que é determinado através da análise de adsorção com hélio.

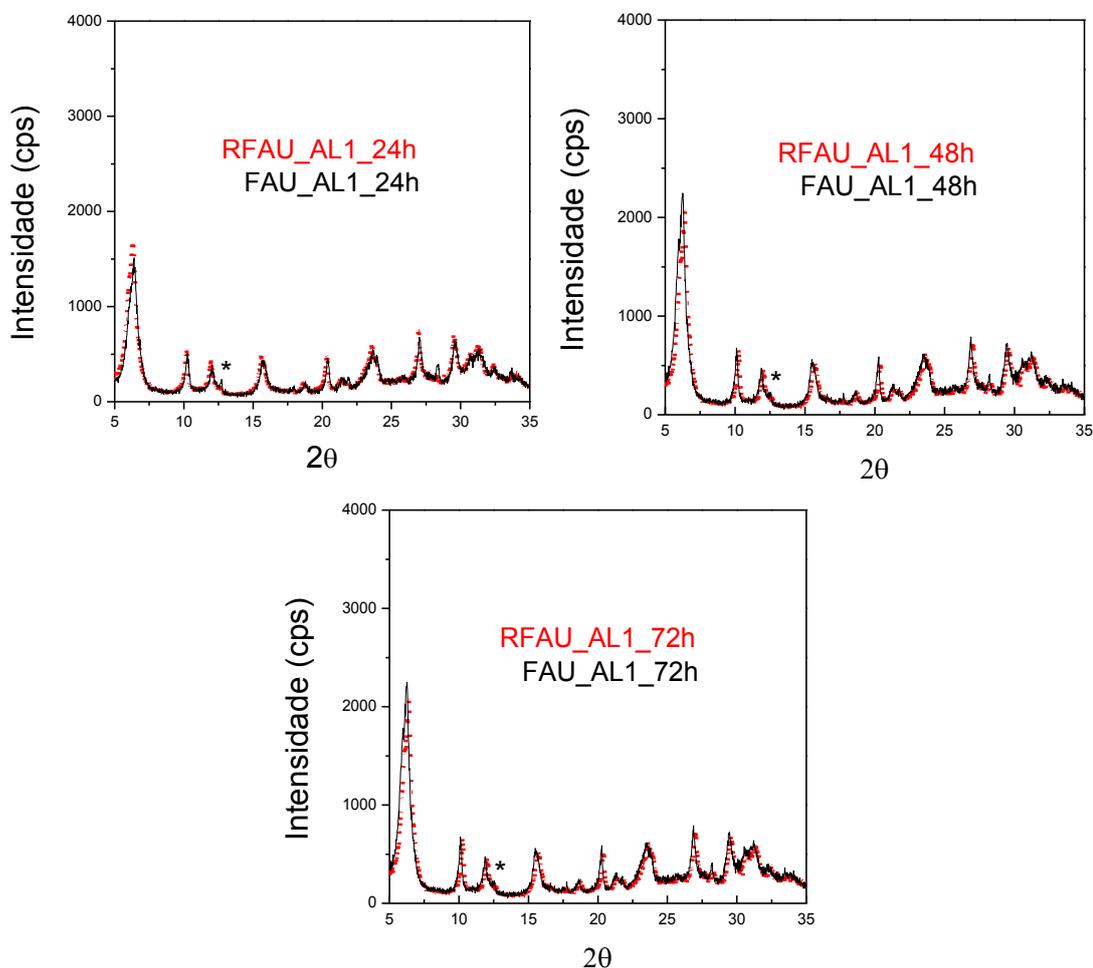
Para uma segunda etapa do trabalho, tem-se por objetivo futuro, a realização dos testes de adsorção com as misturas gasosas (gases já testados), visando averiguar o nível preferencial do adsorvente pelos componentes presentes no gás natural. Ainda, e talvez o mais importante, será realizado testes de adsorção na presença do vapor de água. Sendo assim possível, afirmar a potencialidade da faujasita desenvolvida neste projeto de pesquisa, frente a desidratação do gás natural.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Obtenção da faujasita nanocristalina

A Figura 5.1-1 apresenta os difratogramas de raios X da síntese padrão, com razão Si/Al=5 ( $1,0\text{Al}_2\text{O}_3:10\text{SiO}_2$ ) na mistura reacional. Os difratogramas apresentados são típicos da zeólita FAU (Treacy; Higgins, 2001). A reprodutibilidade se mostrou satisfatória, podendo ser observada pelas réplicas apresentadas em vermelho. No ângulo  $2\theta$  de aproximadamente  $13^\circ$ , foi observado um pico de difração referente a uma possível contaminação da fase zeolítica NaP1 (tipo GIS). Segundo Yang *et al* (1997) o alto teor de  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  favorece esse tipo de contaminação.

**Figura 5.1-1** Difratogramas de raios X das amostras com razão Si/Al = 5 (FAU\_AL1\_100°C) na mistura racional com diferentes tempo de envelhecimento.

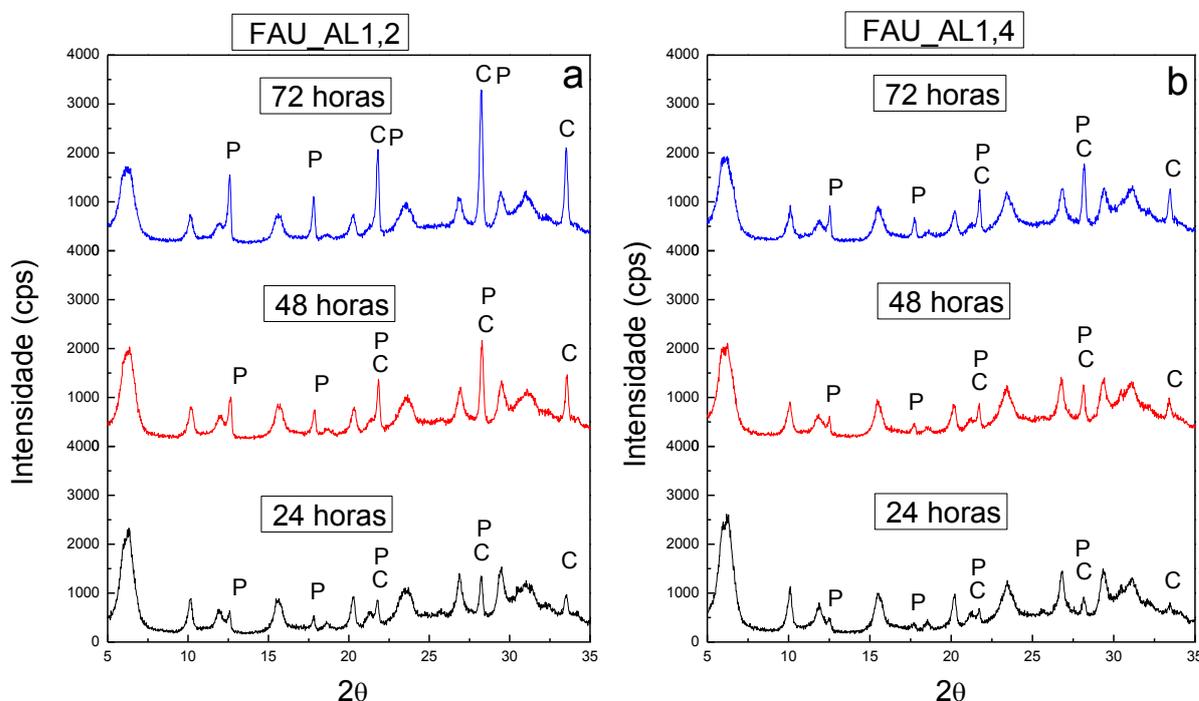


A baixa intensidade e alargamento dos picos indicam obtenção de cristais nanométricos, o que foi favorecido pela alta alcalinidade acrescido do tempo de envelhecimento. Esta verdade já foi apresentada na literatura, mas será discutida e comprovada mais adiante.

### 5.1.1 Variação da razão Si/Al na mistura reacional

Após a otimização da síntese padrão, as razões Si/Al foram modificadas com o intuito de verificar sua influência na formação da zeólita nanocristalina e também com o propósito de inserir uma maior quantidade de alumínio na rede, aumentando assim sua hidroflicidade. Na Figura 5.1-2 se encontram os difratogramas das amostras modificadas pelo aumento da proporção molar reacional de alumina, onde (a) mostra a razão Si/Al=4,2 ( $1,2\text{Al}_2\text{O}_3:10\text{SiO}_2$ ) e (b) a razão Si/Al=3,6 ( $1,4\text{Al}_2\text{O}_3:10\text{SiO}_2$ ).

**Figura 5.1-2** Difrátogramas de Raio X das amostras que possuem na síntese reacional razão Si/Al=4,2 (a) e Si/Al=3,6 (b) tendo diferentes tempo de envelhecimento.



Observa-se que houve a aparição de uma nova fase, com picos referentes à estrutura cancrinita (CAN). Chaves (2012) observou que a diminuição dos teores de água favorece o aparecimento desta fase (CAN), o que justificaria também este fato no presente trabalho, uma vez que o aumento da proporção molar de alumina na mistura reacional provoca conseqüentemente um aumento da concentração. A fase zeolítica NaP1 (tipo GIS) também se encontra nos dois casos. Chaves (2010) verificou a formação desta fase em tempos de cristalização a partir de 6 h, e Robson (2001) complementa quando diz que a faujasita tem como concorrente a GIS, e esta tem fase de formação favorecida com o aumento deste tempo. Chaves (2010) sugere ainda que a zeólita GIS seja formada a partir de

precursores amorfos e não pela transformação da fase FAU, isso porque ao testar tempos de cristalização diferentes ele percebeu que a cristalinidade (picos mais intensos) da primeira aumenta com o tempo enquanto a da segunda permanece estável. A variação da razão Si/Al pode ter mudado também a cinética de formação do material, uma vez que adicionando uma maior quantidade de Al, “agente nucleador” muito eficiente, haverá o favorecimento não só da quantidade como possivelmente da velocidade da formação dos núcleos. Assim a contaminação em 24 h já é observada e a tendência é de crescimento dos picos para tempos maiores. O aparecimento dessas novas contaminações tornou a mudança na razão Si/Al, via aumento de Al, ineficiente. Em decorrência desse fato, essas amostras não se mostraram interessantes para o prosseguimento dos estudos.

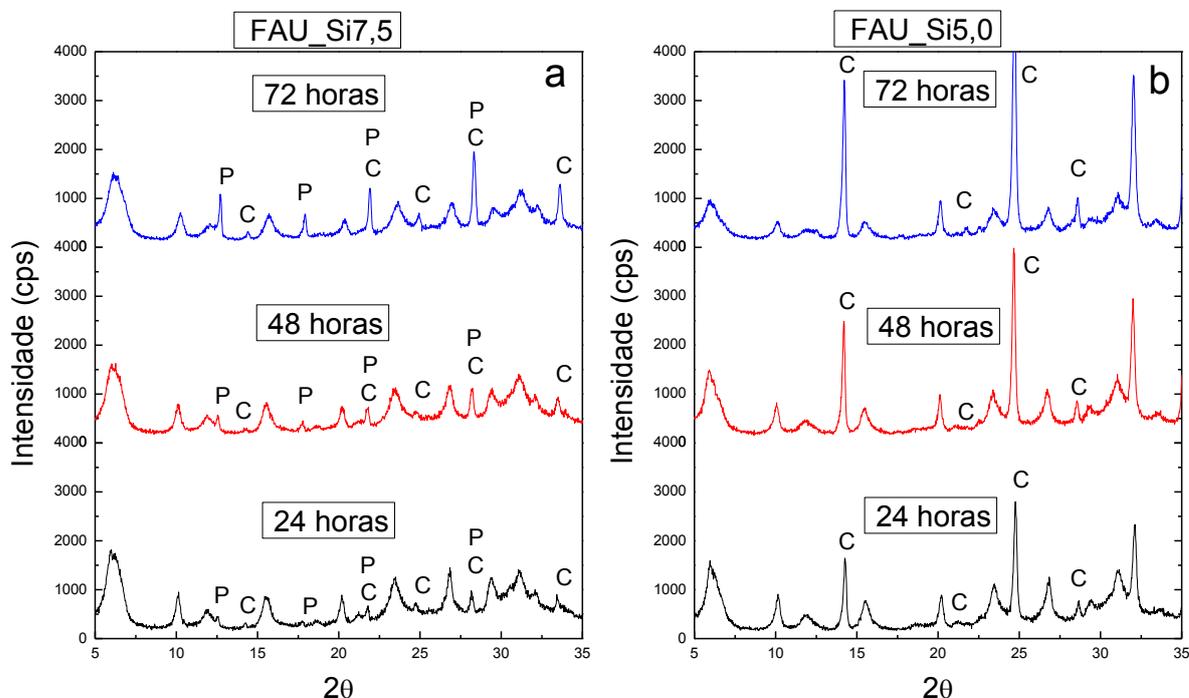
Observa-se ainda que apesar das impurezas, o tempo de envelhecimento manteve o favorecimento da diminuição na intensidade dos picos e também o seu alargamento, mostrando que independente da contaminação há uma grande possibilidade de decréscimo no tamanho do cristal. Essa constatação será feita mais adiante pela equação de Scherrer.

Os difratogramas das amostras com modificações na diminuição da proporção molar reacional de sílica se encontram na Figura 5.1-3, onde (a) mostra a razão Si/Al=3,8 ( $1,0\text{Al}_2\text{O}_3:7,5\text{SiO}_2$ ) e (b) a razão Si/Al=2,5 ( $1,0\text{Al}_2\text{O}_3:5,0\text{SiO}_2$ ). Verifica-se a presença das mesmas impurezas constatadas nas amostras anteriores, sendo que a Figura 5.1-3 (b) apresenta somente a fase cancrinita. É provável que a proporção da Figura 5.1-3 (a) possibilite materiais amorfos favorecendo a fase GIS como já mencionado anteriormente. A razão  $\text{OH}^-/\text{SiO}_2$  não foi mantida constante devido a diminuição da quantidade de sílica na mistura reacional, houve assim maior proporcionalidade disponível de NaOH para a síntese acontecer. Octano *et al.* (2008) testou soluções concentradas da solução de NaOH juntamente com zeólita X, como fonte de sílica e alumina, e obteve zeólitas do tipo sodalita e cancrinita. Isso indica que o aumento da proporção  $\text{OH}^-/\text{SiO}_2$  favoreceu a formação da fase CAN, conforme mostra a Figura 5.1-3 (b).

A modificação da mistura reacional pela diminuição da fonte de sílica também não se mostrou viável para obtenção da zeólita FAU nanocristalina com pureza esperada. Logo outras análises ou mudanças de parâmetros deveriam ser

feitos na tentativa de melhorar essas amostras. O que não foi possível neste trabalho.

**Figura 5.1-3** Difratogramas de Raio X das amostras que possuem na síntese reacional razão Si/Al=3,8 (a) e Si/Al=2,5 (b) tendo diferentes tempo de envelhecimento.



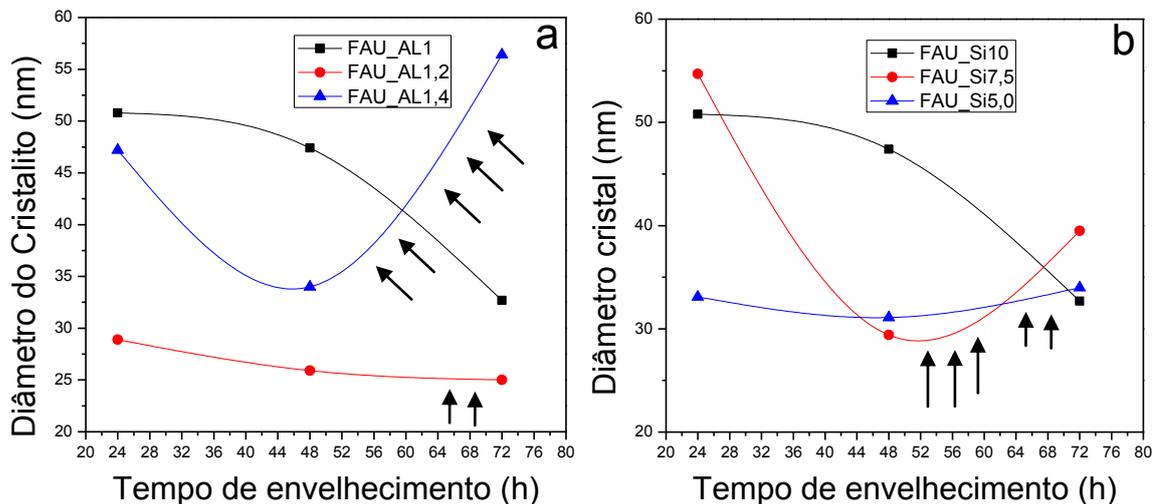
## 5.2 Variação no tempo de envelhecimento

O tempo de envelhecimento foi priorizado com a finalidade de favorecer a diminuição dos tamanhos dos cristais (Huang 2010; Li 2001), causado pelo aumento do número de núcleos e também para assegurar a pureza da fase faujasita (Chaves 2010).

A Figura 5.2-1 apresenta os valores do tamanho dos cristalitos das amostras calculados pela equação de Scherrer (Equação 4-1), onde (a) mostra os resultados para a síntese com modificação na proporção na quantidade da fonte de alumina, e (b) na fonte de sílica. Verifica-se que o aumento do tempo de envelhecimento foi realmente eficaz para a obtenção de cristalitos menores nas amostras padrões (FAU\_AL1\_Si10), onde não se tem a presença de outras fases, se mostrando de grande importância para a síntese de materiais zeolíticos com cristais nanométricos. Percebe-se que nas outras amostras onde o crescimento da GIS e da CAN é evidente e a tendência da diminuição dos tamanhos dos cristais é observada para um tempo de envelhecimento de até 48 h. A partir daí há um

aumento da cristalinidade, aumento dos picos mostrados no DRX, que influencia diretamente no aumento do tamanho do cristal, constado pela equação de Scherrer, tornando a tendência das retas equivocadas (linhas azuis e vermelhas, apontadas pelas setas).

**Figura 5.2-1** Tamanho dos cristallitos em função do tempo de envelhecimento.

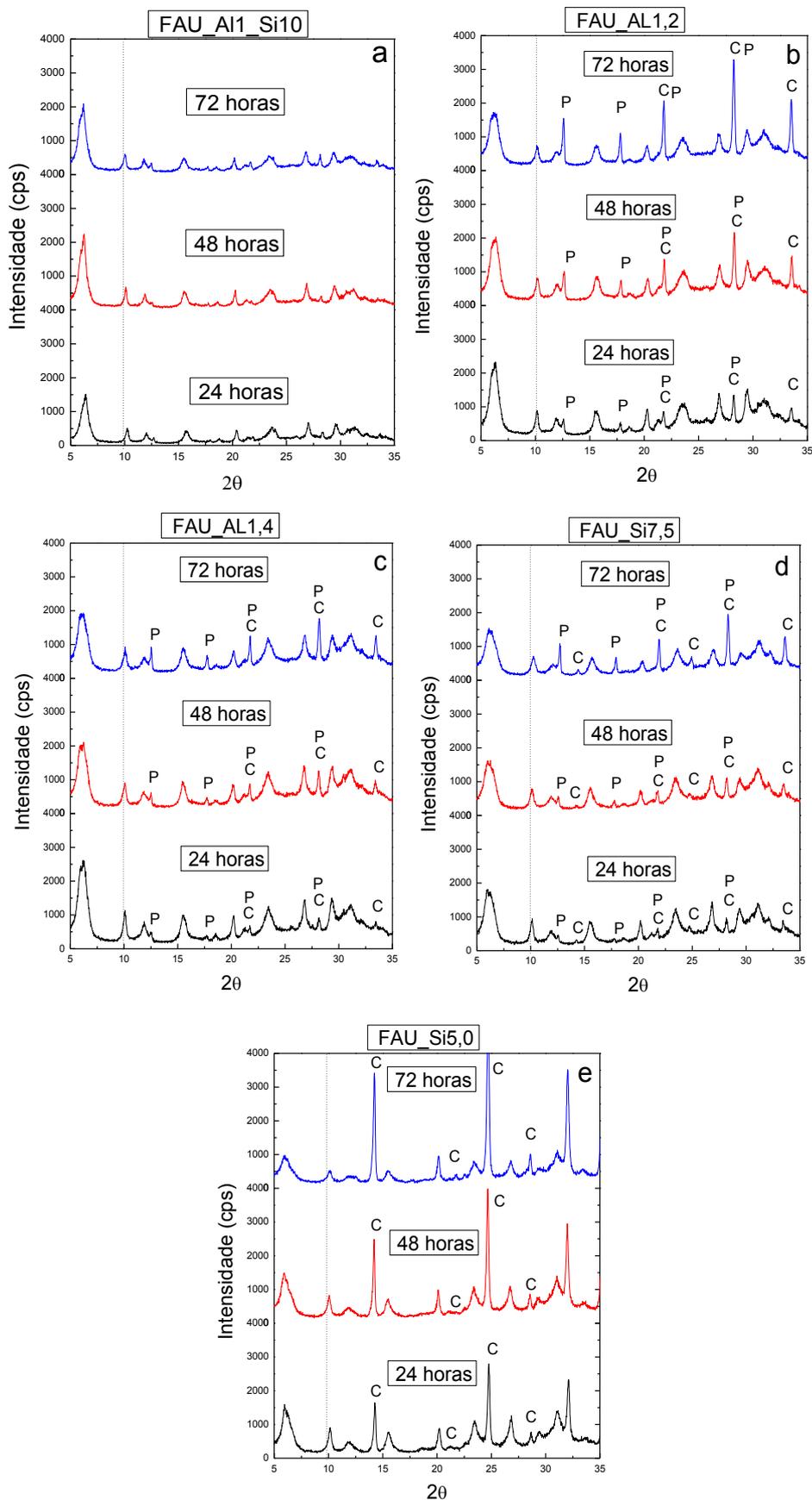


Na Figura 5.2-2 encontra-se os difratogramas de todas as amostras mencionadas acima, onde observa-se que o alargamento e diminuição dos picos de difração, favorecidos pelo tempo aumento do tempo de envelhecimento, indicam a redução do tamanho dos cristais para todas as amostras.

Verifica-se ainda que esse aumento no tempo de envelhecimento causa um deslocamento do pico  $2\theta \sim 10^\circ$  para ângulos menores nas amostras padrões, Figura 5.2-2 (a), significando um aumento da distância interplanar. Como a ligação Al-O é maior que Si-O, isso indica uma diminuição do SAR de rede (razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), que pode ser ocasionada pela dissolução da sílica ou incorporação da alumina. O que leva a crer que quando a nucleação é favorecida, amplia a possibilidade de uma maior quantidade de alumínio se incorporar na rede. Portanto, o aumento do tempo de envelhecimento pode aumentar a hidrofiliçidade da zeólita FAU, aumentando assim sua capacidade de agente secante.

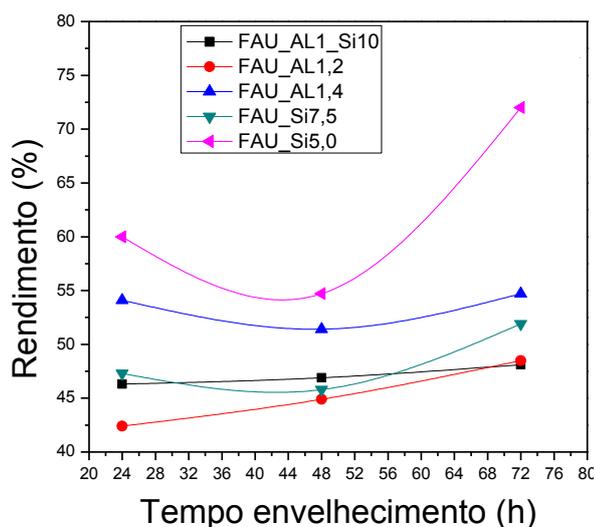
Nas amostras que contem GIS e CAN na sua estrutura, Figura 5.2-2 (b), (c), (d) e (e), o deslocamento não ocorre, levando a refletir até que ponto essas fases são empecilhos para otimização dos parâmetros de adsorção. E como já mencionado, não foi investido tempo para análises mais profundas dessas amostras, onde seria possível discutir a problemática com maiores afirmações.

**Figura 5.2-2** Difratoformas de Raio X das amostras sintetizadas nas várias proporções de composição reacional demonstrando deslocamento do ângulo.



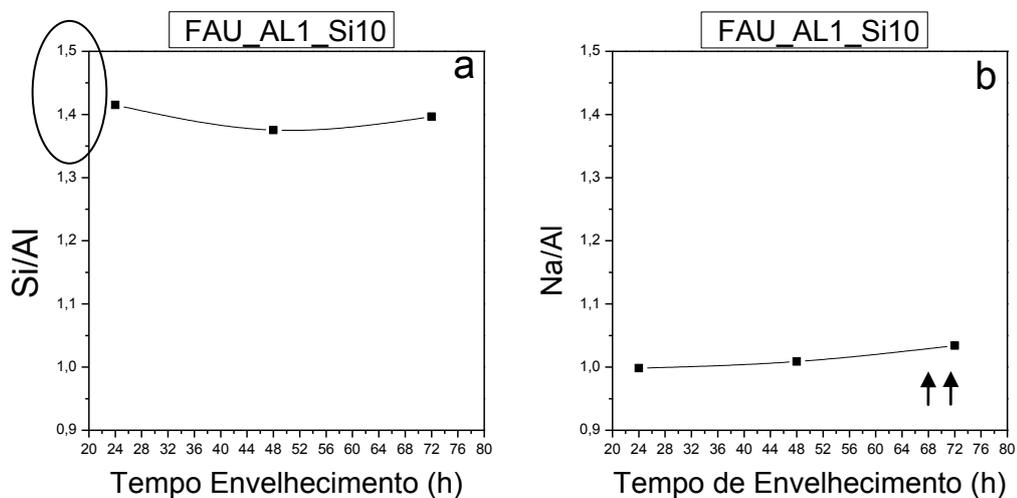
O rendimento calculado de cada síntese está apresentado na Figura 5.2-3. Observa-se que o tempo de envelhecimento contribuiu para o ligeiro aumento do rendimento da síntese, exceto para amostra FAU\_Si5,0, levando a acreditar que esta etapa da síntese ajuda na obtenção de um material mais bem estruturado e com menos material amorfo.

**Figura 5.2-3** Rendimento base seca para as amostras sintetizadas com diferentes tempos de envelhecimento



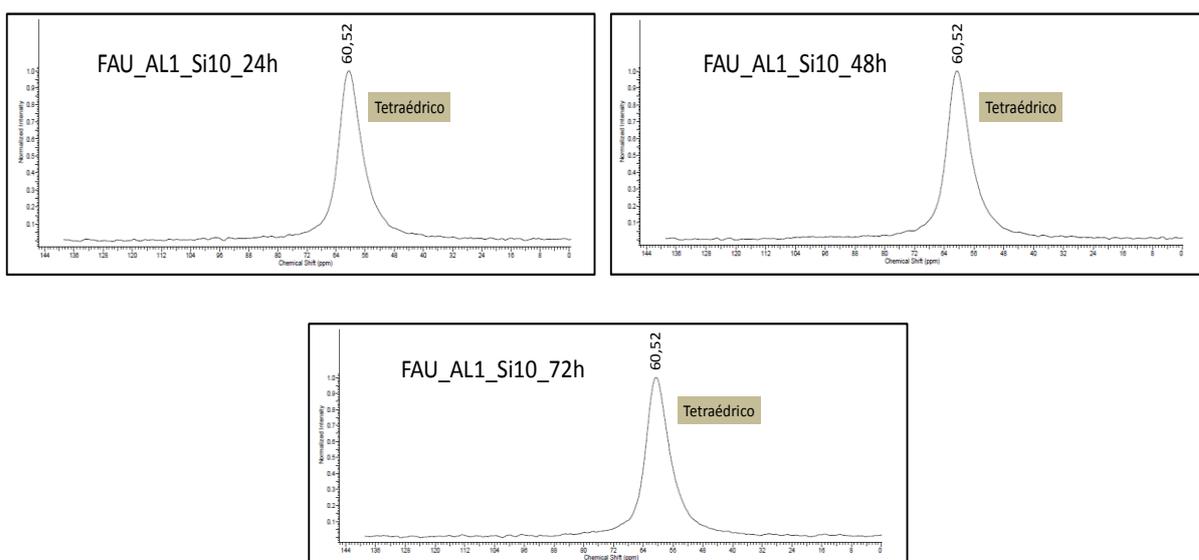
A Figura 5.2-4 (a) mostra os resultados da análise química (EDS) das amostras padrão onde pode ser verificado que quando a nucleação é favorecida, aumentando a possibilidade e quantidade do alumínio ser estrutural, ocorre conseqüentemente a diminuição da razão Si/Al. A razão molar reacional foi de Si/Al=5 e evidencia-se facilmente que a razão do material final está entre  $1 < \text{Si/Al} < 1,5$ . Importante salientar que essa razão está dentro da faixa da zeólita FAU X, mas somente após a análise de RMN pode-se assim denominá-la. Como a estrutura se torna negativa com a presença do  $\text{Al}^{3+}$  na rede, necessita-se de contraíon para balancear. O sódio ( $\text{Na}^+$ ) é que possibilita esse ajuste de cargas na rede. Pode verificar na Figura 5.2-4 (b) que a proporção é  $\text{Na/Al}=1$ , e que a pequena diferença observada é devido a necessidade de lavar a amostra por mais vezes.

**Figura 5.2-4** EDS (Espectrometria de Energia Dispersiva de raio X) das amostras onde apresenta a razão Si/Al (a) e a razão Na/Al (b).



Os espectros de RMN  $^{27}\text{Al}$  das amostras padrão FAU\_AL1\_Si10 se encontram na Figura 5.2-5, aos quais mostram apenas a presença de sinais de deslocamento químico entre 60 e 61 ppm, resultante de espécies de Al tetraedricamente coordenados (MORAES-PACHECO *et al.*, 2009). Esse tipo de espectro nos leva a crer que, possivelmente, todo o alumínio da amostra é incorporado na estrutura da zeólita.

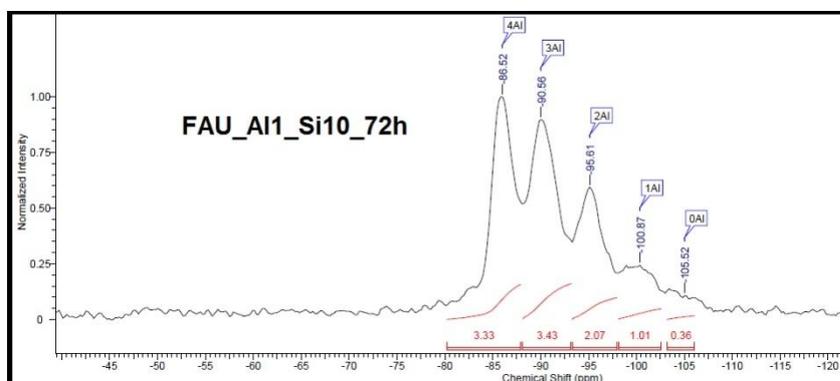
**Figura 5.2-5** Espectros de RMN  $^{27}\text{Al}$  das amostras FAU\_AL1\_Si10 em diferentes tempos de envelhecimento



Quanto ao valor da razão Si/Al, esta técnica conduz a resultados menos exatos que a do RMN  $^{29}\text{Si}$ , principalmente pela possibilidade de existir espécie de Al octaédrico que acabam não aparecendo nos espectros, o que foi observado nesse trabalho, por isso a Equação 5-4 se torna indevida.

Por fim, foi realizado o RMN  $^{29}\text{Si}$  da amostra FAU\_AL1\_Si10\_72h, apresentado na Figura 5.2-6, a fim de averiguar o possível aumento de Al estrutural, indicado pela diminuição da razão Si/Al. O cálculo dessa razão foi realizado a partir da Equação 4-2 sendo os resultado obtido igual a 1,42.

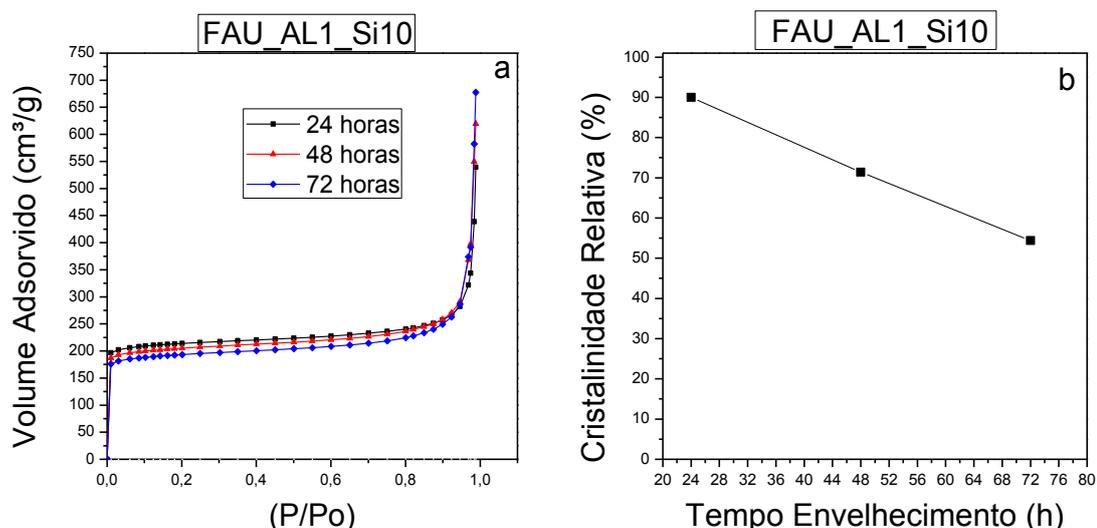
**Figura 5.2-6** Espectro de RMN  $^{29}\text{Si}$  da amostra amostra padrão FAU\_AL1\_Si10\_72h



Essa razão nos mostra que a amostra padrão se encontra dentro da faixa da faujazita X (1-1,5), confirmando assim o resultado de EDS apresentado para a mesma amostra.

As isotermas apresentadas na Figura 5.2.-7 (a) são típicas de materiais microporosos (tipo I), podendo-se observar elevado volume adsorvido a baixas pressões. Mesmo com tempos de envelhecimento muito diferentes, as amostras apresentam capacidades de adsorção bem próximas. A pequena disparidade se justifica pela diferença nos valores de área externa e volume de microporos, que estão apresentados na Tabela 5.2-1.

**Figura 5.2-7** Isotermas de fisissorção da amostra padrão com diferentes tempos de envelhecimento (a) e suas respectivas cristalinidades (b)



**Tabela 5.2-1** Valores de área externa, diâmetro externo, cristalinidade e volume de microporos das amostras padrão (FAU\_AL1\_Si10) em diferentes tempos de envelhecimento.

Amostra	Área externa (m²/g)	Diâmetro externo (nm)	Cristalinidade (%)	Volume de microporos (cm³/g)	Vmicrop (%)
FAU_AL1_Si10_24h	104,67	38,80	90,01	0,2851	100,0
FAU_AL1_Si10_48h	114,53	35,46	71,4	0,2670	93,7
FAU_AL1_Si10_72h	110,82	36,65	54,4	0,2575	90,3

Verificar-se que o tempo de envelhecimento contribui para a diminuição do tamanho dos cristais e também para o aumento da área externa na amostra, como já é bastante elucidado na literatura. A diminuição no volume microporoso acontece, provavelmente, pelo fato dos microporos cristalinos virarem cavidades (meia taça) quando quebrados em partes menores, sendo contados assim como área externa e não mais como microporos.

Estas características as enquadram em diversas aplicabilidades, pois enquanto uma elevada área superficial favorece a cinética da reação aumentando a velocidade de adsorção, um maior volume poroso beneficia a quantidade de gás adsorvido.

A amostra resultante do tempo de envelhecimento de 24 horas, por possui maior volume poroso, foi tomada como padrão para calcular a cristalinidade relativa. Os resultados estão apresentados na Figura 5.2-7 (b), onde é constatado que o tempo de envelhecimento é inversamente proporcional a cristalinidade. Isso

ocorre devido à diminuição dos cristalitos e conseqüentemente a diminuição dos picos no difratograma. Logo, a amostra com 72 horas de envelhecimento terá o pico (23°) com menor intensidade e assim também terá uma menor cristalinidade relativa.

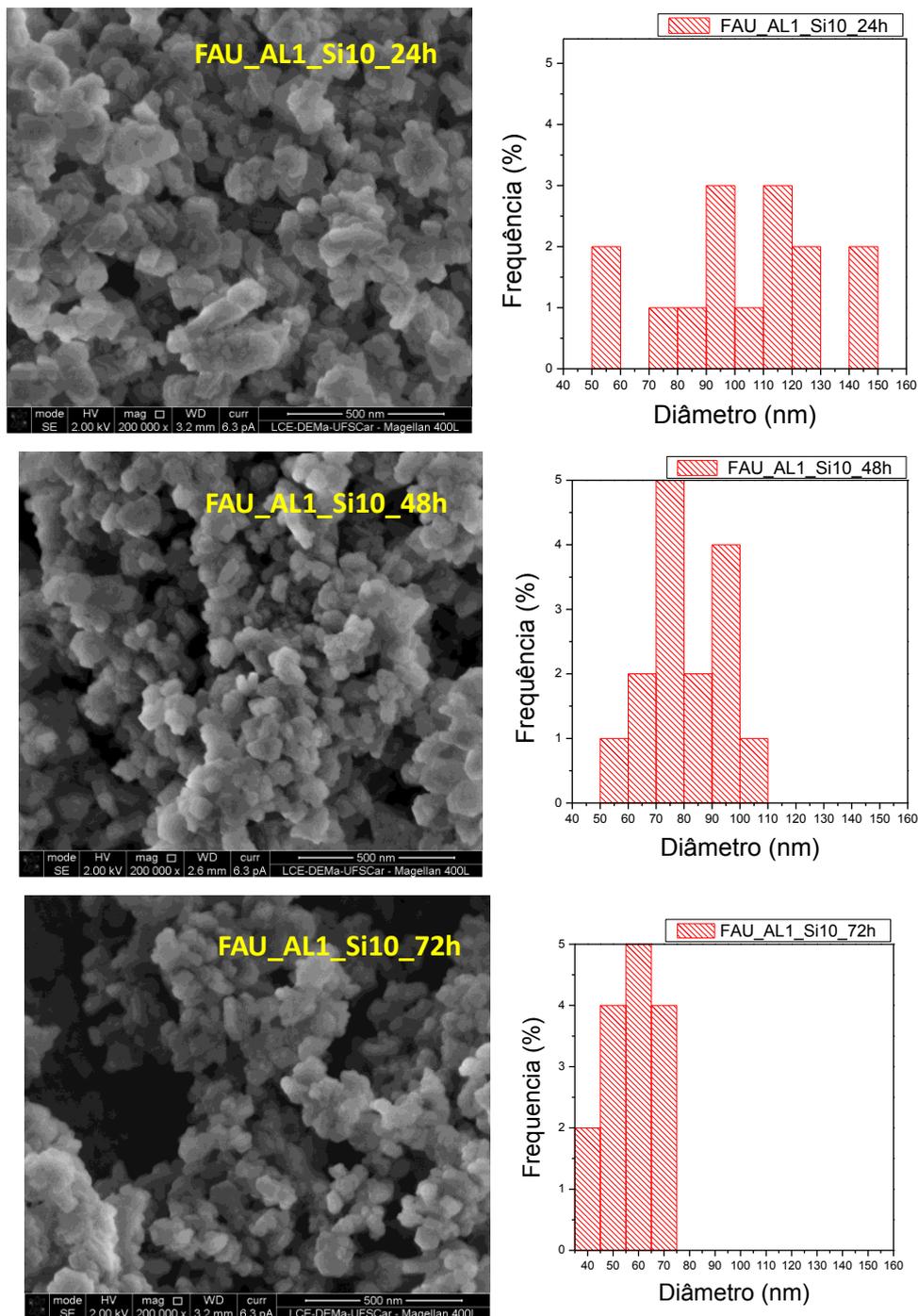
A otimização da síntese pode ser observada na Tabela 5.2-2, onde alguns parâmetros são comparados ao trabalho de Chaves (2010). Observa-se que as propriedades das amostras já discutidas anteriormente, são muito parecidas. O material sintetizado neste trabalho reproduz com êxito os resultados e atinge os mesmos objetivos alcançados que o autor mencionado.

**Tabela 5.2-2** Valores de área externa e do volume de microporos das amostras padrão (FAU\_AL1\_Si10) em diferentes tempos de envelhecimento comparado ao trabalho de Chaves (2010).

Parâmetro	Área externa (m <sup>2</sup> /g)	Volume de microporos (cm <sup>3</sup> /g)
<b>PRESENTE TRABALHO</b>		
FAU_AL1_Si10_24h	104,67	0,2851
FAU_AL1_Si10_48h	114,53	0,2670
FAU_AL1_Si10_72h	110,82	0,2575
<b>CHAVES (2010)</b>		
*FAU_AL1_Si10_24h	87	0,268
*FAU_AL1_Si10_48h	103	0,211
*FAU_AL1_Si10_72h	115	0,235

A Figura 5.2-8 mostra as micrografias da síntese padrão, juntamente com a distribuição do tamanho de suas partículas. Essas micrografias mostram uma redução do tamanho das partículas com o aumento do tempo de envelhecimento, mas não se pode deixar de comentar que esse passo por si só, sem uma alta basicidade, não é capaz de reduzir seu tamanho final. Logo, o envelhecimento terá um efeito pronunciado sobre o tamanho de partícula se uma maior alcalinidade é fornecida para promover a despolimerização da fonte de sílica (Chaves 2010). A amostra com o tempo de envelhecimento menor (24 horas) possui tamanho de partículas bem variadas e com menor homogeneidade de forma, enquanto se observa uma uniformização destes parâmetros nas amostras posteriores, que contém um tempo de envelhecimento maior (48 e 72 horas).

**Figura 5.2-8** MEV das amostras FAU\_AL1\_Si10 e tamanho das partículas variando o tempo de envelhecimento (24, 48 e 72 horas)



Pela equação de Scherrer verificou-se que os cristalitos diminuem sequencialmente a medida que se aumenta o tempo de envelhecimento, conforme mostrado na Tabela 5.2-3 . Observa-se também que a mesma tendência acontece para o tamanho das partículas.

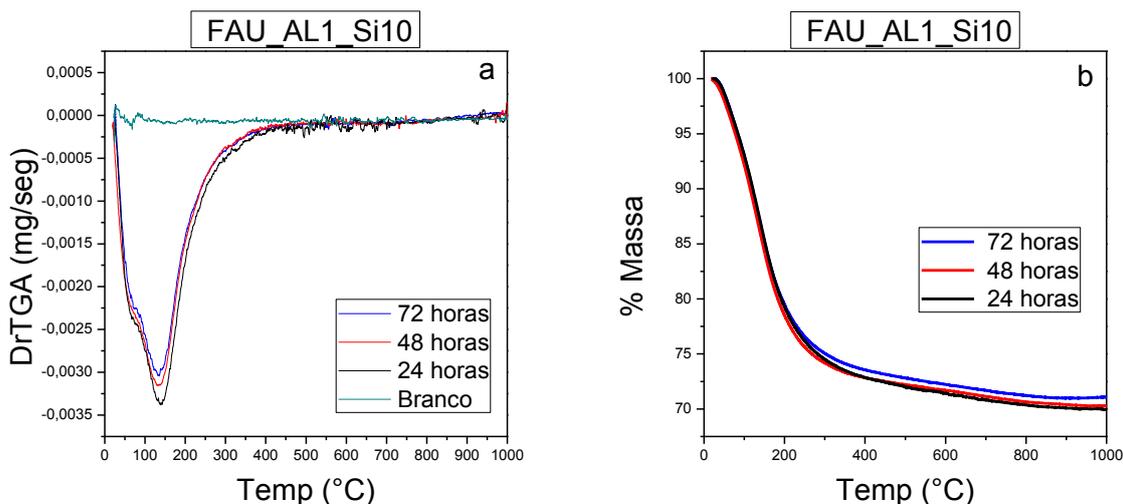
**Tabela 5.2-3** Influência do tempo de envelhecimento no tamanho do cristalito e das partículas

<b>Amostra</b>	<b>T<sub>env</sub> (horas)</b>	<b>Tamanho do cristalito (nm)</b>	<b>Tamanho das partículas (nm)</b>
FAU AL1 Si10 24h	24	50,8	50-150
FAU AL1 Si10 48h	48	47,4	50-110
FAU AL1 Si10 72h	72	32,7	35-75

A Figura 5.2-9 apresenta os termogramas das amostras da síntese padrão FAU\_AL1\_Si10 com variado tempo de envelhecimento, onde (a) mostra suas derivadas e (b) a perda de massa. Observa-se na Figura 5.2-9 (a) que entre 25 e 220°C corresponde a dessorção da água fisissorvida e também de hidratação dos cátions sódio, cuja interação é mais forte. A amostra que possui tempo de envelhecimento de 24 horas possui uma velocidade de perda de massa maior que as outras. Esse fato ocorre, provavelmente, por ela possuir maior volume poroso e consequentemente maior volume de adsorvato.

Na Figura 5.2-9 (b) pode-se observar que a perda de massa de todas as amostras foi aproximadamente de 30%, e essa perda acontece até 400 °C, onde a curva se torna estável. Percebe-se que a amostra com 72 horas de envelhecimento possui ligeiramente uma maior perda de massa. Esse fato pode estar ocorrendo possivelmente por essa amostra apresentar uma razão Si/Al ligeiramente menor - o que não é observado na Figura 5.2-4 (a) – e assim possuir mais Al na estrutura e consequentemente mais contraíons, obtendo assim mais interação com a água. Ou ainda, pode estar ocorrendo pelo fato desta amostra possuir um menor cristalito e a sua adsorção acontecer com mais facilidade na superfície, onde os íons estão mais suscetíveis a interação com a água. Comparando esse material, zeólita FAU, com a zeólita A, que é também material de pesquisa da Petrobrás, pode-se constatar que a faujasita se destaca neste parâmetro. Loiola (2006) mostra em suas pesquisas que a zeólita A (NaA) possui perda de massa de 20%, ficando assim aquém da FAU sintetizada no presente trabalho.

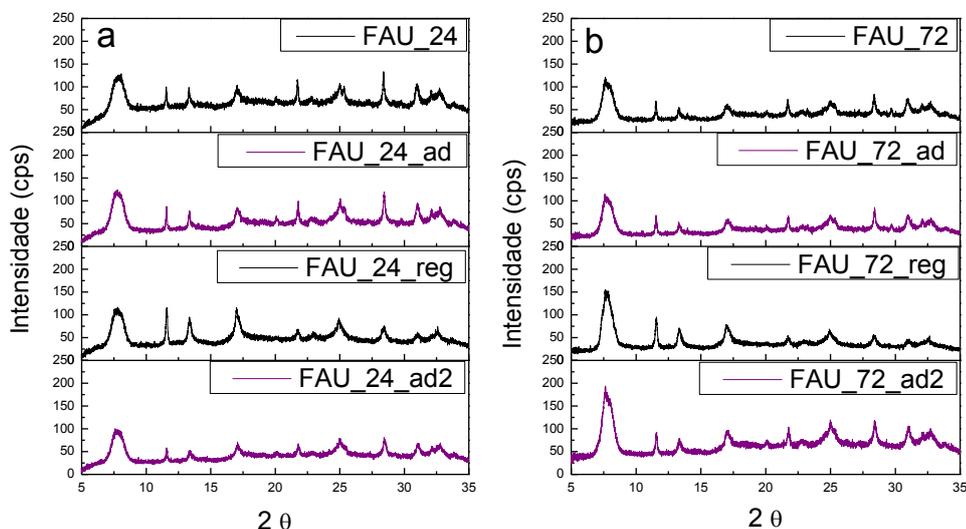
**Figura 5.2-9** Termogravimetria (TG) das amostras FAU\_AL1\_Si10.



### 5.3 Teste de estabilidade com mistura gasosa em zeólita FAU

Na Figura 5.3-1 apresenta-se difratogramas das amostras padrões com 24 h (a) e 72 h (b) de envelhecimento. As amostras foram submetidas ao DRX em estado ambiente de temperatura e pressão, após esta etapa, ocorreu à adsorção seguida da regeneração e para finalizar, optou-se por fazer uma segunda adsorção. Verifica-se que a estrutura e a composição das duas amostras não tiveram alterações significativas, uma vez que todos os picos que as caracterizam se encontram estáveis. O método de regeneração é fácil e rápido, sendo necessário somente o aumento da temperatura, o que contribui para a viabilidade do processo.

**Figura 5.3-1** Difratogramas de Raio X de pó (XPD) das amostras padrões no tempo de envelhecimento de 24h (a) e 72h(b)



#### 5.4 Testes de adsorção a altas pressões

O projeto de secagem (parceria entre a UFSCAR e Petrobras) ao qual o presente trabalho faz parte visa avaliar a capacidade das amostras de zeólitas sintetizadas em retirar a água, presente no gás natural, através da adsorção. Sabendo-se que existem outros gases ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ...) presentes na mistura total, que são ou podem ser concorrentes na adsorção da água, os testes foram feitos separadamente com cada um deles para considerar inicialmente sua interação com as zeólitas.

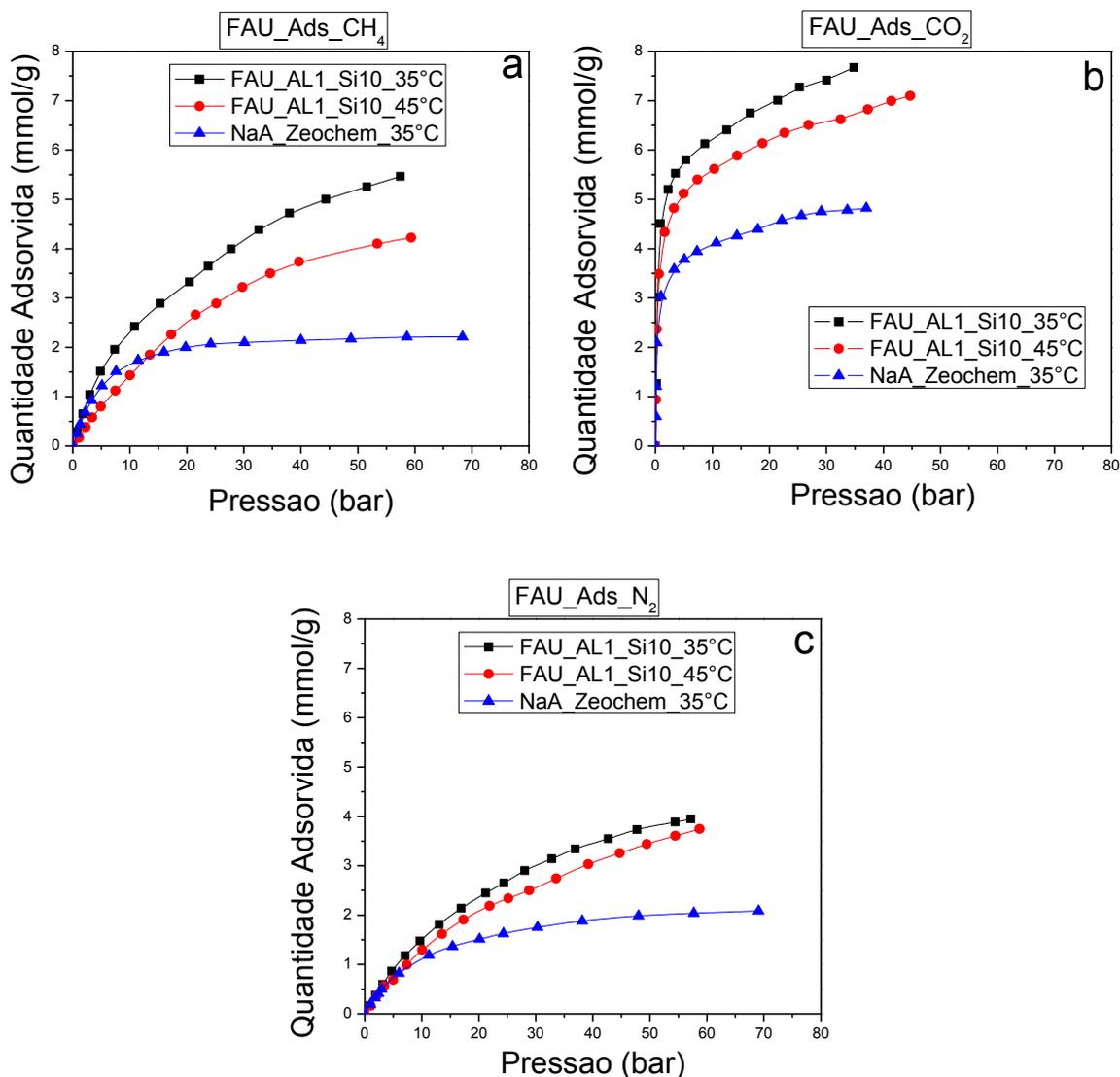
Foram realizados testes com a amostra padrão FAU\_AL1\_Si10 (faujasita) e a zeólita A comercial (NaA). Estes dois materiais são estudados pelo projeto secagem e a comparação entre eles é necessária para melhor andamento dos estudos.

A Figura 5.4-1 mostra os resultados dos testes de adsorção realizados com  $\text{CH}_4$  (a), com  $\text{CO}_2$  (b) e com  $\text{N}_2$  (c). As medidas de temperaturas e pressão variam conforme as necessidades de trabalho das plataformas de extração, e como se observa estão entre 35 – 45°C e entre 0 – 70 bar.

É nítido que a FAU tem uma capacidade de adsorção maior que a zeólita NaA para todos os gases analisados, mas essa vantagem está muito associada ao maior tamanho do poro da faujasita, que permitiu mais facilmente a entrada desses gases.

Pode-se dizer que as isotermas (a) e (c) são favoráveis a adsorção e a (b) muito favorável. Já era de se esperar essa maior capacidade de adsorção da FAU uma vez que vários estudos indicam sua predileção pelo  $\text{CO}_2$  em relação ao  $\text{N}_2$  e  $\text{CH}_4$  (CAVENATI, 2005). O que explicaria esse fato, é que a zeólita apresenta características polares, o que leva a uma maior afinidade por moléculas que também apresentam essa característica (GIANNETTO, 1989). Além disso, dentre os gases que foram testados, o  $\text{CO}_2$  possui menor diâmetro cinético e assim tem mais facilidade de se difundir nos poros zeolíticos do que o  $\text{N}_2$  e o  $\text{CH}_4$ . (CHEN, 1988)

**Figura 5.4-1** Isotermas de adsorção da amostra padrão (FAU\_AL1\_Si10) em diferentes temperaturas (35 e 45°C), onde (a) adsorção CH<sub>4</sub>, (b) adsorção CO<sub>2</sub> e (c) adsorção N<sub>2</sub>



## 5.5 Variação da alcalinidade na mistura reacional versus diminuição na temperatura de cristalização

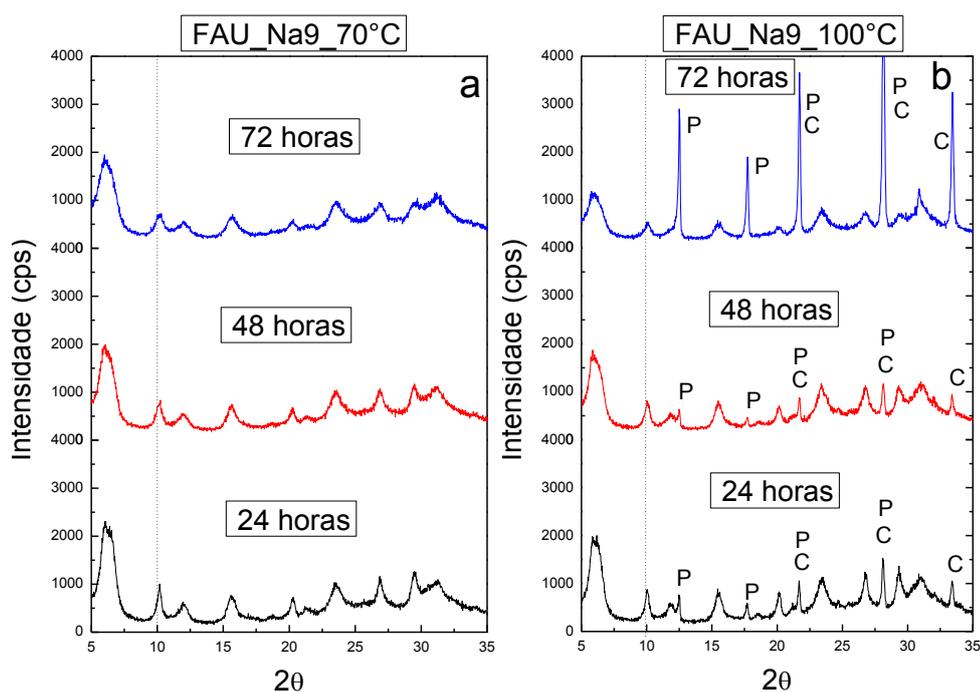
Com a finalidade de averiguar a possível variação da solubilidade do material e sua influência na nucleação, aumentou-se a alcalinidade na mistura reacional. As amostras foram sintetizadas com a temperatura de cristalização normal padrão (100°C) e também a 70°C, esperando com essa diminuição, uma otimização do processo.

Na Figura 5.5-1 encontra-se os difratogramas das amostras contendo as variações mencionadas acima onde é possível perceber que em temperatura normal de síntese (b) as fases GIS e CAN foram favorecidas. Mesmo havendo uma

diminuição dos picos da FAU, possível redução dos cristaltos, o aumento da alcalinidade não foi eficiente.

Já na Figura 5.5-1 (a) onde houve a redução da temperatura para 70°C, a zeólita FAU não teve nenhuma impureza e tornando o processo mais viável.

**Figura 5.5-1** Difratogramas de Raio X das amostras sintetizadas com maiores proporções de sódio na mistura reacional ( $9 \text{ Na}_2\text{O}:1,0\text{Al}_2\text{O}_3$ ), demonstrando também deslocamento do ângulo.

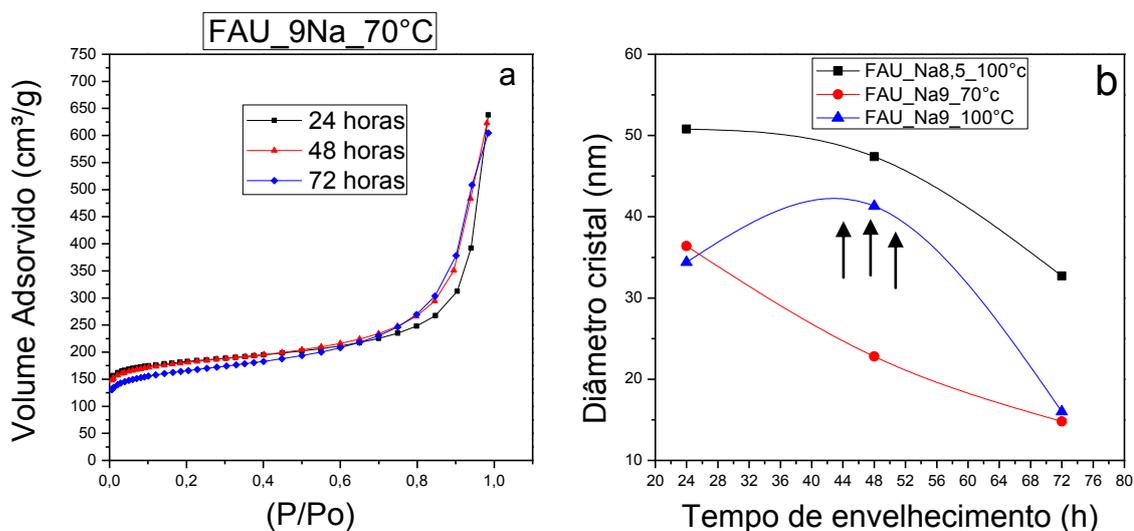


Na Figura 5.5-2 (b) estão apresentados os cálculos feitos pela equação de Scherrer que confirmam uma redução ainda maior no tamanho dos cristais quando se aumenta a alcalinidade da mistura reacional. As duas sínteses alteradas obtiveram tamanho de cristais menores que a amostra padrão, mesmo havendo impurezas. Observa-se também que a tendência do resultados, quando se tem impurezas, não são coerentes como já foi dito anteriormente. Mesmo assim podemos dizer que houve uma otimização do processo.

Observa-se na Figura 5.5-2 (a) que apesar das amostras possuírem um tamanho de cristal menor que a amostra padrão, sua capacidade de adsorção fica um pouco a baixo ( $170 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), enquanto a padrão tem aproximadamente  $200 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). Somente em pressões maiores é que essas amostras alteradas ficam vantagem. Ainda é possível ver que existe uma inversão das isotermas quando em altas pressões, e a amostra com maior tempo de envelhecimento tem se

sobressaído ligeiramente. Na Tabela 5.5-1 podemos perceber que o material que teve maior alcalinidade na sua mistura reacional, possui maior área externa que as amostras padrão, mas com seu volume poroso acontece o oposto chegando a ter muito menos que 200 cm<sup>3</sup>/g. Esse fato nos leva a crer que existe um limite para diminuir o tamanho do cristal e manter altas as sua capacidade de adsorção.

**Figura 5.5-2** Isotermas de fisissorção da amostra padrão com maiores proporções de sódio na mistura reacional (9 Na<sub>2</sub>O:1,0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), com temperatura de cristalização a 70°C (a) e tamanho dos cristais comparados a amostra padrão nas duas temperaturas (70°C e 100°C)



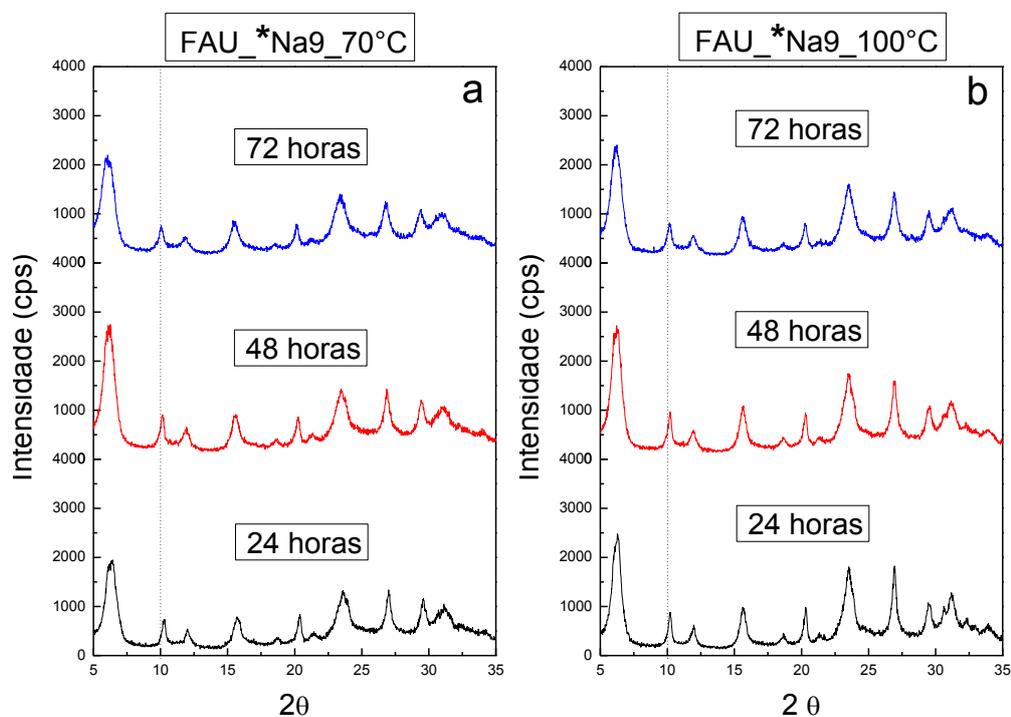
**Tabela 5.5-1** Valores de área externa e do volume de microporos das amostras padrão (FAU\_AL1\_Si10) comparado com as amostras com alto teor alcalino (FAU\_Na9\_70°C).

Parâmetro	Área externa (m <sup>2</sup> /g)	Volume de microporos (cm <sup>3</sup> /g)
<b>AMOSTRA PADRÃO</b>		
FAU_AL1_Si10_24h	104,67	0,2851
FAU_AL1_Si10_48h	114,53	0,2670
FAU_AL1_Si10_72h	110,82	0,2575
<b>FAU_Na9_70°C</b>		
FAU_Na9_24h_70°C	169,29	0,2081
FAU_Na_948h_70°C	199,10	0,1920
FAU_Na_792h_70°C	222,67	0,1587

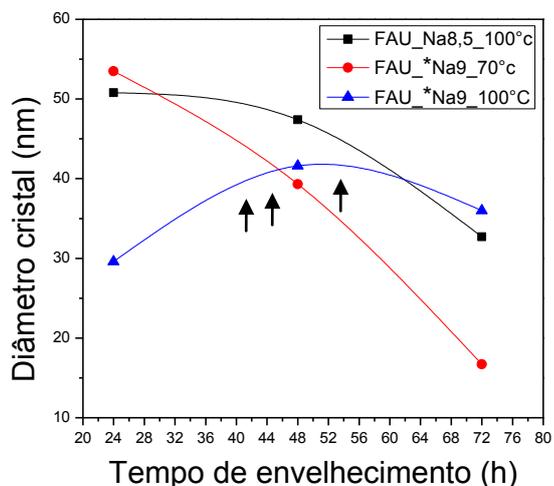
## 5.6 Adição de cloreto de sódio (NaCl) na mistura reacional versus diminuição da temperatura de cristalização

Verificando os difratogramas apresentados na Figura 5.6-1, podemos perceber que todas as amostras tiveram 100% de pureza. Nem mesmo a contaminação (tipo GIS) presente na amostra padrão, no ângulo aproximado de 13°, foi observada. Na Figura 5.6-2 mostra, através do cálculo da equação de Scherrer, que os cristais diminuíram, em relação a síntese padrão, apesar dos picos não terem aparentemente sofrido redução. Como a alcalinidade permaneceu constante, o Na<sup>+</sup> pode ter influenciado diretamente na formação de zeólitas nanocristalinas, agindo de maneira eficaz para manter a pureza. Por outro lado, quando em alta temperatura, como na síntese de 100 °C, não teve eficácia para manter a tendência da diminuição do cristal, e houve portanto o crescimento. Mas na literatura encontramos trabalhos onde foram estudados essa influência em zeólitas NaA, e muitos autores constataram que o aumento do teor Na<sup>+</sup> na mistura reacional, provoca o crescimento das partículas da zeólita. (CHAVES, 2010). Esses estudos nos levam a acreditar que existe um limite de proporção deste contracção para cada material e temperatura.

**Figura 5.6-1** Difratogramas de Raio X das amostras sintetizadas com adição de NaCl na mistura reacional (8,5 NaOH+0,5NaCl Na<sub>2</sub>O:1,0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), demonstrando também deslocamento do ângulo.

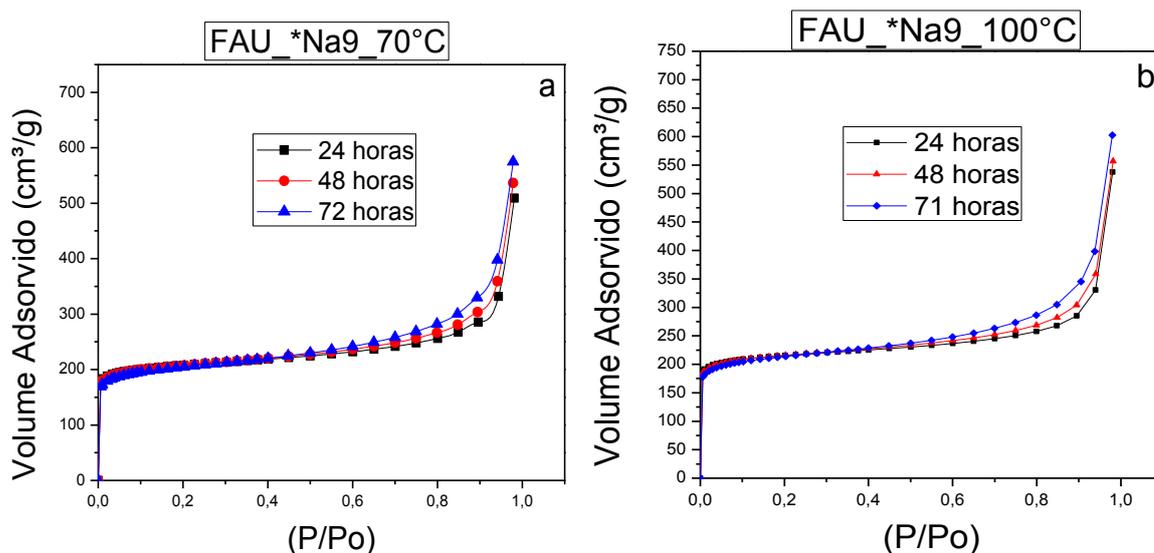


**Figura 5.6-2** Tamanhos dos cristaltos das amostras sintetizadas com adição de NaCl na mistura reacional comparadas com as amostras padrão



Analisando as isotermas da Figura 5.6-3 percebemos que a quantidade adsorvida de todas as amostras são bem parecidas com as amostras padrão. Observa-se que à medida que a pressão aumenta, as amostras que possuem um maior tempo de envelhecimento, passam a adsorver em uma maior quantidade, mesmo tendo um menor volume microporoso. Percebe-se então que a pressão exercida é eficiente nestes casos e mantém a adsorção alta.

**Figura 5.6-3** Isotermas das amostras sintetizadas com adição de NaCl na mistura reacional (8,5 NaOH+0,5NaCl Na<sub>2</sub>O:1,0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), com diferentes tempo de cristalização (a) 70°C e (b) 100°C



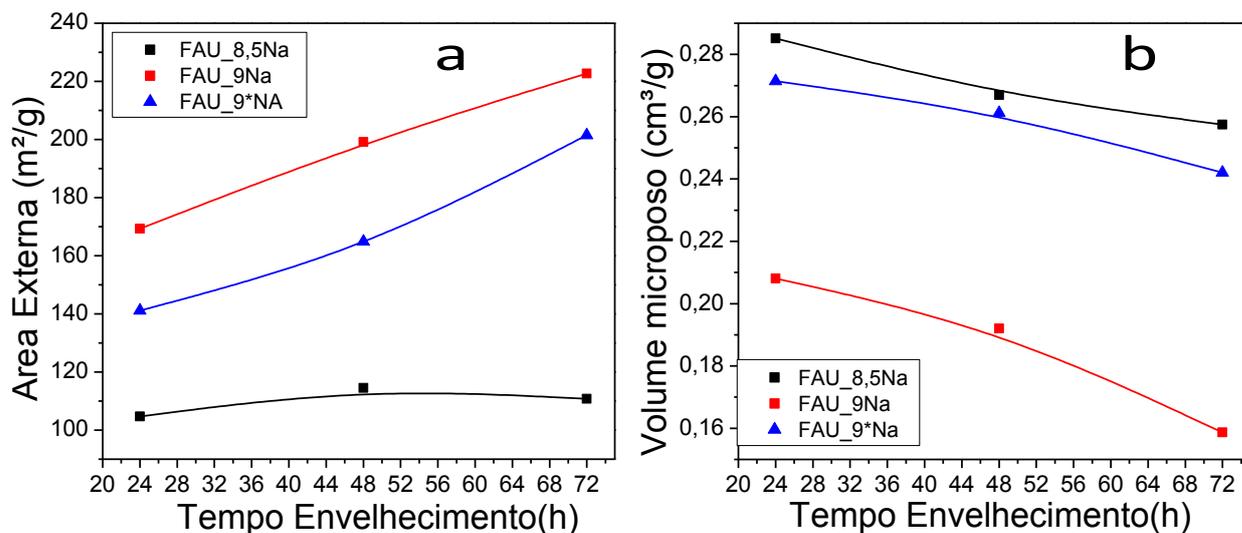
Na Tabela 5.6-1 é constatado que todas essas amostras alteradas com NaCl tiveram uma área externa maior que a padrão, com volumes de microporos bem abaixo, o que não foi causa para diminuir as suas propriedades adsorvidas. A inversão das isotermas também acontece com estas amostras, e faz pensar se este fato é influência do  $\text{Na}^+$ , já que nestas amostras não houve o aumento de  $\text{OH}^-$ .

**Tabela 5.6-1** Valores de área externa e do volume de microporos das amostras padrão (FAU\_AL1\_Si10) comparado com as amostras contendo NaCl (FAU\_\*Na9\_70°C e 100 °C).

Parâmetro	Área externa (m <sup>2</sup> /g)	Volume de microporos (cm <sup>3</sup> /g)
<b>AMOSTRA PADRÃO</b>		
FAU_AL1_Si10_24h	104,67	0,2851
FAU_AL1_Si10_48h	114,53	0,2670
FAU_AL1_Si10_72h	110,82	0,2575
<b>FAU_*Na9_70°C</b>		
FAU_*Na9_24h_70°C	151,42	0,2547
FAU_*Na9_48h_70°C	170,30	0,2455
FAU_*Na9_72h_70°C	207,86	0,2252
<b>FAU_*Na9_100°C</b>		
FAU_*Na9_24h_100°C	141,17	0,2714
FAU_*Na9_48h_100°C	164,88	0,2612
FAU_*Na9_72h_100°C	201,46	0,2420

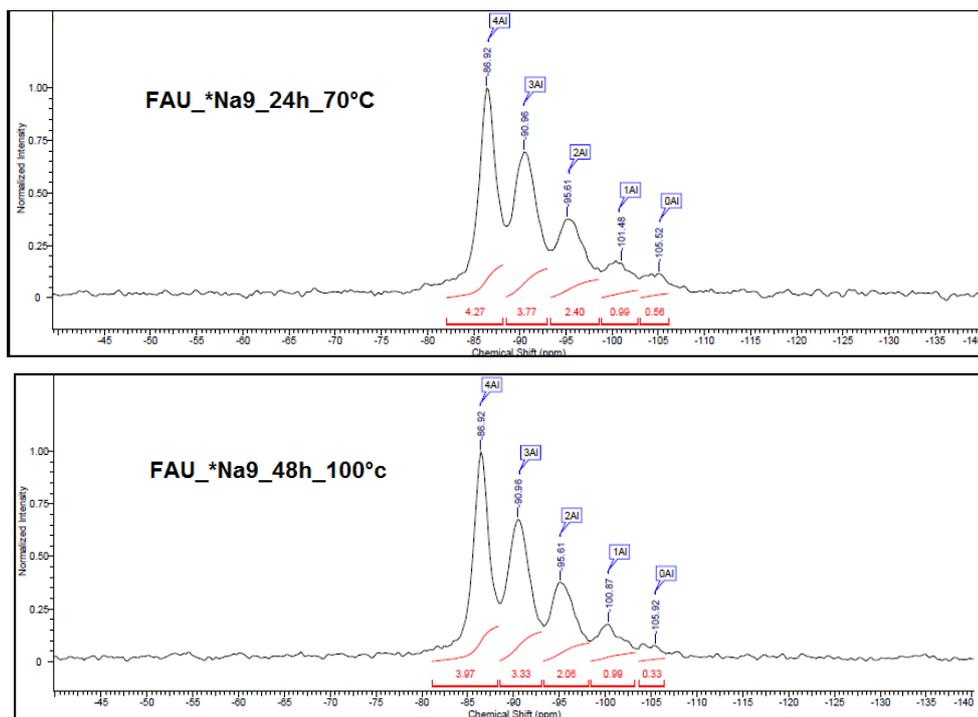
Os resultados das isotermas também podem ser analisados em função da influência da basicidade ( $\text{OH}^-$ ) e teor de Na (sódio). Observa-se na Figura 5.6-4 (a) que o aumento de ( $\text{OH}^-$ ) e Na contribuíram visivelmente para o aumento da área externa dos cristalitos, e que o volume de microporos é inversamente proporcional a estes resultados, como mostra a Figura 5.6-4 (b). Esse fato comprova que a diminuição do volume poroso é realmente devido à quebra dos cristalitos, que depois disso passaram a ser área externa. A inversão das isotermas ao longo do tempo e da pressão, também explica este fato, uma vez que a adsorção neste momento acontece na da área externa e não no microporos.

**Figura 5.6-4** Influência da basicidade e teor de Na no aumento da área externa (a) e diminuição do volume microporoso(b).



Foram feitas análises de RMN <sup>29</sup>Si para verificar a possibilidade de diminuição na razão Si/Al decorrentes das mudanças realizadas. A Figura 5.6-5 apresenta os espectros das amostras de volumes microporos semelhantes, FAU\_\*Na9\_24h\_70°C e FAU\_\*Na9\_48h\_100°C, juntamente com o da amostra padrão. Através desses espectros foram realizados cálculos da razão Si/Al a partir da Equação 4-2, e os resultados se encontram na Tabela 5.6-2. Pode-se verificar que a razão Si/Al de todas as amostras estão abaixo 1,5, sendo assim possível afirmar que as mudanças realizadas foram eficientes para a inserção de Al na rede e consequentemente obtenção da FAU X.

**Figura 5.6-5** Espectro de RMN  $^{29}\text{Si}$  das amostra FAU\_\*Na9\_24h\_70°C e FAU\_\*Na9\_48h\_100°C



**Tabela 5.6-2** Razão Si/Al baseado nos espectros de RMN  $^{29}\text{Si}$

Amostra	Si/Al
FAU_AL1_Si10_72h_100°C (Padrão)	1,42
FAU_*Na9_24h_70°C	1,40
FAU_*Na9_48h_100°C	1,38

## 6 CONCLUSÕES

Dados de difratometria de raio X mostraram que a diminuição da razão Si/Al na mistura reacional, tanto por fonte de alumina ou sílica, não foi eficiente para atingir o objetivo que era aumentar o teor de alumínio na rede. Essa mudança favoreceu somente o aparecimento de outras fases concorrentes com a zeólita FAU, comprometendo assim sua pureza.

O tempo de envelhecimento juntamente com uma alta basicidade foi eficiente na obtenção de zeólitas FAU nanocristalinas, com alta área superficial e volume poroso. Sua estrutura permanece estável após adsorção e a altas temperaturas.

Os testes feitos com CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub> mostraram que a faujasita sintetizada no presente trabalho possui maiores capacidades de adsorção do que a zeólita NaA comercial, e tem preferência pelo CO<sub>2</sub>. Não foi possível fazer testes de adsorção com água, deixando assim um lacuna nas discussões dos resultados.

O aumento na alta alcalinidade não se mostrou fiel na reprodução da síntese com temperatura de 100°C, favorecendo a fase GIS (NaP1) e CAN, comprometeram assim a pureza da faujasita. A diminuição da temperatura para 70°C foi suficiente para resolver essa problemática. Apesar das impurezas, as amostras tiveram reduzidos os tamanhos dos cristalitos e aumento da área externa.

A adição de cloreto de sódio na mistura reacional foi eficiente para manter a pureza da zeólita FAU em todas as temperaturas e em diferentes basicidades, reduzir o tamanho dos cristais e aumentar a área externa.

As amostras sintetizadas no presente trabalho apresentaram uma redução do volume poroso, mesmo com um aumento da área externa. A partir dos resultados de fisissorção, foi possível verificar que mesmo com um material impuro, o desempenho da adsorção se manteve satisfatório e quando em pressões mais altas, algumas amostras conseguiram ultrapassar o esperado.

Análises de RMN <sup>29</sup>Si mostraram que as mudanças físico químicas realizadas favoreceram a diminuição da razão Si/Al, pela inserção de Al na rede, sendo suficientemente para obter a faujasita X.

## 7 REFERÊNCIAS

- ACKLEY, M. W.; REGE, S. U.; SAXENA, H. Application of natural zeolites in the purification and separation of gases. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 61, n. 1-3, p. 25-42, 2003.
- BAHIAGÁS – COMPANHIA DE GÁS DA BAHIA. **Gás Natural: O que é gás natural?**. Disponível em: <<http://www.bahiagas.com.br/>>. Acesso em julho de 2013.
- BAPTISTA, J. M. M. **Análise na formação de hidratos em atividades de perfuração de campos petrolíferos**. Monografia – Departamento Acadêmico de Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campus Curitiba, 2007.
- BORGES, L. D. **Preparação, caracterização e atividade catalítica de zeólitas Y desaluminadas: Investigação das interações fluido-sólido**. Dissertação – Instituto de Química, Universidade de Brasília. Distrito Federal, 2011.
- BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitas. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 178-188, 2007.
- CAMBLOR, M. A. *et al.* Benefits in Activity and Selectivity of Small Y Zeolite Crystallites Stabilized by a Higher Silicon-to-Aluminium Ratio by Synthesis. **Applied Catalysis**, v. 55, n. 1, p. 65-74, 1989.
- CAVALCANTE JR., C. L. **Separação de misturas por adsorção: dos fundamentos ao processo em escala comercial**. Tese submetida a concurso público para professor titular, Universidade federal do Ceará. Fortaleza: DEQ, 1998.
- CAVENATI, S. **Separação de misturas CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> por Processos Adsorptivos**. 2005. 256p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade do Porto, Cidade do Porto, 2005.
- CHAVES, T. F. **Síntese e Propriedades da Zeólita FAU com Cristais Nanométricos**. 2010. 96p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- CHAVES, T. F.; PASTORE, H. O.; CARDOSO, D. A simple synthesis procedure to prepare to prepare nanosized faujasite crystals. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 161, p. 67-75, 2012.
- CHEN, N. Y.; DEGNAN, T. F. Industrial Catalytic Applications of Zeolites. **Chemical Engineering and Processing**, p. 32, 1988.
- CLENNELL, M. B. Hidrato de gás submarino: natureza, ocorrência e perspectivas para exploração na margem continental brasileira. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 18, n. 3. São Paulo, 2000.

CUNDY, C. A.; 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.

FLANIGEN, E. M. Zeolites and molecular sieves: An historical perspective. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 137, p. 11-35, 2001.

GIANNETTO, G. P. **Zeólitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales**. Caracas: EdIT Editorial Innovación Tecnológica, 179f., 1989.

GIANNETTO, G. P.; MONTES, A. R.; RODRÍGUEZ, G. F. **Zeólitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales**. Caracas: EdIT Editorial Innovación Tecnológica, 2000. p. 136-181.

GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R.; **Zeólitos: um nanomundo a serviço da catálise**. Fundação Calouste Gulbenkian, 225f, 2004.

HUANG, Y. *et al.* Synthesis of Hierarchical porous zeólita NaY particles with controllable particle sizes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 127, p. 167-175, 2010.

IKOKU, C. U. **Natural Gas Reservoir Engineering**. New York: John Wiley and Sons, 1984.

ILER, R. K. **The chemistry of silica**, Wiley, New York, 1979.

IZA – Internacional Zeolite Association. Disponível em: <[www.iza-online.org](http://www.iza-online.org)>. Acesso em: 7 nov. 2013.

KLABUNDE, K.J. *et al.* Nanocrystals as Stoichiometric Reagents with Unique Surface Chemistry. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 30, p. 12142-12153, 1996.

KOROS, W. J.; MAJAN, R. Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies? **Journal of Membrane Science**. v. 175, p. 181–196, 2000.

LEDERHOS, J. P. *et al.* Effective **Kinetic Inhibitors For Natural Gas Hydrates**, Colorado School of Mines Chemical Engineering Science, Vol 51, No 8, pp. 1221-1229, 1996.

LEE, J. S. *et al.* Adsorption equilibria of CO<sub>2</sub> on zeolite 13X and zeolite X/activated carbon composite. **Chemical Engineering Journal**, v. 47, p. 1237-1242, 2002.

LI, Q. Aging effects on the nucleation and crystallization Kinetics of colloidal TPA-silicalite-1. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 43, n. 1, p. 51-59, 2001.

LIMA, Y. S. *et al.* **Estudo da capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> em zeólita 13X para a separação de gases industriais**. In: 4º PDPETRO, 2007, Campinas-SP. Anais.

- LOIOLA, A. R. **Diagênese acelerada de caulim à zeólita NaA para uso no abrandamento de Águas**. 2006. 95f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.
- LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 885-892, 2001.
- LUZ, A. B. da. Zeólitas: propriedades e usos industriais. **Série Tecnologia Mineral**, n. 68. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995.
- MANNING, F. S.; THOMPSON, R. E. **Oilfield Processing of Petroleum: Natural Gas**. V. 1. Ed. Pennwell Books, 1991.
- MCCUSKER, L. B. *et al.* **Pure Applied Chemistry**. 2001, 73, 381
- MORAES-PACHECO, P. *et al.* Synthesis and Structural Properties of Zeolitic Nanocrystals II: FAU-Type Zeolites. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 113, p. 2247-2255, 2009.
- MULLER, J. M. **Desenvolvimento de zeólitas por desaluminação para desidratação de alcoóis**. Dissertação – Instituto de Química, Universidade de Brasília. Distrito Federal, 2013.
- NÓBREGA, G. A. S. **Estudo de uma coluna de adsorção recheada para desidratação do gás natural utilizando microemulsão como adsorvente**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.
- OCTANO, F. *et al.* Influence of the alkalinity and NO<sup>3-</sup>/Cl<sup>-</sup> anionic composition on the synthesis of the cancrinite-sodalite system. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 116, n. 1-3, p. 318-322, 2008.
- PAYRA, P.; DUTTA, P. K. In: Auerbach, S. M. (Ed.); Carrado, K. A. (Ed.); Dutta, P. K. **Handbook of Zeolite Science and Technology**. New York: Marcel Dekker, Capítulo 1, Zeolites: A Primer, 1184f, 2003
- RAMALHO, J. B. V. S., **Ensaio para avaliação dos principais parâmetros necessários ao dimensionamento de separadores gravitacionais trifásicos**. Boletim Técnico PETROBRAS, Rio de Janeiro, 43 (1), 2000.
- RAJAGOPALAN, K.; PETERS, A. W.; EDWARDS, G. C. Influence of zeolite particle size on selectivity during fluid catalytic cracking. **Applied Catalysis**, v. 23, n. 1, p. 69-80, 1986.
- RAVISHANKAR, R. *et al.* Physicochemical characterization of silicate-1 nanophase material. **Journal of Physical Chemistry B** 103 (4), pp. 4960-4964, 1999.
- ROBSON, H. (Ed) **Verified Synthesis of Zeolitic Materials**. 2<sup>a</sup> Ed., Elsevier, 265f., 2001.

RUETER, C. O.; MURFF, M. C.; BEITLHER, C. M. Glycol Dehydration Operations, Environmental Regulations, and Waste Stream Survey. **Radian Internationl LLC**, 1996.

RUTHVEN, D. M. Zeolites as Selective Adsorbents. **Chemical Engineering Progress**, p. 42-50, 1988.

SANT'ANNA, A. A. *et al.* **Simulação de processamento de gás natural em plataforma OFF-SHORE**. In: 3º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 2004, Salvador-BA. Anais.

SANT'ANNA, A. A. **Simulação de processamento de gás natural em plataforma OFF-SHORE**. Trabalho de conclusão de curso. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2005.

SANTOS, O. L. A. **Segurança de Poço em Lâminas de Água Ultraprofundas**. Anais do I Encontro Nacional de Hidráulica de Perfuração e Completação de Poços de Petróleo e Gás, Domingos Martins - ES, 29/08 a 31/08 de 2006.

SHIRANI, B.; KAGHAZCHI, T.; BEHESHTIET, M. Water and mercaptan adsorption on 13X zeolite in natural gas purification process. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 27, n. 1, p. 253-260, 2010.

SILVA, E. D. da. **Catalisadores a base de Cu, Co ou Fe trocados ou suportados em zeólita USY - avaliação na redução de NO com CO**. 105p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

SLOAN, E.D. Clathrate hydrates of natural gas. 2ª Ed, **Marcel Dekker**, 436 pp. New York, 1998.

SONG, W.; GRASSIAN, V. H.; LARSEN, S. C. High yield method for nano crystalline zeolite synthesis. **Chemical Communications**, v. 23, p. 2951-2953, 2005.

SOUZA, M. B. B. *et al.* Análise termodinâmica da formação de hidratos de gás metano sob a ação de inibidores salinos. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v. 4, n. 1, 2012.

TAGLIABUE, M. *et al.* Natural gas treating by selective adsorption: Material science and chemical engineering interplay. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, n. 3, p. 553-566, 2009.

TERZI, R.; MAINIER, F. B. Monitoramento da corrosão interna em plataformas offshore. **Revista Tecno-Lógica**, Santa Cruz do Sul, v.12, n.1, p.14-21, jan./jun. 2008.

THANH, V. Synthesis and Characterization of Nanozeolites. **Maitreès Sciences. Université Laval**, Québec, 2006.

TOSHEVA, L.; VALTCHEV, V. P. Nanozeolites: Synthesis, Crystallization Mechanism and Applications. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 10, p. 2494-2513, 2005.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. Fourth Revised Edition, p. 148. **Elsevier**: 2001

YANG, S.; VLESSIDIS, A. G.; EVMIRIDIS, N. P. Influence of Gel Composition and Crystallization Conditions on the Conventional Synthesis of Zeolites. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 5, p. 1622-1631, 1997.

ZHANG, Y. H. et al. **Chemical Communications**, p. 2882, 2004.

## APÊNDICE A

### Síntese FAU nanocristalina

Composição: 10SiO <sub>2</sub> :1Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :8,5Na <sub>2</sub> O:180H <sub>2</sub> O		Elemento	MM
<b>Reagentes:</b>		Na	22,99
Fonte de SiO <sub>2</sub>	Aerosil 380 - PM 60,09	Al	26,98
Fonte de Al	Sodium Aluminate (54% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :41%Na <sub>2</sub> O:5%H <sub>2</sub> O) - PM 94,41	Si	28,09
Fontes de Na	Sodium hydroxide - PM 39,99	H	1,01
Baseado no modelo de: F. T. Chaves; H. O. Pastore; D. Cardoso. . Micropor. Mesopor. Mater. 161 (2012) 67-75		O	16,00

Preto= valor fixo      Vermelho= variável      Azul = Resultado

Componente na Solução	Razão Molar	MM	Reagente utilizado	MM Reagente	Mols de reagentes	Mols de H <sub>2</sub> O/ Mols de reagente	Mols de Na	Massa de Reagente	Massa Percentual
SiO <sub>2</sub>	10,00	60,09	Aerosil 380	60,09	10,00	0	0	600,90	13,43
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,00	101,96	Aluminato de sódio	94,41	2,00	0,52	2,00	188,82	4,22
Na <sub>2</sub> O	8,50	61,98	NaOH	39,99	14,50	7,25	14,50	579,93	12,96
H <sub>2</sub> O	180,00	18,02	H <sub>2</sub> O	18,02	180,00	172,23	0	3103,50	69,38
							16,50	4473,15	

Massa da Mistura Reacional	Fator de Síntese	Reagente Usado	Massa de Reagente (g)
60	0,01341	Aerosil	8,0601
		Aluminato de sódio	2,5327
		NaOH	7,7789
		H <sub>2</sub> O	41,6283
		<b>Total</b>	<b>60,00000</b>

SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,00
Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,50

#### Preparação

1. Dissolver o NaOH em água;
2. Agitar até dissolução total;
3. Adicionar o aerosil;
4. Agitar até obter uma mistura homogênea;
5. Deixar envelhecer por tempo e em temperatura pré determinados;
6. Levar ao tratamento hidrotérmico por 6h a 100°C;
7. Lavar e secar.

Planilha característica utilizada para cálculos das quantidades de reagentes usados na síntese.