

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JAMERSON WILLIAN DA SILVA COSTA

**UTILIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS Y E ZSM-5 NA ADSORÇÃO DO 1,2-
DICLOROETANO**

Maceió/AL

2018

JAMERSON WILLIAN DA SILVA COSTA

UTILIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS Y E ZSM-5 NA ADSORÇÃO DO 1,2-DICLOROETANO

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva

Coorientador: Prof. Dr. João Inácio Soletti

Maceió/AL

2018

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho

C837u Costa, Jamerson Willian da Silva.
Utilização das zeólitas y e zsm-5 na adsorção do 1,2-dicloroetano / Jamerson
Willian da Silva Costa. – 2018.
83 f. : il. color., graf. tabs.

Orientador: Antonio Osimar Sousa da Silva.

Co-orientador: João Inácio Soletti.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de
Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química. Maceió, 2018.

Bibliografia: f. 75-83.

1. Dicloreto de etil. 2. Adsorção. 3. Zeólitas. I. Título.

CDU: 549.67

Jamerson Willian da Silva Costa

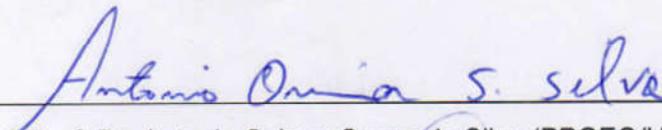
UTILIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS Y E ZSM-5 NA ADSORÇÃO DO
1,2-DICLOROETANO



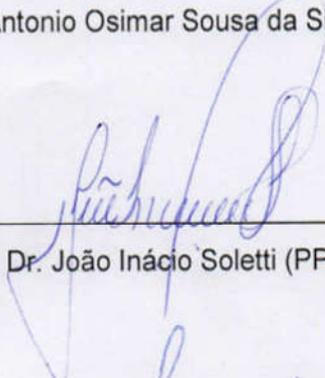
Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: Maceió, 28 de Março de 2018.

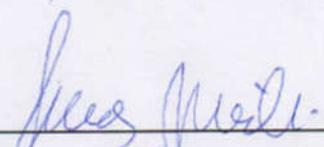
BANCA EXAMINADORA



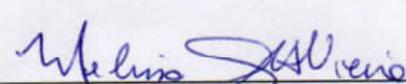
Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva (PPGEQ/UFAL – Orientador)



Prof. Dr. João Inácio Soletti (PPGEQ/UFAL - Coorientador)



Prof. Dr. Lucas Meili (PPGEQ/UFAL)



Profª. Drª. Melissa Gurgel Adeodato Vieira (UNICAMP – Examinadora Externa)

Ao meu pai, José Wilson da Costa, que me
convenceu a me aventurar por este caminho...

AGRADECIMENTOS

Sobretudo a Deus por sua benevolência e todas as bênçãos ao qual me presenteia a cada dia.

Aos meus pais, Wilson e Elisabeth, que através de muito esforço e dedicação me proporcionaram a melhor educação possível, tornando possível me graduar e pós graduar. Ao amor, apoio, confiança e a educação que me deram e me fizeram ser quem sou.

A minhas irmãs, Daysiane e Lisyane, e cunhado, Bernardo, por me apoiarem em todas as minhas decisões, mas sempre fielmente expondo o que pensavam a respeito, e através da convivência me ensinar a ser uma pessoa melhor.

A minha namorada, Amanda, por estar comigo em todos os momentos, dividindo o peso das alegrias e frustrações, mas sempre me motivando a querer dar mais um passo à frente.

Aos professores que se dedicaram a mais nobre arte, que é a de transmitir conhecimento, e contribuíram para meu crescimento profissional. Especialmente aos meus orientadores, Prof. João Inácio e Prof. Osimar, pela oportunidade de trabalhar com eles e com este tema.

Aos meus colegas que me acompanharam nesta minha caminhada e que dividiram momentos que serão lembrados e revividos em nossas conversas sempre com muitas risadas e nostalgia.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro.

RESUMO

Efluentes contaminados por 1,2-dicloroetano (DCA) requerem um tratamento adequado devido a sua toxicidade, estabilidade, poder mutagênico e carcinogênico. Para o tratamento destes efluentes, a adsorção tem sido investigada por apresentar: baixo consumo energético, possibilidade de separação de misturas azeotrópicas, flexibilidade do sistema e baixo custo operacional. As zeólitas ZSM-5 e Y vêm sendo estudadas como uma alternativa ao carvão ativado, mostrando-se eficientes na remoção do DCA. As zeólitas sintetizadas foram caracterizadas pelas técnicas de raios X, termogravimetria e adsorção de nitrogênio líquido. Os ensaios de adsorção em batelada foram realizados com as zeólitas em pó e particuladas (prensadas). Já para os ensaios de adsorção em coluna, somente foram aplicadas as zeólitas prensadas. A formação das estruturas cristalinas foi constatada para ambas as zeólitas a partir da comparação entre os difratogramas das zeólitas sintetizadas e dos padrões disponíveis na literatura. As análises térmicas também demonstraram que as zeólitas são estáveis no intervalo de temperatura avaliado, 30 a 800 °C, sem demonstrar deformação da estrutura cristalina. As propriedades texturais das zeólitas sintetizadas e das zeólitas prensadas se mostraram compatíveis com as das zeólitas aplicadas na literatura e com as das zeólitas comerciais, indicando que a aplicação dessas não comprometem os resultados dos ensaios de adsorção a qual serão empregadas. Os ensaios de adsorção em batelada demonstraram que o processo de adsorção é rápido, alcançando o equilíbrio em menos de 30 min. Além disto, demonstraram que a zeólita Y apresenta baixa capacidade de adsorção quando aplicada em soluções pouco concentradas, quando comparada a ZSM-5. Já em soluções com elevadas concentrações, a zeólita Y apresenta uma capacidade de adsorção superior ao da ZSM-5. Isto se deve ao tipo de isoterma de adsorção apresentado pelas zeólitas, do tipo L para a zeólita ZSM-5 e do tipo S para a zeólita Y. Vale destacar ainda que, apesar de tal comportamento ocorrer para as zeólitas sintetizadas, o mesmo não foi observado para as zeólitas prensadas. As zeólitas prensadas mantiveram o perfil de isoterma de adsorção de suas formas sintetizadas, com uma leve tendência sigmoideal para a ZSM-5 prensada. A capacidade de adsorção das zeólitas prensadas também apresentou uma redução quando comparada as zeólitas sintetizadas, sendo a zeólita Y prensada a que apresentou a menor capacidade de adsorção dentre todos os adsorventes testados. Os ensaios de adsorção em coluna mostraram-se discordantes do que foi apresentado nos ensaios de adsorção em batelada. Enquanto os ensaios realizados com a ZSM-5 prensada apresentaram eficiência de processo de aproximadamente 80%, com tempos de corrida superiores a 40 min, os ensaios realizados com a Y prensada não apresentaram boa eficiência de processo, além de não apresentarem tempo de corrida significativo, o que torna inviável sua utilização no processo de adsorção em coluna. Não foi observada também perda significativa de eficiência após a realização de quatro ciclos de adsorção e dessorção.

Palavras-chave: 1,2-dicloroetano. Adsorção. Coluna. Zeólitas.

ABSTRACT

Effluents contaminated with 1,2-dichloroethane (DCA) require correct treatment due to their toxicity, stability, mutagenic and carcinogenic potential. For the treatment of these effluents, adsorption has been investigated for exhibit: low energy consumption, possibility of separation of azeotropic mixtures, system flexibility and low operational cost. Zeolites ZSM-5 and Y have been studied as an alternative to the activated charcoal, being efficient in the removal of DCA. Synthesized zeolites were characterized by X-ray, thermogravimetric and nitrogen adsorption. The batch adsorption assays were performed with the zeolites in powder and particulate (pressed). For the column adsorption tests, only the pressed zeolites were applied. The formation of the crystalline structures was observed for both zeolites from the comparison between the diffractograms of the synthesized zeolite and the standards available in the literature. Thermal analysis also showed that the zeolites are stable at rated temperature range 30 to 800 °C without showing deformation of the crystal structure. The textural properties of the zeolites synthesized and the pressed zeolites are compatible with those of the zeolites applied in the literature and with those of the commercial zeolites, indicating that the application of these zeolites does not compromise the results of the adsorption tests which will be employed. The batch adsorption experiments demonstrated that the adsorption process is fast, reaching equilibrium in less than 30 min. In addition, they showed that the Y zeolite presents low adsorption capacity when applied in low concentrated solutions when compared to ZSM-5. However in solutions with high concentrations, the Y zeolite has a higher adsorption capacity than ZSM-5. This is due to the type of adsorption isotherm presented by zeolites, type L for zeolite ZSM-5 and type S for zeolite Y. Although such behavior occurs for the zeolites synthesized, the same was not observed for the pressed zeolites. The pressed zeolites retained the adsorption isotherm profile of their synthesized forms, with a slight sigmoidal tendency for pressurized ZSM-5. The adsorption capacity of the pressed zeolites also showed a reduction when compared to the zeolites synthesized, and the pressed zeolite Y had the lowest adsorption capacity among all the adsorbents tested. Column adsorption tests were discordant to what was presented in the batch adsorption assays. While the tests performed with pressed ZSM-5 presented approximately 80% process efficiency, with run times greater than 40 min, the tests carried out with pressed Y did not present good process efficiency, besides not presenting significant run time, which makes its use unviable in the column adsorption process. There was also no significant loss of efficiency after four cycles of adsorption and desorption.

Keywords: 1,2-dichloroethane. Adsorption. Column. Zeolites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular do 1,2-dicloroetano.....	18
Figura 2 - Esquemática das principais técnicas de tratamento de efluentes	22
Figura 3 – Estrutura da zeólita ZSM-5.....	31
Figura 4 – Estrutura da zeólita Y	32
Figura 5 - Seletividade em zeólitas.....	33
Figura 6 – Classificação das isotermas de adsorção segundo Giles et al. (1960)	39
Figura 7 – Classificação das isotermas para sistemas sólido-gás segundo a IUPAC	40
Figura 8 – Representação da curva de ruptura e da zona de avanço	44
Figura 9 – Difratoograma da zeólita ZSM-5.....	56
Figura 10 – Difratoograma da zeólita Y	57
Figura 11 – Curvas termogravimétricas para a zeólita ZSM-5	58
Figura 12 – Curvas termogravimétricas para a zeólita Y.....	58
Figura 13 – Isoterma de adsorção e dessorção da ZSM-5 sintetizada (a) e sua forma prensada (b).....	60
Figura 14 – Isoterma de adsorção e dessorção da zeólita Y sintetizada (a) e sua forma prensada (b).	61
Figura 15 – Modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem para a ZSM-5	62
Figura 16 - Modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem para a Y	63
Figura 17 – Modelos cinéticos de Freudlich (a) e de Langmuir (b)	64
Figura 18 – Modelo de Sips	67
Figura 19 – Curvas de ruptura para a coluna recheada com ZSM-5 prensada.....	68
Figura 20 – Curvas de ruptura para a coluna recheada com a zeólita Y prensada	70

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Informações a respeito do 1,2-dicloroetano.....	18
Quadro 2 - Padrões de lançamento de efluentes contendo 1,2-dicloroetano	21
Quadro 3 - Padrões de potabilidade para o 1,2-dicloroetano	21
Quadro 4 - Padrões para utilização de águas subterrâneas contendo 1,2-dicloroetano	21
Quadro 5 - Resumo das técnicas de tratamento de efluentes mais difundidas na indústria.....	22
Quadro 6 - Comparativo entre os processos de quimissorção e fisissorção	26
Quadro 7 - Materiais empregados nas sínteses das zeólitas e nos ensaios de adsorção.	48
Quadro 8 – Componentes utilizados na preparação dos sólidos prensados	52
Quadro 9 – Quadro comparativo dos parâmetros texturais para a zeólita ZSM-5	59
Quadro 10 – Quadro comparativo dos parâmetros texturais para a zeólita Y.....	61
Quadro 11 – Parâmetros de ajuste de curva para os modelos pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem para a ZSM-5	62
Quadro 12 – Parâmetros de ajuste de curva para os modelos pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem para a Y	63
Quadro 13 – Parâmetros dos ajustes de curva para o modelo cinético de Freudlich.....	64
Quadro 14 – Parâmetros dos ajustes de curva para o modelo cinético de Langmuir	65
Quadro 15 – Parâmetros do ajuste de curva para o modelo de Sips.....	67
Quadro 16 – Parâmetros de ajuste de curva para a ZSM-5 prensada	68
Quadro 17 – Parâmetros operacionais da coluna recheada com ZSM-5 prensada.....	69
Quadro 18 - Parâmetros de ajuste de curva para a zeólita Y prensada	70
Quadro 19 – Parâmetros operacionais da coluna recheada com zeólita Y prensada.....	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACGIH	Association Advancing Occupational and Environmental Health
BCIPE	Bis(1-cloroisopropil)éter
CAS	Chemical Abstracts Service
CF	Clorofórmio
CFC	Clorofluorcarboneto
COCV	Compostos Organoclorados Voláteis
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
DCA	1,2-dicloroetano
DCAA	1,1-dicloroetano
DCEE	1,1-dicloroeteno
DCM	Diclorometano
DCP	1,2-dicloropropano
DDT	Diclorodifeniltricloroetano
DL	Dose Letal
DTG	Derivada da curva termogravimétrica
EP	Erro Padrão
IARC	Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
IZA	International Zeolite Association
MFI	Mobil Five
NR	Norma Regulamentadora
PVC	Policloreto de Vinila
RSA	Razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃
TCA	1,1,2,2-tetracloroetano
TCE	Tetracloroeteno
TCIA	1,1,1-tricloroetano
TCIE	Tricloroeteno
TCIO	1,1,2-tricloroetano
TCM	Tetraclorometano
TDCA	Trans-1,2-dicloroetano
TG	Termogravimétrica
TPA	Tetrapropilamônio
TPABr	Brometo de Tetrapropilamônio
u.a.	Unidade Arbitrária
WHO	Organização Mundial da Saúde
ZAP	Zona de Adsorção Primária
ZSM	Zeolite Socony Mobil

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	Geral	16
2.2	Específicos.....	16
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1	Compostos Orgânicos Voláteis.....	17
3.2	1,2-Dicloroetano (DCA).....	18
3.3	Potencial tóxico.....	19
3.4	Exigências ambientais	20
3.5	Tratamento de Efluentes.....	21
3.6	Adsorção	24
3.6.1	Definição	24
3.6.2	A adsorção como um processo de separação.....	26
3.6.3	Adsorventes	27
3.6.3.1	Carvão ativado	28
3.6.3.2	Sílica Gel	28
3.6.3.3	Alumina	29
3.6.3.4	Zeólitas	29
3.6.3.4.1	Zeólita ZSM-5.....	30
3.6.3.4.2	Zeólita Y	31
3.6.3.4.3	Aplicações.....	32
3.6.4	Equilíbrio de adsorção.....	38
3.6.4.1	Modelo de Freudlich	41
3.6.4.2	Modelo de Langmuir	42
3.6.4.3	Modelo de Sips	42
3.6.5	Cinética de adsorção.....	43
3.6.5.1	Modelo de pseudoprimeira-ordem	43
3.6.5.2	Modelo de pseudossegunda-ordem.....	44
3.6.6	Adsorção em coluna.....	44
3.6.6.1	Tempo para o estabelecimento da zona de adsorção primária	45
3.6.6.2	Tempo para mover a ZAP através da coluna.....	46
3.6.6.3	Tempo necessário para formação da ZAP.....	46

3.6.6.4	Razão de profundidade do leito	46
3.6.6.5	Capacidade de remoção da coluna	46
3.6.6.6	Eficiência da coluna e do processo	46
4	METODOLOGIA	48
4.1	Materiais	48
4.2	Síntese e Caracterização das Zeólitas.....	48
4.2.1	Síntese da zeólita ZSM-5.....	48
4.2.1.1	Síntese da zeólita ZSM-5 utilizando direcionador orgânico de estrutura	48
4.2.1.2	Síntese da zeólita ZSM-5 utilizando sementes	49
4.2.2	Síntese da zeólita Y	50
4.2.3	Recuperação dos sólidos.....	51
4.2.4	Calcinação.....	51
4.2.5	Prensagem das zeólitas	51
4.2.6	Caracterização das amostras	52
4.2.6.1	Difratometria de raios X.....	52
4.2.6.2	Análise térmica	52
4.2.6.3	Adsorção de nitrogênio	52
4.3	Ensaio de adsorção	53
4.3.1	Cinética de adsorção.....	53
4.3.2	Isotermas de adsorção	53
4.3.3	Adsorção em coluna.....	54
4.3.4	Cromatografia Gasosa	55
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
5.1	Difratometria de Raios X.....	56
5.2	Análise Térmica.....	57
5.3	Adsorção de nitrogênio	59
5.4	Ensaio de adsorção	62
5.4.1	Cinética.....	62
5.4.2	Isotermas de adsorção	64
5.4.3	Adsorção em coluna.....	68
6	CONCLUSÕES	73
	REFERÊNCIAS	75

1 INTRODUÇÃO

Compostos organoclorados estão presentes nas indústrias seja como insumo, intermediários ou produto acabado. Sua utilização é bastante variada, podendo ser encontrados em pesticidas (a exemplo do DDT), em fármacos (diclofenaco), na petroquímica (policloreto de vinila), em gases refrigerantes (CFCs), em solventes (clorofórmio), dentre outros. As plantas de produção de policloreto de vinila (PVC), por exemplo, possuem em suas correntes de efluentes de processo compostos organoclorados tais como o clorofórmio (CF), tetraclorometano (TCM), 1,2-dicloroetano (DCA), tetracloroetano (TCE), dentre outros (PELECH; MILCHERT; WROBEL, 2006). Dentre estes compostos, o DCA é aquele que está presente em maior concentração nos efluentes gerados como resíduo de plantas de produção de PVC, tornando-o o composto organoclorado volátil (COCV) mais abundante nos lençóis freáticos (LÓPEZ-FONSECA et al., 2002).

A necessidade de remoção destes compostos dos efluentes antes de sua disposição no meio ambiente está ligada a sua alta toxicidade e estabilidade, poder mutagênico e cancerígeno, bioacumulação em organismos vivos, além do potencial de destruição da camada de ozônio (MARTUCCI et al., 2012). Logo, um tratamento eficiente deve ser aplicado as correntes residuais do processo, evitando assim que esses compostos possam ser dispostos no meio ambiente.

Alguns tratamentos testados para a remoção deste tipo de poluente são baseados em: processos oxidativos avançados, colunas de absorção gasosa, osmose reversa, ultrafiltração e adsorção (PASTI et al., 2012). O uso da adsorção tem chamado à atenção devido o seu baixo custo de operação, além disto, o processo é puramente físico e tem uma teoria bem fundamentada. Entretanto, o tempo de operação do leito até a sua saturação, a regeneração do leito e a possível geração de um novo resíduo, este devido o processo de regeneração, são pontos negativos que devem ser levados em consideração (KHAN; GHOSHAL, 2000).

Os leitos adsorptivos podem ser, por exemplo, de carvão ativado, resíduos (como a casca do coco), minerais (pedra calcária), materiais poliméricos, zeólitas, entre outros, sendo o carvão ativado o adsorvente mais utilizado no tratamento por adsorção. Porém, alguns estudos apontam que o carvão ativado é pouco efetivo no tratamento de água contendo compostos muito solúveis ou de baixo peso molecular, como é o caso do DCA (MARTUCCI et al., 2012). Assim, como alternativa ao uso de carvão ativado como adsorvente, algumas zeólitas vêm sendo empregadas na remoção de alguns compostos. A vantagem no uso de

zeólitas como adsorvente é devido a sua estabilidade, incombustibilidade, baixa temperatura de regeneração, possibilidade de modificação de sua superfície e estrutura cristalina definida (GARROT; SIMONOT-GRANGE; CLAUSSE, 1999).

Devido a estes aspectos positivos, alguns pesquisadores têm investigado a utilização das zeólitas ZSM-5 e Y como adsorventes na adsorção de organoclorados. Ambas possuem processos de síntese bem definido, bem como suas estruturas cristalinas possuem diâmetro de poro com abertura suficiente para a adsorção das moléculas de DCA. Outra característica importante dessas zeólitas é a presença de canais tridimensionais, o que facilita a difusão das moléculas, evitando que elas se saturem rapidamente (LUNA; SCHUCHARDT, 2001). Ensaio de adsorção em batelada também apontam que ambas as zeólitas promovem uma remoção eficiente de DCA de soluções aquosas, mostrando que as duas tem potencial de utilização em colunas de adsorção (PASTI et al., 2012).

Com base no exposto, esse estudo visa avaliar a capacidade de adsorção do DCA em soluções aquosas utilizando estas zeólitas em colunas de adsorção, visto que o estudo da adsorção de soluções aquosas em colunas de adsorção recheadas com as zeólitas ZSM-5 e Y não estão bem definidos na literatura.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

O presente estudo visa avaliar a capacidade de adsorção de 1,2-dicloroetano das zeólitas ZSM-5 e Y, utilizando-as como meio adsorvente em colunas de adsorção.

2.2 Específicos

- Sintetizar as zeólitas que serão utilizadas como adsorvente;
- Caracterização das zeólitas sintetizadas por adsorção de N₂ líquido, difração de raios x e termogravimetria;
- Prensagem das zeólitas sintetizadas para a produção de partículas granulométricas que serão utilizadas como recheio na coluna de adsorção;
- Verificação do perfil das isotermas de adsorção do DCA nas zeólitas a partir de ensaios de adsorção em batelada;
- Avaliação da eficiência de remoção do DCA, solução aquosa, em coluna de adsorção.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Estipula-se que de todo o volume de água disponível em nosso planeta, apenas cerca de 1% está destinado ao consumo humano. Frequentemente, após sua utilização grande parte é descartada como efluente, por vezes sem o tratamento adequado, causando problemas de poluição ambiental (MANCUSO; SANTOS, 2003). Estima-se que no Brasil mais de 90% do efluente doméstico e cerca de 70% dos efluentes industriais são lançados sem tratamento prévio nos corpos de água (BRASIL, 2006). Os esgostos industriais no Brasil vêm sendo sistematicamente processados devido às entidades de controle ambiental dispor de instrumentos que obrigam as empresas a adotarem sistemas de tratamento de efluentes eficientes (TUCCI; HESPANHOL; CORDEIRO NETTO, 2001). No entanto, o tratamento de alguns resíduos industriais merece certa cautela devido à toxicidade dos contaminantes presentes no efluente, como é o caso dos rejeitos que possuem compostos organoclorados.

Efluentes que possuem COCVs representam um grande risco ao meio ambiente devido a sua alta estabilidade, a bioacumulação em organismos vivos e alta toxicidade, principalmente por sua ação em seres vivos, podendo ser cancerígeno e mutagênico. Além disto, a presença de COCVs na atmosfera está intimamente ligada à destruição da camada de ozônio. Portanto, há a necessidade de aplicar técnicas eficientes para eliminação destes compostos dos efluentes antes de sua disposição no meio ambiente (PELECH; MILCHERT; WROBEL, 2006).

3.1 Compostos Orgânicos Voláteis

Os compostos orgânicos voláteis (COVs), como a denominação já remete, apresentam como característica a sua alta volatilidade, mesmo quando estão sob condição ambiente. São exemplos de COVs: acetaldeído, benzeno, tetraclorometano, 1,2-dicloroetano, etilenoglicol, formaldeído, hexano, metil-etil-cetona, naftaleno, estireno, tolueno, xileno, entre outros (KHAN; GHOSHAL, 2000).

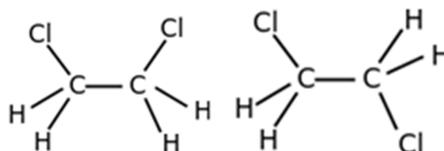
Embora a presença de COVs no ambiente seja ocasionada por incidência natural, as ações do ser humano possuem uma maior parcela de contribuição. Ainda que muitos dos COVs sejam compostos tóxicos, principalmente aos seres vivos devido a sua atividade mutagênica e carcinogênica, a utilização dos COVs é necessária devido à aplicabilidade destes compostos na indústria e em atividades do cotidiano, sendo sua principal forma de utilização a aplicação destes compostos como solvente seguido por uma variedade de processos industriais (LÓPEZ-FONSECA et al., 2002).

Como um importante subgrupo dos COVs, os COCVs contém cloro em sua composição e em sua maioria, se não em sua totalidade, são prejudiciais aos seres humanos (GIAYA; THOMPSON; DENKEWICZ, 2000). Muitos destes compostos são sintéticos, sendo utilizado em uma variada gama de aplicações, podendo ser empregados como: solventes de limpeza a seco, retardadores de chama, decapantes, desengraxantes industriais, produtos de limpeza, lubrificantes, combustíveis líquidos, pesticidas, herbicidas e fungicidas (LEE; CORD-RUWISCH; MANEFIELD, 2010).

3.2 1,2-Dicloroetano (DCA)

O DCA é um hidrocarboneto estereoisomérico alifático halogenado de cadeia saturada, conforme ilustrado na Figura 1, que não é produzido espontaneamente pela natureza.

Figura 1 - Estrutura molecular do 1,2-dicloroetano.



Fonte: Autor, 2018.

O 1,2-dicloroetano é um líquido incolor na temperatura ambiente, altamente volátil, solúvel em água e possui odor adocicado de clorofórmio. Sua pressão de vapor é de 62,5 mmHg a 293,15 K, cerca de 8,4 kPa (CETESB, 2012). Alguns dados adicionais sobre o composto podem ser observados no Quadro 1.

Quadro 1 - Informações a respeito do 1,2-dicloroetano.

Nomenclatura	1,2-dicloroetano
Registro no CAS	107-06-2
Limite de exposição ACGIH*	10 mg·L ⁻¹
Limite de exposição NR-15** (inalação)	39 mg·L ⁻¹ ou 156 mg·m ⁻³
Ponto de fusão	-35,4 °C
Ponto de ebulição	83,5 °C
Ponto de fulgor	15,6 °C
Limite inferior e superior de inflamabilidade	6,2% e 15,6%
Solubilidade em água	0,84%
Massa específica a 20 °C	1,25 g·cm ⁻³
Nocivo se ingerido (DL ₅₀ *** em camundongos)	413 mg·kg ⁻¹

Fonte: Adaptado de CARBOCLORO, 2013.

*Association Advancing Occupational and Environmental Health

**Norma Regulamentadora

***Dose Letal Mediana

O DCA foi por muito tempo utilizado como aditivo na gasolina acrescido ao chumbo, porém esta prática está em desuso devido aos dois compostos serem nocivos. Por muito

tempo, foi também utilizado como fumigante, mas tal prática também foi abolida (CETESB, 2012).

Atualmente, a maior parte da produção mundial deste composto é voltada para a produção do monômero cloreto de vinila, que é usado para a produção do PVC. Ele também é utilizado na produção do 1,1,1-tricloroetano (TCIA), tricloroeteno (TCIE), tetracloroeteno (TCE) e etilenodiaminas. Uma menor quantidade é empregada na indústria como solvente, para remoção de chumbo em gasolina, limpeza de têxteis e equipamentos, na extração de óleos de sementes, no processamento de gordura animal, e para a produção de pesticidas e fármacos (GWINN et al., 2011).

Por ser a maior consumidora do DCA produzido, as plantas de produção de PVC são as que mais lançam o DCA como rejeito, seja no ar ou como efluente líquido. Outras fontes poluidoras incluem os efluentes das indústrias que o produzem ou o utilizam como matéria-prima para outros compostos (e.g. TCIA), os efluentes de tratamento de águas subterrâneas contaminadas, vazamentos e emissões a atmosfera de locais que armazenam resíduos contaminados (MARTUCCI et al., 2012).

Na maioria dos casos em que os efluentes líquidos são lançados no meio ambiente, o DCA se volatiliza para a atmosfera, não permanecendo no corpo de água ao qual o efluente é disposto. A exceção ocorre quando os efluentes penetram no solo e contaminam as águas subterrâneas, onde a volatilidade é restrita. No ar, o composto tem persistência moderada, com tempo de meia-vida que varia entre 43 e 111 dias (CETESB, 2012).

3.3 Potencial tóxico

Os COCVs vêm sendo apontados como um dos principais grupos de poluentes, e um dos que mais requerem a atenção. O problema da contaminação por organoclorados está também na forma generalizada de como estes compostos tem se difundido, podendo verificar a presença de tais compostos na atmosfera e em regiões isoladas no planeta, como na região ártica. Os principais motivos para tal preocupação se dão pelo fato de que os COCVs são altamente tóxicos, de difícil degradação natural e tendem a se bioacumular no meio ambiente (FREIRE et al., 2000).

Sua toxicidade está relacionada ao fato de que estes compostos são tipicamente irritantes, inflamáveis e cancerígenos, tais como o formaldeído, o benzeno e o 1,2-dicloroetano, além de serem mutagênicos, tetarogênicos e estarem envolvidos na destruição da camada de ozônio (GIAYA; THOMPSON; DENKEWICZ, 2000).

O contato com o DCA pode provocar irritação na pele e nos olhos. Quando inalado pode provocar sintomas alérgicos, náuseas, vômito, cansaço, falta de ar, nevrosismo, dor abdominal, diarreia e alteração do batimento cardíaco. Segundo a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC), o DCA é classificado como possivelmente carcinogênico aos seres humanos, grupo 2B, já que há estudos demonstrando os efeitos em animais, mas não há evidências suficientes em seres humanos. Estes estudos apontaram que o composto pode causar danos nos rins, fígado e sistema nervoso central (CARBOCLORO, 2013).

O DCA já foi estudado em uma variedade de ensaios, demonstrando, em múltiplos testes realizados em animais de laboratório e *in vitro*, com diferentes rotas de exposição, que o DCA é um composto genotóxico. Sua ação genotóxica é devido à formação de DNA adulto, mutações genéticas e aberrações cromossômicas, quando exposto a enzimas de ativação. Sua absorção no organismo é rápida e extensiva, sendo assimilado através dos pulmões, do trato gastro intestinal e da pele. É reportado que devido a sua presença como contaminante há um aumento dos riscos de doenças cerebrais, de cânceres pancreáticos, linfáticos, hematopoiéticos e de estômago. Os estudos demonstram que a ação genotóxica do DCA ocorre quando este está presente no sangue em uma concentração de 5 a 10 mg·mL⁻¹, o que corresponderia a exposição por inalação de ar com uma concentração de 150 mg·L⁻¹ de DCA ou doses orais de 25 mg de DCA por quilo do organismo exposto, sendo este testado em ratos (GWINN et al., 2011).

3.4 Exigências ambientais

Devido à alta toxicidade do DCA, os órgãos ambientais têm tomado medidas cabíveis a fim de controlar o despejo de efluentes contendo tal substância, além de verificar a qualidade da água destinada ao consumo humano, assegurando uma qualidade compatível com o uso mais exigente ao qual a água seja destinada, como expressa a Lei 9433-97, conhecida como Lei das Águas (BRASIL, 1997).

A Resolução normativa CONAMA 357 de 18 de março de 2005 e sua complementar 430 de 13 de maio de 2011 estabelecem as condições e padrões de lançamento de efluentes conforme o enquadramento do corpo receptor. O Quadro 2 apresenta a concentração limite do DCA em efluentes que podem ser lançados nos corpos receptores segundo as resoluções acima citadas (BRASIL, 2005).

Quadro 2 - Padrões de lançamento de efluentes contendo 1,2-dicloroetano.

Classificação das águas	Águas doces	Águas salgadas com cultivo ou pesca	Águas salobras com cultivo ou pesca
Valores máximos ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	10	37	37

Fonte: Autor, 2018.

Os padrões de potabilidade baseados na portaria 2.914 de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde e na diretriz apresentada pela Organização Mundial da Saúde (WHO) estão expostos no Quadro 3 (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2017; BRASIL, 2011).

Quadro 3 - Padrões de potabilidade para o 1,2-dicloroetano.

Legislação	Portaria 2.914	Diretriz da WHO
Valores máximos ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	10	30

Fonte: Autor, 2018.

Na utilização de água subterrânea o valor máximo permitido para determinados fins é estabelecido pela Resolução normativa do CONAMA 396 de 3 de abril de 2008. Os padrões estão apresentados no Quadro 4 (BRASIL, 2008).

Quadro 4 - Padrões para utilização de águas subterrâneas contendo 1,2-dicloroetano.

Utilização	Consumo humano	Dessedentação de animais	Recreação
Valores máximos ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	10	5	10

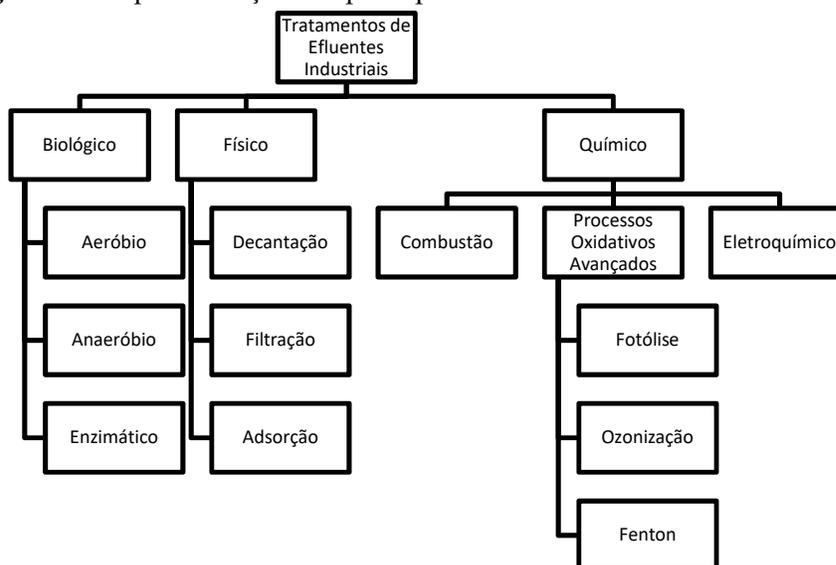
Fonte: Autor, 2018.

3.5 Tratamento de Efluentes

A diversidade de compostos presentes nos efluentes industriais, muitos deles altamente tóxicos, como é o caso dos COCVs, aliado a baixa eficiência dos processos de tratamento convencionais na depuração dos mesmos são fatores que promovem o estudo de novas tecnologias, bem como o emprego das existentes em diferentes arranjos buscando aumentar a eficiência do processo de tratamento (FREIRE et al., 2000).

Os tratamentos podem ser enquadrados em duas classificações: os que se baseiam em métodos destrutivos e os que se baseiam em métodos não destrutivos. Os métodos destrutivos envolvem a oxidação dos compostos a produtos que não oferecem riscos ao meio ambiente, podendo ainda ser classificado em biológicos ou químicos. Já os baseados em métodos não destrutivos são de natureza física e abrangem os tratamentos por: adsorção, absorção, condesação, filtração, entre outros (DÍAZ et al., 2004).

A Figura 2 apresenta um fluxograma com exemplos dos principais métodos de tratamento. De forma exemplificativa, o Quadro 5 apresenta um breve resumo sobre os processos mais empregados pela indústria no tratamento de efluentes contendo COVs.

Figura 2 - Esquemática das principais técnicas de tratamento de efluentes.

Fonte: Adptado de Freire et al., 2000.

Quadro 5 - Resumo das técnicas de tratamento de efluentes mais difundidas na indústria.

Técnica	Aspectos Positivos	Aspectos Negativos	Resíduo gerado
Oxidação térmica	Recuperação da energia (máximo de 85%)	Compostos halogenados podem requerer um equipamento de controle adicional	Produtos de combustão
Oxidação catalítica	Recuperação da energia (máximo de 70%)	Eficiência sensível as condições de operação, certos compostos podem envenenar o catalisador	Produtos de combustão
Biológico	Menor investimento inicial, produz resíduos menos perigosos	Processo lento, seletividade dos microorganismos, não há recuperação	Biomassa
Condensação	Recuperação do produto pode reduzir os custos	Requer manutenção rigorosa, não recomendado para substâncias com ponto de ebulição maior que 33 °C	Condesado
Absorção	Recuperação do produto pode reduzir os custos	Requer manutenção rigorosa, pode requerer pré-tratamento	Água residual
Adsorção em carvão ativado	Recuperação do adsorvido pode reduzir os custos	Sensível à umidade, alguns compostos podem obstruir os poros	Compostos adsorvidos
Adsorção em zeólita	Recuperação do adsorvido pode reduzir os custos, efetiva em adsorção úmida	Alto custo da zeólita, aplicação restrita	Compostos adsorvidos
Separação por membrana	Recuperação por solvente pode reduzir os custos	Custo das membranas	Membranas esgotadas

Fonte: Adaptado de Khan e Ghoshal, 2000.

Industrialmente, o processo de combustão é o mais empregado devido a sua capacidade de destruição dos COVs e a possível recuperação do calor gerado no processo. Porém, este processo pode gerar produtos de combustão também tóxicos, o que limita sua aplicabilidade. Uma alternativa é o processo de combustão catalítica, o qual possibilita a redução de energia empregada no processo e oferece um maior controle dos produtos formados. Outros métodos promissores são os baseados em processos oxidativos avançados. No entanto, tais métodos ainda demandam mais estudos para o seu desenvolvimento, além da necessidade de aperfeiçoar os reatores para a escala industrial (FREIRE et al., 2000; KHAN; GHOSHAL, 2000).

Os processos biológicos oferecem uma barata e eficiente alternativa para o tratamento de efluentes contendo COVs. Todavia, a seletividade dos microorganismos, o elevado tempo de residência, e sua aplicação limitada são fatores negativos (KHAN; GHOSHAL, 2000).

De uma forma geral, os processos físicos são eficazes na remoção dos contaminantes dos efluentes, porém sem que haja a degradação destas substâncias. Assim, a nova fase formada, embora tenha um menor volume, possui uma concentração do contaminante mais elevada. Como apresentado no Quadro 5, vale ainda ressaltar que devido a tais métodos apresentarem a possibilidade de recuperação dos COVs, de forma que possam voltar ao processo produtivo, os custos operacionais podem ser amortizados. Além disto, apresentam elevada eficiência de tratamento e baixo custo operacional.

Uma alternativa é a aplicação em conjunto de alguns métodos destrutivos com os métodos físicos, o que torna, na maioria dos casos, o processo menos dispendioso, já que o volume a ser degradado pelo método destrutivo é reduzido a partir de um pré-tratamento utilizando um método físico. Um exemplo disso é a utilização de sólidos porosos, onde estes assumem o duplo papel de serem adsorventes e catalisadores em reações de combustão.

Pensando nisso, Chintawar e Greene (1997) e López-Fonseca et al. (2002) avaliaram a capacidade de adsorção e a eficiência como catalisadores em fase gasosa de zeólitas ZSM-5 modificadas pela adição de cromo e paládio em reações de combustão do DCA e do 1,1,2-tricloroetano (CHINTAWAR; GREENE, 1997; LÓPEZ-FONSECA et al., 2002). De forma semelhante, Kobayashi, Ito e Nakano (2003) avaliaram o uso da zeólita mordenita e de alfa-alumina, ambas impregnadas com platina, como catalisadores na reação de combustão do 1,2-dicloroetano (KOBAYASHI; ITO; NAKANO, 2003).

Todos estes estudos apresentaram resultados positivos ao uso de zeólitas tanto como adsorventes quanto como catalisadores em reações de combustão ou oxidação catalítica. A partir disto, é possível constatar que a aplicação dos métodos físicos, tal como a adsorção, no tratamento de efluentes é imprescindível, seja como método principal, como um pré-tratamento ou até mesmo polimento final, para um tratamento eficaz (FREIRE et al., 2000).

Dando ênfase ao processo de adsorção, pode-se citar ainda a possibilidade de tratar efluentes com concentrações variadas de COVs e operar a temperatura ambiente. As zeólitas possuem ainda a vantagem em relação ao carvão ativado por apresentarem a capacidade de serem empregadas como catalisadores, ou suporte de catalisadores, devido à possibilidade de operar a temperaturas elevadas, o que permite o emprego da oxidação catalítica ou térmica como tratamento do leito adsorvente saturado, além de possuírem maior eficiência em tratamento de efluentes úmidos (KHAN; GHOSHAL, 2000).

3.6 Adsorção

3.6.1 Definição

A adsorção ocorre pela transferência de massa de um composto presente em um fluido para a fase sólida devido à propriedade que os sólidos porosos possuem de concentrar em sua superfície certas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, permitindo separá-las da fase fluida, com a transferência de massa ocorrendo por um processo espontâneo movido pelo gradiente de concentração do adsorvato. O processo inverso à adsorção, que se caracteriza pelo desprendimento do adsorbato da superfície do adsorvente, é denominado dessorção (GOMIDE, 1988).

Por ser um processo que ocorre na superfície de um sólido, a adsorção é influenciada pela solubilidade do adsorvato no adsorvente, da estrutura molecular do adsorvato, e também da área superficial total, do volume de poro, diâmetro do poro e da porosidade do material adsorvente. No sistema sólido-solução a adsorção difere, em geral, daquela que ocorre no sistema sólido-gás. No sistema sólido-solução, o equilíbrio é influenciado, além dos fatores enumerados anteriormente, pela interação entre solvente-adsorvato e solvente-adsorvente. Portanto, caso o solvente seja solúvel no adsorvente, as moléculas de solvente passam a competir com as moléculas do adsorbato. Como exemplo, para o caso de soluções bastante diluídas em que o solvente é solúvel no adsorvente, os poros do adsorvente serão praticamente preenchidos por completo pelas moléculas do solvente. Este fato, geralmente, também ocorre

em misturas multicomponentes, sendo elas gasosas ou líquidas (BEMBNOWSKA; PELECH; MILCHERT, 2003).

Como um dos fatores que influenciam a adsorção, a interação entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente pode acontecer através de duas formas: adsorção física, ou fisissorção, e adsorção química, ou quimissorção, baseando nas forças que as unem.

A adsorção física é um processo que ocorre quando há uma fraca interação das moléculas do adsorbato com a superfície do adsorvente. Essa interação forma inicialmente uma monocamada que recobre a superfície do sólido, podendo formar multicamadas caso a estrutura porosa permita. Sendo a energia insuficiente para manter as ligações entre adsorbato e adsorvente, as moléculas mantêm sua identidade e o processo atinge rapidamente o equilíbrio. O processo de fisissorção é, portanto, reversível, exotérmico e ocorre a baixas temperaturas, sendo o aumento da temperatura inversamente proporcional à capacidade de adsorção do material adsorvente (ATKINS; PAULA, 2008).

Por ser um processo reversível, sua aplicabilidade como processo de separação é possível, já que este permite a separação do composto desejado do meio fluido através da adsorção e a recuperação do composto adsorvido em sua forma original pelo processo de dessorção.

Já a quimissorção ocorre somente em monocamada e geralmente é precedida de adsorção física. A adsorção química tem como característica a forte interação entre o adsorbato e o adsorvente, estando no mesmo patamar das ligações químicas. A ligação entre o adsorbato e o adsorvente, que pode ser de natureza covalente ou iônica, altera a estrutura do adsorbato, tornando-o extremamente reativo. Ao contrário da adsorção física, a adsorção química ocorre a altas temperaturas, porém a reação de adsorção é limitada a uma faixa de temperatura a qual a quimissorção é apreciável. Quando em baixas temperaturas, o processo de quimissorção demanda de um longo período de tempo para que o equilíbrio seja alcançado (FOGLER, 2002).

Por conta da irreversibilidade do processo, a quimissorção é utilizada para suportar metais com propriedades catalíticas sobre sólidos porosos que, após esse processo, são aplicados como catalisadores heterogêneos (RUTHVEN, 1984).

De forma resumida, o Quadro 6 apresenta algumas características dos processos de adsorção física e química para efeito comparativo.

Quadro 6 - Comparativo entre os processos de quimissorção e fisissorção.

Adsorção física	Adsorção química
Baixo calor de adsorção	Calor de adsorção na ordem de entalpias de reação
Não específica	Altamente específica
Mono ou multicamadas	Somente monocamada
As moléculas adsorvidas não sofrem dissociação	Pode ocorrer dissociação das moléculas
Ocorre a baixas temperaturas	Ocorre a altas temperaturas
Não precisa de ativação, é rápida e reversível	Precisa de ativação e pode ser irreversível
Decresce com o aumento da temperatura	Complexo
Não há transferência de elétrons, mas pode ocorrer polarização do adsorbato	Há a transferência de elétrons, levando a formação de ligação química
Aplica-se a sistemas de separação	Aplica-se em catálise

Fonte: Adaptado de RUTHVEN, 1984.

3.6.2 A adsorção como um processo de separação

Como vantagens sobre outras operações de separação, a adsorção apresenta um baixo consumo de energia, a possibilidade de separação de misturas azeotrópicas, a flexibilidade do sistema, o baixo custo operacional e a não necessidade de uso de outros componentes para ajudar na separação (MARTUCCI et al., 2015).

No entanto, para um processo de adsorção ser empregado em escalas comerciais é necessária à aplicação de uma grande quantidade de um adsorvente adequado, o que implica em um alto custo inicial. Este empecilho levou os pesquisadores a buscarem novos sólidos adsorventes que possuíssem maior afinidade com o composto ao qual se quer adsorver e uma maior capacidade de adsorção, o que implica em redução da coluna de adsorção e aumento do tempo de operação. Inicialmente os processos adsorptivos utilizaram uma série de carvões ativados e sílica gel como adsorvente e, posteriormente, fizeram uso de outros sólidos porosos, como aluminas, argilas e biomassa. Porém, foi só com o desenvolvimento de peneiras moleculares, especialmente as zeólitas sintéticas, e sua aplicação como adsorventes que o processo foi substancialmente melhorado. Alguns dos processos ao qual se aplica a adsorção para separação ou purificação da corrente fluida incluem a desidratação de líquidos orgânicos, remoção de peróxidos de óleos vegetais, de gorduras e óleos animais, remoção de contaminantes sulfurosos e hidrocarbonetos de efluentes aquosos, remoção de pigmentos e ácidos nucleicos, entre outros (RUTHVEN, 1984).

Na remoção de COVs, alguns autores apontam que a utilização da adsorção como processo de tratamento das correntes de efluentes, tanto gasosos como líquidos, não só é viável, como é um dos que possui o menor custo de operação dentre os métodos de

tratamento, além de possuir uma alta eficiência de remoção, sendo sempre maior que 90% (KHAN; GHOSHAL, 2000; PELECH; BEMBNOWSKA; MILCHERT, 2005). Quando empregado juntamente com o processo de oxidação catalítica, o processo de adsorção se torna ainda mais vantajoso devido a sua capacidade de reduzir o volume que será tratado pela oxidação catalítica, reduzindo o custo de operação (MIGNARD et al., 2008).

3.6.3 Adsorventes

Para avaliar se determinado adsorvente é comercialmente viável, Gomide (1988) destaca que o adsorvente deve possuir uma série de características, tais como: alta seletividade aos compostos desejados, alta capacidade de adsorção, resistência mecânica, térmica e hidrotérmica, baixa perda de carga, inércia química, baixa densidade, elevada área superficial específica e baixo custo (GOMIDE, 1988).

É notório, portanto, que devido aos diversos fatores que influenciam o processo de adsorção, não há um adsorvente que apresente capacidade de adsorção mais elevada que os demais adsorventes para todas as aplicações da adsorção, sendo necessário aplicar em cada processo um adsorvente específico. Desta forma, se faz necessário o desenvolvimento de novos materiais porosos bem como a manipulação dos mesmos ou de materiais já existentes.

Nesta busca pelo melhor adsorvente para um processo específico, Díaz et al. (2004) estudaram a adsorção gasosa em alumina, nas zeólitas 13X e 5A e em carvão ativado de diversos alcanos, compostos cíclicos, benzeno e compostos clorados (DÍAZ et al., 2004). Brunchi et al. (2012), por exemplo, investigaram a capacidade de adsorção de vinte e um diferentes tipos de adsorventes comerciais, dentre eles: aluminas ativadas, resinas poliméricas, negro de carbono grafitado, peneiras moleculares de carbono, zeólita NaY e silicalita de magnésio ativada; na adsorção de uma solução de tolueno contendo traços de butanal, 2-etil-2-hexanal, 2,6-dimetilciclohexanona, 2-metoxi-1,3,5-trimetilbenzeno e 2,4,6-trimetilfenol (BRUNCHI et al., 2012).

No desenvolvimento e na investigação de novos adsorventes, Zhao et al. (2016) aplicaram diferentes nanotubos de carbono de múltiplas paredes a fim de avaliar a capacidade de adsorção destes materiais para diversos contaminantes emergentes em solução aquosa, dentre eles: três clorofenóis, sete sulfonamidas e três fármacos não antibióticos (ZHAO et al., 2016).

Dito isto, nos tópicos abaixo serão apresentados breves resumos dos adsorventes mais utilizados pela indústria: carvão ativado, sílica gel, alumina e zeólitas, que será tratada mais aprofundadamente.

3.6.3.1 Carvão ativado

O carvão ativado é o material poroso mais largamente aplicado como adsorvente pela indústria devido a sua elevada área superficial específica e eficiência na remoção de compostos organofílicos (DÍAZ et al., 2004).

É produzido pela pirólise de materiais carbonáceos seguida pela ativação com vapor ou dióxido de carbono a altas temperaturas, entre 700 e 1100 °C. Sua estrutura porosa é formada pelo empilhamento desordenado de microcristalitos de grafite, ao qual gera brechas entre os cristais, possibilitando a formação de microporos. Portanto, a distribuição do tamanho dos poros e o diâmetro dos poros são afetados pelas condições adotadas nos procedimentos de pirólise e ativação, o que possibilita produzir materiais com características distintas. A superfície do carvão ativado é essencialmente hidrofóbica e organofílica, podendo apresentar aspecto polar devido à oxidação da superfície. Devido a sua natureza, o carvão ativado é amplamente utilizado na adsorção de orgânicos apolares, como nos processos de purificação da água, branqueamento de soluções de açúcar, recuperação de vapores da gasolina em automóveis e em sistemas de recuperação de solventes (RUTHVEN, 1984).

3.6.3.2 Sílica Gel

A sílica gel é um material amorfo, polar e de grande porosidade que é obtido através da desidratação da sílica coloidal, podendo ser representada pela fórmula $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, com a água presente principalmente na forma de grupos hidroxila. Sua estrutura porosa pode ser controlada manipulando as condições de síntese, o que permite obter um material com diâmetros e distribuições de poros distintos. Devido à presença dos grupos hidroxila em sua superfície, a sílica gel apresenta maior afinidade com compostos polares, tais como a água, álcoois, fenóis, aminas e hidrocarbonetos apolares. Por conta de sua seletividade a compostos aromáticos, a sílica gel foi empregada na separação de aromáticos dos compostos parafínicos e naftenos no processo conhecido como Arosorb, marca registrada da *Universal Oil Products*, porém, sua maior aplicação é como dessecante na remoção de umidade de correntes gasosas (RUTHVEN, 1984).

3.6.3.3 Alumina

A alumina é uma forma porosa de elevada área do óxido de alumínio. É geralmente sintetizada a partir da bauxita, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ou de monohidratados pela desidratação e cristalização a elevadas temperaturas. Sua superfície é mais polar do que a da sílica gel e pode apresentar caráter ácido ou básico (RUTHVEN, 1984).

Sua principal aplicação é como dessecante, ainda que seja utilizada também como adsorvente de hidrocarbonetos (DÍAZ et al., 2004). Embora apresente superfície mais polar do que a sílica gel, a baixa temperatura a sílica gel apresenta capacidade de adsorção de água mais elevada, caracterizando-a como um melhor dessecante. O contrário ocorre a elevadas temperaturas, que é quando a alumina apresenta uma capacidade de adsorção maior do que a sílica gel, o que a levou a ser utilizada na secagem de correntes úmidas de ar e gases quentes. No entanto, a alumina vem sendo substituída por peneiras moleculares na maioria das aplicações práticas a qual é aplicada (RUTHVEN, 1984).

3.6.3.4 Zeólitas

Embora seja o mais comum adsorvente utilizado nas aplicações práticas, principalmente por possuir baixo custo de aquisição, o carvão ativado possui algumas limitações, como o risco de incêndio, baixa estabilidade térmica, baixa seletividade e o risco de contaminação orgânica. Como forma de contornar estes problemas apresentados pelo carvão ativado, alguns adsorventes inorgânicos foram propostos, com destaque para os materiais zeolíticos (KHAN; GHOSHAL, 2000).

Zeólitas são sólidos inorgânicos cristalinos, de origem natural ou sintética, na maioria das vezes são aluminossilicatos, que podem apresentar uma variedade de estruturas decorrente da variação dos materiais precursores e do processo a qual as geraram (PIRES et al., 2002).

As zeólitas possuem uma vasta aplicabilidade devido as suas propriedades estruturais e composicionais, como estruturas de poros definidas, o que permite empregar a seletividade de forma, propriedades ácidas, boa estabilidade térmica e capacidade de troca iônica. As zeólitas que apresentam baixa razão de Si/Al em sua composição são comumente empregadas na adsorção de compostos polares e na remoção de cátions por troca iônica nas plantas de produção de água potável. Já aquelas que apresentam elevada razão de Si/Al são materiais hidrofóbicos e organofílicos ao qual são largamente utilizados como adsorventes de

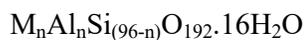
compostos apolares. Portanto, as zeólitas mostram ser maleáveis quanto a sua polaridade, podendo ser modificadas em sua estrutura e composição química (MARTUCCI et al., 2012).

Zeólitas tais como a 13X (NaX) e a zeólita 5A (CaA) têm sido utilizadas na separação de hidrocarbonetos (DÍAZ et al., 2004). As zeólitas também têm sido aplicadas com eficácia na remoção de COVs de baixo peso molecular, ao qual apresentam capacidades adsorptivas mais elevadas quando comparadas aos carvões ativados comerciais (CHINTAWAR; GREENE, 1997). Pires e Fernandes (2016), por exemplo, se propuseram a estudar a adsorção em fase gasosa de compostos orgânicos voláteis de funções orgnânicas diferentes em uma zeólita comercial do tipo L (FERNANDES; PIRES, 2016).

A maioria destas zeólitas que têm sido aplicadas na separação de COVs possui caráter hidrofóbico, por vezes são aplicadas até em sua forma silicada. São exemplos os estudos desenvolvidos por Cosseron et al. (2013) e Martucci et al. (2012). Os primeiros autores avaliaram a capacidade de adsorção em zeólitas hidrofóbicas (chabazita, SSZ-23, silicalita-1 e Beta) dos gases: n-hexano, p-xileno e acetona; verificando que todas as zeólitas testadas não apresentaram redução em sua capacidade de adsorção mesmo após vários ensaios de adsorção-dessorção (COSSERON et al., 2013). Já Martucci et al. (2012) investigaram o processo de adsorção aquosa do 1,2-dicloroetano em uma zeólita mordenita de alto teor de silício, razão de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (RSA) igual a 200. Embora algumas delas apresentem capacidade de adsorção menor que alguns carvões ativados comerciais para determinadas aplicações, sua regeneração é total a baixa temperatura, além de não serem destruídas no processo (CLAUSSE et al., 1998).

3.6.3.4.1 Zeólita ZSM-5

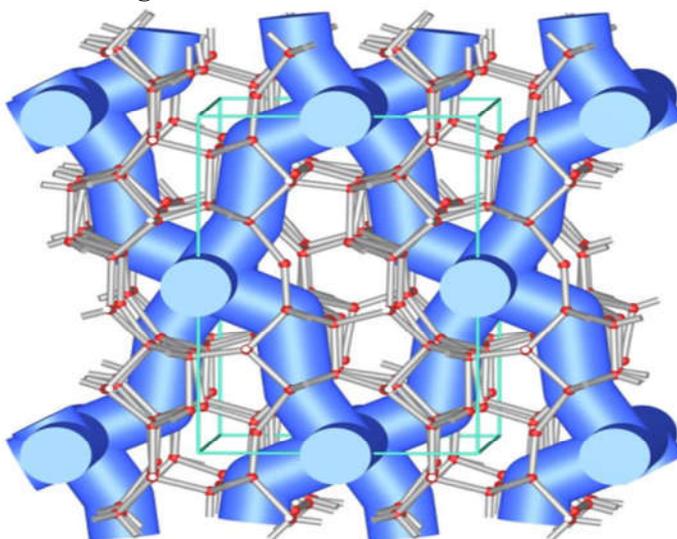
A zeólita ZSM-5 foi primeiramente sintetizada pela empresa Mobil em 1972, e desde a sua descoberta, ela foi material de diversos estudos devido as suas características estruturais (KIM et al., 2006). A ZSM-5, do inglês *Zeolite Socony Mobil*, com o número cinco representando a abertura de poro em angström, faz parte da família pentasil, com estrutura do tipo MFI, do inglês *Mobil Five*. Sua célula unitária possui a seguinte fórmula empírica quando hidratada:



Onde M é o cátion de contrabalanceamento de valência n (FOLETTTO; KUHNEN; JOSÉ, 2000).

A ZSM-5 é formada por unidades compostas por anéis de cinco tetraedros. A combinação dessas unidades forma a estrutura apresentada na Figura 3. Sua estrutura porosa composta de canais tridimensionais é caracterizada pela intersecção de canais sinusoidais elípticos com abertura de poro de aproximadamente $5,1 \times 5,4 \text{ \AA}$, com canais circulares retos que possuem abertura de poro de aproximadamente $5,4 \times 5,6 \text{ \AA}$, ambos formados por anéis de dez membros como demonstrado na Figura 5 (COSSERON et al., 2013).

Figura 3 – Estrutura da zeólita ZSM-5.



Fonte: Müller, 2013.

A zeólita ZSM-5 é um aluminossilicato que apresenta razões de Si/Al que variam desde 10 até 500, sendo possível a aplicação dela em processos que exijam o emprego de materiais tanto hidrofílicos quanto hidrofóbicos (COSSERON et al., 2013).

Na indústria, a ZSM-5 tem sido empregada em diversas aplicações na catálise, como nos processos de craqueamento, desparafinação, alquilação, isomerização, aromatização, separação, dentre outros. Na conversão do metanol à gasolina, por exemplo, sua estrutura porosa de pequena dimensão apresenta maior seletividade para hidrocarbonetos C5 e aromáticos. Similarmente, no processo de craqueamento catalítico fluidizado, a zeólita apresenta maior seletividade para a produção de compostos leves, tal como os gases liquefeitos de petróleo e o eteno (REN et al., 2010).

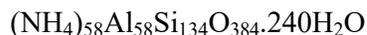
3.6.3.4.2 Zeólita Y

As zeólitas com estruturas do tipo faujasita começaram a ser estudadas por Damour em 1848 quando este publicou uma análise química deste tipo de zeólita. No entanto, a síntese

de zeólitas com estas estruturas, as zeólitas X e Y, só foram sintetizadas em 1959 e em 1964 por R. M. Milton e D. W. Breck, respectivamente (STAMIRES, 1973).

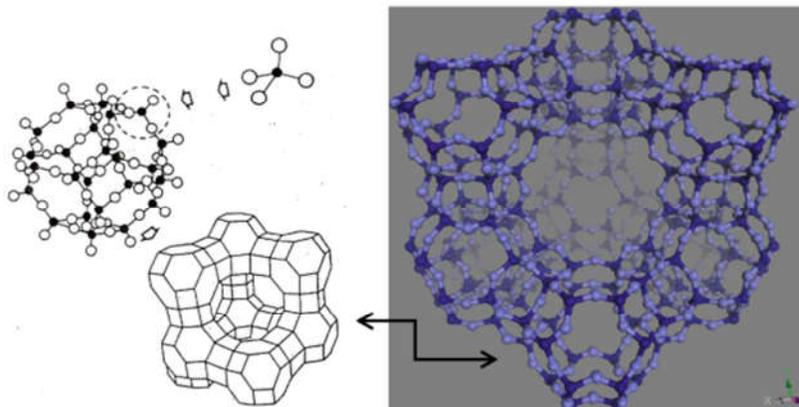
As zeólitas X e Y possuem estrutura cristalina idêntica, podendo ser diferenciadas apenas pela razão Si/Al intrarreticular, que é maior que 2,5 para a Y e entre 1 e 1,5 para a X. A estrutura destas zeólitas possui 192 tetraedros por célula unitária, tendo como forma de construção básica a cavidade da sodalita, que, unidas através de suas faces hexagonais por meio de uma estrutura em forma de prisma hexagonal, com diâmetro de 2,2 Å, formam um poliedro com abertura de poros com diâmetro de 7,4 Å formado por anéis de 12 membros que levam a uma supercavidade de 12,4 Å de diâmetro (GIANNETTO, 1990).

As combinações destas estruturas formam a arquitetura final da zeólita Y, podendo ser representada pela fórmula química a seguir:



A Figura 4 apresenta de forma esquematizada a formação da estrutura da zeólita Y.

Figura 4 – Estrutura da zeólita Y.



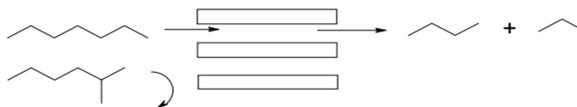
Fonte: Müller, 2013.

3.6.3.4.3 Aplicações

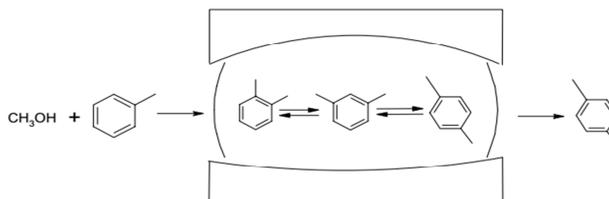
Segundo Luna e Schuchardt (2001) as zeólitas possuem como características: elevada área superficial específica; alta capacidade adsortiva; podem exibir estruturas que variam de altamente hidrofílicas até altamente hidrofóbicas; permitem a criação de estruturas com sítios ativos; possuem estrutura de poros com dimensões moleculares; sua estrutura porosa lhe confere diferentes tipos de seletividade de forma, como a de reagente, de produto e de estado de transição, como mostrado na Figura 5 (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

Figura 5 - Seletividade em zeólitas.

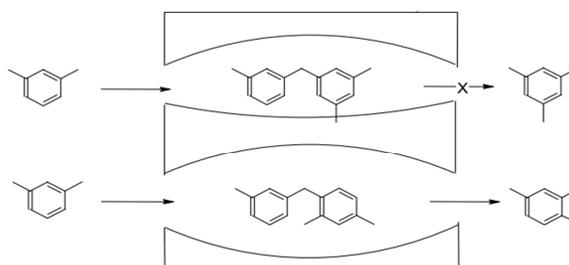
Seletividade de reagente:



Seletividade de produto:



Seletividade do estado de transição:



Fonte: Luna e Schuchardt, 2001.

Em virtude destas características, tem crescido um grande interesse científico nessas estruturas devido às diversas aplicações industriais aos quais as zeólitas podem ser empregadas em: catálise, adsorção, troca iônica, medicina, eletrônica, entre outras (MOLINER et al., 2011). As zeólitas têm sido utilizadas principalmente como adsorventes no processo de purificação de gases, mas também são empregados como trocadores iônicos em detergentes, como suporte para catalisadores ou como catalisadores nas indústrias químicas e petroquímicas, principalmente na síntese de produtos orgânicos cujas moléculas possuem diâmetro cinético inferior a 10 Å (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

Em seu emprego como adsorvente, as zeólitas Y e ZSM-5 foram aplicadas em estudos que objetivavam avaliar a capacidade de remoção de COVs de correntes de efluentes. Clause et al. (1998), por exemplo, fizeram uso da zeólita Y desaluminada em ensaios de adsorção gasosa monocomponente de compostos orgânicos voláteis (DCM, DCA, TCIE, TCE) a fim de verificar sua capacidade de adsorção, realizando também um estudo multicomponente em coluna para verificar a seletividade da zeólita em relação aos compostos testados. Seu estudo demonstrou que a capacidade de adsorção da zeólita é inversamente proporcional à polaridade dos compostos, seguindo a ordem TCE>TCIE>DCM>DCA, sendo coerente com sua hidrofobicidade. A partir do ensaio multicomponente, os autores constataram que a ruptura do

leito ocorre primeiramente para o composto mais volátil, seguindo a ordem: DCM>DCA>TCIE>TCE. Os autores ainda verificaram uma total dessorção dos compostos testados quando a coluna foi regenerada a 80 °C (CLAUSSE et al., 1998).

Já Garrot, Simonot-Grange e Clause (1999) avaliaram o potencial de aplicação das zeólitas Y (Si/Al = 100) e ZSM-5 (Si/Al = 500) dealuminadas como adsorventes no processo de purificação de ar contendo COCVs: DCM, DCA, TCIE e TCE. Em ensaio multicomponente a zeólita Y mostrou ser mais seletiva aos compostos menos voláteis, que também são os menos solúveis em água. Já a zeólita ZSM-5 apresentou característica oposta, sendo mais seletiva aos compostos mais solúveis em água. Portanto, as ordens de seletividade para as zeólitas Y e ZSM-5, respectivamente, são TCE>TCIE>DCA>DCM e DCA≈DCM>TCIE>TCE. De acordo com o comportamento apresentado pelas zeólitas nos ensaios multicomponentes, os autores destacaram que o uso em série de ambas as zeólitas como adsorventes para uma mistura que contenha compostos orgânicos voláteis com diferenças significativas em sua volatilidade permite uma melhor remoção dos compostos em aplicações de purificação de ar (GARROT; SIMONOT-GRANGE; CLAUSSE, 1999).

Nestes dois estudos, os autores observaram resultados semelhantes para a zeólita Y, mostrando que a hidrofobia da zeólita na adsorção gasosa multicomponente de COCVs determina quais compostos são adsorvidos mais efetivamente. Clause et al. (1998) mostraram ainda que os compostos menos voláteis rompem primeiro a zona de transferência de massa nas colunas de adsorção, validando a observação feita por Garrot, Simonot-Grange e Clause (1999), em que a aplicação de uma coluna recheada com a zeólita Y em série com uma coluna recheada com a zeólita ZSM-5 permite uma melhor e mais eficiente remoção dos COCVs em aplicações de purificação de ar.

De forma a avaliar a influência de outras características dos adsorventes no processo de adsorção, Pires, Carvalho e de Carvalho (2001) estudaram a adsorção gasosa de quatro compostos orgânicos voláteis, TCIA, TCIE, metanol e propanona, através do método gravimétrico em diferentes formas catiônicas da zeólita Y, NaY, HNaY e CeNaY, e em argilas (smectite e laponite) pilarizadas com óxido de alumínio e óxido de zircônio. O trabalho foi então desenvolvido para avaliar o comportamento dos compostos orgânicos em adsorventes com características distintas. Os ensaios de adsorção mostraram que a quantidade adsorvida pelas zeólitas é aproximadamente três vezes maior do que a quantidade adsorvida pela smectite. Já a laponite, que possui uma isoterma do tipo II, segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), na região de baixa pressão relativa

possui capacidade de adsorção similar a da smectite, mesmo que ainda assim apresente capacidade maior; porém, na região de maior pressão relativa ela apresenta capacidade de adsorção similar à apresentada pelas zeólitas. Foi observado ainda que os cátions exercem um papel importante na adsorção das moléculas, principalmente para aquelas fortemente polares, nas zeólitas Y testadas, sendo a forma protonada da zeólita (HNaY) àquela que possui uma maior capacidade de adsorção dos compostos. Esse fato foi corroborado pela análise de determinação do volume de microporos, o qual foi invariável para as zeólitas, mesmo após a troca iônica (PIRES; CARVALHO; DE CARVALHO, 2001).

Além da influência do cátion presente na zeólita, como mostrado por Pires, Carvalho e de Carvalho (2001), Pires et al. (2002) realizaram ensaios de adsorção, através de um método gravimétrico, com uma série de zeólitas Y com diferentes graus de desaluminação. Para o estudo de adsorção, dois compostos orgânicos voláteis foram escolhidos, um oxigenado, metiletilcetona, e um clorado, TCIA. Os autores verificaram que mesmo após a desaluminação, as zeólitas que possuíam as maiores capacidades de adsorção para os compostos testados eram aquelas que mantiveram um maior grau de porosidade. Portanto, para estes compostos, a interação com a superfície da zeólita, ou seja, sua hidrofobicidade tem pouca relevância na adsorção das moléculas, desempenhando um papel secundário (PIRES et al., 2002).

O estudo de Pires et al. (2002) mostra que a hidrofobia da zeólita pode não ser uma característica que influencia primariamente o processo de adsorção, mas que ainda assim deve ser considerada em misturas multicomponentes, conforme foi apresentado nos estudos de Clause et al. (1998) e Garrot, Simonot-Grange e Clause (1999).

A relação entre a hidrofobia da zeólita e a capacidade de adsorção de COCVs também foi avaliada por Mignard et al. (2008), que estudaram também a influência do vapor de água na adsorção do TCE em zeólitas do tipo faujusita com RSA variando de 5 a 100. Os autores constataram que a capacidade de adsorção de água é proporcional a acidez das zeólitas, tanto Bronsted quanto Lewis, e é inversamente proporcional ao aumento da RSA. Já a adsorção do TCE não mostrou dependência com os sítios ácidos, sendo mais relevante para a capacidade de adsorção o volume de poro disponível. A influência do vapor de água na adsorção de TCE foi avaliada no estudo dinâmico em coluna. O estudo dinâmico sem a presença de água mostrou que a zeólita com RSA 47 obteve um melhor resultado por não apresentar degrais na curva de ruptura, além de relativamente ter um maior tempo de corrida antes de romper a zona de transferência de massa. Enquanto que na presença de vapor de água as zeólitas com maior

volume de mesoporos, a de RSA 17 e a de RSA 47, demonstraram um melhor desempenho na remoção do contaminante no estudo dinâmico em coluna, sendo a de RSA 17 àquela que obteve os melhores resultados. Este resultado indica, como já discutido, que para a adsorção de TCE o parâmetro mais relevante é o volume de poros disponível, e não a hidrofobia da zeólita. Mostrou-se também que o TCE pode ser completamente desorvido a uma temperatura de 180 °C sem afetar a capacidade de adsorção nos ciclos seguintes (MIGNARD et al., 2008).

De forma semelhante, Bathia, Abdullah e Wong (2009) investigaram o comportamento da adsorção do acetato de butila em ar, seco e úmido, utilizando as zeólitas Ag-Y (Si/Al = 40) e Ag-ZSM-5 (Si/Al = 140). A prata carregada nas zeólitas foi introduzida por troca iônica (IE) ou por impregnação (IM). Os resultados apresentados demonstraram que as zeólitas que foram impregnadas com prata apresentavam uma menor capacidade de adsorção, assim como um menor tempo de ruptura, no caso dos ensaios dinâmicos em coluna, decorrente das mudanças na estrutura de poro e da superfície das zeólitas quando impregnadas, visto que este método apresentou uma maior quantidade de prata, em massa, na estrutura das zeólitas. Este resultado reforça a maior influência que a estrutura porosa exerce no processo de adsorção, sendo secundária a relação cátion-adsorvato. Os resultados mostraram que a zeólita Ag-Y-IE apresentou uma perda de eficiência considerável quando comparado o ensaio em ar seco com o de ar úmido, enquanto que o desempenho da zeólita Ag-ZSM-5-IE foi pouco afetado pela presença de umidade no ar. A perda de eficiência da zeólita Ag-Y pode ser explicada devido à sua baixa hidrofobia, o que possibilita a difusão de água pelos seus poros, gerando uma concorrência com as moléculas de acetato de butila. No entanto, isto não foi verificado na zeólita Ag-ZSM-5 devido a sua elevada hidrofobicidade, que pouco afeta a capacidade de adsorção do acetato de butila. Embora haja uma perda considerável de desempenho, conforme foi apresentado, a zeólita Ag-Y-IE demonstrou um melhor resultado se comparada a zeólita Ag-ZSM-5-IE quando testadas em coluna, tanto nos ensaios a seco quanto nos úmidos, sendo válido destacar que houve apenas uma ligeira superioridade nos ensaios úmidos, cerca de 9% (BHATIA; ABDULLAH; WONG, 2009).

Alguns trabalhos como o elaborado por Giaya, Thompson e Denkwicz (2000) focaram em avaliar o potencial de adsorção de alguns adsorventes para quatro soluções contendo compostos organoclorados voláteis: CF, 1,1,2-tricloroetano (TCIO), TCA e TCM. Em seu estudo, foram escolhidos como adsorventes algumas zeólitas hidrofóbicas: silicalita-1, ZSM-5 (RSA = 560), Y (RSA = 75-90), MOR (RSA = 48), X; bem como carvão ativado e

terra de diatomáceas. Foram realizados ensaios de adsorção para o TCIO nos adsorventes testados, que mostraram uma melhor eficiência de remoção do sistema contendo silicalita-1, sendo apenas pouco superior ao resultado apresentado pela ZSM-5. Como parâmetro para comparação foi realizado ensaios de adsorção para os demais compostos usando como adsorvente a silicalita-1 e o carvão ativado, mostrando também que para os demais compostos a zeólita possui um melhor desempenho na remoção dos contaminantes. Para complementar o trabalho foram ainda realizados ensaios de adsorção em fase líquida, com a solução de TCIO, e em fase gasosa, através do vapor gerado pela solução de TCIO, na silicalita-1, no carvão ativado e na Y, para efeito de comparação. Como resultado, foi possível observar uma diminuição do potencial de adsorção dos adsorventes em fase líquida se comparado com a fase gasosa, principalmente pelo fato de que em fase gasosa a concentração de TCIO é maior que em fase líquida, havendo assim uma menor competição com as moléculas de água (GIAYA; THOMPSON; DENKEWICZ, 2000).

Já no estudo de Pasti et al. (2012), os autores investigaram o processo de adsorção do DCA em uma solução aquosa usando como adsorvente as zeólitas Y (RSA = 200) e ZSM-5 (RSA = 280 e 500). Em seu estudo, os autores puderam claramente observar a incorporação das moléculas de DCA nas zeólitas testadas através da elaboração das isotermas de adsorção, de análise termogravimétrica e utilizando refinamento de Rietveld, apresentando resultados concordantes entre eles. Foi ainda observada a formação de complexos de DCA-água, bem como a interferência dos complexos no equilíbrio cis-trans das moléculas de DCA, e sua influência na estrutura da zeólita, indicando que a água tem forte influência no processo difusional e de adsorção em zeólitas. Avaliando os ensaios de adsorção de forma a comparar as duas zeólitas ZSM-5 testadas, foi possível constatar que a redução da quantidade de alumínio na rede cristalina das zeólitas ZSM-5, ou seja, o aumento de sua hidrofobicidade eleva ligeiramente a capacidade de adsorção da zeólita com o aumento da concentração, mostrando pouca influência da hidrofobia das zeólitas no processo de adsorção. Os autores ainda verificaram que para soluções pouco concentradas, a zeólita Y apresenta baixa eficiência de remoção do composto testado, característica esta que é coerente com o perfil da isoterma de adsorção do tipo V, segundo a IUPAC, ao qual foi apresentada no estudo. Já a zeólita ZSM-5 apresenta uma isoterma de adsorção do tipo I, segundo a IUPAC, sendo mais eficiente que a zeólita Y quando aplicada na remoção do contaminante em soluções pouco concentradas. Como a zeólita Y apresentou uma tendência de crescimento da capacidade de adsorção com o aumento da concentração do composto na solução, é coerente afirmar que

ambas podem ser usadas em conjunto no processo de remoção do efluente já que ambas atuam com melhor eficiência em faixas de concentração diferentes (PASTI et al., 2012).

Nos estudos de Thompson, Giaya e Denkewicz (2000) e Pasti et al. (2012), os autores verificaram que a concorrência do adsorvato com a água dificulta a remoção do composto devido ao preenchimento dos poros pelas moléculas de água, principalmente quando comparado um ensaio em fase gasosa com um ensaio em fase líquida, onde pôde ser observado a formação de complexos água-adsorvato, o que aumenta o diâmetro da molécula e dificulta o processo de difusão nos poros. Foi ainda ressaltada a pouca influência do aumento da hidrofobia das zeólitas ZSM-5 utilizadas no estudo na capacidade de adsorção em fase líquida. Além disto, o resultado apresentado por Pasti et al. (2012) coincide com o resultado apresentado por Garrot, Simonot-Grange e Clausse (1999) em seus estudos, bem como suas observações de que para um tratamento mais eficiente de correntes aquosas e gasosas, respectivamente, as zeólitas ZSM-5 e Y devem ser empregadas concomitantemente.

Os resultados apresentados por Martucci et al. (2015) se mostram interessantes quando se objetiva a utilização de zeólitas em processos industriais. Em seu trabalho os autores estudaram tanto a adsorção quanto a dessorção do DCA na zeólita ZSM-5 utilizando uma técnica de difração de raios X em um sincrotron variando a temperatura no intervalo de 30 °C a 600 °C. Paralelo a isto, foi aplicado um refinamento de estrutura através da análise de Rietveld que permitiu monitorar a decomposição do DCA bem como as modificações na estrutura da zeólita através de um tratamento térmico de temperatura programável. Os resultados claramente demonstraram que a regeneração da ZSM-5 é efetiva quando o adsorvente é submetido a um tratamento térmico a uma temperatura superior a 350 °C. Aliado a isto, foi verificado também que não há alteração significativa na capacidade de adsorção de DCA após o segundo ciclo de adsorção, mostrando que a zeólita pode ser reutilizada após tratamento térmico sem perda na eficiência de remoção do DCA. Além disso, a zeólita regenerada não apresentou alterações em sua cristalinidade nem deformações na abertura dos canais, bem como apresentou parâmetros de célula unitária condizente com a da zeólita antes de passar pelo processo de adsorção (MARTUCCI et al., 2015).

3.6.4 Equilíbrio de adsorção

Nos processos de adsorção em batelada, o adsorvato é removido da solução que o contém a partir do adsorvente até que se alcance um valor constante da concentração do adsorvato no meio. Isto ocorre porque, neste instante, a quantidade que está sendo adsorvida é a mesma que está sendo dessorvida, caracterizando o equilíbrio dinâmico. Ao entrar em

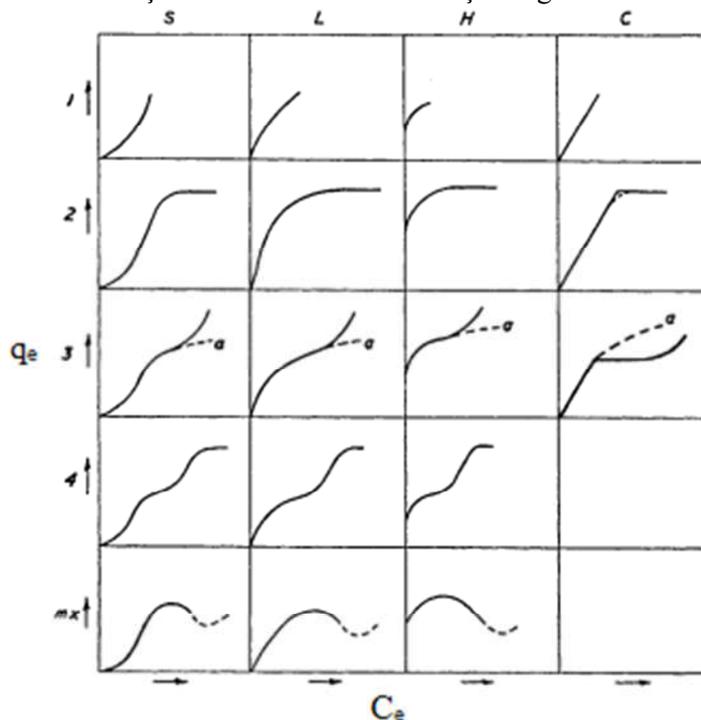
equilíbrio é possível então quantificar dois parâmetros que são utilizados para avaliar os adsorventes no processo de adsorção: a concentração no equilíbrio (C_e) e a capacidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio (q_e), que pode ser descrita pela equação 1.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V_{sol}}{m_s} \quad (1)$$

Onde C_0 é a concentração inicial do adsorvato, m_s é a massa de adsorvente e V_{sol} é o volume da solução.

Pela análise destes parâmetros é possível averiguar informações importantes do processo adsorptivo no equilíbrio, como: a afinidade entre adsorvente e adsorvato e a capacidade máxima de adsorção. A análise destes parâmetros é comumente apresentada na forma gráfica através de uma curva com C_e na abscissa e q_e na ordenada, denominada comumente de isoterma de adsorção devido os ensaios experimentais ocorrerem a temperatura constante. De forma a identificar as características do adsorvente e do processo adsorptivo a partir do comportamento das isotermas, Giles et al. (1960) produziram um sistema de classificação para as isotermas de adsorção. Em seu trabalho, as isotermas foram classificadas em quatro grupos principais que possuem mais quatro subdivisões, cada, derivadas dos grupos principais, conforme pode ser observado na Figura 6 (GILES et al., 1960).

Figura 6 – Classificação das isotermas de adsorção segundo Giles et al. (1960).



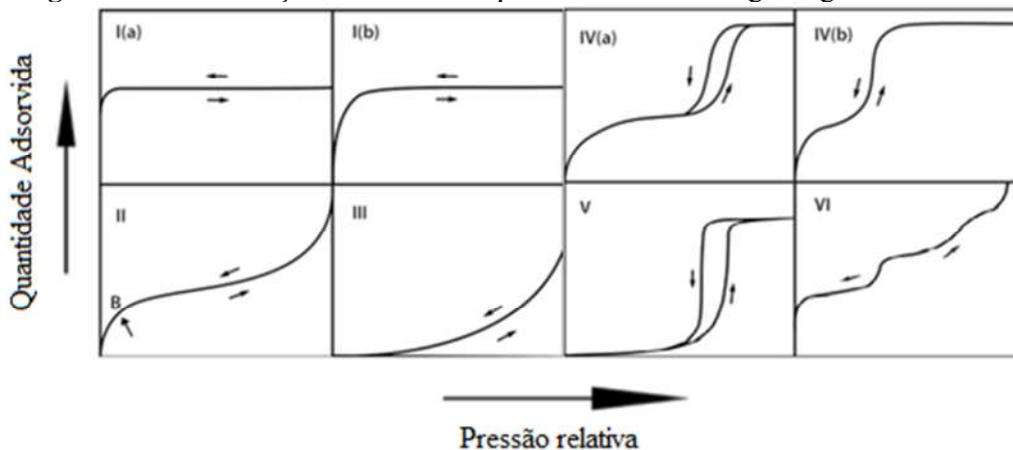
Fonte: Adaptado de Giles et al., 1960.

As do tipo S, sigmoidal, apresentam curvatura convexa ao eixo da concentração devido às relações adsorvato-adsorvato e solvente-adsorvato serem mais fortes do que a relação adsorvente-adsorvato. Já a do tipo L, de Langmuir, apresenta característica contrária, se mostrando côncava ao eixo da concentração, o que indica rápida adsorção devido a fortes interações adsorvente-adsorvato. As isothermas do tipo H, alta afinidade, são semelhantes as do tipo L, sendo percebidas em sistemas onde o adsorvato possui grande afinidade pelo adsorvente, apresentando uma alta quantidade adsorvida logo de início. E a do tipo C, constante, apresenta um perfil linear que indica que em qualquer momento a quantidade de adsorvato presente no meio é igual à quantidade presente no adsorvente. Quanto aos subgrupos, o subgrupo 2 indica que a saturação é devido o adsorvato ter mais afinidade pelo solvente do que pelas moléculas já adsorvidas. O subgrupo 3 apresenta um aumento da capacidade de adsorção após o ponto de inflexão, o que indica há a formação de múltiplas camadas. Já na do subgrupo 4, as múltiplas camadas podem ser observadas. As do subgrupo mx é um caso raro que apresenta um ponto de máximo, indicando que em altas concentrações as interações adsorvato-adsorvato são mais relevantes do que as atrações adsorvato-adsorvente (LIMOUSIN et al., 2007).

Essas isothermas são comumente ajustadas através de modelos matemáticos, podendo citar os modelos de Freundlich, Langmuir e de Sips.

As isothermas de adsorção construídas por ensaios de adsorção em sistemas gás-sólido são também utilizadas na verificação da morfologia de sólidos porosos a partir do perfil da curva gerada. A IUPAC classifica essas isothermas em seis diferentes tipos, como pode ser observado na Figura 7.

Figura 7 – Classificação das isothermas para sistemas sólido-gás segundo a IUPAC.



Fonte: Adaptada de Thommes, 2015.

A isoterma do tipo I, comumente chamada de isoterma de Langmuir, é caracterizada por uma rápida adsorção a baixas pressões relativas tendendo a um valor máximo quando a pressão relativa se aproxima da unidade. Ela é característica de sólidos microporosos onde o tamanho do poro é pouco superior ao diâmetro molecular do adsorvato, formando assim poucas camadas ou uma monocamada de adsorvente. Sendo a do tipo I (a) característica de materiais com poros estreitos, inferior a 1 nm, enquanto que a do tipo I (b) é característica de sólidos com diâmetros de poros em uma faixa mais ampla, desde micro a mesoporos. As isotermas do tipo II e IV são típicas de adsorventes não porosos ou meso e/ou macroporosos, onde o ponto de inflexão da isoterma corresponde à formação da monocamada de adsorvente. A diferença ocorre quando a pressão relativa tende a unidade. Já que na do tipo II o aumento da pressão relativa aumenta infinitamente a quantidade adsorvida. Enquanto que na do tipo IV, é possível observar a formação da multicamada devido à condensação capilar no interior dos poros. A histerese presente na isoterma do tipo IV (a) é observada quando a largura do poro ultrapassa um valor crítico, enquanto que as do tipo IV (b) são observadas em sólidos que possuem poros de menor largura. As isotermas do tipo III e V são observadas quando as interações adsorvato-adsorvente são mais fracas que as interações adsorvato-adsorvato, sendo características de sólidos não porosos e com mesoporos. Já as do tipo VI representam a adsorção multicamada que ocorre em adsorventes com superfícies uniformes não porosas, sendo a altura do degrau a capacidade de adsorção da camada (THOMMES et al., 2015).

3.6.4.1 Modelo de Freudlich

O modelo de Freudlich foi um dos primeiros a tratar a relação entre a capacidade de adsorção e a concentração no equilíbrio, surgindo inicialmente como uma correlação empírica de dados experimentais, sendo derivada apenas mais tarde a sua forma matemática.

O modelo de Freudlich considera o sólido heterogêneo e com sítios ativos de diferentes níveis de energia de adsorção, aplicando assim uma distribuição logarítmica dos sítios ativos. Devido a isto, o modelo de Freudlich apresenta uma isoterma de adsorção em formato côncavo, ao eixo da concentração, a baixas concentrações, além de não atingir a um valor de saturação. O modelo de isoterma de Freudlich é comumente expresso da forma da equação 2.

$$q_e = K_F * C_e^{1/n} \quad (2)$$

Onde K_F é a constante de Freudlich, que está relacionada com a capacidade de adsorção, e n é um parâmetro que está relacionado à intensidade das forças de atração entre adsorvente-adsorvato.

3.6.4.2 Modelo de Langmuir

Sendo um dos modelos mais utilizados para representar isotermas de adsorção, também um dos mais simples, o modelo proposto por Langmuir foi ainda a primeira fundamentação teórica que se propôs a explicar as isotermas de adsorção.

A modelagem de Langmuir trata de forma idealizada o fenômeno da adsorção, baseando-se nas seguintes considerações: cada sítio é equivalente em energia, cada sítio adsorve uma única molécula, não há interações entre as espécies adsorventes e os adsorvatos são adsorvidos em número fixo e definido de sítios.

A partir de sua dedução matemática, o modelo de Langmuir é comumente representado pela equação 3.

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (3)$$

Onde q_{\max} é um parâmetro relacionado à capacidade máxima de adsorção e K_L é a constante de Langmuir, que está relacionada à afinidade do adsorvato com o adsorvente. A partir da equação 3 é possível ainda observar que para valores de $K_L \cdot C_e$ próximo de zero, ou seja, para concentrações muito baixas, a equação 3 se reduz a uma equação linear dependente de C_e . Já para concentrações altas, ou seja, $K_L \cdot C_e$ muito maior que a um, q_e tende a q_{\max} (LIMOUSIN et al., 2007).

3.6.4.3 Modelo de Sips

O modelo de Sips é também conhecido como modelo de Langmuir-Freudlich. Já que em baixas concentrações de equilíbrio o modelo se reduz ao modelo de Freudlich, simulando um sólido heterogêneo com sítios de diferentes níveis de energia de adsorção. Enquanto que em altas concentrações de equilíbrio, o modelo se equipara ao modelo de Langmuir, apresentando um valor máximo de capacidade de adsorção, indicando a saturação do adsorvente. A equação 4 representa o modelo de Sips.

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_S \cdot C_e^{1/S}}{1 + K_S \cdot C_e^{1/S}} \quad (4)$$

Onde K_S é a constante de Sips, que assim como a de Langmuir está ligada a afinidade entre adsorvente e adsorvato, e S é um parâmetro do modelo, que assim como o de Freundlich está relacionado à intensidade das forças de atração entre adsorvente e adsorvato. É possível ainda observar que caso o valor de S seja igual a unidade, a equação de Sips é reduzida à equação de Langmuir.

3.6.5 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é comumente expressa como a taxa de remoção do adsorvato em função do tempo. O entendimento da cinética se faz necessário, pois ela evidencia os mecanismos difusionais e reacionais que envolvem o processo adsorvativo, quantificando ainda um importante parâmetro que deve ser levado em consideração quando da avaliação de adsorventes: o tempo de residência requerido para o equilíbrio adsorvato-adsorvente-solução (HO, 2004).

De forma a equacionar este fenômeno, muitos modelos têm sido propostos, sendo os modelos propostos por Lagergren (1898) e Ho et al. (1999) os mais utilizados para descrever os dados de cinética de adsorção. Os modelos propostos por Lagergren e Ho et al. foram nomeados como modelos de pseudoprimeira-ordem e pseudossegunda-ordem, respectivamente, por serem baseados na capacidade de adsorção do sólido, diferenciando dos demais modelos cinéticos baseados nas taxas de reação (AZIZIAN, 2004).

3.6.5.1 Modelo de pseudoprimeira-ordem

O modelo de pseudoprimeira-ordem descrito por Lagergren (1898) pode ser descrito pela equação 5 abaixo.

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (5)$$

Sendo q a capacidade de adsorção no tempo t e k_1 a constante cinética.

Integrando e aplicando os limites de integração, de $t = 0$ a $t = t$ e de $q = 0$ a $q = q$, obtém-se:

$$\ln \frac{(q_e - q)}{q_e} = -k_1 * t \quad (6)$$

A equação 6, após alguns rearranjos, pode ser utilizada como mostrada na equação 7.

$$q = q_e(1 - e^{-k_1 * t}) \quad (7)$$

3.6.5.2 Modelo de pseudosegunda-ordem

O modelo de pseudosegunda-ordem pode então ser descrito de forma análoga ao de pseudoprimeira-ordem, como apresentado na equação 8:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q)^2 \quad (8)$$

Sendo k_2 a constante cinética de segunda ordem.

Efetuada a integração usando os mesmos limites para a equação de pseudoprimeira-ordem, obtém-se, após rearranjo, a forma representada pela equação 9:

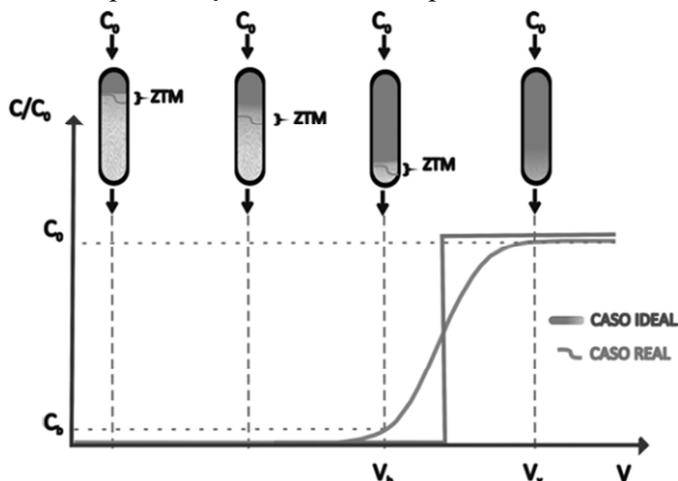
$$q = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_e \cdot t} \quad (9)$$

3.6.6 Adsorção em coluna

Apesar dos dados obtidos a partir dos ensaios em batelada, isoterma de adsorção e cinética de adsorção, darem indícios da eficiência de remoção e da seletividade a determinados compostos, além do tempo de contato necessário para que se atinja o equilíbrio, eles não fornecem dados precisos para o dimensionamento de colunas de adsorção, sendo necessária a realização de ensaios em colunas.

Nos ensaios em coluna, a avaliação do processo de remoção pode ser realizada tanto em relação ao tempo quanto em relação ao volume tratado. De forma a permitir uma melhor visualização, a construção da curva de ruptura, que tem na abscissa o tempo ou o volume tratado e na ordenada a razão entre a concentração da saída e a da entrada, conforme Figura 8, contribui para o melhor entendimento do processo.

Figura 8 – Representação da curva de ruptura e da zona de avanço.



Fonte: Adaptado de Moura, 2012.

O processo de adsorção em coluna é comumente explicado a partir da suposição da existência de uma zona de avanço de adsorvato na coluna. Esta zona é gerada assim que a solução afluenta a coluna entra em contato com o adsorvente, sendo saturada ao logo do tempo, como ilustrado na Figura 8. Ainda conforme apresentado na Figura 8, a curva de ruptura no caso ideal apresentaria concentrações muito baixas do contaminante no efluente tratado, e, ao ocorrer a saturação do leito, haveria um aumento brusco da concentração do adsorvato no efluente, equiparando-se ao valor da concentração na alimentação. No entanto, no caso real, devido o processo de saturação não ser linear, mostrando-se dependente de alguns parâmetros, o comportamento da curva de ruptura se assemelha ao apresentado na Figura 8. Devido ao perfil não-linear da saturação, há um aumento progressivo da concentração do adsorvato no efluente tratado, ocorrendo a ruptura do leito (V_b), até que a concentração da saída se equipare a da alimentação, quando ocorre a saturação do leito (V_x). Sendo o critério para a definição do ponto de ruptura e do ponto de saturação frequentemente determinado pelos valores de C/C_0 iguais a 0,1, ou pelo limite permitido pela legislação, e 0,9, respectivamente. São alguns dos parâmetros que influenciam o perfil da curva de ruptura: o tamanho da partícula, a vazão de alimentação, a concentração do soluto na alimentação e a altura do leito de adsorvente; tendo estes contribuições no perfil da curva de ruptura. Sendo comumente observado que o tempo necessário para a ruptura do leito diminui com o aumento do tamanho da partícula, da vazão e da concentração da alimentação, porém diminui com a redução da altura do leito.

Alguns dos parâmetros operacionais que são obtidos dos dados experimentais, das curvas de ruptura, e são comumente utilizados nos projetos de colunas de adsorção serão descritos de forma resumida a seguir.

3.6.6.1 Tempo para o estabelecimento da zona de adsorção primária

O tempo necessário para que a Zona de Adsorção Primária (ZAP), que compreende a região da curva de ruptura entre V_x e V_b , se estabeleça é definida pela equação 10 (GUPTA; SRIVASTAVA; TYAGI, 2000).

$$t_x = \frac{V_x}{F_m} \quad (10)$$

Sendo t_x o tempo necessário para o estabelecimento da ZAP, V_x é o volume tratado na saturação do leito e F_m é a vazão volumétrica.

3.6.6.2 Tempo para mover a ZAP através da coluna

O tempo necessário para movimentar a ZAP ao longo da coluna pode então ser definido pela equação 11 (GUPTA; SRIVASTAVA; TYAGI, 2000).

$$t_s = \frac{V_x - V_b}{F_m} \quad (11)$$

Sendo t_s o tempo necessário para mover a ZAP e V_b é o volume tratado na ruptura do leito.

3.6.6.3 Tempo necessário para formação da ZAP

Segundo Kundu e Gupta (2005), o tempo necessário para que haja a formação da ZAP pode ser calculado segundo a equação 12 (KUNDU; GUPTA, 2005).

$$t_f = (1 - F) * t_s \quad (12)$$

Onde F é a capacidade fracional do adsorvente continuar removendo o adsorvato depois de atingido o ponto de ruptura da coluna, podendo ser calculado através da equação 13.

$$F = \int_{V_b}^{V_x} \frac{C_0 - C}{C_0 * (V_x - V_b)} dV \quad (13)$$

3.6.6.4 Razão de profundidade do leito

A razão de profundidade do leito, U , é definida pela razão entre a altura da ZAP, h , e a altura do leito da coluna, L , podendo ser representada pela equação 14 (GUPTA; SRIVASTAVA; TYAGI, 2000).

$$U = \frac{h}{L} = \frac{t_s}{t_x - t_f} \quad (14)$$

3.6.6.5 Capacidade de remoção da coluna

A capacidade máxima de remoção do adsorvato pela coluna, Q , pode ser definida pela equação 15 (NASCIMENTO et al., 2014).

$$Q = \frac{C_0}{m} \int_0^{V_x} 1 - \frac{C}{C_0} dV \quad (15)$$

Onde m é a massa de adsorvente na coluna.

3.6.6.6 Eficiência da coluna e do processo

Além da capacidade de remoção da coluna, a eficiência da coluna e do processo se mostram importantes para a avaliação da eficiência da coluna de adsorção na remoção do adsorvato. A eficiência do processo, E_p , pode ser definida como a eficiência de remoção do

adsorvato pela coluna até o ponto de ruptura, onde C/C_0 é igual a 0,1. Já a eficiência da coluna, E_c , é definida na saturação da coluna, C/C_0 igual a 0,9. Ambos os parâmetros, E_p e E_c , podem ser definidos pelas equações 16 e 17 (MOURA, 2012).

$$E_p = \frac{0,1*V_b - \int_0^{V_b} \frac{C}{C_0} dV}{0,1*V_b} * 100 \quad (16)$$

$$E_c = \frac{0,9*V_x - \int_0^{V_x} \frac{C}{C_0} dV}{0,9*V_x} * 100 \quad (17)$$

4 METODOLOGIA

A metodologia adotada será apresentada neste capítulo de forma cronológica, seguindo a ordem a qual foram realizadas no decorrer do trabalho.

4.1 Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho estão apresentados no Quadro 7 juntamente com o seu grau de pureza e sua procedência.

Quadro 7 - Materiais empregados nas sínteses das zeólitas e nos ensaios de adsorção.

Denominação	Pureza*	Fornecedor
Brometo de tetrapropilamônio, TPABr	98%	Sigma-Aldrich
Sulfato de alumínio octadecahidratado, $Al_2(SO_4).18H_2O$	51-59%	Merck
Boehmita, Al_2O_3	72%	Sasol
Aluminato de sódio, Al_2O_3	50-56%	Sigma-Aldrich
Silicato de sódio, SiO_2	26-30%	Quimesp
Sílica gel 60, SiO_2	>95%	Sigma-Aldrich
Sílica Aerosil 200	>99,8%	Evonik
Hidróxido de sódio, NaOH	97%	Vetec
Ácido sulfúrico, H_2SO_4	95-97%	Merck

*O grau de pureza é relativo à espécie descrita após a vírgula na coluna de denominação.

Fonte: Autor, 2018.

4.2 Síntese e Caracterização das Zeólitas

4.2.1 Síntese da zeólita ZSM-5

De forma a reduzir a quantidade de direcionador orgânico de estrutura requerida na síntese convencional de zeólitas, foram adotadas duas metodologias para a obtenção da ZSM-5 que será utilizada neste estudo. A primeira segue o método tradicional, utilizando direcionador orgânico de estrutura para obtenção da zeólita desejada. A segunda utiliza a zeólita formada pelo primeiro método como semente de cristalização no processo de síntese da zeólita ZSM-5. As duas metodologias empregadas para a síntese da zeólita ZSM-5 utilizada neste estudo estão descritas nos subtópicos abaixo.

4.2.1.1 Síntese da zeólita ZSM-5 utilizando direcionador orgânico de estrutura

A zeólita foi sintetizada conforme metodologia utilizada por Mendonça (2013). Os reagentes foram misturados de forma que as proporções estequiométricas obtidas do gel final possuíssem a seguinte composição molar: 10,6 TPABr: 14,3 Na_2O : 2,0 Al_2O_3 : 100 SiO_2 : 2000 H_2O , com razão SiO_2/Al_2O_3 do gel igual a 50.

O preparo do gel foi realizado em múltiplas etapas. Primeiramente dissolveu-se o hidróxido de sódio em 40% da água requerida para a síntese. Em seguida, foi adicionada a boehmita mediante agitação e aquecimento por 30 minutos, repondo a água perdida ao final deste processo, produzindo a solução 1. Paralelamente, preparou-se outra solução, solução 2, utilizando o restante da água requerida para a síntese para dissolver a sílica gel e o brometo de tetrapropilamônio sob agitação por 30 minutos. Por fim, as soluções 1 e 2 foram misturadas e mantidas sob agitação por 30 minutos.

Após sua preparação, o gel final foi dividido e transferido para recipientes de politetrafluoretileno que foram revestidos por autoclaves de aço inoxidável. As autoclaves foram postas em uma estufa e mantidas a uma temperatura de 150 °C sobre pressão autógena e em condições estáticas por 75 horas. Passadas as 75 horas, as autoclaves foram removidas da estufa e resfriadas a temperatura ambiente. Depois de resfriadas, as amostras passaram por um processo de separação, que será detalhado no tópico 4.2.3, para a recuperação dos sólidos.

4.2.1.2 Síntese da zeólita ZSM-5 utilizando sementes

Os materiais precursores da mistura reacional foram misturados a fim de se obter um gel com a seguinte composição estequiométrica: 15,04 Na₂O: 1 Al₂O₃: 50 SiO₂: 11,30 H₂SO₄: 1000 H₂O, utilizando a metodologia adotada por Mendonça (2013).

A quantidade mássica de sementes adicionada à mistura reacional foi calculada através de uma correlação percentual da quantidade mássica de SiO₂, conforme pode ser observado na equação 18.

$$\text{Massa de semente} = \frac{\% \text{ de sementes} \cdot \text{massa de SiO}_2}{100} \quad (18)$$

A obtenção da mistura reacional foi realizada em um procedimento de cinco etapas. Primeiramente, dissolveu-se o ácido sulfúrico vagarosamente em 90% da água requerida na síntese. Paralelamente, foi preparada uma suspensão de 10% de sementes com os 10% de água restante. Após o resfriamento da solução ácida, o sulfato de alumínio octadecahidratado foi dissolvido sob agitação por 30 minutos. Em seguida, a solução foi adicionada lentamente ao silicato de sódio, mantendo o sistema sob agitação por mais 30 minutos. Por fim, foi adicionada a esta mistura a suspensão de sementes mediante agitação por um período de 30 minutos.

Após a obtenção da mistura reacional, esta foi transferida a um reator agitado onde foi mantida sob aquecimento a 170 °C por um período de 13 horas. Ao final da síntese, a mistura

final foi resfriada a temperatura ambiente. Depois de resfriada, a mistura final passou por um processo de separação para a recuperação dos sólidos.

4.2.2 Síntese da zeólita Y

A zeólita Y foi sintetizada seguindo procedimento padrão disponibilizado pela IZA. O procedimento é dividido em três etapas onde se produz o gel de sementes, o gel síntese e o gel de cristalização, respectivamente.

O gel de sementes foi preparado de forma a se obter uma mistura com as seguintes composições molares: $10,67 \text{ Na}_2\text{O} : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 10 \text{ SiO}_2 : 180 \text{ H}_2\text{O}$. Para o seu preparo, o aluminato de sódio foi dissolvido em 50% da água requerida para a síntese, que denominamos de solução S1. Paralelamente o hidróxido de sódio foi dissolvido lentamente no restante da água requerida para a síntese, que denominamos de solução S2. Em seguida as soluções S1 e S2 foram misturadas, formando a solução S3. O silicato de sódio foi então dissolvido em porções na solução S3 sob agitação por 30 min. Após a mistura se tornar homogênea, o agitador foi desligado e a amostra foi posta para envelhecer a temperatura ambiente por um período de 24 horas.

O gel de síntese produzido na segunda etapa possui a seguinte composição estequiométrica $4,30 \text{ Na}_2\text{O} : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 10 \text{ SiO}_2 : 180 \text{ H}_2\text{O}$. O preparo do gel de síntese seguiu procedimento semelhante ao adotado para o gel de sementes. Primeiramente o aluminato de sódio foi dissolvido em 50% da água requerida para a síntese, que denominamos de solução G1. Paralelamente o hidróxido de sódio foi dissolvido lentamente no restante da água requerida para a síntese, que denominamos de solução G2. Em seguida as soluções G1 e G2 foram misturadas, formando a solução G3. O silicato de sódio foi então dissolvido aos poucos à solução G3 sob agitação por 30 min.

Por fim, o gel de sementes e gel de síntese foram misturados sob agitação por 30 min para formar o gel de cristalização, obtendo um gel com composição média de $4,62 \text{ Na}_2\text{O} : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 10 \text{ SiO}_2 : 180 \text{ H}_2\text{O}$, com RSA igual a 10. A proporção de mistura do gel de sementes e do gel de síntese para a formação do gel de cristalização foi tomada a partir do percentual em massa de alumínio que cada um dos géis contribui para o gel de cristalização, sendo o gel de síntese responsável por 95% em massa do alumínio presente no gel de cristalização. Passados os 30 min, o agitador foi desligado e a amostra foi posta para envelhecer a temperatura ambiente por um período de 24 horas.

Após o período de envelhecimento, o gel de cristalização foi posto em uma estufa e mantido a uma temperatura de 100 °C sobre pressão autógena e em condições estáticas por 7 horas. Passadas às 7 horas, o gel de cristalização foi removido da estufa e resfriado a temperatura ambiente. Depois de resfriado, o gel passou por um processo de separação para a recuperação dos sólidos.

4.2.3 Recuperação dos sólidos

Após a etapa de cristalização, as amostras passaram por um processo de filtração a vácuo utilizando como elemento filtrante um papel filtro de 7,5 µm a fim para separar o material sólido do licor-mãe. O material sólido separado passou por seguidas lavagens com água destilada até atingir pH 7. Em seguida, o material sólido separado foi submetido a um processo de secagem em estufa por 24 horas a 100°C.

4.2.4 Calcinação

A zeólita ZSM-5 foi submetida a um tratamento térmico para remoção do direcionador orgânico (cátions TPA⁺) de sua estrutura cristalina. As amostras de ZSM-5 foram submetidas inicialmente a uma rampa de aquecimento de 2 °C·min⁻¹ da temperatura ambiente até atingir 550 °C em atmosfera inerte de nitrogênio (vazão de 200 mL·min⁻¹). Após a temperatura atingir 550 °C o fluxo de N₂ foi substituído por ar sintético com a mesma vazão, sendo mantido nestas condições por 6 horas.

4.2.5 Prensagem das zeólitas

As zeólitas ZSM-5 com sementes, calcinada, e Y, como sintetizada, foram prensadas para a formação de partículas de maior diâmetro de forma que seja possível sua utilização nos ensaios de adsorção em coluna. Para tal, se fez uso de uma prensa manual e um sistema de embolo e pistão.

O sólido a ser prensado foi produzido através da mistura da zeólita, ZSM-5 ou Y, com a água a fim de formar uma massa pastosa homogênea. A essa massa pastosa foi adicionada sílica Aerosil 200, sob agitação, até se chegar à consistência necessária para que se realizasse a prensagem. O Quadro 8 apresenta a quantidade utilizada de cada um dos reagentes na produção das massas a serem prensadas para ambas as zeólitas.

Após a prensagem, as partículas formadas foram postas em uma estufa e mantidas a uma temperatura de 120 °C sobre pressão autógena e em condições estáticas por 12 horas. Passadas as 12 horas, os sólidos foram calcinados conforme procedimento descrito no tópico

4.2.4. Após a calcinação, os sólidos foram resfriados a temperatura ambiente e selecionados a partir de peneiras de forma a se obterem partículas com diâmetro entre 0,355 e 0,85 mm.

Quadro 8 – Componentes utilizados na preparação dos sólidos prensados.

Quantidade	ZSM-5 (g)	Y (g)
Zeólita	47,7	46,7
Água	56,5	28,2
Sílica Aerosil 200	11,9	11,6

Fonte: Autor, 2018.

4.2.6 Caracterização das amostras

A caracterização das zeólitas foi feita a fim de verificar parâmetros estruturais, configuracionais e físicos das estruturas formadas. As amostras foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raios X, análise térmica (TG/DTG) e análise textural (adsorção de nitrogênio).

4.2.6.1 Difractometria de raios X

As análises de raios X foram realizadas, pelo método do pó, para as zeólitas estudadas, como sintetizadas, em um difratômetro da Shimadzu, modelo XRD-6000, utilizando uma fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,1542$ nm) com voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA que passa por um filtro de níquel. A aquisição dos dados foi realizada no intervalo de 2θ entre 3 e 40° com uma velocidade de varredura de 2°/min e passo de 0,02°.

4.2.6.2 Análise térmica

As análises térmicas foram realizadas numa termobalança da Shimadzu modelo TG/SDTA TGA60H, com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e aquecimento da temperatura ambiente até 800 °C. Utilizou-se atmosfera dinâmica de ar sintético como gás de arraste com fluxo de 50 mL·min⁻¹. Em todas as análises foram utilizados cadinhos de alumina de 70 µL e uma massa de amostra de aproximadamente 10 mg.

4.2.6.3 Adsorção de nitrogênio

As amostras da zeólita ZSM-5 com semente, após calcinação, e da zeólita Y, como sintetizada, bem como as partículas prensadas de ambas as zeólitas, foram analisadas por adsorção e dessorção de N₂ a -196 °C. As análises foram realizadas utilizando o equipamento Micromeritics ASAP 2020. As amostras foram desgaseificadas por 12 horas na temperatura de 350 °C, sob vácuo, na faixa de P/P₀ 0,01 a 0,1, para garantir que as amostras estivessem livres de material orgânico. A adsorção e dessorção foram realizadas utilizando nitrogênio a -196 °C.

4.3 Ensaios de adsorção

O método da adsorção em batelada foi utilizado para a construção das curvas cinéticas e das isothermas de adsorção. Para tal, uma incubadora da SOLAB, modelo SHAKER SL 222, foi utilizada.

Os ensaios realizados na incubadora tiveram a temperatura no interior controlada de forma a se manter a temperatura em 25 ± 2 °C. Em todos os ensaios foi empregada uma velocidade de agitação de 140 rpm.

Os ensaios em batelada foram realizados tanto com amostras das zeólitas sintetizadas como também para as amostras prensadas de ambas as zeólitas. Para os ensaios com as zeólitas sintetizadas foram selecionadas partículas com diâmetro entre 0,212 e 0,425 mm da zeólita ZSM-5 com semente, após calcinação, e da zeólita Y, como sintetizada. Para os ensaios com as amostras das partículas prensadas de ambas as zeólitas foram selecionadas partículas com diâmetro entre 0,355 e 0,85 mm.

Nos próximos tópicos serão detalhadas as metodologias adotadas nos ensaios para a construção das curvas cinéticas e das isothermas de adsorção.

4.3.1 Cinética de adsorção

Os ensaios em batelada para a construção das curvas cinéticas foram realizados em frascos de 35 mL selados de forma a evitar perdas de DCA para o ambiente. Em cada frasco foram colocados 25 mL de uma solução de DCA previamente preparada ($700 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para as zeólitas em pó e $1300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para as zeólitas prensadas) e aproximadamente 50 mg dos adsorventes estudados. Os frascos foram então postos na incubadora, sendo retirados, um a um. Depois de retirado, o frasco foi centrifugado a 3000 rpm por 5 min para a separação dos sólidos da solução aquosa, utilizando uma centrífuga da Petrotest, modelo PetroCEN. Após centrifugação, foram coletadas em triplicata, de cada frasco, alíquotas de 5 mL da solução aquosa, que foram então postas em frascos de vidro (*headspace*) de 20 mL selados hermeticamente por septos de politetrafluoretileno/silicone.

A concentração de DCA nas alíquotas foi então quantificada através das análises de cromatografia gasosa.

4.3.2 Isothermas de adsorção

O procedimento adotado para a construção das isothermas de adsorção foi realizado de forma semelhante ao procedimento adotado para a construção das curvas cinéticas. Em cada

frasco, de 35 mL, foram colocados 25 mL das soluções previamente preparadas e aproximadamente 50 mg dos adsorventes estudados. Os frascos foram então postos na incubadora, sendo retirados após 24h para garantir o equilíbrio. Depois de retirados, os frascos foram centrifugados a 3000 rpm por 5 min para a separação dos sólidos da solução aquosa, utilizando uma centrífuga da Petroitest, modelo PetroCEN. Após centrifugação, foram coletadas em triplicata, de cada frasco, alíquotas de 5 mL da solução aquosa, que foram então postas em frascos de vidro (*headspace*) de 20 mL selados hermeticamente por septos de politetrafluoretileno/silicone. A concentração de DCA nas alíquotas foi então quantificada através das análises de cromatografia gasosa.

4.3.3 Adsorção em coluna

Para o estudo da adsorção em coluna, um sistema composto por: reservatório de alimentação, bomba peristáltica, coluna de adsorção e reservatório de efluente tratado; foi montado. O reservatório de alimentação foi ainda posto em um banho termostático a fim de controlar a temperatura nos ensaios, 25 ± 2 °C.

Os ensaios foram realizados em colunas de 1,5 cm de diâmetro interno e 15,5 cm de comprimento útil (tomando apenas o comprimento preenchido com os adsorventes), recheadas com 13,4 g, para a zeólita ZSM-5, e 12,3 g, para a zeólita Y (ambas com partículas com diâmetro entre 0,355 e 0,85 mm). A temperatura em todos os experimentos foi controlada em 25 ± 2 °C, mantendo uma vazão constante de $8,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. A solução de alimentação foi previamente preparada para se obter a solução na concentração desejada. Para a verificação da eficiência de remoção, foram coletadas amostras da alimentação e do efluente tratado, sendo marcado o tempo para a tomada das amostras a partir do momento da saída da primeira gota de efluente tratado. A amostragem foi realizada com o auxílio de uma pipeta volumétrica de 5 mL, transferindo o volume coletado para frascos de vidro (*headspace*) de 20 mL selados hermeticamente por septos de politetrafluoretileno/silicone. A concentração de DCA nas alíquotas foi então quantificada através das análises de cromatografia gasosa. Ao final de cada corrida, a coluna foi lavada com um litro de água destilada para a remoção do DCA adsorvido. Após a lavagem, o adsorvente foi removido da coluna e posto para secar em estufa durante 12h a uma temperatura de 150 °C, de forma a garantir a completa dessorção do DCA.

4.3.4 Cromatografia Gasosa

A concentração de DCA na solução aquosa foi quantificada através de cromatografia gasosa com injetor *Split/Splitless*, detector por ionização de chama e sistemas de amostragem *headspace*. Para tal, foi utilizado neste estudo um cromatógrafo da Shimadzu modelo GC2010 equipado com um autoinjeter da Shimadzu modelo AOC-5000.

Para a análise, os frascos do tipo *headspace* contendo as amostras são inseridos no porta-amostra que através do autoinjeter são colocados no banho para serem aquecidos até uma temperatura de 85 °C, mantendo-os por 25 min até que ocorra a injeção de 250 µL no cromatógrafo. Para as análises foi utilizada uma coluna da Agilent modelo CP-Sil 5 CB de 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro e 3 µm de espessura de filme. As condições de operação adotadas foram: pressão de injeção 61,8 kPa, razão de Split 1:18, temperatura do injetor e do detector de 250 °C, temperatura da coluna de 200 °C. Foram utilizados os gases: hidrogênio, como gás de arraste; ar sintético, para a queima; e gás nitrogênio, para a purga.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

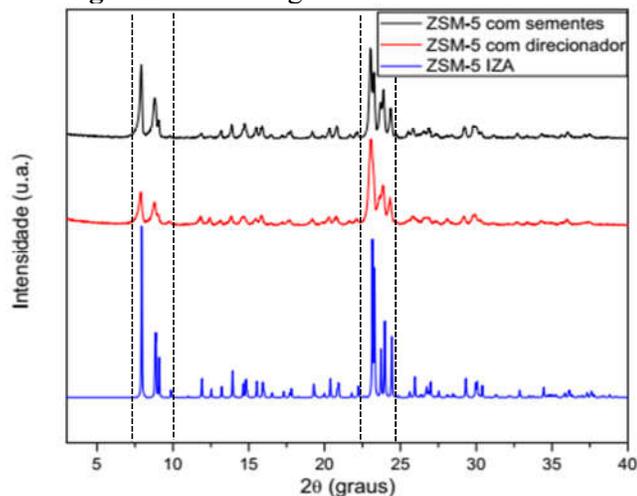
5.1 Difractometria de Raios X

Na Figura 9 estão representados os difratogramas das zeólitas ZSM-5 sintetizadas neste estudo, com direcionador e com sementes, bem como o difratograma padrão da zeólita ZSM-5 disponível na biblioteca da IZA para fins comparativos.

Primeiramente, é necessário destacar que os difratogramas apresentados como padrões apenas apresentam os picos característicos de cada estrutura, não apresentando, portanto, as oscilações de baixa intensidade, como podem ser observadas nos difratogramas das amostras sintetizadas neste trabalho. As oscilações de baixa intensidade que não caracterizam a estrutura são desconsideradas e a elas são atribuídas o valor unitário.

Dito isto, é possível verificar por comparação entre os difratogramas apresentados na Figura 9 que as zeólitas sintetizadas exibem todos os picos característicos da estrutura alvo, tanto os de baixa intensidade, 2θ entre 7 e 10° , quanto os de alta intensidade, 2θ entre 22 e 25° , confirmando assim a obtenção da estrutura cristalina da zeólita ZSM-5. Por comparação, é ainda possível verificar congruência dos demais picos, não apresentando, portanto, a presença de fase contaminante (REN et al., 2010).

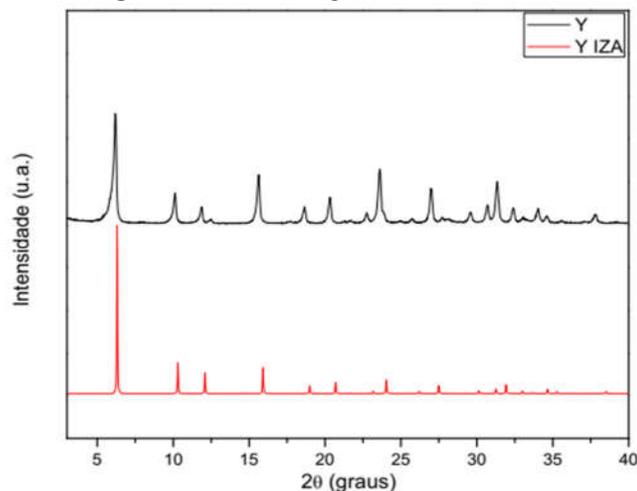
Figura 9 – Difractograma da zeólita ZSM-5.



Adotando-se procedimento semelhante ao aplicado a zeólita ZSM-5, a Figura 10 apresenta os difratogramas da zeólita Y sintetizada neste estudo e o disponibilizado na biblioteca da IZA para a forma sódica da zeólita Y. A partir da comparação entre os difratogramas exibidos na Figura 10 é possível validar a formação da estrutura cristalina da zeólita Y sintetizada neste estudo, já que é possível observar a presença dos picos

característicos na zeólita Y sintetizada, bem como a ausência de fases contaminantes na mesma.

Figura 10 – Difratoograma da zeólita Y.



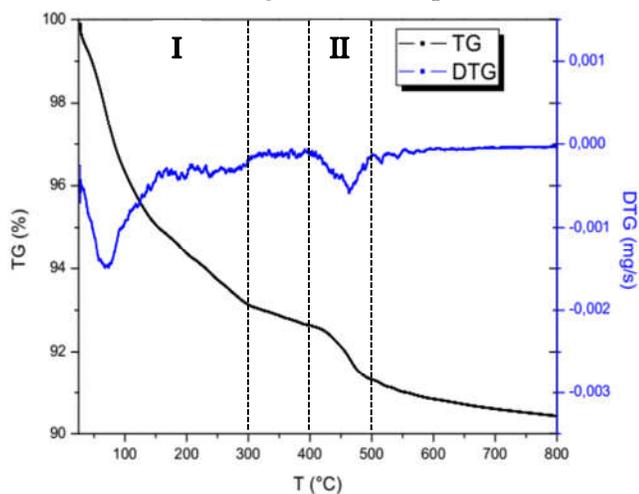
Fonte: Autor, 2018.

5.2 Análise Térmica

A análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) foram utilizadas para verificar o comportamento das amostras quando expostas ao calor, variando a temperatura com o tempo. As análises foram realizadas nas amostras das zeólitas Y e ZSM-5 com semente.

A Figura 11 apresenta as curvas de TG e DTG para a amostra da zeólita ZSM-5 com sementes. É possível observar que a amostra apresenta duas etapas de perda de massa. Na primeira etapa, no intervalo de 30 a 300 °C (I), a perda de massa decorre de um evento endotérmico associado à perda de umidade residual, com percentual de perda de massa de 6,87%. Já na segunda etapa, entre 400 e 500 °C (II), a perda de massa refere-se à decomposição térmica do direcionador orgânico presente nas sementes que foram utilizadas na síntese da zeólita, com um percentual de perda de 1,31% (WU et al., 2013). É importante lembrar que a amostra que foi sintetizada com o auxílio do direcionador orgânico de estrutura foi aplicada como semente na síntese da ZSM-5 com sementes. No total, a amostra da zeólita ZSM-5 apresentou um percentual de perda de massa de 9,57%. A diferença entre o percentual de perda de massa total e o da soma dos dois eventos, 1,39%, pode ser atribuída a dessorção de moléculas que estavam bloqueadas no interior dos poros da zeólita (PASTI et al., 2012).

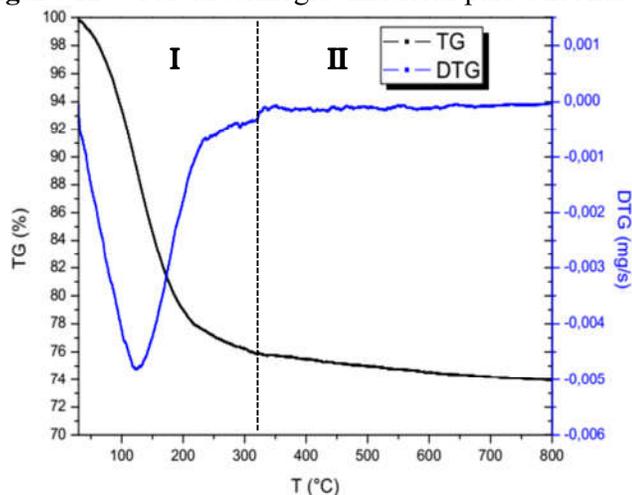
Figura 11 – Curvas termogravimétricas para a zeólita ZSM-5.



Fonte: Autor, 2018.

Da mesma forma, é possível observar na Figura 12 as curvas de TG e DTG para a amostra da zeólita Y como sintetizada. Observando-se a Figura 12, é possível identificar duas etapas de perda de massa. Assim como para a zeólita ZSM-5, a primeira etapa apresenta um pico endotérmico que é caracterizado pela eliminação da umidade residual presente na estrutura porosa da zeólita. A primeira etapa, no intervalo de 30 a 320 °C, apresentou um percentual de perda de massa de 24,11%. Já a segunda etapa apresentou um percentual de perda de massa de 1,92%, que pode ser atribuído a dessorção de moléculas de água que estavam bloqueadas no interior dos poros da zeólita (PASTI et al., 2012). No total, a amostra apresentou um percentual de perda de massa de 26,03%.

Figura 12 – Curvas termogravimétricas para a zeólita Y.



Fonte: Autor, 2018.

É possível observar ainda que no intervalo de temperatura avaliado, de 30 a 800 °C, as amostras não apresentaram nenhum pico característico de destruição da estrutura cristalina das zeólitas, se mostrando estáveis em todo o intervalo de temperatura.

5.3 Adsorção de nitrogênio

A adsorção de nitrogênio na sua temperatura de ebulição permite determinar uma série de parâmetros dos materiais porosos, como sua área superficial específica e volume de micro e mesoporos.

Para esta análise foram tomadas as amostras das zeólitas ZSM-5 com semente, calcinada, e Y, como sintetizada, bem como foram tomadas amostras das partículas prensadas de ambas as zeólitas. O Quadro 9 apresenta um resumo do relatório de análise exibindo alguns dos parâmetros texturais para a zeólita ZSM-5 e sua forma prensada, assim como valores disponíveis na literatura para esta zeólita.

Quadro 9 – Quadro comparativo dos parâmetros texturais para a zeólita ZSM-5.

Parâmetro	ZSM-5	Prensada	Literatura
Área superficial específica (B.E.T.), $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	363	327	$308^a - 400^b - 350^b$
Área de microporos (t-plot), $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	307	240	228^a
Área superficial externa (t-plot), $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	56	87	80^a
Volume de microporos (t-plot), $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0,124	0,097	$0,104^a - 0,18^b - 0,17^b$
Volume de mesoporos (B.J.H.), $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0,035	0,281	$0,080^a$

Fonte: Autor, 2018.

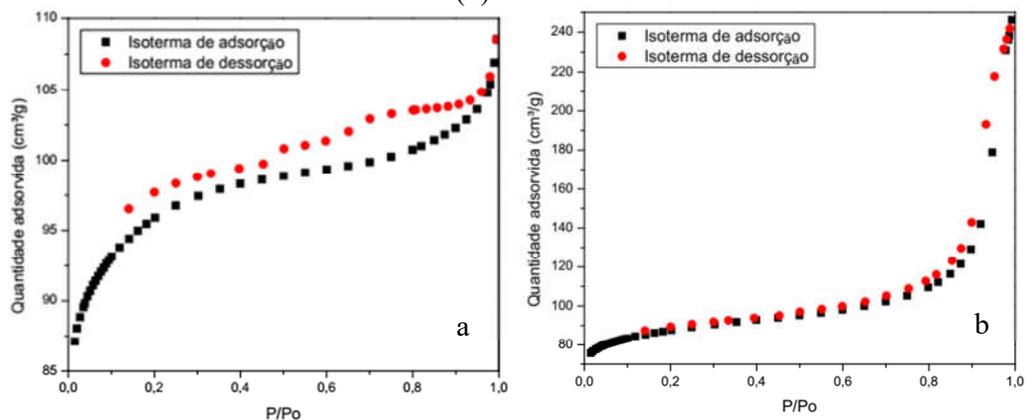
^aChintawar e Greene, 1997

^bDaou et al. (2015)

Conforme pode ser observado no Quadro 9, há uma redução nos valores dos parâmetros texturais relacionados aos microporos da zeólita sintetizada quando comparada com sua forma prensada. Isso se deve ao fato de que a sílica adicionada como agente ligante é mesoporosa, o que dá ao sólido prensado um maior grau de mesoporosidade. De fato, a adição da sílica ao sólido prensado resultou em um acréscimo no volume de mesoporos, de 0,035 para 0,281 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, e na área superficial externa, de 56 para 87 $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Em contrapartida, o aumento da mesoporosidade reduz em uma proporção maior a área de microporos do que aumenta a área superficial externa, resultando em uma redução da área superficial específica. Fato semelhante foi demonstrado por Daou et al. (2015) em seu estudo, onde a área superficial específica total da zeólita em sua forma prensada reduziu 50 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ após a adição do agente ligante, como pode ser observado no Quadro 9, sendo, portanto, um comportamento esperado para a forma prensada da zeólita (DAOU et al., 2015).

Para comparação, a Figura 13 apresenta lado a lado as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio da zeólita ZSM-5 sintetizada e de sua forma prensada.

Figura 13 – Isoterma de adsorção e dessorção da ZSM-5 sintetizada (a) e sua forma prensada (b).



Fonte: Autor, 2018.

Conforme ilustrado na Figura 13, é possível verificar novamente a influência da adição de sílica no sólido prensado. De fato, enquanto a zeólita sintetizada, Figura 13.a, apresenta uma isoterma do tipo I, segundo a IUPAC, que é característica de sólidos microporosos, a zeólita em sua forma prensada, Figura 13.b, apresenta uma isoterma do tipo II, que é característica de sólidos mesoporosos (THOMMES et al., 2015).

De forma semelhante, o Quadro 10 apresenta uma comparação entre os parâmetros texturais da zeólita Y sintetizada neste estudo, de sua forma prensada e dos dados que estão disponíveis na literatura.

Análogo ao observado para a zeólita ZSM-5, a zeólita Y prensada também apresentou uma redução dos parâmetros referentes à microporosidade, o que também pode ser atribuído ao uso da sílica mesoporosa como agente ligante. Neste caso, houve uma redução mais significativa no volume de microporos, de 0,307 para 0,213 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, e na área de microporos, de 764 para 528 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, o que resultou em uma redução na área superficial total, de 821 para 637 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. A fim de comparação, Jaubert et al. (2002) utilizaram em seu estudo uma zeólita pelletizada que possuía em sua composição seca 17% de ligante, já neste estudo foi aplicada uma quantidade de ligante de 24,8% (porcentagem em massa seca). A zeólita utilizada por Jaubert et al. (2002) em seu estudo apresentou, conforme pode ser observado no Quadro 10, parâmetros texturais semelhantes aos da zeólita Y prensada que foi aplicada neste trabalho (JAUBERT et al., 2002).

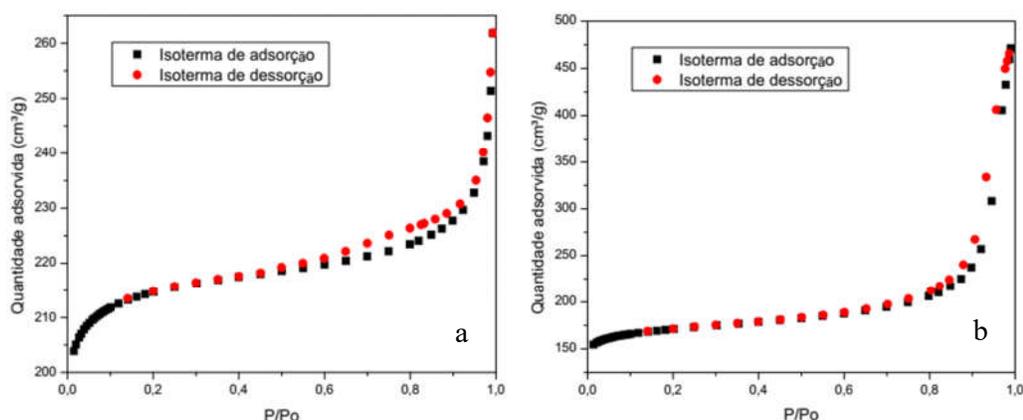
Quadro 10 – Quadro comparativo dos parâmetros texturais para a zeólita Y.

Parâmetro	Y	Prensada	Literatura
Área superficial (B.E.T.), $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	821	637	$615^a - 750^b$
Área de microporos (t-plot), $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	764	528	-
Área superficial externa (t-plot), $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	57	108	-
Volume de microporos (t-plot), $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0,307	0,213	$0,31^c - 0,34^d - 0,25^a$
Volume de mesoporos (B.J.H.), $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0,091	0,495	$0,068^c - 0,02^d - 0,539^a$

Fonte: Autor, 2018.

^aJaubert et al., 2002^bPasti et al., 2012^cMignard et al., 2008^dPires et al., 2002

Como complemento, a Figura 14 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio da zeólita Y sintetizada e de sua forma prensada.

Figura 14 – Isoterma de adsorção e dessorção da zeólita Y sintetizada (a) e sua forma prensada (b).

Fonte: Autor, 2018.

Assim como a zeólita ZSM-5, a zeólita Y sintetizada neste estudo, Figura 14.a, apresenta uma isoterma de adsorção do tipo I, segundo a IUPAC, que é característica de sólidos microporosos, enquanto que a zeólita em sua forma prensada, Figura 14.b, apresenta uma isoterma do tipo II, segundo a IUPAC. De fato, os dados apresentados pelo Quadro 10 confirmam isto, afinal, enquanto que para a zeólita Y sintetizada os parâmetros relacionados à microporosidade, como o volume de microporos, são mais significativos do que aqueles relacionados à mesoporosidade, como o volume de mesoporos, para a zeólita Y prensada o inverso é verdadeiro (THOMMES et al., 2015).

Para efeito comparativo, a *Zeolyst International* fornece zeólitas ZSM-5 com áreas superficiais específicas entre 400 e 425 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e zeólitas Y com áreas superficiais específicas entre 660 e 925 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (ZEOLYST, 2018). Portanto, é possível afirmar que as zeólitas sintetizadas neste estudo mostram capacidade de aplicação prática, já que além de possuírem

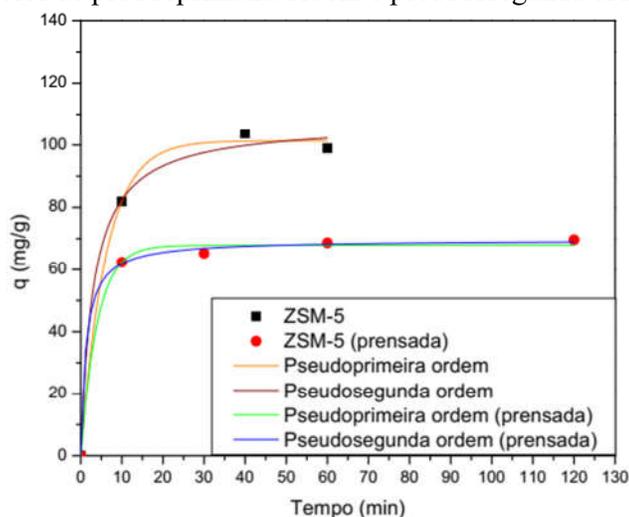
propriedades texturais semelhantes àsquelas aplicadas na literatura, possuem também propriedades texturais semelhantes àsquelas apresentadas pelas zeólitas comerciais.

5.4 Ensaios de adsorção

5.4.1 Cinética

A Figura 15 apresenta as curvas cinéticas ajustadas pelos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem para a zeólita ZSM-5 sintetizada pelo método da semente e calcinada, que será chamada apenas de ZSM-5, e de sua forma prensada, que será chamada de ZSM-5 prensada. Os parâmetros de ajuste de curva dos modelos cinéticos para ambas as zeólitas estão expostos no Quadro 11.

Figura 15 – Modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem para a ZSM-5.



Fonte: Autor, 2018.

Quadro 11 – Parâmetros de ajuste de curva para os modelos pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem para a ZSM-5.

Parâmetros		ZSM-5	ZSM-5 prensada
Pseudoprimeira ordem	R^2	0,997	0,996
	$k_1 \pm EP \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$0,1652 \pm 0,0145$	$0,2501 \pm 0,0382$
	$q_e \pm EP \text{ (mg} \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$	$101,37 \pm 1,73$	$67,88 \pm 1,09$
Pseudossegunda ordem	R^2	0,994	0,998
	$k_2 \pm EP \text{ [g} \cdot \text{(mg} \cdot \text{min)}^{-1}\text{]}$	$0,0031 \pm 0,0009$	$0,0115 \pm 0,0026$
	$q_e \pm EP \text{ (mg} \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$	$107,42 \pm 3,93$	$69,65 \pm 0,85$

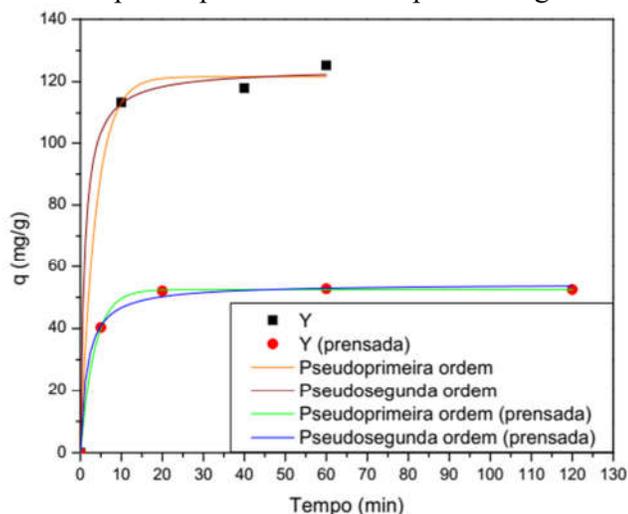
Fonte: Autor, 2018.

Ambos os modelos cinéticos apresentaram boa concordância com os valores experimentais, R^2 superior a 0,99 para todos os ensaios. Entretanto, somente o modelo de pseudoprimeira ordem é capaz de descrever a saturação do adsorvente no equilíbrio, conforme pode ser observado na Figura 15, sendo, portanto, o mais adequado para representar os dados experimentais. Como observou Azizian (2004) em seu estudo, cada um dos modelos descreve

casos extremos. O modelo de pseudoprimeira ordem se ajusta melhor quando aplicado em ensaios onde a concentração inicial do adsorvato é suficientemente elevada, de forma que o parâmetro de cobertura do adsorvente pode ser desconsiderado. Já o modelo de pseudossegunda ordem se ajusta melhor em ensaios onde a concentração inicial do adsorvato não permite a desconsideração do parâmetro de cobertura do adsorvente. Conforme foi demonstrado a partir dos ajustes para os modelos cinéticos, ver Figura 15, o modelo de pseudoprimeira ordem é mais adequado para explicar os dados experimentais. O que demonstra, como esclarecido por Azizian (2004), que a concentração inicial do adsorvato é suficientemente elevada para o sistema estudado.

De forma semelhante, as curvas cinéticas ajustadas pelos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem para a zeólita Y como sintetizada, que será chamada apenas de Y, e de sua forma prensada, que será chamada de Y prensada, podem ser observadas na Figura 16. Os parâmetros do ajuste das curvas dos modelos cinéticos estão expostos no Quadro 12.

Figura 16 - Modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem para a Y.



Fonte: Autor, 2018.

Quadro 12 – Parâmetros de ajuste de curva para os modelos pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem para a Y.

Parâmetros		Y	Y prensada
Pseudoprimeira ordem	R^2	0,996	0,999
	$k_1 \pm EP \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$0,2693 \pm 0,0529$	$0,2923 \pm 0,0042$
	$q_e \pm EP \text{ (mg} \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$	$121,61 \pm 2,57$	$52,48 \pm 0,13$
Pseudossegunda ordem	R^2	0,997	0,997
	$k_2 \pm EP \text{ [g} \cdot \text{(mg} \cdot \text{min}^{-1}\text{)}^{-1}\text{]}$	$0,0080 \pm 0,0039$	$0,0112 \pm 0,0019$
	$q_e \pm EP \text{ (mg} \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$	$124,34 \pm 3,09$	$54,34 \pm 0,93$

Fonte: Autor, 2018.

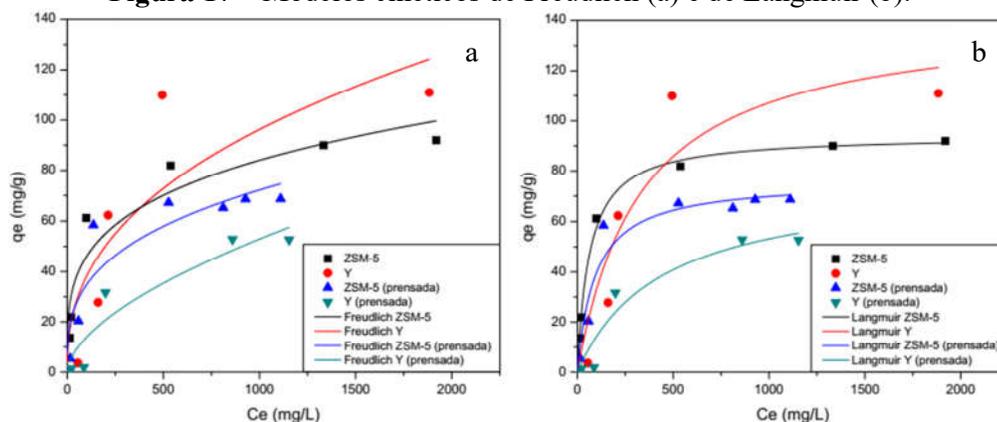
Como podem ser observados no Quadro 12, os resultados para a zeólita Y e sua forma prensada são similares aos apresentados pela zeólita ZSM-5 e sua forma prensada. Assim como para a zeólita ZSM-5 e sua forma prensada, ambos os modelos cinéticos se ajustam aos dados experimentais, porém somente o modelo de pseudoprimeira ordem é capaz de descrever a saturação do adsorvente no equilíbrio, sendo, portanto, mais adequado para representar os dados experimentais. E, assim como para os ensaios com a ZSM-5 e sua forma prensada, a concentração inicial se mostra suficientemente elevada, o que torna o modelo de pseudoprimeira ordem mais representativo (AZIZIAN, 2004).

A partir dos resultados apresentados para ambas as zeólitas e suas formas prensadas, é possível constatar que o processo de adsorção é rápido, alcançando o equilíbrio em menos de 30 min, de acordo com o modelo de pseudoprimeira ordem, conforme pode ser observado nas Figuras 15 e 16.

5.4.2 Isotermas de adsorção

Os dados obtidos a partir dos experimentos em batelada foram ajustados aos modelos de Freundlich, Langmuir e Sips. As curvas ajustadas para os dois primeiros modelos podem ser observadas na Figura 17, com os parâmetros dos ajustes das curvas expostos nos Quadros 13 e 14, respectivamente. Já o ajuste de curva para o modelo de Sips está representado na Figura 18, com os respectivos parâmetros de ajuste de curva expostos no Quadro 15.

Figura 17 – Modelos cinéticos de Freundlich (a) e de Langmuir (b).



Fonte: Autor, 2018.

Quadro 13 – Parâmetros dos ajustes de curva para o modelo cinético de Freundlich.

Parâmetros		ZSM-5	ZSM-5 prensada	Y	Y prensada
Freundlich	R ²	0,863	0,848	0,608	0,772
	K _F ±EP [mg ^{(n-1)/n} ·L ^{1/n} ·g ⁻¹]	13,77±5,70	0,95±1,29	5,93±7,16	8,02±5,14
	n±EP	4,04±0,94	1,95±0,67	3,07±1,35	3,48±1,08

Fonte: Autor, 2018.

Quadro 14 – Parâmetros dos ajustes de curva para o modelo cinético de Langmuir.

Parâmetros		ZSM-5	ZSM-5 prensada	Y	Y prensada
Langmuir	R ²	0,994	0,912	0,801	0,902
	K _L ±EP (g·mg ⁻¹)	0,015±0,002	0,011±0,004	0,003±0,002	0,002±0,002
	q _{max} ±EP (mg·g ⁻¹)	94,21±1,90	76,25±6,02	142,72±34,51	76,17±20,52

Fonte: Autor, 2018.

Como pode ser observado na Figura 17.a e no Quadro 13, o modelo de Freudlich não se ajusta bem aos dados experimentais, o que se deve as considerações tomadas para o modelo de Freudlich. Como característica, o modelo de Freudlich apresenta um formato côncavo ao eixo das concentrações, além de não conseguir prever a saturação do adsorvente. E, conforme pode ser observado na Figura 17.a, as isotermas da zeólita ZSM-5 e de sua forma prensada e as isotermas da zeólita Y e da sua forma prensada alcançam um valor de saturação, q_{max}, o que, por definição do modelo de Freudlich, torna o modelo incompatível com os dados experimentais (MOURA, 2012).

Avaliando agora a Figura 17.b e o Quadro 14 é possível observar a boa concordância dos dados da zeólita ZSM-5 com o modelo proposto, R² igual a 0,994, o que não é observado para os dados da zeólita Y e das formas prensadas de ambas as zeólitas. De fato, é possível observar na Figura 17.b que os dados da ZSM-5 se comportam como uma isoterma do tipo L, segundo a classificação de Giles, com uma curvatura côncava ao eixo da concentração, o que torna possível a representação a partir do modelo de Langmuir. O perfil de Langmuir na adsorção de DCA em ZSM-5 foi também observado por Pasti et al. (2012) em seu estudo, que observou a influência do RSA da zeólita no processo de adsorção. Em seu estudo, foi observado que o aumento da RSA, de 280 para 500, resultou em um leve aumento no valor de q_{max}, de 120 para 138 mg·g⁻¹, o que se mostra superior ao que foi apresentado no Quadro 14 para a ZSM-5 sintetizada neste trabalho, 94,21 mg·g⁻¹. Embora tal superioridade no valor de q_{max} apresentado no estudo de Pasti et al. (2012) possa ser explicado pela maior RSA das zeólitas que foram aplicadas quando comparado ao valor da RSA da zeólita sintetizada neste estudo, 50, conforme foi explicado no estudo de Pasti et al. (2012), não é possível afirmar que a hidrofobia seja mesmo o parâmetro que exerce maior influência no processo adsorativo já que os autores não disponibilizaram o valor do volume de microporos das zeólitas estudadas, que, como apresentado no estudo de Pires et al. (2002), é possivelmente o parâmetro que exerce mais influência no processo de adsorção.

Em contrapartida, os dados da zeólita Y e das formas prensadas de ambas as zeólitas mostram uma característica oposta, apresentando uma curva convexa ao eixo da concentração, que é o perfil apresentado por isotermas do tipo S, segundo a classificação de Giles. Tal comportamento está relacionado à relação entre adsorvente e adsorvato ser mais fraca do que as relações adsorvato-adsorvato e adsorvato-solvente. Devido ao perfil das isotermas da zeólita Y e das formas prensadas de ambas as zeólitas, é, portanto, esperado que o modelo de Langmuir não seja ajustável aos dados apresentados para esses adsorventes. Embora seja válido o destaque para a ligeira curvatura apresentada pela isoterma de adsorção da zeólita ZSM-5 prensada, que a torna mais semelhante às isotermas do tipo L, segundo Giles (LIMOUSIN et al., 2007).

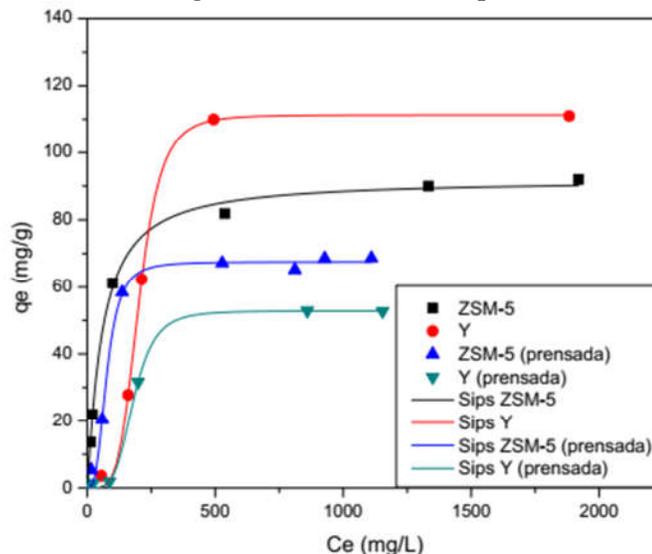
Para realizar o ajuste dos dados desses adsorventes foi então empregado o modelo de Sips que, devido a sua capacidade em representar perfis sigmoidais, oferece um bom ajuste aos dados experimentais, R^2 superior a 0,98, conforme pode ser observado na Figura 18 e no Quadro 15. É possível também, a partir da Figura 18, uma melhor visualização do perfil sigmoidal das isotermas da zeólita Y e das formas prensadas de ambas as zeólitas. Conforme foi comentado anteriormente, tal perfil ocorre devido à baixa interação entre adsorvente e adsorvato, que pode ser constatada quando observado os valores das constantes de Sips apresentadas no Quadro 15, que está relacionada com a afinidade entre adsorvente e adsorvato.

O perfil sigmoidal da isoterma de adsorção do sistema DCA-Y (RSA igual a 200) também foi observado por Pasti et al. (2012) em seu estudo, sendo apresentado pelos autores um valor de q_{\max} igual a $175 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Tal valor é superior ao apresentado pela zeólita Y sintetizada neste estudo (RSA igual a 10), $111,29 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, e, assim como para a ZSM-5, pode ser explicado pela RSA das zeólitas aplicadas em cada estudo, embora seja inconclusivo, visto que os autores não disponibilizaram os parâmetros texturais da zeólita, em especial o valor do volume de microporos.

Tal parâmetro se mostra relevante quando comparadas as isotermas de adsorção das zeólitas sintetizadas com as isotermas de adsorção das zeólitas prensadas. A Figura 18 apresenta essas isotermas e a partir dela, e do Quadro 15, é possível notar uma redução da capacidade de adsorção da zeólita prensada se comparada com a zeólita sintetizada, de $91,79$ para $67,57 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para a ZSM-5, cerca de 26%, e de $111,29$ para $52,82 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, cerca de 53%. Tal decréscimo pode ser explicado pela redução do volume de microporos das zeólitas, cerca

de 22% para a zeólita ZSM-5 (Quadro 9) e cerca de 31% para a zeólita Y (Quadro 10), este decorrente da adição de ligante necessária para a prensagem das zeólitas.

Figura 18 – Modelo de Sips.



Fonte: Autor, 2018.

Quadro 15 – Parâmetros do ajuste de curva para o modelo de Sips.

Zeólitas	Sips			
	R ²	K _S [(g·mg ⁻¹) ^{1/S}]	q _{max} (mg·g ⁻¹)	S
ZSM-5	0,995	0,0097±0,0035	91,79±2,03	0,88±0,08
ZSM-5 prensada	0,989	1,58·10 ⁻⁶ ±3,27·10 ⁻⁶	67,57±1,43	0,33±0,05
Y	0,997	1,28·10 ⁻¹¹ ±3,43·10 ⁻¹¹	111,29±1,80	0,21±0,02
Y prensada	0,998	9,66·10 ⁻¹¹ ±3,38·10 ⁻¹⁰	52,82±0,71	0,23±0,03

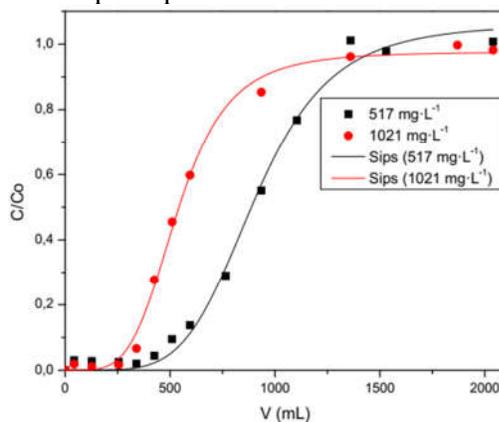
Fonte: Autor, 2018.

É possível ainda observar através da Figura 18 que a Zeólita Y possui baixa capacidade de adsorção em soluções pouco concentradas quando comparada com a zeólita ZSM-5, elevando-se com o aumento da concentração da solução, chegando a apresentar um valor de q_{max} superior para soluções mais concentradas, 91,79 mg·g⁻¹ para a ZSM-5 contra 111,29 mg·g⁻¹ para a Y. Tal comportamento foi também observado por Pasti et al. (2012) em seu trabalho, o que indica que este comportamento das zeólitas independem da sua RSA. Já para as zeólitas prensadas, tal comportamento não foi observado. Neste caso, a zeólita ZSM-5 prensada apresentou uma maior capacidade de adsorção em todas as faixas de concentração quando comparada a zeólita Y prensada. O que reforça a ideia de que os parâmetros texturais, em especial o volume de microporos, são tão relevantes quanto a RSA nestes sistemas zeólitas-DCA.

5.4.3 Adsorção em coluna

O modelo de Sips foi utilizado para o ajuste dos dados experimentais para as duas concentrações de alimentação avaliadas neste estudo, 517 e 1021 mg·L⁻¹, conforme pode ser observado na Figura 19, com os parâmetros para o modelo de Sips representados no Quadro 16.

Figura 19 – Curvas de ruptura para a coluna recheada com ZSM-5 prensada.



Fonte: Autor, 2018.

Quadro 16 – Parâmetros de ajuste de curva para a ZSM-5 prensada.

517 mg·L ⁻¹		1021 mg·L ⁻¹	
R ²	0,993	R ²	0,995
K _S (mL ^{-S})	1,27·10 ⁻¹⁵	K _S (mL ^{-S})	9,39·10 ⁻¹³
q _{max}	1,062	q _{max}	0,976
S	5,036	S	4,406

Fonte: Autor, 2018.

A Figura 19 apresenta as curvas de ruptura ajustadas ao modelo de Sips, que foi utilizado devido a sua capacidade de representar dados que se comportem como sigmóides. No entanto, é preciso destacar que os parâmetros do modelo de Sips para as curvas de ruptura, apresentados no Quadro 16, não têm o mesmo significado que têm quando o modelo é aplicado para ajustar dados de isotermas de adsorção. Neste caso q_{max} indica a completa saturação da coluna, C/C₀ igual à unidade. Dito isto, é possível verificar a partir da Figura 19 e do Quadro 16 a boa concordância dos dados experimentais ao modelo de Sips para ambos os ensaios realizados neste estudo, R² superior a 0,99 para ambos os ensaios. Devido à boa representatividade dos modelos, as curvas de ruptura ajustadas pelo modelo de Sips foram então utilizadas no cálculo dos parâmetros operacionais da coluna recheada com ZSM-5 prensada para ambos os ensaios. Alguns dos parâmetros calculados estão apresentados no Quadro 17.

Como pode ser observado na Figura 19, o aumento da concentração de alimentação diminui o volume de efluente que é tratado até que seja atingido o ponto de ruptura, C/C_0 igual a 0,1. Este comportamento é esperado, e como já foi explicado, o aumento da concentração da alimentação acelera o processo de saturação do leito (NASCIMENTO et al., 2014). Tal comportamento está quantificado no Quadro 17, apresentando os valores do volume tratado até o ponto de ruptura, V_b , para os ensaios com concentração de alimentação de 517 e 1021 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 580 e 328,77 mL, respectivamente. É válido destacar que esta relação é inversamente proporcional e pode ser observada quando comparamos a razão do aumento da concentração de alimentação, 517/1021, que é igual a 0,51, com o inverso da razão do aumento do V_b devido ao aumento da concentração de alimentação, 328,77/580, 0,57. Comportamento semelhante também foi observado por Mignard et al. (2008) em seu estudo.

Quadro 17 – Parâmetros operacionais da coluna recheada com ZSM-5 prensada.

Parâmetro	517 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	1021 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
m (g)	13,4	13,4
F_m ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	8,5	8,5
V_b (mL) – $C/C_0 = 0,1$	580	328,77
V_x (mL) – $C/C_0 = 0,9$	1278	939,34
Q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) – $C/C_0 = 0,9$	34,54	43,37
E_p (%) – $C/C_0 = 0,1$	82,24	79,71
E_c (%) – $C/C_0 = 0,9$	66,52	56,22

Fonte: Autor, 2018.

O Quadro 17 também apresenta a capacidade de adsorção da coluna, Q , quantificada até o ponto de saturação C/C_0 igual a 0,9. É possível verificar o aumento da capacidade de adsorção da coluna, de 34,54 para 43,37 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, com o aumento da concentração de alimentação, de 517 para 1021 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Este fato foi também observado por Bathia, Abdullah e Wong (2009) em seu estudo e está relacionado ao maior número de moléculas na solução mais concentrada, o que favorece a interação adsorvato-adsorvente (BHATIA; ABDULLAH; WONG, 2009). É possível ainda notar que os valores são inferiores aos observados nos ensaios de adsorção em batelada para esta zeólita prensada, q_{max} igual a 67,57 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ segundo o modelo de Sips, o que reforça o fato de que os ensaios em batelada não devem ser tomados como critérios de avaliação para o uso de adsorventes em colunas (NASCIMENTO et al., 2014). Esta diferença entre os ensaios foi também observada por Moura (2012) em seu estudo.

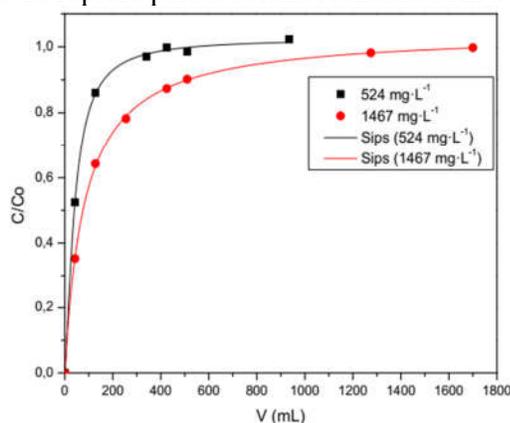
Por fim, é possível ainda verificar através do Quadro 17 a baixa eficiência da coluna, E_c , que é avaliada na saturação, em comparação a eficiência do processo, E_p , que é avaliada na ruptura, para ambos os ensaios. Isso se deve a baixa inclinação das curvas de ruptura, que

se comprova quando avaliado o intervalo entre a ruptura e a saturação, V_b - V_x , 580-1278 mL para o ensaio com concentração de alimentação de $517 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e 328,77-939,34 mL para o ensaio com concentração de alimentação de $1021 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. De fato, quão maior a inclinação da curva, menor o intervalo entre V_b e V_x , mais próxima a curva de ruptura estará da idealidade, indicando que a transferência de massa no sólido é rápida, seletiva e uniforme. Portanto, quão menor o intervalo entre V_b e V_x mais próximos os valores de E_c e E_p irão estar (MOURA, 2012). Comportamento semelhante foi notado por Filho et al. (2009) em seu estudo.

É importante ainda ressaltar que ambos os ensaios apresentaram elevada eficiência de processo, aproximadamente 80% para ambos os ensaios, além de apresentarem um tempo de ruptura elevado, aproximadamente 68 min para o ensaio de concentração de alimentação de $517 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e cerca de 39 min para o ensaio de concentração de alimentação de $1021 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, conforme pode ser retirado do Quadro 17. A coluna também não apresentou perda de eficiência, mesmo após a realização de quatro ciclos de adsorção e dessorção.

De forma semelhante, as curvas de ruptura obtidas a partir dos ensaios realizados com a coluna recheada com a zeólita Y prensada estão apresentadas na Figura 20. Os parâmetros do ajuste dos dados experimentais ao modelo de Sips estão apresentados no Quadro 18.

Figura 20 – Curvas de ruptura para a coluna recheada com a zeólita Y prensada.



Fonte: Autor, 2018.

Quadro 18 - Parâmetros de ajuste de curva para a zeólita Y prensada.

$524 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$		$1467 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	
R^2	0,997	R^2	0,999
$K_S (\text{mL}^{-S})$	0,0049	$K_S (\text{mL}^{-S})$	0,0121
q_{\max}	1,025	q_{\max}	1,045
S	1,434	S	4,528

Fonte: Autor, 2018.

Os dados apresentados pelo Quadro 18 demonstram que os dados experimentais para ambos os ensaios realizados com a coluna recheada com a zeólita Y prensada foram bem

ajustados ao modelo de Sips, R^2 superior a 0,997 para ambos os ensaios. Portanto, é possível utilizar as curvas de ruptura ajustadas ao modelo de Sips para o cálculo dos parâmetros operacionais da coluna, com alguns destes parâmetros sendo apresentados no Quadro 19.

Quadro 19 – Parâmetros operacionais da coluna recheada com zeólita Y prensada.

Parâmetro	524 mg·L ⁻¹	1467 mg·L ⁻¹
m (g)	12,3	12,3
F _m (mL·min ⁻¹)	8,5	8,5
V _b (mL) – C/C ₀ = 0,1	8,42	10,21
V _x (mL) – C/C ₀ = 0,9	162,85	513,92
Q (mg·g ⁻¹) – C/C ₀ = 0,9	2,41	17,41
E _p (%) – C/C ₀ = 0,1	47,74	21,64
E _c (%) – C/C ₀ = 0,9	27,51	20,44

Fonte: Autor, 2018.

Embora as curvas ajustados pelo modelo de Sips demonstrem boa concordância com os dados experimentais, é possível observar através da Figura 20 que as curvas de ruptura não demonstram perfil sigmoidal. De fato, é desejável que a curva de ruptura seja longa, apresentando elevado tempo de corrida, além de apresentar o menor intervalo possível entre V_b e V_x, como foi explicado anteriormente. Portanto, é possível constatar pela Figura 20 que, para ambos os ensaios, a coluna recheada com a zeólita Y prensada não apresenta uma eficiência de processo apreciável, tornando, portanto, inviável sua aplicação em processos industriais.

Tal resultado se mostra interessante devido a sua contrariedade com os dados experimentais apresentados pelas isotermas de adsorção para as duas zeólitas, e suas formas prensadas, aplicadas neste estudo. Foram apresentados também resultados semelhantes ao deste trabalho por Pasti et al. (2012) em seus estudos. Nele, os autores concluíram que ambas as zeólitas poderiam ser utilizadas concomitantemente de forma a assegurar uma maior eficiência no processo adsorativo: a coluna contendo a zeólita Y trantaria o efluente mais concentrado e a coluna contendo a zeólita ZSM-5 seria utilizada para um polimento final. De fato, esta seria uma conclusão lógica ao serem analisadas as isotermas de adsorção das zeólitas sintetizadas já que cada uma delas possui uma região de concentração onde uma é mais eficiente do que a outra na adsorção do composto estudado (ver Figura 18). Quando avaliado os resultados apresentados pelas zeólitas prensadas, é de se esperar que a zeólita Y prensada, quando avaliado o processo de adsorção em coluna, possuísse uma menor eficiência de processo já que sua capacidade de adsorção em batelada se mostrou inferior ao da zeólita ZSM-5 prensada. No entanto, esperava-se que a zeólita Y prensada, assim como a zeólita ZSM-5 prensada, também apresentasse uma eficiência de processo considerável, uma vez que

a diferença entre as capacidades de adsorção de ambas as zeólitas não é tão acentuada, cerca de $15 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. E, conforme pode ser verificado na Figura 20, tal previsão não foi verificada.

Este resultado demonstra, mais uma vez, que os ensaios em batelada não devem ser tomados como critérios de avaliação quando para o uso de adsorventes em colunas. Para este fim, é necessária à realização de ensaios em coluna, evitando que os resultados de adsorção em batelada levem a falsas conclusões a respeito da viabilidade da aplicação dos adsorventes em colunas (NASCIMENTO et al., 2014).

6 CONCLUSÕES

Os difratogramas das zeólitas Y e ZSM-5 sintetizadas demonstraram que houve a formação da estrutura cristalina de ambas as zeólitas sintetizadas, além de não apresentarem fases contaminantes.

A análise térmica também demonstrou que ambas as zeólitas se mostraram estáveis no intervalo de temperatura avaliado, de 30 a 800 °C, sem apresentar deformação apreciável da estrutura cristalina.

Foi demonstrado a partir da análise de adsorção e dessorção de nitrogênio que tanto as zeólitas sintetizadas quanto suas formas prensadas possuem propriedades texturais compatíveis com as das zeólitas comerciais e também daquelas que foram aplicadas nos estudos disponíveis na literatura, indicando que a utilização das zeólitas sintetizadas neste estudo e suas formas prensadas não comprometem os resultados dos ensaios de adsorção a qual estas foram empregadas.

O levantamento das curvas cinéticas obtidas a partir dos ensaios de adsorção em batelada, realizados com as zeólitas sintetizadas e suas formas prensadas, demonstraram que o modelo de pseudoprimeira ordem foi capaz de descrever a saturação do adsorvente no equilíbrio, sendo, portanto, o mais adequado para representar os dados experimentais. Além disso, verificou-se que o processo adsorptivo se mostrou rápido, atingindo o equilíbrio em menos 30 minutos para todos os casos.

Os dados obtidos dos ensaios para a construção das isotermas de adsorção demonstraram um melhor ajuste ao modelo de Sips para ambas as zeólitas e suas formas prensadas, embora o modelo de isoterma de Langmuir apresente um ajuste tão bom quanto ao modelo de Sips para o caso da zeólita ZSM-5. Logo, é correto afirmar que a zeólita ZSM-5 apresenta uma isoterma do tipo L, segundo Giles. Assim como a zeólita ZSM-5, sua forma prensada também aparenta ter uma isoterma do tipo L, no entanto, há uma leve curvatura na zona de baixa concentração, tornando o modelo de Sips mais adequado que o de Langmuir para simular os dados experimentais. Já as isotermas de adsorção da zeólita Y e sua forma prensada indicam um perfil do tipo S, segundo Giles. A partir da análise simultânea das isotermas, foi possível observar uma redução da capacidade de adsorção das zeólitas prensadas quando comparadas com as zeólitas sintetizadas. Além disto, foi possível verificar que a zeólita Y, devido ao perfil sigmoidal, apresenta baixa capacidade de adsorção a baixas concentrações, se comparada a zeólita ZSM-5, enquanto a altas concentrações apresenta

capacidade de adsorção superior a zeólita ZSM-5. E, embora isto ocorra para as zeólitas sintetizadas, o mesmo não ocorre para suas formas prensadas, o que denota a importância das propriedades texturais das zeólitas no processo adsorptivo.

Diferentemente dos ensaios de adsorção em batelada, os ensaios de adsorção em coluna foram realizados utilizando somente as formas prensadas das zeólitas sintetizadas neste estudo. As curvas de ruptura construídas para a zeólita ZSM-5 prensada apresentaram o perfil sigmoidal característico, sendo ajustadas ao modelo de Sips devido a sua capacidade de modelar perfis sigmoidais. O cálculo dos parâmetros operacionais apresentou um aumento significativo na capacidade de adsorção da coluna, avaliada na saturação, quando comparados os ensaios de concentração inicial de $517 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ com o de $1021 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, sendo estas inferiores a capacidade de adsorção apresentada pelos ensaios em batelada. Foi possível observar ainda que o aumento da concentração de alimentação causa uma redução proporcional no volume que é tratado até que seja atingido o ponto de ruptura. Além disto, ambos os ensaios realizados com a coluna recheada com a zeólita ZSM-5 prensada apresentaram eficiência de processo de aproximadamente 80%, além de um alto tempo de ruptura, entre 60 e 70 min para o ensaio com concentração de alimentação de $517 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e entre 40 e 50 min para o ensaio com concentração de alimentação de $1021 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. É válido destacar também que não houve perda significativa da eficiência de remoção de DCA pela coluna mesmo após a realização de quatro ciclos de adsorção e dessorção.

Ao contrário dos resultados apresentados pelos ensaios em coluna recheada com a forma prensada da zeólita ZSM-5, os ensaios realizados com a forma prensada da zeólita Y não apresentaram o perfil sigmoidal característico das curvas de ruptura, se mostrando inviável sua utilização como adsorventes nos processos de adsorção em coluna. Tal resultado favorece a afirmação de que os ensaios em batelada não podem ser considerados quando se deseja avaliar a utilização de adsorventes em colunas de adsorção.

REFERÊNCIAS

Adsorção em Carvão Ativo. Disponível em:

<<http://www.feq.unicamp.br/~mak/Roteiros/carvao.htm>>. Acessado em: 02 de março de 2018.

ALVES, F. C. **ESTUDO DOS PROCESSOS DE ADSORÇÃO UTILIZANDO ARGILAS COMO ADSORVENTES PARA REMOÇÃO DO CORANTE VERDE MALAQUITA.**

2013. 107f. Dissertação (Mestre) – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

ATKINS, P. W.; PAULA, J. de. **Físico-química.** 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. v. 2, 427 p.

AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: A theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, n. 1, p. 47–52, 2004.

BEMBNOWSKA, A.; PELECH, R.; MILCHERT, E. Adsorption from aqueous solutions of chlorinated organic compounds onto activated carbons. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 265, n. 2, p. 276–282, 2003.

BHATIA, S.; ABDULLAH, A. Z.; WONG, C. T. Adsorption of butyl acetate in air over silver-loaded Y and ZSM-5 zeolites: Experimental and modelling studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 1, p. 73–81, 2009.

BRANDÃO, P. C. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes.** 2006. 160f. Dissertação (Mestrado em engenharia química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.

BRASIL. Resolução Conselho Nacional de Recursos Hídricos nº 001, de 23 de janeiro de 1986 - Estabelece as definições, as responsabilidades, os critérios básicos e as diretrizes gerais para uso e implantação da Avaliação de Impacto Ambiental como um dos instrumentos da Política Nacional do Meio Ambiente. **Diário Oficial da União**, Brasília–DF, fevereiro de 1986.

BRASIL. Lei Federal nº 9.433 de 8 de janeiro de 1997 - Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989. **Diário Oficial da União**, Brasília–DF, janeiro de 1997.

BRASIL. Resolução Conselho Nacional do Meio Ambiente nº 357, de 17 de março de 2005 - Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e da outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília-DF, março de 2005.

BRASIL. Secretaria de Recursos Hídricos/Ministério do Meio Ambiente – **Água: Manual de Uso**. Brasília-DF, 2006.

BRASIL. Resolução Conselho Nacional do Meio Ambiente nº 396, de 3 de abril de 2008 - Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília-DF, abril de 2008.

BRASIL. Resolução Conselho Nacional do Meio Ambiente nº 420, de 28 de dezembro de 2009 - Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. **Diário Oficial da União**, Brasília-DF, dezembro de 2009.

BRASIL. Portaria 2.914 de 12 de dezembro de 2011 - Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da União**. Brasília-DF, dezembro de 2011.

BRUNCHI, C. C. et al. Adsorption of Volatile Organic Compounds. Experimental and Theoretical Study. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 51, p. 16697–16708, 2012.

CARBOCLORO. **FISPQ-Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico: Dicloroetano (EDC)**. São Paulo, SP. Fevereiro de 2013. Disponível em: <<http://www.uniparcarbocloro.com.br/uniparcarbocloro/web/arquivos/SubmenuAnexoPt20134171011.pdf>>. Acessado em: 02 de março de 2018.

CARDOSO, A. M. **Síntese integrada em condições brandas de zeólitas 4A e NaP1, a partir de cinzas de carvão, para o uso em detergente e descontaminação ambiental**. 2012. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Programa de Pós-graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS, 2012.

CETESB. **Ficha de informação Toxicológica do 1,2-Dicloroetano**. Janeiro de 2012. Disponível em: <<http://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/47/2013/11/dicloroetano.pdf>>. Acessado em: 02 de março de 2018.

CHARY, N. S.; FERNANDEZ-ALBA, A. R. Determination of volatile organic compounds in drinking and environmental waters. **Trends in Analytical Chemistry**, v.32, p. 60-75, 2012.

CHAVES, T. F. **Síntese e propriedades da zeólita FAU com cristais nanométricos**. 2010. 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

CHAVES, C. V. L. **ADSORÇÃO DE ORGANOCLORADOS EM CORRENTES DE PROCESSO EM INDÚSTRIAS DE POLICLORETO DE VINILA**. 2013. 104f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2013.

CHINTAWAR, P. S.; GREENE, H. L. Adsorption and catalytic destruction of trichloroethylene in hydrophobic zeolites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 14, n. 1–2, p. 37–47, 1997.

CLAUSSE, B. et al. Adsorption of chlorinated volatile organic compounds on hydrophobic faujasite: correlation between the thermodynamic and kinetic properties and the prediction of air cleaning. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 25, n. 1–3, p. 169–177, 1998.

CORRÊA, M. L. S.; WALLAU, M.; SCHUCHARDT, U. Zeólitas do tipo AIPO: síntese, caracterização e propriedades catalíticas. **Química Nova**, v. 19 (1), p. 43-50, 1996.

COSSERON, A.-F. et al. Adsorption of volatile organic compounds in pure silica CHA, *BEA, MFI and STT-type zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 173, p. 147–154, 2013.

CUNDY, C. A.; COX, P. A. The Hydrothermal Synthesis of Zeolitas: Precursors, intermediates and reaction Mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82 (1-2), p. 1-78, 2005.

CURBELO, F. D. da S. **ESTUDO DA REMOÇÃO DE ÓLEO EM ÁGUAS PRODUZIDAS NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO, POR ADSORÇÃO EM COLUNA UTILIZANDO A VERMICULITA EXPANDIDA E HIDROFOBIZADA**. 102f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002.

DAOU, T. J. et al. A new generation of MFI-type zeolite pellets with very high mechanical performance for space decontamination. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 221, p. 167–174, 2015.

DAVIS, M. E.; LOBO, R. F. Zeolite and molecular sieve synthesis. **Chem. Mater.**, v.4, 756-768, 1992.

DEY, K. P.; NASKAR, M. K.; GHOSH, S. Organic template-free synthesis of ZSM-5 zeolite particles using rice husk ash as silica source. **Ceramics International**, v. 39, n. 2, p. 2153–2157, 2013.

DÍAZ, E. et al. Adsorption characterisation of different volatile organic compounds over

alumina, zeolites and activated carbon using inverse gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1049, n. 1–2, p. 139–146, 2004.

FERNANDES, A. C.; PIRES, J. Adsorption of Volatile Organic Compounds on Zeolite L. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 61, n. 11, p. 3890–3896, 2016.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea**. 1ª Ed. Fund. Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1987.

FILHO, F. M. et al. Mathematical modeling and simulation of inulinase adsorption in expanded bed column. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 20, p. 4395–4401, 2009.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 3 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. p. 744 – 756.

FOLETTI, E. L.; KUHNEN, N. C.; JOSÉ, H. J. Síntese da zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre. **Cerâmica**, v. 46, n. 300, p. 210–213, 2000.

FREIRE, R. S. et al. NOVAS TENDÊNCIAS PARA O TRATAMENTO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS CONTENDO ESPÉCIES ORGANOCLORADAS. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 504–511, 2000.

GARROT, B.; SIMONOT-GRANGE, M.-H.; CLAUSSE, B. Use of dealuminated faujasite Y and ZSM-5 zeolites for VOC's adsorption. Application of air cleaning. **Porous Materials in Environmentally Friendly Processes**, v. 125, p. 675–682, 1999.

GARROT, B. et al. Co-adsorption of 1,2-dichloroethane and 1-bromo,2-chloroethane on zeolite ZSM-5 from the liquid and vapour phases, using the Myers-Prausnitz-Dubinin model. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 52, p. 199–206, 2002.

GIANNETTO, G. Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales. **Editorial Innovación Tecnológica**. Caracas, 1990.

GIAYA, A.; THOMPSON, R. W.; DENKEWICZ, R. Liquid and vapor phase adsorption of chlorinated volatile organic compounds on hydrophobic molecular sieves. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 40, n. 1–3, p. 205–218, 2000.

GILES, C. H. et al. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solutions adsorption isotherms, and its uses in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, p. 3973-3993, 1960.

GOMIDE, R. **Operações unitárias: operações de transferência de massa**. 1ª ed. São Paulo: Dag Gráfica e Editora Ltda., 1988 v. 4, p. 311 – 315.

GUPTA, V. K.; SRIVASTAVA, S. K.; TYAGI, R. Design parameters for the treatment of

phenolic wastes by carbon columns (obtained from fertilizer waste material). **Water Research**, v. 34, n. 5, p. 1543–1550, 2000.

GWINN, M. R. et al. A review of the genotoxicity of 1,2-dichloroethane (EDC). **Mutation Research - Reviews in Mutation Research**, v. 727, n. 1–2, p. 42–53, 2011.

HIDELBRANDO, E. A.. **SÍNTESE DE ZEÓLITA DO TIPO FAUJASITA UTILIZANDO REJEITO DE CAULIM DA AMAZÔNIA COMO FONTE DE SILÍCIO E ALUMÍNIO: APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE**. São Paulo, 2012, 142 p. Tese (doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

HO, Y. S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, n. 1, p. 171–177, 2004.

HSU, S.-H. et al. Adsorption of chlorinated volatile organic compounds using activated carbon made from *Jatropha curcas* seeds. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 5, p. 2526–2530, 2014.

IZA. **Database of Zeolite Structures**. 2017. Disponível em: <<http://www.iza-structure.org/databases/>>. Acessado em: 02 de março de 2018.

JAUBERT, J. N. et al. Determining volatile organic compounds' adsorption isotherms on dealuminated Y zeolite and correlation with different models. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 47, n. 6, p. 1553–1557, 2002.

KHAN, F. I.; KR. GHOSHAL, A. Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 13, n. 6, p. 527–545, 2000.

KIM, S. D. et al. Organic-free synthesis of ZSM-5 with narrow crystal size distribution using two-step temperature process. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 92, n. 1–3, p. 181–188, 2006.

KOBAYASHI, W.; ITO, Y.; NAKANO, M. Catalytic Combustion of 1,2-Dichloroethane with Hybrid Catalysts Composed of Zeolite and Pt/Al₂O₃. **Science and Technology in Catalysis**, n. 16, p. 411–414, 2003.

KUNDU, S.; GUPTA, A. K. Analysis and modeling of fixed bed column operations on As(V) removal by adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 290, n. 1, p. 52–60, 2005.

LEE, M.; CORD-RUWISCH, R.; MANEFIELD, M. A process for the purification of organochlorine contaminated activated carbon: Sequential solvent purging and reductive dechlorination. **Water Research Journal**, v.44, p. 1580-1590, 2010.

LEITE, E. S. **Simulação de Redes Porosas Metal-Orgânicas Usadas no Armazenamento de Gás Natural**. 2007. 124f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007.

- LIMOUSIN, G. et al. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry**, v. 22, n. 2, p. 249–275, 2007.
- LÓPEZ-FONSECA, R. et al. Effect of Pd addition on the catalytic performance of H-ZSM-5 zeolite in chlorinated VOCs combustion. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 142, n. 1, p. 847–854, 2002.
- LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. MODIFICAÇÃO DE ZEÓLITAS PARA USO EM CATALISE. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 885–892, 2001.
- MANCUSO, P. C. S.; SANTOS, H. F. **Reuso de água**. Barueri-SP: Manole, 2003.
- MARTUCCI, A. et al. Adsorption mechanism of 1,2-dichloroethane into an organophilic zeolite mordenite: A combined diffractometric and gas chromatographic study. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 151, p. 358–367, 2012.
- MARTUCCI, A. et al. Adsorption of 1,2-dichloroethane on ZSM-5 and desorption dynamics by in situ synchrotron powder X-ray diffraction. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 215, p. 175–182, 2015.
- MENDONÇA, T. R. D. de. **SÍNTESE DA ZEÓLITA ZSM-5 COM ADIÇÃO DE SEMENTES, EMPREGANDO-SE DIFERENTES FONTES DE SILÍCIO**. 93f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2013.
- MIGNARD, S. et al. Adsorption of tetrachloroethylene (PCE) in gas phase on zeolites of faujasite type: Influence of water vapour and of Si/Al ratio. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 111, n. 1–3, p. 334–342, 2008.
- MOLINER, M. et al. A New Aluminosilicate Molecular Sieve with a System of Pores between Those of ZSM-5 and Beta. **Journal of American Chemical Society**, v. 133, p. 9497–9505, 2011.
- MOURA, C. P. de. **ESTUDO DE REMOÇÃO DO BENZENO, TOLUENO, p-XILENO E o-XILENO DISSOLVIDOS EM ÁGUA POR ADSORÇÃO EM ORGANOSSÍLICA PERIÓDICA MESOPOROSA (PMO)**. Fortaleza, 2012, 123f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
- MÜLLER, J. M. , **DESENVOLVIMENTO DE ZEÓLITAS POR DESALUMINIZAÇÃO PARA DESIDRATAÇÃO DE ÁLCOOIS**. 2013. 107 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2013.
- MUNDO EDUCAÇÃO. **Filtração a vácuo**. Disponível em: <<http://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/filtracao-vacuo.htm#>>. Acessado em: 02 de março de 2018.

NASCIMENTO, R. F. do et al. **ADSORÇÃO: ASPECTOS TEÓRICOS E APLICAÇÕES AMBIENTAIS**. Fortaleza - Imprensa Universitária, 2014.

PARK, E. D.; YOU, S. J. Effects of dealumination and desilication of H-ZSM-5 on xylose dehydration. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 186, p. 121–129, 2014.

PASTI, L. et al. The role of water in DCE adsorption from aqueous solutions onto hydrophobic zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 160, p. 182–193, 2012.

PELECH, R.; BEMBNOWSKA, A.; MILCHERT, E. Kinetics of adsorption of hydrocarbon chloro-derivatives from seven-component aqueous solution onto a thin layer of DTO-activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 290, n. 1, p. 83–90, 2005.

PELECH, R.; MILCHERT, E.; WROBEL, R. Adsorption dynamics of chlorinated hydrocarbons from multi-component aqueous solution onto activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 3, p. 1479–1487, 2006.

PINTO, M. L. et al. On the difficulties of predicting the adsorption of volatile organic compounds at low pressures in microporous solid: The Example of ethyl benzene. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 1, p. 250–257, 2006.

PIRES, J.; CARVALHO, A.; DE CARVALHO, M. B. Adsorption of volatile organic compounds in Y zeolites and pillared clays. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 43, n. 3, p. 277–287, 2001.

PIRES, J. et al. Preparation of dealuminated faujasites for adsorption of volatile organic compounds. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, n. 10, p. 3100–3104, 2002.

QUINTELA, P. H. L. **Síntese da zeólita ferrierita sem a utilização de direcionador orgânico a partir de sistema contendo sementes**. 2011. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2011.

REIS, D. C. N. da S. P. **IMPORTÂNCIA DO ESTUDO DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA E POROSIDADE DO ESTEARATO DE MAGNÉSIO PARA O SETOR FARMACÊUTICO**. 2013. 71f. Monografia (Especialização em Tecnologias Industriais Farmacêuticas) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Industriais Farmacêuticas, Instituto de Tecnologia em Fármacos, Rio de Janeiro, 2013.

REN, N. et al. A seed surface crystallization approach for rapid synthesis of submicron ZSM-5 zeolite with controllable crystal size and morphology. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 131, n. 1–3, p. 103–114, 2010.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. United States of America: John Wiley & Sons, 1984.

SCHEER, A. P. **Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo**

de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas. Campinas, 2002, p 1 – 64. Tese (doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP.

SCHMAL, M. **Cinética e reatores:** aplicação da engenharia química. Engenho de Dentro: Synergia, 2010. 572 p.

SETTI, A. A.; LIMA, J. E. F. W.; CHAVES, A. G. M.; PEREIRA, I. C. **Introdução ao gerenciamento de recursos hídricos.** 2ª edição. ANEEL. ANA. Brasília – Distrito Federal, 2001.

SILVA, L. C. C. **Síntese de sílica mesoestruturada empregando tratamento hidrotérmico em forno micro-ondas.** Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2003.

SILVA, J. B.; RODRIGUES, J. A. J.; NONO, M. do C. A. **Caracterização de materiais catalíticos.** 2008. 69 f. Pós- Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos – SP, 2008.

SING, K. S. W. et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure Appl. Chem.**, v. 57, n. 4, p. 603-619,1985.

SOARES, F. S. C. **Caracterização e aplicação de zeólitas naturais.** 2010. 228 f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP, 2010.

SOUSA, C. D. C. **Síntese e modificação com ferro de zeólita Ferrierita visando a redução catalítica de NOx com propano.** 2007.134 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

STAMIREN, D. N. Properties of the zeolite, faujasite, substitutional series: a review with new data. **Clays and Clay Minerals.** v. 21. p. 379-389,1973.

SZOSTAK, R. **Molecular sieves: principles of synthesis and identification.** London: ITP, 1998.

TAKEUCHI, Y. et al. Removal of single component chlorinated hydrocarbon vapor by activated carbon of very high surface area. **Separation and Purification Technology**, v. 15, n. 99, p. 79–90, 1999.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of

surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TUCCI, C.E.M.; HESPANHOL, I.; CORDEIRO NETTO, O. de M. **Gestão da Água no Brasil**. Brasília – UNESCO, 2001.

URANO, K. et al. Adsorption of chlorinated organic compounds on activated carbon from water. **Water Research Journal**, v. 25, n. 12, p. 1459–1464, 1991.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking-water quality**: Fourth edition incorporating the first addendum. Geneva, 2017. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/gdwq4-with-add1-chapters/en/>. Acessado em: 19 de junho 2019.

WU, G. et al. Nanosized ZSM-5 zeolites: Seed-induced synthesis and the relation between the physicochemical properties and the catalytic performance in the alkylation of naphthalene. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 180, p. 187–195, 2013.

ZEOLYST. **Standard Zeolite Powders**. 2017. Disponível em: <<http://www.zeolyst.com/our-products/standard-zeolite-powders.aspx>>. Acessado em: 02 de março de 2018.

ZHAO, H. et al. Adsorption behavior and mechanism of chloramphenicols, sulfonamides, and non-antibiotic pharmaceuticals on multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 310, n. February, p. 235–245, 2016.