

Ricardo Rodrigues Da Silva Junior

Síntese e Caracterização de Zeólita NaX com Porosidade Hierárquica para Armazenamento
Térmico de Energia via Dessorção de Água

Ricardo Rodrigues Da Silva Junior

Síntese e Caracterização de Zeólita NaX com Porosidade Hierárquica para Armazenamento
Térmico de Energia via Dessorção de Água

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Curso de Engenharia de Energia da
Faculdade de Engenharia e Ciências - Câmpus
de Rosana, Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos
requisitos para obtenção do grau de Bacharel
em Engenharia de Energia.

Orientador (a): Prof. Dr. Iago William Zapelini

Rosana

2026

S586s

Silva Junior, Ricardo Rodrigues da

SÍNTESE e Caracterização de ZEÓLITA NaX com Porosidade Hierárquica para Armazenamento Térmico de Energia via Dessorção de Água / Ricardo Rodrigues da Silva Junior. -- Rosana, 2026
36 f. : il., tabs., fotos

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia de Energia) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Engenharia e Ciências, Rosana

Orientador: Iago William Zapelini

1. ADSORÇÃO. 2. CINÉTICA. 3. HIDROFILICIDADE. 4. POROSIDADE. I. Título.

ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

No dia 17 de junho de 2026, às 09 h, na sala virtual, realizou-se a sessão pública de defesa do Trabalho Final de Curso em Engenharia de Energia, desenvolvido por Ricardo Rodrigues da Silva Junior, intitulado: **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITA NaX COM POROSIDADE HIERÁRQUICA PARA ARMAZENAMENTO TÉRMICO DE ENERGIA VIA ADSORÇÃO DE ÁGUA**. A banca examinadora foi composta por: Iago William Zapelini, Flávio Camargo Cabrera, Guilherme Pina Cardim. Após a avaliação, a banca reuniu-se e atribuiu a nota 10,0 para o trabalho, sendo este considerado aprovado. Este documento segue assinado pelas pessoas integrantes da Banca Examinadora e o aluno executor do projeto.

Todos estão cientes de que a aprovação do trabalho está condicionada a:

- (i) Satisfação dos requisitos solicitados pela Banca Examinadora e lavrados na documentação entregue;
- (ii) Entrega do documento final em conformidade com as normas exigidas.

A Banca Examinadora determina um **prazo de 10 dias** para o cumprimento dos requisitos.

Nome completo	Assinatura
Ricardo Rodrigues da Silva Junior (Aluno)	
Iago William Zapelini (Orientador)	
Flávio Camargo Cabrera (Integrante 2 da banca)	
Guilherme Pina Cardim (Integrante 3 da banca)	

AGRADECIMENTOS:

Dedico este trabalho, primeiramente, aos meus pais, Ricardo Rodrigues da Silva e Nadia Fernanda Marcon Rodrigues da Silva, por todo amor, apoio, incentivo e pelos esforços realizados ao longo da minha trajetória acadêmica e pessoal. Sem vocês, esta conquista não seria possível.

À minha namorada, Rafaella Sales Nogueira Jurazeki, pelo companheirismo, compreensão e apoio constante durante os momentos mais desafiadores desta caminhada. Sua presença tornou tudo mais leve e especial.

Ao campus da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho de Rosana, pelos aprendizados, oportunidades e experiências proporcionadas ao longo da graduação, que contribuíram significativamente para minha formação acadêmica e profissional.

Ao meu orientador, Iago William Zapelini, pela orientação, dedicação, paciência e pelos conhecimentos compartilhados durante o desenvolvimento deste trabalho. Seu apoio foi fundamental para a realização desta pesquisa.

Ao Sport Club Corinthians Paulista, pelas alegrias, emoções e pela inspiração de nunca desistir diante das dificuldades.

E, por fim, aos meus gatos — Whisky, Ceguinha, Wolverine, Tempestade, Bucky e Mavis — pela companhia diária, pelos momentos de tranquilidade e carinho, e por tornarem os dias mais leves durante toda esta jornada.

RESUMO

As mudanças climáticas e a necessidade de redução das emissões de gases de efeito estufa têm impulsionado o desenvolvimento de tecnologias voltadas para a transição energética e a ampliação do uso de fontes renováveis. Nesse contexto, a energia solar destaca-se como uma alternativa promissora devido ao seu baixo impacto ambiental e à elevada disponibilidade, embora sua natureza intermitente exija sistemas eficientes de armazenamento de energia. Entre as tecnologias disponíveis, o armazenamento térmico por adsorção utilizando zeólitas apresenta elevado potencial devido à alta densidade energética, à baixa perda térmica e à possibilidade de uso da água como adsorbato. Este trabalho teve como objetivo sintetizar e avaliar zeólitas hierárquicas do tipo NaX para aplicação em armazenamento térmico por adsorção, obtidas por síntese hidrotérmica utilizando o surfactante organossilano TPOAC como molde mole para a formação de mesoporos. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), fisissorção de N₂ e termogravimetria. Os difratogramas confirmaram a formação da estrutura zeolítica FAU em ambas as amostras, observando-se menor intensidade dos picos de difração na amostra sintetizada com TPOAC (Micro-meso), associada à redução do tamanho dos cristalitos. A fisissorção de N₂ evidenciou a formação de mesoporos com diâmetro modal de 4,8 nm na amostra Micro-meso, que apresentou volume de mesoporos de 0,09 cm³.g⁻¹ e volume de microporos de 0,17 cm³.g⁻¹, frente a 0,22 cm³.g⁻¹ observado na amostra exclusivamente microporosa (Micro), confirmando a geração de porosidade hierárquica sem perda drástica da microporosidade original. A termogravimetria mostrou que a amostra Micro apresentou maior capacidade total de retenção de água (22,6%) em comparação à amostra Micro-meso (18,1%), além de temperatura de máxima dessorção mais elevada (137,3 °C contra 132,6 °C), indicando menor esforço térmico necessário para a carga do sistema hierárquico. Já os ensaios cinéticos a 40 °C mostraram que, apesar da menor capacidade total, a amostra Micro-meso dessorveu maior quantidade de água e com maior velocidade do que a amostra Micro, confirmando que a porosidade hierárquica favorece o transporte difusivo das moléculas de água. Os resultados evidenciam que a introdução de mesoporos via TPOAC melhora a cinética de dessorção em baixa temperatura, destacando o potencial das zeólitas hierárquicas para aplicações em armazenamento térmico de energia associado ao aproveitamento da energia solar.

Palavras-chave: adsorção, cinética, hidrofilicidade, porosidade.

ABSTRACT

Climate change and the need to reduce greenhouse gas emissions have driven the development of technologies focused on the energy transition and the expansion of renewable energy sources. In this context, solar energy stands out as a promising alternative due to its low environmental impact and high availability, although its intermittent nature demands efficient energy storage systems. Among the available technologies, adsorption thermal energy storage using zeolites shows high potential due to its high energy density, low thermal loss, and the feasibility of using water as an adsorbate. This study aimed to synthesize and evaluate hierarchical NaX-type zeolites for adsorption thermal storage applications, obtained through hydrothermal synthesis using the organosilane surfactant TPOAC as a soft template for mesopore formation. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), N₂ physisorption, and thermogravimetry. The diffractograms confirmed the formation of the FAU zeolitic structure in both samples, with lower diffraction peak intensity observed in the TPOAC-synthesized sample (Micro-meso), associated with a reduction in crystallite size. N₂ physisorption revealed the formation of mesopores with a modal diameter of 4.8 nm in the Micro-meso sample, which showed a mesopore volume of 0.09 cm³.g⁻¹ and a micropore volume of 0.17 cm³.g⁻¹, compared to 0.22 cm³.g⁻¹ observed in the purely microporous sample (Micro), confirming the generation of hierarchical porosity without drastically compromising the original microporosity. Thermogravimetry showed that the Micro sample had a higher total water retention capacity (22.6%) compared to the Micro-meso sample (18.1%), as well as a higher maximum desorption temperature (137.3 °C versus 132.6 °C), indicating a lower thermal effort required for charging the hierarchical system. Kinetic tests at 40 °C showed that, despite its lower total capacity, the Micro-meso sample desorbed a greater amount of water and at a higher rate than the Micro sample, confirming that hierarchical porosity favors the diffusive transport of water molecules. The results indicate that the introduction of mesopores via TPOAC improves low-temperature desorption kinetics, highlighting the potential of hierarchical zeolites for thermal energy storage applications associated with solar energy harvesting.

Keywords: adsorption, kinetics, hydrophilicity, porosity.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Representação gráfica de zeólita FAU.....	19
Figura 2: Estrutura de zeólita FAU.....	20
Figura 3: Amostra sintetizada pelo autor.....	24
Figura 4: Fluxograma do preparo do gel reacional utilizado na síntese das zeólitas.....	25
Figura 5: Fluxograma das etapas de cristalização hidrotérmica, lavagem, centrifugação, secagem e calcinação das zeólitas sintetizadas, incluindo representação esquemática da formação dos mesoporos pela remoção do TPOAC.....	27
Figura 6: Difrátogramas de raios-X das zeólitas sintetizadas sem (a) e com TPOAC (b). Mecanismo de formação de mesoporoso devido ação do TPOAC (c).....	30
Figura 7: Isotermas de fisissorção de N ₂ (77K) sobre as zeólitas sintetizadas com TPOAC e sem TPOAC (b). Curva de distribuição de tamanho de mesoporos pelo método BJH.....	31
Figura 8: TGs (a) e DTGs (b) das amostras preparadas.....	32
Figura 9: Curvas cinéticas de dessorção de água a 40 °C das zeólitas preparadas (a). Comparação entre as taxas iniciais de dessorção de água e das quantidades de água dessorvida a 40 °C.....	33

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CO₂ - Dióxido de carbono

K – Potássio

O – Oxigênio

H₂O – Água

Na – Sódio

Cu – Cobre

TPOAC - [3-(trimethoxysilyl) propyl] octadecyldimethylammonium chloride

NaX - Zeólita sódica do tipo X

FAU - Estrutura da zeólita faujasita

N₂ - Nitrogênio (gás utilizado em fisissorção)

Si - Silício

Al – Alumínio

MFI - Zeólita do tipo MFI (Mobil Five)

LTA - Zeólita do tipo LTA (Linde Type A)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
1.1 CONTEXTO	10
1.2 DESAFIOS	11
1.3 OBJETIVOS	13
2 DESENVOLVIMENTO	15
2.1 O PRINCÍPIO DA ADSORÇÃO	15
2.2 OS MATERIAIS ADSORVENTES	16
2.3 ZEÓLITAS: ESTRUTURA E PROPRIEDADES	18
2.4 A POROSIDADE HIERÁRQUICA	21
3 METODOLOGIA	24
3.1 REAGENTES E MATERIAIS	24
3.2 SÍNTESE DAS ZEÓLITAS	25
3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS SINTETIZADAS	27
3.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	27
3.3.2 FISISSORÇÃO DE N ₂	28
3.3.3 TERMOGRAVIMETRIA E CINÉTICA DE DESSORÇÃO DE ÁGUA	28
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5. CONCLUSÃO	34
REFERÊNCIAS	35

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTO

As mudanças climáticas referem-se a alterações de longo prazo nos padrões de temperatura, precipitação e outros elementos que assolam o clima da Terra. Embora o clima do planeta sempre tenha variado naturalmente, há um consenso científico de que, conforme as décadas foram avançando desde a revolução industrial, essas variações e mudanças se tornaram mais drásticas graças às ações humanas (Lee *et al.*, 2023).

Um dos principais fatores que contribuem para essas variações é o aumento da concentração de gases de efeito estufa na atmosfera, especialmente o dióxido de carbono (CO₂). Apesar ser um processo natural e essencial para a manutenção da vida, a intensificação desse efeito, causada principalmente pela queima de combustíveis fósseis (como carvão, petróleo e gás natural), desmatamento e atividades industriais, vem provocando um desequilíbrio no sistema climático. E o que antes era um processo de preservação do calor na atmosfera terrestre essencial para a sobrevivência, acaba se tornando motivo de preocupação aumentando gradativamente a temperatura média do planeta (aquecimento global) (Santana *et al.*, 2024).

Os impactos dessas mudanças climáticas podem ser sentidos em diversos espectros da sociedade e do ecossistema global, como na agricultura, segurança alimentar e disponibilidade de água, trazendo riscos à saúde e bem-estar humano. Além disso, há consequências graves resultantes como o aumento na frequência e intensidade de eventos extremos (secas, enchentes, ondas de calor), derretimento de geleiras com elevações do nível do mar e perda de biodiversidade causando a degradação de ecossistemas (Lee *et al.*, 2023).

Dito isso, é possível perceber a necessidade de reduzir as emissões de CO₂, demandando-se uma política de baixo carbono. Diante desse cenário preocupante, foi criado o Acordo de Paris, estabelecido em 2015 no âmbito da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças do Clima, representando um marco global no enfrentamento das mudanças climáticas (Santana *et al.*, 2024). O tratado tem como objetivo central limitar o aumento da temperatura média global a valores inferiores a 2 °C em relação aos níveis pré-industriais, com esforços para restringi-lo a 1,5 °C. Para isso, os países signatários (195 países, incluindo o Brasil) se comprometeram a reduzir suas emissões de gases de efeito estufa por meio de estratégias que incluem uma transição para as fontes renováveis de energia, o aumento da eficiência energética e a eletrificação de setores intensivos em carbono com o desenvolvimento de tecnologias inovadoras de armazenamento energético.

Ademais, para haver essa transição é preciso ter a implementação de estratégias integradas que envolvam avanços tecnológicos, mudanças estruturais e políticas públicas. Com isso, ações como a descarbonização industrial, o reflorestamento e a adoção de práticas de economia circular estão contribuindo significativamente para a redução das emissões de gases de efeito estufa (Santana *et al.*, 2024). Nesse contexto, o desenvolvimento de novos materiais, como adsorventes avançados voltados para o armazenamento térmico de energia, desempenha um papel fundamental ao possibilitar maior eficiência na utilização de fontes renováveis, alinhando-se aos objetivos globais de mitigação das mudanças climáticas estabelecidos pelo Acordo de Paris (Roumpedakis *et al.*, 2020).

1.2 DESAFIOS

Para alcançar a transição, a energia solar se destaca como uma das principais fontes renováveis, o que se deve a sua ampla disponibilidade e baixo impacto ambiental associado à sua utilização (Roumpedakis *et al.*, 2020). Contudo, apesar de suas vantagens, sua aplicação em larga escala ainda enfrenta desafios técnicos relevantes, sendo a intermitência um dos principais obstáculos para sua consolidação como fonte predominante na matriz energética.

A intermitência da energia solar está diretamente relacionada à própria variabilidade natural da radiação incidente na superfície terrestre. O comportamento acaba sendo influenciado pelo ciclo diário de iluminação, pelas condições atmosféricas e pela sazonalidade, o que resulta em flutuações na geração de energia ao longo do tempo ou até mesmo interrupções na geração de energia. Dessa forma, a produção energética não ocorre de maneira contínua, comprometendo a previsibilidade e estabilidade do fornecimento (Brown *et al.*, 2018).

Dessa maneira, uma solução para o desafio pode ser encontrada no armazenamento da energia produzida durante o período de geração para ser utilizada em períodos em que não há produção por qualquer tipo de fator. Com isso, não é necessário que fontes não renováveis, como combustíveis fósseis, sejam usadas para suprir a demanda em momentos de baixa geração. Contudo, ainda há uma falta de soluções adequadas de armazenamentos, fazendo essa dependência reduzir os benefícios ambientais da energia solar e limitar sua contribuição efetiva para a redução das emissões de gases de efeito estufa, em desacordo com metas globais definidas pelo Acordo de Paris.

Diante desse cenário, o desenvolvimento de tecnologias de armazenamento de energia torna-se essencial para tornar disponível o uso eficiente e contínuo da energia solar. O armazenamento será responsável por capturar o excedente energético gerado em períodos

favoráveis e disponibilizá-lo posteriormente, contribuindo para que a estabilidade, confiabilidade e flexibilidade do sistema energético não seja mais um desafio a ser superado.

Entre as diversas formas de estocar energia, o armazenamento térmico apresenta-se como uma alternativa promissora e viável, especialmente em sistemas que utilizam o calor como vetor energético (Nienborg *et al.*, 2018). Esse tipo de armazenamento é baseado na retenção de energia na forma de calor, possibilitando sua utilização em momentos posteriores de demanda, independentemente da disponibilidade imediata da fonte primária, não sendo necessária a supressão por fontes de energia poluentes.

No entanto, embora existam os sistemas de armazenamento eletroquímico, como as baterias, e sendo amplamente utilizados para o armazenamento de energia, sua aplicação em larga escala apresenta limitações técnicas, econômicas e ambientais que acabam restringindo sua viabilidade em diversos contextos energéticos. Essas barreiras se tornam ainda mais evidentes quando se considera o armazenamento de energia proveniente de fontes renováveis intermitentes, como a energia solar.

Um dos principais desafios associados às baterias está relacionado ao seu elevado custo, especialmente em sistemas de grande escala. As tecnologias amplamente utilizadas, como baterias de íons de lítio, dependem de materiais de alto valor agregado e processos de fabricação complexos, o que acaba impactando diretamente na viabilidade econômica da sua implementação em sistemas de armazenamento energético de grandes capacidades.

Simultaneamente, a vida útil das baterias é limitada pelo número de ciclos de carga e descarga, sofrendo degradação ao longo do tempo. Essa perda de desempenho causa redução da capacidade de armazenamento e uma necessidade de substituição periódica, aumentando os custos operacionais e a geração de resíduos. Além disso, elementos como lítio, cobalto e níquel apresentam impactos ambientais significativos durante sua extração e descarte, provando serem um desafio à parte relacionado à reciclagem e ao gerenciamento de resíduos ao final da vida útil dos dispositivos.

Adicionalmente, o armazenamento eletroquímico também pode apresentar perdas energéticas associadas às conversões entre diferentes formas de energia, especialmente quando há necessidade de conversão de energia térmica em elétrica e vice-versa, etapas adicionais que reduzem a eficiência global do sistema.

Em suma, do ponto de vista técnico, as baterias apresentam limitações para armazenamento de energia em forma de calor, sendo mais adequadas para aplicações que demandam energia elétrica. Ademais, suas limitações tornam necessário o desenvolvimento de

tecnologias complementares como, por exemplo, o armazenamento térmico, especialmente no contexto da integração de fontes renováveis e da busca por soluções sustentáveis.

1.3 OBJETIVOS

Como visto anteriormente, para enfrentar os desafios associados à intermitência da energia solar e às limitações das tecnologias convencionais de armazenamento, se torna imprescindível o desenvolvimento de soluções alternativas que possibilitem o aproveitamento mais eficiente da energia disponível. Dessa forma, o armazenamento térmico baseado em processos adsorptivos emerge como uma abordagem promissora, especialmente quando associado ao uso de materiais com propriedades estruturais otimizadas.

Com o fim de superar os atuais desafios, a presente pesquisa propõe a utilização de materiais adsorventes, em especial zeólitas do tipo NaX, como meio para o armazenamento térmico de energia. Esses materiais apresentam uma elevada afinidade por moléculas de água, permitindo que haja a ocorrência de processos reversíveis de adsorção e dessorção, aos quais estão diretamente associados a trocas energéticas na forma de calor.

O princípio básico de funcionamento desse tipo de sistema é baseado no fato de que a adsorção de água sobre a superfície do material é um processo exotérmico, no qual ocorre liberação de calor, caracterizando a etapa de descarga térmica. Todavia, a dessorção da água previamente adsorvida é um processo endotérmico, que necessita do fornecimento de energia, sendo, portanto, associada à etapa de carga térmica do sistema.

Com isso, é possível armazenar energia térmica de maneira indireta, por meio da remoção da água do material durante a etapa de dessorção, utilizando, por exemplo, calor proveniente da radiação solar (Roumpedakis *et al.*, 2020). Posteriormente, essa energia é recuperada quando o material entra em contato com vapor de água, promovendo a adsorção e uma consequente liberação de calor.

Contudo, a eficiência do processo é diretamente relacionada às propriedades estruturais do material adsorvente. Zeólitas convencionais, apesar de ter uma elevada capacidade de adsorção, elas apresentam limitações associadas à difusão de moléculas em sua rede microporosa, o que pode acabar comprometendo na velocidade e na eficiência dos ciclos de carga e descarga térmica.

Tendo isso em vista, esta pesquisa propõe uma modificação estrutural das zeólitas introduzindo porosidade hierárquica, combinando microporos e mesoporos em uma mesma estrutura. Essa abordagem visa reduzir as limitações difusionais, aumentar a acessibilidade aos sítios de adsorção e facilitar a saída das moléculas de água durante a carga térmica, melhorando

a eficiência dos processos de adsorção e dessorção. Como resultado, se espera obter um sistema de armazenamento térmico mais eficiente, com maior capacidade de carga de energia e tempos de resposta reduzidos.

Em suma, o desenvolvimento de zeólitas com porosidade hierárquica pode representar uma solução inovadora para os desafios previamente discutidos, contribuindo para a viabilização do uso de fontes renováveis intermitentes e para o avanço das tecnologias alinhadas à transição para uma economia de baixo carbono, em consonância com as metas globais estabelecidas pelo Acordo de Paris.

Cabe destacar que a tecnologia de armazenamento térmico por adsorção já ultrapassou a fase estritamente acadêmica, encontrando-se em estágio de comercialização em diversos países. Um exemplo é o projeto europeu ZEOSOL, no qual a empresa alemã Fahrenheit GmbH — *spin-off* do Instituto Fraunhofer para Sistemas de Energia Solar (ISE) — desenvolveu um *chiller* de adsorção à base de zeólita acoplado a coletores solares térmicos, destinado à climatização de ambientes comerciais e industriais. Testes de campo desse sistema revelaram coeficientes de performance (COP) de até 0,54 e eficiências energéticas sazonais (EER) de até 45 em operação parcial, valores expressivos para uma tecnologia acionada por calor de baixa temperatura (European Commission, 2020; Roumpedakis *et al.*, 2020). Esses exemplos evidenciam que o desenvolvimento de materiais adsorventes mais eficientes, como as zeólitas hierárquicas propostas neste trabalho, tem aplicação direta na otimização de produtos já disponíveis ou em fase de comercialização no mercado de climatização solar.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 O PRINCÍPIO DA ADSORÇÃO

Já visto que, os materiais adsorventes surgem como uma promissora alternativa para o armazenamento térmico de energia, compreendê-los se torna parte essencial do processo. Dessa maneira, baseado na interação físico-química entre um material sólido adsorvente e um fluido adsorvato (geralmente água), processos cíclicos de adsorção e dessorção de água são um mecanismo para o armazenamento de energia na forma de calor. Esse processo é caracterizado pela capacidade que o material possui de adsorver e dessorver moléculas de forma reversível, associando essas etapas a trocas energéticas significativas. Em suma, a adsorção é um fenômeno de superfície no qual moléculas de uma substância fluida são aderidas pela superfície de um sólido devido as interações físico-químicas com uma porção específica do sólido, denominada sítio de adsorção. Diferentemente da absorção, que envolve a dissolução de uma substância no interior de outra, a adsorção ocorre na interface sólido-fluido. Com esse processo sendo classificado como fisissorção ou quimissorção, sendo a fisissorção predominante em sistemas de armazenamento térmico, devido à sua reversibilidade e menor energia de ligação.

Do ponto de vista termodinâmico, esse ciclo de operação é dividido em duas etapas principais: a carga e a descarga. Durante a etapa de carga, a energia térmica (proveniente da radiação solar) é fornecida ao sistema para promover a dessorção das moléculas de água previamente capturadas nos poros do material, este sendo um processo endotérmico. Em contrapartida, na etapa de descarga a energia armazenada no sistema é liberada para o meio, sendo esse, um processo exotérmico, ou seja, ocorre com a liberação de calor. Esse ciclo de adsorção e dessorção é o que permite o armazenamento de energia de forma indireta, uma vez que a energia que é acumulada no sistema durante a dessorção é liberada posteriormente durante a adsorção (Nienborg *et al.*, 2018).

Em termos práticos, esse ciclo pode ser representado por um leito fixo — por exemplo, um tubo ou reservatório cilíndrico — preenchido com grânulos de zeólita, através do qual um fluxo de ar é conduzido. Na etapa de carga térmica, ar quente e seco, aquecido por exemplo por coletores solares, é forçado a passar pelo leito de zeólita previamente hidratada; essa energia térmica é consumida para dessorver a água retida nos poros do material, e o vapor de água liberado é conduzido para fora do tubo. A partir desse momento, a energia fornecida permanece armazenada de forma latente na estrutura seca da zeólita, sem perdas significativas mesmo em temperatura ambiente, podendo ficar retida por longos períodos. Na etapa de descarga térmica, quando há demanda de calor, um fluxo de ar úmido é direcionado ao mesmo leito, agora seco;

ao entrar em contato com a zeólita, a água é novamente adsorvida pelos poros do material, e a energia previamente armazenada é liberada na forma de calor, aquecendo o ar que atravessa o tubo. Esse ar aquecido pode então ser aproveitado diretamente, por exemplo, para climatização de ambientes ou aquecimento de água. Dessa forma, o mesmo tubo preenchido com zeólita funciona alternadamente como reservatório de energia térmica, quando seco, e como fonte de calor, quando reidratado, sendo esse o princípio empregado inclusive em sistemas comerciais de climatização solar, como os mencionados anteriormente.

Uma vantagem relevante desse mecanismo é a possibilidade de armazenamento de energia por longos períodos com perdas mínimas, já que a energia se mantém armazenada no estado físico-químico do sistema, sem dissipação significativa ao longo do tempo. Além disso, os sistemas de armazenamento térmico por adsorção apresentam uma elevada densidade energética quando comparados aos métodos de armazenamento térmico sensível, nos quais a energia é armazenada apenas pela variação de temperatura de um material. No caso da adsorção, essa energia está associada às interações intermoleculares, o que torna possível armazenar quantidades significativas de energia em volumes reduzidos.

Acerca disso, outro aspecto relevante é a flexibilidade operacional desses sistemas, que podem utilizar fontes de calor de baixa e média temperatura para a etapa de dessorção, como a radiação solar térmica ou calor residual de processos industriais. Essa característica não só amplia significativamente as possibilidades de aplicação da tecnologia como também a torna atrativa para sistemas energéticos sustentáveis (Roumpedakis *et al.*, 2020). No entanto, o desempenho desses sistemas é diretamente atrelado às propriedades do material adsorvente, como a área superficial, volume dos poros e afinidade química com o adsorvato. Materiais com baixa acessibilidade aos sítios ativos ou com limitações difusionais tendem a apresentar uma menor eficiência nos processos de adsorção e dessorção, o que impacta negativamente a capacidade de armazenamento e a velocidade de resposta do sistema.

Dessa forma, a seleção e o desenvolvimento de materiais adsorventes com propriedades estruturais adequadas são alguns dos fatores determinantes para o sucesso dessa tecnologia. Nesse contexto, materiais microporosos, como zeólitas, têm sido amplamente estudados devido à sua elevada capacidade de adsorção e estabilidade estrutural, sendo considerados candidatos promissores para aplicações em armazenamento térmico de energia.

2.2 OS MATERIAIS ADSORVENTES

Como observado anteriormente, o desempenho dos sistemas de armazenamento térmico por adsorção está diretamente relacionado às propriedades físico-químicas do material

adsorvente utilizado. Características como a área superficial, volume, distribuição de poros, estabilidade térmica e afinidade com o adsorvato são fatores determinantes para a eficiência dos processos de adsorção e dessorção. Nesse contexto, diversos materiais têm sido investigados em relação a sua eficiência e viabilidade, com destaque para sílica gel, carvão ativado e zeólitas.

A sílica gel é um dos adsorventes mais amplamente utilizados para aplicações em adsorção de água, devido à sua elevada área superficial e natureza hidrofílica. Esse material apresenta uma estrutura predominantemente mesoporosa, o que naturalmente favorece a difusão das moléculas e resulta em uma boa cinética de adsorção. Além disso, a sílica gel possui baixo custo e facilidade de regeneração. Todavia, sua capacidade de adsorção costuma ser limitada em condições de baixa umidade relativa, o que é responsável por restringir sua eficiência em determinados sistemas de armazenamento térmico.

Por sua vez, o carvão ativado é caracterizado por uma estrutura altamente porosa, com uma grande área superficial e predominância de microporos. Esse material apresenta elevada capacidade de adsorção para uma ampla gama de compostos, em especial as moléculas orgânicas. Entretanto, sua interação com as moléculas de água é relativamente fraca quando comparada a materiais mais hidrofílicos, o que é responsável por limitar sua aplicação em sistemas de armazenamento térmico baseados em adsorção de vapor d'água. Adicionalmente, a sua natureza hidrofóbica pode comprometer o desempenho em aplicações onde a afinidade com a água é um fator essencial.

Em contrapartida, as zeólitas se destacam como uma classe de materiais adsorventes com propriedades altamente favoráveis para aplicações nesse tipo de armazenamento térmico. São aluminossilicatos cristalinos microporosos, cuja estrutura regular e bem definida proporciona elevada seletividade e forte interação com moléculas polares, como a água (Costa *et al.*, 2022). A presença de cátions compensadores de carga na estrutura confere um caráter hidrofílico ao material, favorecendo processos de adsorção com elevada intensidade energética.

Comparando com a sílica gel e o carvão ativado, as zeólitas são as responsáveis por apresentar a maior afinidade por água em condições de baixa umidade relativa, o que as torna particularmente eficientes para as aplicações em armazenamento térmico por adsorção. Além disso, sua elevada estabilidade térmica e estrutural permite uma operação em condições mais severas, sem perda significativa de desempenho ao longo de múltiplos ciclos (Costa *et al.*, 2022).

Todavia, as zeólitas convencionais possuem uma estrutura predominantemente microporosa, com poros de dimensões subnanométricas, impondo limitações à difusão de

moléculas no interior do material (Costa *et al.*, 2019). Essa restrição resulta em uma cinética mais lenta nos processos de adsorção e dessorção, afetando diretamente a eficiência global do sistema.

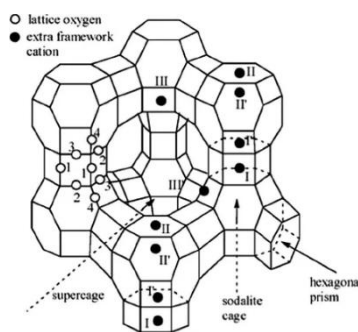
Sendo assim, embora a sílica gel e o carvão ativado apresentem vantagens específicas, as zeólitas são as que se destacam como os materiais mais promissores para aplicações em armazenamento térmico baseados em adsorção de vapor d'água, especialmente quando se busca alta capacidade de adsorção e elevada estabilidade. No entanto, as limitações associadas à difusão em estruturas microporosas indicam a necessidade de modificações estruturais que possam otimizar seu desempenho, conferindo significado ao desenvolvimento de materiais com porosidade hierárquico, discutido nos capítulos seguintes.

Vale ressaltar que as zeólitas não se restringem a aplicações laboratoriais, estando amplamente consolidadas no mercado industrial global. O segmento de catalisadores — como o craqueamento catalítico fluido (FCC), empregado em refinarias de petróleo — responde por quase metade da demanda mundial de zeólitas sintéticas, seguido pelo uso como amaciantes em detergentes (em substituição a fosfatos, por razões ambientais) e como adsorventes em tratamento de água e purificação de gases. Empresas multinacionais como Honeywell UOP, BASF, Clariant e Albemarle produzem zeólitas sintéticas em larga escala para essas finalidades. Esse histórico consolidado de aplicação industrial reforça a maturidade tecnológica das zeólitas como classe de materiais, servindo de base para sua extensão a aplicações emergentes, como o armazenamento térmico de energia investigado neste trabalho.

2.3 ZEÓLITAS: ESTRUTURA E PROPRIEDADES

Conforme abordado anteriormente, as zeólitas são de uma classe de materiais cristalinos microporosos amplamente utilizados em processos de adsorção, catálise e separação, devido às suas propriedades estruturais únicas. Como é possível perceber na Figura 1, a estrutura é formada por tetraedros TO_4 ($T = Si$ ou Al) interligados por átomos de oxigênio, originando uma rede tridimensional altamente porosa. Os círculos vazados representam os átomos de oxigênio da rede cristalina, enquanto os círculos preenchidos indicam os cátions compensadores presentes no interior dos poros da zeólita. Esses cátions são responsáveis por compensar a carga negativa gerada pela substituição isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} na estrutura. A figura também destaca os diferentes sítios catiônicos (I, I', II, II' e III), que correspondem às posições preferenciais ocupadas pelos cátions no interior da zeólita.

Figura 1: Representação gráfica de zeólita FAU.



Fonte: Yunxia *et al.*, 2014

A substituição parcial de átomos de silício por alumínio na rede cristalina resulta em uma carga negativa na estrutura, uma vez que o alumínio apresenta uma valência inferior à do silício. Essa carga é compensada pela presença de cátions extrarrede, como Na^+ , que por sua vez, desempenha um papel fundamental nas propriedades de adsorção do material. Esses cátions criam centros de interação eletrostática que favorecem a adsorção de moléculas polares, especialmente a água.

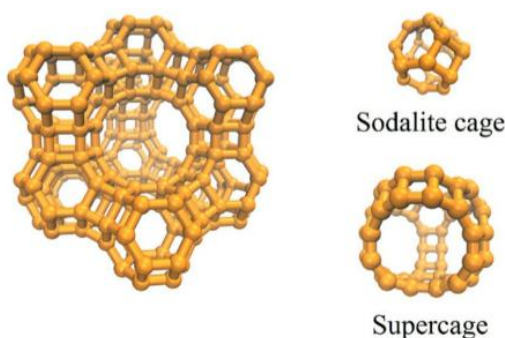
Uma das principais características das zeólitas é sua elevada área superficial associada à presença de microporos por toda sua superfície, definidos como poros com diâmetro inferior a 2 nm. Esses microporos são o que conferem ao material uma alta capacidade de adsorção, uma vez que proporcionam grande número de sítios ativos disponíveis para interação com moléculas adsorvidas. Além disso, a uniformidade do tamanho dos poros permite uma seletividade molecular, tornando as zeólitas eficientes em processos de separação e purificação.

Ainda sobre suas características, a razão entre silício e alumínio (Si/Al) é um parâmetro fundamental na determinação das propriedades das zeólitas. Materiais com baixa razão Si/Al apresentam maior quantidade de alumínio na estrutura, resultando em maior densidade de carga negativa e, consequentemente, maior quantidade de cátions compensadores. Essa característica aumenta a hidrofiliabilidade do material, favorecendo a adsorção de água. Por outro lado, zeólitas com alta razão Si/Al tendem a apresentar comportamento mais hidrofóbico. Sendo assim, no contexto do armazenamento térmico por adsorção, as zeólitas com uma baixa razão Si/Al serão mais favoráveis para estudo, pois apresentam uma forte interação com moléculas de água, resultando em elevados calores de adsorção. Essa propriedade permite maior densidade de armazenamento energético, uma vez que a energia liberada durante a adsorção é diretamente proporcional à intensidade dessas interações.

Além da composição química destacada anteriormente, a estrutura cristalina das zeólitas também exerce influência significativa em suas propriedades. Por haver diferentes topologias,

como LTA, FAU e MFI, que apresentam variações na geometria e conectividade dos poros, afetando o volume disponível para adsorção e a facilidade de difusão das moléculas. Entre essas estruturas, a faujasita (FAU) (Figura 2) destaca-se por sua estrutura cristalina composta por cavidades sodalita (*sodalite cages* ou β -cages) interligadas por prismas hexagonais, formando uma rede tridimensional que delimita cavidades maiores denominadas *supercages* (ou α -cages). Essas supercavidades encontram-se conectadas entre si por janelas formadas por anéis de 12 membros, permitindo o transporte e a difusão de moléculas no interior da estrutura zeolítica, o que favorece a adsorção de moléculas de maior tamanho e melhora o transporte de massa em comparação a estruturas mais restritivas (Mendoza *et al.*, 2020).

Figura 2: Estrutura de zeólita FAU.



Fonte: N. Jiang, et al., 2014

Apesar das vantagens citadas, a natureza microporosa das zeólitas pode impor limitações ao transporte de moléculas no interior do material. A difusão em poros subnanométricos é lenta, especialmente em condições de alta ocupação dos sítios adsorventes, o que impacta a cinética dos processos de adsorção e dessorção. Essa limitação torna-se relevante em aplicações que exigem ciclos rápidos de carga e descarga térmica. Outro aspecto importante refere-se à estabilidade térmica e estrutural das zeólitas, que as torna adequadas para aplicações em condições operacionais severas. Esses materiais são capazes de suportar temperaturas elevadas sem perda significativa de sua estrutura cristalina, mantendo suas propriedades adsorventes ao longo de múltiplos ciclos. Essa característica é essencial para sistemas de armazenamento térmico, que demandam repetidas etapas de aquecimento e resfriamento.

Dessa forma, as zeólitas apresentam um conjunto de propriedades que as tornam altamente atrativas para aplicações em armazenamento térmico por adsorção, incluindo elevada capacidade de adsorção, forte afinidade por água e alta estabilidade térmica. No entanto, as

limitações associadas à difusão em estruturas microporosas indicam uma necessidade de modificações estruturais que permitam otimizar o desempenho desses materiais.

2.4 A POROSIDADE HIERÁRQUICA

A fim de superar as limitações difusionais observadas em zeólitas convencionais, o desenvolvimento de zeólitas com porosidade hierárquica tem recebido crescente atenção nos últimos anos. Esses materiais caracterizam-se pela presença simultânea de microporos e mesoporos em uma mesma estrutura cristalina, combinando a elevada capacidade de adsorção com melhores propriedades de transporte de massa.

Sendo assim, os microporos (até 2 nm) continuam sendo responsáveis pela elevada afinidade com moléculas adsorvidas e pela alta capacidade de armazenamento energético, enquanto os mesoporos (entre 2 e 50 nm), atuam como canais auxiliares de transporte, facilitando a difusão das moléculas no interior do material. Essa combinação estrutural reduz significativamente as resistências difusionais presentes em zeólitas puramente microporosas.

A construção de mesoporos em zeólitas pode ser realizada por diferentes métodos, classificados principalmente como estratégias *top-down* e *bottom-up* (tabela 1). Os métodos *top-down* são fundamentados na remoção parcial de átomos da estrutura cristalina já formada, enquanto estratégias *bottom-up* promovem a geração de mesoporos durante a síntese do material, geralmente utilizando agentes direcionadores de estrutura ou moldes.

Tabela 1: Comparação dos métodos *top-down* e *bottom-up* para geração de mesoporosidade em zeólitas.

Característica	Top-down	Bottom-up
Complexidade	Geralmente mais simples	Geralmente mais complexo
Controle dos poros	Menor controle da distribuição e tamanho	Maior controle estrutural
Estratégia	Modificação de zeólitas já existentes	Formação de mesoporos durante a síntese
Aplicações típicas	Dessilicação e desaluminação	Uso de templates e surfactantes
Custo	Normalmente menor	Normalmente maior
Cristalinidade	Pode diminuir após tratamento	Melhor preservação estrutural
Escalabilidade	Mais viável industrialmente	Mais difícil em larga escala

Fonte: Autor

Entre essas abordagens, a utilização de moldes moles durante a síntese tem se mostrado particularmente eficiente para zeólitas com baixa razão Si/Al, como a zeólita NaX. Nesse método, os surfactantes organossilanos atuam como direcionadores para a formação de mesoporos, permitindo a obtenção de materiais hierárquicos com microporosidade preservada.

Para a utilização de um molde mole, o uso do TPOAC (um tipo de surfactante) se mostra interessante pois sua porção organossilano pode ser incorporada parcialmente à estrutura em crescimento da zeólita, enquanto sua cadeia orgânica ocupa regiões que posteriormente originarão os mesoporos. Após a cristalização do material, a remoção térmica do surfactante por calcinação elimina a fração orgânica, deixando vazios estruturais correspondentes aos mesoporos formados. Um método que permite gerar porosidade adicional sem destruir significativamente a microporosidade original da zeólita (Costa *et al.*, 2022).

A presença simultânea de microporos e mesoporos resulta em um material com maior acessibilidade aos sítios ativos e maior eficiência nos processos de adsorção e dessorção do ponto de vista cinético. Como consequência, há a expectativa de redução dos tempos de carga e descarga térmica, além de melhor aproveitamento da capacidade adsortiva do material (Silva *et al.*, 2024).

No contexto do armazenamento térmico de energia, essas características tornam as zeólitas hierárquicas extremamente promissoras para aplicações em fontes renováveis intermitentes, como a energia solar. A melhoria do transporte de massa permite respostas mais rápidas aos ciclos térmicos, aumentando a eficiência global do sistema de armazenamento (Zapelini *et al.*, 2023). Além disso, a preservação da estrutura cristalina microporosa garante a manutenção da elevada afinidade por água e da alta densidade energética típica das zeólitas convencionais, enquanto os mesoporos reduzem as limitações associadas à difusão molecular.

Em síntese, a zeólita NaX com porosidade hierárquica apresenta um grande potencial para aplicação em sistemas de armazenamento térmico por adsorção, uma vez que é capaz de combinar elevada capacidade de adsorção, forte interação com moléculas de água e melhores propriedades cinéticas. Assim, o desenvolvimento desses materiais representa uma estratégia promissora para aumentar a eficiência de tecnologias voltadas ao aproveitamento de energia renovável e à redução das emissões de gases de efeito estufa.

3 METODOLOGIA

3.1 REAGENTES E MATERIAIS

Para a síntese das zeólitas do tipo FAU (figura 3) foram utilizados reagentes comerciais, empregados sem etapas adicionais de purificação. Como fonte de silício utilizou-se metassilicato de sódio pentahidratado ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), enquanto o aluminato de sódio (NaAlO_2) foi empregado como fonte de alumínio. Água deionizada foi utilizada em todas as etapas experimentais, incluindo a lavagem das amostras.

Figura 3: Amostra sintetizada pelo autor



Fonte: Autor

Para obtenção da zeólita hierárquica foi utilizado o surfactante organossilano cloreto de dimetil-octadecil-[3-(trimetoxissilil)propil]amônio (TPOAC), empregado como agente direcionador de mesoporos (*soft template*). O TPOAC apresenta estrutura anfifílica contendo uma longa cadeia orgânica hidrofóbica associada a um grupo trimetoxissilano reativo, permitindo sua organização micelar no meio reacional e posterior interação química com a rede zeolítica em formação. O metanol (MeOH) presente na solução comercial do TPOAC também participou da composição final do gel de síntese. A utilização do TPOAC teve como finalidade promover a formação de mesoporos na estrutura da zeólita FAU, visando reduzir limitações difusionais típicas de materiais exclusivamente microporosos.

Uma mistura reacional de composição molar $1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 3,05 \text{ SiO}_2 : 4,369 \text{ Na}_2\text{O} : 180 \text{ H}_2\text{O} : x \text{ TPOAC} : 1,07 \text{ MeOH}$ foi preparada, onde a quantidade molar de TPOAC foi de $x = 0,05$ ou $x = 0$. As quantidades experimentais utilizadas para preparo de aproximadamente 30 g

de gel reacional foram: 5,25 g de metassilicato de sódio pentahidratado, 1,48 g de aluminato de sódio, 22,81 g de água deionizada e 0,46 g de solução de TPOAC.

3.2 SÍNTESE DAS ZEÓLITAS

As zeólitas do tipo FAU foram sintetizadas por método hidrotérmico alcalino, utilizando fontes de silício e alumínio dissolvidas em meio aquoso (Zapelini; Cardoso, 2021) (Mendoza *et al.*, 2020). A síntese foi conduzida com o objetivo de obter materiais com estrutura cristalina característica da zeólita NaX, além de promover a formação de mesoporos por meio da utilização do surfactante organossilano TPOAC. O fluxograma do preparo do gel reacional, bem como os reagentes utilizados e as diferenças entre as amostras sintetizadas, estão apresentados na Figura 4.

Figura 4: Fluxograma do preparo do gel reacional utilizado na síntese das zeólitas



Fonte: Autor (com auxílio de I.A)

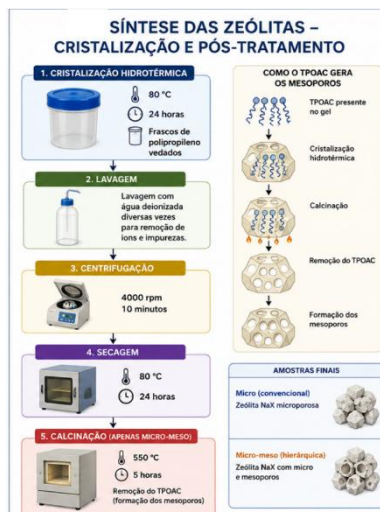
Inicialmente, preparou-se separadamente as soluções precursoras contendo as espécies de silício e alumínio. Em um primeiro recipiente, denominado solução de silicato, foram dissolvidos aproximadamente 5,25 g de metassilicato de sódio pentahidratado em 11,28 g de água deionizada, sob agitação magnética até completa dissolução. O processo de dissolução ocorreu lentamente, levando cerca de 1 hora para completa homogeneização da solução. Paralelamente, em um segundo recipiente, foi preparada a solução de aluminato utilizando aproximadamente 1,48 g de aluminato de sódio dissolvidos em 11,53 g de água deionizada. A mistura permaneceu sob agitação magnética até completa dissolução do sólido, formando uma solução homogênea e transparente.

Após o preparo das soluções precursoras, a solução de aluminato foi adicionada lentamente à solução de silicato sob agitação vigorosa, visando promover adequada homogeneização do sistema reacional e evitar precipitações localizadas. A mistura permaneceu sob agitação por aproximadamente 30 minutos para estabilização do gel precursor. Em seguida, adicionou-se aproximadamente 0,46 g da solução de TPOAC ao gel reacional ($x = 0,05$). Uma amostra também foi preparada sem o uso de TPOAC ($x = 0$). O surfactante foi incorporado lentamente ao sistema sob agitação contínua, permanecendo em agitação por mais 30 minutos até obtenção de um gel homogêneo de aspecto leitoso. Após a etapa de homogeneização, o gel precursor foi transferido para frascos de polipropileno com tampa, adequadamente vedados para evitar perda de água durante o tratamento hidrotérmico. Os recipientes contendo o gel foram então submetidos à cristalização hidrotérmica em estufa a 80 °C durante 24 horas.

Ao término do processo hidrotérmico, os recipientes foram resfriados em água até temperatura ambiente. Em seguida, o material sintetizado foi submetido a etapas sucessivas de lavagem com água deionizada e centrifugação (4.000 rpm com o tempo de 5 minutos por ciclo), com o objetivo de remover resíduos alcalinos e espécies não reagidas presentes no meio reacional. As lavagens foram realizadas até obtenção de pH próximo a 7.

Posteriormente, as amostras foram secas em estufa a 80 °C por período aproximado de 24 horas para remoção da umidade residual. Após a secagem, os materiais obtidos foram armazenados para posterior etapa de caracterização estrutural, textural e avaliação das propriedades de adsorção e dessorção de água. A amostra preparada com TPOAC foi calcinada em mufla a 550 °C durante 5 h para a remoção do surfactante e liberação dos mesoporos. Essa amostra foi nomeada Micro-meso, enquanto a análoga preparada sem TPOAC foi nomeada de Micro, não havendo necessidade de calcinação neste caso. As etapas de cristalização hidrotérmica, pós-tratamento das amostras e o mecanismo simplificado de formação dos mesoporos pela utilização do TPOAC são apresentados na Figura 5.

Figura 5: Fluxograma das etapas de cristalização hidrotérmica, lavagem, centrifugação, secagem e calcinação das zeólitas sintetizadas, incluindo representação esquemática da formação dos mesoporos pela remoção do TPOAC.



Fonte: Autor (com auxílio de I.A)

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS SINTETIZADAS

As amostras sintetizadas foram submetidas a técnicas de caracterização estrutural e textural com o objetivo de avaliar a formação da estrutura zeolítica, a presença de mesoporos e as modificações químicas decorrentes da utilização do surfactante TPOAC. As análises realizadas incluíram difração de raios X (DRX), fisissorção de nitrogênio e termogravimetria.

3.3.1 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) foi utilizada para avaliar a cristalinidade das amostras sintetizadas e confirmar a formação da estrutura zeolítica do tipo faujasita (FAU). Essa técnica permite identificar as fases cristalinas presentes no material por meio da interação dos raios X com os planos cristalográficos da estrutura.

As análises foram realizadas utilizando um difratômetro de raios X equipado com radiação Cu Ka ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) Rigaku Smartlab SE. Os difratogramas foram obtidos em faixa angular 2θ de 5 a 50° , utilizando varredura de $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ e passo de $0,02^\circ$. A tensão e corrente utilizadas no tubo de raios-X foram, respectivamente, 40 kV e 20 mA.

Além da identificação estrutural, a técnica também foi empregada para avaliar possíveis alterações na cristalinidade das amostras decorrentes da formação da porosidade hierárquica. A manutenção dos principais picos característicos da estrutura FAU foi utilizada como indicativo da preservação da rede cristalina zeolítica após o processo de síntese.

3.3.2 Fisissorção de N₂

As propriedades texturais das amostras foram avaliadas por meio de análises de fisissorção de nitrogênio a 77K, técnica amplamente utilizada para determinação de área superficial específica, volume de poros e distribuição de tamanho de poros em materiais porosos.

Antes das análises, as amostras foram submetidas a tratamento de desgaseificação sob aquecimento e vácuo (350 °C durante 24 h), com o objetivo de remover moléculas adsorvidas de água e impurezas presentes na superfície dos materiais. As isotermas foram coletadas na temperatura de nitrogênio líquido (-196 °C) em um analisador Micromeritics ASAP 2010. O volume de microporos foi determinado pelo método *t-plot* implementado no *software* do equipamento e o volume de mesoporos foi tomado com a diferença entre o volume total adsorvido e o volume de microporos. As curvas de distribuição de tamanhos de mesoporos foram obtidas pelo método BJH aplicado no ramo da adsorção das isotermas.

3.3.3 Termogravimetria e cinética de dessorção de água.

Os ensaios de dessorção de água foram realizados com o objetivo de avaliar o desempenho das zeólitas sintetizadas em aplicações de armazenamento térmico por adsorção. Esses testes permitiram analisar a capacidade de adsorção de água das amostras, e o comportamento cinético durante os processos de hidratação e desidratação do material.

Inicialmente, as amostras foram submetidas a uma etapa de hidratação controlada para garantir condições padronizadas antes dos ensaios térmicos. Para isso, os materiais permaneceram em ambiente com umidade relativa controlada utilizando solução saturada de cloreto de cálcio (CaCl₂), inserida no fundo de um dessecador, que nesta ocasião foi utilizado como umidificador, permitindo a adsorção de vapor d'água até estabilização da massa. Após a hidratação, os ensaios de dessorção foram realizados em uma termobalança TA Instruments QSTD 600, sob vazão de N₂ igual a 30 mL.min⁻¹. Durante os experimentos, cerca de 10 mg das amostras hidratadas foram colocadas no cadinho da termobalança e submetidas a aquecimento até 40 °C. Nesta temperatura, o sistema permaneceu com purga de nitrogênio durante 60 minutos, a fim de se observar a cinética de dessorção de água em baixa temperatura, etapa de carga térmica. Em seguida, a amostra foi aquecida até a temperatura de 400 °C com rampa de 10 °C.min⁻¹ para se observar a saída completa da água presente no material, visto que, por se tratar de um sólido poroso altamente hidrofílico, a água confinada pode dessorver em temperaturas na faixa de 300 °C.

As curvas cinéticas de dessorção foram modeladas por uma função de primeira ordem, conforme a Equação (1):

$$m_{des}(t) = m_{total}(1 - e^{-k_{des}t}) \quad (1)$$

onde $m_{des}(t)$ é a massa cumulativa de água dessorvida da amostra hidratada ao longo do tempo t , m_{total} é a massa total de água dessorvida após um período de tempo infinitamente longo (água persistente na temperatura de análise) e k_{des} é a constante cinética do modelo de primeira ordem.

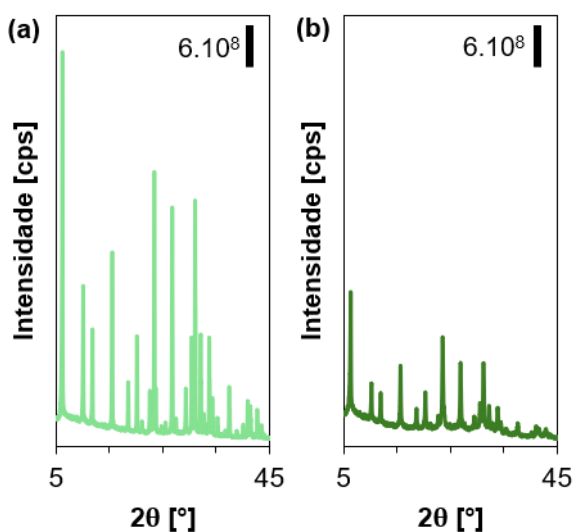
Como a massa total (m_{total}) de água dessorvida em cada amostra foi substancialmente diferente entre as amostras, a taxa inicial de dessorção de água ($R_{des,0}$) foi usada para comparar as cinéticas de dessorção. Esse parâmetro foi obtido pela derivada temporal da função $m_{des}(t)$ aplicada no tempo 0, conforme a Equação (2):

$$R_{des,0} = \left. \frac{dm_{des}(t)}{dt} \right|_{t=0} = k_{des}m_{total} \quad (2)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através da técnica de difratometria de raios-X (DRX) foi possível confirmar a cristalização dos sólidos preparados em uma topologia zeolítica do tipo FAU (faujasita). Essa estrutura foi formada nas duas condições de síntese adotadas, com e sem organossilano TPOAC (Figura 6a e 6b). Ao comparar os difratogramas, observou-se uma menor intensidade nos picos de difração no difratograma da amostra Micro-meso (Figura 6b). Esse comportamento indica a formação de cristalitos de menor diâmetro, resultado da interrupção do crescimento cristalino provocado pela presença do agente direcionador de mesoporos TPOAC no meio reacional, no qual a formação dos mesoporos gera domínios parcialmente amorfos em suas paredes. Essa redução no tamanho dos cristalitos é vantajosa para a aplicação pretendida, pois favorece o transporte de massa difusivo (Zapelini; Cardoso, 2021).

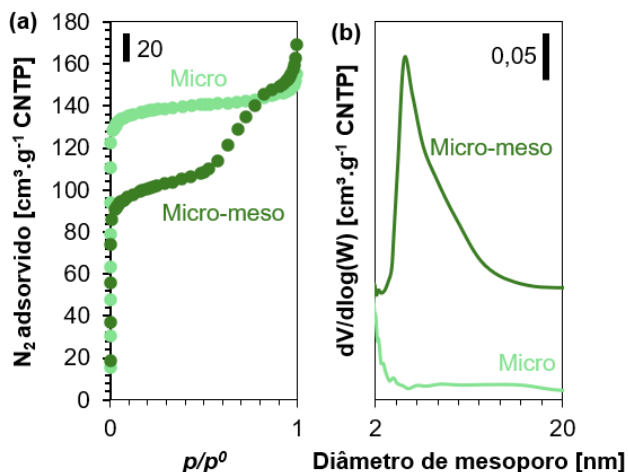
Figura 6: Difrátogramas de raios-X das zeólitas sintetizadas sem (a) e com TPOAC (b).
Mecanismo de formação de mesoporoso devido ação do TPOAC (c).



Fonte: Autor

A análise textural por fisissorção de N_2 a 77 K (Figura 7) evidenciou as diferenças na porosidade dos materiais. A isoterma da amostra Micro (Figura 7a) é uma clássica curva do tipo I de acordo com a classificação IUPAC de isotermas de adsorção, que é observada em materiais microporosos, confirmando a estrutura porosa do sólido. Nessa isoterma, nota-se uma elevada adsorção em pressões muito baixas ($p/p_0 \approx 0$), indicando o preenchimento dos microporos da estrutura zeolítica, seguida de um *plateau*, indicando que as partículas do material são grandes, portanto, com pequena área externa. Ao se aplicar o método *t-plot* nessa curva, obtém-se um volume de microporos de $0,22 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, característico de zeólitas do tipo FAU.

Figura 7: Isotermas de fisissorção de N_2 (77K) sobre as zeólitas sintetizadas com TPOAC e sem TPOAC (b). Curva de distribuição de tamanho de mesoporos pelo método BJH.



Fonte: Autor

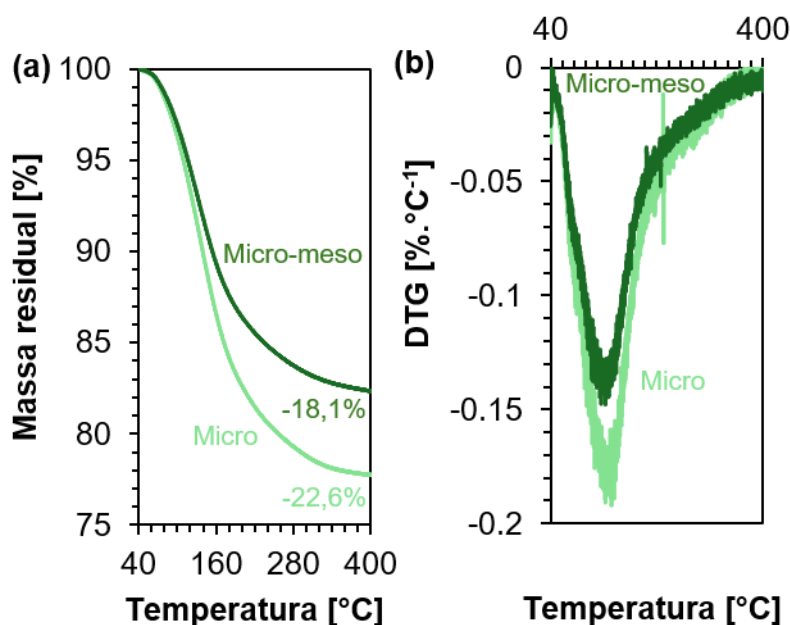
No caso da amostra Micro-meso, a isoterma ainda apresenta adsorção pronunciada em pressões próximas a zero, indicando uma estrutura microporosa, porém de menor volume adsorvido. Diferentemente, a inclinação da isoterma após o enchimento dos microporos revela uma superfície de maior área específica. Em pressões intermediárias observa-se um novo degrau na isoterma, classificando-a como uma combinação de isoterma do tipo I com tipo IV, esta última, típica de sólidos mesoporosos. Isso comprova que a adição do TPOAC na síntese promoveu a formação de um sólido hierárquico. O menor volume de microporos foi confirmado pelo método *t*-plot, indicando um volume de microporos de $0,17 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. Isso mostra que, nesse sólido, manteve-se uma microporosidade considerável, confirmando que o método do “molde mole” não comprometeu drasticamente a estrutura microporosa intrínseca da zeólita, formando um volume de mesoporos de $0,09 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$.

A formação de mesoporos de diâmetro modal igual a 4,8 nm foi confirmada pela curva BJH de distribuição de tamanho de mesoporos mostrada na Figura 7b, onde nota-se um pico na curva de distribuição no referido tamanho.

A hidrofiliicidade das amostras foi obtida pela análise do termograma até 400 °C (Figura 8). A massa de água total dessorvida da amostra Micro hidratada foi de 22,6%, enquanto da amostra Micro-meso foi de 18,1% (Figura 8a). Isso mostra que a zeólita convencional, preparada sem TPOAC, é mais hidrofílica que a zeólita hierárquica. Essa diferença pode ser atribuída ao menor volume de microporos da zeólita contendo mesoporos, os quais são

majoritariamente os responsáveis pela captura de água. Essa hipótese se reforça quando comparamos a razão entre o volume de microporos das amostras (29% maior para a amostra Micro) e a razão entre as quantidades de água adsorvida (25% maior para a amostra Micro). Portanto, no que se refere à capacidade de adsorver água (descarga térmica), a amostra Micro mostra-se mais eficiente em termos da capacidade total, devido à estrutura microporosa completamente consolidada.

Figura 8: TGs (a) e DTGs (b) das amostras preparadas.

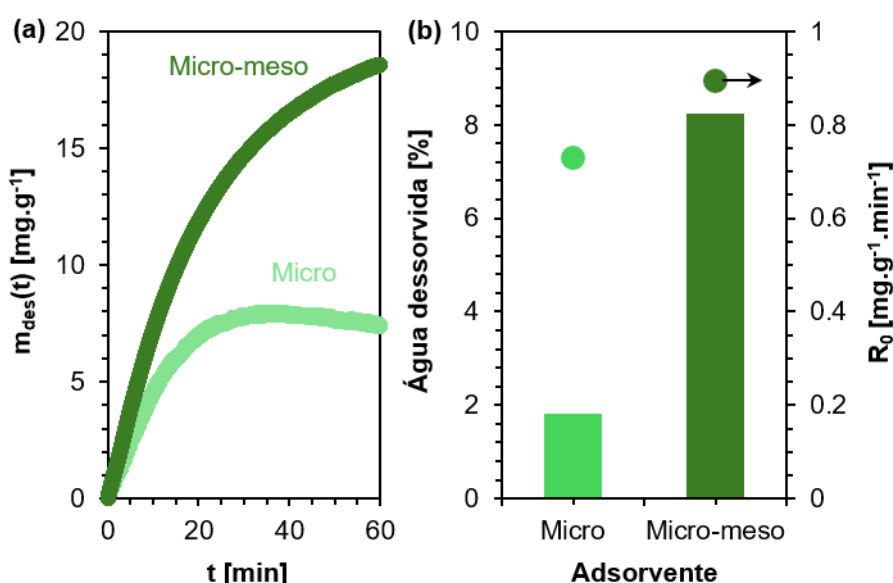


Fonte: Autor

Através das derivadas das curvas TG (DTGs na Figura 8b), nota-se que a temperatura de máxima dessorção de água é de 137,3 °C na amostra Micro e 132,6 °C para a amostra Micro-meso. O evento de dessorção segue a temperaturas próximas a 300 °C em ambas amostras, devido à forte interação polar das moléculas de água com os cátions Na^+ da zeólita confinados no interior dos microporos. A menor fração de microporos na amostra Micro-meso bem como a presença de poros maiores pode justificar a redução de cerca de 5 °C na temperatura de dessorção observada. Esse resultado indica que o esforço térmico necessário para a remoção da água fisissorvida na amostra Micro-meso é menor, sendo um resultado positivo no que se refere à carga do armazenador térmico usando essa zeólita, elencando-a como melhor candidata a processos de armazenamento térmico de energia usando fontes de calor de baixa temperatura, o que é preferível em aplicações práticas.

Isso posto, as amostras foram comparadas em termos de cinética de dessorção de água fisissorvida. Deve-se lembrar que a dessorção de água presente em uma zeólita úmida corresponde à etapa de carga térmica de um armazenador de energia. A velocidade com que a água presente se dessorve representa o tempo de carga, e uma cinética mais rápida implica em um melhor aproveitamento do leito armazenador, o que permite a construção de dispositivos mais compactos, reduzindo seu custo de produção e o espaço em planta que deve ser utilizado para sua implantação. A Figura 9a mostra as curvas cinéticas de dessorção de água a 40 °C obtidas das zeólitas previamente/ umidificadas. Observa-se que a amostra puramente microporosa dessorve água mais lentamente, além de ter uma capacidade menor de dessorção (Figura 9b), o que se atribui à presença exclusiva de microporos, que dificultam a saída de água, especialmente das grandes cavidades da zeólita. Ao contrário, a amostra que contém mesoporos dessorve uma maior quantidade de água, e com uma velocidade maior. Confirma-se, portanto, que a introdução de mesoporos na zeólita NaX permitiu aumentar a capacidade e a velocidade de dessorção de água fisissorvida, o que implicaria na possibilidade de construir armazenadores térmicos de energia mais eficientes e compactos. Nota-se, portanto que, apesar de ter uma menor capacidade total de adsorção de água (descarga), a cinética e a capacidade de carga em baixa temperatura é melhorada quando a zeólita possui uma estrutura hierárquica de poros.

Figura 9: Curvas cinéticas de dessorção de água a 40 °C das zeólitas preparadas (a). Comparação entre as taxas iniciais de dessorção de água e das quantidades de água dessorvida a 40 °C.



Fonte: Autor

5. CONCLUSÃO

Em suma, foi possível obter um material com as propriedades ideais para a captura e dessorção rápida de água: estrutura faujasita com alta fração de alumínio, porosidade hierárquica e sítios silanóis acessíveis. Essa amostra otimizada mostrou-se mais eficiente quanto à capacidade e velocidade de dessorção de água ocluída em seus poros, o que resulta num material com propriedades de armazenamento térmico de energia melhoradas.

REFERÊNCIAS

- BROWN, T. W. et al. Response to ‘Burden of proof: A comprehensive review of the feasibility of 100% renewable-electricity systems.’ *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 92, p. 834–847, 1 set. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.113>. Acesso em: 27 mar. 2026.
- COSTA, I. C. M. et al. Characterization of hierarchical zeolites: Combining adsorption/intrusion, electron microscopy, diffraction and spectroscopic techniques. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 287, p. 167–176, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.05.057>. Acesso em: 7 mar. 2026.
- COSTA, I. C. M. et al. Unraveling the effect of silanol defects on the insertion of single-site Mo in the MFI zeolite framework. *Inorganic Chemistry*, v. 61, p. 1418–1425, 2022. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c03076. Acesso em: 9 mar. 2026.
- EUROPEAN COMMISSION. Integrated solar heating and cooling unit based on a novel zeolite chiller and heat pump (ZEOSOL) — Report Summary. CORDIS, 2020. Disponível em: <https://cordis.europa.eu/project/id/760210/reporting>. Acesso em: 4 jul. 2026.
- JIANG, Nan et al. The adsorption mechanisms of organic micropollutants on high-silica zeolites causing S-shaped adsorption isotherms: An experimental and Monte Carlo simulation study. *Chemical Engineering Journal*, v. 389, 1 jun. 2020. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123968.
- LEE, H.; ROMERO, J. *Climate Change 2023 Synthesis Report*. In: *Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Core Writing Team]. p. 35–115, [S.d.]. DOI: 10.59327/IPCC/AR6-9789291691647. Acesso em: 26 fev. 2026.
- MENDOZA, Heidy Ramirez et al. Effects of ultrasonic irradiation on crystallization kinetics, morphological and structural properties of zeolite FAU. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 64, p. 105010, jun. 2020. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2020.105010. Acesso em: 4 mar. 2026.
- NIENBORG, Björn et al. Closed Adsorption Heat Storage—A Life Cycle Assessment on Material and Component Levels. *Energies*, v. 11, n. 12, p. 3421, 6 dez. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/en11123421>. Acesso em: 15 mar. 2026.
- ROUMPEDAKIS, Tryfon C. et al. Life cycle analysis of ZEOSOL solar cooling and heating system. *Renewable Energy*, v. 154, p. 82–98, 1 jul. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.02.114>. Acesso em: 28 fev. 2026.
- SANTANA, Milena Bastos De et al. Captura de carbono: avanços e desafios das tecnologias no contexto energético. *Latin American Journal of Energy Research*, v. 11, n. 2, p. 264–282, 26 dez. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.21712/lajer.2024.v11.n2.p264-282>. Acesso em: 7 mar. 2026.
- SILVA, Juliana Floriano et al. Exploring surface silanols in mesoporous Na-LTA zeolite to enhance its catalytic activity in Knoevenagel condensation by grafting amino groups.

Microporous and Mesoporous Materials, v. 378, p. 113255, 1 out. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2024.113255>. Acesso em: 20 maio 2026.

YANG, Yunxia et al. Influence of charge compensating cations on propane adsorption in X zeolites: Experimental measurement and mathematical modeling. *RSC Advances*, v. 4, n. 14, p. 7279–7287, 2014. DOI: 10.1039/C3RA46987E. Acesso em: 25 fev. 2026.

ZAPELINI, Iago William; CARDOSO, Dilson. Amine-grafted Na-LTA zeolite precursors as basic catalysts for Knoevenagel condensation. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 324, p. 111270, out. 2021. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.micromeso.2021.111270. Acesso em: 3 mar. 2026.

ZAPELINI, Iago William et al. Amine-grafted H-MFI zeolite precursors as acidic-basic catalysts for deacetalization-Knoevenagel condensation. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 362, p. 112776, 1 dez. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112776>. Acesso em: 28 fev. 2026.