



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**JIMMY DEGAULE LIMA MORENO**

**CONFORMAÇÃO DE ADSORVENTES: COMBINANDO FORMA,  
ESTABILIDADE E FUNCIONALIDADE PARA APLICAÇÃO INDUSTRIAL**

**FORTALEZA**

**2023**

JIMMY DEGAULE LIMA MORENO

**CONFORMAÇÃO DE ADSORVENTES: COMBINANDO FORMA,  
ESTABILIDADE E FUNCIONALIDADE PARA APLICAÇÃO INDUSTRIAL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo.

Coorientadora: Dra. Débora Aline Soares Maia.

Coorientador: Prof. Dr. Moisés Bastos-Neto.

FORTALEZA  
2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

M842c Moreno, Jimmy Degaulle Lima.

Conformação de adsorventes: combinando forma, estabilidade e funcionalidade para aplicação industrial / Jimmy Degaulle Lima Moreno. – 2023.

135 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Recursos Hídricos, Fortaleza, 2023.

Orientação: Profa. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo.

Coorientação: Profa. Dra. Débora Aline Soares Maia.

1. Peneiras moleculares. 2. Desativação. 3. Estabilidade hidrotérmica. 4. Conformação. 5. Extrusão. I. Título.

CDD 627

---


JIMMY DEGAULE LIMA MORENO

**CONFORMAÇÃO DE ADSORVENTES: COMBINANDO FORMA,  
ESTABILIDADE E FUNCIONALIDADE PARA APLICAÇÃO INDUSTRIAL**


Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo.


Aprovada em: 30 / 11 / 2023.

Documento assinado digitalmente  
 **DEBORA ALINE SOARES MAIA**  
Data: 30/11/2023 18:13:01-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

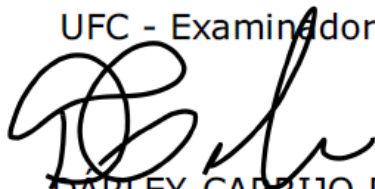
**DEBORA ALINE SOARES MAIA**  
UFC - Coorientadora

Documento assinado digitalmente  
 **CELIO LOUREIRO CAVALCANTE JUNIOR**  
Data: 01/12/2023 11:29:52-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


**CELIO LOUREIRO CAVALCANTE JUNIOR**  
UFC - Examinador Interno

Documento assinado digitalmente  
 **SEBASTIAO MARDONIO PEREIRA DE LUCENA**  
Data: 30/11/2023 23:36:06-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**SEBASTIAO MARDONIO PEREIRA DE LUCENA**  
UFC - Examinador Interno



**DARLEY CARRIJO DE MELO**  
PETROBRAS - Examinador Externo à Instituição

Documento assinado digitalmente  
 **REGINA DE FATIMA PERALTA MUNIZ MOREIRA**  
Data: 30/11/2023 18:27:48-0300  
CPF: \*\*\*.931.479-\*\*  
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

**REGINA DE FATIMA PERALTA MUNIZ MOREIRA**  
UFSC - Examinadora Externa à Instituição

## **AGRADECIMENTOS**

À minha irmã, Lis, e minha mãe, Ligia.

Aos meus orientadores: Prof<sup>a</sup>. Dra. Diana Cristina da Silva Azevedo, Prof. Dr. Moisés Bastos-Neto e, principalmente, Dra. Débora Aline Soares Maia. Igualmente ao Prof. Dr Célio Cavalcante Jr. e a Prof<sup>a</sup>. Dra. Fateme Rezaei, que também me guiaram durante essa jornada.

À PETROBRAS e CAPES, pelo apoio financeiro através da bolsa de auxílio. Assim como a todos os integrantes do projeto de pesquisa: Vítor Sampaio, Jarysson Allan, Daniele Pereira, Thalita Moreira, Yara Monique, alunos de iniciação científica; as doutorandas Bianca Ferreira dos Santos e Beatriz Oliveira Nascimento; Dra. Maria Rosiene Antunes Arcanjo, Dra. Juliana Aguilar Guimarães e a Dra. Rafaelle Gomes Santiago; ao Prof. Dr. Enrique Villarasa Garcia e ao Prof. Msc. Antônio Eurico Belo Torres.

## RESUMO

A secagem de gás por meio da adsorção em peneiras moleculares é uma etapa crucial no processamento de gás natural (GN). Contudo, a presença de umidade no GN e as variações de temperatura durante o processo podem causar uma desativação prematura do adsorvente. Para minimizar esses impactos, a conformação é utilizada para aprimorar tanto as propriedades térmicas e mecânicas quanto a estabilidade hidrotérmica. Este estudo tem por objetivo investigar os efeitos do método de conformação por extrusão nessas propriedades e nas propriedades adsorptivas de três zeólitas. Produziram-se extrudados cilíndricos com a adição de argilas aglomerantes, seguido de calcinação. As principais formulações incluem 15 e 20 % de ligantes argilosos. Eles foram submetidos a um ensaio de envelhecimento acelerado em laboratório, simulando as condições encontradas no processo de secagem TSA. Análises de caracterização e isotermas de H<sub>2</sub>O foram aplicadas nas amostras conformadas antes e após ao ensaio de envelhecimento. Os resultados indicam que a presença de 20% de ligante na composição resulta em uma menor desativação do adsorvente na captura de água após o ensaio de envelhecimento acelerado, evidenciando um caráter protetivo à desativação hidrotérmica, advindo da argila inorgânica presente no adsorvente conformado. A LTA apresentou melhor desempenho em termos de conservação das propriedades adsorptivas pós-conformação e pós-envelhecimento em 35 ciclos. Porém, há evidências que indicam que a CHA possui uma estrutura (contendo potássio) intrinsecamente mais resistente para processo mais intensos de envelhecimento. A desativação das peneiras moleculares pode estar associada à ocorrência de coque, uma causa considerada comum encontrada na área de catálise. Em suma, este estudo destaca a importância da técnica de conformação de materiais adsorventes para a secagem de GN, além de prover conhecimentos mais aprofundados sobre a vida útil das peneiras moleculares nessa aplicação.

**Palavras-chaves:** peneiras moleculares; zeólitas; argilas inorgânicas; bentonita; conformação de adsorventes; extrusão de materiais; estabilidade hidrotérmica; desativação.

## ABSTRACT

Gas drying by adsorption on molecular sieves is a crucial unit operation in natural gas processing. However, the presence of a complex gas mixture and thermal swings can cause early adsorbent fouling, thus reducing process efficiency. To mitigate this issue, shaping the adsorbent materials is essential to avoid/manage large pressure drops and improve thermal and mechanical properties. In this study, we aimed to investigate the effect of shaping on the thermal and mechanical resistance and adsorption properties of three different zeolite powder samples. The molecular sieves were shaped by extrusion into cylindrical beads using a clay binder, followed by calcination at 673 K for 24 hours. The main formulations included 15%, 20%, and 25% of binder. The resulting 2-mm extrudates were compared with commercially available shaped samples for their mechanical and thermal resistances. Then, the shaped samples were submitted to a premature aging protocol that simulated the conditions of TSA drying processes. Before and after the aging process, we performed several analytical characterizations and measured high-resolution H<sub>2</sub>O isotherms at 313 K. The results indicated that the 20% binder is the composition that led to the lowest decrease in textural properties and water uptake after the premature aging protocol as compared to the pristine zeolite samples. CHA structure (containing potassium) was intrinsically more robust against aging than (sodium) LTA structure in longer aging. SEM images and infrared spectroscopy data strongly suggest that the decrease in adsorption capacity was due to coke occurrence, which is a common cause of deactivation in catalytic applications. However, the coke formation in the present study had somewhat distinct features as compared to those observed in catalysts. These findings provide clear evidence of the protective effect of the clay binder against hydrothermal deactivation. Overall, this study highlights the importance of shaping adsorbent materials for natural gas processing and provides valuable insights into the lifespan of adsorbent and the degree of deactivation.

**Keywords:** molecular sieves; zeolite; clay binder; bentonite; shaping of sorbents; extrusion of materials; hydrothermal stability; deactivation.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>10</b>
<b>1.1.</b>	<b>Objetivos</b>	<b>15</b>
<b>1.1.1.</b>	<b>Objetivo geral</b>	<b>15</b>
<b>1.1.2.</b>	<b>Objetivos específicos</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>17</b>
<b>2.1.</b>	<b>Produção de energia por petróleo e gás natural</b>	<b>17</b>
<b>2.1.1.</b>	<b>A relevância do pré-sal como fonte de gás natural</b>	<b>20</b>
<b>2.1.2.</b>	<b>Características e outros contextos do gás natural</b>	<b>21</b>
<b>2.1.3.</b>	<b>Processo de secagem de gás natural</b>	<b>22</b>
<b>2.1.3.1.</b>	<b>Sistema básico de secagem por TSA</b>	<b>24</b>
<b>2.1.3.2.</b>	<b>Problemas operacionais sistemáticos</b>	<b>26</b>
<b>2.2.</b>	<b>Adsorção</b>	<b>28</b>
<b>2.2.1.</b>	<b>Fundamentação Teórica</b>	<b>28</b>
<b>2.2.2.</b>	<b>Equilíbrio e isothermas de adsorção</b>	<b>30</b>
<b>2.2.2.1.</b>	<b>Tipos de isothermas (IUPAC-2015)</b>	<b>31</b>
<b>2.2.2.2.</b>	<b>Moléculas sonda para isothermas de adsorção – CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>(v)</sub></b>	<b>33</b>
<b>2.3.</b>	<b>Conformação (Shaping)</b>	<b>34</b>
<b>2.3.1.</b>	<b>Contextualização dos processos de conformação</b>	<b>34</b>
<b>2.3.2.</b>	<b>Características gerais dos materiais</b>	<b>38</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>43</b>
<b>3.1.</b>	<b>Zeólitas, argilas inorgânicas, polímeros e nomenclaturas</b>	<b>43</b>
<b>3.2.</b>	<b>Conformação dos materiais</b>	<b>46</b>
<b>3.3.</b>	<b>Análises de caracterização dos materiais conformados</b>	<b>49</b>
<b>3.4.</b>	<b>Ensaio de envelhecimento acelerado (EEA) em laboratório</b>	<b>52</b>
<b>3.5.</b>	<b>Isoterma de vapor de água</b>	<b>54</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>56</b>
<b>4.1.</b>	<b>Ensaio de resistência mecânica e análise termogravimétrica</b>	<b>56</b>
<b>4.2.</b>	<b>Análises de fluorescência de raio-X (FRX)</b>	<b>63</b>
<b>4.3.</b>	<b>Caracterização Textural – Isothermas de equilíbrio de N<sub>2</sub> e de CO<sub>2</sub></b>	<b>64</b>
<b>4.3.1.</b>	<b>Impacto do processo de conformação sobre os adsorventes</b>	<b>64</b>



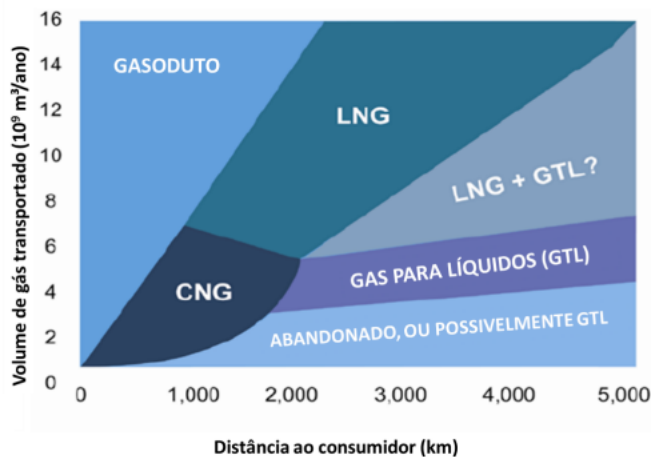
4.3.2.	<i>Impacto do ensaio de envelhecimento acelerado (EEA) sobre as amostras adsorventes</i> .....	70
4.3.3.	<i>Propriedades texturais</i> .....	78
4.4.	Isotermas de vapor de água à 313 K.....	80
4.5.	Medição da porosidade e da densidade por picnometria .....	91
4.6.	Difração de raio-X (DRX) .....	92
4.7.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	96
4.8.	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR 100	
4.9.	Análise elementar CHN .....	112
5	<b>CONCLUSÃO</b> .....	114
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	116
	<b>APÊNDICE A – EQUILÍBRIO E CINÉTICA DE ADSORÇÃO PARA AMOSTRAS CONFORMADAS DE LTA COMERCIAL</b> .....	129
	<b>APÊNDICE B – CRISTAL ZEOLÍTICO</b> .....	132
	<b>APÊNDICE C – TERMOGRAVIMETRIA DE AMOSTRAS ENVELHECIDAS</b> .....	133
	<b>ANEXO A – IMAGENS DAS AMOSTRAS CONFORMADAS PRODUZIDAS</b> .....	134

## 1 INTRODUÇÃO

O petróleo é um óleo de origem fóssil que leva milhões de anos para ser formado nas rochas sedimentares, em áreas marítimas e terrestres. Da descoberta dos campos até a transformação nos diversos produtos presentes no nosso dia a dia, o petróleo percorre uma longa jornada, que envolve muito estudo e investimento.

Os institutos de pesquisas direcionados ao setor de petróleo e energia afirmam que na exploração e produção (E&P) offshore, o processo de exploração se resume em três conjuntos tecnológicos distintos: o sistema de perfuração, o mecanismo de transmissão dos fluidos desde a fonte até a plataforma, e a própria plataforma. O desafio a partir de então, e tampouco pormenorizado, é o que e como fazer logo em seguida na etapa de produção.

Gráfico 1 – Relação entre distância ao consumidor final e o volume de variadas fontes de energia fóssil transportada por dutos.



Fonte: Verghese (2012).

Um navio-plataforma é a melhor opção para produção, armazenamento e transporte de petróleo e gás natural (GN) em regiões afastadas da costa continental por conta da mobilidade e versatilidade, ainda que sejam viáveis economicamente oleodutos e gasodutos de até, ou talvez até mais, 2.000 km de distância da costa (Verghese, 2012). As unidades flutuantes FPSO (do inglês "*Floating Production Storage and Offloading*")

foram projetadas para operar por até 25 anos sem a necessidade de docagem ou parada para reparos (Ortiz Neto; Costa, 2007). Durante esse período, ocorrem processos para garantir que o GN e petróleo sejam fornecidos nas melhores condições possíveis, incluindo o processamento inicial do GN para remover impurezas e umidade.

A umidade presente no GN, que é enviado do FPSO às refinarias, torna-se um problema para as operações industriais devido à sua associação com uma série de gases e impurezas, como dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ), mercaptanos e gases nobres. Sua remoção é necessária para evitar a condensação nos oleodutos, a obstrução da linha de fluxo e a erosão e corrosão da tubulação (Yang *et al.*, 2014). Para lidar com essa questão, é preciso secar o gás natural (reduzir o ponto de orvalho da água), especialmente à medida que se exploram campos mais ácidos em todo o mundo, com maiores percentuais de mercaptanos, tornando o processamento de GN mais desafiador e essencial.

Recentemente, um dos problemas mais recorrentes no processamento de GN é a falha prematura das peneiras moleculares usadas para remover a umidade. A desidratação é um processo essencial para remover ou diminuir a concentração de umidade do GN, e existem várias técnicas para fazê-lo, como absorção (usando um solvente), resfriamento, adsorção (usando um sólido dessecante), separação (por membranas, como exemplo), entre outras. As principais técnicas empregadas dentre estas são absorção e adsorção:

- Absorção: o gás natural está em contato com um líquido com elevado grau de afinidade à água;
- Adsorção: onde a superfície do adsorvente é usada para a captura do vapor de água.

A secagem do GN é um dos estágios iniciais mais importantes do processamento e é comumente realizada por adsorção (Webley, 2014), empregando materiais porosos hidrofílicos para adsorção de água e outras impurezas (Cachina; Silveira; Silva, 2005). Esses materiais são regenerados pela mudança de temperatura do leito, o *Temperature Swing Adsorption* (TSA). O TSA funciona com ciclos de temperatura

que favorecem a regeneração dos adsorventes e a operação do processo de adsorção. No entanto, a degradação acelerada das peneiras moleculares tem sido um problema recorrente no TSA, reduzindo seu tempo de utilização em FPSOs.

O processo TSA apresenta uma desvantagem em relação à perda contínua de capacidade ao longo da repetição do tratamento térmico cíclico, já que ocorre em temperaturas geralmente superiores a 100 graus Celsius. Durante a dessorção e até mesmo durante a adsorção, a formação de coque é um problema relevante que pode ocorrer quando hidrocarbonetos são submetidos a temperaturas elevadas. A perda de capacidade de adsorção ou o possível aumento da resistência à transferência de massa normalmente estão associados à formação de coque ou à perda de cristalinidade do material, mesmo que lenta (Thomas; Crittenden, 1998).

Para atender às necessidades da indústria do petróleo, as tecnologias baseadas em adsorção buscam encontrar um adsorvente que seja mecânica e termicamente estável, com alta capacidade e seletividade adsortiva, além de um consumo energético mínimo. A associação de processos de adsorção com processos remoção de impurezas é fundamental para otimizar a secagem do GN, almejando ciclos de secagem mais curtos e melhores sistemas ocupação de área na refinaria, na FPSO ou em outras instalações (Erdogan *et al.*, 2017).

Em geral, a maioria dos adsorventes apresenta baixa a moderada capacidade de adsorção em altas temperaturas e, por isso, pode não ser seletiva o suficiente em condições mais rigorosas. Além disso, estudos apontam que a perda de propriedades físico-químicas da matriz do material pode ocorrer como um efeito da conformação (Rezaei *et al.*, 2015). A solução mais viável para avaliar essa dificuldade é desenvolver e padronizar testes de envelhecimento de amostras conformadas de adsorventes em laboratório, com o objetivo de verificar a influência dos hidrocarbonetos e outros gases presentes na secagem de GN. A desativação das peneiras moleculares pode ocorrer em períodos considerados breves para a indústria, mas ainda são períodos muito longos para investigar *in loco* a formação de coque, a perda de cristalinidade ou a ação de gases ácidos sobre a degradação indesejada.

De um ponto de vista histórico, é imprescindível solucionar ou mitigar o problema da exploração do pré-sal para manter a importância dessa fonte de produção energética no desenvolvimento tecnológico e econômico do Brasil. A exploração do pré-sal e a solução das dificuldades que surgem a partir dela requerem uma capacitação ainda mais avançada na formação de recursos humanos, especialmente de geólogos e engenheiros (Estrella, 2011), para que possam desenvolver corretamente os processos técnicos e atender às leis e tendências globais.

Destarte, igualmente à composição do GN e aos processos de secagem de gás, faz-se necessário observar a composição das peneiras moleculares assim como o efeito do seu processo de conformação. A presença de um componente específico na composição da estrutura das peneiras moleculares ou a ocorrência de algum fenômeno durante o processo de conformação pode estar intimamente ligado à desativação fora do comum, seja associado ao favorecimento da formação de coque, da perda de cristalinidade ou da ação de gases ácidos.

Os últimos anos foram de amadurecimento e estabelecimento das rotas e dos mecanismos de síntese de materiais porosos com novas composições e novas técnicas. No entanto, esses compostos de ampla aplicabilidade em processos catalíticos e adsorptivos são sintetizados quase sempre na forma de pó, que não é a melhor opção quando se trata de utilização em processos industriais, embora ainda tenha utilidades primorosas para pesquisas e desenvolvimento em escala laboratorial. Nesse contexto, a conformação de materiais porosos é uma tendência crescente no âmbito de pesquisas científicas para solucionar em algum nível problemas tecnológicos. Além do mais, é um tema considerado incipiente – ao menos no território nacional – para a área de nanotecnologia e engenharia de processos, visto que se limitava quase sempre a etapa de síntese.

A conformação, ou "*shaping*" em inglês, consiste na transformação de materiais na forma física de pó para compostos organizados em volumes unitários como péletes, grânulos, monólitos, esferas, entre outros. Essa estruturação hierárquica de um material poroso em pó permite a otimização funcional para aplicações industriais. Propriedades como alta taxa de transferência de massa, baixa queda de pressão, bom

controle de transferência de calor e alta estabilidade mecânica e química são dificilmente encontradas na forma em pó, mas podem ser conferidas a esses materiais se forem corretamente conformados (Akhtar *et al.*, 2014). A conformação é um processo viável por diferentes técnicas e é bastante versátil dentro do universo de cada uma delas devido à variedade de fatores condicionantes. Técnicas de prensagem, extrusão, granulação, colagem de “andaimos” e “colmeias” (*scaffolds* e *honeycombs*), respectivamente em inglês), processamento coloidal, fundição direcionada, fundição por deslizamento, fundição em gel, secagem por pulverização, formação por bolhas, impressão 3D e materiais de sacrifício são exemplos de técnicas de conformação para hierarquizar a estrutura de materiais nanoporosos (Akhtar *et al.*, 2014).

Portanto, a conformação de materiais porosos em estruturas robustas é vista como um aspecto chave para projetos de processos de adsorção, devido à grande importância de viabilizar a utilização desse tipo de material como soluções de processos industriais. A grande diversidade de técnicas e metodologias de conformação também justifica a sua aplicação como uma possível solução por si só, visto que as possibilidades técnicas e práticas são praticamente infinitas, e uma combinação específica provavelmente proverá alguma melhoria no tema, mesmo que seja apenas incremental.

Esta tese e projeto de pesquisa têm como foco a utilização de compostos para realização da conformação, sendo a chabazita e a zeólita os materiais porosos adsorptivos e a bentonita (argila) o principal ligante. Portanto, ao longo do texto serão utilizadas nomenclaturas de amostras do tipo LTAB15, CHAB20 e LTABS20A1, que basicamente combinam a fase ativa de adsorção com uma quantidade específica de ligante e aditivo.

Diante do cenário exposto, em que há uma crescente demanda por tecnologias sustentáveis, a pesquisa tecnocientífica se torna cada vez mais importante para o entendimento dos problemas e para a proposição de soluções. A síntese de materiais porosos adsorptivos e o processo de conformação desses têm recebido bastante atenção por seus potenciais para solucionar problemas nos âmbitos industrial, econômico e ambiental. Embora no campo acadêmico da catálise inúmeros avanços tenham sido alcançados com a aplicação de pesquisas multidisciplinares em ciência, tecnologia e

escalonamento viável, no campo da adsorção não houve reflexos semelhantes em termos de eficiência e eficácia.

Assim, para avaliar o problema de desativação da capacidade adsortiva em materiais porosos comerciais quando aplicados em campos de exploração e produção de GN, a técnica de conformação e seus efeitos são os principais objetos de estudo deste trabalho.

## **1.1. Objetivos**

### **1.1.1. *Objetivo geral***

Esta tese tem por objetivo desenvolver uma metodologia de conformação de nanomateriais porosos com alta capacidade adsortiva e afinidade com umidade, tornando-os mais resistentes à desativação durante a remoção de umidade por TSA no processo de secagem do GN extraído nas FPSO. Além disso, a resistência térmica e mecânica conferida pela metodologia de conformação será analisada como parte complementar do objetivo geral.

### **1.1.2. *Objetivos específicos***

Uma parte deste trabalho consiste em transformar os materiais porosos em formas mais robustas mantendo o máximo possível as propriedades adsortivas provenientes da forma pó. Além disso, avaliar quais são as melhores condições para se alcançar as propriedades desejadas. Os objetivos dessa parte estão a seguir:

- a) propor metodologias para conformação de materiais adsortivos que confirmem resistência mecânica e térmica similares aos disponíveis no mercado petroquímico, sem afetar significativamente as demais propriedades;
- b) verificar os principais fatores que influenciam a estabilidade, a funcionalidade e a forma das amostras conformadas ao se variar os percentuais composicionais em cada formulação;
- c) caracterizar a microestrutura e a morfologia das amostras conformadas por meio de análises químicas e elementares.

A outra parte envolve análise dos resultados de isotermas, modelagem matemática e aprofundamento das hipóteses sobre a desativação dos adsorventes nos processos de secagem:

- d) comparar resultados de caracterização textural e isotermas de água entre zeólita comercial e sintetizada, ambas conformadas de modo similar;
- e) avaliar o comportamento da cinética de adsorção nas isotermas de vapor de água em amostras conformadas;
- f) indicar quais são os principais fatores de desativação das peneiras moleculares no TSA;
- g) estimar qual a melhor composição para resistir ao processo de envelhecimento precoce em condições de secagem de gás natural.

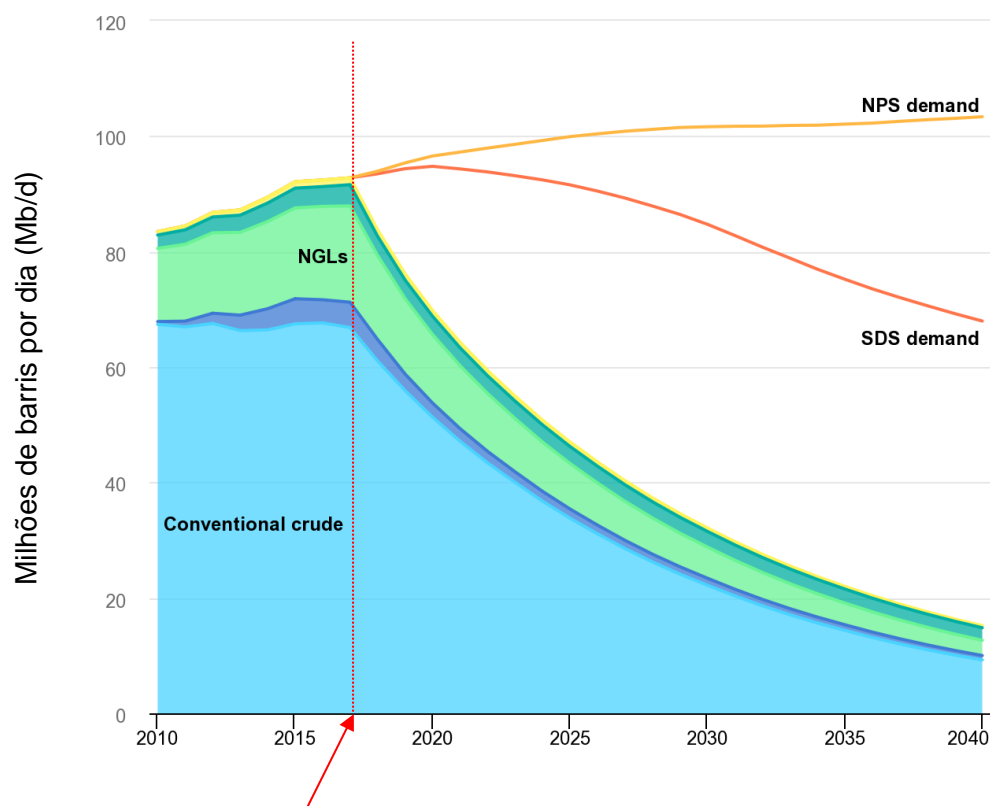


## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Produção de energia por petróleo e gás natural

Ao longo da História de evolução da humanidade e de desenvolvimento do planeta, o ser humano sempre se encontrou vinculado com formas de apropriação social de energia. Com a segunda fase da Revolução Industrial, no final do século XIX, a energia fóssil se tornou a principal fonte de energia, persistindo no modo de vida urbano-industrial até o presente momento.

Gráfico 2 – Projeção do cenário da demanda e da produção de petróleo e gás natural sem considerar o grau de investimento convencional do setor entre 2010 a 2040.

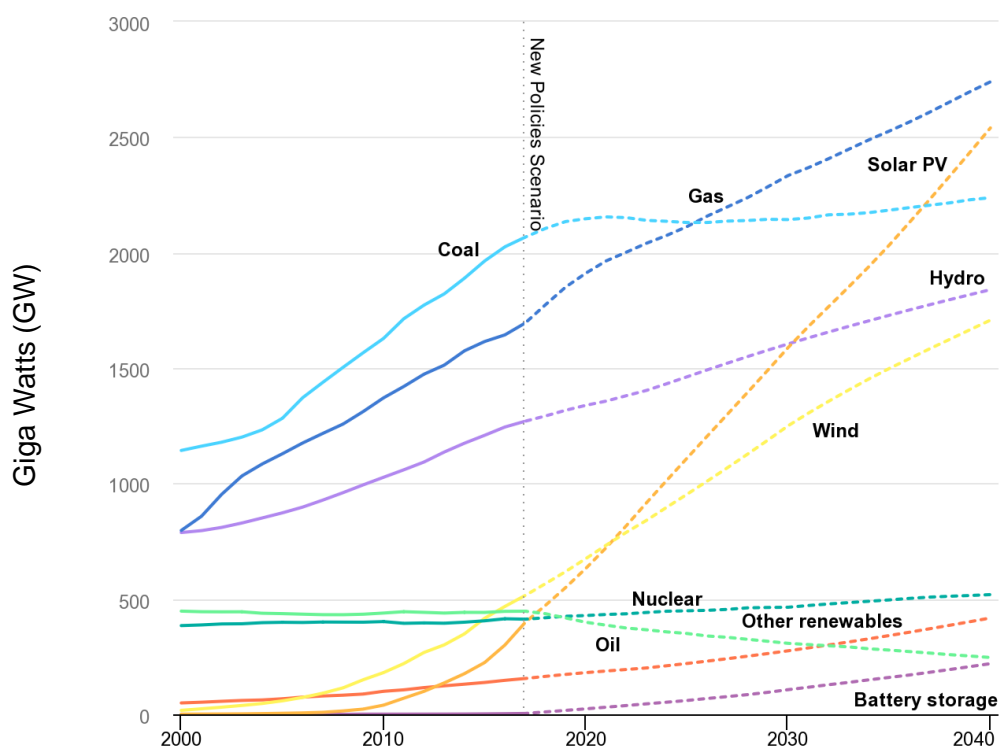


Fonte: IEA (2019)<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Obs.: A área azul-claro é a produção real de óleo cru em 2019 (*Conventional crude*). A área verde-claro é a produção real de gás natural liquefeito em 2019 (*NGL's*, sigla em inglês). A linha laranja-escura é uma

O primeiro grande marco político-econômico foi no início do século XX. Em setembro de 1928 foi celebrado um pacto entre as sete maiores empresas de petróleo do mundo para definir o controle desde a produção até a distribuição (Sauer; Rodrigues, 2016). Desde então, empresas passaram a investir sobretudo no descobrimento de novas fontes e na otimização da exploração e de tratamento do petróleo e gás natural GN.

Gráfico 3 – Projeção da produção de energia para cada fonte considerando o cenário de novas políticas de incentivo e novas descobertas de fonte.

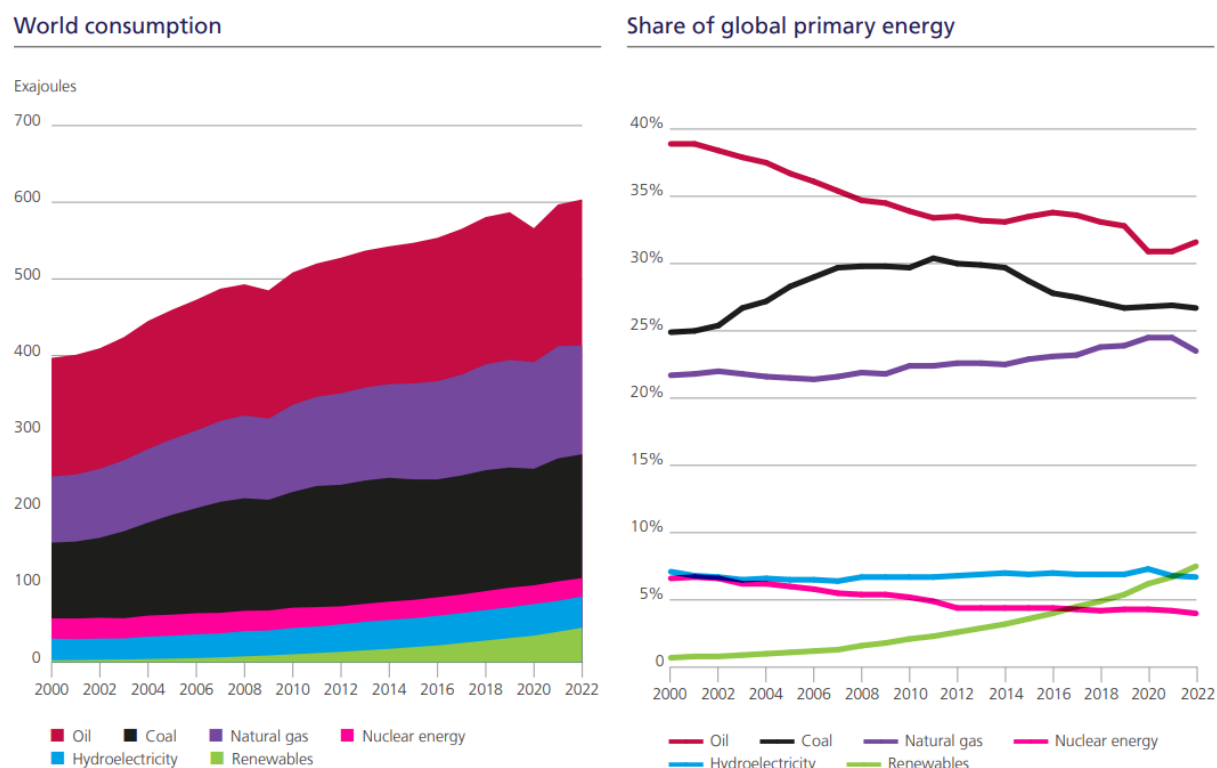


Fonte: IEA (2019).

projeção de demanda sustentável (*SDS demand*). A linha laranja-claro é a projeção de demanda não sustentável (*NDS demand*). A área azul-escura é a produção considerando (continua na próxima página) (continuação) novas fontes de óleo cru segundo padrão convencional dessas descobertas. A área verde-escura a mesma situação de novas descobertas para gás natural. A linha amarela mostra uma tendência simplista de queda de produção e de novas descobertas nas estimativas atuais.

O segundo marco está mais relacionado com a descoberta de campos de petróleo em águas profundas para balancear a demanda e oferta desse tipo de energia. Ainda assim, se novos campos de produção não forem descobertos, problemas de ordem econômica da matriz global energética serão mais acentuados. O Gráfico 2 apresenta o quadro global elaborado em 2017 e o projetado para produção e demanda de petróleo até 2040 (Mello; Yilmaz; Katz, 2021).

Gráfico 4 – Demonstrativo do consumo mundial de energia e da produção da mesma a partir de fontes primárias.



Fonte: Energy Institute (2023).

No Brasil, o aumento da participação na produção de energia por meio de novas fontes de petróleo (descrito como não convencional nas décadas anteriores) se deve obviamente pela descoberta e início de exploração da fonte pré-sal, a partir de 2005. No entanto, ainda que continue sendo descoberto novas fontes de petróleo convencional e novos campos de produção pré-sal, entende-se que esse setor do mercado de energia terá muita concorrência de produção, sendo uma das que menos produz, como mostrado



As estimativas mais otimistas da época indicavam reservas em torno de 100 bilhões de barris ou até o dobro disso. Já as estimativas mais conservadoras sobre o montante total das reservas do polígono, de cerca de 62 bilhões de barris, e outras que podem chegar ao triplo prevendo descobertas de novos campos no pré-sal (Sauer; Rodrigues, 2016). Se a quantidade de mais de 200 bilhões de barris se confirmar, isso colocaria o Brasil ao lado da Venezuela e da Arábia Saudita como os maiores detentores de recursos.

A partir desses dados de volume de petróleo é possível inferir que, durante os anos 2010, grandes investimentos de pesquisa e desenvolvimento foram concretizados para viabilizar o quanto antes a exploração dessa fonte de energia fóssil. A questão passava a ser em como explorar essa fonte devidamente a partir da estrutura offshore pré-estabelecida: as plataformas com o sistema de perfuração e o mecanismo de transmissão do petróleo desde as profundezas da crosta terrestre.

### **2.1.2. Características e outros contextos do gás natural**

O GN é formado por compostos orgânicos variados, normalmente em estado gasoso, rico em metano e outros hidrocarbonetos leves, sem apresentar odor e cor. Em certas condições, o GN pode se liquefazer em todas as fases do reservatório se condensando e misturando ao óleo. Assim, ele pode ser classificado como associado ou não associado, dentre outras classificações tais como: gás seco, úmido ou condensado, doce ou azedo. As definições desses termos são amplamente encontradas na literatura (Mokhatab; Poe; Mak, 2015).

Todavia, essas classificações não ressaltam o que é provavelmente a sua melhor característica: menor impacto ambiental quando comparado ao carvão e ao petróleo, pois sua queima libera menos contaminantes e particulados, emitindo menos dióxido de enxofre, dióxido de carbono, óxidos nitrosos e outros (Hall; Holste, 1995; Vadikkeetil *et al.*, 2022).

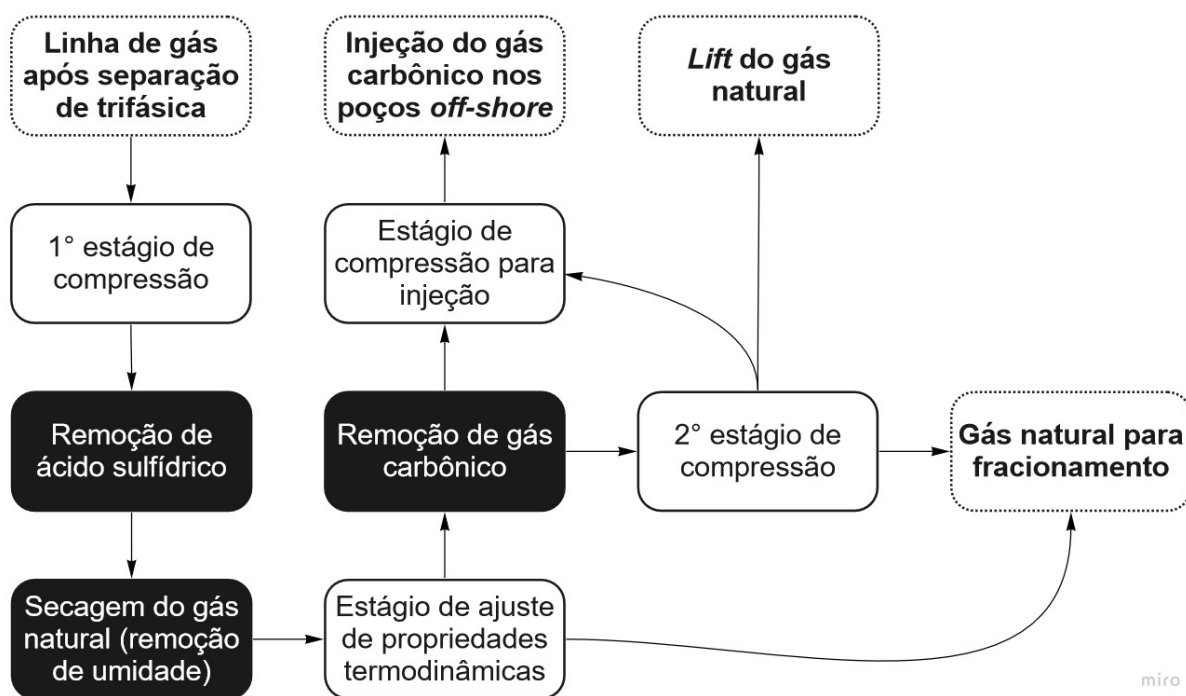
A composição do GN proveniente do pré-sal possui características atípicas das demais fontes, por conta de os reservatórios estarem localizados em profundidades totais maiores que cinco quilômetros e abaixo de uma camada de sal de até dois mil metros,

além das altas pressões e baixas temperaturas no ambiente submarino. O alto teor de gás carbônico e do sulfeto de hidrogênio nos hidrocarbonetos é um reflexo dessas condições (Morais, 2013).

### 2.1.3. Processo de secagem de gás natural

Os poços *off-shore* de GN em território brasileiro são de origem associada na grande maioria das situações. Assim, a separação da mistura trifásica de água, óleo e gás natural é premissa para comercializar os produtos derivados nas especificações regulamentadas. Um primeiro estágio de separação geralmente é iniciado ainda na FPSO, é denominado de processamento primário do GN e deve ocorrer antes de ser enviado às Unidades de Processamento de Gás Natural (UPGN) para ser fracionado em produtos de maior valor agregado (Camillo; Araujo; Pires, 2021).

Gráfico 5 – Etapas do pré-tratamento para o gás natural em plataformas FPSO.



Fonte: próprio autor, adaptado a partir das referências Vaz *et al.* (2008) e Camillo *et al.* (2021).

No caso do GN, o processamento primário inclui etapas de remoção de umidade, hidrocarbonetos pesados, de dióxido de carbono e de ácido sulfídrico (ver Gráfico 5). O

principal objetivo desse pré-tratamento é alcançar condições mínimas, a depender da qualidade do gás, para transporte ou para queima (Vaz; Maia; dos Santos, 2008).

A remoção da umidade e dos gases ácidos ( $H_2S$  e  $CO_2$ ) é denominado como processo de adoçamento, e ocorre por meio de tecnologias que empregam fenômenos de absorção química e física, adsorção, destilação criogênica e permeação por membrana. Entre as tecnologias que utilizam o fenômeno de adsorção para remoção desses compostos estão as unidades de TSA e de *Pressure Swing Adsorption* (PSA). A peneira molecular é, então, exposta nesses processos ao fluxo de gás natural ácido e logo em seguida a outro fluxo de gás para regeneração do material. São muitas combinações possíveis entre os fenômenos e as tecnologias para o processamento primário de GN, sendo que a mais apropriada depende também da qualidade do poço, da exigido pela regulamentação e demais requisitos de produtos derivados, como exposto na Tabela 1.

Sobre os problemas associados ao gás carbônico, ele causa, na última etapa de separação/purificação do fluxograma, corrosão das tubulações e também dos equipamentos, e além disso, provoca a redução do poder calorífico do GN, devendo ser removido. Esta remoção também colabora com a diminuição da emissão de  $CO_2$  a partir da queima do GN como combustível (Barbosa *et al.*, 2018).

A secagem de GN evita a deposição de impurezas, o congelamento, a formação de hidratos e corrosão em equipamentos e tubulações. As duas principais opções técnicas para remoção de umidade em processamento primário da FPSO são a absorção por solventes líquidos (com tri etilenoglicol – TEG) e a adsorção (com peneiras moleculares por TSA). Assim que o limite de concentração de água no GN não é atingível pela TEG, a adsorção por TSA é fundamental. Adicionalmente, é sabido que a remoção de água é complexa e desafiadora (Gomes Santiago *et al.*, 2019; Nascimento *et al.*, 2021; Santos *et al.*, 2021) para o GN advindo do pré-sal justamente por conta do alto teor de gás carbônico, pois sua concentração ocasiona um significativo aumento no teor de água na fase gás após a separação trifásica (Santos *et al.*, 2017).

Tabela 1 – Exemplos comerciais de processos de separação ou purificação de gás a partir do TSA e PSA.

<b>Finalidade</b>	<b>Processo</b>	<b>Adsorbatos</b>	<b>Adsorvente</b>
Produção de ar enriquecido de O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub>	PSA	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , Ar	Zeólitas, peneiras moleculares de carbono e aluminas
Produção de O <sub>2</sub> 90-93% a partir de ar atmosférico para uso médico residencial	PSA	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , Ar	Zeólitas
Produção de H <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub> a partir do vapor de metano da reforma de gás (SMR)	PSA	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	Zeólitas, aluminas e carbonos ativados
Produção de CO a partir da reforma de gás (SMR)	PSA	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub>	Aluminas, carbonos ativados e aluminas quimicamente modificadas
Produção de H <sub>2</sub> a partir de refinarias de gás (ROG)	PSA	H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> , C <sub>1</sub> -C <sub>5</sub> alcanos e alcenos	Sílica gel, aluminas e carbonos ativados
Recuperação de vapor solvente	PSA/TSA	H <sub>2</sub> O, álcoois, BTX, cetonas, N <sub>2</sub> (ar), clorofluorcarbonos	Carbonos ativados
Produção de CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> a partir de gás de aterro sanitário	TSA e PSA	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> e traços de clorofluorcarbonos	Zeólitas e peneiras moleculares de carbonos
Dessulfurização de gás	TSA	H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> S, N <sub>2</sub> (ar), H <sub>2</sub> , mercaptanos, sulfetos orgânicos, CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub>	Carbonos ativados modificados, zeólitas
Remoção de compostos orgânicos voláteis	TSA	BTX etil benzeno, álcoois, cetonas, hidrocarbonetos clorados, H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub> (ar)	Carbonos ativados e aluminas
Secagem de gás	PSA/TSA	H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , álcoois	Aluminas, sílicas gel e zeólitas

Fonte: adaptado de Sicar (2006).

### 2.1.3.1. Sistema básico de secagem por TSA

Um sistema simplificado é apresentado na Figura 2, em que há duas colunas ou leitos de peneiras moleculares como principais elementos do processo. A coluna 1 mostra



o processo de remoção de umidade, e coluna 2 mostra a etapa de regeneração do TSA. Contudo, enfatiza-se que a vasta maioria das unidades industriais de secagem de GN contém mais que duas colunas com a finalidade de otimizar os fatores econômicos evitando alguns problemas operacionais.

Na coluna 2, o ciclo de secagem acontece com a passagem de GN úmido do topo da coluna para o fundo dela – seguindo sentido do fluxo apresentado na Figura 2 (ver Gráfico 5 e seção 2.1.3.2). Em seguida, o gás seco passa por um filtro de particulado finalizando o processo. Esse filtro tem como função preparar o gás seco para iniciar a etapa de ajustes termodinâmicos que precede a etapa de remoção de CO<sub>2</sub> do sistema completo de pré-tratamento do GN.

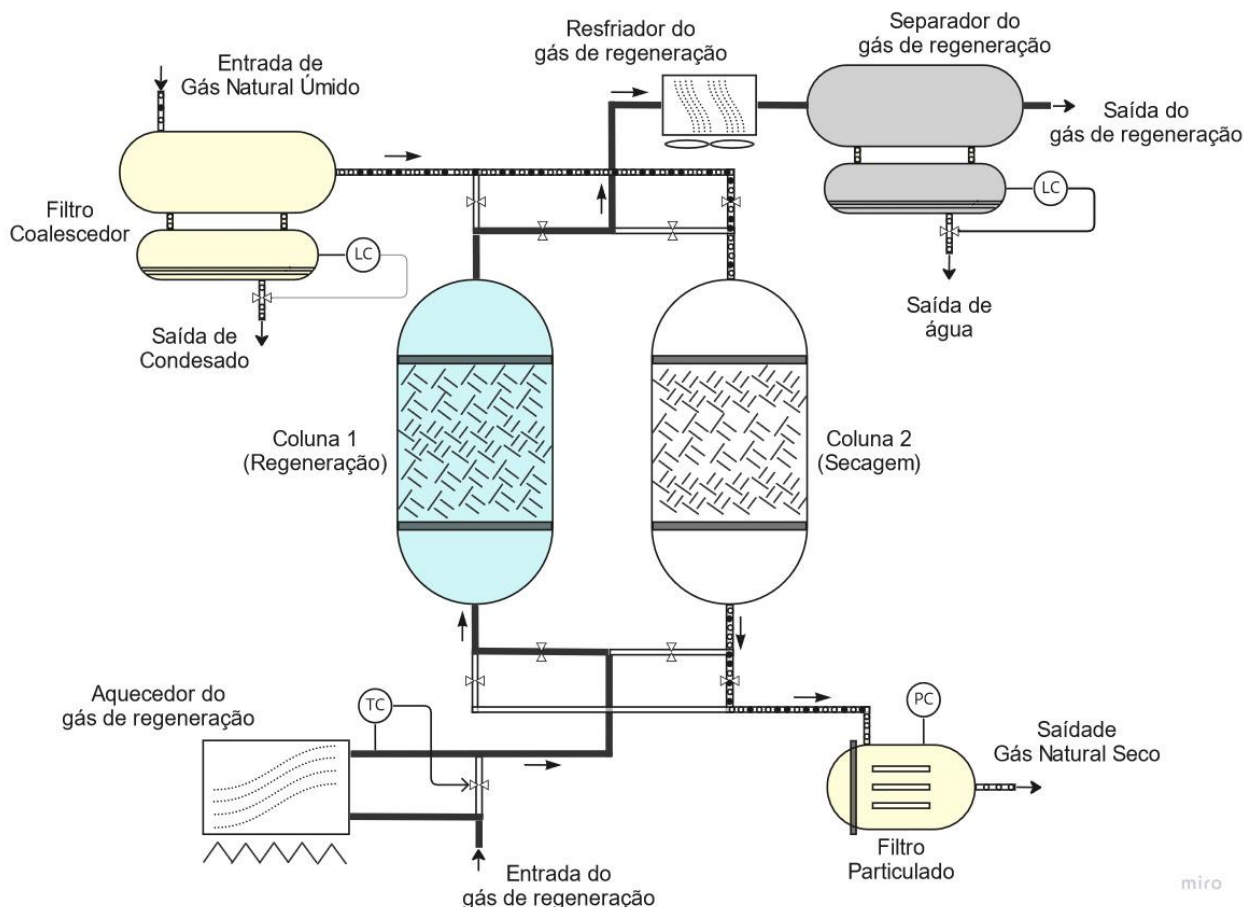
Na coluna 1, o ciclo de regeneração é composto pelos processos de aquecimento e resfriamento do gás regenerador. No aquecimento, o gás atinge temperaturas entre 200 e 315 °C para maioria das situações. O resfriamento termina tipicamente quando a temperatura da coluna 1 está de 10 a 15 °C acima da temperatura do GN úmido que entra no sistema. Ele é realizado pelo mesmo gás regenerador que não passa pelo aquecedor através do by-pass disponível.

Então, inicialmente, o gás regenerador aquece a peneira molecular na coluna 1 perdendo calor. Esse calor inicia a dessorção tanto de água quanto de hidrocarbonetos que podem ter sido adsorvidos. Por isso, as vezes é necessária uma temperatura bem mais elevada do que a suficiente para dessorver somente água (que se espera não ser muito superior a temperatura de ebulição na coluna), se não houvesse presente essas outras moléculas. O processo de dessorção comumente se encerra quando a temperatura de saída do gás regenerador alcança o valor esperado. A partir deste momento, começa o resfriamento da coluna, no qual se deve ter atenção na taxa de diminuição de temperatura, pois o vapor de água dessorvido não pode alcançar a saturação de acordo com as respectivas condições termodinâmica.

Logo, o vapor de água e demais componentes dessorvidos são arrastados durante o resfriamento da coluna de regeneração para o separador de gás regeneração. Nessa etapa do sistema é possível condensar a água, após um prévio resfriamento mais intenso,

e recuperar os hidrocarbonetos – o que não está adequadamente apresentado na Figura 2 porque isso nem sempre ocorre ainda nos limites do sistema de secagem.

Figura 2 – Esquema básico de uma unidade de secagem de gás natural por TSA e composto por duas colunas de operação.



Fonte: adaptado a partir do sistema mostrado por Campbell (2014).

### 2.1.3.2. Problemas operacionais sistemáticos

Problemas operacionais frequentemente podem resultar em um encurtamento da vida útil da peneira molecular do sistema de secagem, geralmente projetado com paradas programadas frequentemente a cada 2 anos (pode variar). Mesmo com a grande intensificação do seu grau de desativação nas plataformas FPSO, alguns problemas e procedimentos de resolução já estão bem estabelecidos. Os quatro problemas operacionais mais comuns são: carregamento de líquido para a coluna de secagem,

degradação térmica da peneira molecular, coqueamento e torra devido regeneração imprópria (Carlsson; Rajani; Kodde, 2004).

O carregamento de água líquida ou de solução de amina causa uma rápida degradação da peneira molecular. A causa desse problema operacional normalmente está relacionada com o sistema de fornecimento do GN, que geralmente é a unidade operacional de remoção de acidez. Ainda que o ligante inorgânico contido na estrutura da peneira molecular não seja solúvel em vapor de água, ela é solúvel parcialmente em água líquido e outras fases líquidas. Quando o material conformado entra em contato com esses líquidos e é secado novamente, o ligante se aglutina e se transforma em camadas sólidas espessas que impedem a adsorção nos ciclos de secagem. Por isso a importância do filtro na ou de uma camada de segurança no topo do leito da peneira molecular para remover fases líquidas.

A degradação térmica pode ocorrer quando as colunas alcançam temperaturas próximas a 300 °C durante os ciclos de regeneração. Uma forma clara de evitá-la é diminuindo a temperatura máxima de regeneração. Porém, isto conduziria à permanência de água residual dentro da coluna que irá interagir com o ligante da peneira molecular (sendo possível a solubilização). Então, a regeneração completa o adsorvente, requer o emprego de tempo, temperatura e taxas de aquecimento e resfriamento adequados.

A formação de coque é tradicionalmente associada à presença de hidrocarbonetos pesados, portanto, a tendência de coqueamento depende principalmente da composição do GN alimentado nos sistemas de secagem. Embora hidrocarbonetos pesados sejam grandes suficientes para não serem adsorvidos pela zeólita, eles podem ser adsorvidos nos poros dos ligantes inorgânicos. Com a regeneração em altas temperaturas, esses hidrocarbonetos adsorvidos se decompõem em compostos carbonáceos (o coque) e se depositam sobre a superfície da peneira molecular bloqueando o acesso aos sítios ativos e aos poros em geral.

Mais uma vez durante a regeneração, a torra<sup>2</sup> da peneira molecular pode acontecer se não houver um controle apropriado da temperatura. Com a passagem do gás de regeneração aquecido, as moléculas de água irão desorver do fundo da coluna para o topo. Essa água desorvida do fundo da coluna devem ser arrastadas até a saída da coluna, e se a porção da peneira molecular localizadas no topo da coluna não estiver devidamente aquecida desencadeará uma sequência de eventos explanados nos demais problemas: o vapor de água condensará, solubilizará o ligante que aglutinará, o gás de regeneração aquecido “torrará” a peneira molecular, e as camadas espessas que impedem a adsorção serão depositadas com o resfriamento da coluna. Isto é a torra da peneira molecular devido a um ciclo de regeneração impróprio.

## **2.2. Adsorção**

### **2.2.1. Fundamentação Teórica**

A adsorção é habitualmente definida como um aumento de moléculas, átomos ou íons nas proximidades de uma interface. Em sistema gás/sólidos, a adsorção acontece sobre a superfície dos sólidos e nos demais espaços vazios, denominados de poros. Porém, quando um material penetra a camada superficial do sólido adentrando a estrutura do interior do sólido, o termo correto usado é absorção. Algumas vezes é complicado ou impossível distinguir a diferença entre adsorção e absorção. Pode-se usar o termo sorção, que abrange ambas situações, e conseqüentemente, os termos derivados sorvente, sorvato e sortivo<sup>3</sup>. Na adsorção superfície do adsorvente pode ser considerada e definida em três níveis diferente, conforme Figura 3 (Thommes *et al.*, 2015): a superfície de van der Waals (1). A segunda superfície é chamada de superfície

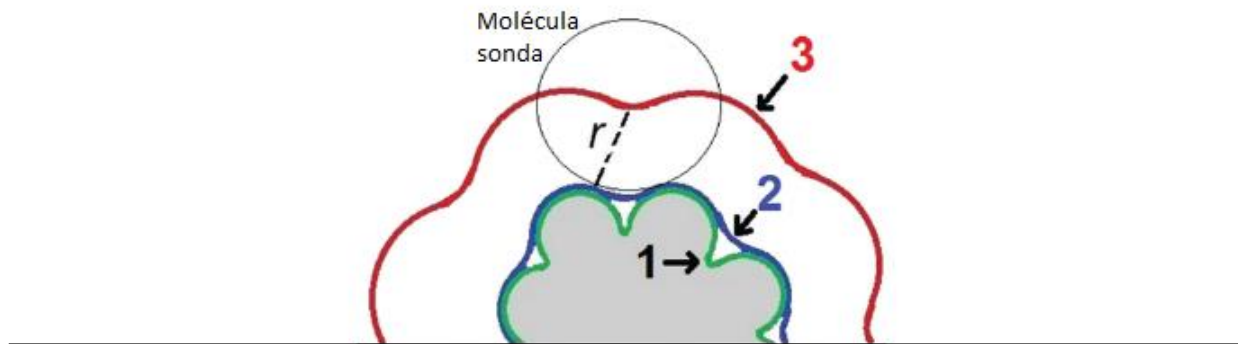
---

<sup>2</sup> O termo em inglês é *baking*. Provavelmente um termo técnico correto seja “sinterização”, pois é assim como a área da catálise se refere à perda de estrutura cristalina dos zeólitos por temperaturas altas.

<sup>3</sup> Ressaltando que a língua portuguesa denota definições de escrita para não haver confusão entre os processos, como: o absorvato é o material absorvido no processo de absorção, e o adsorvato ou adsorbato é o material adsorvido pelo processo de adsorção, obviamente.

de Connolly – bastante útil em estudos de simulação molecular (2), e a superfície denominada por distância- $r$  (3).

Figura 3 – Representação dos tipos de superfícies em adsorvente, sendo: 1 a superfície de van der Waals; 2 a superfície de Connolly; e 3 a superfície há uma distância- $r$ .



Fonte: adaptado do esquema mostrado em *IUPAC Technical Report* (2015).

A fisissorção ocorre devido às forças de atração entre o sólido e a molécula adsorvida, podendo ser um processo reversível. Para isso ocorrer, além das forças atrativas de dispersão, é necessário que exista um curto alcance das forças de repulsão e interações moleculares específicas como polarização, campo dipolo e campo gradiente-quadrupolo

Para a quimissorção, a interação entre o sólido e a molécula adsorvida é bem mais forte o que na fisissorção. Há também uma grande quantidade de liberação de calor com valores bem próximos àqueles obtidos em reações químicas. É um processo irreversível e precisa de uma energia de ativação para ocorrer.

No contexto da fisissorção, a classificação do tipo de poro pode ser de acordo com o tamanho do poro (Sing, 1985)<sup>4</sup>:

---

<sup>4</sup> Esses limites são consensuais na academia e de acordo com as isotermas de adsorção-dessorção para análise textural usando gás nitrogênio a 77 K como molécula sonda. Mesmo assim, eles são bastante empregados e aceitos em toda a comunidade científica de fenômenos de adsorção.

- Macroporos são poros com largura superior a 50 nanômetros (nm);
- Mesoporos são poros com largura entre 2 e 50 nm;
- Microporos são poros com largura inferior a 2 nm.

O termo nanoporo abrange todas as categorias, contudo, não pode ultrapassar o limite superior de 100 nm. A nanoescala é bastante referenciada pelos projetos de pesquisa em diversas áreas.

### **2.2.2. Equilíbrio e isotermas de adsorção**

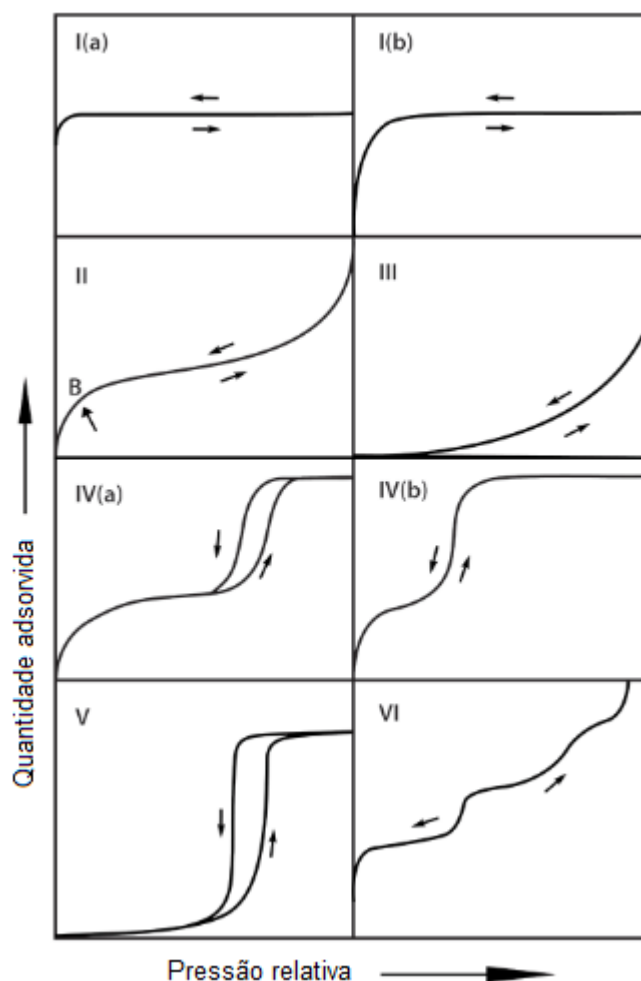
O processo de adsorção de gás é uma técnica bem estabelecida para caracterização da textura dos sólidos porosos e de partículas finas. Contudo, o termo adsorção pode ser usado também para denotar o incremento progressivo de quantidade adsorvida, e a contraparte é denominada de dessorção, que denota o processo inverso, decréscimo gradual da quantidade adsorvida. Destarte, é proeminente estabelecer que a histerese da adsorção surge justamente quando as curvas de adsorção e dessorção não coincidem.

A isoterma de adsorção é a relação entre as concentrações de equilíbrio desse composto nas fases fluida e sólida. A partir da informação obtida pela isoterma de adsorção é possível aferir a quantidade total de adsorvente imprescindível para um determinado processo e, por consequência, as dimensões dos equipamentos a serem empregados, desde que as concentrações estejam em pleno equilíbrio termodinâmico. O equilíbrio é o mecanismo controlador em muitos processos industriais e é, pois, de extrema importância sua obtenção com boa precisão, visando o uso comercial e constituindo um procedimento indispensável (Do, 1998). Pois, a partir desses dados de equilíbrio e aplicando fatores que ajustam os sistemas, com base em experiência práticas, para condições dinâmicas, sendo assim possível projetar adequadamente os equipamentos aos propósitos. Portanto, os dados de equilíbrio obtidos em laboratório são os pontos de partidas.

### 2.2.2.1. Tipos de isotermas (IUPAC-2015)

A IUPAC formalizou as novas recomendações sobre as isotermas de fisissorção e os tipos de histereses da dessorção em 2015. A Figura 4 mostra os tipos de isoterma e a Figura 5 mostra os possíveis padrões de histereses identificados até o momento.

Figura 4 – Classificação das isotermas de fisissorção.

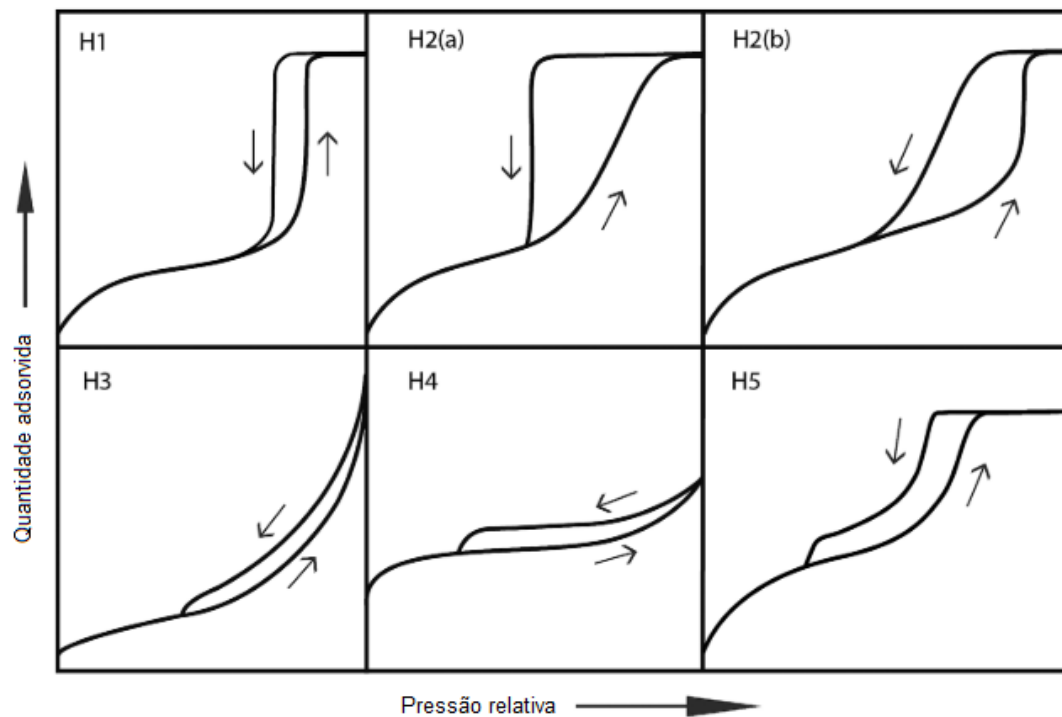


Fonte: adaptado de *IUPAC Technical Report (2015)*.

As isotermas Tipo 1(a) e 1(b) são obtidas em adsorvente microporoso, como carbonos ativados, peneiras moleculares de zeólitas e são reversíveis. A isoterma Tipo 2 são comuns de materiais adsorventes não porosos ou macroporosos como cimentos e argilas, e que permitem a ocorrência irrestrita de multicamadas de adsorção em elevadas pressões relativas. Se a formação de um joelho no perfil da isoterma é pronunciada, a

adsorção do no ponto B é geralmente considerada a quantidade adsorvida na monocamada e o início de formação da multicamada. A isoterma Tipo 3 é típica em materiais adsorventes não porosos ou macroporosos; não é uma isoterma comum. As isotermas de Tipo 4(a) e 4(b) também são características de materiais mesoporos. O Tipo 4(a) é bem mais corriqueiro que o Tipo 4(b), exibindo histereses que são associadas a capilaridade. A Tipo 5 é observada, por enquanto, para a adsorção de água com materiais adsorventes hidrofóbicos do tipo micro e mesoporos. Por último, a isoterma Tipo 6 é conhecida por isotermas de multicamadas etapa-a-etapa, é extremamente rara e está associada a adsorção de camada em camada para materiais de superfícies não porosas totalmente uniformes.

Figura 5 – Classificação das curvas de histereses.



Fonte: adaptado de *IUPAC Technical Report* (2015).

Quanto às variações de formas das histereses conforme a IUPAC, as seis principais estão apresentadas na Figura 5. Cada uma das seis classificações se caracteriza pela influência do tipo de poro e do respectivo mecanismo de adsorção. A apresentação dessas informações expostas aqui é feita de modo simplificado, sendo baseadas no documento da IUPAC, principalmente. As literaturas de Rouquerol et al.



(2014), Lowell et al. (2005) e Knaebel (2002) possuem bastante detalhes sobre igualmente.

#### 2.2.2.2. Moléculas sonda para isotermas de adsorção – $\text{CO}_2$ , $\text{N}_2$ e $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$

A escolha do adsorbato (as moléculas sondas) e da temperatura deve ser cuidadosa para medir isotermas de adsorção com precisão. É importante considerar que, em baixas pressões relativas, ocorre a fisissorção nos microporos. Isso depende das características dos microporos, do tipo de adsorbato e de suas interações com o adsorvente e entre si (Thommes *et al.*, 2011). Por exemplo, os ultramicroporos têm larguras menores que 0,7 nm. Nesse caso, uma molécula de nitrogênio ocupa uma área seccional ( $\sigma_m$ ) 0,162 nm<sup>2</sup> em uma monocamada. Isso significa que, quando há forças físicas adequadas, duas a cinco moléculas desse adsorbato podem preencher um ultramicroporo como uma camada de área superficial.

Além disso, atualmente, sabe-se bem que a natureza quadropolar das moléculas de nitrogênio são responsáveis por interações específicas com uma variedade de íons e grupos funcionais de superfície. Assim, o momento quadropolar para isotermas de  $\text{N}_2$  a 77 K não afeta apenas a orientação da molécula adsorvida na superfície do adsorvente, afeta igual e fortemente a pressão de preenchimento dos microporos. Também tem toda a questão da taxa de difusão na faixa de pressões muito baixas, fazendo com que seja complexo alcançar o equilíbrio na medição das isotermas. Além disso, todos esses problemas pressão de preenchimento associados com o possível bloqueio das entradas dos ultramicroporos pelo  $\text{N}_2$  não estão plenamente correlacionados com o tipo de estrutura e tamanho do poro (Rouquerol *et al.*, 2014).

Por conta das restrições cinéticas em temperaturas criogênicas, a adsorção de Ar e  $\text{N}_2$  possuem outras limitações para caracterização de ultramicroporos. Por outro lado, a fácil mensuração de pressões relativas com  $\text{CO}_2$  a 273 K já é uma vantagem operacional, e permite a exploração de poros inferiores a 1 nm, por exemplo. Logo, devido as altas temperatura e pressão de saturação, a difusão é muito mais rápida e os poros menores que 0,4 nm são acessíveis, pois a dimensão vetorial da molécula de  $\text{CO}_2$  é na ordem de 0,33 nm<sup>2</sup>. Apesar disso, a isoterma de  $\text{CO}_2$  não é recomendada para ser a

única classificação de isoterma em sólidos microporos com grupos polares de superfície (como zeólitas), visto que o momento quadropolar dele é ainda maior que do N<sub>2</sub>, cuja correlação entre a pressão de preenchimento e o tipo de poro é ainda mais complexa (Lowell *et al.*, 2005; Rouquerol *et al.*, 2014; Thommes; Cychosz, 2014).

Nos últimos anos, diversos estudos têm investigado a adsorção reversível de vapor de água a 40 °C (313 K) em peneiras moleculares zeolíticas, que são adsorventes microporosos. As isotermas de adsorção de H<sub>2</sub>O nessas zeólitas geralmente exibem um perfil Tipo 1, embora possa haver histerese do Tipo H2(a). Essa histerese está relacionada à presença de cátions usados para neutralizar a carga negativa dos átomos de alumínio na estrutura da zeólita. Esses cátions criam campos eletrostáticos locais que aumentam a afinidade da zeólita por moléculas de água e outras moléculas polares, em comparação com zeólitas neutras feitas apenas de sílica. A quantidade e a localização dos cátions em zeólitas dependem da estrutura específica da zeólita, da razão de silício-alumínio e da natureza dos próprios cátions. As moléculas de vapor de água são alojadas no interior da rede cristalina da zeólita, de acordo com a densidade e a posição dos cátions de compensação. É importante notar que a quantidade adsorvida na superfície externa da zeólita é muito pequena em comparação com a adsorção que ocorre dentro da estrutura microporosa. Geralmente, não se espera uma adsorção adicional em altas pressões relativas ( $p/p^0$ ), exceto em circunstâncias específicas.

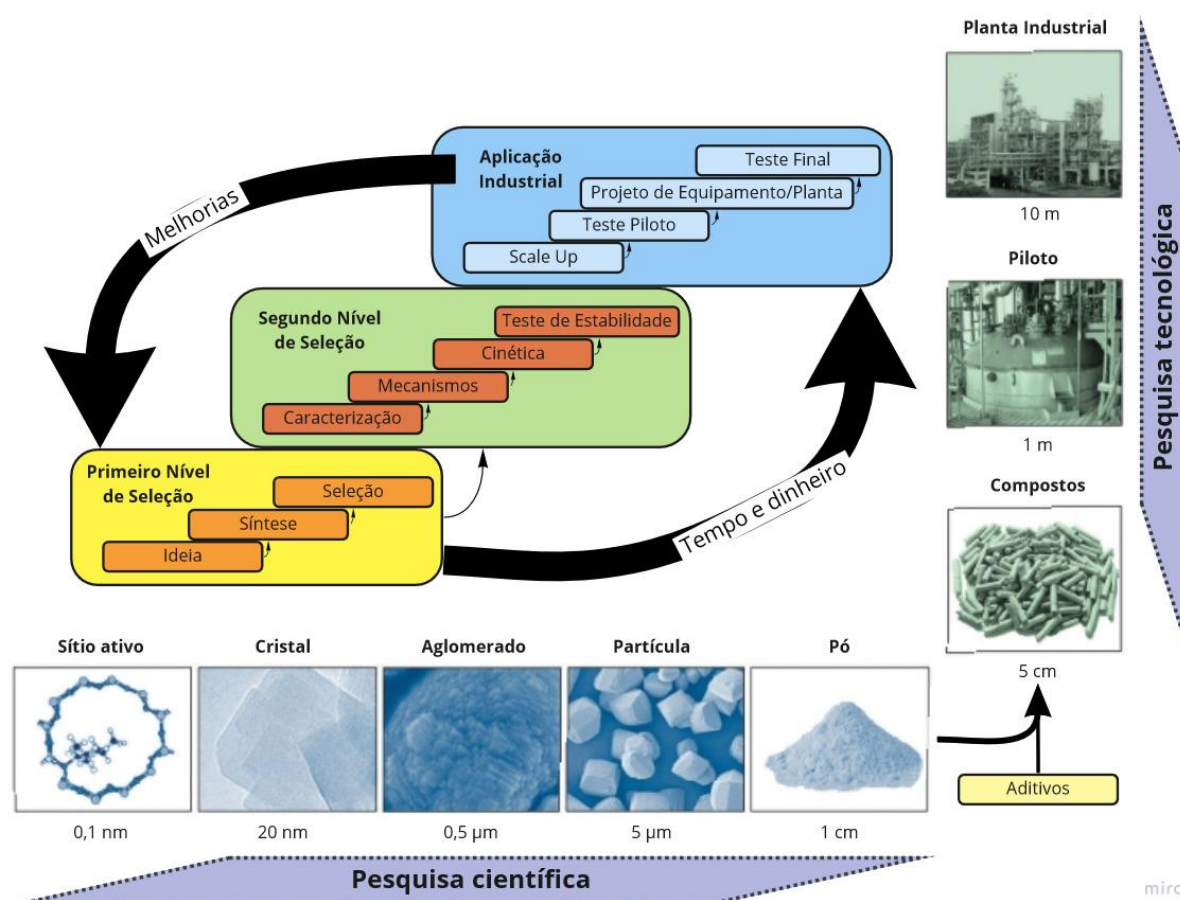
## **2.3. Conformação (*Shaping*)**

### **2.3.1. Contextualização dos processos de conformação**

Recentemente, os cientistas têm feito avanços significativos na compreensão das relações entre a estrutura dos materiais e suas propriedades. Esse conhecimento nos permitiu projetar materiais melhores em várias escalas de produção. No entanto, a pesquisa tecnológica não se limita apenas a replicar procedimentos laboratoriais; ela também deve considerar requisitos cruciais, como resistência mecânica e estabilidade química, quando esses materiais são implementados na indústria. Isso é essencial para garantir que os materiais tenham uma vida útil longa e consumam o mínimo de energia possível (Senkan 1998; Greeley *et al.* 2006; Schlögl 2022).

Por outro lado, é importante reconhecer que a manufatura industrial de materiais adsorventes é frequentemente envolta em sigilo, desde a fase de formulação e estruturação até o processo de escalonamento. Compreender sistemas complexos de múltiplos componentes e as implicações de cada decisão é fundamental. As informações sobre esses processos são altamente valiosas no mercado e geralmente não são compartilhadas sem garantias adequadas de retorno financeiro. Isso representa um desafio adicional para pesquisadores acadêmicos que buscam avançar na resolução de problemas práticos, desenvolver novos materiais ou aprimorar os existentes.

Figura 6 – Esquema habitual de etapas de desenvolvimento de materiais para aplicação industrial. Um novo material bem sucedido é aquele que demonstra desempenho e característica reconhecidamente em múltiplas escalas.



Fonte: adaptado do trabalho de Pérez-Ramirez (2013).

A forma mais sensata para produzir materiais conformados eficazes, como as peneiras moleculares, é pelo entendimento do sistema de separação real como base de informações, assim como pelo domínio e aplicação do conhecimento das propriedades do cristal e das partículas do material. A síntese de adsorventes deve ser sempre feita no contexto das metas gerais estabelecidas pelo planejamento dos processos, considerando aspectos como: cinéticos, difusionais e parâmetros hidrodinâmicos.

O estágio de implementação em uma planta industrial, conforme ilustrado na Figura 6, é um marco crucial no desenvolvimento bem-sucedido de um novo material. A formulação de um novo adsorvente muitas vezes envolve a incorporação de aditivos para conferir propriedades físicas, químicas e mecânicas específicas, como transferência de calor e massa, funcionalidade e resistência mecânica. Além disso, a manufatura desses materiais deve ser passível de reprodução em larga escala, minimizar perdas de carga, ser de fácil manuseio e regeneração, e manter alta estabilidade estrutural e funcional durante a operação industrial (Ahorsu; Constanti; Medina, 2021; Deutschmann *et al.*, 2011; Ng; Chu, 1987).

Embora os processos de separação por adsorção sejam extensivamente estudados, a expertise em escalonamento é escassa, particularmente considerando a conformação dos materiais utilizados. Vários aspectos podem contribuir para o aparente desinteresse desse tópico. Ainda que haja a descrição pública de informações em patentes ou em outras formas de proteção intelectual, quase sempre faltam detalhes, principalmente nas justificativas das reivindicações feitas (Duduković; Mills, 2015). Logo, um elevado grau de empirismo permanece neste campo.

Em termos gerais, o estado atual das peneiras moleculares indica que a maioria dos adsorventes tem uma capacidade de adsorção relativamente baixa a moderada em altas temperaturas. Além disso, eles requerem temperaturas elevadas para regeneração, resultando em ciclos de operação contínua prolongados. Isso os torna menos eficazes em condições operacionais mais suaves, comuns na indústria. Alguns estudos também relatam como deficiência a perda de propriedades físico-químicas do material como um efeito secundário do processo de conformação (Rezaei *et al.*, 2015).

Os adsorventes industriais são altamente diversificados em termos de composição e geometria. A formulação e estruturação de adsorvente se baseiam na seleção de materiais e nos métodos de aglomeração e conformação. Por exemplo, a extrusão é usada na escala macroscópica, na faixa milimétrica, e monólitos podem ser impressos em várias faixas. Geralmente, os materiais da formulação são inicialmente em pó e depois são conformados a seco (como na peletização) ou na presença de líquidos (comum em extrusões e secagens por pulverização). Em ambos os casos, é crucial garantir uma mistura profunda e eficaz das partículas em nível atômico para transformar pré-misturas secas ou pastas em corpos conformados.

As interações entre partículas – de natureza eletrostática, hidrofóbica, hidrofílica, van der Waals, entre outras – estão presentes em todas as técnicas de conformação, conforme relatado na literatura acadêmica (Lee; Seo; Paik, 2021; Lunge, 1989; Razavi *et al.*, 2022). Interações fortes são frequentemente favorecidas em processos úmidos devido às forças capilares entre partículas, que desempenham um papel significativo na consolidação das interações. No entanto, em processos úmidos, há um maior risco de mudança composicionais, uma vez que a substância líquida pode solubilizar algumas espécies químicas, facilitando sua mobilidade e a probabilidade de redistribuição estrutural (em alguns casos, essa redistribuição pode ser desejada, embora seja difícil de controlar). Para evitar esse tipo de redistribuição, é comum adicionar compostos orgânicos para auxiliar o ligante principal na estabilização estrutural da amostra conformada (Addiego; Liu, 2003; Jan *et al.*, 2002).

A qualidade do corpo conformado depende da densificação uniforme dos componentes, que por sua vez é influenciada pelas características das partículas (morfologia, densidade, química de superfície), pelo método de adição das fases e pelas propriedades reológicas da alimentação do processo conformador. A sequência típica de conformação geralmente inclui uma etapa de refinamento dos materiais, como moagem (Airi *et al.*, 2021), uma etapa intermediária para conformação da mistura (base seca ou pastas) em amostras frescas e, finalmente, uma etapa para aumentar a resistência térmica e mecânica de acordo com os requisitos do projeto industrial (Filez *et al.*, 2021), pode incluir uma ativação térmica, por exemplo.

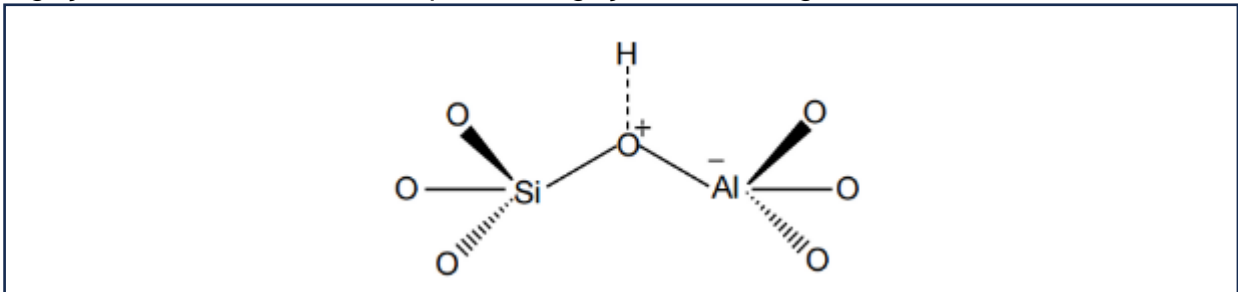
O fortalecimento das interações interpartículas, em muitos casos, ocorre em etapas de tratamento após o processo de conformação. Esse princípio é baseado em mecanismos que causam alterações nas ligações químicas, como a condensação de grupos com hidroxilas terminais para formar óxidos ou hidróxidos, ou por meio da sinterização do material (Sigmund; Bell; Bergström, 2000). Tratamentos adicionais, como impregnação, redução química, troca iônica ou lixiviação, são frequentemente aplicados para ajustar as propriedades das amostras conformadas. Essa capacidade de incorporar componentes na etapa final de conformação oferece maior flexibilidade no uso de materiais que podem ser instáveis nas condições anteriores ao processo de conformação (Chattopadhyay, 2006; Hühn *et al.*, 2021; Li *et al.*, 2022; Rosseau *et al.*, 2022; Sánchez *et al.*, 2018; Su *et al.*, 2018).

### **2.3.2. Características gerais dos materiais**

A influência da adição de componentes e sua interação com as zeólitas é uma área de pesquisa em crescimento. As zeólitas são materiais microporosos amplamente utilizados em processos de adsorção e catalisadores, bem como no controle da poluição ambiental. Elas possuem uma superfície carregada negativamente, facilitando a troca catiônica em sua estrutura. Isso explica seu uso comum na fabricação de detergentes para reduzir a dureza da água, substituindo o cálcio pelo potássio. Além disso, as zeólitas são usadas para remover cátions de metais pesados de águas contaminadas, incluindo cátions radioativos em líquidos nucleares após tratamentos específicos (Rhodes, 2010). Elas são conhecidas por sua capacidade de seleção de moléculas por tamanho e forma, o que as torna valiosas em uma ampla gama de aplicações (Alaithan; Mallia; Harrison, 2022; Bernardo-Maestro *et al.*, 2022; Lan; Zhao, 2022; Rainer; Morris, 2021).

As zeólitas, conhecidas como "peneiras moleculares" devido à sua capacidade de selecionar moléculas por tamanho e forma geométrica, são amplamente utilizadas em processos (bio)químicos e de separação em escalas que variam desde laboratórios universitários até extensas plantas industriais. Sua estrutura única é caracterizada por canais uniformes que se assemelham ao desenho geométrico de colmeias ou favos de mel. As Figuras 7 e 8 apresentam os tetraedros  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  que se ligam através dos átomos de oxigênio dando origem ao arranjo cristalino composto por poros e cavidades.

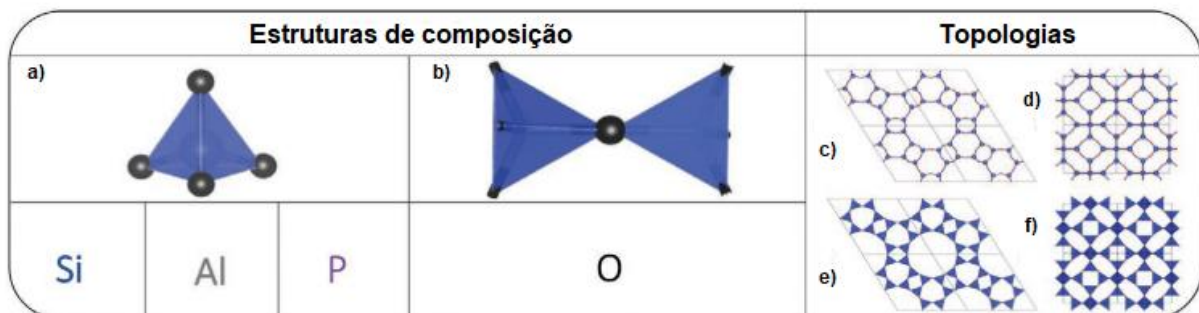
Figura 7 – Estrutura tetraédrica genérica das zeólitas com um possível arranjo de ligação com outros cátions a partir de ligações de hidrogênio.



Fonte: autoria própria baseada nos trabalhos Cubillos (2005), Haag (1984) e McCusker (1996).

Os poros dessas estruturas têm dimensões inferiores a 1,3 nanômetros, com áreas superficiais que podem exceder 1000 m<sup>2</sup>/grama. Essas zeólitas são compostas por estruturas cristalinas de aluminossilicatos que conferem uma geometria química tridimensional. Sua estrutura elementar consiste em quatro ligações covalentes em uma rede tetraédrica “TO<sub>4</sub>”, em que o “T” pode ser Si (silício) ou Al (alumínio) e o “O” é o oxigênio (Campbell; Lilly; Maddox, 2014; Kresge *et al.*, 1992; Vaughan, 1989).

Figura 8 – Estruturas de composição para as zeólitas. Há tetraedros individuais em “a” com os átomos centrais evidenciados. Em “b” está a representação da conexão entre tetraedros através da ligação pelo átomo de hidrogênio. Também há topologias das zeólitas; “c” e “d” são imagens a partir das representações das ligações atômicas, enquanto que a “e” e “f” são as respectivas representações poliédricas.

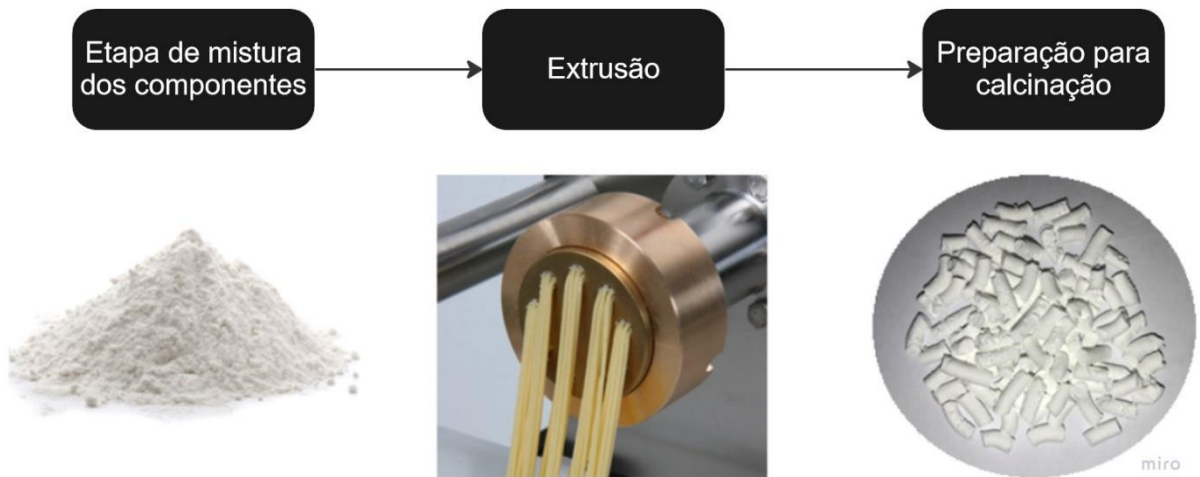


Fonte: adaptado do trabalho de Clayson (2020).

Quando se trata da conformação de adsorventes (ver Figura 9) à base de zeólitas com a adição de ligantes e/ou outros aditivos, é essencial destacar a ocorrência do fenômeno conhecido como "*binder-blinding*" (desfuncionalização por adição). Esse fenômeno é frequentemente citado como um desafio na conformação de zeólitas (Sharma; Kulach; Imrie, 2003; Wachter; Soled, 1994) já que pode prejudicar o acesso aos microporos. A aglomeração de componentes, além de reduzir o número de sítios

ativos acessíveis, pode aumentar o trajeto de difusão molecular, pois muitos poros eram interconectados.

Figura 9 – Esquema do processo de extrusão como método de conformação em escala laboratorial.



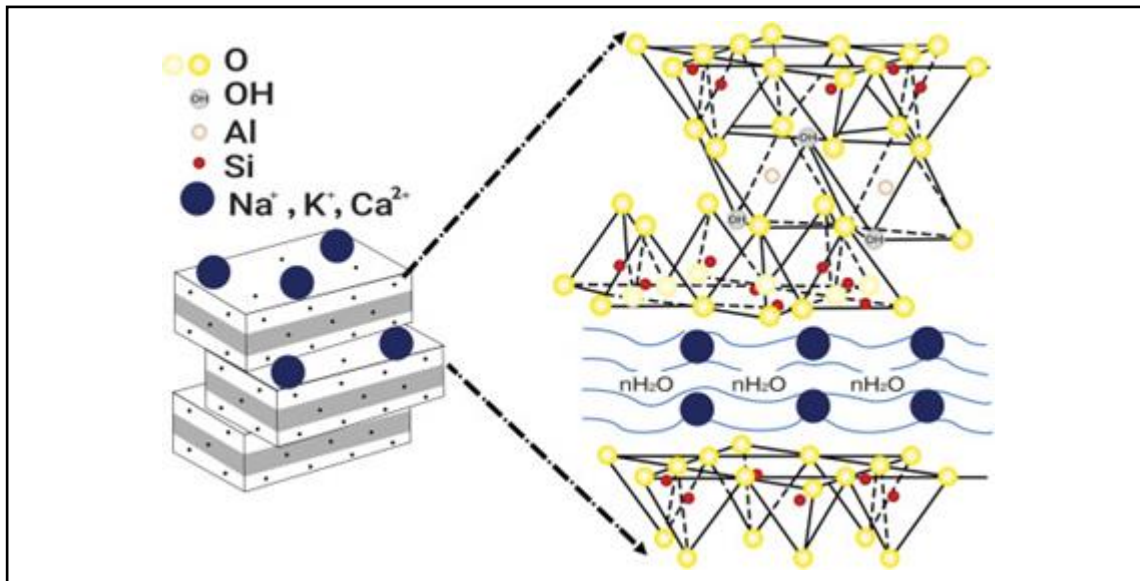
Fonte: adaptado de Bingre (2019).

Os ligantes inertes, como a sílica sintética, alumina, um gel coloidal de sílica-alumina, e argilas naturais como caulim e montmorillonita, são amplamente utilizados em processos de conformação de adsorventes (Ennaert *et al.*, 2016; Hasan *et al.*, 2022; Lugstein; Jentys; Vinek, 1998; Scherzer, 1990). Os materiais ligantes inorgânicos desempenham um papel importante nos processos de conformação, seja como fase não ativa, para fornecer resistência mecânica e hidrotérmica, ou como componente de preenchimento da amostra. A distinção entre ligantes aglomerantes e preenchedores não é sempre clara, mas ambas as funções são relevantes para a indústria devido ao controle mais preciso da atividade e dos custos dos materiais conformados. No entanto, pode-se dizer de modo conceitual que os ligantes são considerados preenchedores quando são adicionados em quantidades maiores do que o necessário para atingir a resistência requerida. A bentonita, por exemplo, na sua forma mais comum, é constituída principalmente pelo mineral montmorillonita, que é um tipo de esmectita, e possui uma estrutura molecular única (da Luz; Lins, 2008). A bentonita, um tipo de argila, é amplamente utilizada em diversas indústrias devido às suas propriedades. Ela é frequentemente empregada na perfuração de poços de petróleo e gás natural, na química



fina e petroquímica, na peletização de minério de ferro e na absorção de água, entre outros setores industriais (Amadio, 2017; Amorim *et al.*, 2006).

Figura 10 – Estrutura representativa das camadas e do espaço interlamelar (ou galeria) que compõem a bentonita. As folhas com os átomos de Si (em vermelho) são tetraédricas e a folha com átomos de Al (em branco gelo) é octaédrica, compondo uma razão de 2:1 em cada camada. É comum existir alguns átomos de magnésio ou ferro no lugar do alumínio nas folhas octaédricas.



Fonte: adaptado dos trabalhos de Arshak (2004) e Paul (2008).

Ela tem uma fórmula química genérica  $[(Na,Ca)_{0,33}(Al,Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2.nH_2O]$  (Chang *et al.*, 2007), com a presença de cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos. As partículas dela têm tamanhos que variam de 0,1 a 100  $\mu m$  e têm uma forma achatada, assemelhando-se a "pratos alongados" ou lâminas de facas. A Figura 10 apresenta um esquema da estrutura em duas lamelas ou camadas de bentonita, cada uma composta por duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica unidas por átomos de oxigênio compartilhados. Cada lamela possui aproximadamente 1 nm de espessura e dimensões laterais que variam de 30 nm a vários microns (do Nascimento *et al.*, 2006; Karim; Yeum, 2008; Soundararajah; Karunaratne; Rajapakse, 2009). Em torno de 80% dos cátions da bentonita estão no espaço interlamelar e os 20% restantes estão na rede estrutural das camadas (ver Figura 10). Geralmente, os átomos de alumínio se movem mais facilmente para fora das camadas do que os átomos de silício, devido à energia necessária para essa realocação. A bentonita sódica tem a capacidade de expandir significativamente

quando entra em contato com a água, formando um gel tixotrópico. A expansão pode variar de 12,5 Å em contato com o ar atmosférico até 40 Å quando totalmente imersa em um líquido dispersante (do Nascimento *et al.*, 2006; Paul; Robeson, 2008; Silva; Ferreira, 2008).

Neste estudo, foram empregados aditivos, como o álcool polivinílico (PVA) e a carboximetilcelulose (CMC), para complementar as propriedades da zeólita e da bentonita. Embora os resultados não tenham atingido as expectativas iniciais, de antemão se observou uma melhoria na qualidade estética do produto final, bem como em propriedades como viscosidade e densidade. Esses aditivos são amplamente utilizados na conformação de materiais comerciais devido à sua contribuição para a criação de macroporosidade no processo de conformação (Almeida *et al.*, 2020).

O PVA, um polímero sintético, demonstrou ser uma escolha atraente devido à sua semicristalinidade, biocompatibilidade, não toxicidade e capacidade de fornecer resistência mecânica. Ele oferece flexibilidade em diferentes proporções, alta resistência à tração e é biodegradável (Park *et al.*, 2010). Além disso, possui estabilidade térmica e química (Qin; Wang, 2006). A carboximetilcelulose (CMC) é um éter iônico natural derivado de polímeros de celulose com propriedades notáveis. É biodegradável, sensível às variações de pH, biocompatível, não tóxico e hidrofílico. Além disso, possui a capacidade de formar hidrogéis que contêm grupos protonáveis (Javanbakht; Namazi, 2018; Pandey *et al.*, 2012).

Portanto, eles têm como principais funcionalidades prover resistência térmica e mecânica e gerar porosidade na escala meso e macroscópica ao serem removidos em temperaturas moderadas. Alguns autores (Shams; Mirmohammadi, 2007) afirmam que a evaporação e, portanto, remoção do PVA e do CMC através da calcinação influencia significativamente nas propriedades adsorptivas das amostras extrudadas por conta da desobstrução dos poros, o que eleva o grau de porosidade de cada corpo conformado em relação às amostras equivalentes sem esses componentes. Essa abordagem de aumento do tamanho médio de poros é a metodologia mais tradicional para ser aplicada em estruturas microporosas (Ogawa *et al.*, 1983).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Zeólitas, argilas inorgânicas, polímeros e nomenclaturas

Três tipos de zeólitas em pó foram utilizadas como fase ativa precursora para as amostras conformadas de adsorventes: Linde-*type* A (LTA) comercial, chabazita (CHA) e Linde-*type* A (LTAS) sintetizadas em laboratório. Argilas inorgânicas foram empregadas como ligante, sendo a bentonita (B) a mais relevante para o estudo. Como coligantes (que podem incrementar plasticidade das pastas formuladas para a conformação) se utilizaram o álcool polivinílico (PVA), polivinilpirrolidona (PVP) e o carboximetilcelulose (CMC).

A LTA comercial foi adquirida da Sigma Aldrich e é denominada como LTA<sub>c</sub> para a forma em pó, possuindo um tamanho médio 44 µm de aglomerado de partículas. A CHA foi sintetizada em laboratório (Zhang; Singh; Webley, 2008) com cerca de 60 µm de tamanho médio de aglomerado de partículas, e foi gentilmente cedida pela Universidade de Melbourne, sendo denominada como CHA<sub>c</sub>. A LTAS foi sintetizada em laboratório na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) (Moura, 2022) com cerca de 36 µm de tamanho médio de partícula, denominada como LTA<sub>s</sub>c para forma em pó. A bentonita possui um tamanho médio de 31,1 µm, e foi doada pela T-Minas Minerais Industriais LTDA. O PVA, o PVP e o CMC foram adquiridos da Neon Comercial LTDA. O PVA e PVP possuem forma de paralelepípedos na escala milimétrica, cerca de 2 a 3 mm na maior dimensão, e deve ser dissolvido em água antes de serem adicionados à pasta a ser conformada, enquanto que o CMC possui um tamanho de partícula na ordem de 500 µm (informado no rótulo do produto).

A nomenclatura das amostras conformadas se baseia nos percentuais de composição inicial projetada das amostras (antes da adição de água). Portanto, uma amostra que contém 20% de B, 1% de PVA e CMC cada e o restante de LTA<sub>c</sub>, é denominada por LTAB20A1C1. As amostras que são submetidas ao envelhecimento acelerado (ver a seção seguinte 3.4) são identificadas com um sufixo EXX, em que “XX” indica o número de ciclos. Por exemplo, a nomenclatura CHAB20 – E35 significa que a

amostra contem 20% de bentonita na composição e o restante de CHAc, e foi envelhecida aceleradamente por 35 ciclos.

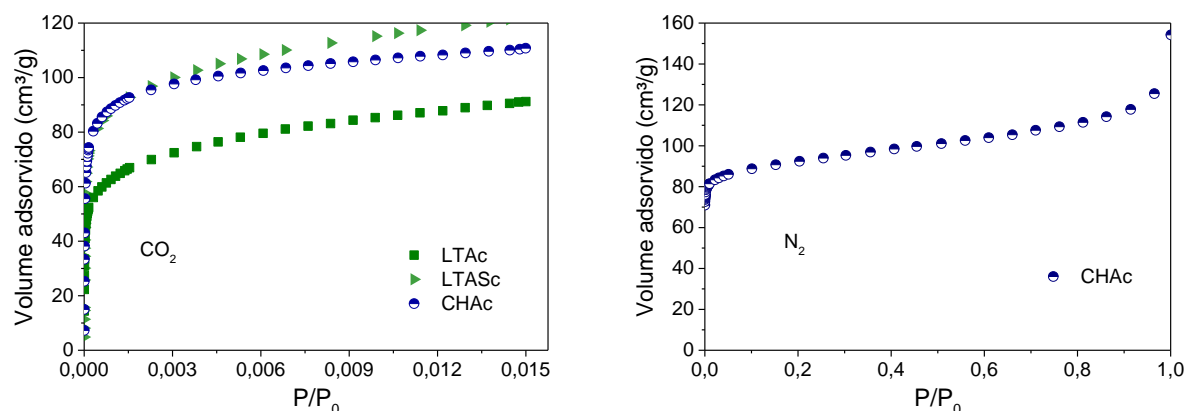
A seguir estão apresentadas as principais caracterizações texturais e análises termogravimétricas das zeólitas em pó (Tabela 2, Figura 11 e Figura 12). Na seção de Resultados 4.3 se encontra mais detalhes quando as caracterizações texturais tanto das zeólitas na forma em pó, quanto delas conformadas.

Tabela 2 – Área superficial, volume total de poros e volume de microporos a partir da isotermas de N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> através dos métodos Brunauer-Emmet-Teller e Dubinin-Radushkevich, respectivamente.

Amostras	Área superficial BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volume total de poros (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volume microporoso (Método DR) (N <sub>2</sub> ) (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volume microporoso (Método DR) (CO <sub>2</sub> ) (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
LTASc	-	-	-	0,198
CHAc	347	0,239	0,136	0,202
LTAc	-	-	-	0,155

Fonte: autoria própria.

Figura 11 – Isotermas de CO<sub>2</sub> a 273 K para as amostras LTAc, LTASc e CHAc. Isotermas de N<sub>2</sub> a 77 K apenas para a chabazita em pó.

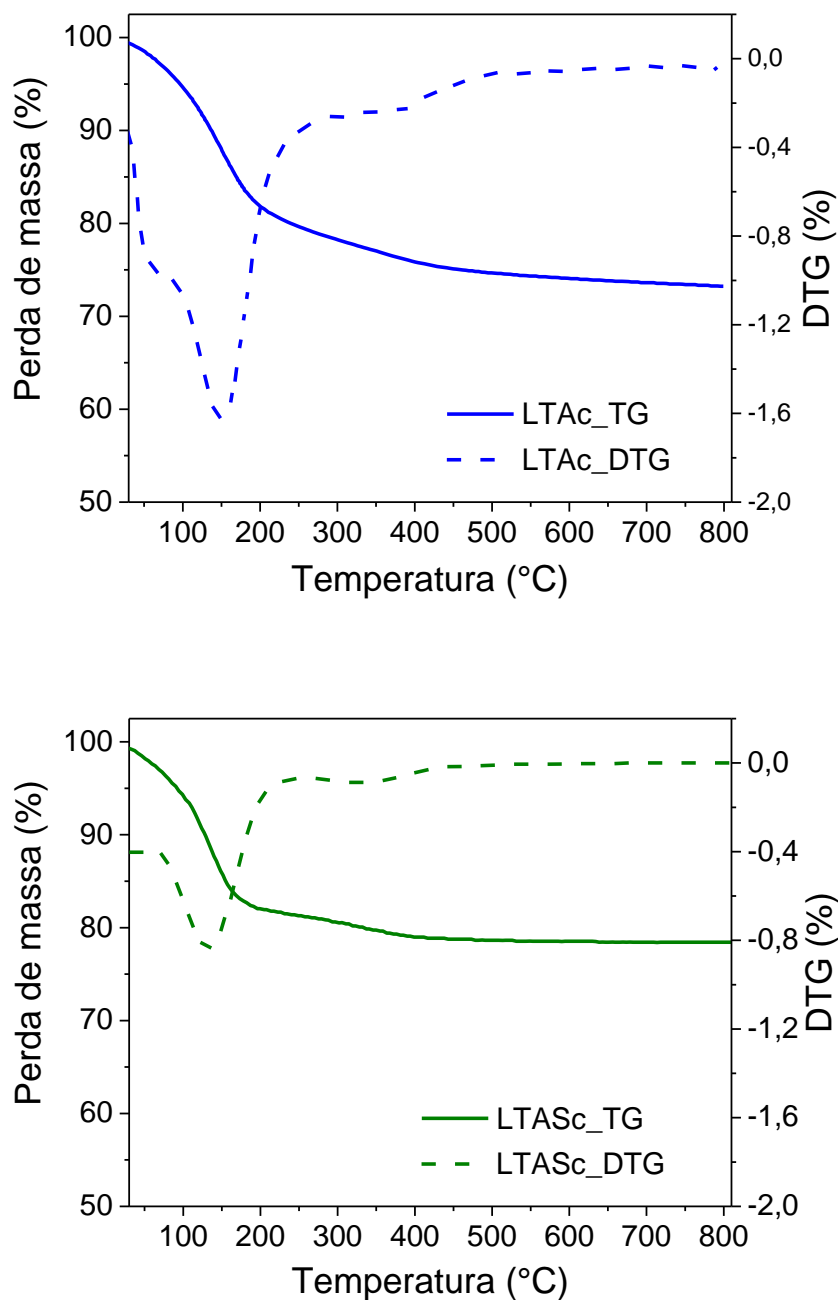


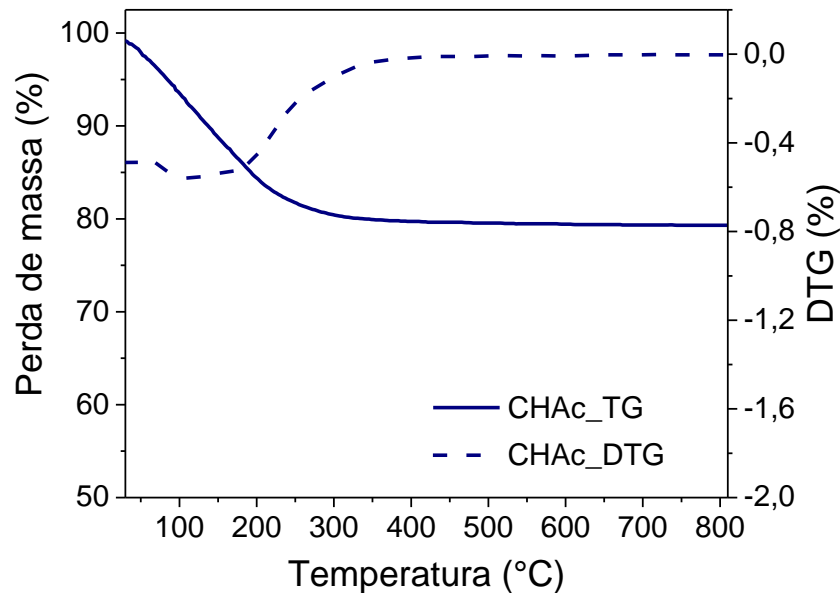
Fonte: autoria própria.

Quanto aos resultados de perda de massa, vale destacar que a LTA comercial perde mais massa no total que as zeólitas sintetizadas em laboratório. Além disso, a chabazita apresenta um perfil de perda de massa com uma região de inflexão mais prolongada no DTG, em comparação com as LTAs, que possuem eventos em uma faixa

mais estreita de temperatura. A chabazita também exibe apenas um patamar de estabilidade térmica, enquanto as duas LTAs apresentam dois. Essa diferença nos perfis de TG e DTG entre os dois tipos de zeólitas são justificadas pela variação estrutural delas.

Figura 12 – Resultados de termogravimetria (TG) e das primeiras derivadas (DTG) das amostras na forma em pó.





Fonte: autoria própria.

Conforme citado na seção 2.2.2.2, a chabazita tem estrutura morfológica com poros maiores. Já em relação à perda de massa final, todas as amostras zeolíticas perdem quantidades muito próximas, situadas entre 18 e 22%. Observa-se um pequeno diferencial no TG das chabazitas, em que a estabilidade térmica parece ligeiramente superior a partir de 400 °C. No entanto, por estarem na forma em pó, esse fato não parece ser tão relevante para o processo real de secagem de GN.

### 3.2. Conformação dos materiais

A conformação é desenvolvida e implementada neste estudo em três etapas: formulações diversificadas de adsorventes, ligantes, coligantes e água destilada; extrusão sob variadas condições operacionais; e o pós-tratamentos, como processos térmicos para incrementar a resistência térmica e mecânica (como a cura e a calcinação). As razões de formulação usadas neste estudo foram baseadas em relatórios de literatura anteriores, que sugerem que essas proporções são adequadas para a formação consistente de pasta ao usar o método de conformação por extrusão helicoidal – por parafuso (Addiego; Liu, 2003; Almeida *et al.*, 2020; Cotes *et al.*, 2013; Cousin-Saint-Remi *et al.*, 2019; Hastürk *et al.*, 2019).

O equipamento extrusor utilizado nesta tese é uma versão do Multi Lab<sup>®</sup> da Caleva Process Solutions<sup>®</sup>, Reino Unido, (Figura 13) com capacidade de conformar materiais em formatos cilíndricos – possui matrizes com diâmetros de 1, 2 ou 3 milímetros e comprimento a depender da rotação do parafuso extrusor que gera a força necessária para conformação. Para este estudo, a faixa de 70 e 90 rpm foi bastante aplicável para as mais diversas formulações e dimensões, sendo 75 rpm considerado a ideal para extrusão de materiais com 2 mm de diâmetro e 2 a 6 mm de comprimento.

Figura 13 – Ilustração do equipamento Multi Lab com a configuração para a extrusão de materiais.



Fonte: adaptado do site institucional da Caleva Process Solutions visitado em 11/01/2020.

Após a conformação, os materiais extrudados são deixados em repouso por duas horas em temperatura ambiente, e então são levados à secagem em estufa a 100 °C para eliminação do excesso de água. Nesse estágio, o tempo de secagem encontrado como ótimo, para essa metodologia, foi de 48 horas para qualquer tipo de formulação, no intuito garantir que todo material extrudado secasse qualquer excesso de água totalmente. Por fim, a calcinação das amostras foi empregada para remover as moléculas de água fracamente ligadas à estrutura do material conformado e componentes como, CMC e PVA, e para finalizar o processo de obtenção de resistência térmica e mecânica. A calcinação foi feita em temperaturas de 400 ou 600 °C – esta última causou perda de funcionalidade em todas as composições testadas – durante 24 horas, considerando tempo de aquecimento (taxa de 2 °C/min) e cerca de um sexto do tempo total em

temperatura superior a 100 °C durante o resfriamento por convecção natural. As condições selecionadas como ideais para a conformação foram definidas a partir dos resultados iniciais de resistência térmica e mecânica conforme as metodologias descritas nas duas seções posteriores.

Para aferição da resistência mecânica, o equipamento Durômetro (modelo HDP-20CP) utilizado foi fabricado pela empresa brasileira DUROControl® (Figura 14). Ele é semiautomático, com capacidade de aplicar forças de até 20 Kgf e resolução 0,005 Kgf.

Figura 14 – Equipamento para um tipo de medição de resistência mecânica de materiais estruturadas.



Fonte: autoria própria.

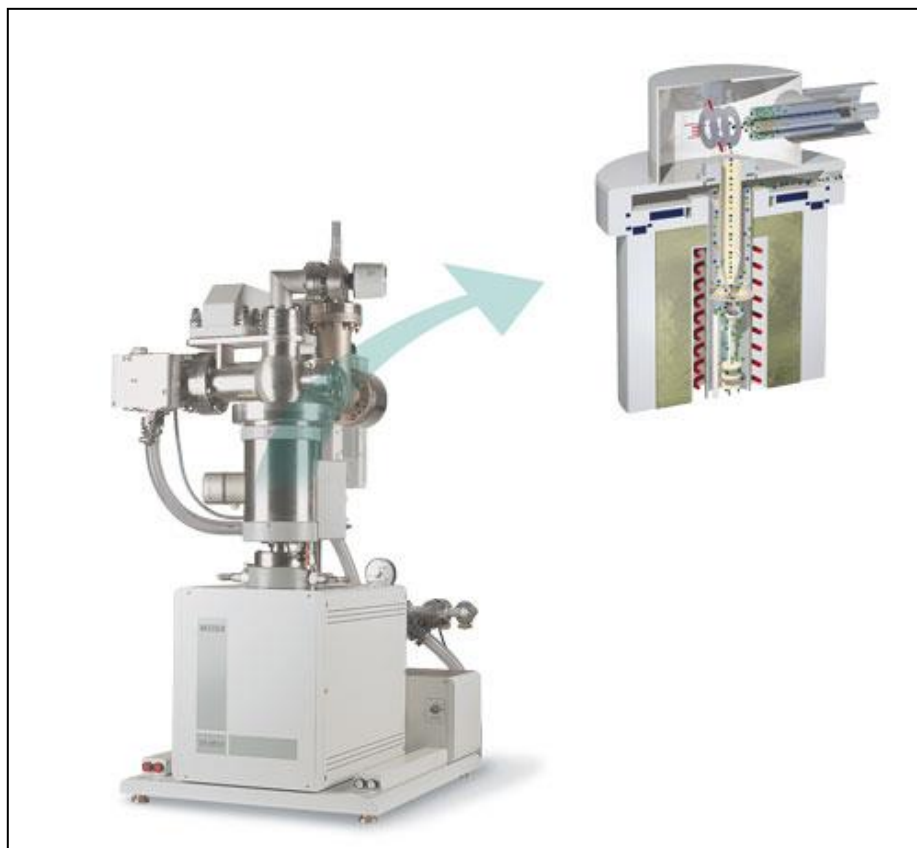
A metodologia da norma ASTM D6175 – intitulada “*Standard Test Method for Radial Crush Strength of Extruded Catalyst Particles and Catalyst Carrier Particles*” (D6175-03, 2013) – foi aplicada como referência para medir a força de ruptura radial. O resultado desse teste é a média das forças máximas lidas pelo equipamento em cada elemento individual até surgir a primeira ruptura.

A análise diferencial termogravimétrica (TG/DTA) tem como objetivo avaliar a estabilidade térmica e o comportamento de compostos voláteis do material através do registro das perdas de massa como consequência do aumento de temperatura. Os ensaios foram realizados no equipamento Skimmer™ QMS STA 309 CD/403/5/G (NETZSCH®, Alemanha) do Laboratório de Pesquisa de Adsorção e Captura de CO<sub>2</sub> (LPACO<sub>2</sub>) da Universidade Federal do Ceará (UFC). Amostras de 20 mg



aproximadamente são aquecidas até 800 °C em atmosfera de nitrogênio circulando no sistema com um fluxo de 20 mL.min<sup>-1</sup> e taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>.

Figura 15 – Equipamento termogravimétrico Skimmer acoplado com espectrômetro de massa QMS 403.



Fonte: elaborada a partir de um encarte fornecido virtualmente junto com o equipamento.

### 3.3. Análises de caracterização dos materiais conformados

A fluorescência de raios-X (FRX) foi realizada em um equipamento ARL ADVAN'XP (Thermo Fischer Scientific®, EUA), localizado no SCAI (*Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación*) da Universidade de Málaga. A composição em massa da zeólita em pó, do ligante de bentonita e das amostras conformadas foi determinada analisando a composição elementar em uma atmosfera de hélio, fornecendo informações importantes como a relação Si/Al e possíveis contaminantes.

Além disso, uma análise elementar do teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio também foi realizada por um analisador Trupsec Micro CHNSO 932® (LECO, Alemanha),

disponível no Centro de Pesquisas (CENPES) da PETROBRAS S.A. Para este estudo em particular, o interesse recai sobre aferição de quantidade de carbono.

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) com uma técnica de amostragem de reflexão especular para caracterizar as amostras. As medidas foram realizadas em parte em um espectrômetro VERTEX 70V (Bruker, EUA) à vácuo, disponibilizado no Laboratório de Espectroscopia e Microscopia Vibracional da UFC. O instrumento é equipado com uma fonte Global para atingir a região do infravermelho médio (MIR) e detectores piroelétricos DLaTGS para a captação dos sinais emitidos pela amostra. A fonte de laser é do tipo HeNe com comprimento de onda de 633 nm. Para a parte restante das análises foi empregado equipamento Nicolet™ iS™50 (Thermo Fischer Scientific®, EUA) do *Rezaei's Group Laboratory* da *Missouri University of Science and Technology* (MS&T). Para este equipamento, as amostras foram colocadas no suporte da amostra sem utilizar placas de KBr.

A difração de raio-x (DRX) para a caracterização das fases morfológicas. As amostras foram analisadas na faixa de  $2\theta$  foi de 5 a 45°, pois os padrões de materiais zeolíticos são característicos de picos mais intensos entre 20 e 35° do difratogramas. O cálculo da cristalinidade das amostras é feito a partir da Equação de Scherrer seguindo a Lei de Bragg, descrita a seguir:

$$D_{hkl} = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Equação (1)}$$

Em que:

- $hkl$  é identificação dos planos cristalinos;
- $K$  é uma constante dependente da forma geométrica das partículas, sendo o valor 0,91 uma boa aproximação para a forma cúbica;
- $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação magnética do equipamento;
- $\theta$  é o ângulo de difração obtido no para os picos do difratogramas;
- $\beta$  é a largura na metade da altura de cada pico de difração, normalmente identificado como FWHM na base de dados dos softwares.

Todas as amostras de LTA sintética e as chabazitas conformadas foram analisadas pelo equipamento MiniFlex 600 difratômetro Rigaku® (Japão) configurado com um ânodo de cobre ( $\lambda = 1,54443 \text{ \AA}$ ) e os difratogramas obtido pelo software Philips X'Pert Pro-MPD Powder Diffractometer (EUA) presente no *Rezaei's Group Laboratory* da MS&T. As amostras de chabazita em pó foram analisadas pelo difratômetro CubiX PRO™, configurado com ânodo de cobre ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) e disponibilizado pela Universidad de Málaga. Para as amostras LTA comerciais, tanto em pó quanto conformadas, as medidas foram realizadas pelo X'PERT PRO Powder (EUA), equipado também com um ânodo de Co-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$ ) do Laboratório de Raios X da Central Analítica da UFC. Todos os difratogramas obtidos foram tratados com o software da PANalytical® (EUA).

Para complementar a caracterização da morfologia dos materiais, A morfologia do material foi estudada usando a microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FE-SEM) em uma atmosfera de ultra vácuo. Essa análise foi realizada com um Hitachi S4700 (Japão) equipado com um detector de retroespalhamento de imagem GW Centaurus no AMCL (*Advanced Material Characterization Laboratory*) da MS&T. Enquanto que as medições de energia dispersiva por espectroscopia de raio-x (EDS) foram realizadas pelo Microscópio Eletrônico de Varredura Quanta 250 FEI (Thermo Fisher, EUA) do Laboratório de Pesquisa e Tecnologia em Soldagem (LPTS) da UFC.

A picnometria permitiu a determinação da densidade esquelética de materiais sólidos preenchendo a estrutura porosa com gás hélio, cuja densidade é conhecida. A densidade esquelética é a densidade da matriz sólida, excluindo quaisquer espaços vazios (ou poros). O equipamento usado foi o AccuPyc II 1345 Gas Pycnometer (Micromeritics®, EUA) na MS&T. O processo de degaseificação durou 6 horas a 403 K em um forno de mufla. Após a degaseificação, as amostras foram colocadas em um dessecante para resfriamento e transporte para o picnômetro. A metodologia para o cálculo dos volumes de poros totais é baseada na lei dos gases ideais e na comparação de volume entre célula e câmaras de expansão feita pelo próprio equipamento.

Neste estudo, foram medidas isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K e de CO<sub>2</sub> a 273 e 298 K com o equipamento Autosorb iQ 3, Quantachrome Instruments® (EUA), do LPACO2 da UFC. Considerando o pequeno tamanho médio da cavidade principal das

zeólitas LTA (de Lucena *et al.*, 2022; McCusker, 1996), a aplicação de métodos convencionais para caracterização textural usando nitrogênio como molécula sonda resultaria em uma falta crítica de precisão na faixa de microporos. Portanto, a avaliação do volume de microporos das amostras foi realizada medindo isotermas de adsorção de CO<sub>2</sub> a 273 K e aplicando a equação (3) de Dubinin-Radushkevich (DR) foi aplicada para determinar o volume de microporos a partir da isoterma de adsorção de CO<sub>2</sub> (Rouquerol *et al.* 2014). A estimativa da área específica superficial e o volume total de poros através da equação BET (2) é dificultada pelos mesmos motivos apresentados no parágrafo anterior. A área superficial é normalmente obtida quando a equação (1) é aplicada na faixa de 0,5 a 0,35 de pressão relativa, enquanto que para estimar o volume total de poros, a quantidade total de gás adsorvida  $n$ , na pressão relativa de 0,99, é multiplicada pela massa molar do gás ( $MM$ ) e dividida pela densidade ( $\rho$ ) nas condições de temperatura e pressão do experimento:

$$\frac{\left(\frac{P}{P_0}\right)}{n \cdot \left[1 - \left(\frac{P}{P_0}\right)\right]} = \frac{1}{n_m \cdot C} + \left(\frac{C-1}{n_m \cdot C}\right) \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad \text{Equação (2)}$$

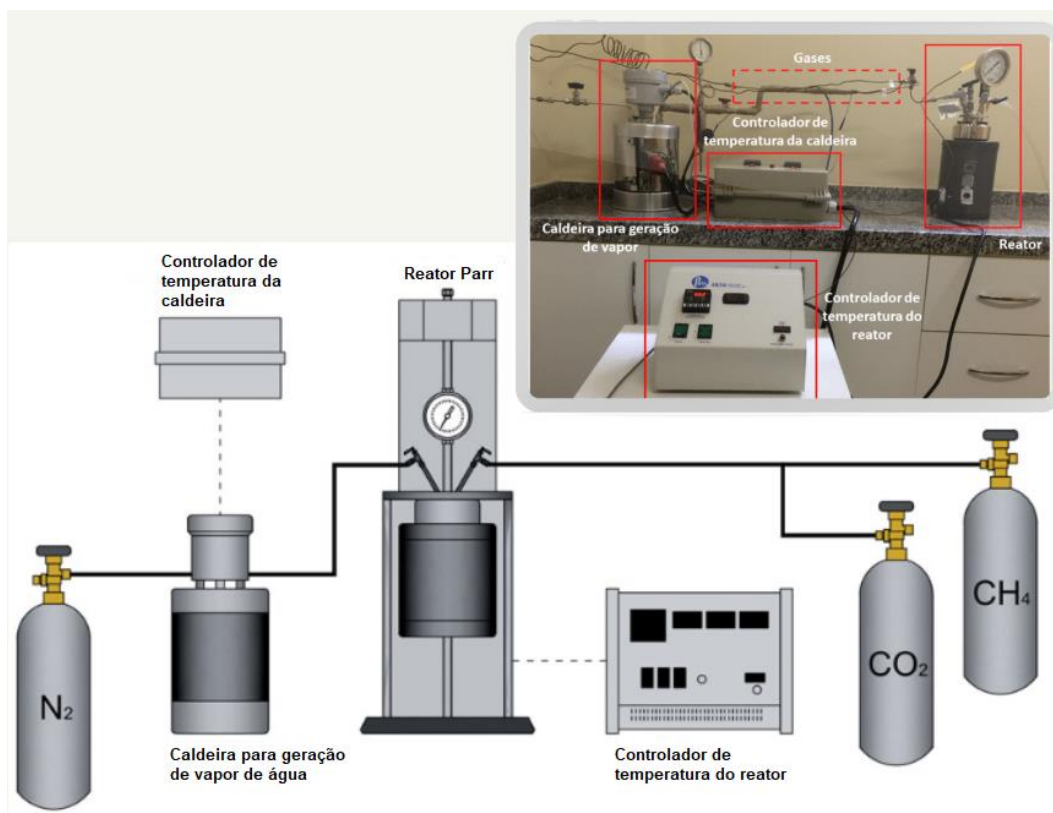
$$\log_{10}(n) = \log_{10}\left(n_p(\text{mic})\right) - D \cdot \log_{10}^2(P_0/P) \quad \text{Equação (3)}$$

A distribuição de tamanho de poros (PSD) foi obtida a partir das isotermas de CO<sub>2</sub> com o uso de cálculos de Teoria de Funcional Densidade (DFT). Aproximadamente 200 mg de cada amostra foram usados e degaseificados *in situ* a 573 K sob vácuo (10<sup>-5</sup> bar) por 10 horas. O equilíbrio foi considerado alcançado quando a variação de pressão foi inferior a 1,3×10<sup>-6</sup> bar por 10 minutos.

### 3.4. Ensaio de envelhecimento acelerado (EEA) em laboratório

Este ensaio envolve a exposição das amostras a condições que simulam o processo TSA de secagem de GN por meio de adsorção em peneira molecular. Essas condições incluem altas temperaturas de operação, geralmente acima de 200 °C durante a regeneração, altas pressões de operação, influenciadas pelo fluxo de GN na coluna de adsorção, e a presença de umidade, hidrocarbonetos leves e pesados, além de dióxido de carbono.

Figura 16 – Ilustração esquemática do EEA e uma foto real do sistema no canto superior direito da figura.



Fonte: adaptado a partir de outros arquivos internos do sistema elaborados pelo grupo de pesquisa LPACO<sub>2</sub>.

O EEA (Figura 16) consiste em um reator Parr de alta pressão, modelo 3848 da Parr Instrument Company® (EUA), equipado com reguladores de pressão, juntamente com uma pequena caldeira controlada por temperatura. O procedimento, previamente publicado em trabalhos anteriores (Gomes Santiago *et al.*, 2019; Moura *et al.*, 2022; Nascimento *et al.*, 2021), é descrito resumidamente da seguinte forma:

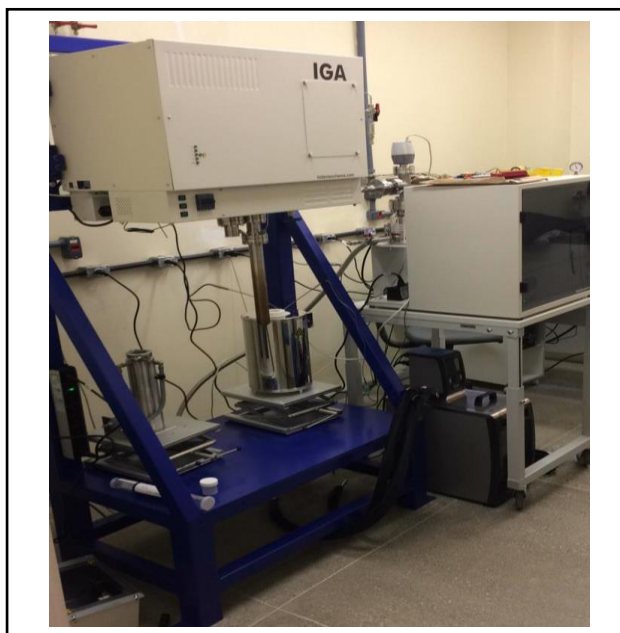
- I. Colocação de 25 gramas de amostras no reator Parr;
- II. Umidificação das amostras no reator com fluxo de nitrogênio ( $20 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ ) que arrasta o vapor de água da caldeira pela lavagem do gás;
- III. Adição de n-heptano na proporção de 0,6 mL por grama de amostra, escolhido para representar os hidrocarbonetos pesados presentes no GN real. Tanto a umidade quanto o n-heptano são adicionados em excesso estequiométrico para saturar as amostras;

- IV. Pressurização do reator até atingir 30 bar de pressão, com uma proporção molar de 1:4 de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>;
- V. Aquecimento do sistema até 573 K a uma taxa de 573 K a 5 K.min<sup>-1</sup>, seguido de resfriamento para 303 K por convecção natural. Cada ciclo dura 12 horas, com 3 horas de aquecimento, 3 horas de manutenção em alta temperatura e 6 horas de resfriamento.

### 3.5. Isoterma de vapor de água

Foram realizadas medições de isotermas de vapor de água de alta resolução utilizando o método de gravimetria com o equipamento Intelligent Gravimetric Analyzer – IGA 002, Hiden®, Reino Unido (Figura 17). O equipamento está acoplado a um banho termostático que regula a temperatura do experimento. As análises são conduzidas em um ambiente de ultra vácuo, com pressões controladas por três transdutores de pressão: um de 0 a 10 mbar, outro de 0 a 100 mbar e um terceiro de 0 a 1 bar. A micro balança gravimétrica utilizada possui uma precisão de aproximadamente 10<sup>-6</sup> g.

Figura 17 – Foto do equipamento IGA 002.



Fonte: autoria própria.

O vapor de água é estaticamente gerado a 328 K a partir de água deionizada presente em um pequeno reservatório interno ao sistema do equipamento. Assim, a

máxima pressão de vapor disponível dentro do sistema é limitada a 73,8 mbar de acordo com a temperatura de operação. As isotermas foram medidas e estudadas a 313 K na faixa de pressão de 0 a 70 mbar – bastante próximo à pressão de saturação da água permissível para o experimento.

As isotermas de vapor de água foram ajustadas empregando um modelo que combina os modelos Sips e Aranovich-Donohue, denominado neste trabalho como modelo AD-Sips. É um modelo que reproduz satisfatoriamente isotermas Tipo II e IV ponderando até as possíveis multicamadas. Basicamente, ele consiste na associação entre a formação da monocamada de moléculas de água adsorvida – por meio do preenchimento dos microporos baseado nos princípios do modelo Sips – e a adsorção em camadas subsequentes – considerando a possibilidade de aglomeração ou condensação em grandes espaços vazios ou de defeitos na estrutura da amostra (Aranovich; Donohue, 1995; Brião *et al.*, 2022; Myers; Prausnitz, 1965).

$$q = \frac{q_{max}(b.P)^n}{1+(b.P)^n} \cdot \frac{1}{(1-P/P_0)^e} \quad \text{Equação (4)}$$

O significado físico dos parâmetros são: capacidade máxima de adsorção ( $q_{máx}$ ), interação adsorvente-adsorbato ( $b$ ), e o grau de heterogeneidade da superfície do adsorvente ( $n$ ). O parâmetro “ $e$ ” é empírico e não possui um significado preciso relacionado com as propriedades adsorptivas. Porém, a resposta matemática dele pode mostrar como o desenvolvimento do perfil de adsorção de água próximo da pressão de saturação do adsorbato quando o parâmetro se aproxima da unidade.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Ensaio de resistência mecânica e análise termogravimétrica

Os resultados de resistência térmica e mecânica são as bases iniciais de análises dos materiais conformados pela metodologia de extrusão, pois os resultados delas serviram de referência para determinar a viabilidade de cada formulação e em como prosseguir analisando a amostra conformada específica.

A resistência térmica é crucial para determinar a estabilidade das amostras quando submetidas a temperaturas de operação representativas de processos reais de secagem de GN, que, neste estudo, atingem 250 °C durante o EEA. Além disso, ela desempenha um papel importante na análise do perfil termogravimétrico das amostras antes e depois da conformação, bem como antes e depois do processo da etapa de calcinação. Isso ocorre porque os componentes interagem de forma distintas conforme a formulação, e porque durante calcinação se elimina alguns compostos enquanto fortalece as ligações químicas entre a zeólita e o ligante inorgânico, aumentando assim a resistência mecânica (Charkhi *et al.*, 2012; Kang; Kwon; Moon, 2022; Serrano; Escola; Pizarro, 2013; Tahmasebi Yamchelou *et al.*, 2021). A resistência mecânica é um parâmetro fundamental para avaliar a qualidade dos materiais extrudados, pois os resultados das amostras conformadas podem variar devido a diferenças na composição e a imperfeições, como fissuras, curvaturas, volumes vazios e falta de homogeneidade.

Para o ensaio de resistência mecânica foi estabelecido um valor mínimo<sup>5</sup> de 9,8 MPa estabelecido por comparação com resultados de amostras comerciais conformadas. Ele é um dos principais parâmetros para determinar a adequação das amostras no escopo experimental, embora tenha sido fundamentado em valores encontrados na

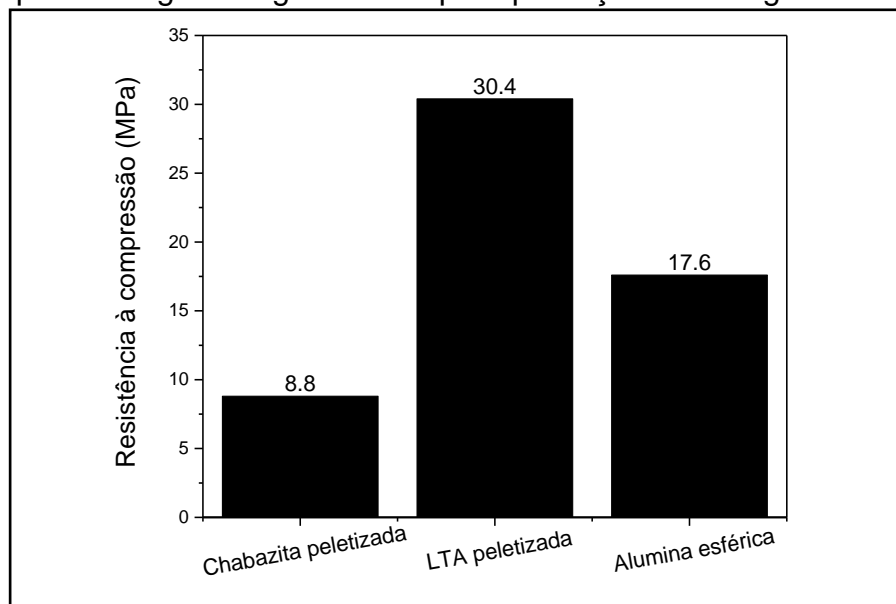
---

<sup>5</sup> O valor de 9,8 MPa foi obtido a partir da conversão do resultado obtido no Durômetro, que fornece o resultado na unidade de Kgf (quilograma-força). Considerando a área de sessão transversal das amostras (Kgf/mm<sup>2</sup>), é possível converter o resultado para a unidade MPa. Na Figura 18, o valor médio de amostras comerciais de chabazita (cilíndricas) foi a base para definição de valor mínimo de resistência mecânica, que é de 0,90 Kgf/mm<sup>2</sup>. Assim, assumiu-se o valor de 1 Kgf/mm<sup>2</sup> como referencial de corte.



literatura. A Figura 18 apresenta os valores de resistência à compressão de algumas peneiras moleculares comerciais em formas de péletes cilíndricos. Somente a chabazita peletizada apresentou resistência à compressão abaixo desse valor de referência.

Figura 18 – Resultados de resistência mecânica para peneiras moleculares comerciais empregadas em processos de TSA para secagem de gás natural para produção de energia.



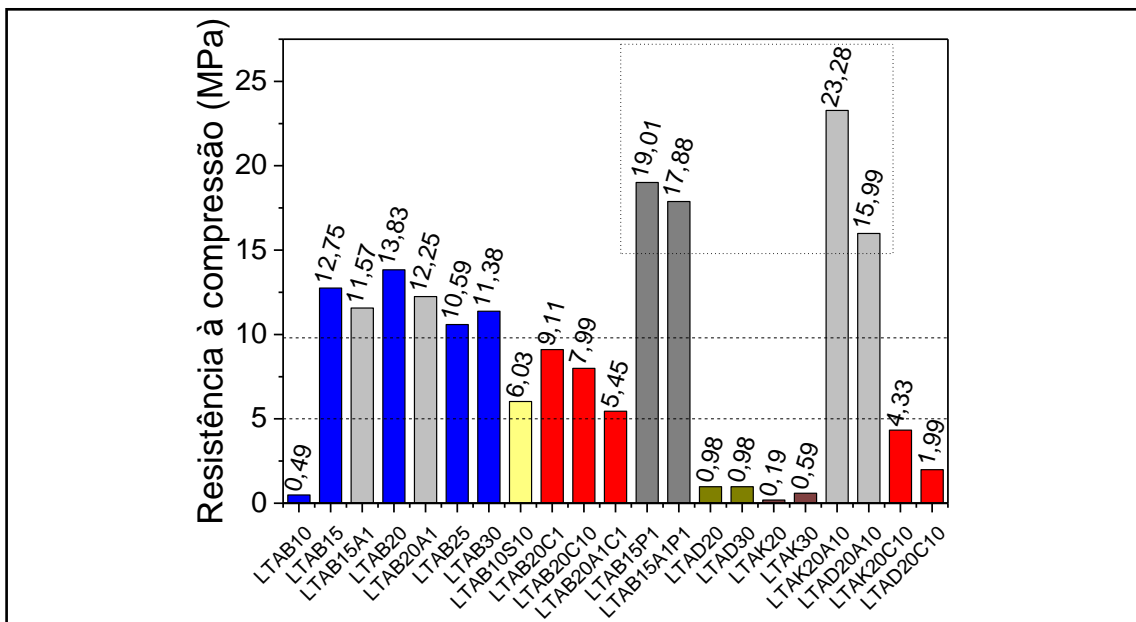
Fonte: autoria própria.

As Figuras 18, 19 e 20 mostram os resultados de resistência a compressão de amostras conformadas de acordo com a metodologia experimental deste estudo. Entre as argilas inorgânicas utilizadas na conformação das amostras, apenas a bentonita atingiu o valor mínimo de resistência mecânica. Elevadas quantidades de PVA, especialmente acima de 3% na composição, conferiram uma melhora de resistência mecânica significativa, mas também causaram um entupimento adicional dos poros. O uso de PVP teve um efeito semelhante: aumento de resistência mecânica associado ao entupimento mais intenso dos poros. Basicamente, as amostras que continham PVP na composição não apresentaram capacidade adsorção, tornando seu uso inviável.

A possível melhora das propriedades reológicas das formulações torna-se evidente com a presença de PVA. Os compósitos que continham de 1% de PVA tiveram imperfeições estéticas minimizadas. A desvantagem, nesse caso, é um decréscimo sutil na resistência mecânica em relação às respectivas composições sem ele. Isto pode estar

associado ao surgimento de meso e macroporos durante a calcinação. Portanto, ao contrário do PVP, o PVA é um componente que pode ser combinado para otimizar a conformação, sem prejuízo significativo às demais propriedades (melhor discutido na seção 4.3). E, por último, embora a presença do CMC tenha contribuído para a extrusão, a estética final e outras propriedades, a aplicação de CMC como um coligante nas amostras não resultou em resistência mecânica acima do critério mínimo.

Figura 19 – Resultados de resistência a compressão das amostras conformadas com base na zeólita LTA comercial e vários ligantes. As barras em azuis (●) identificam as amostras de LTA-bentonita na composição, em cinza claro de LTA-ligante inorgânico-PVA (●), em cinza escuro para LTA-bentonita-PVP (●), em amarelo claro de LTA-bentonita-sepiolita (●), em amarelo escuro de LTA-diatomita (●), em marrom de LTA-caulinita (●), e de vermelho de LTA-ligante inorgânico-CMC (●), considerando algumas variações para essa legenda de cor.

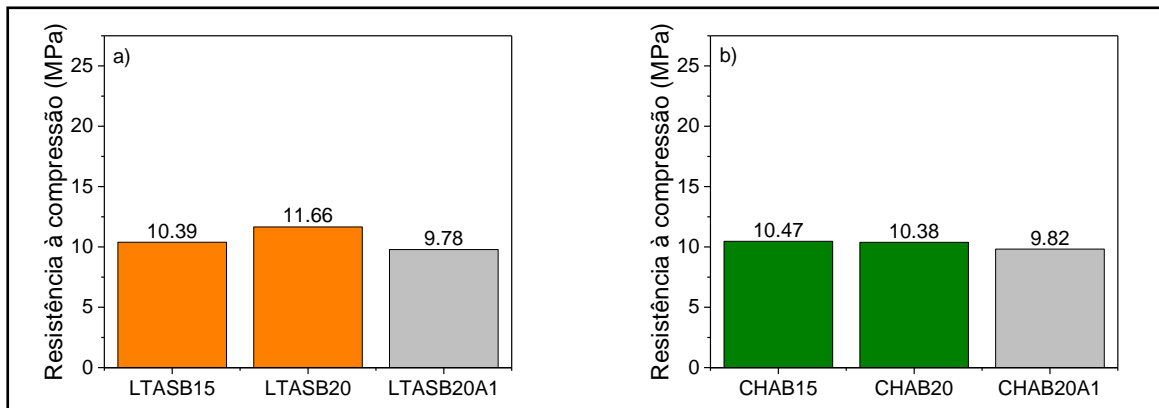


Fonte: autoria própria.

A Figura 20 apresenta os resultados para amostras conformadas a partir da LTASc e da CHAc – porém apenas de formulações específicas (justificativas na seção 4.3) – com a mesma tendência vista com a LTAc em relação ao PVA. No entanto, a LTASB20A1 está abaixo do limite de resistência e a CHAB20A1 é limítrofe. Analisando as Figura 19 e Figura 20, observam-se duas questões:

- A LTA comercial é mais resistente na média dos resultados do que as duas amostras sintetizadas, sugerindo que a provável ocorrência de outros elementos identificados pelo FRX influencia na resistência mecânica;
- O aumento do percentual de bentonita na composição das amostras não se reflete em aumento diretamente proporcional de resistência mecânica.

Figura 20 – Resultados de resistência a compressão para LTA (a) e para a chabazita (b) sintetizadas em laboratório.



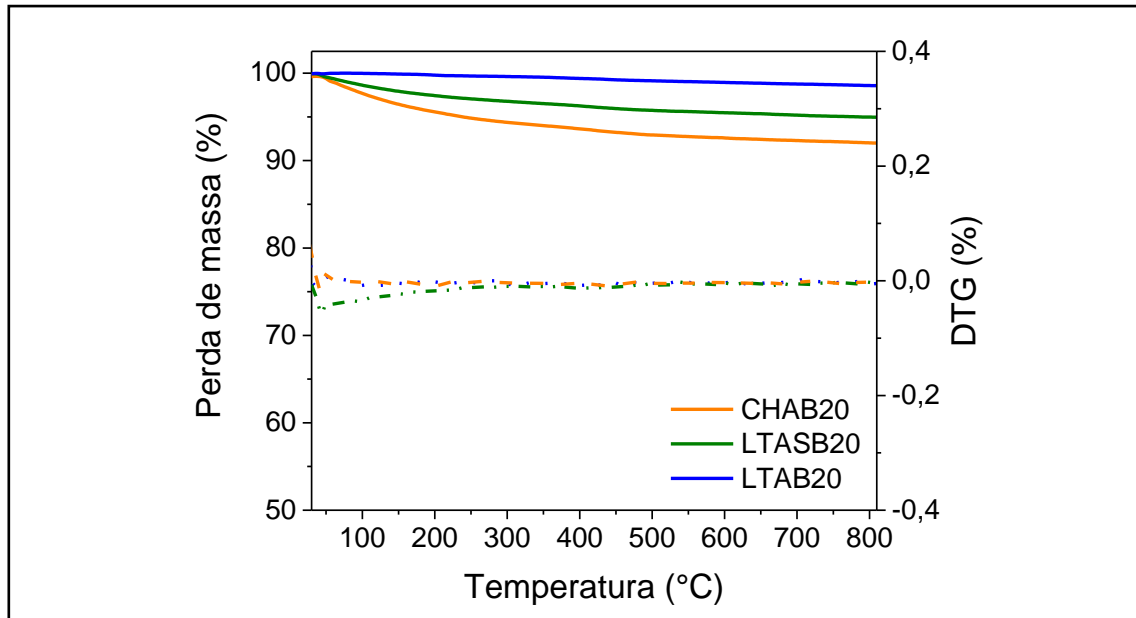
Fonte: autoria própria.

As análises termogravimétricas das amostras na forma em pó, apresentadas nas Figuras 20 e 21 revelam que essas amostras possuem relativa estabilidade térmica em temperaturas usuais de operação de um TSA (assim como os resultados das zeólitas na forma em pó, ver seção 3.1), e especialmente acima de 300 °C. As principais razões para as perdas de massas (Et-Tayea *et al.*, 2022; Loiola *et al.*, 2010) tanto das amostras em pó como das amostras conformadas são:

- Em temperaturas inferiores a 250 °C, a perda de massa está associada à água fraca e fortemente adsorvida, além de outros compostos voláteis como o CMC e PVA;
- Entre 300 e 400 °C, é comum haver decomposição de cátions de compensação nas zeólitas, os quais neutralizam a carga negativa do átomo de oxigênio da ligação Si-O-Al;
- No caso da bentonita, de 500 a 650 °C há uma reestruturação da argila por conta da modificação polimórfica de quartzo  $\alpha$  para quartzo  $\beta$  sem intensa

perda de massa; e a partir de 650 até 800 °C ocorre a decomposição de minerais carbonatados.

Figura 21 – Resultados de TG/DTA para as amostras conformadas com 20% de bentonita após o processo completo da conformação, calcinada à 400 °C.



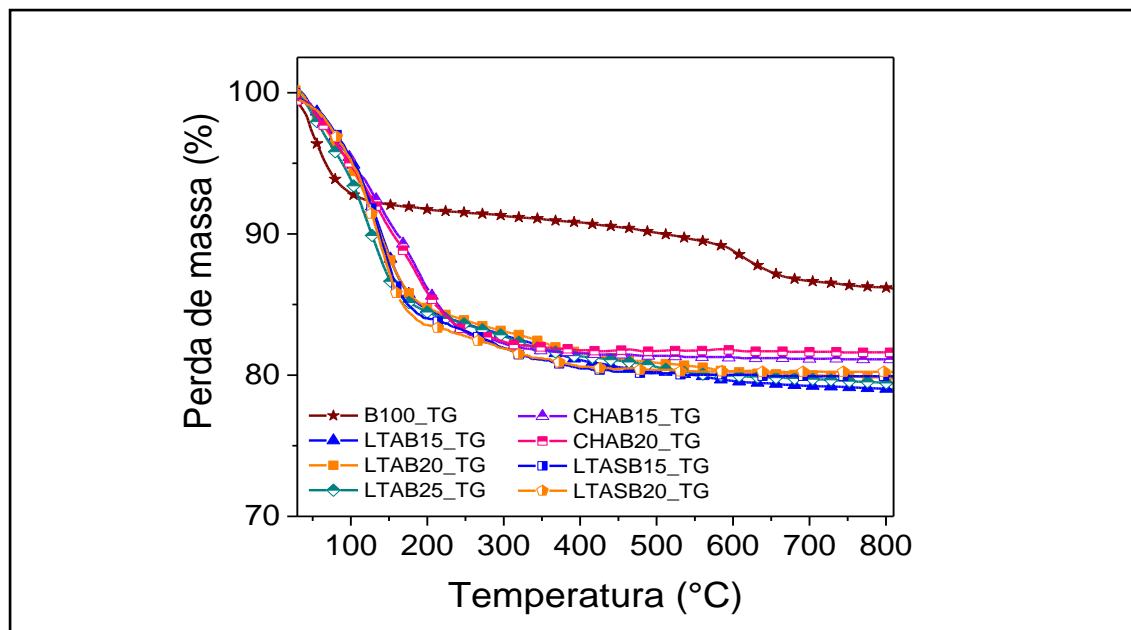
Fonte: autoria própria.

Nesse contexto, os resultados das três amostras (LTAB20, CHAB20 e LTASB20) na Figura 21 são bem mais relevantes que na Figura 12, sendo a amostra de chabazita a que perde mais massa nesse caso. Ela apresenta exemplos de resultados para o processo de conformação, incluindo a etapa de calcinação, em que se nota que as amostras praticamente não perdem massa, e o pouco que perdem é atribuído diretamente à eliminação de água. Pode-se concluir que o processo de conformação e a adição específica de bentonita como ligante proporciona uma resistência térmica assim como o verificado na resistência mecânica adquirida.

Por outro lado, a Figura 22 contém os resultados para amostras que foram seca apenas em estufa a 100 °C com o intuito de identificar o quanto de água está fraca ou fortemente adsorvida. Além do TG das principais amostras conformadas, há também o perfil relativo a bentonita que foi conformada “pura” para servir de referência. Logo, percebe-se que essas quantidades de bentonita não causam interferência negativa

alguma, pois os perfis das amostras conformadas são similares com os da zeólitas em pó (Figura 12).

Figura 22 – Resultados de TG/DTA para as amostras conformadas logo após a secagem em estufa à 100 °C e antes da calcinação.

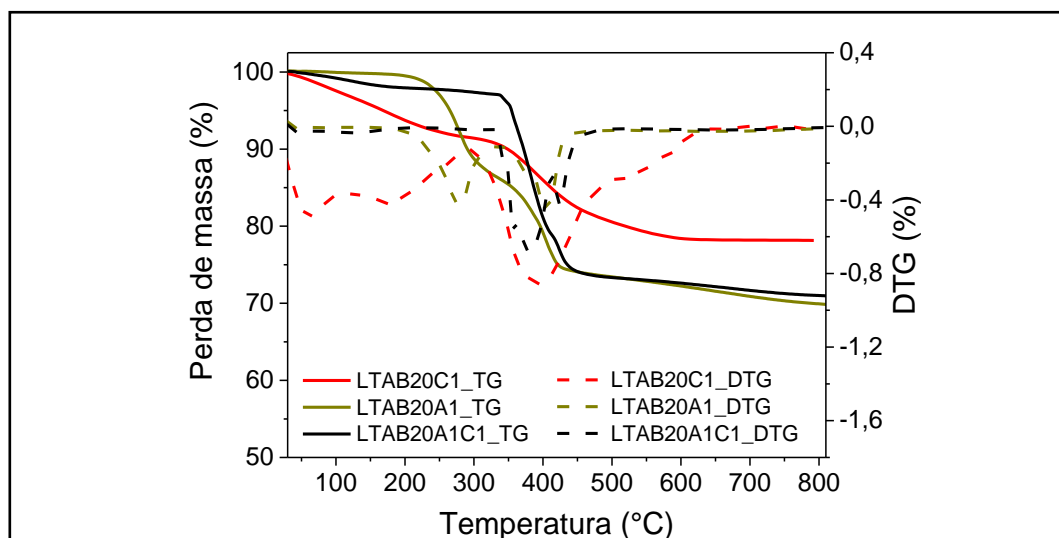


Fonte: autoria própria.

A Figura 23 mostra os efeitos dos coligantes sobre as amostras ao serem removidos pela calcinação. Pelos perfis mostrados é possível dizer que o CMC e o PVA são removidos por completo da LTAB20C1 e da LTAB20A1, respectivamente, em temperaturas superiores a 200 °C somente.

As amostras da Figura 23 começam a perder massa mais lentamente em comparação com as da Figura 22 indicando que há um grau de interação expressivo dos coligantes, o que é reforçado pela ocorrência de uma perda de massa elevada após a remoção deles. Isso também é enfatizado ao se notar que a LTAB20A1 não apresenta perda de massa antes de 200 °C, evitando até que a água fosse removida na faixa usual. Por fim, pode-se dizer que a combinação de CMC e PVA é preferível do que o uso isolado do primeiro.

Figura 23 – Resultados de TG/DTA para as amostras conformadas com PVA e CMC, e após a secagem em estufa à 100 °C.



Fonte: autoria própria.

A Tabela 3 apresenta um detalhamento de perda de massa em faixas de temperatura concordando com o que foi discutido nas figuras anteriores.

Tabela 3 – Percentuais de perdas de massa das amostras estudadas nesta tese medidos após a secagem em estufa a 100 °C.

Amostras (em pó ou conformada)	Perda de massa (%)			
	≤ 100 °C	100 - 300 °C	≥ 300 °C	Total à 300 °C
LTAc	5,58	16,20	4,99	21,78
LTAB15	4,92	12,28	4,29	17,20
LTAB20	5,39	11,53	3,70	16,92
LTAB25	6,35	10,92	3,58	17,27
LTAB15A1	0,06	11,40	14,97	11,46
LTAB20A1	0,06	11,17	13,99	11,23
LTAB20C1	2,64	5,96	13,25	8,60
LTAB20A1C1	0,82	1,83	26,9	2,65
CHAc	6,57	13,04	1,38	19,61
CHAB15	4,76	13,03	1,30	17,79
CHAB20	5,18	12,48	0,94	17,66
LTASc	6,20	13,29	2,08	19,49
LTASB15	4,95	13,17	1,96	18,12
LTASB20	5,20	12,94	1,63	18,14

Fonte: autoria própria.

## 4.2. Análises de fluorescência de raio-X (FRX)

Na Tabela 4 estão apresentadas as composições percentuais obtidas pela técnica de FRX em amostras selecionadas. Os elementos silício, alumínio e sódio são os mais presentes em todas as amostras, como esperado das zeólitas catiônicas.

Tabela 4 – Composição química elementar das amostras antes e após a conformação obtidas pelo FRX em peso percentual.

Amostras	Si	Al	Na	K	Ba	Mg	Fe	Ca	...	Razão Si/Al
Bentonita	28,0	7,1	2,6	0,4	0,1	1,4	3,2	0,6	...	3,9
LTAc	15,5	15,2	13,3	0,1	0,1	0,1	-	-	...	1,0
CHAc <sup>6</sup>	49,2	24,8	16,9	9,0	-	-	-	-	...	2,0
LTASc <sup>7</sup>	15,9	12,9	15,1	0,0	-	-	-	-	...	1,2
LTAB15	18,4	14,4	12,2	0,4	0,1	0,3	0,5	0,1	...	1,3
LTAB20	19,0	14,0	11,9	0,4	0,1	0,5	0,8	0,2	...	1,4
LTAB15A1	18,0	13,9	12,0	0,3	0,1	0,3	0,5	0,1	...	1,3
CHAB15	48,6	21,3	14,2	8,8	0,0	0,1	0,2	0,1		2,3
CHAB20	47,0	21,2	14,6	8,8	0,0	0,2	0,3	0,1	...	2,2
LTASB15	18,4	12,4	14,2	0,2	0,0	0,1	0,4	0,1		1,5
LTASB20	19,1	11,8	14,0	0,1	0,0	0,1	0,4	0,1	...	1,6

Fonte: autoria própria.

No caso da bentonita, observa-se uma quantidade significativa de ferro, menos alumínio e mais silício do que as zeólitas na forma de pó, embora menos do que a chabazita em pó. Além disso, a chabazita em pó possui uma quantidade notável de

---

<sup>6,7</sup> Dados adquiridos pela síntese no trabalho de doutorado de Pedro Augusto Moura, cuja tese intitulada da seguinte forma: MOURA, P. A. S. de. HYDROTHERMAL STABILITY OF ZEOLITE MOLECULAR SIEVES IN NATURAL GAS DRYING BY TEMPERATURE SWING ADSORPTION. 2022. 150 f. - Universidade Federal do Ceará, [s. l.], 2022.

potássio, que é mantida nas amostras conformadas, sendo a principal diferença na composição elementar entre as amostras conformadas a partir dela e as demais. A bentonita também contém potássio, porém em uma quantidade consideravelmente menor.

Com base nos resultados de FRX, foram calculadas as razões entre silício e alumínio, conforme apresentado na última coluna da Tabela 4. Os resultados indicam as amostras conformadas têm mais Si e menos Al proporcionalmente (razões Si/Al hipotéticas<sup>8</sup>) do que as zeólitas na forma precursora. Isso se deve principalmente à quantidade de ligante presente em cada formulação, sendo a bentonita o principal contribuinte para o aumento do teor de Si. Essas proporções de Si e Al são fundamentais para a compreensão dos resultados das isotermas, tanto antes quanto após o EEA.

### **4.3. Caracterização Textural – Isotermas de equilíbrio de N<sub>2</sub> e de CO<sub>2</sub>**

#### ***4.3.1. Impacto do processo de conformação sobre os adsorventes***

Em primeiro lugar, é importante recordar a impossibilidade de caracterizar uma zeólita tipo LTA com gás nitrogênio a 77 K, descrita na seção 2.2.2.2. Como alternativa à caracterização com N<sub>2</sub>, as isotermas de CO<sub>2</sub> são amplamente utilizadas. Nesta tese, essas isotermas foram inicialmente realizadas na temperatura de 298 K em vez da mais tradicional de 273 K, para superar de forma mais eficiente os problemas cinéticos encontrados em zeólitas do tipo LTA.

Em segundo lugar, a amostra LTA<sub>p</sub> foi caracterizada e usada como um referencial para as amostras conformadas, principalmente aquelas extrudadas a partir da LTA<sub>c</sub>. Isso significa que ela serve como um ponto de referência para avaliar se as formulações escolhidas para a conformação são razoavelmente satisfatórias ou não em termos do

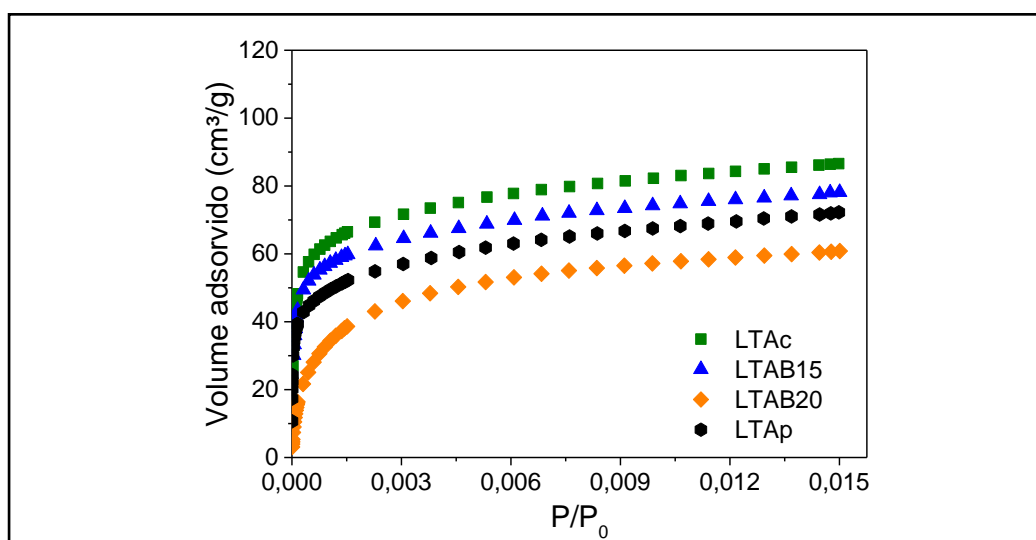
---

<sup>8</sup> Ressalta-se que ainda que haja troca iônica entre os componentes, o alumínio e o silício das zeólitas são diferentes aos dos ligantes argilosos. Em termos técnicos, o correto é analisar somente a composição elementar, sendo o termo razão Si/Al inadequado para descrever. Portanto, respeitando as leis de equilíbrio e conservação, cada zeólita e a bentonita permanecem com os mesmos valores de razão Si/Al originais.



volume poroso atingido. Contudo, a comparação desenvolvida não é absoluta, pois, não se tem conhecimento completo da composição da amostra LTAp, quanto a proporção zeólita/ligante, a natureza do ligante, e a densidade e tipo de cátions de compensação. É importante destacar mais uma vez, com base em artigos acadêmicos e patentes, que as formulações conformadas geralmente têm uma proporção entre 5 e 30% em peso entre materiais ligantes e material adsorvente.

Figura 24 – Isotermas de CO<sub>2</sub> a 298 K para as amostras LTAc, LTAp, LTAB15 e LTAB20.



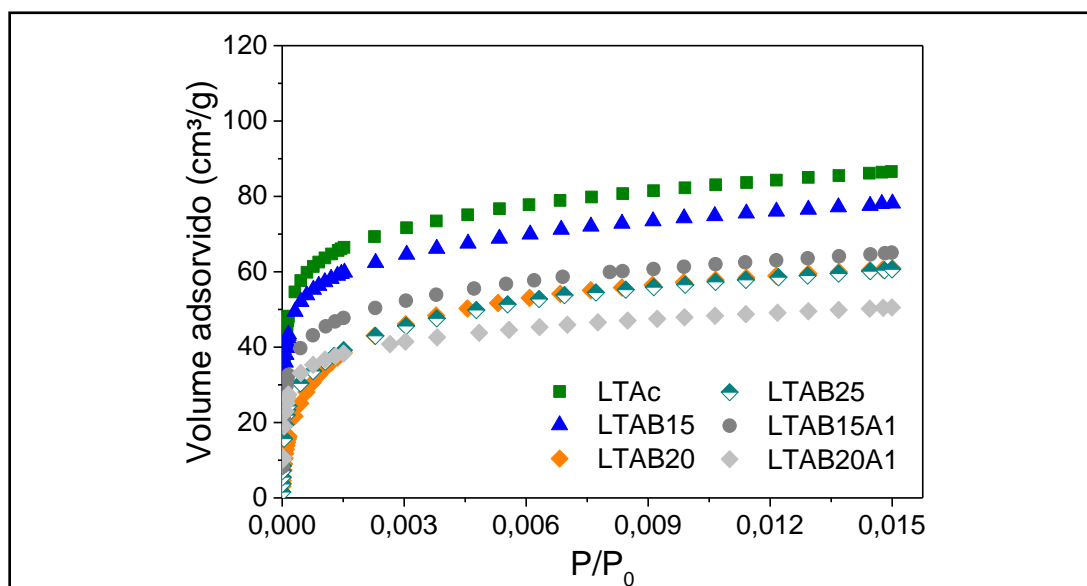
Fonte: autoria própria.

A Figura 24 apresenta as isotermas de dióxido de carbono a partir das quais podem ser feitas as seguintes observações. A LTAc (livre de ligante) é amostra que apresenta maior capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> no equilíbrio. Comparativamente, é evidente que os processos de conformação causam impactos na capacidade adsorviva da LTAc com isotermas compatíveis à LTAp, mesmo desconhecendo o ligante (e sua proporção) desta amostra. O decréscimo da concentração da fase adsorvida de CO<sub>2</sub> não é diretamente proporcional ao teor de bentonita na composição. Na faixa de pressão relativa de 0,002 a 0,013<sup>9</sup>, a LTAB15 apresentou uma diminuição média de 15,03% de

<sup>9</sup> Essa faixa será sempre empregada ao se discutir a concentração da fase adsorvida para isotermas de equilíbrio de CO<sub>2</sub>.

fase adsorvida, o que é esperado ao se “substituir” 15% de um material adsorvente por um ligante. Porém, a LTAB20 apresentou uma diminuição média de 36,27% na mesma faixa de pressão relativa. Isso demonstra que os parâmetros da conformação por extrusão são muito sensíveis às proporções de formulação da pasta – mesmo que esses parâmetros (velocidade e torque, por exemplo) sejam fixados para qualquer formulação selecionada. Adicionalmente, verifica-se pela Figura 25 que a conformação tem um impacto não uniforme na capacidade de adsorção – de 36,27% para um pouco mais de 38% – quando o teor de bentonita é aumentado de 20% para 25%.

Figura 25 – Isotermas de CO<sub>2</sub> a 298 K para as amostras conformadas a partir da LTAc, incrementando o teor de bentonita e adicionando coligantes (PVA).

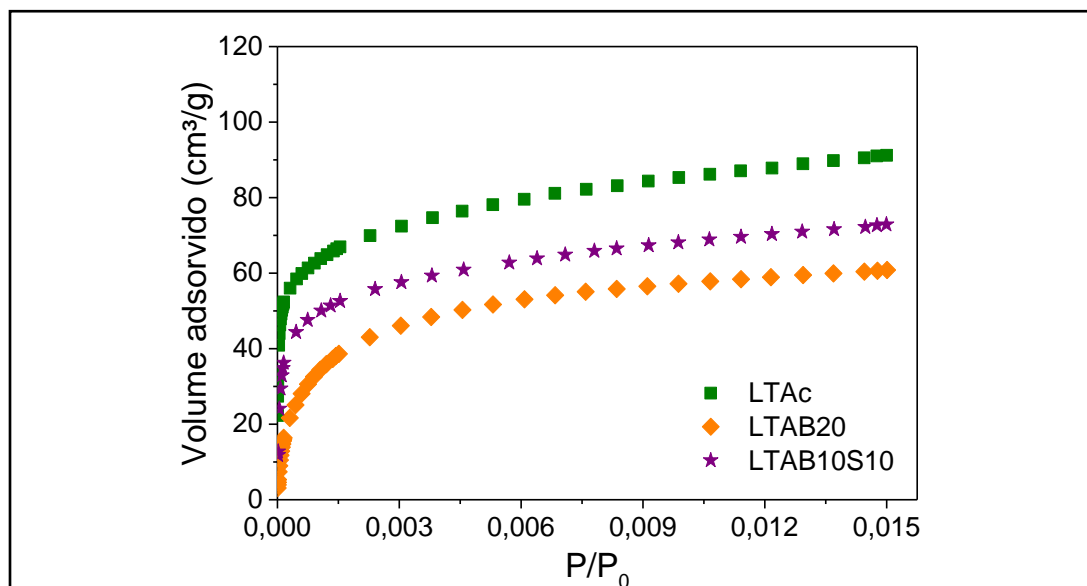


Fonte: autoria própria.

Outro ponto relevante é a queda acentuada de adsorção de CO<sub>2</sub> ocasionada pela simples adição de 1% de PVA. A LTAB15A1 apresenta um decréscimo de 32,1% em relação à LTAc, o que representa mais que o dobro da diminuição observada para a LTAB15. A amostra LTAB20A1 tem um decréscimo de 42,8% em relação a zeólita em pó, e cerca de 6% a mais que a respectiva LTAB20 (sem PVA). Entretanto, como será visto nas devidas seções, o emprego do PVA não apresenta vantagens em termos de resistência à desativação após o ensaio de EEA (seção 4.3.2). A Figura 26 apresenta

uma combinação de ligantes inorgânicos: bentonita e sepiolita<sup>10</sup>. A sepiolita é uma argila com granulometria inferior à bentonita e com uma faixa de mesoporos também inferior (Ibrahim *et al.*, 2023; Junior *et al.*, 2020; Raji *et al.*, 2020). A Figura 27 apresenta o CMC como coligante nas amostras LTAB20C1 e LTAB20A1C1.

Figura 26 – Isotermas de CO<sub>2</sub> a 298 K de uma amostra conformadas com 10% de bentonita e 10% de sepiolita, tendo como referência as isotermas da LTAc, a forma em pó, e a LTAB20, que possui o mesmo precursor e a mesma quantidade total de ligantes.



Fonte: autoria própria.

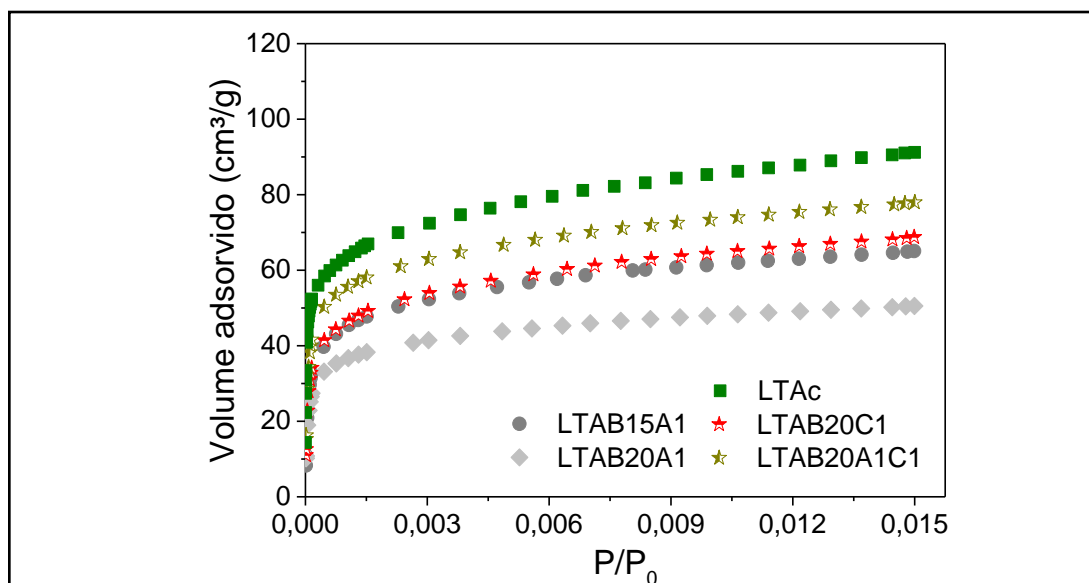
O decréscimo de capacidade adsorptiva de CO<sub>2</sub> da LTAB10S10 em relação a LTAc é de apenas 18,8%, o que é muito mais próximo do decréscimo da LTAB15, e é razoável assumir que uma combinação entre bentonita e sepiolita que totalize 15% em peso possa aproximar ainda mais à capacidade de adsorção da LTAc. Melhorias na concentração da fase adsorvida são observadas quando se usa CMC na conformação de amostras (Figura 27). Ambas LTAB20C1 e LTAB20A1C1 adsorveram mais até que a LTAB15A1, por exemplo. Destaca-se que a amostra com o combo de ligantes bentonita-PVA-CMC

<sup>10</sup> Considerando que o teor de 20% apresentou bom desempenho no EEA (seção 4.3.2), esse valor percentual foi adotado com mais uma linha de base para avaliar os efeitos dos ligantes e coligantes sobre a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub>.

registrou uma redução de apenas 12,5% referente a LTAc. É a menor redução observada como efeito do método de conformação no presente estudo.

Apesar dos bons resultados das amostras contendo sepiolita e polímeros em sua composição, elas não apresentaram características de resistência satisfatórias, sendo muito frágeis e difíceis de manipular. Por esta razão, tais amostras foram excluídas dos ensaios subseqüentes, principalmente do ensaio de envelhecimento acelerado.

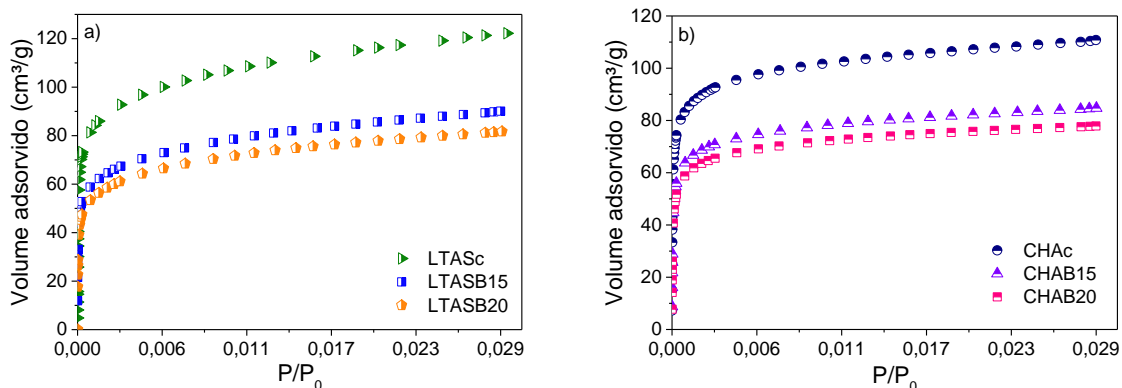
Figura 27 – Isotermas de CO<sub>2</sub> a 298 K de amostras conformadas com 20% de bentonita e 1% de aditivos, CMC e/ou PVA, e tendo como referência as isotermas das LTAB15 e a LTAB20.



Fonte: autoria própria.

Após apresentar as isotermas de equilíbrio de CO<sub>2</sub> do pélete comercial LTAp e das amostras conformadas a partir da LTAc à 298 K, deste ponto em diante, as isotermas de CO<sub>2</sub> apresentadas foram medidas a 273 K, a temperatura considerada padrão com dióxido de carbono pela IUPAC (Thommes *et al.*, 2015). Portanto, a Figura 28 (a) apresenta as isotermas de CO<sub>2</sub> a 273 K para a LTAS (sintetizada em laboratório), em que se observa o decréscimo de 25,1 e 31,8% da quantidade adsorvida como consequência da conformação com 15% e 20% de bentonita, respectivamente. Na Figura 28 (b) se apresentam as isotermas para a chabazita, em que a diminuição da concentração na fase adsorvida média foi de 23,3% e 29,2% para as amostras também conformadas com 15 e 20% de bentonita, respectivamente.

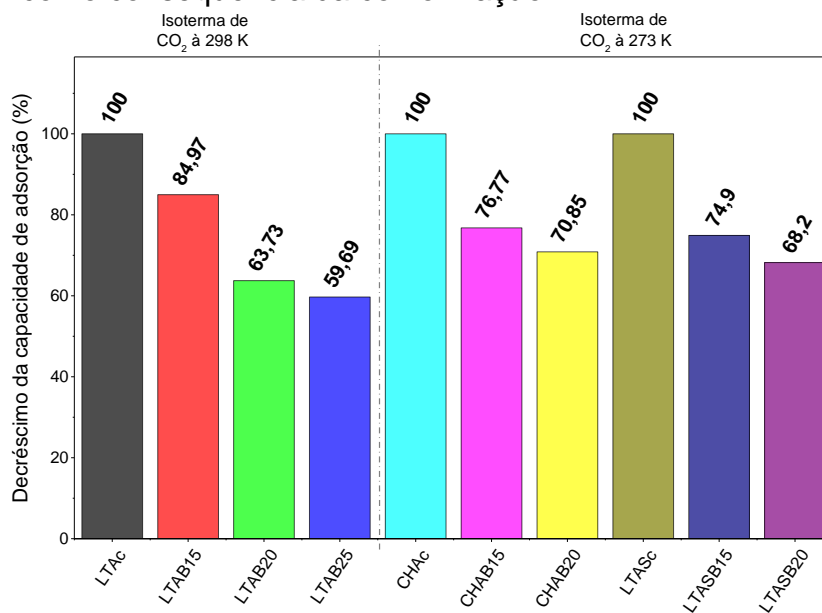
Figura 28 – Isotermas de CO<sub>2</sub> a 273 K para a LTAS (a) e CHA (b) em pó e para amostras conformadas.



Fonte: autoria própria.

Pela Figura 28, observa-se que LTASc e CHAc têm capacidades similares de adsorção no equilíbrio de dióxido de carbono após a conformação, indicando um impacto semelhante do processo de conformação em ambas as amostras sintetizadas (ver também seção 4.3.3). Isso contrasta com a LTA comercial, em que a LTAB15 foi menos afetada pela conformação em comparação com a LTAB20 e LTAB25. Os resultados do impacto da conformação nas capacidades de adsorção das três zeólitas diferentes são resumidos na Figura 29.

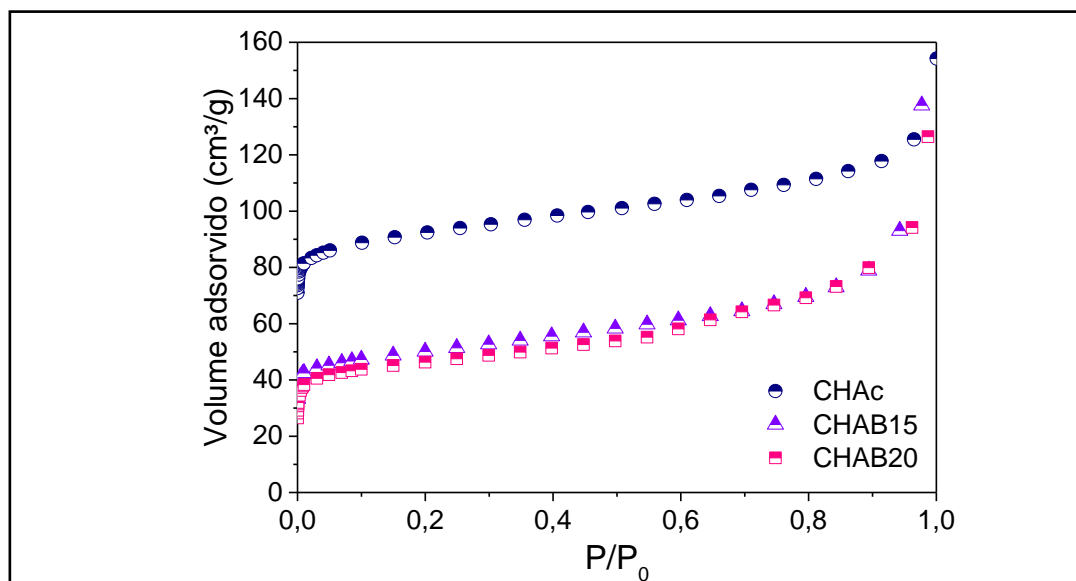
Figura 29 – Dados de diminuição de capacidade adsortiva como consequência da conformação.



Fonte: autoria própria.

A Figura 30 apresenta o impacto da conformação no desempenho adsorptivo para as amostras de chabazita com nitrogênio, pois ela tem tamanho de poros compatíveis com o tamanho do diâmetro cinético da molécula de  $N_2$  (Combariza; Gomez; Sastre, 2013). A redução da quantidade adsorvida na pressão relativa de 0,2 a 0,8 foi superior a 40% para ambas amostras conformadas. É interessante notar que um aumento de 5% no ligante na composição não resulta em uma perda significativa de propriedades texturais. A redução é de menos de 3% entre CHAB15 e CHAB20.

Figura 30 – Isotermas de  $N_2$  a 77 K para a chabazita em pó e para amostras conformadas a partir dela.



Fonte: autoria própria.

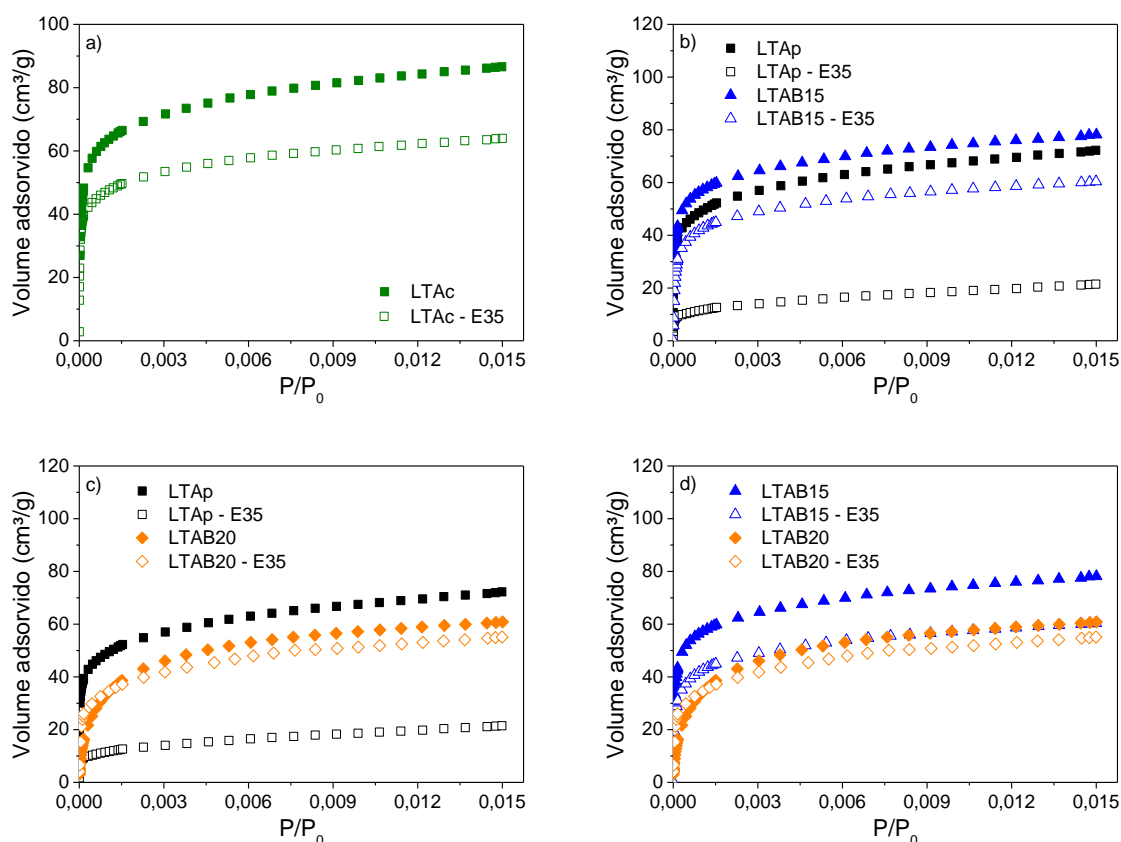
A partir das isotermas de equilíbrio de  $N_2$  e  $CO_2$  é possível notar que a quantificação do impacto da conformação varia a depender da molécula empregada para análise. Isso é também notado com as isotermas de vapor de  $H_2O$  (ver seção 4.4).

#### **4.3.2. Impacto do ensaio de envelhecimento acelerado (EEA) sobre as amostras adsorventes**

A Figura 31 mostra os resultados relacionados a três dos quatro pilares essenciais deste trabalho: as propriedades texturais dos materiais, a técnica de conformação e o EEA em laboratório. O quarto pilar – a avaliação hidrotérmica por meio das isotermas de vapor de  $H_2O$  – será abordado separadamente na seção 4.4.

Todas as amostras conformadas possuem uma redução de capacidade adsortiva menor que a LTAc e a LTAp após serem envelhecidas. Em outras palavras, a LTAB15 e LTAB20 tiveram suas propriedades texturais menos afetadas pelo EEA. A amostra comercial conformada LTAp foi a que mais sofreu redução da capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub>. Ao compará-la com as duas amostras conformadas em laboratório, novamente é importante considerar aqueles outros fatores – influência do ligante empregado, a proporção entre a zeólita e ligante, o teor de Si e Al na composição e também dos cátions de compensação – que podem ter contribuído para esta desativação mais acentuada.

Figura 31 – Isotermas de CO<sub>2</sub> a 298 K para as amostras antes e depois do ensaio de envelhecimento em 35 ciclos (ou também chamadas de virgens e envelhecidas, respectivamente).

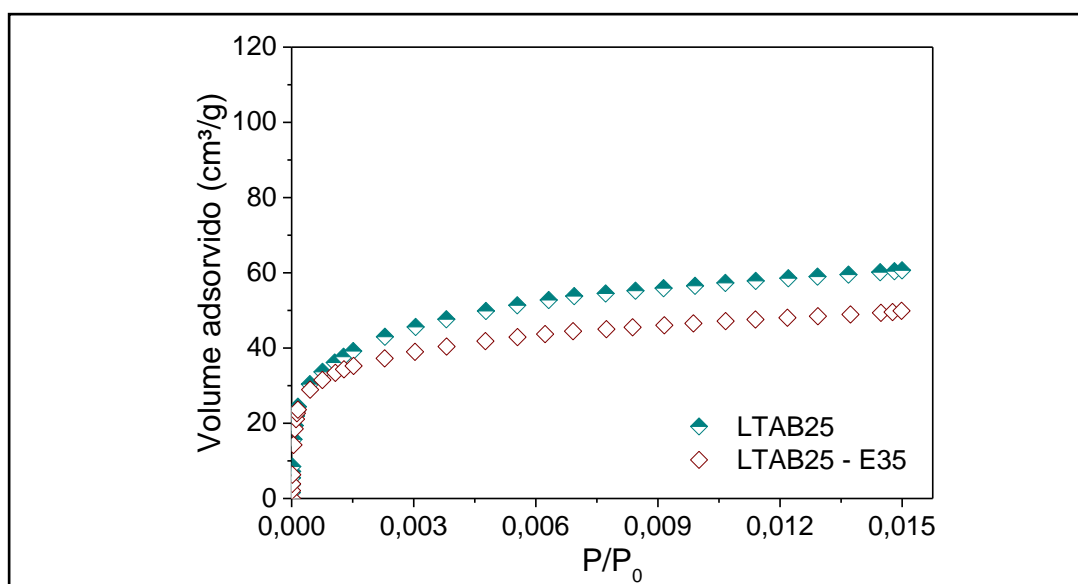


Fonte: autoria própria.

Para a análise do efeito combinado da conformação e do envelhecimento das amostras, é possível suspeitar que a LTAB25 teria um desempenho adsortivo ainda melhor após o EEA por ter mais ligante e menos zeólita. Contudo, ainda que essa amostra seja afetada pela conformação praticamente com a mesma severidade da

LTAB20 (ver Figura 25), a Figura 32 contraria essa tendência. Pois, a LTAB25-E35 tem sua capacidade de adsorção reduzida em 11,6% em relação à amostra virgem. Esse valor é mais de dois pontos percentuais superior à variação entre a LTAB20 e a LTAB20-E35. Ou seja, essa descoberta indica que, a depender dos materiais empregados para a conformação, é possível que haja uma proporção ótima de ligante que minimiza o impacto tanto da conformação como da desativação imposta pelo EEA.

Figura 32 – Isotermas de CO<sub>2</sub> a 298 K para amostra LTAB25 virgem e envelhecida em 35 ciclos.



Fonte: autoria própria.

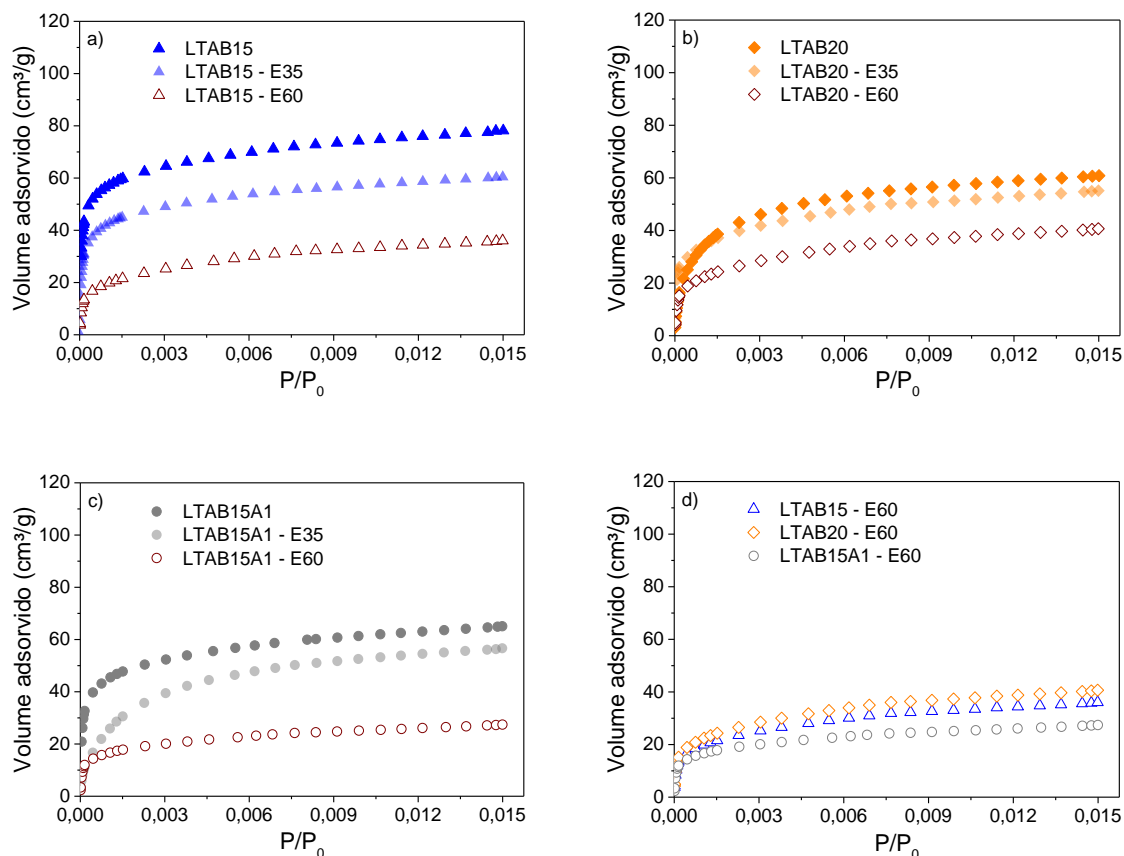
Foi destacado na revisão bibliográfica (seção 2.3.2) que a montmorillonita é bastante solúvel e pode ser afetada por moléculas de água em condições drásticas. Essa sensibilidade à umidade pode facilitar a desgaste da estrutura das amostras extrudadas a partir de um certo teor composicional. Ao se aumentar o número de ciclos de envelhecimento acelerado, observa-se uma desativação adsorviva bastante acentuada independentemente do teor da bentonita na composição. Assim, fica evidenciado que a bentonita se relaciona com as condições operacionais de secagem do GN e que tem um papel fundamental nos impactos discutidos.

A Figura 33 apresenta as isotermas de CO<sub>2</sub> envelhecidas a 35 e 60 ciclos, inclusive para a amostra LTAB15A1, que satisfaz os critérios térmico e mecânico estabelecidos (seção 4.1). A redução de quantidade adsorvida de CO<sub>2</sub> causada por 60 ciclos de EEA



foi 57,2% para a LTAB15, de 56,0% de LTAB20 e de 59,9% para a LTAB15A1 na faixa de análise de 0,002 a 0,013 de pressão relativa.

Figura 33 – Isotermas de CO<sub>2</sub> a 298 K para amostras conformadas virgens e envelhecidas em 35 ciclos e 60 ciclos para LTAB15 (a), LTAB20 (b), LTAB15A1 (c) e a comparação direta para 60 ciclos de EEA (d).

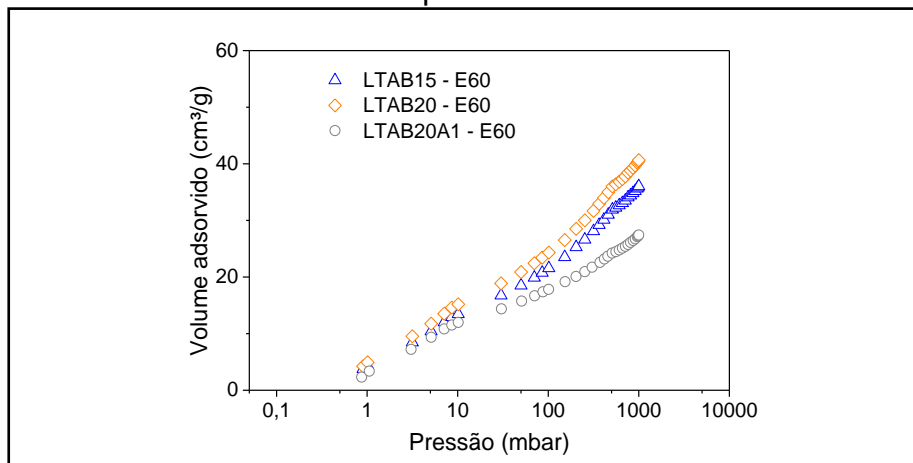


Fonte: autoria própria.

Esses resultados representam uma perda significativa de capacidade adsortiva, superando as expectativas com base nas isotermas após 35 ciclos. Isso evidencia que o desgaste das amostras se torna mais pronunciado após os 35 ciclos iniciais. Ademais, a partir das Figura 33 (c) e (d) se pode afirmar que a amostra com PVA é a mais afetada pelo EEA, principalmente em 60 ciclos, embora tenha desativado menos que a LTAB15 após 35 ciclos. Esses tipos de dados realçam a importância do teor de ligantes e da combinação deles na composição.

A evidência do desgaste agravado após 60 ciclos da amostra LTAB15A1 está destacada de maneira mais clara na Figura 34 em escala logarítmica, em que se ressalta o desempenho inferior desde os primeiros pontos de equilíbrio da isoterma de CO<sub>2</sub>.

Figura 34 – Isotermas envelhecidas em 60 ciclos com plotagem escala logarítmica nos dados de pressão para maior detalhamento nos dados de quantidade adsorvida.

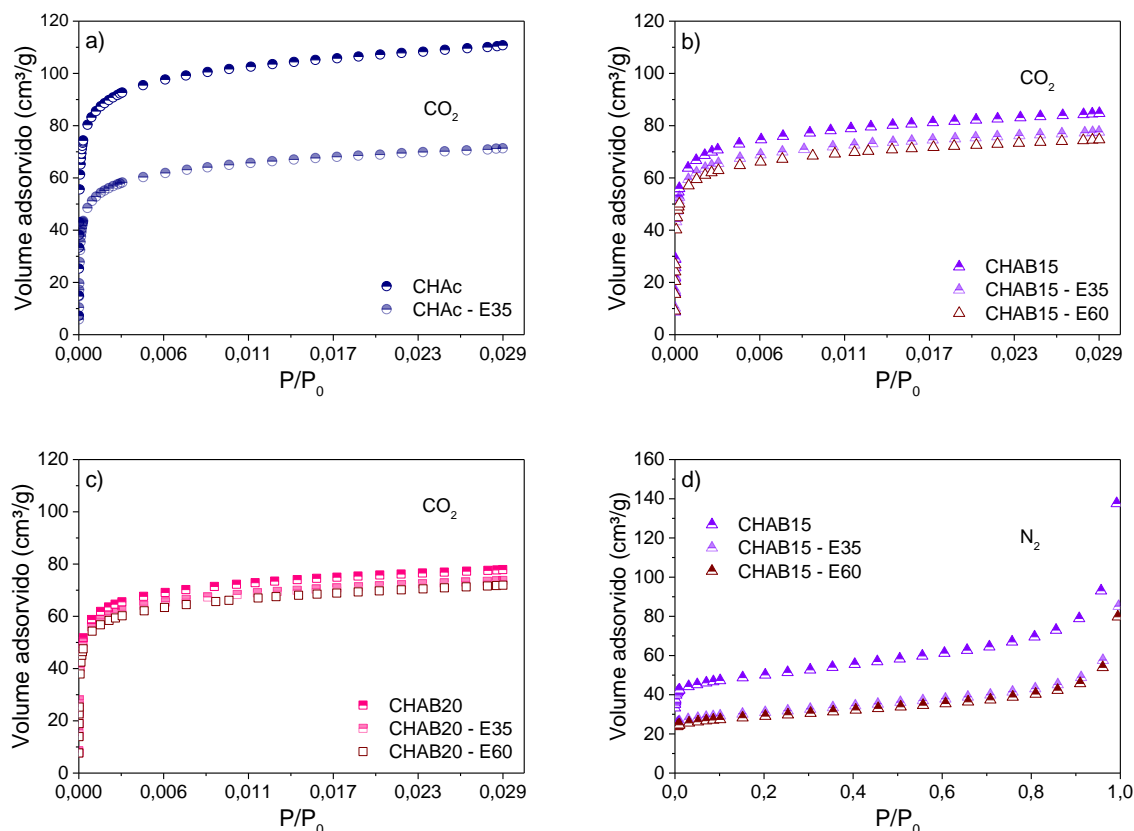


Fonte: autoria própria.

Quanto à chabazita, as Figuras 35 (a), (b) e (c) apresentam as isotermas de CO<sub>2</sub> das amostras envelhecidas, enquanto que a Figura 35 (d) ilustra o impacto nas isotermas de N<sub>2</sub> apenas para a CHAB15, porque as conclusões para CHAB20 são basicamente as mesmas com esse adsorbato.

A redução da quantidade adsorvida de CO<sub>2</sub> para a CHAc foi de 36% após 35 ciclos. Para a CHAB15 e CHAB20, essa redução foi respectivamente de 8,1 e 5,4%. Quanto aos 60 ciclos, as reduções de capacidade de equilíbrio foram muito menos drásticas do que com as LTAs conformada a partir da zeólita comercial, apesar de ser perceptível alguma ação desativadora ao longo de mais ciclos. Por exemplo, a redução em 60 ciclos é superior a 10% para a CHAB15 em relação a virgem. Já a redução da capacidade de adsorção pelas isotermas envelhecidas com N<sub>2</sub> foi na ordem de 50% na faixa de 0,2 a 0,8 de pressão relativa. No entanto, o desempenho da CHAB15-60 foi apenas 3,2% inferior a CHAB15-E35.

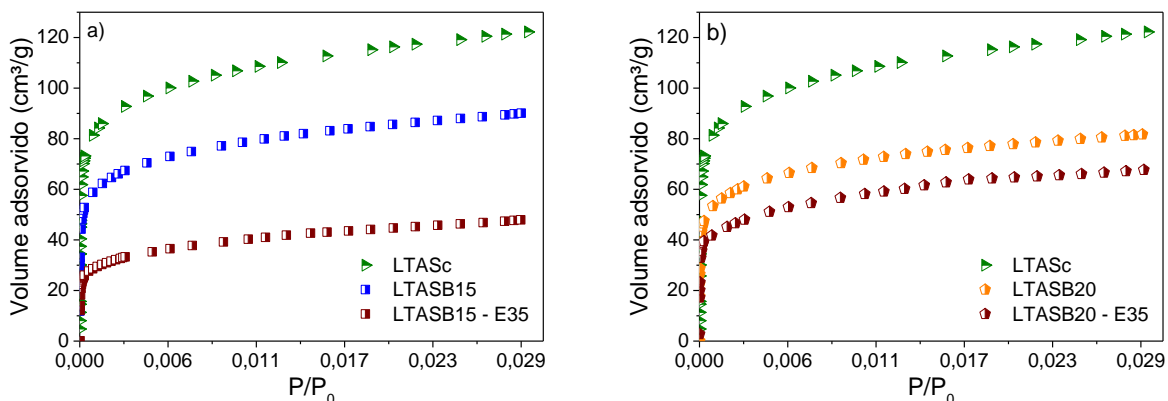
Figura 35 – Isotermas de CO<sub>2</sub> a 273 K (a, b e c) e N<sub>2</sub> a 77 K (d) para a chabazita em pó e para amostras conformadas a partir dela antes e após o ensaio de envelhecimento acelerado em 35 e 60 ciclos.



Fonte: autoria própria.

O envelhecimento das amostras extrudadas com a LTAS seguem a mesma lógica de desgaste observada até aqui, porém mais parecido com a LTA comercial do que com a chabazita sintética (ver Figura 36 a seguir). Contudo, é possível notar um aspecto bastante positivo sobre o objetivo de minimizar a desativação dos materiais conformados nos processos industriais. Após o EEA em 35 ciclos, a quantidade adsorvida de CO<sub>2</sub> para a amostra conformada com 20% de ligante é superior à da amostra com 15%, o que também se observou com 60 ciclos de envelhecimento. A LTAB20-E60 também adsorveu mais CO<sub>2</sub> do que a LTAB15-E60 (Figura 33).

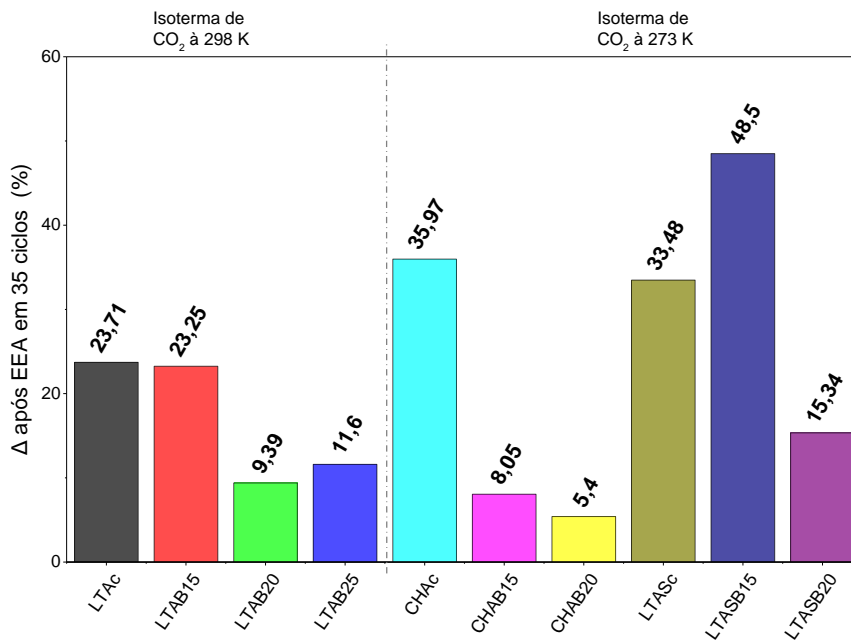
Figura 36 – Isotermas de CO<sub>2</sub> a 273 K para a LTAS em pó e para amostras conformadas a partir dela, e também após o EEA em 35 ciclos.



Fonte: autoria própria.

A diminuição na quantidade adsorvida entre a amostra LTASB20 virgem e envelhecida foi de 15,3%, enquanto a LTASB15 sofreu uma redução de 48,5% na quantidade adsorvida, representando a maior diferença de quantidade adsorvida para qualquer material - tanto os materiais conformados como na forma de pó - em 35 ciclos de envelhecimento.

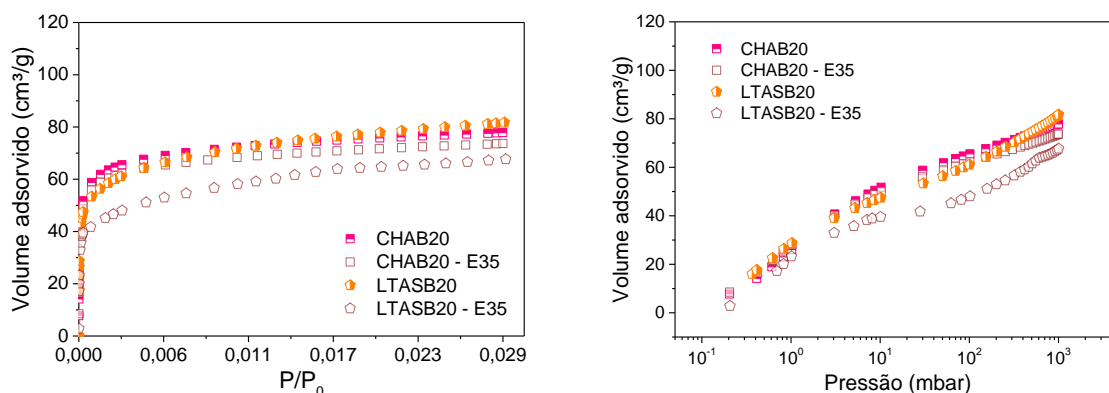
Figura 37 – Redução da quantidade adsorvida de CO<sub>2</sub> ( $\Delta$ ) após o ensaio de EEA em 35 ciclos para as amostras de LTA, LTAS e CHA.



Fonte: autoria própria.

Uma diminuição comparável em severidade ocorreu apenas para a LTAB15 quando envelhecida a 60 ciclos, embora seja importante ressaltar que as isotermas da LTA comercial foram medidas a uma temperatura mais alta (298 K). A Figura 37 resume o efeito do EEA em 35 ciclos sobre as principais amostras deste estudo até aqui (o delta da amostra LTASc foi obtido no estudo de Moura (2022) através de um EEA em condições diferentes, em que a principal alteração é manutenção de temperatura em 300 °C durante 30 dias.). Na comparação direta entre as amostras conformadas a partir das zeólitas sintetizadas em laboratório, pode-se observar que a CHA é menos afetada, o que sugere que o tipo de zeólita pode ser tão relevante quanto a presença de ligantes em proporções adequadas. Possíveis explicações para o desempenho superior da CHAB20 é uma maior densidade de átomos T (Al, Si) na estrutura da CHA (em comparação com a LTA) e a presença de potássio (Cartlidge; Keller; Meier, 1984; Ridha; Yang; Webley, 2009; Sticher, 1974) detectado por FRX, o qual costuma conferir maior estabilidade hidrotérmica. Para finalizar, o gráfico em escala logarítmica da Figura 38 claramente demonstra que o grau de desativação para a LTASB20 se intensifica em uma faixa intermediária de pressão, ou seja, isso ocorre após o preenchimento inicial dos microporos. Já em pressões maiores, a LTASB20 volta a apresentar uma estabilização na quantidade adsorvida de CO<sub>2</sub>, mas ainda menor que a CHAB20. De certo modo, essa recuperação é consistente com os resultados da picnometria, pois ambas as zeólitas têm densidade e volume total de poros muito próximos (consulte a seção 4.5).

Figura 38 – Comparação entre as Isotermas de CO<sub>2</sub> a 273 K para as zeólitas sintéticas antes e depois de 35 ciclos de EEA.

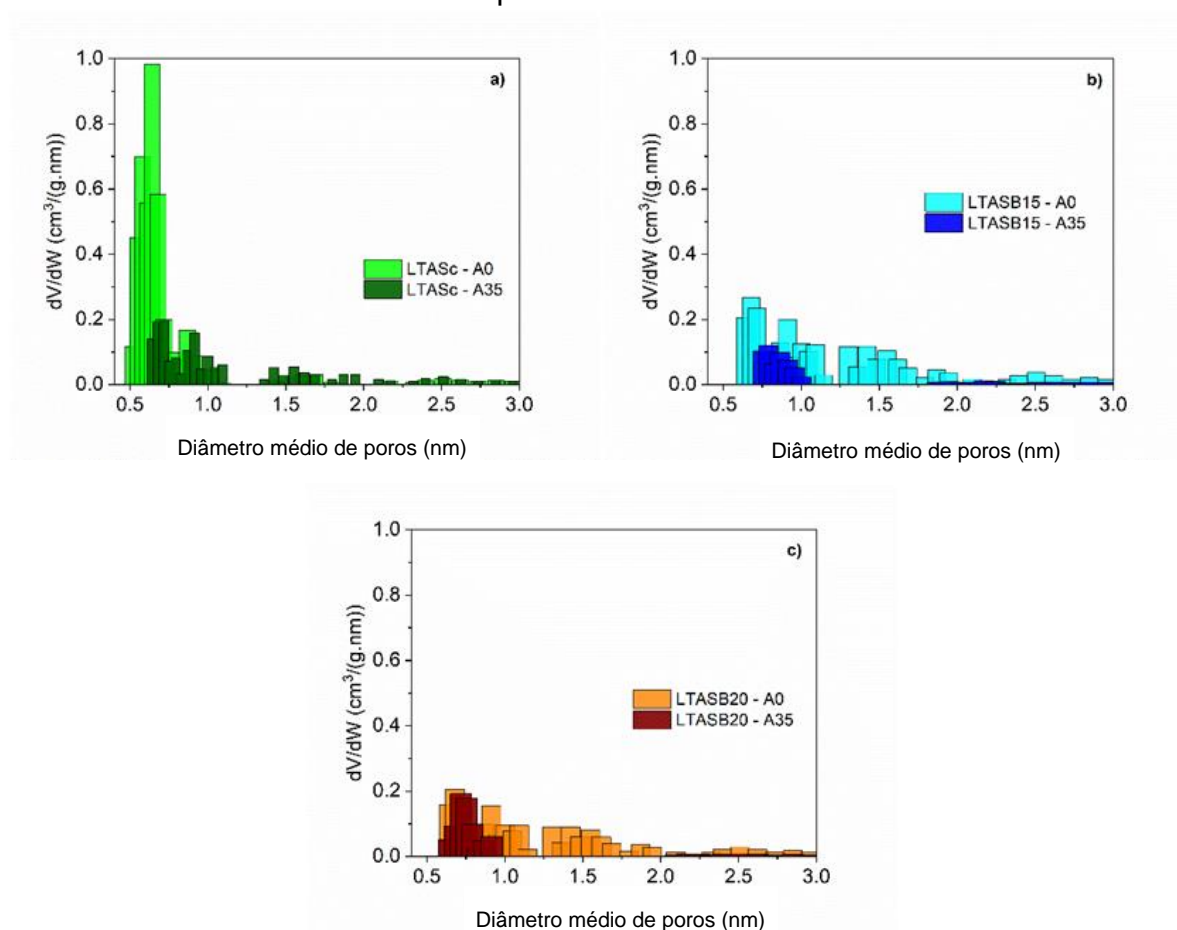


Fonte: autoria própria.

### 4.3.3. Propriedades texturais

A Figura 39 ilustra alguns resultados de PSD antes e depois do EEA, enquanto que a Figura 40 tem os resultados de volume de microporos a partir do Método DR. Ao comparar as PSD das amostras conformadas em (b) e (c) com a amostra de zeólita sem bentonita (a) da Figura 39, é evidente que o ligante influencia a estrutura dos poros, afetando os mais estreitos – menores que 0,75 nm – e aumentando na faixa de até 2 nm.

Figura 39 – Comparação da distribuição de tamanho de poros de amostras LTAS obtidas pelas isotermas de CO<sub>2</sub> a 273 K com o método DFT para as amostras estudadas antes e depois do EEA.

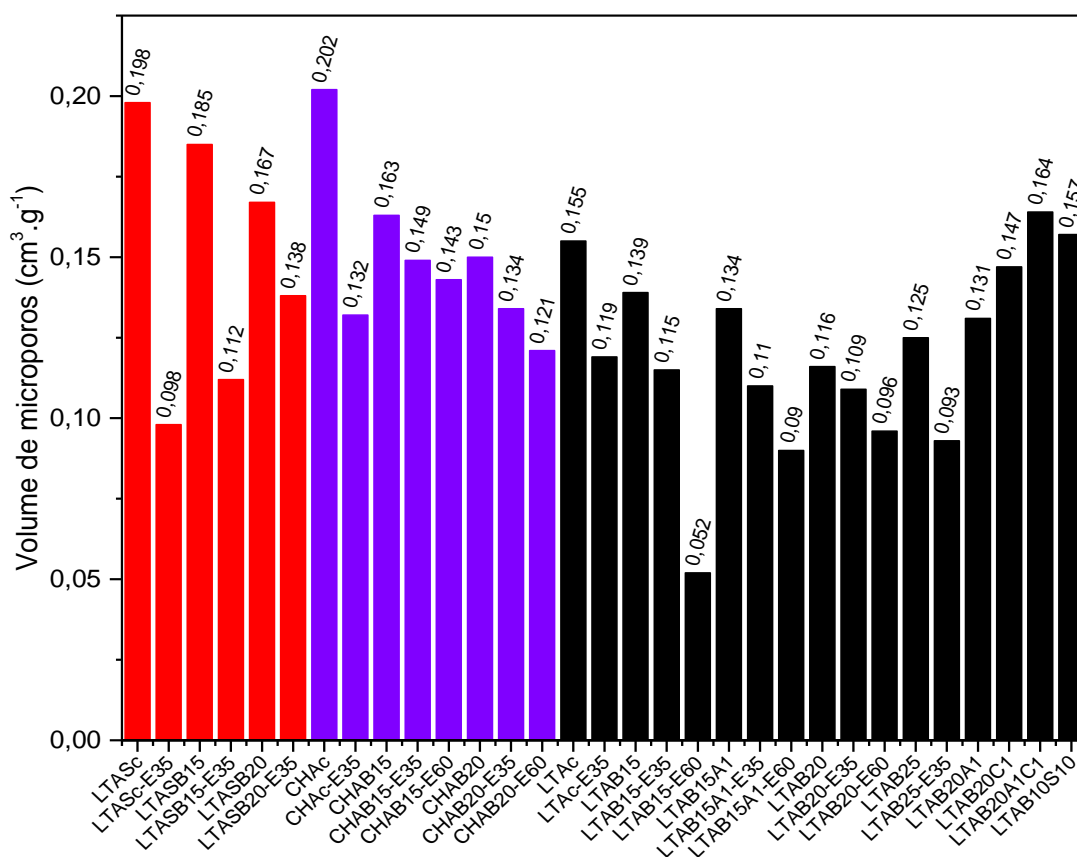


Fonte: autoria própria.

Ressalta-se que é crucial reconhecer que criar um modelo confiável de distribuição de tamanho de poros para zeólitas é uma tarefa complexa, como destacado por Lucena *et al.* (2022). Os numerosos métodos disponíveis podem ser essencialmente considerados aproximações grosseiras. Portanto, os resultados de distribuição de

tamanho de poros derivados do modelo DFT deste estudo devem ser utilizados para comparar as presentes amostras uma com as outras, e deve ser evitada qualquer comparação explícita com a literatura acadêmica (até porque a metodologia padrão do equipamento para o cálculo considera como referência, para o cálculo de poros, zeólita ou sílica genérica com poros cilíndricos, e adsorvendo argônio a 87 K). Além disso, um aspecto importante de discussão é a influência substancial da distribuição de tamanho de poros sobre o equilíbrio de adsorção e os parâmetros cinéticos, que são melhores apresentados na seção 4.4 e no **ANEXO A**. A distribuição de tamanho de poros afeta diretamente a acessibilidade dos locais de adsorção às moléculas sonda, influenciando assim a taxa com a qual elas são adsorvidas. Poros menores podem limitar o acesso molecular, levando a uma difusão mais lenta, enquanto poros maiores podem facilitar uma difusão mais rápida.

Figura 40 – Volume de microporos a partir da isotermas de CO<sub>2</sub> através do método Dubinin-Radushkevich.



Fonte: autoria própria.

Para a chabazita, nota-se que a área superficial foi reduzida em 46,1% e 50,1% para as amostras com 15 e 20% de bentonita, respectivamente. O volume de microporos detectado por N<sub>2</sub> também sofreu uma redução praticamente na mesma proporção percentual para ambas amostras conformadas, em 47,8% para CHAB15 e em 50,7% para CHAB20. Contudo, o volume total de poros experimentou uma redução menos intensa após a conformação, possivelmente devido ao grau de meso e macroporosidade proveniente da bentonita. A diminuição do volume total de poros para a amostra CHAB15 de bentonita foi de 10,9% e para a CHAB20 de 18,0%.

De modo simplificado, pode-se dizer que a bentonita também preservou bem as propriedades texturais da chabazita. Santiago *et al.* (2019) e Nascimento *et al.* (2021) relataram que a desativação de uma chabazita em pó resultou – medidos sob mesmas condições de EEA – em uma diminuição de área superficial em 24,6%, do volume total de poros de 17,9%, de volume de microporos de 29,7 e 31,3% com CO<sub>2</sub> e de N<sub>2</sub> respectivamente. Enquanto que a CHAB20-E35 teve uma diminuição do volume de microporos apenas de 10,7% com CO<sub>2</sub>, por exemplo.

Os resultados das últimas sessões da tese apontam consistentemente que há uma proporção zeólita/ligante que minimiza a desativação da capacidade adsortiva após ciclos de temperaturas ao se expor os materiais conformados à umidade e à hidrocarbonetos concomitantemente. Também pode se concluir parcialmente que o procedimento de conformação tem impacto sobre as propriedades texturais significativamente comparável ao próprio fenômeno de desativação. Isso é uma evidência de que, para se otimizar a estabilidade hidrotérmica de peneiras moleculares para remoção de umidade do GN, é relevante dispendir esforços na metodologia de conformação para se alcançar melhorias funcionais.

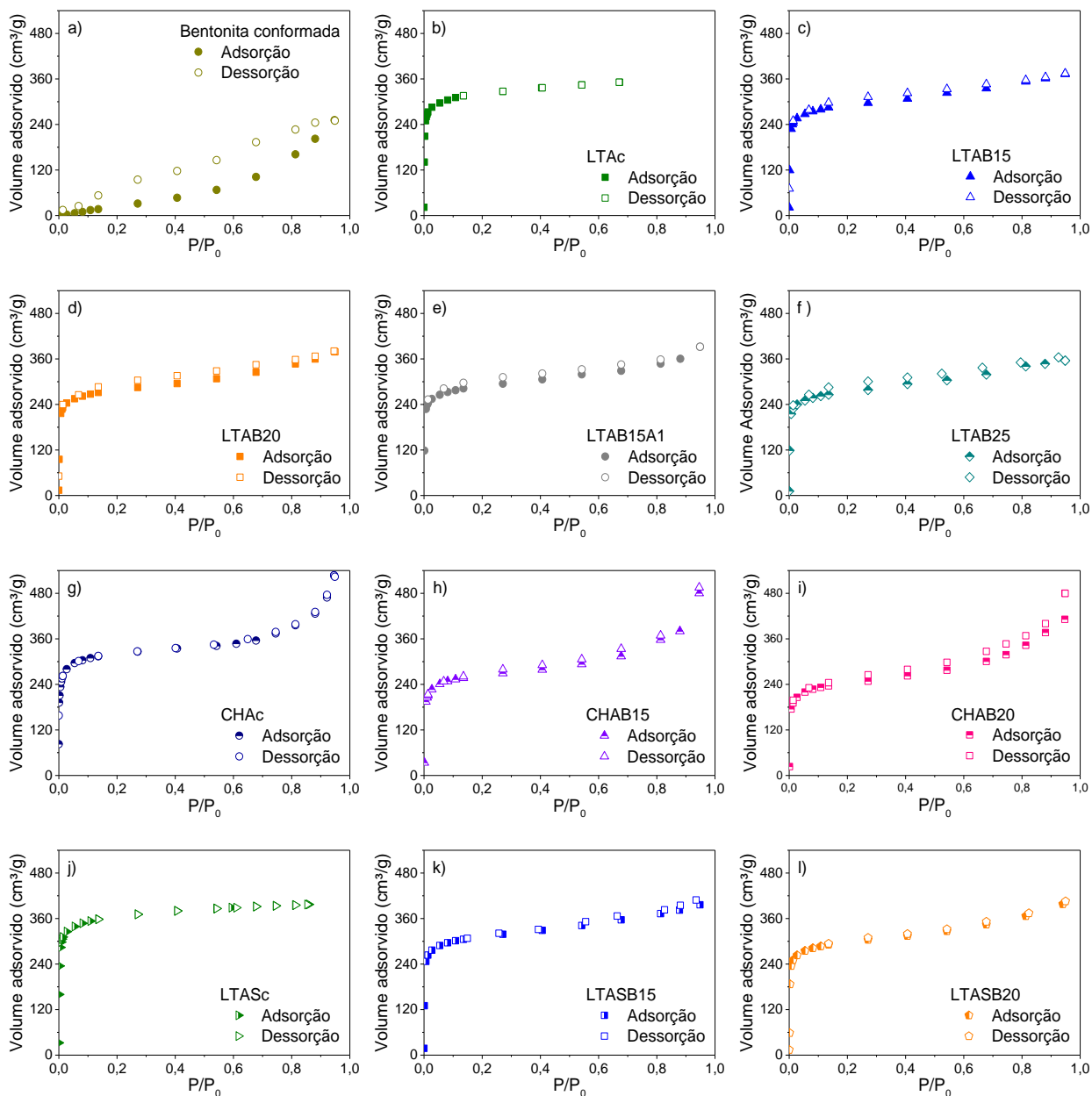
#### **4.4. Isotermas de vapor de água à 313 K**

Nota-se pelos gráficos da Figura 41 que, a partir da pressão relativa 0,7 aproximadamente, as amostras conformadas de zeólitas do tipo LTA começam a mostrar indícios de formação de histereses à medida que a quantidade de bentonita aumenta – o



que era esperado devido às propriedades meso e macroporosas das argilas inorgânicas (Figura 41 (a)).

Figura 41 – Isotermas de adsorção e dessorção de H<sub>2</sub>O a 313 K (40 °C) para demonstrar as histereses nas amostras conformadas.



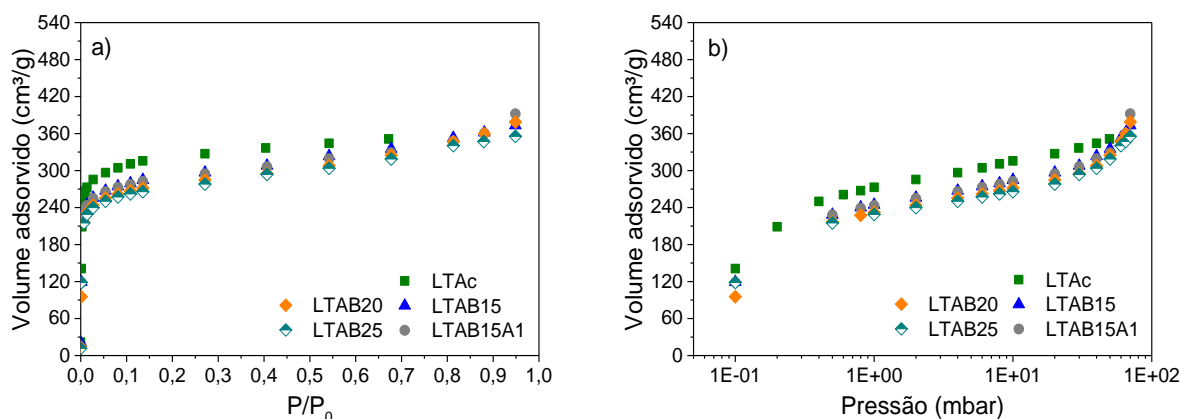
Fonte: autoria própria.

Era esperado que a histerese na LTAB15A1 fosse mais pronunciada, devido à capacidade de geração de porosidade do PVA na faixa meso e macroporosa. Dado que as amostras de LTA na forma em pó não exibem histerese entre as fases de adsorção e

dessorção, pode-se concluir que as dificuldades de equilíbrio termodinâmico – por conta da condensação capilar – durante a dessorção das moléculas de água são causadas e/ou amplificadas pela adição de ligante. No caso da zeólita do tipo chabazita, há um aumento claro no tamanho das histereses nas amostras conformadas em comparação com a amostra em pó.

As Figuras 42, 43 e 44 mostram a série de isotermas para cada tipo de zeólita com o impacto da conformação. Como primeira observação, tem-se que as isotermas das amostras conformadas possuem capacidades adsorptivas de H<sub>2</sub>O no equilíbrio bem mais próximas das formas em pó das três zeólitas precursoras do que as observadas com CO<sub>2</sub>. A faixa de pressão relativa para medição da variação da quantidade de H<sub>2</sub>O adsorvida para essas isotermas será entre 0,1 e 0,7.

Figura 42 – Isotermas de adsorção de H<sub>2</sub>O a 313 K das amostras de LTAc e as conformadas a partir dela em pressão relativa (a) e em escala logarítmica (b).



Fonte: autoria própria.

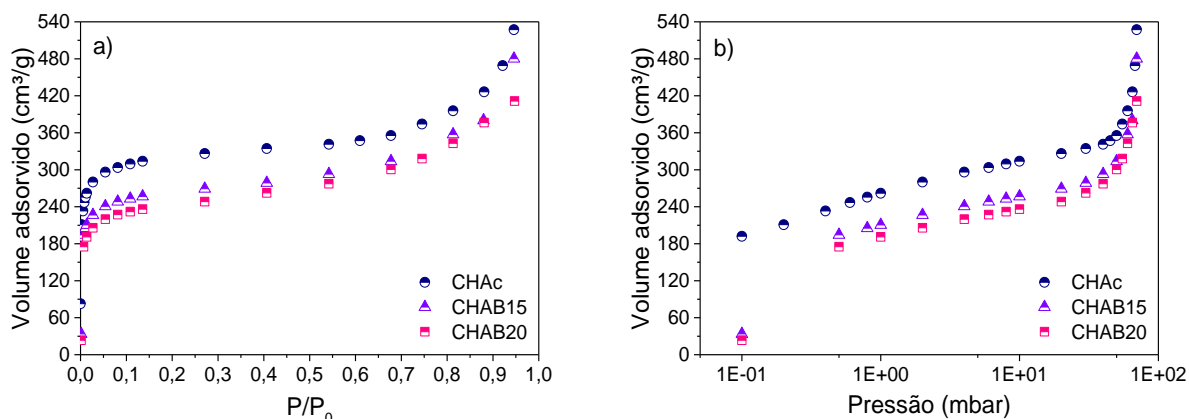
A redução da concentração na fase adsorvida das amostras conformadas em relação à forma LTAc foi de 7,6% para a LTAB15, 11,4% para a LTAB20, 8,6% para a LTAB15A1 e 12,8% para a LTAB25. Logo, o aumento de 10% do teor ligante na composição das amostras conformadas – entre LTAB15 e LTAB25 – causou uma diminuição superior a 5% na quantidade adsorvida de água.

Em geral, mais uma vez se observa que a diminuição da capacidade adsorptiva por meio da inclusão de ligante não acontece de forma proporcional. Apenas a redução de 1,09% entre a LTAB15 e a LTAB15A1 pode ser considerada matematicamente

proporcional. No entanto, mesmo essa aparente proporcionalidade deve ser ponderada com cuidado, pois se sabe que o PVA é removido durante a calcinação do processo de conformação, embora inicialmente seja considerado por definição que a amostra LTAB15A1 contém que 16% de ligantes na formulação.

A Figura 43 novamente indica que a presença de bentonita nas amostras conformadas tem uma efetividade maior com a chabazita do que com a LTA comercial. Contudo, a quantidade de água adsorvida é muito próxima em ambas as amostras, o que também foi observado nas isotermas de caracterização com CO<sub>2</sub>. A amostra CHAB15 apresentou a maior redução de adsorção em relação às formas em pó, que foi de 14,1%, enquanto a amostra CHAB20 teve uma redução de 19,5%. A acentuada diminuição da capacidade de adsorção na chabazita conformada é detalhada na Figura 41 (b), onde se observa que a conformação afeta mais a faixa microporosa na chabazita do que na LTA comercial. Isto pode estar associado com o tamanho das cavidades principais da chabazita (Aysan *et al.*, 2016; Saxton *et al.*, 2010; Yang; John Wiley & Sons., 2003), e com a granulometria de ambas, já que a CHAc possui um tamanho médio de um aglomerado de partículas superior que as zeólitas LTA e que a bentonita em pós.

Figura 43 – Isotermas de adsorção de H<sub>2</sub>O a 313 K das amostras de CHAc e as conformadas a partir dela em pressão relativa (a) e em escala logarítmica (b).

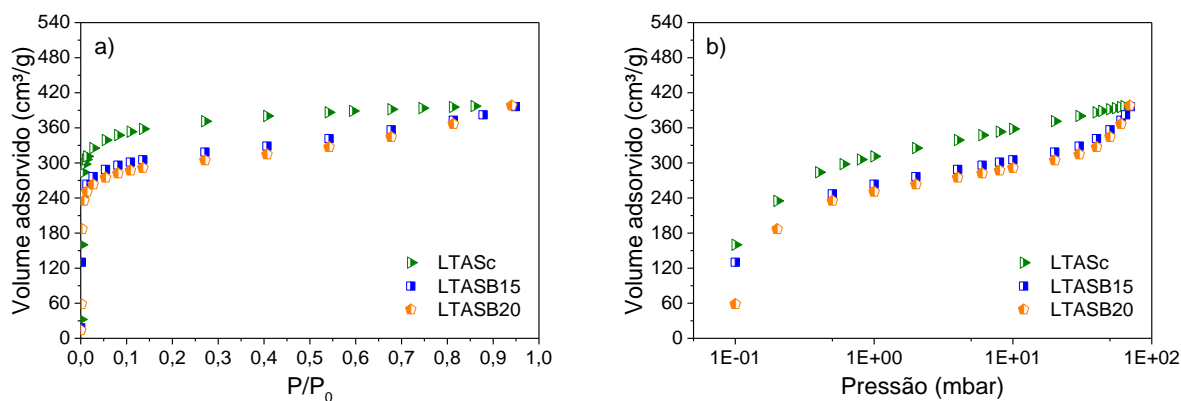


Fonte: autoria própria.

No que diz respeito à zeólita LTAS, que inicialmente apresentou à menor adsorção de CO<sub>2</sub> ao ser conformada, ela demonstrou um desempenho superior na caracterização com moléculas de H<sub>2</sub>O. Pode-se observar que a LTASB15 adsorveu mais água do que a

CHAB15 e chegou muito perto do total da LTAB15. Conforme mostrado na Figura 44, a LTASB15 teve uma redução na capacidade de adsorção de 8,1%, enquanto a amostra LTASB20 teve uma redução de 11,9%.

Figura 44 – Isotermas de adsorção de H<sub>2</sub>O a 313 K das amostras de LTASc e as conformadas a partir dela em pressão relativa (a) e em escala logarítmica (b).



Fonte: autoria própria.

Na comparação direta entre a zeólita LTA comercial e a sintetizada em laboratório, é razoável inferir que a possível presença de outros componentes na amostra comercial contribui para as diferenças observadas. Em termos absolutos de adsorção, nota-se que a LTASB15 adsorveu mais água do que a LTAB15, confirmando a expectativa de um maior favorecimento da adsorção em materiais com elevado grau de pureza, mesmo após a conformação. A Tabela 5 resume o impacto da conformação sobre a capacidade de adsorção de vapor de água no equilíbrio.

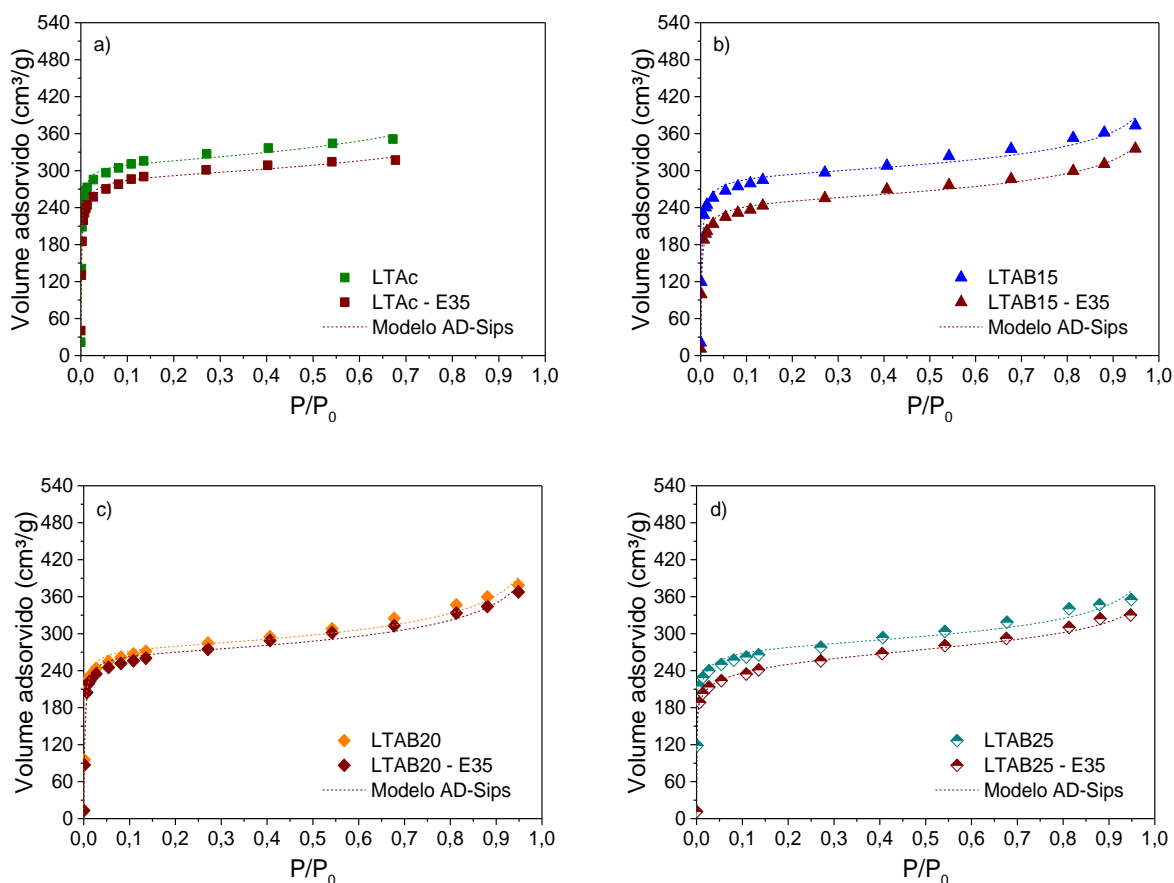
Tabela 5 – Dados de variação na capacidade adsorptiva do material conformado sem correlação proporcional com a variação de fase não adsorptiva na composição do material extrudado.

Par de amostras	Variação (%)	Par de amostras	Variação (%)	Par de amostras	Variação (%)
LTAc-LTAB15	7,6	CHAc-CHAB15	14,1	LTASc-LTASB15	8,1
LTAB15-LTAB20	3,8	CHAc-CHAB20	19,1	LTASc-LTASB20	11,9
LTAB20-LTAB25	1,4	CHAB15-CHAB20	5,0	LTASB15-LTASB20	3,8
LTAB15-LTAB25	5,2				
LTAB15-LTAB15A1	1,0				

Fonte: autoria própria.

Sobre as isotermas de adsorção de H<sub>2</sub>O das amostras conformadas envelhecidas, a redução de capacidade adsortiva foi de 14,1% para a LTAB15, de 3,1% para a LTAB20 e de 12,8% para a LTAB25. Considerando que a LTAc teve uma redução de cerca de 9,1%, pode-se concluir que a conformação favoreceu apenas a LTAB20 para diminuição da desativação. Isso fortalece a hipótese de que existe uma proporção ideal entre cada tipo de fase ativa e inativa para a conformação. Além disso, em termos absolutos de captura de moléculas de água, a LTAB20-E35 adsorveu mais do que a LTAB15-E35 e LTAB25-E35, e bem próxima da LTAc-E35. A Figura 45 apresenta essa evolução de forma bem similar ao ocorrido na caracterização com isotermas de CO<sub>2</sub>.

Figura 45 – Evolução da resistência à desativação com o incremento do teor de ligante argiloso na composição das amostras conformadas. As isotermas de H<sub>2</sub>O a 40 °C antes e após do EEA são mostradas para amostras LTAc (a), LTAB15 (b), LTAB20 (c) e LTAB25 (d).



Fonte: autoria própria.

O Modelo AD-Sips ajustou satisfatoriamente os dados experimentais, não apenas para a LTAc e suas amostras derivadas, mas também para os outros dois tipos de zeólitas estudados neste trabalho, como apresentado posteriormente. A Tabela 6 resume os parâmetros estimados. Pode-se afirmar que houve confirmação da tendência de preservação dos materiais à desativação com o aumento de quantidade de bentonita na composição do extrudado. Essa proteção é aumentada até alcançar um valor de desativação mínima, e então a desativação torna a crescer ao ultrapassar esse teor de ligante que minimiza a desativação do material.

Percentualmente, a diferença de  $q_{máx}$  da LTAB20-E35 para LTAB15-E35 é de cerca de 5%, enquanto que para LTAB25-E35 a diferença de  $q_{máx}$  foi de 3%, também em relação à LTAB20-E35. A homogeneidade na distribuição dos sítios de adsorção, discriminada pelo parâmetro  $n$ , é uma outra vantagem para a amostra com 20% de bentonita. Enquanto que a relação adsorvente/adsorbato (parâmetro  $b$ ) sendo menor para a LTAB20-E35 é uma desvantagem dela sob o ponto de vista do processo de secagem de gás através do TSA, pois indica uma menor afinidade entre eles.

Tabela 6 – Parâmetros obtidos do modelo AD-Sips para isotermas de H<sub>2</sub>O a 313 K para LTAc e derivadas.

Amostras	$q_{max}$ (cm <sup>-3</sup> .g <sup>-1</sup> )	$b$ (mbar <sup>-1</sup> )	$n$	$e$	$R^2$
LTAc	309,35	9,28	0,97	0,13	0,99
LTAc-E35	292,00	8,77	0,78	0,10	0,97
LTAB15	295,27	6,94	0,79	0,09	0,99
LTAB15-E35	254,36	6,23	0,72	0,10	0,99
LTAB20	275,76	5,74	0,97	0,12	0,99
LTAB20-E35	266,48	5,34	0,98	0,12	0,99
LTAB25	274,23	7,22	0,66	0,09	0,99
LTAB25-E35	258,88	6,83	0,64	0,07	0,97

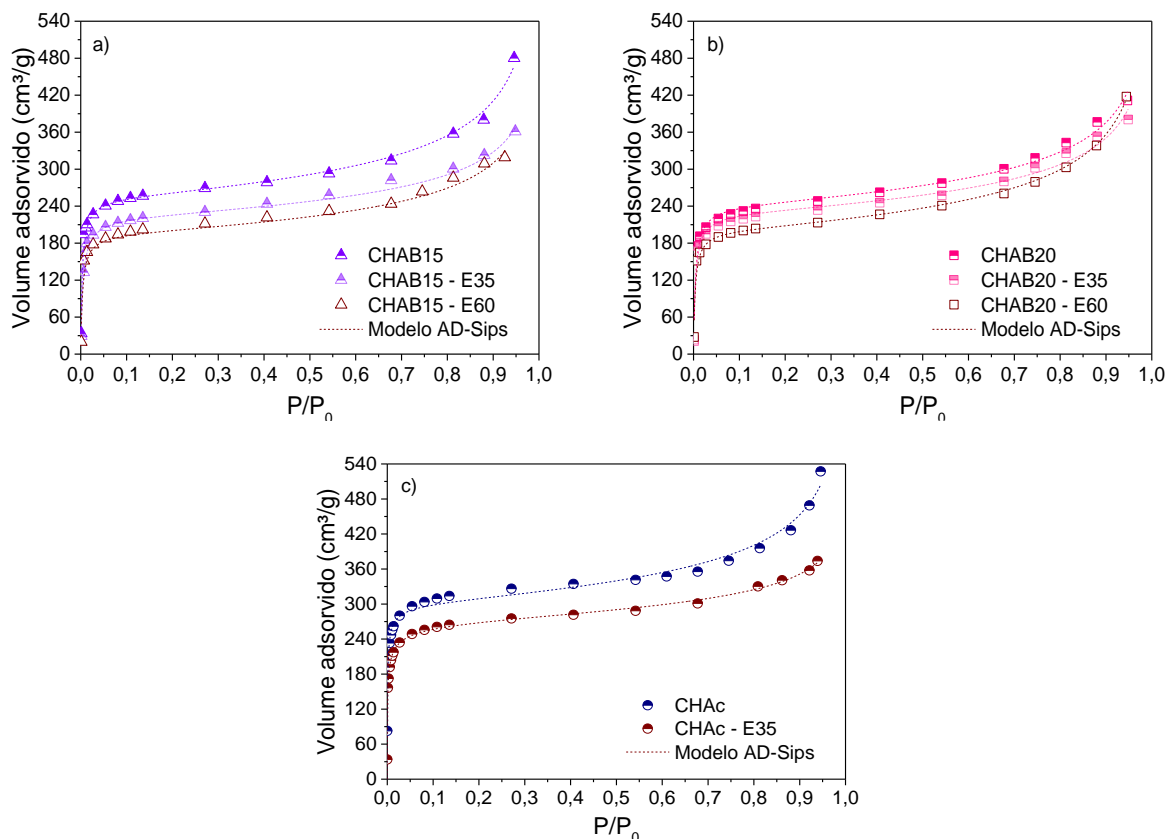
Fonte: autoria própria.

De fato, os parâmetros  $b$  e  $n$  demonstram que melhorias podem ser alcançadas pelo método de conformação se uma formulação com proporção apropriada e otimizada for encontrada. Sobre os valores de  $e$ , relativamente pequenos na escala de 0 a 1, é difícil afirmar que podem ser melhorados pela conformação por extrusão, pois ele relaciona uma característica mais intrínseca dos poros dos materiais. De todo modo, ele indica que a quantidade de moléculas de água condensada em poros perto da faixa da

saturação é significativamente baixa, o que é desejável aparentemente para aplicações industriais para evitar problemas durante a regeneração.

Os resultados de adsorção de água para amostras conformadas e envelhecidas a partir da chabazita foram semelhantes aos da LTA comercial após o envelhecimento a 35 ciclos, e, principalmente, bem promissores em 60 ciclos – devido a tendência demonstrada em ambas os tipos de isothermas medidas (ver seção 4.3.2).

Figura 46 – Isotherma de vapor de H<sub>2</sub>O a 313 K para as amostras conformadas com a percussora CHAc. No lado esquerdo (a) estão as isothermas antes e após do EEA em duas condições para a CHAB15, e do lado direito (b) da CHAB20. Na parte inferior (c), apresenta-se a isothermas da chabazita em pó antes e depois de 35 ciclos apenas.



Fonte: autoria própria.

Dentre os resultados de desativação das amostras de chabazita conformadas (Figura 46), somente a CHAB15-E60 mostrou uma redução percentual de quantidade adsortiva superior ao da CHAc envelhecida, resguardando a diferença de 25 ciclos entre elas. Esses resultados realçam muito mais a importância da proporção em torno de 20%

de bentonita na composição. A CHAB20 envelhecida, tanto em 35 ciclos quanto em 60 ciclos, teve reduções percentuais inferiores à a CHAc-E35.

Os efeitos da conformação sobre a capacidade de adsorção têm se mostrado como um fator preponderante sob os efeitos do EEA. Visto que o impacto da conformação foi mais intensa na chabazita do que na LTA comercial, pode-se inferir pelas isotermas da Figura 46 que as isotermas das envelhecidas desativaram abaixo do esperado, o que deve estar relacionado com as interações específicas de cada adsorvente com o ligante. Isto é mais um indício que a associação de zeólita e bentonita tem a capacidade de prover resistência térmica e mecânica, e de preservar o material contra a desativação hidrotérmica como consequência.

Tabela 7 – Parâmetros obtidos do modelo AD-Sips para isotermas de vapor de H<sub>2</sub>O a 313 K para CHAc e derivadas.

Amostras	$q_{max}$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	$b$ (mbar <sup>-1</sup> )	$n$	$e$	$R^2$
CHAc	305,73	19,19	0,63	0,18	0,95
CHAc-E35	285,20	13,47	0,45	0,11	0,99
CHAB15	253,40	4,04	1	0,21	0,98
CHAB15-E35	222,25	2,74	1	0,17	0,98
CHAB15-E60	195,27	3,39	1	0,20	0,96
CHAB20	240,96	3,16	1	0,19	0,97
CHAB20-E35	228,19	3,24	1	0,19	0,96
CHAB20-E60	200,33	3,76	1	0,25	0,99

Fonte: autoria própria.

Para a chabazita, a diferença de  $q_{máx}$  da CHAB15-E35 para CHAB20-E35 é de cerca de 2,7% a menos (conforme dados da Tabela 7). O também A CHAB20 apresenta o parâmetro  $b$  é o menor antes do envelhecimento, o que aconteceu também com a LTAB20. Contudo, as amostras envelhecidas da CHAB20 passam a ter valores de  $b$  maiores que as envelhecidas da CHAB15, sendo isso uma vantagem. Por outro lado, pode-se afirmar pelo r-quadrado que o ajuste do modelo para chabazita não foi tão eficiente quanto na LTA. Além disso, o parâmetro  $n$  parece não estar relacionado com as variações no perfil das isotermas das amostras conformadas nesse caso, pois mantém um valor próximo de 1 para todas elas.

A Tabela 8 mostra os percentuais de redução da capacidade de adsorção de água conforme mostrado nas isotermas da Figura 46.



Tabela 8 – Redução percentual de capacidade adsorptivas após o EEA para amostras de chabazita em relação as não envelhecidas.

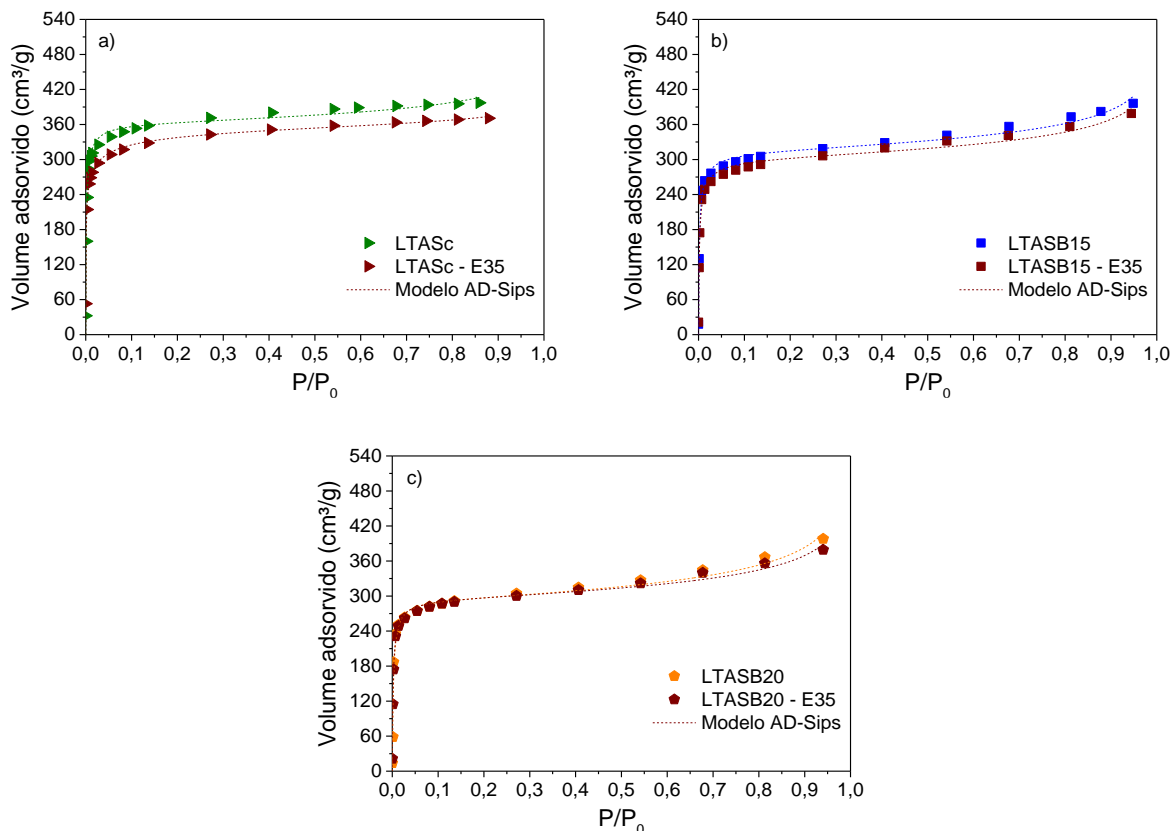
Amostras	Redução de capacidade de adsorção (%)	Amostras	Redução de capacidade de adsorção (%)
CHAc – E35	16,1	LTAc – E35	9,12
CHAB15 – E35	12,6	LTAB15 – E35	14,05
CHAB20 – E35	6,7	LTAB20 – E35	30,8
CHAB15 – E60	21,3	LTAB25 – E35	12,68
CHAB20 – E60	13,6		

Fonte: autoria própria.

Em suma, os patamares das isotermas envelhecidas em 60 ciclos de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O da CHAB15 e CHAB20 são bem próximas das envelhecidas em 35 ciclos, diferentemente do observado com a LTA ao ser envelhecida (ver seção 4.3.2). Entretanto, LTAB15 e LTAB20 desativam menos proporcionalmente adsorvendo H<sub>2</sub>O em termos absolutos de adsorção (ao se considerar apenas 35 ciclos de EEA). Essa quantidade inferior de água adsorvida nas chabazitas é igualmente observada quando comparada com a LTAS (ver Figura 47). Diferentemente do observado nas isotermas de CO<sub>2</sub>, a LTAS apresentou as menores reduções de adsorção de H<sub>2</sub>O quando submetidas ao EEA. A redução da quantidade de vapor de água adsorvida para os pares de LTASB15 e LTASB20 são 3,7 e 1,2%, correspondentemente, considerando a faixa de pressão relativa citada no início desta seção. Portanto, é possível assumir que a desativação dos adsorventes pelo EEA afeta menos a adsorção de H<sub>2</sub>O do que de CO<sub>2</sub> nas três zeólitas deste estudo. Esse melhor desempenho das amostras envelhecidas na adsorção de água pode ser favorecido pela variação da concentração de Si e Al ao se adicionar bentonita (Et-Tayea *et al.*, 2022), pois esses novos valores de concentração influenciam na redistribuição estrutural de cátions de compensação durante a conformação.

Em porcentagem, a diferença de  $q_{máx}$  de LTASB15-E35 para LTASB20-E35 é de cerca de 4% a mais, bastante próxima, mas ainda menor do que a variação do teor de aglutinante de 5%. Novamente, o parâmetro  $b$  é menor na amostra conformada com 20% de ligante.

Figura 47 – Isoterma de vapor de H<sub>2</sub>O a 313 K para as amostras conformadas a partir da LTASc. O gráfico (a) contém as isotermas antes e após do EEA, em de 35 ciclos, para a LTASc, o (b) para LTASB15 e o (c) para LTASB20.



Fonte: autoria própria.

Em resumo, as isotermas de H<sub>2</sub>O apresentam bem menos sensibilidade à adição de ligantes como efeito do processo de conformação em comparação ao verificado nas isotermas de CO<sub>2</sub>. Os patamares e os perfis das isotermas de vapor de água são muito próximos.

Tabela 9 – Parâmetros obtidos do modelo AD-Sips para isotermas de vapor de água a 313 K para LTASc e derivadas.

Amostras	$q_{max}$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	$b$ (mbar <sup>-1</sup> )	$n$	$e$	$R^2$
LTASc	363,29	8,82	0,87	0,06	0,98
LTASc-E35	345,16	11,54	0,42	0,03	0,97
LTASB15	316,04	7,12	0,80	0,09	0,99
LTASB15-E35	304,51	6,47	0,78	0,09	0,99
LTASB20	295,12	5,47	1,00	0,12	0,97
LTASB20-E35	292,76	6,86	0,88	0,10	0,99

Fonte: autoria própria.

#### 4.5. Medição da porosidade e da densidade por picnometria

No estudo publicado por Almeida (2020), foram relatadas densidades da ordem de 1,13 e 1,14  $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$  para duas zeólitas denominadas por ZSM-5\_16 e ZSM-5\_20, por exemplo. Nesses casos, os sufixos "16" e "20" indicam o percentual de ligantes, com 5% de PVA dentro desses totais, enquanto que o restante disso é composto por sílica como ligante principal. Os volumes de poros correspondentes foram de 0,115 e 0,123  $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ , respectivamente. Para efeitos de comparação, observou-se que uma chabazita comercial na forma de pélete cilíndrico apresentou um volume total de poros de aproximadamente 0,28  $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ , conforme mencionado em Santiago *et al.* (2019).

Os resultados de volumes totais de poros obtidos nesta análise ajudam a explicar, em parte, a significativa redução na capacidade de adsorção de equilíbrio dos materiais que foram conformados com PVA. Embora tenha havido o desejado aumento do volume de micro (ver Figura 40), há uma redução de porosidade total ao redor de 5 a 10% de acordo com apresentado na Tabela 10.

Tabela 10 – Resultados de densidade (ou peso específico) e de volume total de poros de um grupo de amostras conformadas selecionados através dos resultados prévios.

Amostras	Densidade média ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Porosidade total média ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
LTAB15	1,972	0,493
<b>LTAB15A1</b>	<b>1,910</b>	<b>0,476</b>
LTAB20	2,002	0,501
<b>LTAB20A1</b>	<b>1,985</b>	<b>0,466</b>
CHAB15	2,009	0,502
CHAB20	2,201	0,546
<b>CHAB20A1</b>	<b>1,996</b>	<b>0,499</b>
LTASB15	2,075	0,518
LTASB20	2,146	0,534
<b>LTASB20A1</b>	<b>2,032</b>	<b>0,511</b>

Fonte: autoria própria.

A redução de porosidade pode ser ocasionada por duas hipóteses: a primeira é que os poros originados pela remoção do PVA – durante a calcinação – não tem sítios ativos com energia suficiente para incrementar a quantidade adsorvida. A segunda é que,

durante essa geração de poros em áreas mais próximas à superfície externa do adsorvente em conjunto com a absorção de calor, os compostos tenham sofrido um processo de retração estrutural mais intenso – descrito em inglês como *shrinkage* (Et-Tayea *et al.*, 2022; Lahoti *et al.*, 2018; Weiß *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2019) – diminuindo o volume total de poros disponível. Além disso, não se deve ignorar a ocorrência das duas hipóteses simultaneamente.

Então, a partir dessas evidências e hipóteses se conclui que, para esse método de conformação, o emprego do PVA não compensa em vários aspectos, mesmo alcançando o objetivo de geração de porosidade:

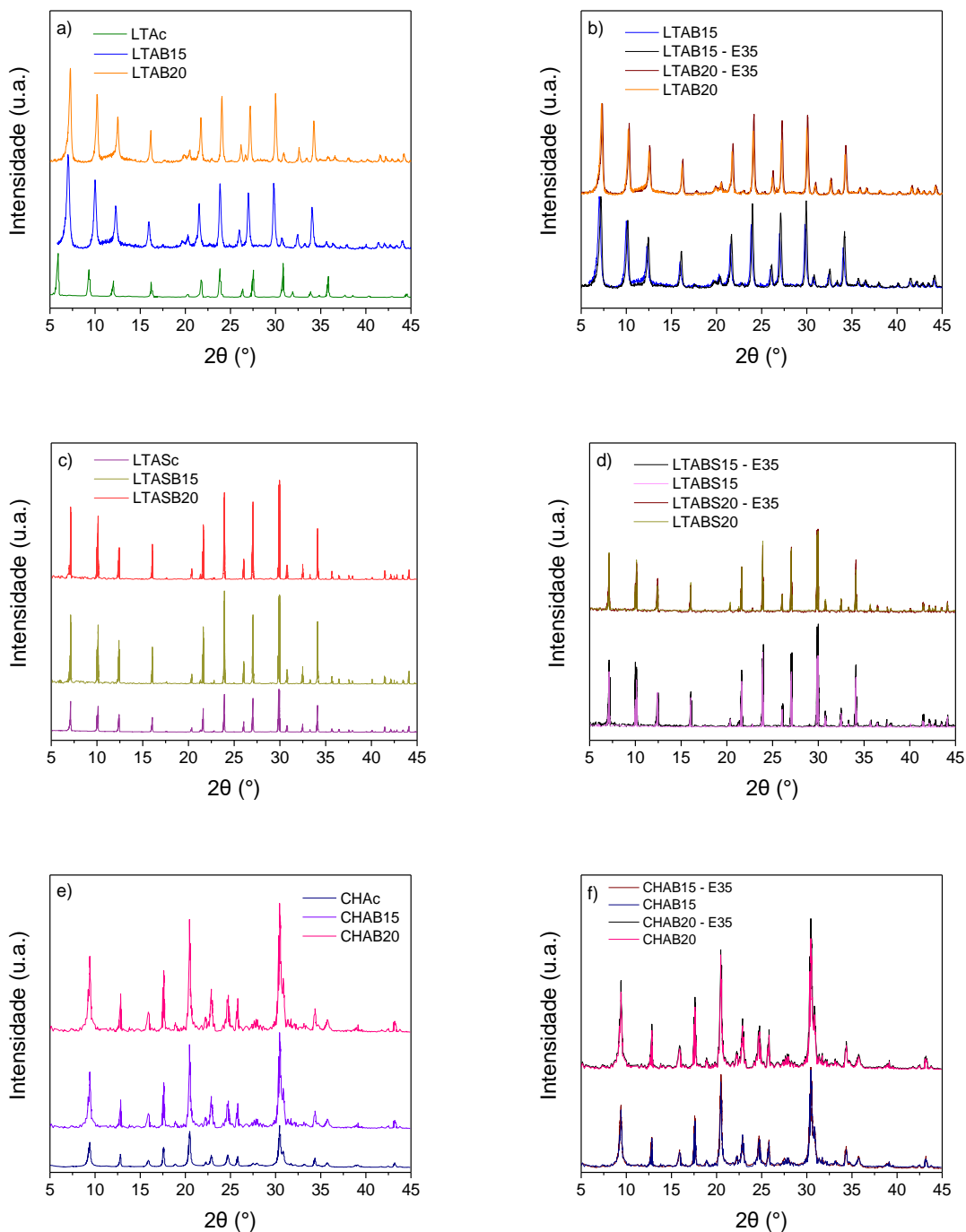
- Não conferiu aumento de resistência térmica e mecânica;
- Não conferiu resistência hidrotérmica à do material desativação;
- Reduz a densidade das amostras, afetando a porosidade total de tal forma que o aumento de microporosidade verificado não supre a atividade adsortiva.

Portanto, a partir da Tabela 10, assim como pelos dados verificados na literatura, é possível estabelecer que a conformação deste estudo resulta na densificação dos materiais, sem reduzir o volume total de poros dos materiais conformados. No entanto, é importante mencionar que valores de densidade ainda mais elevados poderiam ser alcançados, uma vez que as amostras ainda apresentam deformidades estruturais e visuais, exceto ao que está detalhado na seção 4.7.

#### **4.6. Difração de raio-X (DRX)**

Para a discussão dessa análise é importante ressaltar que a umidade e outros fatores externos podem afetar a leitura dos dados aumentando o ruído nos difratogramas, especialmente em materiais zeolíticos (Rhodes, 2010). Por isso, torna-se relevante a seleção dos picos característicos dos materiais zeolíticos, que se encontram na faixa de  $2\theta^\circ$  de 20 a 35 aproximadamente (Structure Commission Of The International Zeolite Association (IZA-SC), 2017). As amostras em pó apresentaram difratogramas com pouco ruído, enquanto as conformadas apresentaram mais interferência devido à presença de argila inorgânica e seus contaminantes comuns.

Figura 48 – No lado direito estão os gráficos (a, c, e) com os difratogramas das amostras em pó e conformadas, e do lado esquerdo (b, d, f) há os difratogramas das amostras antes e após o EEA em 35 ciclos.



Fonte: autoria própria.

Os gráficos (b, d, f) no lado direito da Figura 48 apresentam comparativos dos resultados obtidos para as amostras conformadas antes e após ao EEA em 35 ciclos para

cada tipo de zeólita. Os difratogramas praticamente se sobrepõem independentemente da quantidade de ligante na composição. Contudo, as pequenas variações nos perfis indicam que o tamanho médio das células unitárias dos cristais sofreu mudanças significativas. O cálculo dos tamanhos dos cristais em cada cenário foi feito a partir da Equação de Scherrer e da Lei de Bragg, como uma maneira de parametrizar o grau de cristalinidade das amostras conformadas estabelecendo as formas em pó de cada zeólita como referência.

A formação de coque é uma hipótese bastante plausível sobre causa da alteração do tamanho do cristal dessas amostras envelhecidas. No entanto, com base nos difratogramas, percebe-se que a metodologia de conformação e o EEA não causaram mudanças significativas nas fases características identificadas. O padrão dos perfis e as posições foram mantidas, ainda que tenha sido observado que a intensidade relativa dos picos apresentou uma amplificação em decorrência dos métodos experimentais utilizados.

Tabela 11 – Evolução do tamanho médio dos cristais das amostras obtido a partir dos resultados obtidos pelos difratogramas empregando a Equação de Scherrer para análise dos efeitos da conformação e do EEA.

<b>Amostras virgens</b>	<b>Tamanho médio do cristal virgem (%)</b>	<b>Amostras envelhecidas</b>	<b>Tamanho médio do cristal envelhecido (%)</b>
LTAc	100	-	-
LTAB15	116	LTAB15 - E35	128
LTAB20	136	LTAB20 - E35	142
CHAc	100	-	-
CHAB15	124	CHAB15 - E35	128
CHAB20	131	CHAB20 - E35	132
LTASc	100	-	-
LTASB15	123	LTASB15 - E35	135
LTASB20	125	LTASB20 - E35	132

Fonte: autoria própria.

Analisando os resultados em percentuais apresentados na Tabela 11, nota-se que variação do tamanho dos cristais é maior após a conformação do que após a metodologia de envelhecimento. Em relação à conformação, somente a amostra LTAB15 apresentou uma alteração abaixo de 20%. Enquanto isso, as variações observadas nas amostras envelhecidas não passaram de 15% em relação às respectivas amostras virgens.

Mais uma vez, as alterações das amostras envelhecidas em relação às suas amostras virgens são as menores quando há maiores proporções de bentonita: LTAB20-E35, CHAB20-E35 e LTASB20-E35 tiveram variações na cristalinidade em 7%, 1% e 6% respectivamente. Em contraste, CHAB15-E35 apresentou uma variação de 4%, enquanto que a LTAB15-E35 e a LTASB15-E35 ambas apresentaram mudança em 12%. Ressalta-se que Nascimento (2021) reportou uma variação de cerca de 40% dos cristais da LTAc-E35, e que Moura (2022) também verificou redução de cristalinidade<sup>11</sup> na LTASc-E35 e na CHAc-E35 em torno de 89 e 32%, que são variações de cristalinidade percentualmente bem acima do observado nas amostras conformadas. Claramente, as amostras de chabazita conformadas apresentam as menores variações de cristalinidade após o EEA, como esperado conforme os resultados já apresentados. A relação dos demais resultados (do FRX, sobretudo) com o DRX indica uma possível influência da presença de potássio na composição da chabazita, o que corrobora com os resultados de difração e discussões relatados por Moura (2022) e com a seção 4.2 desta tese. Isto também pode estar associado com a estrutura diferente da célula unitária (ver seção 2.3.2).

Esse “alargamento” das células unitárias verificado neste estudo, indica uma incorporação de componentes na rede espacial interplanar cristalina ainda que mantenha o padrão do difratogramas (Yu *et al.*, 2021) – a bentonita e as zeólitas devem realizar a troca iônica (ver seção 2.3.2) com a conformação. Quanto ao EEA, esse fenômeno sugere o ataque das moléculas de vapor de água e dos hidrocarbonetos (muito provavelmente proveniente do *n*-heptano usado no ensaio) – ainda que não haja detecção de fase referente ao coque nos difratograma – nas camadas de superfície das peneiras moleculares durante a variação de temperatura.

---

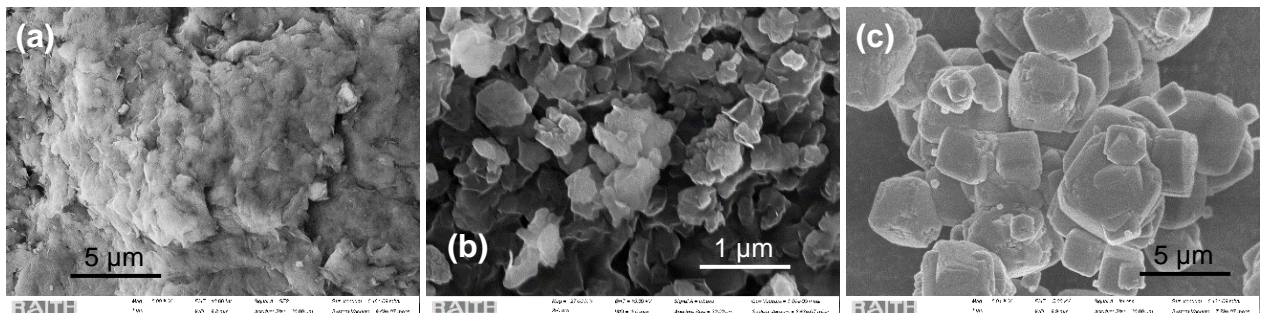
<sup>11</sup> Na tese de Moura a LTASc e a CHAc são identificadas como S-LTAc-SiAl1-Na-V e S-CHAc-SiAl2-Na-V.

No que diz respeito à associação da formação de coque com o processo de desativação, a literatura científica apresenta resultados conflitantes. Alguns estudos recentes relatam a diminuição do tamanho dos cristais (Cardoso *et al.*, 2022; García-Gómez *et al.*, 2022; He *et al.*, 2022; Moura *et al.*, 2022), enquanto outros mencionam um aumento, como observado neste estudo (Nascimento, 2021; Yu *et al.*, 2021). É provável que a incorporação interplanar de íons, como mencionado no parágrafo anterior, possa impedir o encolhimento da célula unitária das zeólitas conformadas. Isso ressalta mais uma vez a importância da quantidade adequada de bentonita ou outros componentes em composições conformadas, uma vez que os resultados de variação na cristalinidade nas formas em pó foram significativos.

#### 4.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica obtidas revelam as alterações morfológicas ocorridas antes e após os processos de conformação e EEA. Na Figura 49 as superfícies morfológicas são apresentadas conforme o estabelecido na literatura: antes da conformação, a bentonita é amorfa, enquanto as zeólitas exibem estruturas organizadas. É importante notar que não foi possível visualizar na CHAc (Figura 49 (b)) um cristal tão “perfeito” como na LTASc (Figura 49 (c)).

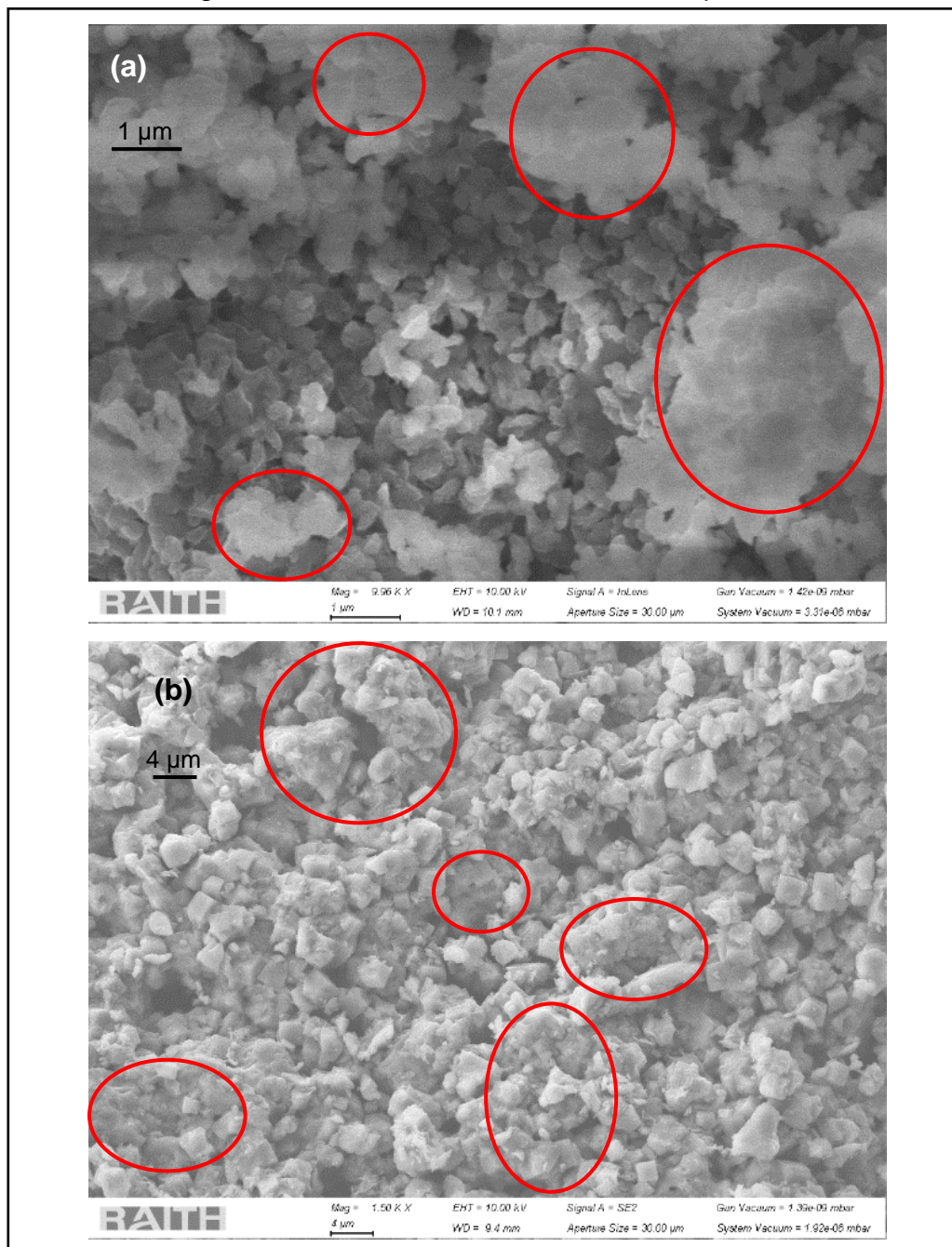
Figura 49 – Imagens de microscopia eletrônica das formas em pó da bentonita (a), da chabazita (b) e da LTA sintetizada (c). A magnitude das imagens (a) e (c) é 5,00 K X com escala de 1  $\mu\text{m}$ , e para a (b) foi de 25,00 K X com escala de 200 nm. O tamanho de abertura ocular para as três imagens é de 30  $\mu\text{m}$ .



Fonte: autoria própria.



Figura 50 – Imagens de microscopia eletrônica da CHAB20 (a) – magnitude de 10,00 K X – e da LTAB20 (b) – magnitude de 1,50 K X. Ambas as imagens com tamanho de abertura de 30  $\mu\text{m}$ .



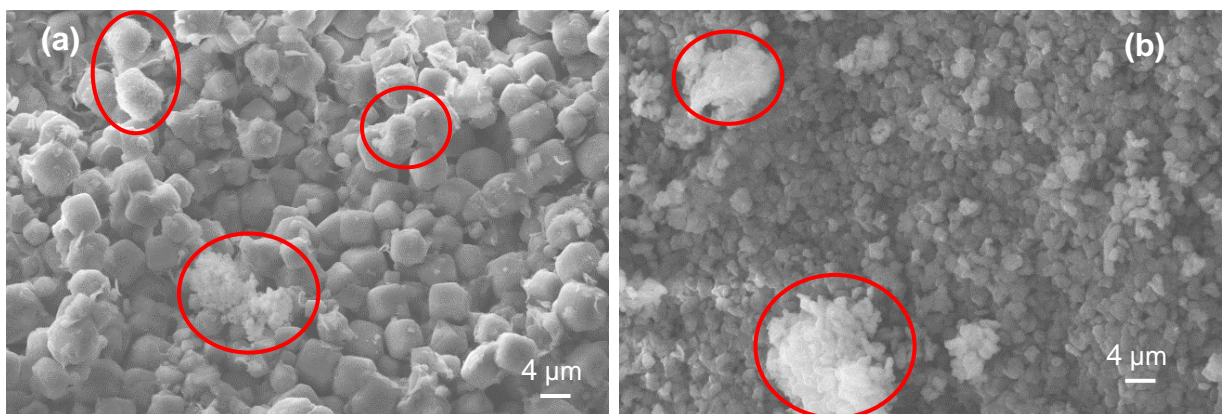
Fonte: autoria própria.

A Figura 50 tem imagens de amostras conformadas em que se pode observar morfologias diferentes, quando comparadas com a Figura 49, devido à presença da bentonita. As regiões assinaladas com elipses vermelhas são exemplos de zonas em que

muito provavelmente há um excesso de concentração de bentonita, indicando que ela recobre a superfície das partículas das zeólitas, e conseqüentemente as aberturas dos poros. Isso corrobora com o relatado pela literatura, que foi apresentado na revisão bibliográfica (ver seção 2.3) e na seção de materiais (ver seção 3.1) desta tese, e com o que foi especulado e discutido sobre a redução de porosidade e de capacidade adsortiva ocasionada pela conformação (seções 4.3, 4.5 e 4.4, respectivamente). A partir disso é possível afirmar que a adição de bentonita durante a extrusão forma uma camada espessa distribuída de forma irregular, aleatória e esporádica, justamente como relatado por Xu e colaboradores (2020), alterando morfologia de superfície original das partículas das zeólitas.

As imagens das amostras conformadas envelhecidas não apresentam alterações tão destacadas, assim como ocorrido com as análises de DRX (ver seção 4.6). No entanto, pode-se ver nas regiões assinaladas da Figura 51 que algumas partículas das amostras apresentam um aspecto “granuloso” diferente e não identificado nas figuras anteriores. Como isso foi observado apenas em amostras conformadas envelhecidas em 60 ciclos, existe uma razoável possibilidade de estar associado com um processo mais intenso de desativação do material, visto que nas outras análises com 35 ciclos não haja indicativo algum dessa modificação estrutural.

Figura 51 – Imagens de microscopia eletrônica das LTASB20-E60 (a) – magnitude de 1,50 K X – e da CHAB20-E60 (b) – magnitude de 5,00 K X. Ambas as imagens com tamanho de abertura de 30  $\mu\text{m}$ .



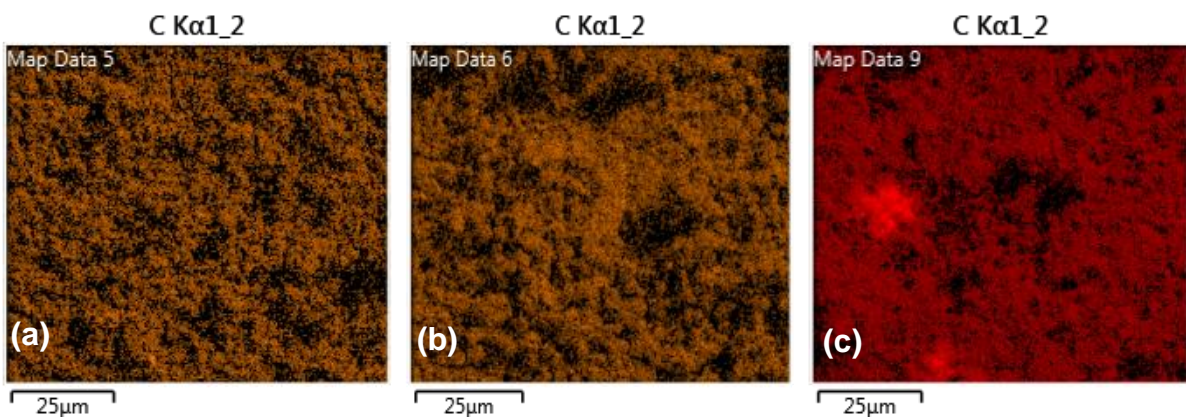
Fonte: autoria própria.

Uma justificativa para que análises como DRX e FTIR não identificarem essa modificação nas amostras após 60 ciclos de EEA, deve-se a forma de preparação da amostra para os ensaios. Enquanto que o MEV não necessita alteração do formato das amostras extrudados para serem analisadas, as amostras conformadas são transformadas em pó para os ensaios de DRX e FTIR e essa moagem pode diluir ou extinguir essas partículas diferentes para detecção.

A Figura 52 apresenta exemplos de mapas de MEV-EDS para três amostras conformadas para comprovar qualitativamente a presença ou ausência do elemento carbono após o EEA. Apenas a amostra LTASB15-E35 apresentou concentração em alguns pontos da superfície, demonstrando novamente a importância da quantidade apropriada de ligante na amostra conformada ao serem submetidas ao EEA.

Não foi possível identificar nas imagens microscópicas relativas à Figura 52 (c) os aglomerados incomuns de partículas "granulosas" observados na Figura 51. Portanto, não se pode afirmar que carbono encontrado LTASB15-E35 seja a possível causa da modificação na estrutural superficial das LTASB20-E60 e CHAB20-E60. Infelizmente, as imagens da Figura 52 foram geradas por outro equipamento (conforme detalhado na seção 3.3) diferente ao utilizado para a Figura 51.

Figura 52 – Mapas de energias dispersivas por espectroscopia das amostras (a) LTASB20-E0, (b) LTASB20-E35 e (c) LTASB20-60.



Fonte: autoria própria.

Além disso, não foi possível detectar concentrações significativas de carbono nas amostras LTASB20-E60 e CHAB20-E60, apesar de mais de 10 tentativas em cada amostra. No caso da LTASB15-E35, identificados apenas dois sítios com carbono nessas

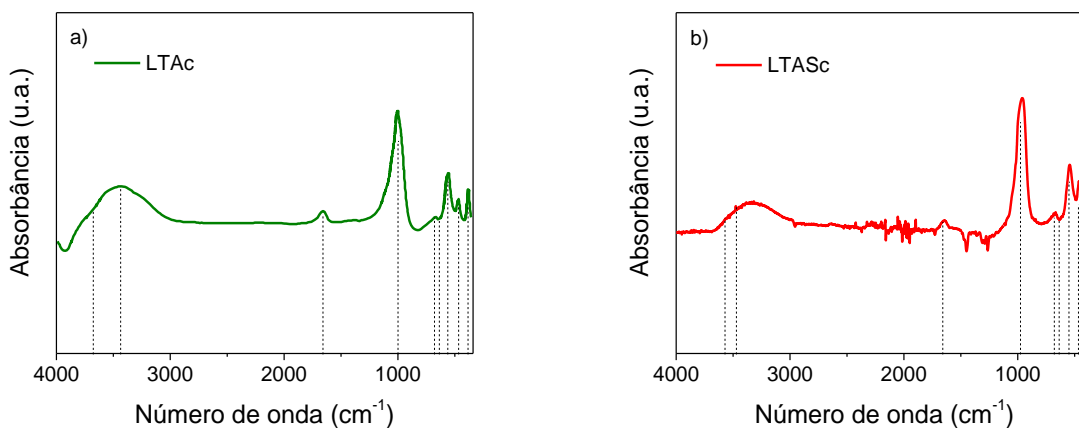
mesmas tentativas. É importante destacar que o MEV-EDS não é a técnica recomendada para quantificar carbono, pois pode superestimar o valor real da medida.

#### 4.8. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR

A técnica de FTIR é amplamente empregada na caracterização de materiais devido à sua capacidade de identificar grupos funcionais nas amostras por meio da absorção de energia em comprimentos de onda específicos. Neste estudo, o FTIR foi utilizado como mais uma alternativa de identificação dos efeitos da conformação e do EEA, observando a presença ou ausência de novas bandas de absorção.

Os espectros de absorção de infravermelho das zeólitas em pó LTAc e LTASc são apresentados na Figura 53.

Figura 53 – Espectros de absorção no infravermelho para a LTA comercial (a) e para a LTA sintética (b)<sup>12</sup>.



Fonte: autoria própria.

É possível identificar um leve deslocamento dos picos da amostra sintetizada em laboratório nos comprimentos de ondas descritos a seguir:

---

<sup>12</sup> Como mencionado na seção de materiais e métodos (ver seção 3.3) parte das amostras foram analisadas na UFC e outra parte na MS&T em equipamentos com procedimentos substancialmente diferente. Por isso o gráfico (a) e (b) da Figura 51 tem resoluções diferentes.

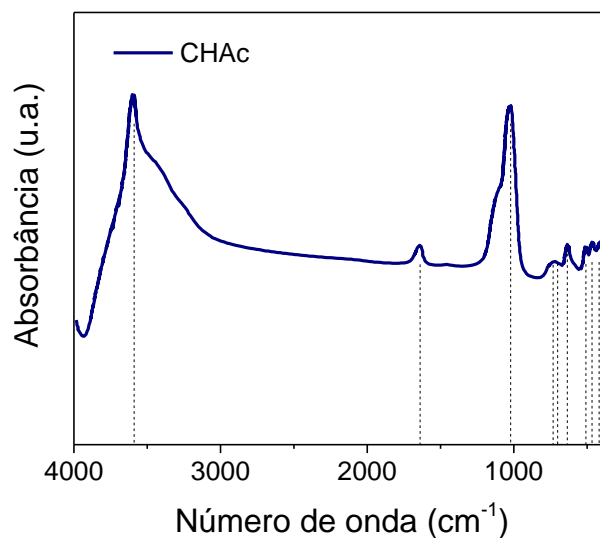
- Os números de onda 3500 e 1655  $\text{cm}^{-1}$  são característicos da água adsorvida da atmosfera ambiente. A banda de 3500 resulta do estiramento assimétrico dos grupos hidroxila das moléculas de água (Moreira *et al.*, 2019) e a banda 1655 provavelmente está relacionada à deformação das moléculas de água;
- Os números de onda 1000, 678 e 457  $\text{cm}^{-1}$  estão associadas a bandas de estiramento assimétrico, estiramento simétrico e de deformação da estrutura tetraédrica “TO<sub>4</sub>”, respectivamente (Kim; Choi; Kim, 2010);
- As bandas identificadas nos números de onda 560 e 378  $\text{cm}^{-1}$  são relacionadas às vibrações de duplo anel de quatro membros, as estruturas DC4 (Markovic; Dondur; Dimitrijevic, 2003).

Apesar de chabazita também ser um tipo de zeólita, a absorção no infravermelho dela apresenta perfil e bandas consideravelmente distintas da LTA, como mostrado

Figura 54 (Aysan *et al.*, 2016; Geng *et al.*, 2018):

- O número de onda de 3605  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a ligações com átomos de hidrogênio na estrutura da chabazita;
- A banda referente ao estiramento dos grupos hidróxido da água adsorvida está em 3436  $\text{cm}^{-1}$ ;
- O número de onda de 1644  $\text{cm}^{-1}$  está associado com a deformação das moléculas de água adsorvidas pela chabazita;
- As bandas de números de onda 1028 e 770  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionadas, respectivamente, ao estiramento assimétrico e simétrico do “TO<sub>4</sub>”;
- O número de onda de 730  $\text{cm}^{-1}$  se relaciona com as vibrações do DC4;
- Já os números de 632 e 519  $\text{cm}^{-1}$  são associados às vibrações de anéis duplos com seis membros (DC6), que caracterizam a chabazita em si, estando associando com o DC4;
- Por fim, os números de onda 465  $\text{cm}^{-1}$  e 419 são relacionados com a deformação do “TO<sub>4</sub>”.

Figura 54 – Espectros de absorção no infravermelho para a chabazita sintética.

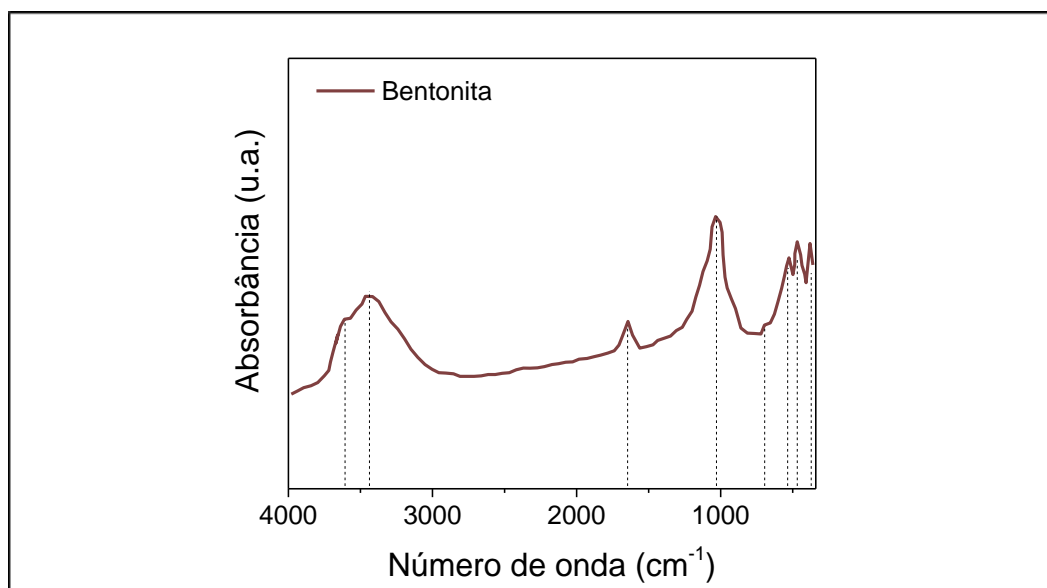


Fonte: autoria própria.

A Figura 55 apresenta o resultado para bentonita, que, por ser também um aluminossilicato, apresenta um grau razoável de semelhança no perfil do espectro de absorção de infravermelho com as zeólitas:

- As faixas de números de onda de 3700 a 3100  $\text{cm}^{-1}$  apresentam bandas relativas ao estiramento de grupos hidroxilas estruturais (Abukhadra *et al.*, 2019; Abukhadra; Adlii; Bakry, 2019; Dardir *et al.*, 2018; Shaban *et al.*, 2018);
- A banda que emerge em torno de 1640  $\text{cm}^{-1}$  está associada com as moléculas de água adsorvidas (Abukhadra *et al.*, 2019; Shaban *et al.*, 2018);
- As faixas de números de onda em torno de 1100 a 900  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionadas com as ligações com Si e Al nas estruturas tetra e octaédricas características da montmorillonita (Abukhadra; Adlii; Bakry, 2019; Benguella; Yacouta-Nour, 2009; Shaban *et al.*, 2018);
- As bandas na faixa de 700 a 400  $\text{cm}^{-1}$  se referem com o estiramento de ligações de silício ou alumínio com oxigênio (Kumar; Lingfa, 2020).

Figura 55 – Espectros de absorção no infravermelho para bentonita em pó.



Fonte: autoria própria.

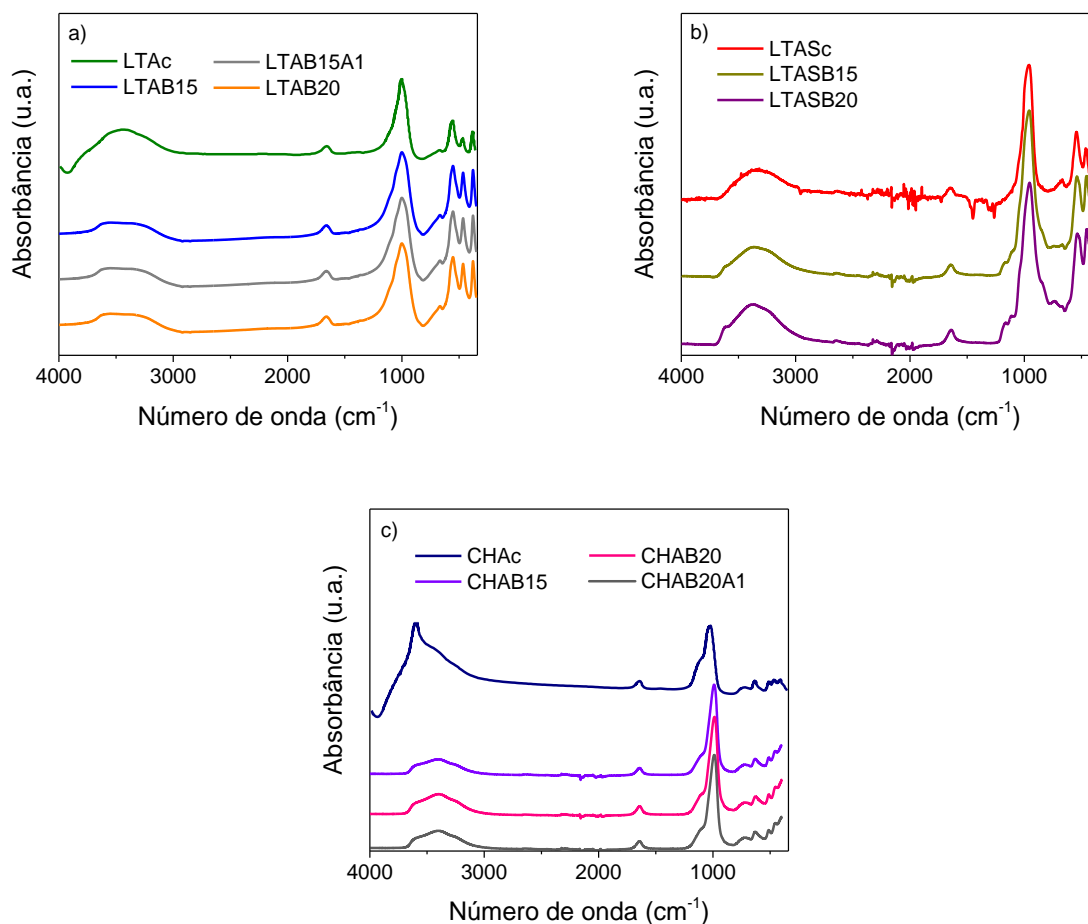
A Figura 56 (a) mostra que algumas bandas das amostras conformadas foram suavemente afetadas e deslocadas em relação à forma em pó da LTA, bem como houve uma modificação leve dos perfis de absorção no infravermelho. Tais alterações podem ser consequências da variação na composição elementar das amostras conformadas após a adição da bentonita. A faixa de número de onda entre 4000 e 2700  $\text{cm}^{-1}$  é a principal afetada pela conformação, e essa faixa contempla uma zona de espectro de absorção não muito relevante para as discussões relativas aos efeitos do EEA.

A faixa de 700 a 400  $\text{cm}^{-1}$  também apresenta modificações, porém apenas na intensidade dos picos. Visto que os elementos de Si e Al estão associados com a faixa com bandas que se referem ao estiramento das ligações desses átomos com o oxigênio, essa modificação pode ser explicada pela presença deles advindos da bentonita.

O gráfico (b) apresenta os efeitos da conformação na LTA sintetizada em laboratório. Nele, é possível observar ainda mais claramente as modificações nas faixas mencionadas para a zeólita LTA comercial, em que os picos tendem a ficar mais estreitos e intensos. Além o mencionado no parágrafo anterior, destaca-se o aumento considerável na intensidade do pico em torno de 1000  $\text{cm}^{-1}$ , banda característica da estrutura  $\text{TO}_4$ .

Pode-se notar também que, ao aumentar o teor de bentonita nas amostras, surge um pico secundário logo à esquerda do pico principal com número de onda de  $1116\text{ cm}^{-1}$ .

Figura 56 – Espectros de absorção no infravermelho para as amostras conformadas de LTA comercial (a), para a LTA sintetizada (b) e chabazita (c).



Fonte: autoria própria.

A análise dos espectros das amostras de chabazita igualmente indica a presença de um pico secundário, que se torna mais pronunciado com a conformação da amostra e o aumento da concentração de bentonita. Isso sugere uma relação entre a presença ou ausência de potássio na estrutura tetraédrica e octaédrica das zeólitas sintetizadas (ver seção 4.2). No entanto, a inserção de bentonita confere uma adição mínima de K à amostra conformada LTASc, que não continha esse elemento (ver também seção 4.6).



A Figura 56 (c) também revela que as amostras conformadas de chabazita sofrem mais alterações nos perfis do que as duas LTA, constatando, de certa forma, uma menor compatibilidade entre a chabazita e a bentonita durante a conformação. As faixas de números de onda entre 4000 e 2700  $\text{cm}^{-1}$  e abaixo de 500  $\text{cm}^{-1}$  são as mais modificadas devido à presença do ligante.

Com base nos resultados de FTIR, uma conclusão preliminar plausível é que a presença de outros componentes em baixa concentração na LTA de origem comercial, geralmente considerados impurezas, não parecem interferir negativamente na absorção dos espectros no infravermelho. Não se pode descartar a possibilidade, previamente mencionada algumas vezes, de que essas impurezas contenham valências semelhantes àquelas especuladas quanto à presença do elemento potássio na chabazita e da adição do mesmo por conta da presença de bentonita na formulação.

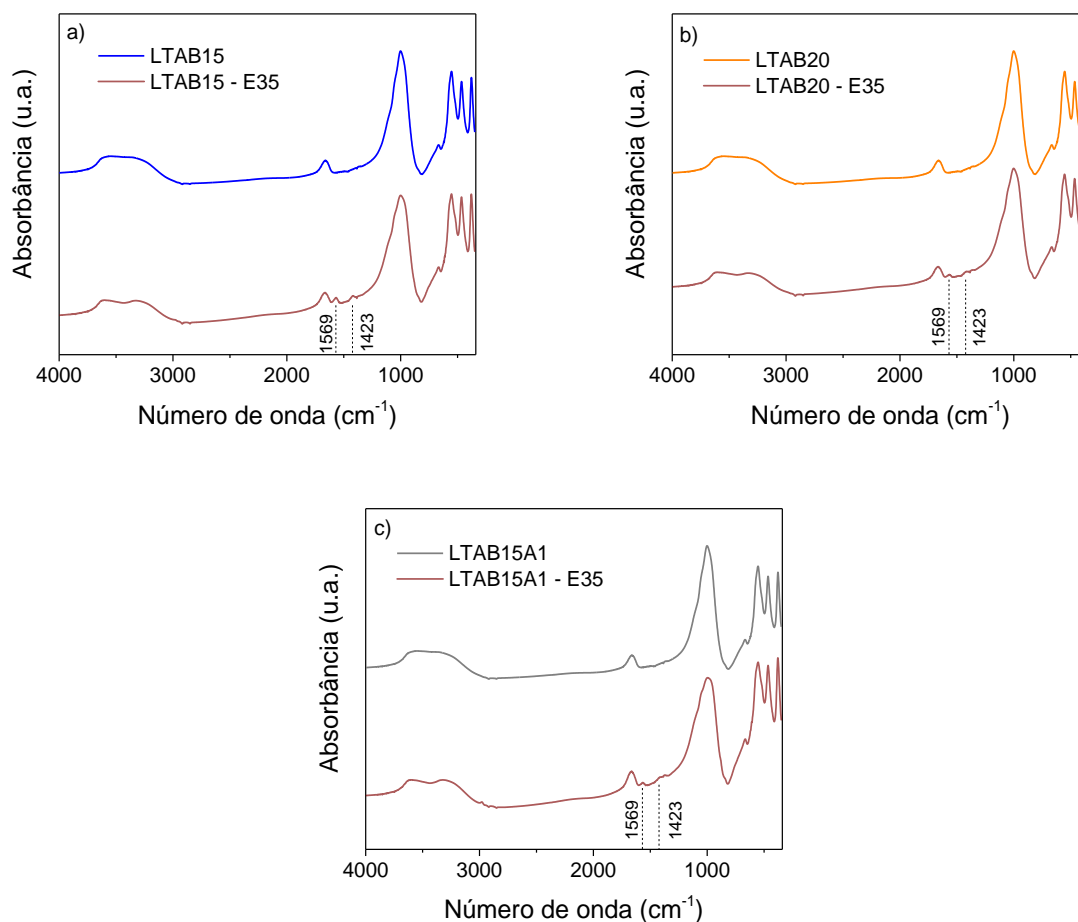
No que diz respeito à identificação de coque após o EEA, é importante pontuar que o FTIR é comumente utilizado em processos operacionalizados em temperaturas entre 30 e 180 °C para compostos alifáticos e acima de 280 °C para compostos aromáticos (Guisnet; Ribeiro, 2011). Como a temperatura máxima alcançada pelo EEA é 250 °C, a detecção de coque deve ser limitada à faixas específicas. As três faixas de número de onda que definem o espectro de absorção para coque são (Montanari; Busca, 2008; Park; Seo, 2009; Vilarrasa-García *et al.*, 2010):

- De 3200 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ , a banda relativa aos estiramentos de compostos de aromáticos;
- De 3000 a 2800  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao estiramento de compostos alifáticos;
- E, de 1700 a 1300  $\text{cm}^{-1}$ , associada a bandas de estiramentos dos compostos insaturados.

A comparação entre as amostras virgens e envelhecidas, conformadas com a LTA comercial, pode ser feita entre as Figuras 56 e 57. É possível observar na Figura 56 que as diferenças no perfil de espectro de absorção são mínimas entre as amostras virgens e envelhecidas em 35 ciclos, e essas pequenas distinções obviamente são atribuídas ao

grau de desativação ocorrido, mas podem não ser necessariamente exclusivas às bandas relativas à formação de coque.

Figura 57 – Espectroscopia no espectro infravermelho para as derivadas a partir da zeólita LTA comercial com 15% de ligante (a), com 20% (b) e com 15% de bentonita mais 1% de PVA (c).



Fonte: autoria própria.

Por outro lado, na Figura 57, é possível observar diferenças significativas nas bandas relativas à formação de coque nas amostras envelhecidas, o que está de acordo com o grau de desativação verificado pelas isotermas. A comparação direta entre as amostras LTA-E35 e LTAB20-E35 mostra que a ausência de bandas e ou menor intensidade de alguns picos na amostra com 20% de bentonita são evidências claras de uma ação protetora da bentonita contra a desativação adsorviva.

No âmbito geral, a análise das faixas de número de onda correspondentes ao estiramento dos grupos de hidroxilas ( $3700$  a  $3100\text{ cm}^{-1}$ ) na Figura 57 apresenta alterações perceptíveis em todas as três zeólitas. Embora não seja possível afirmar com certeza o aparecimento de coque aromático na faixa de  $3200$  a  $3000\text{ cm}^{-1}$ , uma vez que essa temperatura não é atingida pelo EEA, ainda continua sendo plausível inferir a ocorrência de coque com base em uma possível modificação dos grupos de hidroxilas à compostos insaturados nas amostras de LTA comercial conformada após 35 ciclos de EEA (exceto na LTAB20 - E35).

Na faixa de estiramento de compostos alifáticos ( $3000$  a  $2800\text{ cm}^{-1}$ ) nada foi detectado. A banda em  $1569\text{ cm}^{-1}$  presente nas amostras LTAB15-E35 e LTAB15A1-E35, é praticamente imperceptível na amostra LTAB20-E35: uma evidencia quanto ao teor adequado de ligante em relação ao processo de desativação.

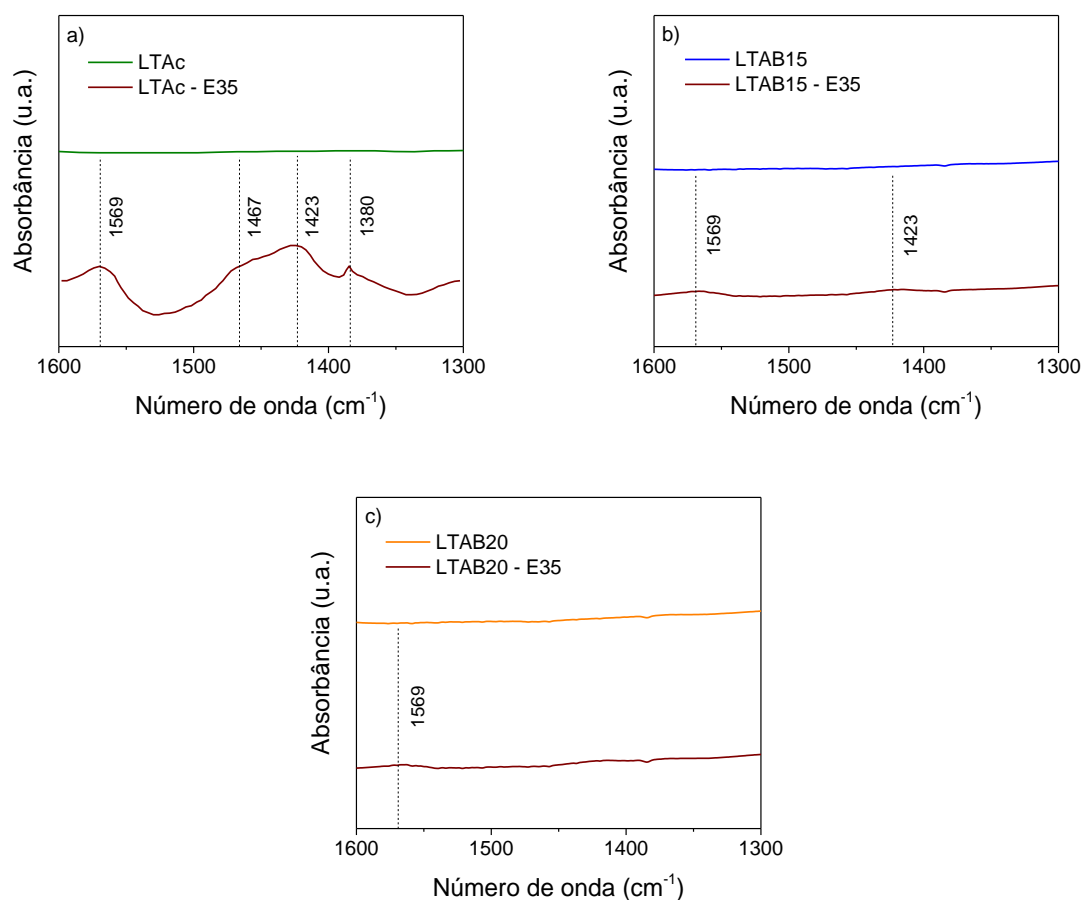
Além de tudo isso, uma análise detalhada da faixa de número de onda de estiramento de compostos insaturados apresenta o desaparecimento de dois picos ( $1467$  e  $1380\text{ cm}^{-1}$ ) na LTAB15-E35 que estavam presentes na amostra LTAc-E35, e mais um pico desaparece na amostra LTAB20-E35 ( $1423\text{ cm}^{-1}$ ). Se for feito uma avaliação mais detalhada e rigorosa, pode-se considerar o pico remanescente tem uma intensidade tão baixa em ambas as amostras da Figura 57 (c), que é difícil de identificá-lo e considerá-lo como evidencia de um surgimento de banda associada ao coque.

Modificações semelhantes dos perfis de absorção no infravermelho foram observadas na análise das zeólitas sintetizadas. Contudo, as amostras de chabazita apresentaram pequenas peculiaridades entre as amostras conformadas virgens e envelhecidas quanto a intensidade do sinal de absorbância sobretudo. A Figura 58 mostra que há uma variação considerável na amplitude do sinal nas faixas características da estrutura cristalina da chabazita, sendo relativamente menor na CHAB20 envelhecida.

Na Figura 58 observamos que a amostra CHAB20-E35 não apresenta os picos associados à faixa de número de onda referente ao estiramento de compostos insaturados, principalmente entre  $1600$  e  $1300\text{ cm}^{-1}$ . Por outro lado, na CHAB15-E35, é possível detectar uma variação, como melhor exemplificado nos gráficos (c) e (d). Os resultados de FTIR para as amostras de chabazita são bastante compatíveis com o visto

nas isotermas de CO<sub>2</sub> (ver seção 4.3), as quais possuem patamares de equilíbrio de adsorção bem próximos antes e após o EEA.

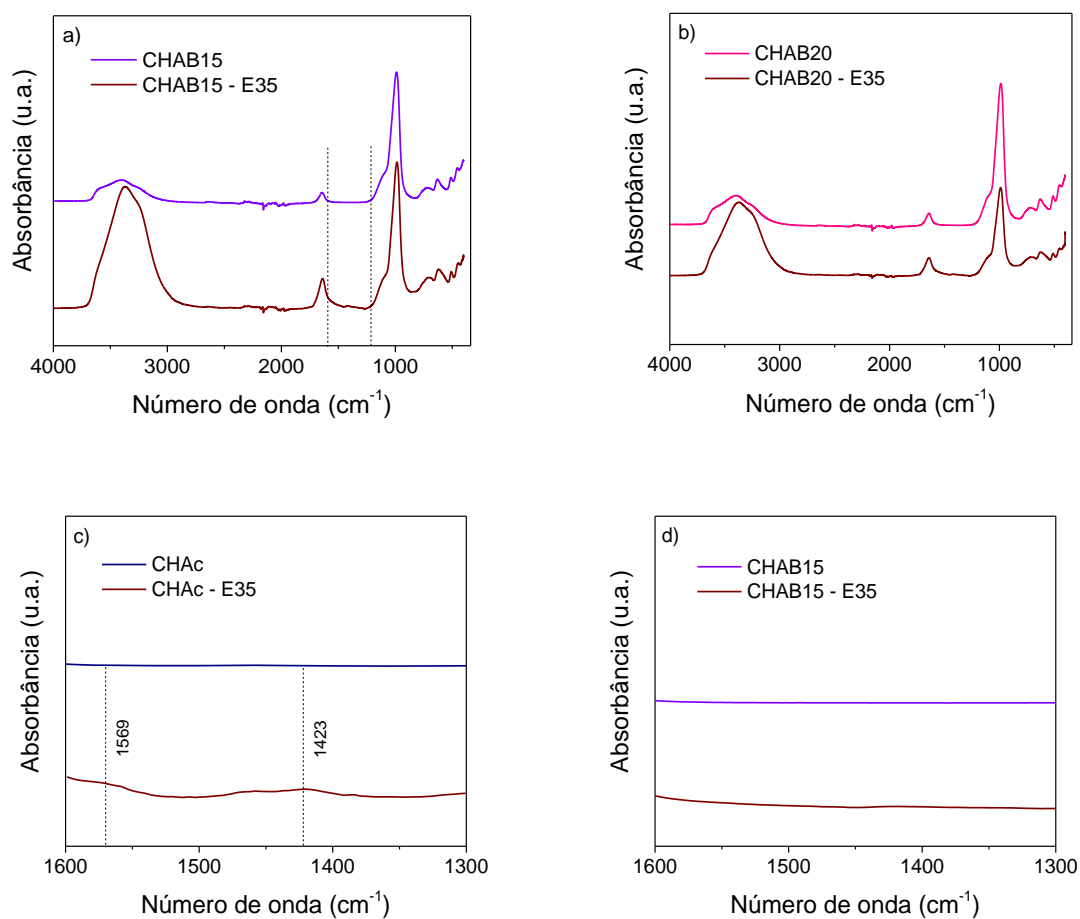
Figura 58 – Gráficos de espectros de absorção no infravermelho na faixa de estiramento de compostos insaturados para as amostras virgens e envelhecidas de LTA comercial em pó (a) e conformadas com 15 (b) e 20 (c) por cento de bentonita.



Fonte: autoria própria.

Por último, os espectros de absorção das amostras com LTAS como componente principal das amostras estão nas Figura 60 e Figura 61. A Figura 60 exhibe o comparativo dos perfis antes e após o EEA em 35 ciclos para a LTASc, LTASB15 e LTASB20. A Figura 61 contempla os resultados para a amostra LTASB20 após EEA de 35 e 60 ciclos para complementar a análise entre o grau de desativação com a quantidade de ciclos impostos durante EEA – supramencionado nos resultados das isotermas de CO<sub>2</sub> (seção 4.3).

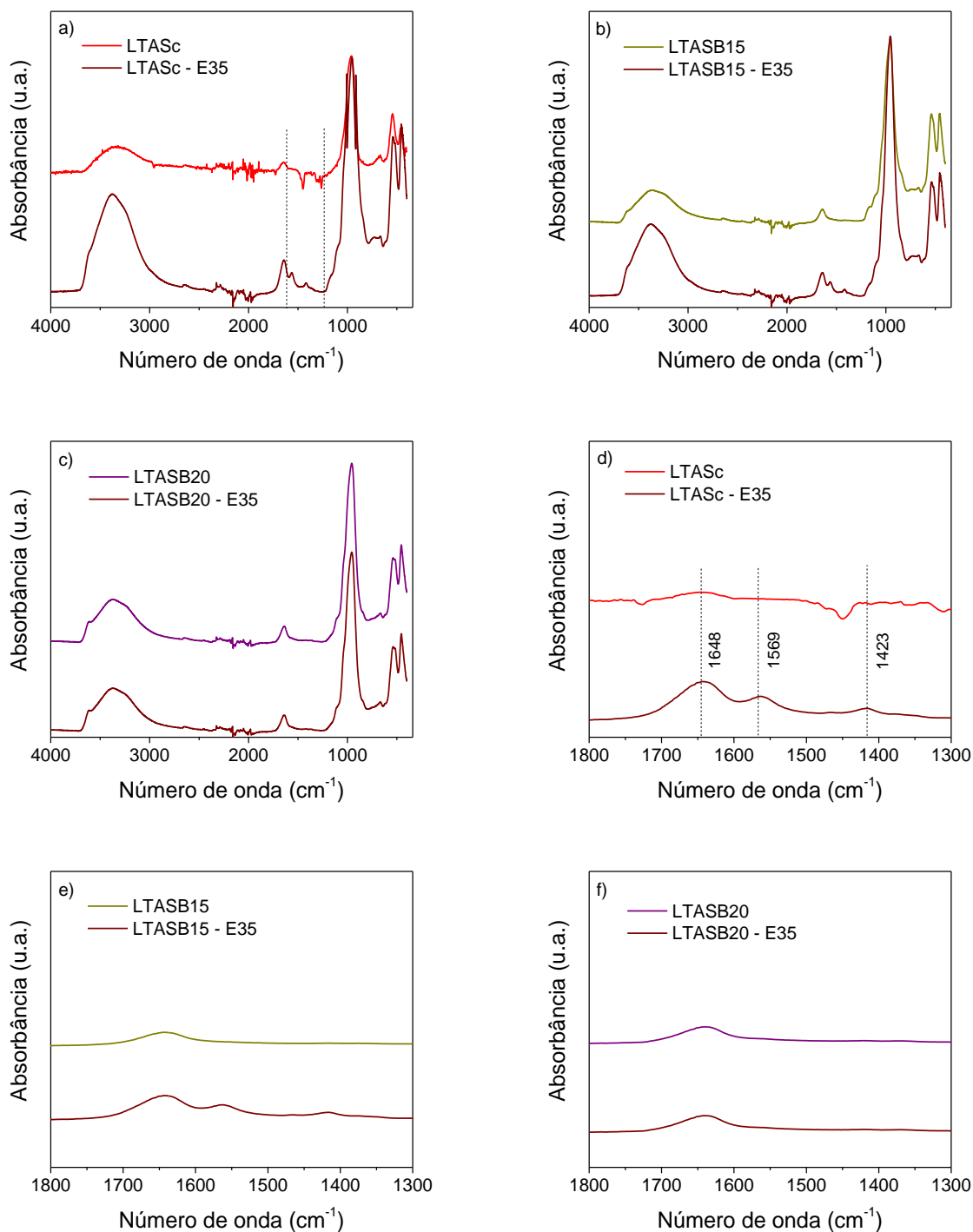
Figura 59 – Espectroscopia no espectro infravermelho para as amostras conformadas virgens e envelhecidas (35 ciclos) a partir da chabazita sintetizada em laboratório com 15% de ligante (a) e com 20% (b). Os gráficos (c) e (d) apresenta a presença espectros de absorção no infravermelho na faixa de estiramento de compostos insaturados para CHAc-E35 e a ausência já na CHAB15-E35.



Fonte: autoria própria.

O gráfico (b) da Figura 60 mostra modificações ainda permanecem no perfil da LTASB15, embora os sinais sejam menos intensos. Já o gráfico (c) apresenta perfis praticamente idênticos para a LTASB20. Os gráficos (d) - (f) mostram detalhes dos resultados com o aumento da concentração de bentonita, considerando os processos de conformação e EEA.

Figura 60 – Espectroscopia no espectro infravermelho para as amostras conformadas virgens e envelhecidas (35 ciclos) a partir da LTA sintetizada em laboratório em pó (a), com 15% de ligante (b), com 20% (c), e os gráficos (d) - (f) são aproximações na principal faixa de detecção de estiramento de compostos insaturados para esse estudo.

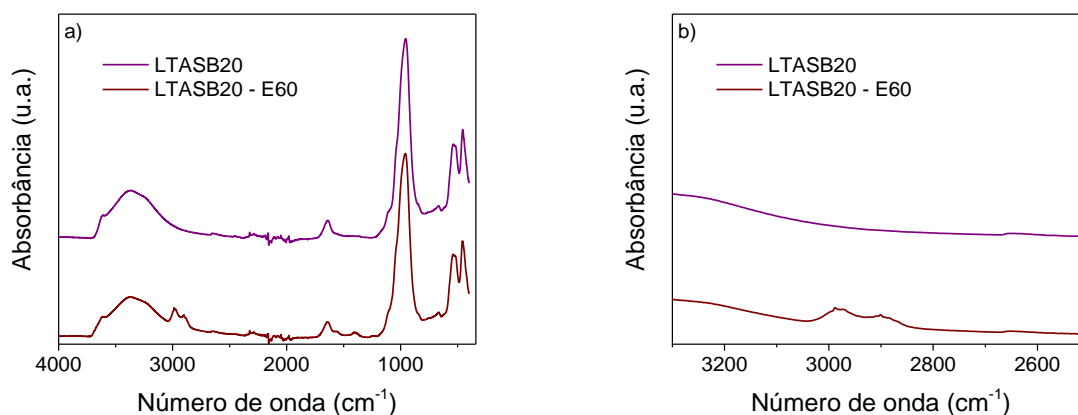


Fonte: autoria própria.

Uma análise específica desses três últimos gráficos destaca uma atenuação da intensidade dos picos, reiterando a importância da presença do ligante. Além disso, o pico identificado com o número de onda  $1648\text{ cm}^{-1}$  é originado tanto pela conformação quanto pela desativação, pois é detectado na LTASc-E35 no gráfico (d), nas duas amostras com 20% de bentonita no gráfico (f) e também nas duas amostras LTASB15, embora com maior intensidade nos picos da envelhecida.

Com base na Figura 61 se pode afirmar, sobre o EEA desenvolvido em laboratório e sobre a inserção de bentonita como ligante, que esse percentual de bentonita evita a desativação acelerada apenas quando o ensaio dura em 35 ciclos, pois o gráfico (a) mostra surgimento de picos nas faixas características de coque quando a LTASB20 é submetida ao envelhecimento em 60 ciclos. Inclusive, detectou-se picos na faixa de compostos alifáticos e aromático, o que não havia ocorrido em nenhuma amostra envelhecida em 35 ciclos, destacados com o gráfico (b). O exposto na Figura 61 também corrobora plenamente o verificado nas isotermas de  $\text{CO}_2$  para LTAB15 – E60 e LTAB20 – E60 (ver seção 4.3.1).

Figura 61 – Espectroscopia no espectro infravermelho para LTASB20 virgem e envelhecida em 60 ciclos (a) e a aproximação da faixa relativas à estiramento em ligações de compostos alifáticos e aromáticos.



Fonte: autoria própria.

Os resultados de espectroscopia no infravermelho sugerem que a desativação dos materiais em sistemas de secagem é devida a formação de coque e está fortemente vinculada com um conjunto de fatores que podem ser hipotetizadas a partir do verificado

na literatura (ver seção 2.1.3.2): os ciclos de temperatura favorecem a perda das propriedades características das peneiras moleculares a promover a interação de moléculas de água e de hidrocarbonetos com a sua superfície. Isso também confirma que a inserção adequada de bentonita ajuda a prevenir a intensidade desse processo de desativação, aumentando a concentração de Si e Al nas amostras conformadas.

#### 4.9. Análise elementar CHN

Desde que os resultados das seções anteriores não concordaram uniformemente sobre a existência de formação de coque como causa da desativação pelo desgaste e estresse advindo do EEA em laboratório, a técnica elementar CHN foi empregada para realçar se os resultados de MEV-EDS e FTIR estão definitivamente associados com coque, avaliando o percentual de carbono detectável. A associação do teor de carbono com a presença de coque em materiais adsorventes e catalíticos é frequentemente aplicada em pesquisas acadêmicas (Deng *et al.*, 2022; Sugioka; Cheng, 2012).

Santiago *et al.* (2019) e Nascimento *et al.* (2021) já reportaram a relevância dessa técnica em peneiras moleculares comerciais e em zeólitas na forma em pó. Os resultados mostrados na Tabela 12 revelam aumento do teor de carbono nas amostras envelhecidas e pouca variação do percentual de átomos de hidrogênio, o que pode indicar um acúmulo de hidrocarbonetos de alguma maneira nas amostras envelhecidas – sobretudo de compostos alifáticos, justificando a quase inalteração de hidrogênio acompanhada de um aumento significativo de carbono, e concordando com o exposto pelo FTIR (ver seção 4.8). É perceptível que as amostras envelhecidas com 20% de bentonita na composição apresentaram as menores quantidades de carbono. Na série de resultados da zeólita LTA comercial conformadas e envelhecidas foi detectado que aumento percentual de ligante na amostra apresenta a mesma tendência das isotermas de caracterização: aumento da estabilidade hidrotérmica até alcançar um máximo em torno de 20% de ligante, e logo após diminuição novamente dessa estabilidade.



Tabela 12 – Resultados medidos pela técnica CHN<sup>13</sup> para amostras virgens e envelhecidas indicando a incidência de átomos de carbono na estrutura.

<b>Amostras</b>	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>N (%)</b>
LTAc	≤ 0,3	2,4	≤ 0,3
LTAB15	≤ 0,3	1,8	≤ 0,3
<b>LTAB20</b>	<b>≤ 0,3</b>	<b>1,8</b>	<b>≤ 0,3</b>
LTAB25	≤ 0,3	1,6	≤ 0,3
CHAc	≤ 0,3	2,4	≤ 0,3
CHAB15	≤ 0,3	1,5	≤ 0,3
<b>CHAB20</b>	<b>≤ 0,3</b>	<b>1,6</b>	<b>≤ 0,3</b>
LTASc	≤ 0,3	2,2	≤ 0,3
LTASB15	≤ 0,3	1,7	≤ 0,3
<b>LTASB20</b>	<b>≤ 0,3</b>	<b>1,7</b>	<b>≤ 0,3</b>
LTAc – E35	1,2	2,2	≤ 0,3
LTAB15 – E35	1,4	1,8	≤ 0,3
<b>LTAB20 – E35</b>	<b>0,8</b>	<b>1,9</b>	<b>≤ 0,3</b>
LTAB25 – E35	0,9	1,6	≤ 0,3
CHAc – E35	1,1	2,2	≤ 0,3
CHAB15 – E35	0,6	1,7	≤ 0,3
<b>CHAB20 – E35</b>	<b>0,3</b>	<b>1,5</b>	<b>≤ 0,3</b>
LTASc – E35	1,1	1,9	≤ 0,3
LTASB15 – E35	1,2	1,7	≤ 0,3
<b>LTASB20 – E35</b>	<b>0,8</b>	<b>1,7</b>	<b>≤ 0,3</b>

Fonte: autoria própria.

As variações nos resultados de CHN para as amostras envelhecidas concordam principalmente com as reduções de capacidades de adsorção de dióxido de carbono (seção 4.3). Isto faz algum sentido, se considerarmos que foi notado que as isotermas de CO<sub>2</sub> são bem mais sensíveis ao EEA que as isotermas de H<sub>2</sub>O (seção 4.4). Em ambas as zeólitas LTA, nota-se que o teor de carbono nas amostras conformadas com 15% envelhecidas é maior até do que na forma em pó envelhecida. Já as amostras de chabazitas envelhecidas apresentam um decréscimo contínuo do percentual de carbono à medida o teor de bentonita é aumentado, sendo a CHAB20 o menor teor de átomo de carbono entre todas as amostras envelhecidas, o que concorda totalmente com o resultado de cristalinidade da difração de raio-x (seção 4.6).

<sup>13</sup> A mínima resolução possível do equipamento é de 0,3%, sendo esse o valor da precisão dos resultados para mais e para menos.

## 5 CONCLUSÃO

O processo de conformação pode conferir boa resistência hidrotérmica e evitar a desativação prematura das peneiras moleculares em processos TSA de secagem de gás natural por meio da adição de ligantes inorgânicos se realizada adequadamente.

Os resultados de caracterização (isotermas de adsorção, FTIR, DRX e CHN) antes e após o envelhecimento das amostras justificam a diferença no grau de desativação apresentado para as amostras em pó e para as amostras conformadas, indicando ocorrência de coque sem degradação intensa da morfologia como ocorrido em outras aplicações e áreas (conversão por catálise). No caso das zeólitas sintetizadas neste trabalho, a análise de FTIR foi fundamental para identificar os efeitos da conformação e do EEA sobre a estrutura molecular das amostras, através do surgimento ou não de novas bandas de energia características. O notável aumento de carbono em termos percentuais verificado no CHN, respaldado por algumas evidências de espectroscopia ao infravermelho, indica que outros compostos à base de carbono (como carbonatos) podem ser formados, ou mesmo que haja aprisionamento de hidrocarbonetos no interior das cavidades maiores das estruturas cristalinas das zeólitas. Por esses motivos está claro que é uma desativação diferente daquela em que ocorre em catalisadores.

A preservação das propriedades adsorptivas observada no material conformado é atribuída à bentonita, pois ela incrementa as concentrações de Si e Al até uma proporção ótima em peso (cerca de 20%, provavelmente um pouco superior). No caso das zeólitas empregadas nesse estudo conformadas com a bentonita, a melhor compromisso (*tradeoff*) entre a perda de capacidade adsorptiva e o ganho de estabilidade hidrotérmica devido à conformação foi atingido com 20% em massa. Valores acima disso levam a uma maior desativação da peneira molecular, ainda que com relativa manutenção de capacidade adsorptiva após a conformação, pois com isso tanto há um aumento de disponibilidade de cátions advindos das montmorillonitas para troca iônica dentro como fora da rede cristalina zeolítica, como também há um possível aumento de “ataque” de moléculas de água e hidrocarbonetos diretamente contra o ligante a sob fornecimento de energia por variação de temperatura. O excesso de cátions fornecidos pelo aumento do teor de bentonita é um limitante para a estabilidade hidrotérmica. Assim é seguro inferir

que, de modo geral, o estudo mostra que a concentração do ligante é mais importante até do que o tipo de zeólita empregada.

Destarte, a melhor amostra em termos de resistência hidrotérmica foi a LTAS com 20% de bentonita em 35 ciclos de envelhecimento. No entanto, a CHAB20 demonstrou resultados promissores em processos mais intensos de envelhecimento, provavelmente associado à presença do potássio em quantidade expressiva<sup>14</sup>. A presença deste metal alcalino é a única justificativa para alternância de tendência de adsorção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O inesperada para as amostras de chabazita antes e depois do EEA, demonstrando melhor desempenho na adsorção de moléculas de água. Através do paralelo entre zeólita e a LTA comercial e a sintetizada em laboratório, os resultados sugerem que a ocorrência de mais sódio na composição da LTAS deve desfavorecer o desempenho de estabilidade hidrotérmica em condições mais intensas.

Uma recomendação para solucionar as adversidades cinéticas de adsorção devido à conformação por extrusão é a aplicação de outras técnicas de conformação, como a impressão 3D. No entanto, ajustes no sistema de extrusão podem ser feitos por meio de etapas de pré-tratamento e pós-tratamento para minimizar efeitos de não uniformidade e difusão. Além disso, as isotermas de dióxido de carbono mostram possibilidades de inovação em composições não abordadas no estudo, como a combinação de sepiolita com bentonita e/ou CMC e PVA. Futuros trabalhos podem se concentrar na submissão dessas amostras à metodologia completa de conformação e desenvolver formulações ou métodos alternativos de conformação que confirmem resistência mecânica compatível com estudos anteriores.

---

<sup>14</sup> Moura (2022) já relatou que a substituição de sódio existente na estrutura cristalina por potássio através de troca iônica não é eficiente contra a desativação, por exemplo. Na verdade, a ideia seria aumentar a quantidade de potássio na amostra conformada até uma proporção possivelmente ótima em relação ao Si, Al e Na.

## REFERÊNCIAS

- ABUKHADRA, M. R. *et al.* Synthesis of Na<sup>+</sup> trapped bentonite/zeolite-P composite as a novel catalyst for effective production of biodiesel from palm oil: effect of ultrasonic irradiation and mechanism. **Energy Conversion and Management**, [s. l.], v. 196, n. April, p. 739–750, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.06.027>. Acesso em: 27 mai. 2021.
- ABUKHADRA, M. R.; ADLII, A.; BAKRY, B. M. Green fabrication of bentonite/chitosan@cobalt oxide composite (BE/CH@Co) of enhanced adsorption and advanced oxidation removal of Congo red dye and Cr (VI) from water. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 126, p. 402–413, 2019. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/30593802/>. Acesso em: 15 dez. 2022.
- ADDIEGO, William P.; LIU, Wei. **Extruded honeycomb dehydrogenation catalyst and method**. Depositante: Corning Incorporated. ZA200208562B. Depósito: 23 oct. 2002. Concessão: 14 out. 2003.
- AHORSU, R.; CONSTANTINI, M.; MEDINA, F. **Recent impacts of heterogeneous catalysis in biorefineries**. [s. l.: s. n.], 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c02789>. Acesso em: 1 out. 2022.
- AIRI, A. *et al.* Insights on a hierarchical mfi zeolite: a combined spectroscopic and catalytic approach for exploring the multilevel porous system down to the active sites. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], v. 13, n. 41, p. 49114–49127, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.1c11614>. Acesso em: 1 out. 2022.
- AKHTAR, F. *et al.* Structuring adsorbents and catalysts by processing of porous powders. **Journal of the European Ceramic Society**, [s. l.], v. 34, n. 7, p. 1643–1666, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.01.008>. Acesso em: 22 nov. 2019.
- ALAITHAN, Z. A.; MALLIA, G.; HARRISON, N. M. Monomolecular cracking of propane: effect of zeolite confinement and acidity. **ACS Omega**, [s. l.], v. 7, n. 9, p. 7531–7540, 2022. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/35284742/>. Acesso em: 1 out. 2022.
- ALMEIDA, A. *et al.* Extrusion and characterization of high Si/Al ratio ZSM-5 using silica binder. **Energies**, [s. l.], v. 13, n. 5, 2020. Acesso em: 21 mai. 2021.
- AMADIO, T. de M. **Fabrication and characterization of porous ceramic filters with impregnated silver nanoparticles for water purification**. 2017. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/189911>. Acesso em: 14 ago. 2019.
- AMORIM, L. V. *et al.* Estudo comparativo entre variedades de argilas bentoníticas de Boa Vista, Paraíba. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [s. l.], v. 11, n. 1, p. 30–40, 2006. Disponível em: <http://www.scielo.br/j/rmat/a/HcKhCXZKRYgDznm79CNGjwd/abstract/?lang=pt>. Acesso em: 26 out. 2022.
- ARANOVICH, G. L.; DONOHUE, M. D. A new approach to analysis of multilayer adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 173, n. 2, p. 515–520, 1995. Disponível

em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979785713537>. Acesso em: 16 mar. 2023.

ARSHAK, K. *et al.* A review of gas sensors employed in electronic nose applications. **Sensor Review**, [s. l.], v. 24, n. 2, p. 181–198, 2004. Acesso em: 26 out. 2022.

ASTM INTERNATIONAL. **D6175-03, A**: Standard test method for radial crush strength of extruded catalyst and catalyst carrier particles astm international, 2013. Disponível em: <https://www.astm.org/d6175-03r19.html>. Acesso em: 27 jan. 2023.

AYSAN, H. *et al.* Use of chabazite, a naturally abundant zeolite, for the investigation of the adsorption kinetics and mechanism of methylene blue dye. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. C, n. 235, p. 78–86, 2016. Disponível em: <https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.elsevier-2d87fd0c-4420-33b3-a058-2a1d35b9e05f>. Acesso em: 22 dez. 2021.

BALDAN, H. *et al.* Inorganic–organic hybrids based on sepiolite as efficient adsorbents of caffeine and glyphosate pollutants. **Applied Surface Science Advances**, [s. l.], v. 1, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2020.100025>. Acesso em: 30 nov. 2022.

BARBOSA, L. C. *et al.* **Análise de tecnologias para separação de CO<sub>2</sub> em plataformas offshore: absorção física por líquidos iônicos, absorção química por aminas e permeação por membranas.** [s. l.], 2018. Acesso em: 02 set. 2019.

BENGUELLA, B.; YACOUTA-NOUR, A. Adsorption of bezanyl red and nylomine green from aqueous solutions by natural and acid-activated bentonite. **Desalination**, [s. l.], v. 235, n. 1–3, p. 276–292, 2009. Acesso em: 15 dez. 2022.

BERNARDO-MAESTRO, B. *et al.* Driving the active site incorporation in zeolitic materials via the organic structure-directing agent through development of h-bonds with hydroxyl groups. **Chemistry - A European Journal**, [s. l.], v. 28, n. 42, 2022. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/35510690/>. Acesso em: 1 out. 2022.

BINGRE, R. *et al.* Porosity design of shaped zeolites for improved catalyst lifetime in the methanol-to-hydrocarbons reaction. **Catalysts**, [s. l.], v. 9, n. 6, p. 545, 2019. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/333875814\\_Porosity\\_Design\\_of\\_Shaped\\_Zeolites\\_for\\_Improved\\_Catalyst\\_Lifetime\\_in\\_the\\_Methanol-to-Hydrocarbons\\_Reaction](https://www.researchgate.net/publication/333875814_Porosity_Design_of_Shaped_Zeolites_for_Improved_Catalyst_Lifetime_in_the_Methanol-to-Hydrocarbons_Reaction). Acesso em: 25 out. 2022.

BRIÃO, G. de V. *et al.* Correlation of type II adsorption isotherms of water contaminants using modified BET equations. **Colloids and Interface Science Communications**, [s. l.], v. 46, 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2215038221001977>. Acesso em: 21 mar. 2023.

CACHINA, G. H. A. B.; SILVEIRA, V. R.; SILVA, G. R. O. Uso de sistema de adsorção para H<sub>2</sub>S do gás natural usando paligorsquita intercalada com zinco. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3., 2005, Salvador. **Anais [...]**. Rio grande do Norte: UFRN, 2005, p. 2–7.

CAMILLO, I. G.; ARAUJO, L. R.; PIRES, A. J. F. Análise dos processos de obtenção do gás natural e os problemas operacionais. **Revista Processando o Saber**, [s. l.], v. 13, n. SE-, p. 111–123, 2021. Disponível em: <https://www.fatecpg.edu.br/revista/index.php/ps/article/view/159>. Acessado em: 16 jun.

2022.

CAMPBELL, J. M.; LILLY, L. L.; MADDOX, R. N. **Gas conditioning and processing: The Equipment Modules - Volume 2.** 9th. ed. Oklahoma, United States: Campbell Petroleum Series, 2014. Disponível em: <https://search.worldcat.org/title/Gas-conditioning-and-processing-Volume-2-The-equipment-modules/oclc/1038786007>. Acesso em: 24 jan. 2023.

CARDOSO, C. *et al.* Conversion of sugar diacetyls to bio-hydrocarbons by the catalytic cracking in a fixed bed with fresh and deactivated Beta zeolite. **Catalysis Communications**, [s. l.], v. 171, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2022.106519>. Acesso em: 25 dez. 2022.

CARLSSON, A. F.; RAJANI, J. B.; KODDE, A. J. **Finding the fountain of youth for a mol sieve dehydration unit.** *In:* GPA CONVENTION, 83., 2004. New Orleans, USA: [s. n.], 2004. p. 14. Acesso em: 25 jan. 2023.

CARTLIDGE, S.; KELLER, E. B.; MEIER, W. M. Role of potassium in the thermal stability of CHA-and EAB-type zeolites. **Zeolites**, [s. l.], v. 4, n. 3, p. 226–230, 1984. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(84\)90028-9](https://doi.org/10.1016/0144-2449(84)90028-9). Acesso em: 20 jan. 2024.

CHANG, K. C. *et al.* Comparatively electrochemical studies at different operational temperatures for the effect of nanoclay platelets on the anticorrosion efficiency of DBSA-doped polyaniline/Na<sup>+</sup>-MMT clay nanocomposite coatings. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 52, n. 16, p. 5191–5200, 2007. Acesso em: 27 out. 2022.

CHARKHI, A. *et al.* Fabrication of granulated NaY zeolite nanoparticles using a new method and study the adsorption properties. **Powder Technology**, [s. l.], v. 231, p. 1–6, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2012.06.041>. Acesso em: 22 abr. 2019.

CHATTOPADHYAY, S. Review on monolithic ceramic catalysts in different applications: Support materials, incorporation techniques and physical properties. **Transactions of the Indian Ceramic Society**, [s. l.], v. 65, n. 4, p. 179–196, 2006. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/0371750X.2006.11012300>. Acesso em: 1 out. 2022.

CLAYSON, I. G. *et al.* High throughput methods in the synthesis, characterization, and optimization of porous materials. **Advanced Materials**, [s. l.]: Wiley-VCH Verlag, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.202002780>. Acesso em: 1 out. 2022.

COMBARIZA, A. F.; GOMEZ, D. A.; SASTRE, G. Simulating the properties of small pore silicazeolites using interatomic potentials. **Chem. Soc. Rev.**, [s. l.], v. 42, n. 1, p. 114–127, 2013. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2013/cs/c2cs35243e>. Acesso em: 4 out. 2023.

COTES, M. T. *et al.* Estudio de la influencia del método de moldeo de materiales cerámicos elaborados a partir de residuos en sus propiedades. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, [s. l.], v. 52, n. 4, p. 169–176, 2013. Disponível em: <http://boletines.secv.es/upload/2013083091758.201352169.pdf>. Acesso em: 22 abr. 2019.

COUSIN-SAINT-REMI, J. *et al.* Selection of binder recipes for the formulation of MOFs into resistant pellets for molecular separations by fixed-bed adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], n. June 2018, p. 0–1, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.02.009>. Acesso em: 25 jul. 2019.

CUBILLOS, J. A. **PhD Thesis:** heterogeneous asymmetric epoxidation of cis-ethyl cinnamate over Jacobsen's catalyst immobilized in inorganic porous materials. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Química e Bioquímica) – RWTH Aachen University. Acesso em: 23 out. 2022.

DA LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. **Rochas & minerais industriais:** usos e especificações. [S. l.]: CETEM/MCT, 2008. Disponível em: [http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/522/1/Rochas Min.Ind.2a edicao %20Adao e F.Lins%29.pdf](http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/522/1/Rochas%20Min.Ind.2a%20edicao%20Adao%20e%20F.Lins.pdf). Acesso em: 26 out. 2022.

DARDIR, F. M. *et al.* Cosmetic and pharmaceutical qualifications of Egyptian bentonite and its suitability as drug carrier for Praziquantel drug. **European journal of pharmaceutical sciences: official journal of the European Federation for Pharmaceutical Sciences**, [s. l.], v. 115, p. 320–329, 2018. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/29414308/>. Acesso em: 15 dez. 2022.

DE LUCENA, S. M. P. *et al.* Lta zeolite characterization based on pore type distribution. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 61, n. 5, p. 2268–2279, 2022. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.1c04897>. Acesso em: 26 jul. 2022.

DENG, W. *et al.* Evolution of coke structures during electrochemical upgrading of bio-oil. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 225, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.107036>. Acesso em: 21 dez. 2021.

DEUTSCHMANN, O. *et al.* Heterogeneous catalysis and solid catalysts, 2. Development and types of solid catalysts. *In: ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry*. [s. l.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2011, p. 22-38. Disponível em: [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/14356007.o05\\_o02](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/14356007.o05_o02). Acesso em: 1 out. 2022.

DO, D. D. **Adsorption analysis:** equilibria and kinetics. [s. l.]: published by Imperial College Press and distributed by World Scientific Publishing CO., 1998. (Series on Chemical Engineering, v. 2). Disponível em: <https://doi.org/10.1142/p111>. Acesso em: 22 jun. 2022.

DO NASCIMENTO, G. M. *et al.* Spectroscopic characterization of polyaniline formed in the presence of montmorillonite clay. **Polymer**, [s. l.], v. 17, n. 47, p. 6131–6139, 2006. Disponível em: <https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.elsevier-8de8b84a-4fdd-3039-b848-763e78495e1e>. Acesso em: 27 out. 2022.

DUDUKOVIĆ, M. P.; MILLS, P. L. **Scale-up and multiphase reaction engineering**. [s. l.]: Elsevier, 2015. Acesso em: 1 out. 2022.

ENERGY INSTITUTE. **Statistical Review of World Energy 2023 BP Energy Outlook 2023**. [s. l.], 2023. Disponível em: [https://www.mendeley.com/catalogue/a58c5554-3334-3385-87fb-498beb7a14c9/?utm\\_source=desktop&utm\\_medium=1.19.8&utm\\_campaign=open\\_catalog&userDocumentId=%7B50894c65-e127-48a3-bc78-51677425057f%7D](https://www.mendeley.com/catalogue/a58c5554-3334-3385-87fb-498beb7a14c9/?utm_source=desktop&utm_medium=1.19.8&utm_campaign=open_catalog&userDocumentId=%7B50894c65-e127-48a3-bc78-51677425057f%7D). Acesso em: 18 jan. 2024.

ENNAERT, T. *et al.* Potential and challenges of zeolite chemistry in the catalytic conversion of biomass. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 45, n. 3, p. 584–611, 2016. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2016/cs/c5cs00859j>. Acesso em: 1 out. 2022.

ERDOGAN, M. *et al.* Simple two-step assessment of novel adsorbents for drying: The trade-

off between adsorber size and drying time. **Applied Thermal Engineering**, [s. l.], v. 125, p. 1075–1082, 2017. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359431117321373>. Acesso em: 31 mai. 2022.

ESTRELLA, G. D. O. **Pré-sal**: sua importância e os desafios que se apresentam às Geociências. Campinas: Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas, 2011. Acesso em: 30 set. 2019.

ET-TAYEA, Y. *et al.* Mineralogical and physico-chemical characterization of bentonite materials from the Oued Zemmour area (Oriental Rif, Nador-Morocco): Valorization in ceramic field. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, [s. l.], 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0366317522000231>. Acesso em: 30 nov. 2022.

FILEZ, M. *et al.* Chemical imaging of hierarchical porosity formation within a zeolite crystal visualized by small-angle X-ray scattering and in-situ fluorescence microscopy. **Angewandte Chemie - International Edition**, [s. l.], v. 60, n. 25, p. 13803–13806, 2021. Acesso em: 1 out. 2022.

GARCÍA-GÓMEZ, N. *et al.* Combined effect of bio-oil composition and temperature on the stability of Ni spinel derived catalyst for hydrogen production by steam reforming. **Fuel**, [s. l.], v. 326, 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236122018087>. Acesso em: 27 dez. 2022.

GENG, H. *et al.* Rapid and efficient synthesis of CHA-type zeolite by interzeolite conversion of LTA-type zeolite in the presence of N, N, N-trimethyladamantammonium hydroxide. **Journal of Solid State Chemistry**, [s. l.], v. 265, p. 193–199, 2018. Acesso em: 22 dez. 2021.

GOMES SANTIAGO, R. *et al.* Investigation of premature aging of zeolites used in the drying of gas streams. **Chemical Engineering Communications**, [s. l.], v. 206, n. 11, p. 1378–1385, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1533468>. Acesso em: 27 nov. 2019.

GUINET, M.; RIBEIRO, F. R. **Deactivation and regeneration of zeolite catalysts**. [s. l.]: Imperial College Press, 2011. (Catalytic Science Series, v. 9). Disponível em: <https://www.worldscientific.com/worldscibooks/10.1142/p747>. Acesso em: 22 dez. 2021.

HAAG, W. O.; LAGO, R. M.; WEISZ, P. B. The active site of acidic aluminosilicate catalysts. **Nature**, [s. l.], v. 309, n. 5969, p. 589–591, 1984. Disponível em: <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1984Natur.309..589H/abstract>. Acesso em: 23 out. 2022.

HALL, K. R.; HOLSTE, J. C. Heating value, relative density and compression factor for dry or wet natural gas from composition. **Flow Measurement and Instrumentation**, [s. l.], v. 6, n. 2, p. 121–125, 1995. Acesso em: 8 jun. 2022.

HASAN, M. M. *et al.* Zeolite shape selectivity impact on LDPE and PP catalytic pyrolysis products and coke nature†. **Sustainable Energy and Fuels**, [s. l.], v. 6, n. 6, p. 1587–1602, 2022. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2022/se/d2se00146b>. Acesso em: 1 out. 2022.

HASTÜRK, E. *et al.* Shaping of metal-organic frameworks into mechanically stable



monoliths with poly(vinyl alcohol) by phase separation technique. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 280, n. feb., p. 277–287, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.02.011>. Acesso em: 22 abr. 2019.

HE, S. *et al.* Improved catalyst formulations for the conversion of glycerol to bio-based aromatics. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 629, 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X21004075>. Acesso em: 27 dez. 2022.

HÜHN, A. *et al.* structural characterization of phosphate species adsorbed on  $\gamma$ -alumina by combining DNP surface enhanced NMR spectroscopy and DFT calculations. **ACS Catalysis**, [s. l.], v. 11, n. 17, p. 11278–11292, 2021. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acscatal.1c02135>. Acesso em: 1 out. 2022.

IBRAHIM, M. M. *et al.* Impacts of MgO- and sepiolite-biochar composites on N-partitioning and dynamics of N-cycling bacteria in a soil-maize system: A field-based  $^{15}\text{N}$ -urea tracer study. **Geoderma**, [s. l.], v. 429, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jingse.2021.104378>. Acesso em: 8 jun. 2022.

JAN, Deng-Yang *et al.* **Process for preparing attrition resistant zeolitic layered catalyst composition**. Depositante: Honeywell UOP. US n. US2002/0049132. Depósito: 13 dez. 2001. Concessão: 25 abr. 2002.

JAVANBAKHT, S.; NAMAZI, H. Doxorubicin loaded carboxymethyl cellulose/graphene quantum dot nanocomposite hydrogel films as a potential anticancer drug delivery system. **Materials Science and Engineering: C**, [s. l.], v. 87, p. 50–59, 2018. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/29549949/>. Acesso em: 18 nov. 2022.

KANG, S.-H.; KWON, Y.-H.; MOON, J. Influence of calcination temperature of impure kaolinitic clay on hydration and strength development of ultra-high-performance cementitious composite. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 326, 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061822006067>. Acesso em: 28 fev. 2022.

KARIM, M. R.; YEUM, J. H. In situ intercalative polymerization of conducting polypyrrole/montmorillonite nanocomposites. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, [s. l.], v. 46, n. 21, p. 2279–2285, 2008. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/polb.21559>. Acesso em: 27 out. 2022.

KIM, W.; CHOI, D.; KIM, S. Sonochemical synthesis of zeolite a from metakaolinite in NaOH solution. **Materials Transactions**, [s. l.], v. 51, n. 9, p. 1694–1698, 2010. Disponível em: [https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans/51/9/51\\_M2010191/\\_article](https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans/51/9/51_M2010191/_article). Acesso em: 22 dez. 2021.

KNAEBEL, K. S. **Adsorbent selection**. [s. l.], 2002. Acesso em: 26 jun. 2022.

KRESGE, C. T. *et al.* Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, [s. l.], v. 359, n. 6397, p. 710–712, 1992. Disponível em: <https://www.scienceopen.com/document?vid=20102c05-88a1-46b0-addc-dc5a92280579>. Acesso em: 23 out. 2022.

KUMAR, A.; LINGFA, P. Sodium bentonite and kaolin clays: comparative study on their FT-IR, XRF, and XRD. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v.22, n. 3, 2020. p. 737–742. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.10.037>. Acesso em: 21 dez. 2021.

LAHOTI, M. *et al.* Effects of Si/Al molar ratio on strength endurance and volume stability of metakaolin geopolymers subject to elevated temperature. **Ceramics International**, [s. l.], v. 44, n. 5, p. 5726–5734, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.226>. Acesso em: 28 fev. 2022.

LAN, K.; ZHAO, D. Functional ordered mesoporous materials: present and future. **Nano Letters**, [s. l.], v. 22, n. 8, p. 3177–3179, 2022. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.nanolett.2c00902>. Acesso em: 1 out. 2022.

LEE, K.; SEO, J.; PAIK, U. Preparation and characterization of slurry for CMP. *In: ADVANCES in chemical mechanical planarization (CMP)*. [s. l.]: Woodhead Publishing, 2021, p. 323–354. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821791-7.00005-8>. Acesso em: 1 out. 2022.

LI, S. *et al.* Insight into the effects of calcination temperature on the structure and performance of RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> in the Deacon process. **Catalysis Science and Technology**, [s. l.], v. 12, n. 17, p. 5257–5264, 2022. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2022/cy/d2cy00812b>. Acesso em: 1 out. 2022.

LOIOLA, A. R. *et al.* Caracterização termogravimétrica e espectroscópica das propriedades ácidas da zeólita ZSM-22. **Cerâmica**, [s. l.], v. 56, n. 339, p. 250–254, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s0366-69132010000300007>. Acesso em: 24 out. 2019.

LOWELL, S. *et al.* Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size, and density. **Choice Reviews Online**, Dordrecht, v. 42, n. 09, Particle Technology Series, p. 42-5288, 2005. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-1-4020-2303-3>. Acesso em: 24 jun. 2022.

LUGSTEIN, A.; JENTYS, A.; VINEK, H. Hydroconversion of n-heptane over bifunctional HZSM5 zeolites influence of the metal concentration and distribution on the activity and selectivity. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 166, n. 1, p. 29–38, 1998. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00236-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00236-6). Acesso em: 1 out. 2022.

LUNGE, F. F. Powder processing science and technology for increased reliability. **Journal of the American Ceramic Society**. [s. l.], v. 72, n. 1, p. 13–15, 1989. Acesso em: 1 out. 2022.

MARKOVIC, S.; DONDUR, V.; DIMITRIJEVIC, R. FTIR spectroscopy of framework aluminosilicate structures: carnegieite and pure sodium nepheline. **Journal of Molecular Structure**, [s. l.], v. 654, n. 1–3, p. 223–234, 2003. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/239202734\\_FTIR\\_Spectroscopy\\_of\\_Framework\\_Aluminosilicate\\_Structures\\_Carnegieite\\_and\\_Pure\\_Sodium\\_Nepheline](https://www.researchgate.net/publication/239202734_FTIR_Spectroscopy_of_Framework_Aluminosilicate_Structures_Carnegieite_and_Pure_Sodium_Nepheline). Acesso em: 22 dez. 2021.

MCCUSKER, C. B. and L. B. **Database of zeolite structures**. [s. l.], 1996. Disponível em: <http://www.iza-structure.org/databases/%0A%0A>. Acesso em: 23 out. 2022.

MELLO, C. A. B. de; YILMAZ, B.; KATZ, J. **The future of oil and gas: the challenges and opportunities of the fourth industrial revolution**. [s. l.]: The American ed., 2021, p. 542. Rio de Janeiro: Cham: Springer, 2021. Acesso em: 20 jun. 2022.

MITCHELL, S.; MICHELS, N. L.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. From powder to technical body: the undervalued science of catalyst scale up. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 42, n. 14, p. 6094–6112, 2013. Disponível em:

- <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2013/cs/c3cs60076a>. Acesso em: 19 maio 2022.
- MOKHATAB, S.; POE, W. A.; MAK, J. Y. Natural gas dehydration and mercaptans removal. *In*: MOKHATAB, S.; POE, W. A.; MAK, J. Y. **Handbook of natural gas transmission and processing: principles and practices**. 4. ed. Houston: Gulf Professional Publishing, 2015. cap. 9, p. 307–348.
- MONTANARI, T.; BUSCA, G. On the mechanism of adsorption and separation of CO<sub>2</sub> on LTA zeolites: an IR investigation. **Vibrational Spectroscopy**, [s. l.], v. 46, n. 1, p. 45–51, 2008. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924203107000707>. Acesso em: 22 dez. 2021.
- MORAIS, J. M. De. **Petróleo em águas profundas - Uma história tecnológica da PETROBRAS na exploração e produção offshore**. Rio de Janeiro: [s. n.], 2013. Acesso em: 28 ago. 2019.
- MOREIRA, J. C. *et al.* Evaluation of different reaction systems to obtain zeolite 4A via reverse microemulsion. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 279, p. 262–270, 2019. Acesso em: 15 mar. 2021.
- MOURA, P. A. S. de. **Hydrothermal stability of zeolite molecular sieves in natural gas drying by temperature swing adsorption**. 2022. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2022.
- MOURA, P. A. S. *et al.* Water adsorption and hydrothermal stability of CHA zeolites with different Si/Al ratios and compensating cations. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 390–391, p. 99–108, 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586121005290>. Acesso em: 14 jul. 2022.
- MYERS, A. L.; PRAUSNITZ, J. M. Thermodynamics of mixed-gas adsorption. **AIChE Journal**, [s. l.], v. 11, n. 1, p. 121–127, 1965. Disponível em: <https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.690110125>. Acesso em: 16 mar. 2023.
- NASCIMENTO, B. O. **Estudo da desativação de zeólitas em sistemas de secagem de gás natural**. 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2021.
- NASCIMENTO, B. O. *et al.* Water adsorption in fresh and thermally aged zeolites: equilibrium and kinetics. **Adsorption**, [s. l.], v. 27, n. 7, p. 1043–1053, 2021. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10450-021-00331-x>. Acesso em: 6 dez. 2021.
- NG, K. M.; CHU, C. F. Trickle-bed reactors. **Chemical Engineering Progress**, [s. l.], v. 83, n. 11, p. 55–63, 1987. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/9783527812066.ch9>. Acesso em: 1 out. 2022.
- OGAWA, Masahide *et al.* **Abrasion-resistant granular zeolite and process for preparation thereof**. Depositante: Mizusawa Kogaku Kogyo Kabushiki Kaisha. US n. 4.420.419. Depósito: 8 mar. 1982. Concessão: 13 dez. 1983.
- ORTIZ NETO, J. B.; COSTA, A. J. D. A Petrobrás e a exploração de petróleo offshore no Brasil: um approach evolucionário. **Revista Brasileira de Economia**, [s. l.], v. 61, n. 1, p. 95–109, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s0034-71402007000100006>. Acesso em: 28 ago. 2019.

- PANDEY, J. K. *et al.* An overview on the cellulose based conducting composites. **Composites Part B: Engineering**, [s. l.], v. 43, n. 7, p. 2822–2826, 2012. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359836812002843>. Acesso em: 18 nov. 2022.
- PARK, J. C. *et al.* Electrospun poly(vinyl alcohol) nanofibers: effects of degree of hydrolysis and enhanced water stability. **Polymer Journal** 2010 42:3, [s. l.], v. 42, n. 3, p. 273–276, 2010. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/pj2009340>. Acesso em: 3 nov. 2022.
- PARK, J. W.; SEO, G. IR study on methanol-to-olefin reaction over zeolites with different pore structures and acidities. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 356, n. 2, p. 180–188, 2009. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/244109109\\_IR\\_study\\_on\\_methanol-to-olefin\\_reaction\\_over\\_zeolites\\_with\\_different\\_pore\\_structures\\_and\\_acidities](https://www.researchgate.net/publication/244109109_IR_study_on_methanol-to-olefin_reaction_over_zeolites_with_different_pore_structures_and_acidities). Acesso em: 22 dez. 2021.
- PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: nanocomposites. **Polymer**, [s. l.], v. 49, n. 15, p. 3187–3204, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.04.017>. Acesso em: 26 out. 2022.
- QIN, X.-H.; WANG, S.-Y. Filtration properties of electrospinning nanofibers. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 102, n. 2, p. 1285–1290, 2006. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/app.24361>. Acesso em: 4 nov. 2022.
- RAINER, D. N.; MORRIS, R. E. New avenues for mechanochemistry in zeolite science. **Dalton Transactions**, [s. l.], v. 50, n. 26, p. 8995–9009, 2021. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/352572544\\_New\\_avenues\\_for\\_mechanochemistry\\_in\\_zeolite\\_science](https://www.researchgate.net/publication/352572544_New_avenues_for_mechanochemistry_in_zeolite_science). Acesso em: 1 out. 2022.
- RAJI, Y. O. *et al.* Fabrication of magnesium bentonite hollow fibre ceramic membrane for oil-water separation. **Arabian Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 13, n. 7, p. 5996–6008, 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1878535220301489>. Acesso em: 30 nov. 2022.
- RAZAVI, S. M. *et al.* Characterization of material properties. *In: HOW to design and implement powder-to-tablet continuous manufacturing systems*. [s. l.]: Academic Press, 2022, p. 9–28. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813479-5.00002-1>. Acesso em: 1 out. 2022.
- REZAEI, F. *et al.* Shaping amine-based solid CO<sub>2</sub> adsorbents: effects of pelletization pressure on the physical and chemical properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 204, p. 34–42, 2015. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181114006404>. Acesso em: 31 mai. 2022.
- RHODES, C. J. Properties and applications of zeolites. **Science Progress**, [s. l.], v. 93, n. 3, p. 223–284, 2010. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.3184/003685010X12800828155007>. Acesso em: 23 out. 2022.
- RIDHA, F. N.; YANG, Y.; WEBLEY, P. A. Adsorption characteristics of a fully exchanged potassium chabazite zeolite prepared from decomposition of zeolite Y. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 117, n. 1–2, p. 497–507, 2009. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181108003752>. Acesso em: 20 jul. 2022.

ROSSEAU, L. R. S. *et al.* Review on additive manufacturing of catalysts and sorbents and the potential for process intensification. **Frontiers in Chemical Engineering**, [s. l.], v. 4, p. 1–17, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3389/fceng.2022.834547>. Acesso em: 1 out. 2022.

ROUQUEROL, J. *et al.* Methodology and applications. *In: Adsorption by powders and porous solids*. 2 ed. Elsevier, 2014, 626 p. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/C20100662328>. Acesso em: 18 dez. 2021.

SÁNCHEZ, J. *et al.* Morphological and structural properties of MoS<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub>-amorphous silica-alumina dispersed catalysts for slurry-phase hydroconversion. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 32, n. 6, p. 7066–7077, 2018. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.energyfuels.8b01081>. Acesso em: 1 out. 2022.

SANTOS, K. M. C. *et al.* Natural gas dehydration by adsorption using MOFs and silicas: a review. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 276, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119409>. Acesso em: 18 abr. 2022.

SANTOS, M. G. R. S. *et al.* Natural gas dehydration by molecular sieve in offshore plants: impact of increasing carbon dioxide content. **Energy Conversion and Management**, [s. l.], v. 149, p. 760–773, 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890417302078>. Acesso em: 16 jun. 2022.

SAUER, I. L.; RODRIGUES, L. A. **Pré-sal e Petrobras além dos discursos e mitos: disputas, riscos e desafios**. São Paulo: scielo, v. 30, p. 185–229, 2016. Disponível em: <http://ref.scielo.org/5qjp6f>. Acesso em: 30 nov. 2019.

SAXTON, C. G. *et al.* Xenon adsorption in synthetic chabazite zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 129, n. 1–2, p. 68–73, 2010. Disponível em: <https://abdn.pure.elsevier.com/en/publications/xenon-adsorption-in-synthetic-chabazite-zeolites>. Acesso em: 18 dez. 2022.

SCHERZER, J. **Octane-enhancing, zeolitic FCC catalysts**: scientific and technical aspects. New York: M. Dekker, 1990, 249 p. Acesso em: 1 out. 2022.

SERRANO, D. P.; ESCOLA, J. M.; PIZARRO, P. Synthesis strategies in the search for hierarchical zeolites. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 42, n. 9, p. 4004–4035, 2013. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2013/cs/c2cs35330j>. Acesso em: 1 out. 2022.

SHABAN, M. *et al.* Novel bentonite/zeolite-NaP composite efficiently removes methylene blue and Congo red dyes. **Environmental Chemistry Letters**, [s. l.], v. 16, n. 1, p. 275–280, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10311-017-0658-7>. Acesso em: 15 dez. 2022.

SHAMS, K.; MIRMOHAMMADI, S. J. Preparation of 5A zeolite monolith granular extrudates using kaolin: Investigation of the effect of binder on sieving/adsorption properties using a mixture of linear and branched paraffin hydrocarbons. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 106, n. 1–3, p. 268–277, 2007. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181107001394>. Acesso em: 18 nov. 2022.

SHARMA, S.; KULACH, J.; IMRIE, A. **Process for preparing a catalyst for aromatic production**. Depositante: Honeywell UOP. US n. US6617275B1. Depósito: 13 dez. 2001.

Concessão: 9 sep. 2003.

SIGMUND, W. M.; BELL, N. S.; BERGSTRÖM, L. Novel powder-processing methods for advanced ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], v. 83, n. 7, p. 1557–1574, 2000. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01432.x>. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01432.x>. Acesso em: 1 out. 2022.

SILVA, A. R. V; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista eletrônica de Materiais e Processos**, [s. l.], v. 3, p. 26–35, 2008. Acesso em: 14 ago. 2019.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, [s. l.], v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985. Disponível em: <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>. Acesso em: 22 jun. 2022.

SIRCAR, S. Basic research needs for design of adsorptive gas separation processes. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 45, n. 16, p. 5435–5448, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie051056a>. Acesso em: 1 out. 2022.

SOUNDARARAJAH, Q. Y.; KARUNARATNE, B. S. B.; RAJAPAKSE, R. M. G. Montmorillonite polyaniline nanocomposites: preparation, characterization and investigation of mechanical properties. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 113, n. 2–3, p. 850–855, 2009. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/229375996\\_Montmorillonite\\_polyaniline\\_nanocomposites\\_Preparation\\_characterization\\_and\\_investigation\\_of\\_mechanical\\_properties](https://www.researchgate.net/publication/229375996_Montmorillonite_polyaniline_nanocomposites_Preparation_characterization_and_investigation_of_mechanical_properties). Acesso em: 27 out. 2022.

STICHER, H. Thermal analysis of synthetic (near-chabazite) zeolites with different Si/Al ratios. **Thermochimica Acta**, [s. l.], v. 10, n. 3, p. 305–311, 1974. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(74\)80027-4](https://doi.org/10.1016/0040-6031(74)80027-4). Acesso em: 20 jan. 2024.

STRUCTURE COMMISSION OF THE INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. **Database of zeolite structure**. [s. l.], 2017. Acesso em: 19 fev. 2022.

SU, S. *et al.* Chlorine production by HCl oxidation in a molten chloride salt catalyst. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 57, n. 23, p. 7795–7801, 2018. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.iecr.8b01141>. Acesso em: 1 out. 2022.

SUGIOKA, K.; CHENG, Y. A tutorial on optics for ultrafast laser materials processing: basic microprocessing system to beam shaping and advanced focusing methods. **Advanced Optical Technologies**, [s. l.], v. 1, n. 5, p. 353–364, 2012. Disponível em: <https://www.degruyter.com/view/j/aot.2012.1.issue-5/aot-2012-0033/aot-2012-0033.xml>. Acesso em: 22 abr. 2019.

TAHMASEBI YAMCHELOU, M. *et al.* The effect of pre-treatment and curing temperature on the strength development of alkali-activated clay. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 287, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123000>. Acesso em: 28 fev. 2022.

THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. Processes and cycles. *In: ADSORPTION technology & design*. [s. l.]: Elsevier, 1998. p. 96–134. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-075061959-2/50006-9>. Acesso em: 2 set. 2019.

THOMMES, M. *et al.* Assessing surface chemistry and pore structure of active carbons by a combination of physisorption (H<sub>2</sub>O, Ar, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>), XPS and TPD-MS. **Adsorption** **2011** **17:3**, [s. l.], v. 17, n. 3, p. 653–661, 2011. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10450-011-9360-4>. Acesso em: 30 jun. 2022.

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**, [s. l.], v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/282624978\\_Physisorption\\_of\\_gases\\_with\\_special\\_reference\\_to\\_the\\_evaluation\\_of\\_surface\\_area\\_and\\_pore\\_size\\_distribution\\_IUPAC\\_Technical\\_Report](https://www.researchgate.net/publication/282624978_Physisorption_of_gases_with_special_reference_to_the_evaluation_of_surface_area_and_pore_size_distribution_IUPAC_Technical_Report). Acesso em: 23 dez. 2021.

THOMMES, M.; CYCHOSZ, K. A. Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges. **Adsorption**, [s. l.], v. 20, n. 2–3, p. 233–250, 2014. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10450-014-9606-z>. Acesso em: 24 jun. 2022.

VADIKKEETIL, Y. *et al.* Plasma assisted decomposition and reforming of greenhouse gases: A review of current status and emerging trends. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 161, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112343>. Acesso em: 8 jun. 2022.

VAUGHAN, D. E. W. Zeolites and other microporous materials. *In: STUDIES in surface science and catalysis*. [s. l.]: Elsevier, 1989. v. 49, p. 95–116. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167299108617103>. Acesso em: 23 out. 2022.

VAZ, C. E. M.; MAIA, J. L. P.; DOS SANTOS, W. G. **Tecnologia da industria do gas natural**. 1. ed. São Paulo: Editora Blucher, 2008. Disponível em: <https://www.blucher.com.br/>. Acesso em: 16 jun. 2022.

VERGHESE, J. T. Delivering offshore gas to regional mid-markets: assessing the comparative merits of floating LNG and CNG transport routes. *In: ALL days*. [s. l.]: OTC, 2012. p. 3288–3297. Disponível em: <https://onepetro.org/OTCONF/proceedings/12OTC/All-12OTC/Houston, Texas, USA/37425>. Acesso em: 18 jan. 2024.

VILARRASA-GARCÍA, E. *et al.* Thiophene adsorption on microporous activated carbons impregnated with PdCl<sub>2</sub>. **Energy & Fuels**, [s. l.], v. 24, n. 6, p. 3436–3442, 2010. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef901611k>. Acesso em: 24 fev. 2023.

WACHTER, W. A.; SOLED, S. L. **Method of manufacturing fluid catalytic cracking catalyst**. Depositante: Exxon Research Engineering Company. US n. US5346875A. Depósito: 21 jul. 1993. Concessão: 13 set. 1994.

WEBLEY, P. A. Adsorption technology for CO<sub>2</sub> separation and capture: a perspective. **Adsorption**, [s. l.], v. 20, n. 2–3, p. 225–231, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10450-014-9603-2>. Acesso em: 22 nov. 2019.

WEISS, M. *et al.* Shrinkage and dimensional accuracy of porous ceramics derived from capillary suspensions. **Journal of the European Ceramic Society**, [s. l.], v. 39, n. 5, p.

1887–1892, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.01.011>. Acesso em: 22 abr. 2019.

XU, H. *et al.* Cd(II) and Pb(II) absorbed on humic acid-iron-pillared bentonite: kinetics, thermodynamics and mechanism of adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 612, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.126005>. Acesso em: 8 fev. 2023.

YANG, Y. *et al.* Effect of inlet and outlet flow conditions on natural gas parameters in supersonic separation process. **PLoS ONE**, [s. l.], v. 9, n. 10, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0110313>. Acesso em: 2 set. 2019.

YANG, R. T.; JOHN WILEY & SONS. **Adsorbents: fundamentals and applications**. [s. l.], 2003, 410 p. Disponível em: <https://www.wiley.com/en-us/Adsorbents%3A+Fundamentals+and+Applications-p-9780471297413>. Acesso em: 18 dez. 2022.

YU, S. *et al.* Characterization and cracking performance of zirconium-modified Y zeolite. **Catalysis Communications**, [s. l.], v. 148, 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566736720302478>. Acesso em: 25 dez. 2022.

ZHANG, H. *et al.* Shrinkage property of bentonite-sand mixtures as influenced by sand content and water salinity. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 224, p. 78–88, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.051>. Acesso em: 9 ago. 2019.

ZHANG, J.; SINGH, R.; WEBLEY, P. A. Alkali and alkaline-earth cation exchanged chabazite zeolites for adsorption based CO<sub>2</sub> capture. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 111, n. 1–3, 2008. Disponível em: <https://research.monash.edu/en/publications/alkali-and-alkaline-earth-cation-exchanged-chabazite-zeolites-for>. Acesso em: 11 jul. 2022.

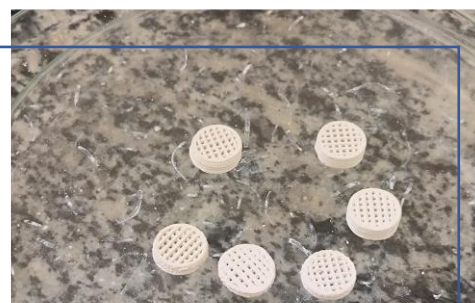


## APÊNDICE A – EQUILÍBRIO E CINÉTICA DE ADSORÇÃO PARA AMOSTRAS CONFORMADAS DE LTA COMERCIAL

A conformação de materiais adsorventes usando novas formulações e técnicas pode contribuir para alcançar um desempenho otimizado no processo de separação. Sabe-se que nos processos industriais, adsorventes de zeólita são comumente disponibilizados em formas particuladas conformadas, como extrudados, péletes, comprimidos, entre outros. A adição dos ligantes inorgânicos não apenas diminui a proporção dos sítios ativos de adsorção para LTA conformada, mas também pode ocasionar bloqueio parcial dos poros. Além disso, os ligantes argilosos geralmente introduzem resistências adicionais à transferência de massa que podem afetar o desempenho geral do processo.



Amostras extrudadas



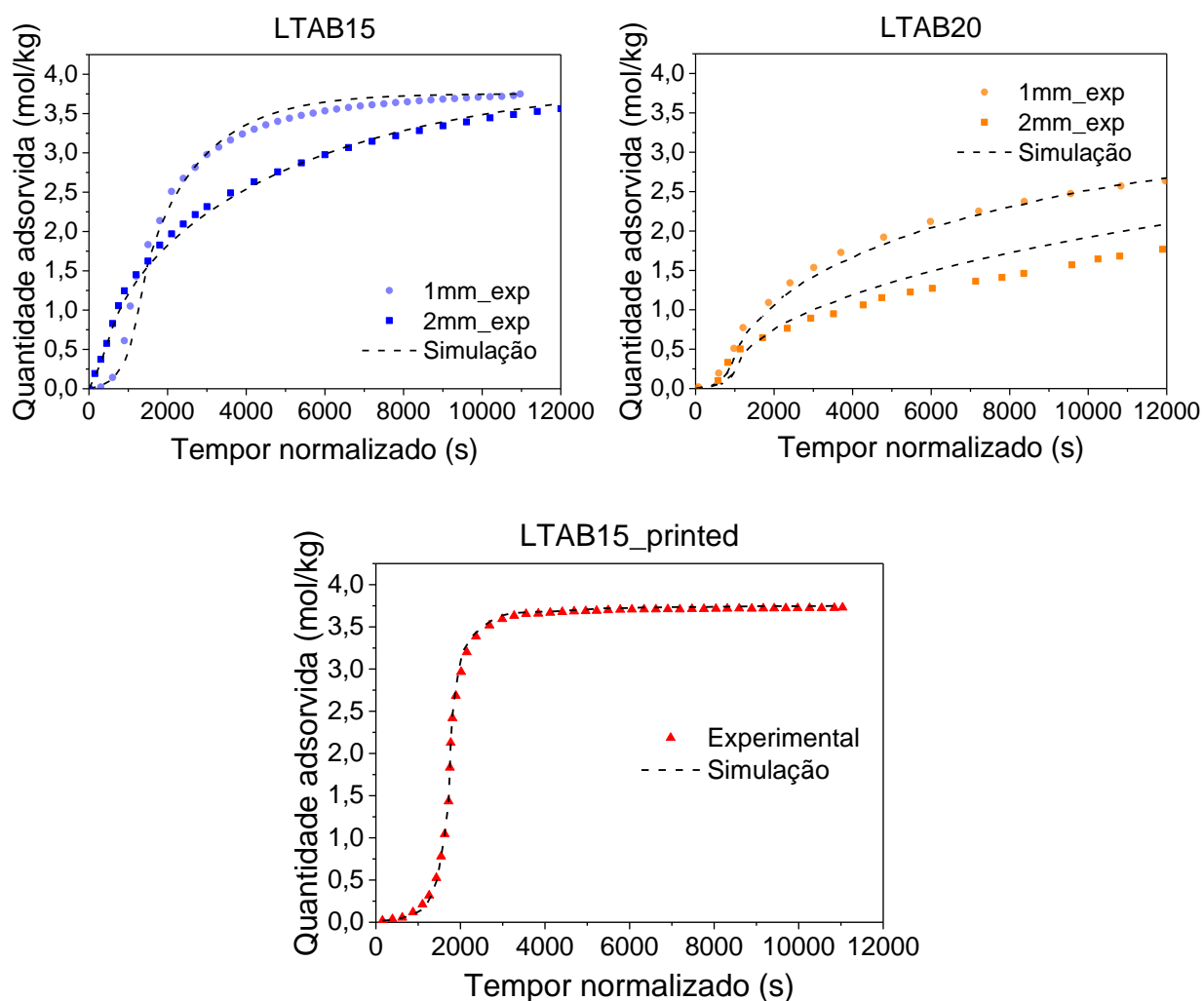
Amostras impressas em 3D

Para avaliar de forma apropriada a relação entre o equilíbrio e a cinética de adsorção, alguns estudos preliminares foram realizados alterando o diâmetro dos materiais extrudados, ou realizando a conformação pela técnica de impressão-3D (que foi realizada nas instalações do *Rezaei's Group Laboratory* da *Missouri University of Science and Technology*). Assim, modelos cinéticos baseados na difusão de Fick em um banho infinito foram resolvidos com a plataforma gPROMS (Process System Enterprise, Reino Unido). O método de discretização foi baseado em diferenças finitas centradas (CFDM)<sup>15</sup>.

---

<sup>15</sup> Consultar o artigo de Nascimento *et al.* (2021).

Para efeitos de comparação, foram comparadas as amostras extrudadas LTAB15 e LTAB20, ambas em dois diâmetros, 1 e 2 milímetros, com cerca de 2 a 6 milímetros de comprimento. Também foi impressa uma amostra com a mesma formulação da LTAB20 extrudada, denominada de LTAB20\_printed. O monólito impresso tem 1 cm de diâmetro externo com densidade de canais de 200 cpsi (*cells per square inch*), e o diâmetro do filamento é de cerca de 1mm. A figura a seguir mostra o desenvolvimento dos *uptakes* de H<sub>2</sub>O para essas amostras.



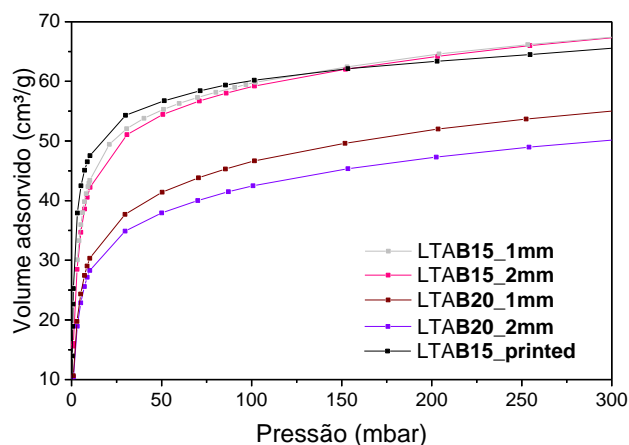
A tabela a seguir apresenta as difusidades e a capacidades de adsorção de equilíbrio de cada amostra estimadas a partir dos modelos e dos resultados experimentais. A LTAB15 apresentou difusividades muito próximas, mas amostra com 2 mm de diâmetro adsorve mais que a de 1 mm. Enquanto que a LTAB20 com 1 mm de

diâmetro apresentou uma difusividade efetiva bastante superior, assim como a capacidade de adsorção. A LTAB15\_printed é a amostra que apresenta a maior taxa de difusão, consideravelmente mais elevada que as demais amostras. E como esperado, a amostra LTAB15\_printed apresenta uma capacidade adsortiva bem similar à LTAB15 com 1 mm de diâmetro.

Amostra	Diâmetro (mm)	Difusividade efetiva (m <sup>2</sup> /s)	Capacidade de adsorção (mmol/g)
LTAB15	1	2,11E-11	3,75
	2	2,09E-11	3,93
LTAB20	1	1,46E-11	3,95
	2	9,80E-13	3,27
LTAB15_printed	10	1,03E-10	3,71

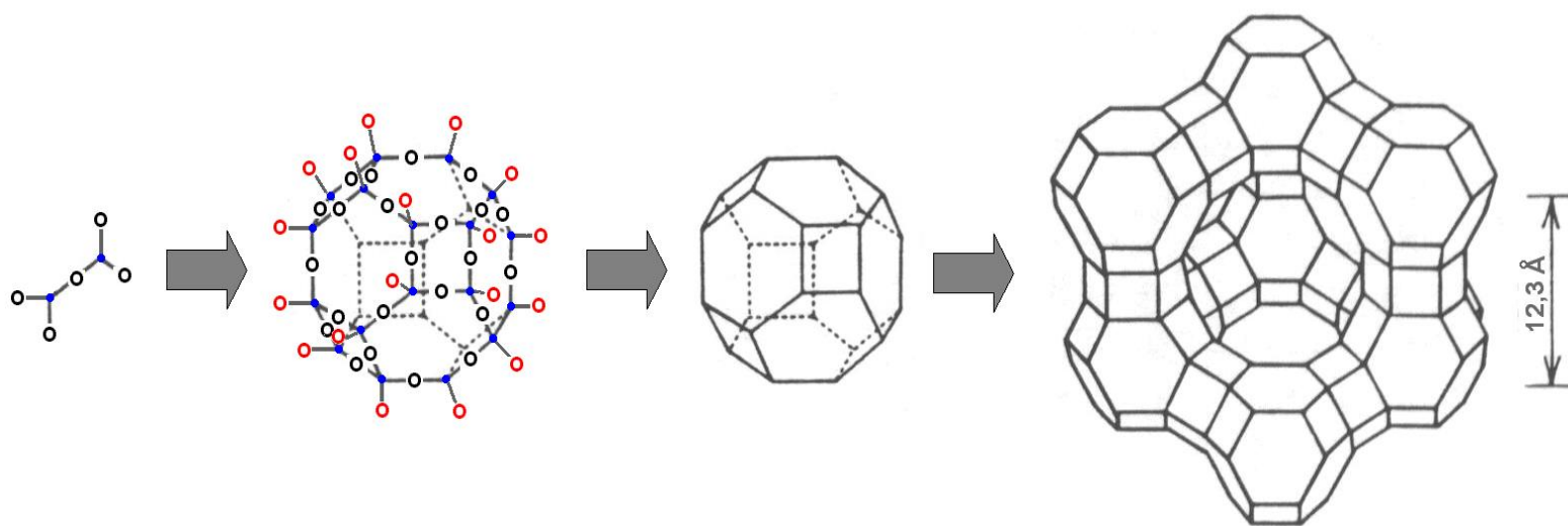
Uma possível explicação para essa tendência de variação da taxa de difusão das moléculas é o volume de microporos acessíveis. O volume de microporos obtido pelo método-DR e as isotermas de CO<sub>2</sub> a 298 K dessas amostras estão mostradas logo a seguir. Nota-se claramente que a diminuição do diâmetro nas amostras extrudadas está relacionado com um aumento de acessibilidade aos microporos, e que a amostra impressa em 3D apresenta o maior volume de microporos de todos.

Amostra	Diâmetro (mm)	Volume de microporos (CO <sub>2</sub> ) (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
LTAB15	1	0,163
	2	0,139
LTAB20	1	0,131
	2	0,116
LTAB15_printed	10	0,171



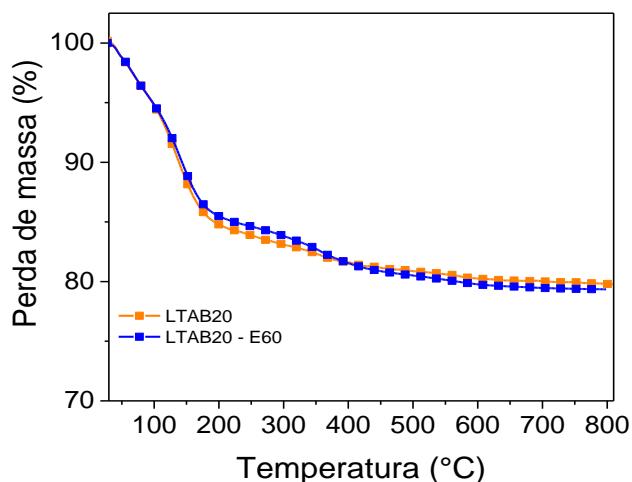
## APÊNDICE B – CRISTAL ZEOLÍTICO

Exemplo ilustrativo de como se forma um cristal zeolítico; no caso, de uma faujasita – zeólitos X ou Y.



## APÊNDICE C – TERMOGRAVIMETRIA DE AMOSTRAS ENVELHECIDAS

O gráfico abaixo apresenta perfis termogravimétricos para a amostras conformada LTAB20 antes e após o ensaio de envelhecimento em 60 ciclos. Porém, diferentemente do realizado na seção 3.3 sobre caracterização do material, a atmosfera do experimental da termogravimetria do resultado abaixo é não inerte: o gás utilizado foi um ar sintético com proporção de 80% de nitrogênio e 20% de oxigênio.



Essa foi outra tentativa de elucidar se o real motivo da desativação das peneiras moleculares é coque ou se está associada com compostos orgânicos suscetíveis a transformações quando expostos à sistemas reativos.

Entretando, a comparação dos perfis termogravimétricos desse gráfico com os resultados apresentados na seção 4.1 de resultados demonstram que perfis são muito semelhantes, refutando a hipótese de ocorrência de fenômenos distintos ao se mudar a atmosfera do experimento.

Além da similaridade dos perfis, a perda de massa final e os pontos de inflexões são equivalentes para a análise termogravimétrica em ambos os tipos de atmosfera.

**ANEXO A – IMAGENS DAS AMOSTRAS CONFORMADAS PRODUZIDAS**

70% de LTA comercial e 30% de caulim



85% de LTA comercial e 15% de bentonita



90% de chabazita e 10% de bentonita



84% de LTA comercial, 15% de bentonita e 1% de PVA



80% de LTA sintetizada (LTAS) e 20% de bentonita