



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**MESTRADO EM QUÍMICA**

**LUCAS MEDRADO SOUSA**

**ZEOLITIZAÇÃO DE FIBRAS DE VIDRO PARA ENRIQUECIMENTO DE**  
**BIOGÁS**

**FORTALEZA**

**2025**

LUCAS MEDRADO SOUSA

ZEOLITIZAÇÃO DE FIBRAS DE VIDRO PARA ENRIQUECIMENTO DE BIOGÁS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de Concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Adonay Rodrigues  
Loiola.

FORTALEZA

2025

LUCAS MEDRADO SOUSA

ZEOLITIZAÇÃO DE FIBRAS DE VIDRO PARA ENRIQUECIMENTO DE BIOGÁS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de Concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola.

Aprovada em: 25/08/2025.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola (Orientador)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Rômulo Batista Vieira

Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira (UNILAB)

---

Prof. Dr. Tercio de Freitas Paulo

Universidade Federal do Ceará (UFC)

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, fonte inesgotável de sabedoria, força e esperança. Sua presença constante sustentou-me nos momentos de dificuldade, desde a graduação ao mestrado, e iluminou meu caminho ao longo desta jornada. Aos meus pais, registro minha eterna gratidão pelo amor incondicional, pelo apoio constante e pelos valores que me transmitiram.

Ao Professor David, expresse meu sincero reconhecimento por ter despertado em mim o interesse pela vida acadêmica. Mais do que um mestre, foi uma inspiração, capaz de mostrar a relevância do conhecimento científico e a importância da dedicação intelectual. Seu incentivo foi determinante para que eu trilhasse essa trajetória com coragem, responsabilidade e propósito, sendo um marco fundamental no meu crescimento pessoal e profissional.

À minha namorada, Mirella, agradeço profundamente por estar ao meu lado em todos os momentos, oferecendo carinho, paciência e compreensão inigualáveis. Sua presença foi um alicerce na minha vida, trazendo equilíbrio e motivação mesmo nos períodos de maior dificuldade que passamos juntos. Sou grato pelo apoio constante, pelas palavras de incentivo e pela serenidade que sempre me transmitiu, ajudando-me a manter o foco e a perseverança. Você é inspiração e parte essencial de cada conquista alcançada. Ao meu orientador, professor Adonay R. Loiola, deixo meus mais profundos agradecimentos pela orientação dedicada, pela confiança depositada em meu trabalho. Sua experiência, rigor acadêmico e generosidade intelectual foram fundamentais para a construção desta dissertação. Além de orientador, foi um verdadeiro guia, que com paciência e sabedoria soube indicar caminhos, corrigir rumos e incentivar a busca pela excelência. Sua postura ética e comprometida servirá de exemplo permanente em minha trajetória profissional.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Materiais Nanoestruturados (LMN), manifesto minha gratidão pela convivência, pelo companheirismo e pelas ricas trocas de conhecimento ao longo destes anos. Cada conversa, auxílio e momento compartilhado contribuiu de forma significativa para minha formação acadêmica e pessoal.

Em tudo dai graças, porque esta é a vontade de  
Deus em Cristo Jesus para convosco

(1 Tessalonicenses 5:18)

## RESUMO

A crescente demanda energética global tem incentivado a busca por alternativas voltadas para a implementação de processos energéticos sustentáveis e eficientes entre essas alternativas, o biogás, obtido por meio de processos orgânicos e bioquímicos, tem se destacado como fonte energética promissora. Trata-se de uma mistura gasosa composta principalmente por metano ( $\text{CH}_4$ , 50–75%) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ , 25–50%), além de outros compostos minoritários, como hidrogênio, ácido sulfídrico, oxigênio, amônia, nitrogênio e vapor de água. Para o aproveitamento do biogás como combustível, é necessário realizar tratamento prévio de purificação, visando à remoção de água e  $\text{H}_2\text{S}$  (dessulfurização), seguido de enriquecimento, que consiste na remoção seletiva do  $\text{CO}_2$  para aumentar o poder calorífico do gás  $\text{CH}_4$ . Processos adsortivos apresentam diversas vantagens para o enriquecimento do biogás, sendo a escolha do adsorvente um fator determinante para a eficiência do processo. Nesse mesmo sentido, as zeólitas que são aluminossilicatos cristalinos altamente porosos, destacam-se como adsorventes eficazes, podendo ser sintetizadas por diferentes tipos de rotas. Logo, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar zeólita NaA na sua forma sódica sobre cartuchos de fibras de vidro, visando a obtenção de um material compósito com elevada estabilidade química e mecânica. Buscando assim, características que permitam aplicações em leito fixo, visando o enriquecimento do biogás.

**Palavras-chave:** zeólita NaA; biogás; separação.

## ABSTRACT

The growing global energy demand has driven the search for alternatives aimed at implementing sustainable and efficient energy processes. Among these alternatives, biogas, produced through organic and biochemical processes, has emerged as a promising energy source. Biogas is a gaseous mixture composed primarily of methane ( $\text{CH}_4$ , 50–75%) and carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ , 25–50%), along with minor components such as hydrogen, hydrogen sulfide, oxygen, ammonia, nitrogen, and water vapor. To utilize biogas as a fuel, prior purification is required to remove water and  $\text{H}_2\text{S}$  (desulfurization), followed by enrichment, which involves the selective removal of  $\text{CO}_2$  to increase the calorific value of  $\text{CH}_4$ . Adsorptive processes offer several advantages for biogas enrichment, with the choice of adsorbent being a critical factor for process efficiency. In this context, zeolites, highly porous crystalline aluminosilicates, stand out as effective adsorbents and can be synthesized through different routes. Therefore, the present study aims to synthesize sodium-type NaA zeolite on glass fiber cartridges, targeting the development of a composite material with high chemical and mechanical stability, thereby providing properties suitable for fixed-bed applications in biogas enrichment.

**Keywords:** Zeolite NaA; Biogas; Separation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Etapas reacionais de formação do biogás a partir da degradação da matéria orgânica.....	14
Figura 2 –	Esquema representativo da formação de estruturas zeolíticas a partir de unidades secundárias de construção (SBUs).....	16
Figura 3 –	Classificação de estruturas nanoporosos com base no diâmetro dos poros de diferentes tipos de estruturas zeolíticas.....	17
Figura 4 –	Ilustração esquemática do mecanismo de nucleação e crescimento.....	19
Figura 5 –	Nucleação e crescimento de zeólitas: etapas dos processos.....	19
Figura 6 –	Estruturas formadoras da zeólita LTA (a) unidade sodalita, (b) cavidade $\alpha$ , (c) anel duplo de 4 membros (D4R).....	20
Figura 7 –	Fluxograma dos procedimentos experimentais que sintetiza todas as etapas de desenvolvimento dos cristais de zeólitas NaA crescidas sobre os cartuchos.....	24
Figura 8 –	Molde de Aço inoxidável para modelagem dos cartuchos de fibra de vidro.....	25
Figura 9 –	Cartucho de fibras de vidro modelado com auxílio de polietilenoglicol (PEG) para aglutinar as fibras e, calcinado para eliminação da matéria orgânica derivado do polietilenoglicol.....	26
Figura 10 –	Processo de preparo das suspensões de sementes e recobrimento do cartucho com nanozeólita via <i>dip-coating</i> .....	28
Figura 11 –	Etapas de crescimento por nucleação secundária dos cartuchos semeados com nanozeólita usando sol-géis de composições molares diferentes.....	29
Figura 12 –	Cartucho de fibra de vidro zeolitizado com zeólita do tipo NaA.....	31
Figura 13 –	Difratogramas da fibra de vidro in natura (FG), após tratamento alcalino (FG.A) e na forma de cartucho (FG.A.C), evidenciando a característica ruidosa associada ao seu caráter amorfo.....	32
Figura 14 –	Difratograma de raios X dos cartuchos de fibra de vidro semeados com 1–3% de nanozeólita NaA pelo método <i>dip-coating</i> .....	33
Figura 15 –	Difratogramas de cartuchos semeados com 1–3% de nanozeólita NaA, crescidos pela rota G1 a partir de gel à base de Ludox-40%.....	34
Figura 16 –	Difratograma da zeólita NaA sobre cartuchos de fibra de vidro com 1–3% de sementes, sintetizada pela rota G2 com	

	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .....	35
Figura 17 –	Micrografias de nanozeólitas aglomeradas e sintetizadas por método hidrotérmico e moídas em moinho de esferas para serem utilizadas como cristal semente para o crescimento de zeólitas NaA sobre cartucho de fibras de vidro.....	36
Figura 18 –	Micrografias das amostras de fibra de vidro antes do tratamento alcalino (FG).....	36
Figura 19 –	Fibras de vidro ativadas (FG. A) por solução 4,0 mol L para formação de grupos silanóis para interação com a zeólita NaA.....	37
Figura 20 –	Micrografias de suporte de fibras de vidros para a sementização das nanozeólitas NaA.....	37
Figura 21 –	Micrografias do suporte de fibras (FG.A.CS1) de vidro sementizado com 1% de nanozeólita NaA.....	38
Figura 22 –	Micrografias do suporte de fibras (FG.A.CS2) de vidro sementizado com 2% de nanozeólita NaA.....	38
Figura 23 –	Micrografias do suporte de fibras (FG.A.CS3) de vidro sementizado com 3% de nanozeólita NaA.....	39
Figura 24 –	Micrografia de zeólitas NaA crescidas sobre fibras de vidro (FG.A.CS1.G1) usando rota de crescimento G1 a bases de Ludox–40% como fonte de silício.....	39
Figura 25 –	Micrografias de zeólitas NaA crescidas sobre fibras de vidro (FG.A.CS3.G1) usando rota de crescimento G1 a bases de Ludox–40% como fonte de silício.....	40
Figura 26 –	Micrografias de zeólitas NaA crescidas sobre fibras de vidro usando 3% de sementes de nanozeólitas para promover a nucleação secundária.....	41
Figura 27 –	Espectros de infravermelho das amostras de fibra de vidro, desde o estado original antes do tratamento alcalino (FG) até a etapa final de modelagem das fibras na forma de cartuchos/suportes para a sementização.....	42
Figura 28 –	Espectros de infravermelho dos cartuchos de fibras de vidro semeados com 1 a 3% de nanozeólita NaA para o crescimento das zeólitas NaA revestindo o cartucho.....	44
Figura 29 –	Espectros de infravermelho das zeólitas NaA crescidas sobre cartucho de fibras de vidro usando rota de crescimento G1.....	45

Figura 30 – Espectros de infravermelho (FTIR) das zeólitas crescidas sobre cartucho por rota G2 usando 1–3% de nanozeólita..... 47

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>FG</b>	Fibra de vidro
<b>FG.A</b>	Fibra de vidro ativada
<b>FG.A.C</b>	Fibra de vidro ativada, cartucho
<b>FG.A.CS1</b>	Fibra de vidro ativada, cartucho, 1% nanozeólita
<b>FG.A.CS2</b>	Fibra de vidro ativada, cartucho, 2% nanozeólita
<b>FG.A.CS3</b>	Fibra de vidro ativada, cartucho, 3% nanozeólita
<b>FG.A.CS1.G1</b>	Fibra de vidro ativada, cartucho, 1% nanozeólita, síntese rota G1
<b>FG.A.CS2.G1</b>	Fibra de vidro ativada, cartucho, 2% nanozeólita síntese rota G1
<b>FG.A.CS3.G1</b>	Fibra de vidro ativada, cartucho, 3% nanozeólita, síntese rota G1
<b>FG.A.CS1.G2</b>	Fibra de vidro ativada, cartucho, 1% nanozeólita, síntese rota G2
<b>FG.A.CS2.G2</b>	Fibra de vidro ativada, cartucho, 2% nanozeólita, síntese rota G2
<b>FG.A.CS3.G2</b>	Fibra de vidro ativada, cartucho, 3% nanozeólita, síntese rota G2

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>1.1 Biogás</b> .....	13
<b>1.2 Zeólitas</b> .....	15
<i>1.2.1 Nucleação e crescimento zeolítico</i> .....	18
<b>1.3 Zeólita NaA</b> .....	20
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	23
<b>2.1 Objetivo geral</b> .....	23
<b>2.2 Objetivos específicos</b> .....	23
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	24
<b>3.1 Modificações e sínteses</b> .....	24
<i>3.1.1 Tratamento/ativação da fibra de vidro</i> .....	25
<i>3.1.2 Preparação dos cartuchos</i> .....	25
<i>3.1.3 Síntese da zeólita nano(semente)</i> .....	26
<i>3.1.4 Semeadura dos cartuchos</i> .....	27
<i>3.1.5 Crescimento zeolítico</i> .....	28
<b>3.2 Caracterização dos materiais</b> .....	29
<i>3.2.1 Difração de raios X</i> .....	29
<i>3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura</i> .....	30
<i>3.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho</i> .....	30
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	31
<b>4.1 Difração de raios X</b> .....	32
<b>4.2 Microscopia eletrônica de varredura</b> .....	36
<b>4.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier</b> .....	42
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	50
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	52

## 1 INTRODUÇÃO

O atual cenário energético global encontra-se marcado por profundas transformações [1]. O esgotamento progressivo dos combustíveis fósseis, junto à crescente preocupação com as mudanças climáticas, impõe à comunidade científica, industrial e governamental o desafio de garantir novas fontes de energia renovável e sustentável [2]. Nesse contexto, torna-se indispensável não apenas a exploração de alternativas energéticas, mas também o desenvolvimento de tecnologias capazes de garantir eficiência, viabilidade econômica e redução dos impactos ambientais [3].

Entre as alternativas emergentes, o biogás apresenta-se como uma fonte renovável notável, sendo produzido a partir da digestão anaeróbica de resíduos orgânicos, sendo muitos deles de origem urbana [4, 5, 6]. Seu componente majoritário, e de maior interesse, é metano ( $\text{CH}_4$ ). Entretanto, sua composição também contém elevada quantidade de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), bem como outros constituintes, que necessitam serem removidos para assegurar o aproveitamento pleno do metano, seja na geração de energia elétrica, térmica ou como combustível veicular [7].

É neste ponto que os materiais adsorventes assumem papel estratégico. A aplicação de adsorventes porosos, como zeólitas, carvões ativados, sílicas mesoporosas e estruturas metalorgânicas (MOFs), possibilita a separação seletiva dos constituintes gasosos, viabilizando a obtenção de biometano de elevada pureza [8]. Assim, o progresso no desenvolvimento de materiais apresenta uma convergência intrínseca com as crescentes exigências energéticas e ambientais da sociedade contemporânea.

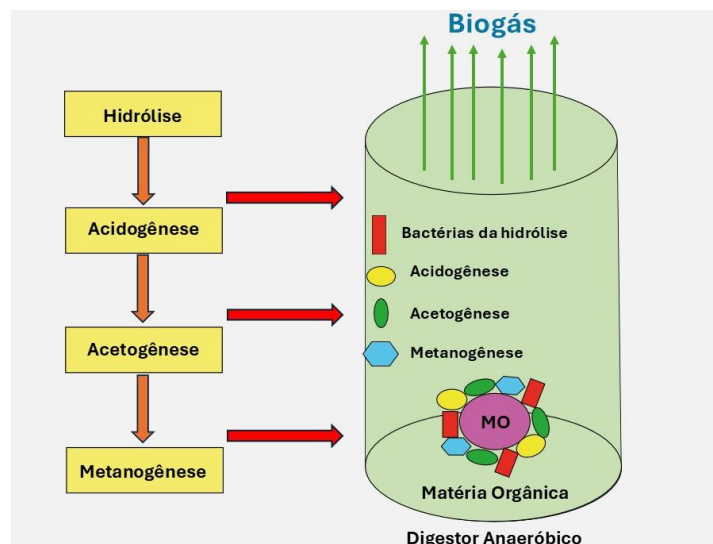
### 1.1 Biogás

O lixo urbano, usualmente conhecido por resíduo sólido urbano (RSU), constitui um dos mais expressivos desafios ambientais de nosso tempo, em decorrência do crescimento populacional, da urbanização acelerada e do crescente consumo em larga escala [9]. Esse tipo de resíduo é composto por uma gama de materiais, tais como papel, plásticos, vidro, metais, restos de alimentos e demais frações de matéria orgânica [10]. Dentre essas categorias, a fração orgânica assume particular relevância, apresentando elevado potencial energético por meio de processos de digestão anaeróbia voltados à produção de biogás [11].

O biogás pode ser definido como uma mistura gasosa resultante da

decomposição da matéria orgânica em condições anaeróbias, isto é, sem a presença de  $O_2$  [12]. Sua formação ocorre da atuação de bactérias metanogênicas em etapas reacionais sucessivas, incluindo hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese como mostrado na Figura 1. O produto é composto predominantemente por metano ( $CH_4$ ), em concentrações que variam entre 50% e 70%, e por dióxido de carbono ( $CO_2$ ), em proporções de 30% a 50%, além de conter partes menores de outros constituintes, como vapor de água, hidrogênio ( $H_2$ ), nitrogênio ( $N_2$ ), oxigênio ( $O_2$ ), ácido sulfídrico ( $H_2S$ ) e siloxanos. O metano é o componente que possui maior capacidade calorífica, sendo o principal responsável pelo valor energético do biogás, o que viabiliza sua utilização em processos de combustão destinados à geração de calor e eletricidade [13].

Figura 1 – Etapas reacionais de formação do biogás a partir da degradação da matéria orgânica.



Fonte: Huiban He (2025) [14].

A purificação do biogás configura-se como uma etapa indispensável para assegurar sua utilização de forma eficiente e segura [15]. Nesse contexto, o processo de purificação tem por finalidade a remoção de componentes indesejáveis contidos no biogás bruto, como o ácido sulfídrico e o vapor de água ( $H_2O$ ) [16, 17]. A existências dessas impurezas, além de comprometer o desempenho operacional dos equipamentos, potencializa processos de corrosão e, conseqüentemente, eleva os custos relacionados à operação e à manutenção dos sistemas [18, 19].

Após a etapa de purificação, o biogás está apto a ser submetido ao processo de enriquecimento, cujo objetivo principal é elevar o teor de metano e, conseqüentemente, elevar seu poder calorífico [20]. Nesse contexto, o enriquecimento do biogás constitui um desafio técnico, sobretudo em relação à definição do método mais

adequado para cada situação, uma vez que fatores como composição inicial do gás, custo operacional e escala de aplicação exercem influência direta na escolha da tecnologia empregada [21]. Dentre os métodos existentes, destacam-se processos de adsorção, que vêm se mostrando altamente promissores [22].

Tais estratégias apresentam vantagens significativas em comparação a outras técnicas, principalmente por requererem menor número de etapas envolvidas durante o processamento, o que reduz a complexidade operacional [23, 24]. O uso da adsorção permite a obtenção de elevados graus de seletividade na separação de contaminantes, resultando em um biogás enriquecido com maior grau de pureza de metano [25]. Outro aspecto relevante é o fato de que os métodos adsorptivos apresentam menor geração de resíduos, o que os torna ambientalmente mais sustentáveis. Em face a isso, custos são reduzidos associados à operação e manutenção desses sistemas, sobretudo quando comparados a tecnologias mais complexas, como a separação por membranas ou os processos criogênicos [26].

Entre os materiais adsorptivos empregados em processos de adsorção, as zeólitas se destacam por sua elevada área superficial, estrutura cristalinas ordenadas, porosidade e seletividade [27]. Essas características conferem grande eficiência na remoção de contaminantes como  $\text{CO}_2$ , possibilitando o enriquecimento do  $\text{CH}_4$  [28]. Além do mais, a versatilidade das zeólitas permite sua modificação química e estrutural, o que amplia ainda mais sua capacidade adsorptiva e seletiva frente a diferentes misturas gasosas [29].

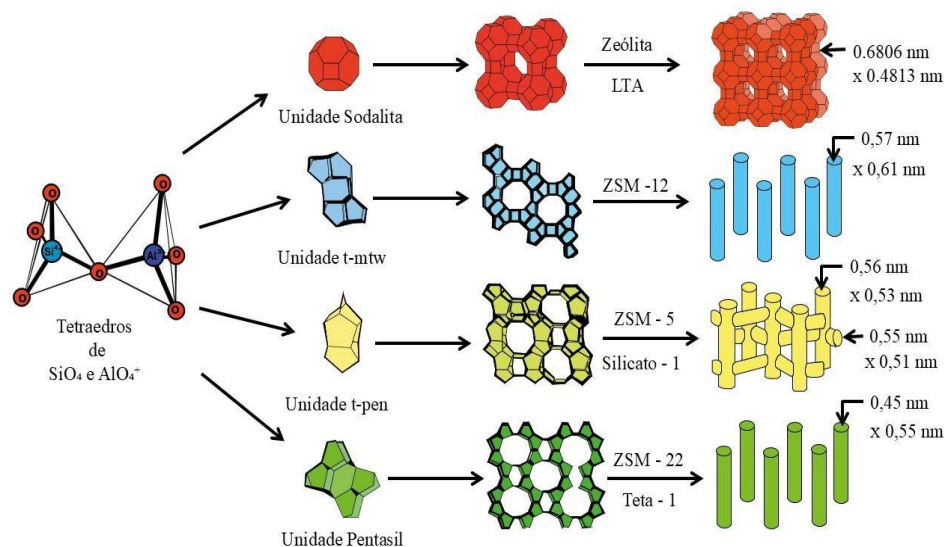
## 1.2 Zeólitas

As zeólitas representam uma das classes mais multifuncionais de sólidos cristalinos porosos. Descobertas inicialmente como minerais naturais no século XVIII, elas despertaram interesses tanto no campo da mineralogia quanto na química de materiais devido às suas propriedades estruturais singulares [30]. Hoje, ocupam papel de destaque em aplicações industriais, ambientais e energéticas, constituindo-se como elementos-chave para processos de purificação, separação e catálise [31]. O seu termo “zeólita” foi introduzido em 1756 pelo mineralogista sueco Axel Fredrik Crönstedt, que observou um mineral natural liberar vapor de água quando aquecido, como se estivesse fervendo [32]. Assim, surge seu nome que deriva do grego *zeo* (ferver) e *lithos* (pedra), originando o nome “pedra que ferve”. Desde então, centenas de estruturas zeolíticas naturais foram catalogadas, muitas delas com características que as tornam valiosas na indústria e na

ciência [33]. O avanço mais significativo ocorreu no século XX, quando métodos de sínteses em laboratório possibilitaram a produção controlada de zeólitas em estruturas bastante definidas [34]. Esse marco permitiu sua aplicação em larga escala, principalmente no setor petroquímico, que permitiu a substituição de catalisadores amorfos, proporcionando maior seletividade e rendimento em processos de refino [35].

As estruturas zeolíticas, formadas por redes tridimensionais de tetraedros de silício e de alumínio conectados por átomos de oxigênio, formando uma rede periódica altamente ordenada [36]. A substituição isomórfica parcial de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  introduz cargas negativas na estrutura, que são neutralizadas por cátions como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  etc que estão localizados nos canais e cavidades, conferindo à estrutura zeolítica propriedades de troca iônica [37]. A organização estrutural pode ser entendida pela formação das unidades secundárias de construção (SBUs), em anéis de 4, 5, 6, 8, 10 ou até 12 membros, que se combinam para formar caixas poliedrais, como exemplo a sodalita e faujasita [38]. A *International Zeolite Association* (IZA) classifica as estruturas que chega a ser mais de 250 tipos, cada uma identificada por códigos de três letras, exemplo: LTA, ZSM-12 e ZSM-5 como pode ser observado na Figura 2 [39].

Figura 2 – Esquema representativo da formação de estruturas zeolíticas a partir de unidades secundárias de construção (SBUs).

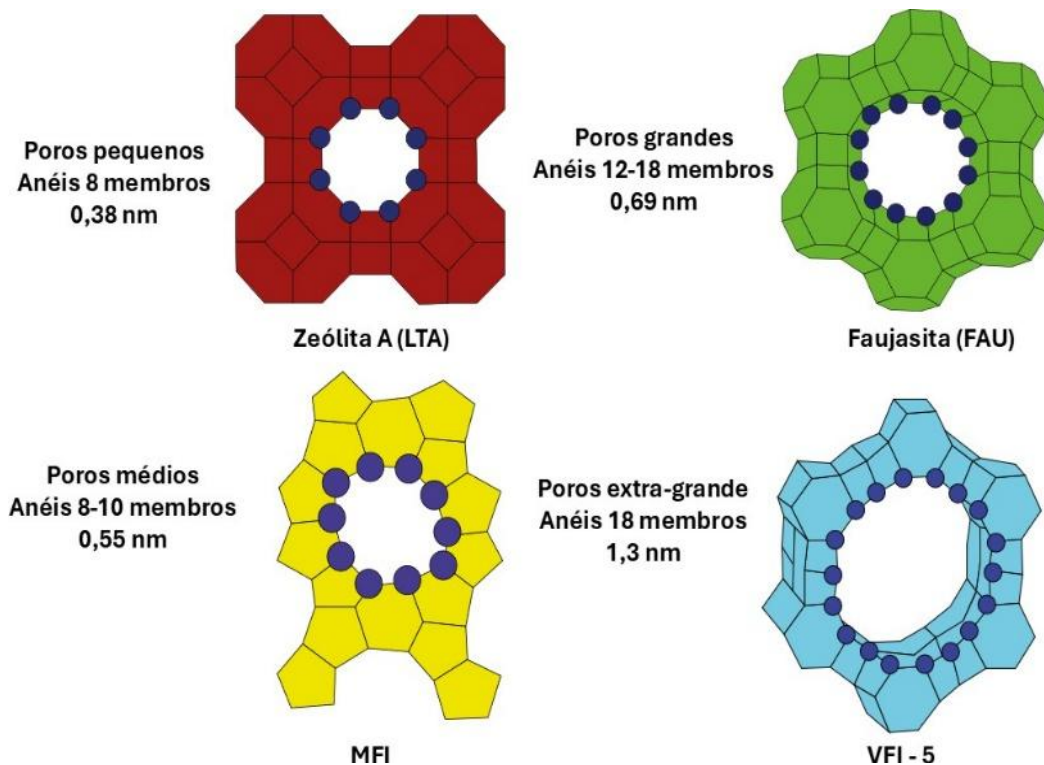


Fonte: Adaptado de Giannetto (2014) [40].

A classificação dos poros das zeólitas é um aspecto central para o entendimento no seu comportamento adsorptivo, difusional e catalítico (Figura 3) [41]. De acordo com a classificação da IUPAC, as estruturas porosas são divididas em três categorias principais: microporos (diâmetro de poro < 2 nm), mesoporos (2–50 nm) e macroporos (>50 nm).[42].

As zeólitas convencionais são predominantemente microporosas, uma vez que sua estrutura cristalina apresenta canais e cavidades em dimensões moleculares, com tamanho entre 0,3 e 1,2 nm [43].

Figura 3 – Classificação de estruturas nanoporosas com base no diâmetro dos poros de diferentes tipos de estruturas zeolíticas.



Fonte: Cao (2025) [44].

O processo de obtenção das zeólitas por meio sintético permite um maior controle para se obter a estrutura específica desejada [45]. De forma geral, a síntese envolve a combinação de fontes de silício e alumínio, a presença de um agente direcionador de estrutura, cátions que equilibram a carga e condições adequada de temperatura e pH [46, 47]. O objetivo é gerar redes de aluminossilicatos ordenadas, características contendo cavidades e canais de dimensões moleculares que conferem às zeólitas sua função de peneiras moleculares e adsorventes e catalisadores heterogêneos [48]. Existem duas estratégias principais para síntese de zeólitas: método hidrotérmico e sol-gel [49]. O método hidrotérmico é o mais utilizados industrialmente. Nesse método, precursores de sílica e alumina são misturados em uma solução alcalina, geralmente hidróxido de sódio ou potássio, e eventualmente um agente direcionador de estrutura que auxilia na forma desejada [50]. A mistura é então submetida a altas temperaturas, geralmente entre 100 °C e 200 °C, em autoclaves, por logas períodos [51]. Durante esse

processo, ocorre a nucleação seguida pelo crescimento controlado dos cristais, resultando em zeólitas com morfologia, tamanho de poro e composição química ajustáveis [52, 53, 54].

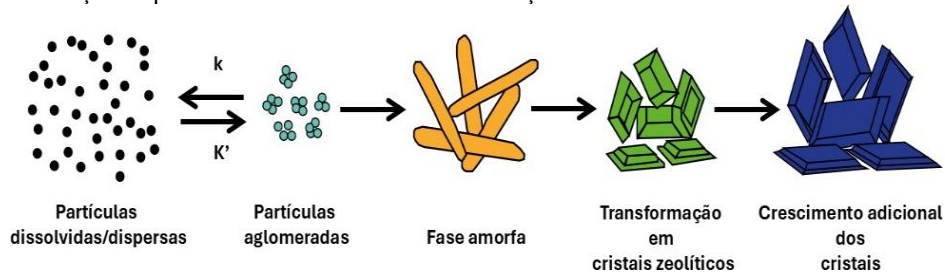
Dessa forma, observa-se que as zeólitas constituem um dos materiais mais versáteis e estratégicos da ciência e tecnologia modernas, unindo singularidade estrutural, estabilidade e capacidade de modulação sintética [55]. O domínio dos processos de síntese, sobretudo aqueles baseados em rotas hidrotérmicas, permitiu a produção de estruturas altamente ordenadas, capazes de atender a demandas específicas em catálise, separação e purificação de moléculas em escala industrial [56]. Entretanto, seu potencial não se esgota no uso consolidado, uma vez que avanços contínuos em síntese, modificação estrutural e funcionalização das superfícies seguem ampliando as fronteiras de aplicação desses materiais. Assim, as zeólitas permanecem como alicerces fundamentais para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis, reforçando seu papel central no enfrentamento de desafios energéticos, ambientais e industriais do presente e do futuro [57].

### *1.2.1 Nucleação e crescimento zeolítico*

A nucleação de zeólitas constitui o estágio inicial e crítico na cristalização desses materiais microporosos, sendo determinante para a definição de suas propriedades morfológicas, estruturais e funcionais [58]. A compreensão detalhada dos mecanismos de nucleação é essencial para o desenvolvimento de estratégias sintéticas controladas, capazes de produzir zeólitas com topologias específicas, distribuição homogênea de tamanho e alta pureza [59].

Do ponto de vista termodinâmico, a nucleação ocorre quando o sistema atinge uma supersaturação crítica em relação às espécies precursoras de sílica e alumina [60]. Nesse estado, a energia livre de formação de pequenos agregados é superada, permitindo a estabilização de núcleos cristalinos [61]. O modelo clássico de nucleação (Figura 4) descreve esse processo como a formação gradual de *clusters* monodispersos, nos quais a energia total do sistema resulta do balanço entre os efeitos estabilizantes associados ao crescimento do núcleo e o aumento da contribuição energética relacionada à sua interface com o meio. Segundo este modelo, a taxa de nucleação é altamente dependente da supersaturação, da temperatura e da energia de superfície das espécies formadoras de núcleos [62].

Figura 4 – Ilustração esquemática do mecanismo de nucleação e crescimento.

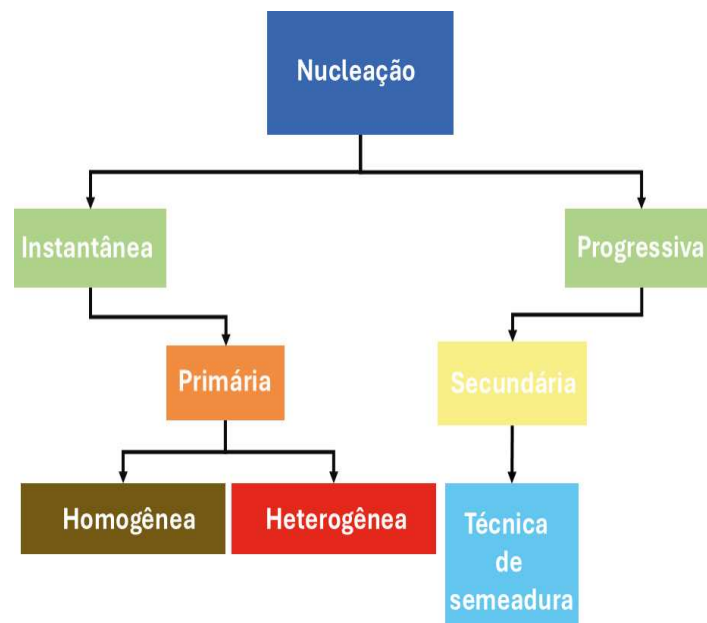


Fonte: Asgar (2023) [62].

Portanto, estudos experimentais recentes têm evidenciado que a nucleação de zeólitas também pode ocorrer via mecanismos não clássicos, nos quais os núcleos não se formam a partir de espécies individuais, mas a partir da agregação de *clusters* pré-formados ou de nanopartículas amorfas [63]. Sendo assim, a nucleação envolve etapas de reorganização estrutural e consolidação de precursores coloidais, o que explica a observação de tamanhos cristalinos heterogêneos e a rápida formação de fases zeolíticas [64].

A nucleação de zeólitas pode ser classificada em homogênea e heterogênea [65, 66]. A nucleação homogênea ocorre de forma espontânea no meio reacional, sem a presença de superfícies externas, e geralmente resulta em cristais isolados ou pó pulverulento [67]. Como descreve o fluxograma da Figura 5.

Figura 5 – Nucleação e crescimento de zeólitas: etapas dos processos.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

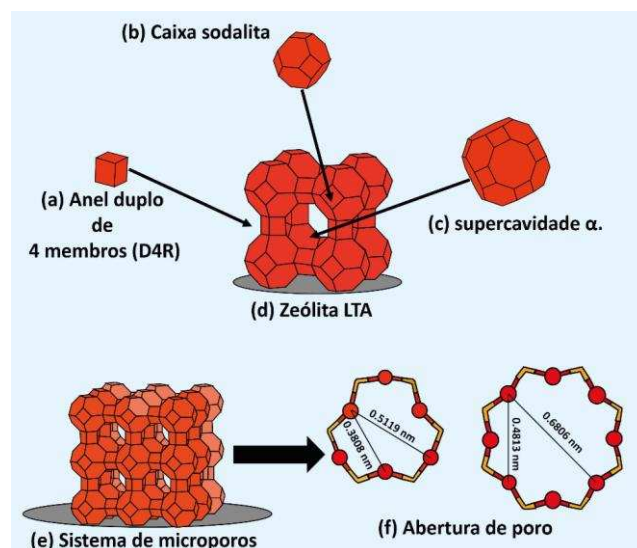
Por outro lado, a nucleação heterogênea, amplamente explorada em aplicações tecnológicas, acontece sobre superfícies sólidas ou partículas preexistentes, promovendo a

formação de filmes, membranas ou recobrimentos com elevada uniformidade [68]. A nucleação primária pode ocorrer tanto de forma homogênea, no volume da fase reacional, quanto de forma heterogênea, sobre essas superfícies sólidas. Diferentemente, a nucleação secundária, mecanismo efetivamente empregado neste trabalho, envolve a introdução deliberada de sementes cristalinas constituídas pelo próprio material de interesse no meio reacional. [69]. Essa abordagem acelera a cristalização, aumenta a seletividade da fase e permite maior controle sobre o tamanho e a morfologia dos cristais, sendo particularmente relevante na fabricação de zeólitas em suportes fibrosos ou cartuchos para aplicações adsorptivas [70].

### 1.3 Zeólita NaA

A zeólita NaA é uma das formas mais estudadas e aplicadas da família das zeólitas sintéticas, destacando-se por sua elevada seletividade molecular e porosidade uniforme [71, 72]. Sua estrutura cristalina pertence ao tipo LTA (*Linde Type A*) e sua fórmula química dada por  $\text{Na}_{96}\text{Al}_{196}\text{Si}_{196}\text{O}_{384}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ . É caracterizada por um sistema de redes tridimensional de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  (Figura 6) interconectadas por átomos de oxigênio, formando cavidades regulares e canais de dimensão definidas [73, 74]. Na composição química, os íons sódio ( $\text{Na}^+$ ) ocupam os sítios de compensação de carga formados pela substituição parcial do silício por alumínio na rede de tetraedros, o que confere ao material uma natureza catiônica [75].

Figura 6 – Estruturas formadoras da zeólita LTA (a) unidade sodalita, (b) cavidade  $\alpha$ , (c) anel duplo de 4 membros (D4R).



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Do ponto de vista estrutural, a zeólita NaA apresenta uma razão Si/Al = 1. Isso quer dizer que é um aluminossilicato com elevado teor de alumínio [76]. Essa baixa razão Si/Al resulta na alta densidade de cargas negativas na estrutura, tornando o material altamente hidrofílico e, conseqüentemente, com forte afinidade por moléculas polares, como a água. Esse aspecto característico explica sua ampla aplicação em abrandamento e adsorção de gases [77, 78, 79].

O sistema poroso da zeólita NaA é formado por cavidades poliédricas conectadas a canais de aproximadamente 0,481 nm, motivo pelo qual essa estrutura é conhecida como peneira molecular 4A. Essa propriedade permite a separação seletiva de moléculas de dimensões próximas, sendo o material amplamente empregado na indústria química e petroquímica. Um exemplo notável é o uso da zeólita NaA na remoção de água em correntes de etanol ou de gases industriais, em que sua seletividade permite reter a água sem adsorver significativamente outras moléculas de maior dimensão [80]. Além das aplicações em secagem, a zeólita NaA também se destaca em processos de separação de gases, como no enriquecimento de biogás purificado, onde é promovido a remoção do CO<sub>2</sub> [81]. Sua elevada estabilidade térmica e química favorece o uso em sistemas de adsorção regenerativa, como o processo *Pressure Swing Adsorption* (PSA) [82].

Outro aspecto relevante da zeólita NaA é sua aplicação em formulações de detergentes, atuando como substituto ambientalmente seguro para os fosfatos [83]. Nessa aplicação, os íons Na<sup>+</sup> contidos na estrutura são trocados por íons cálcio e magnésio da água dura, promovendo o abrandamento da água e aumentando a eficiência do processo de lavagem [84]. Por fim, sua grande possibilidade de promover modificações estruturais [85]. A troca iônica parcial ou total de sódio por outros cátions, como cálcios, potássio ou prata, permitindo ajustar seletivamente as propriedades de adsorção e a atividade catalítica do material, expandindo suas aplicações em áreas da catalise heterogênea, troca iônica e purificação ambiental [86].

Em síntese, a obtenção de zeólitas em formato policristalino, embora amplamente consolidada, apresenta limitações significativas para aplicações em processos de adsorção, sobretudo devido à tendência de aglomeração das partículas, à baixa estabilidade mecânica e à dificuldade de integração em sistemas de fluxo [87]. Essas características comprometem a eficiência do material e restringem seu desempenho em condições reais de operação [88]. Nesse contexto, a zeolitização em superfícies de fibras de

vidro surge como uma alternativa estratégica, pois permite a ancoragem estável das fases zeolíticas, garantindo maior resistência estrutural, melhor distribuição dos sítios ativos e facilitando a utilização em dispositivos e colunas de adsorção [89]. Tal abordagem, portanto, representa uma solução viável para superar as limitações do formato policristalino e ampliar o potencial tecnológico das zeólitas [90].

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Desenvolver materiais zeolitizados por meio do emprego do processo de nucleação secundária de zeólita, assistida por crescimento de nanocristais impregnados e aplicar em processos adsortivos visando o enriquecimento do biogás.

### 2.2 Objetivos específicos

- Gerar rugosidade na superfície de fibras de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  por meio de modificação química;
- Obter nanocristais de zeólita por método *top-down* (moagem);
- Promover o crescimento eficiente de cristais zeolíticos sobre a superfície de fibras de vidro modificadas, com elevado rendimento e sem mistura de fases;
- Gerar materiais com elevada capacidade de adsorção de  $\text{CO}_2$ , que se mostrem particularmente eficientes no enriquecimento de biogás.

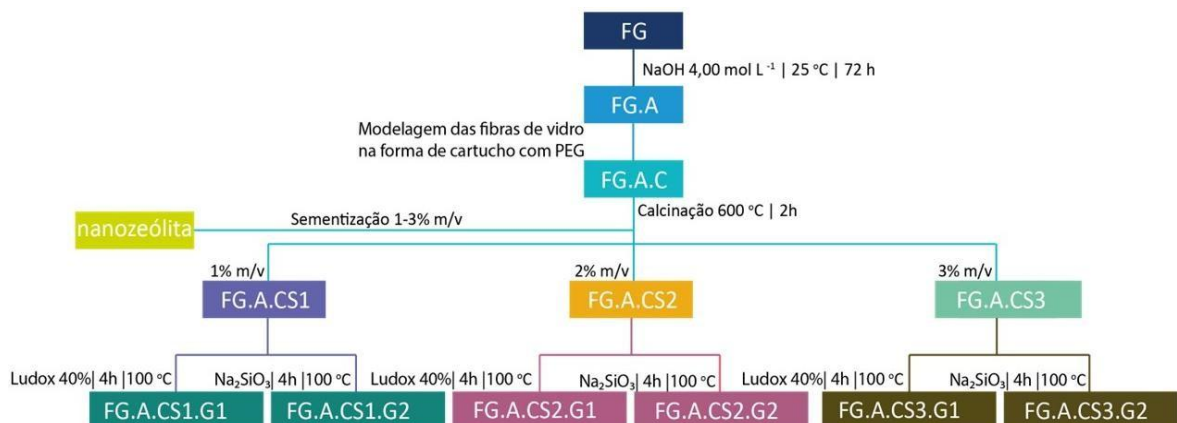
### 3 METODOLOGIA

Os cartuchos de fibras de vidro zeolitizados desenvolvidos neste trabalho, têm como base a incorporação de cristais de zeólita do tipo NaA por meio da nucleação heterogênea, induzida através de cristais sementes de nanozeólita que são incorporados sobre a superfície das fibras de vidro. Optou-se pela utilização da fibra de vidro para a produção dos cartuchos devido aos baixos custos associados, à similaridade composicional em relação à zeólita e à presença de grupos silanóis ( $-OH$ ) em sua superfície.

#### 3.1 Modificações e sínteses

Os procedimentos experimentais referentes à preparação dos cartuchos de fibras de vidro são esquematicamente apresentados na Figura 7. O material de partida consistiu em fibras de vidro, representadas pela sigla FG. As fibras de vidro foram modificadas por meio de tratamento alcalino, dando origem às amostras de fibras ativadas (FG.A). Seguida da ativação, as fibras foram modeladas com o auxílio de um agente aglutinante, polietilenoglicol (PEG-6000), o que permitiu que as fibras ativadas permanecessem no formato de cartuchos que foram, em seguida, secos em estufa e calcinados para eliminação do PEG gerando, assim, o cartucho/suporte chamado FG.A.C para a incorporação dos cristais de nanozeólita NaA.

Figura 7 – Fluxograma dos procedimentos experimentais que sintetiza todas as etapas de desenvolvimento dos cristais de zeólitas NaA crescidas sobre os cartuchos.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Todos os cartuchos que foram obtidos após a calcinação foram sementizados usando 1–3% m/v de nanozeólita em suspensão aquosa, dando origem aos cartuchos

FG.A.CS1, FG.A.CS2 e FG.A.CS3 para serem nucleados para o crescimento das zeólitas NaA. A nucleação se sucedeu em duas composições molares de sol-géis, uma constituída de Ludox 40% (m/m) como fonte de SiO<sub>2</sub>, que se designou como rota G1, e outra composição molar, usando metassilicato de sódio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>), como rota G2. Os cartuchos sementizados foram submetidos a tratamento hidrotérmico usando as duas rotas G1 e G2, obtendo os seguintes cartuchos FG.A.CS1.G1, FG.A.CS1.G2, FG.A.CS2.G1, FG.A.CS2.G2, FG.A.CS3.G1 e FG.A.CS3.G2.

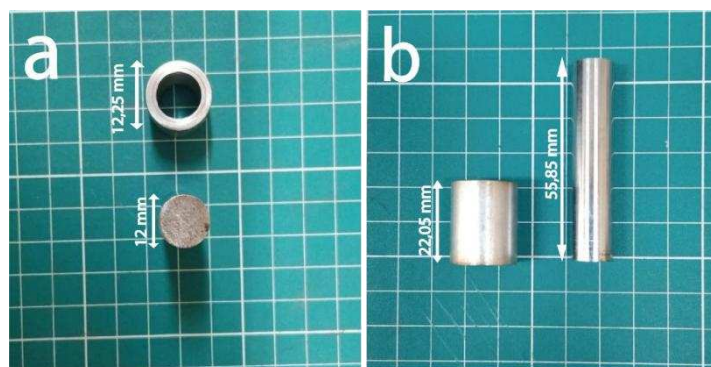
### 3.1.1 Tratamento/ativação da fibra de vidro

A ativação da superfície das fibras de vidro foi conduzida por meio de tratamento em solução alcalina [91]. Para tal, 10,0 g da fibra de vidro foram dispostos em frasco de polipropileno juntamente com 100 mL de solução de NaOH 4,0 mol·L<sup>-1</sup>. O sistema foi submetido a agitação orbital (200 rpm), a temperatura ambiente (25 °C), por 72h. Em seguida, as fibras foram separadas com auxílio de uma peneira, lavadas com solução de HCl 1,0 mol·L<sup>-1</sup> e com água destilada (2×) e, em seguida, seca em estufa a 80 °C.

### 3.1.2 Preparação dos cartuchos

Cartuchos de fibras de vidro ativadas foram preparados a partir da mistura de 3,157 g de fibra de vidro com determinada quantidade de suspensão aquosa de polietilenoglicol (PEG 6000) 9% m/v até que fosse observada consistência apropriada para moldagem [92]. A mistura foi então acondicionada em molde cilíndrico de aço inox (12,25 mm de diâmetro × 22,05 mm de altura) e cuidadosamente compactado com cilindro de aço inox (Figura 8).

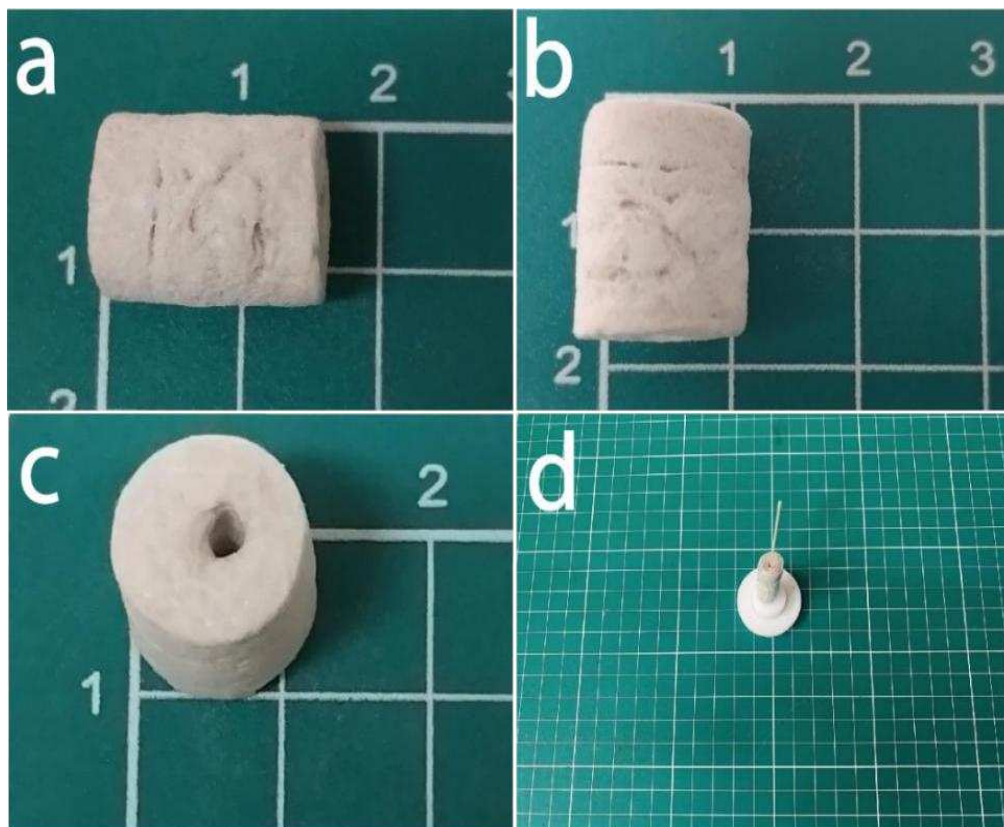
Figura 8 – Molde de Aço inoxidável para modelagem dos cartuchos de fibra de vidro



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Em seguida, a fibra moldada em formato de cartucho foi seca em estufa a 80 °C por 24h e depois calcinada a 600 °C, por 2h, com razão de aquecimento de 1 °C min<sup>-1</sup> [93]. A Figura 9 apresenta o resultado do cartucho modelado pelo molde de aço inox após a calcinação.

Figura 9 – Cartucho de fibras de vidro modelado com auxílio de polietilenoglicol (PEG) para aglutinar as fibras e, calcinado para eliminação da matéria orgânica derivado do polietilenoglicol.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

### 3.1.3 Síntese da zeólita nano(semente)

Para otimizar o crescimento da zeólita sobre a fibra de vidro, foi realizada a preparação de cristais de zeólita com dimensões nanométricas, os quais foram utilizados como sementes para promover a nucleação e o crescimento controlado sobre o suporte. Essa nanozeólita foi obtida a partir da moagem seguida de recristalização.

A zeólita NaA foi inicialmente sintetizada por meio de uma rota hidrotérmica, conforme o procedimento descrito por H. Robson *et.al* (2001). A proporção estequiométrica empregada na síntese foi: 3,165Na<sub>2</sub>O: 1,926SiO<sub>2</sub>: 1Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 128H<sub>2</sub>O [95, 96, 97], sendo as quantidades dos reagentes calculadas com base nessa formulação padrão [94].

Os reagentes utilizados foram: 2,412 g de aluminato de sódio - NaAlO<sub>2</sub> (40–

45%, Sigma-Aldrich) como fonte de alumínio; 4,927 g de metassilicato de sódio -  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (50–53%, Alphatec) como fonte de silício; 0,281 g de hidróxido de sódio (NaOH) como fonte adicional de sódio; e 33,81 g de água deionizada. Após a dissolução do NaOH em água, a solução resultante foi dividida em dois béqueres, aos quais adicionou-se separadamente as fontes de Si e de Al. Após solubilização, as duas soluções foram misturadas e agitadas vigorosamente até a formação de uma suspensão homogênea (gel de síntese). Em seguida, a mistura reacional foi transferida para um reator de Teflon, inserido em uma autoclave, e submetida a tratamento hidrotérmico a 100 °C por 4h. Após esse processo, o produto obtido foi lavado cinco vezes com água destilada e seco em estufa a 50 °C, durante 12h.

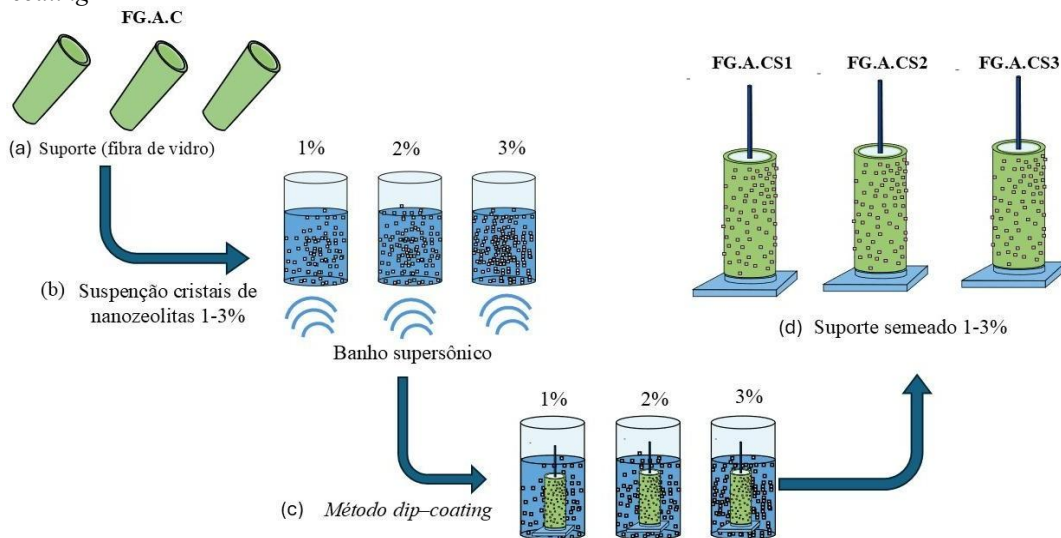
A zeólita NaA obtida foi então submetida a um processo de moagem, no qual 1,742 g do material foram misturados com 22,527 g de esferas de óxido de zircônio estabilizadas com óxido de cério, com diâmetro médio de 1,0 mm. A moagem foi realizada em recipiente de aço inoxidável com volume total de 12 mL, utilizando um moinho de bolas modelo PM 100 (Retsch), operando em rotação combinada (orbital e translacional) a 600 rpm, durante 6h.

Após o processo de moagem, o material foi submetido à recristalização, com o objetivo de restaurar a cristalinidade e gerar cristais em escala nanométrica. Para isso, 1,500 g da zeólita moída foram dispersos em uma mistura reacional com razão molar de 405  $\text{Na}_2\text{O}$ : 1  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 51  $\text{SiO}_2$ : 29.900  $\text{H}_2\text{O}$ . A suspensão foi então aquecida sob refluxo a 90 °C por 2h. O produto resultante foi lavado com água deionizada (quatro vezes), centrifugado a 12.000 rpm e, posteriormente, seco em estufa a 60 °C por um período de 12h.

#### 3.1.4 Semeadura dos cartuchos

A semeadura dos cartuchos de fibra de vidro ativada (Figura 10a), designados pela sigla FG.A.C, foi realizada por meio do método *dip-coating* [98, 99], no qual cada cartucho foi imerso em aproximadamente 10 mL de uma suspensão de 1–3% m/v de zeólita NaA-nano e submetido à sonicação durante 30 segundos, utilizando equipamento Elma, modelo S40H Elmasonic, para dispersar os nanocristais de zeólita NaA (Figura 10b). Essa impregnação com nanocristais de zeólita NaA tem por finalidade induzir a nucleação secundária. Portanto, é necessário que o cartucho esteja revestido uniformemente, de modo a possibilitar a nucleação do maior número possível de cristais de zeólita NaA.

Figura 10 – Processo de preparo das suspensões de sementes e recobrimento do cartucho com nanozeólita via *dip-coating*.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

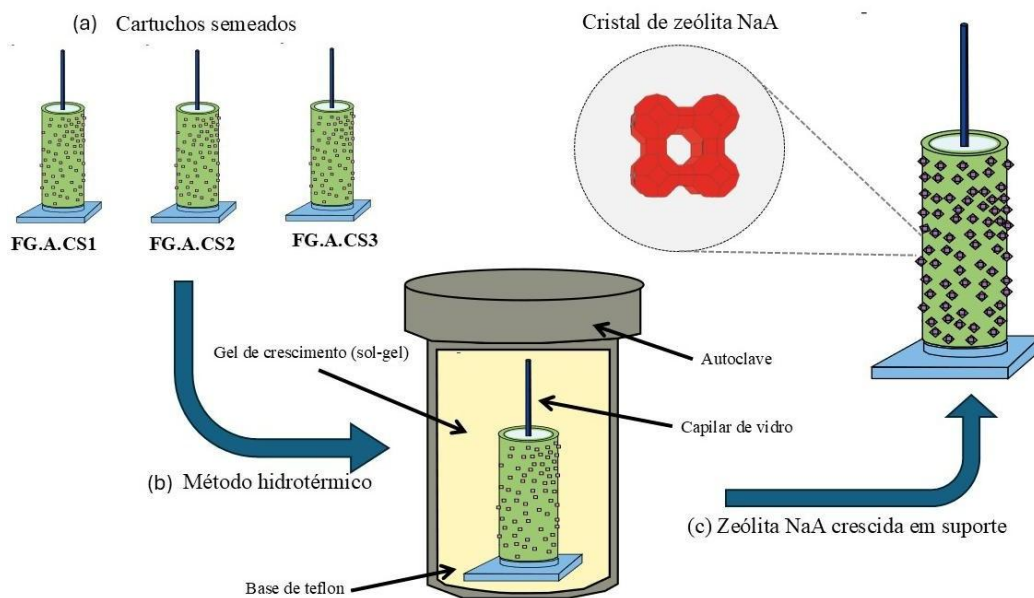
Em seguida, os cartuchos foram secos em estufa a 70 °C, sendo os produtos obtidos designados como FG.A.CS1, FG.A.CS2 e FG.A.CS3 (Figura 10d). Dessa forma, obtiveram-se os cartuchos sementados, prontos para a etapa de nucleação.

### 3.1.5 Crescimento zeolítico

O crescimento dos cristais de zeólita NaA foi realizado por meio de nucleação secundária (Figura 11). Após a etapa de sementeira dos cartuchos (FG.A.CS1, FG.A.CS2 e FG.A.CS3), a cristalização foi conduzida utilizando duas rotas distintas, baseadas em composições reacionais diferentes, denominadas G1 e G2 [100]. As respectivas composições molares foram: 3,165 Na<sub>2</sub>O: 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1,926 SiO<sub>2</sub>: 128 H<sub>2</sub>O, e 2 Na<sub>2</sub>O: 2 SiO<sub>2</sub>: 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 120 H<sub>2</sub>O [101], diferenciando-se principalmente pelas fontes de silício utilizadas.

Cada solução sol-gel foi adicionada a um reator de Teflon contendo o cartucho previamente sementizado e fixado em uma base do mesmo material, acoplada a um capilar de vidro. O gel de crescimento foi cuidadosamente introduzido até que os cartuchos ficassem completamente submersos (Figura 11b). O reator foi então lacrado em uma autoclave de aço inoxidável e submetido ao aquecimento em estufa a 100 °C por 4h [102, 103]. Ao término do processo, os cartuchos foram lavados com água deionizada e posteriormente secos em estufa a 50 °C, por 12h. Como resultado, foram obtidos os seguintes materiais: FG.A.CS1.G1, FG.A.CS2.G1, FG.A.CS3.G1, FG.A.CS1.G2, FG.A.CS2.G2 e FG.A.CS3.G2.

Figura 11 – Etapa de crescimento por nucleação secundária dos cartuchos semeados com nanozeólita usando sol-géis de composições molares diferentes.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

## 3.2 Caracterização dos materiais

Para a caracterização dos materiais propostos neste projeto, foi empregado um conjunto de técnicas modernas, muitas delas bastante específicas. As propriedades cristalinas, incluindo a identificação de fases e a pureza, foram determinadas por meio de medidas de difração de raios X (DRX). As propriedades morfológicas dos materiais foram avaliadas por meio de análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Medidas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) foram realizadas com o objetivo de auxiliar na elucidação de aspectos químicos relacionados à presença de grupos funcionais nas amostras, bem como às interações entre os cristais zeolíticos formados e a estrutura do suporte.

### 3.2.1 Difração de raios X

Medidas de difração de raios X foram realizadas em difratômetro para amostras policristalinas modelo X-Pert Pro MPD-Panalytical com radiação de cobalto ( $\text{Co-K}\alpha$ ,  $\lambda=1,7889 \text{ \AA}$ ) proveniente de tubo de cobre operado com foco linear a 40,0 kV e 40,0 mA. Os difratogramas obtidos durante a análise, foram feitos no intervalo de  $2\theta = 5,0 - 80,0^\circ$  e tempo de contagem de 67,0 s. Outras medidas foram feitas em difratograma para amostras cristalinas Bruker D2Phaser equipado com um detector Lynxeye e radiação de cobre ( $\text{Cu-}$

$K\alpha$ ,  $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ) com um filtro de Ni, corrente de 10 mA, tensão de 30 kV, utilizando um detector Lynxeye, usando Faixa  $2\theta = 5,0 - 80,0^\circ$  com Fenda divergente:0,6 mm e Fenda central: 1 mm, em Passo:  $0,01^\circ$  e Tempo de aquisição:0,3 s. A identificação de fases cristalinas foi realizada com auxílio do software X-Pert HighScore Plus (Panalytical), e do banco de dados do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

### 3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em microscópio Quanta FEG, modelo 450-FEI, utilizando feixe de elétrons com aceleração de 20,0 kV e detectores de elétrons secundários e de energia dispersiva de raios X. As amostras foram preparadas em suportes de alumínio utilizando fita de carbono dupla-face e metalizadas com uma fina camada de ouro (aproximadamente 20 nm) em equipamento Quorum Q150T ES.

### 3.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho

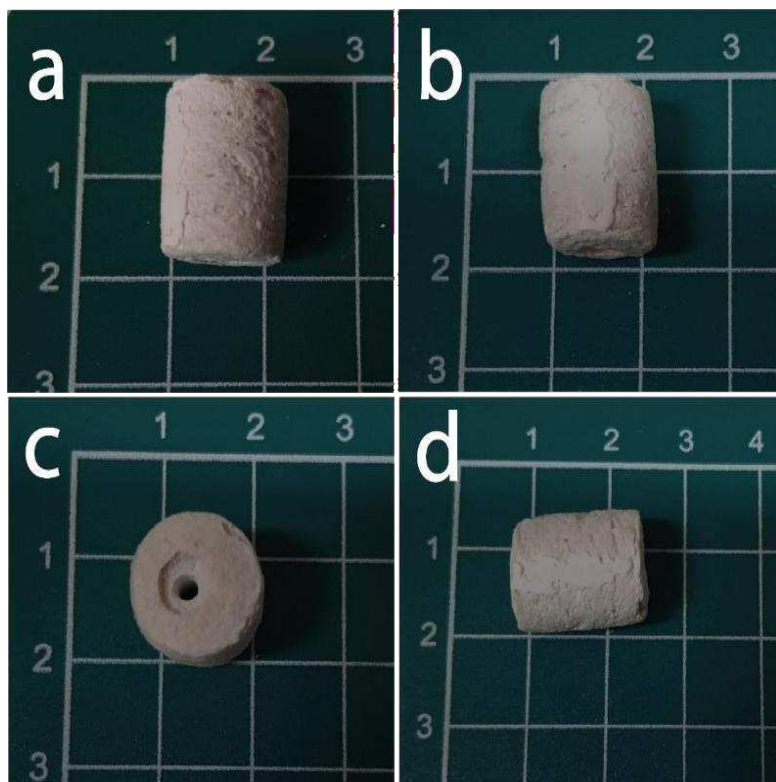
Análises de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho foram realizadas com amostras dispersas em KBr, onde foram maceradas em almofariz de ágata e submetidas a uma pressão de 80 kN numa prensa hidráulica, gerando-se pequenas partilhas. Em seguida os espectros de transmitância foram obtidos em equipamento Shimadzu modelo IR Tracer-100, na faixa de 400 a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , sendo realizadas 64 varreduras para cada amostra em uma resolução de  $4,0 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta sessão são apresentadas as discussões a respeito das caracterizações voltadas ao crescimento zeolítico de zeólita NaA sobre os cartuchos de fibras inorgânicas por nucleação secundária usando cristais semente de nanozeólita.

Os cartuchos confeccionados a partir de fibras de vidro funcionalizadas mostraram-se eficientes no suporte ao crescimento da zeólita NaA, promovido a partir da deposição de cristais-semente de nanozeólita, o que representa uma importante solução para a limitação associada à obtenção da zeólita NaA em forma de pó, cuja manipulação e aplicação são mais restritas.

Figura 12 – Cartucho de fibra de vidro zeolitizado com zeólita do tipo NaA.



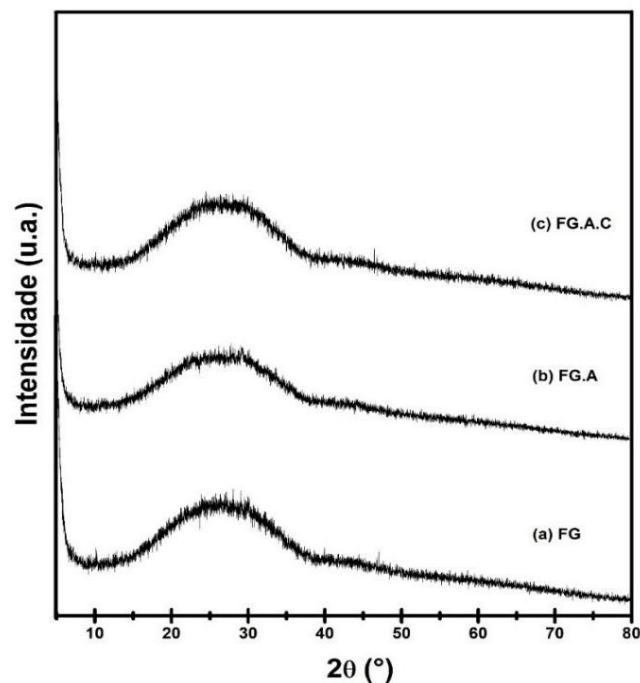
Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Além disso, a formação do revestimento contínuo sobre o cartucho favorece o aumento da área superficial disponível para a interação com as moléculas-alvo, o que é especialmente relevante em processos de adsorção de gases. Essa característica amplia a eficiência do material como adsorvente, tornando-o tecnicamente promissor para aplicações ambientais, como o enriquecimento de biogás e a captura seletiva de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), preservando o metano como objetivo principal.

#### 4.1 Difração de raios X

O tratamento alcalino teve por finalidade a modificação controlada da superfície das fibras de vidro, gerando rugosidade que pudessem favorecer ou induzir a nucleação por meio da sementização de cristais de nanozeólita NaA, a nucleação é subsequente ao crescimento de zeólitas do tipo NaA, revestindo o suporte feito à base de óxido de silício.

Figura 13 – Difratoformas da fibra de vidro in natura (FG), após tratamento alcalino (FG.A) e na forma de cartucho (FG.A.C), evidenciando a característica ruidosa associada ao seu caráter amorfo.

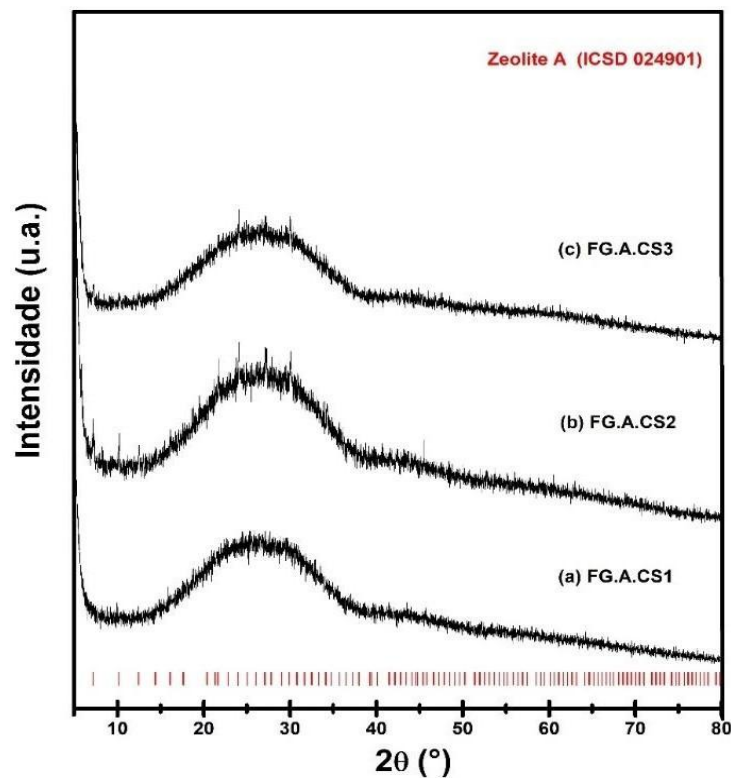


Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Os difratogramas apresentados na Figura 13 foram obtidos a partir da fibra de vidro in natura (FG), posteriormente modificada quimicamente (FG.A), e, em seguida, modelada na forma de cartuchos (FG.A.C), sobre os quais os cristais de nanozeólita NaA foram crescidos por meio de nucleação secundária. Nos três difratogramas da Figura 13, observa-se uma linha de base bastante ruidosa, o que indica a natureza amorfa das fibras de vidro. Com os cartuchos prontos (FG.A.C), foi realizada a etapa de sementização com 1–3% de nanozeólita NaA, utilizando-se o método *dip-coating* para a deposição das sementes sobre a superfície dos cartuchos. Cada cartucho foi devidamente revestido com a suspensão de cristais nanométricos, visando favorecer a nucleação secundária e o crescimento subsequente da fase cristalina.

Na Figura 14, é possível observar os picos característicos de nanozeólita NaA recobrando a superfície dos cartuchos de fibra de vidro. No difratograma referente ao cartucho FG.A.CS1, no qual foi utilizada uma concentração de 1% de cristais semente, os picos da fase zeolítica ainda não são visíveis, possivelmente devido à baixa densidade de nucleação. Por outro lado, com o aumento da concentração de sementes para 2% (FG.A.CS2) e 3% (FG.A.CS3), os difratogramas apresentam picos com intensidades crescentes, o que indica o crescimento progressivo e mais ordenado da estrutura cristalina da zeólita NaA sobre o suporte.

Figura 14 – Difratograma de raios X dos cartuchos de fibra de vidro sementizados com 1–3% de nanozeólita NaA pelo método *dip-coating*.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

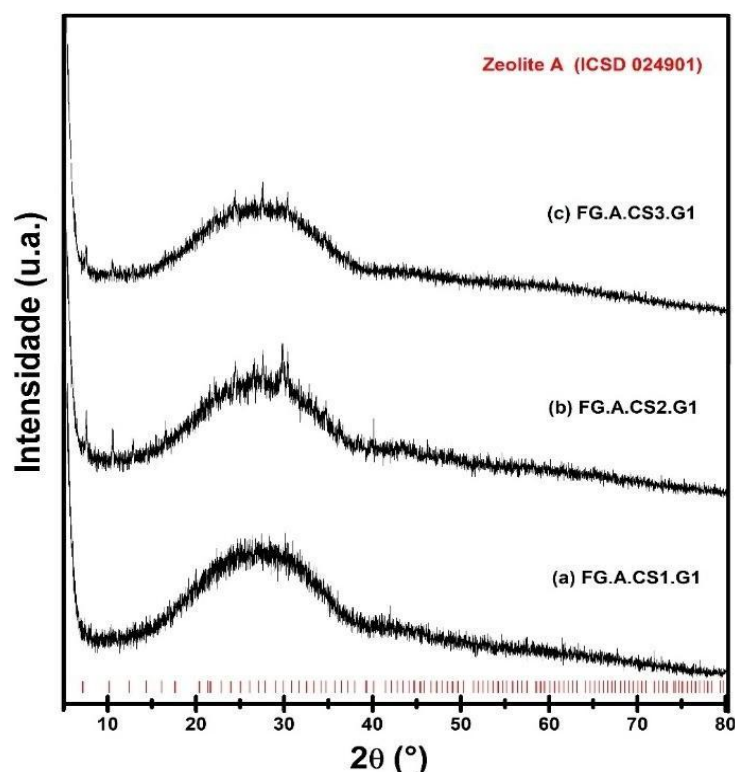
Os picos mais intensos observados em FG.A.CS2 e FG.A.CS3 localizam-se em posições de  $2\theta$  próximas a  $7,2^\circ$ ,  $10,2^\circ$ ,  $12,5^\circ$ ,  $16,1^\circ$  e  $24,0^\circ$ , que são característicos da estrutura da nanozeólita, conforme apontado em Smaih M *et al* (2003) e Ngoc D *et al* (2013). A presença desses picos confirma a eficiência do método *dip-coating* para sementizar os cartuchos.

Para o crescimento dos cristais de zeólita NaA sobre os cartuchos previamente

sementizados, foram empregadas duas rotas distintas de síntese, denominadas G1 e G2. A rota G1 fez uso de Ludox-40% como fonte de sílica para o preparo do gel de crescimento, enquanto a rota G2 utilizou  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  como componente principal da composição molar do gel destinado à cristalização da zeólita NaA.

Nos difratogramas apresentados na Figura 15, observa-se a formação da fase desejada de zeólita NaA sobre os cartuchos, sendo esta identificada com base no banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD), sob o código 024901. Os picos mais intensos e característicos da fase NaA foram especialmente evidenciados nos difratogramas correspondentes aos cartuchos FG.A.CS2.G1 e FG.A.CS3.G1, o que indica uma maior efetividade da nucleação secundária associada ao aumento da concentração de sementes.

Figura 15 – Difratogramas de cartuchos semeados com 1–3% de nanozeólita NaA, crescidos pela rota G1 a partir de gel à base de Ludox-40%.

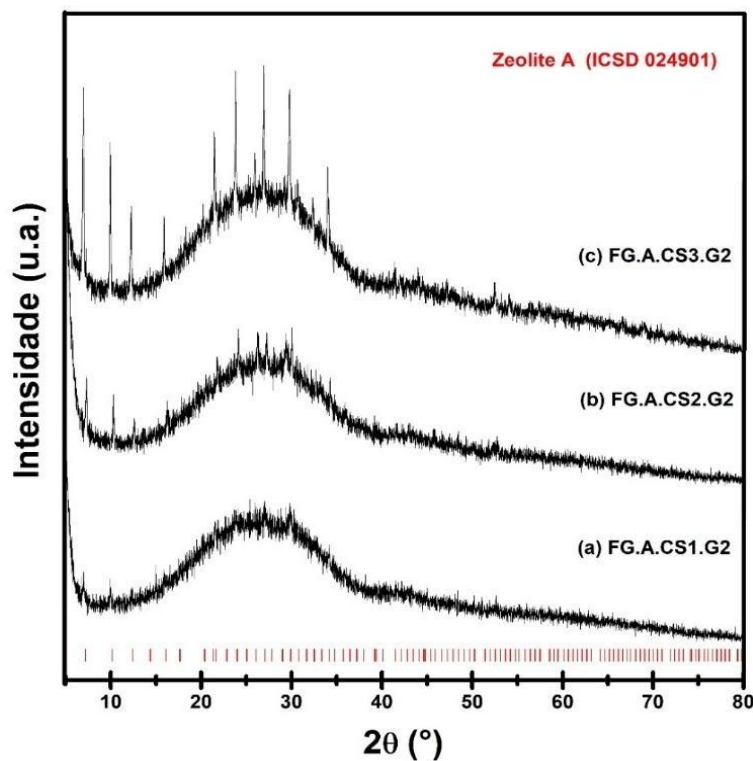


Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Por outro lado, o difratograma referente ao cartucho FG.A.CS1.G1, semeado com apenas 1% de nanozeólita, não apresentou picos característicos atribuíveis à zeólita NaA, sugerindo ausência de cristalização significativa ou formação de fase amorfa. Esse comportamento pode estar relacionado à baixa densidade de sítios de nucleação, o que prejudica o crescimento ordenado da estrutura zeolítica durante o processo hidrotérmico.

Os difratogramas das amostras obtidas pelas rotas de síntese G1 (Figura 15) e G2 (Figura 16) evidencia diferenças significativas na cristalinidade dos materiais. Enquanto a rota G1, que utiliza Ludox como fonte de sílica, promoveu a formação da fase zeolítica NaA apenas de forma parcial, especialmente nos cartuchos semeados com maiores porcentagens de cristal semente, a rota G2, baseada em  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , apresentou picos mais intensos e definidos nos difratogramas, indicando uma maior eficiência na formação da fase cristalina desejada.

Figura 16 – Difratograma da zeólita NaA sobre cartuchos de fibra de vidro com 1–3% de sementes, sintetizada pela rota G2 com  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .



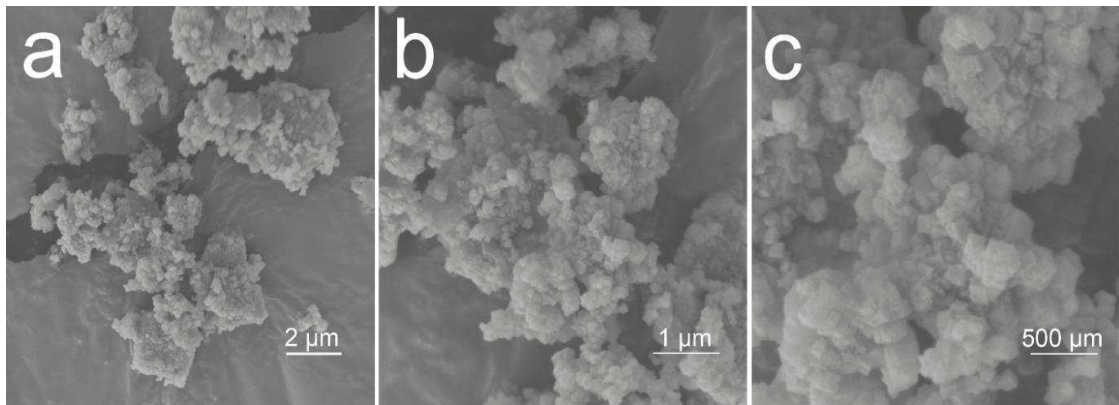
Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Em ambos os casos, observou-se que o aumento da concentração de cristal semente resultou em intensificações progressivas dos picos característicos da zeólita NaA, confirmando a importância da nucleação secundária para o crescimento controlado dos cristais. No entanto, os resultados obtidos com a rota G2 sugerem uma cinética de cristalização mais favorável, possivelmente devido à maior reatividade e disponibilidade de silício solúvel proporcionada pelo uso do silicato de sódio. Dessa forma, a rota G2 se mostrou mais eficiente na obtenção de uma fase única e bem definida de zeólita NaA sobre os cartuchos de fibra de vidro.

## 4.2 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias das nanozeólitas NaA (Figura 17), obtidas por síntese hidrotérmica e submetidas à moagem com esferas de zircônia para posterior utilização como cristais semente, revelam uma tendência característica à aglomeração, típica de partículas nanométricas com alta área de superfície específica.

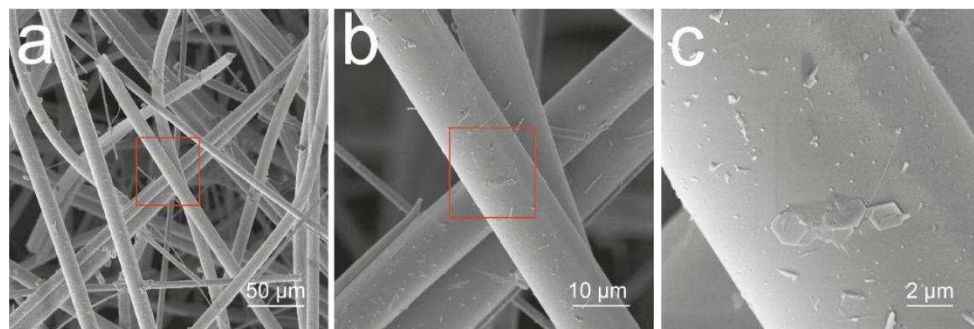
Figura 17 – Micrografias de nanozeólitas aglomeradas e sintetizadas por método hidrotérmico e moídas em moinho de esferas para serem utilizadas como cristal semente para o crescimento de zeólitas NaA sobre cartucho de fibras de vidro.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

As micrografias da fibra de vidro são apresentadas na Figura 18. A imagem da Figura 18c, em particular, revela a morfologia superficial das fibras de vidro na condição *in natura*, ou seja, sem a aplicação do tratamento alcalino prévio destinado à funcionalização da superfície. Observa-se, nessa condição, uma superfície predominantemente lisa, com textura uniforme e ausência de irregularidades morfológicas significativas, característica típica de fibras de vidro não modificadas.

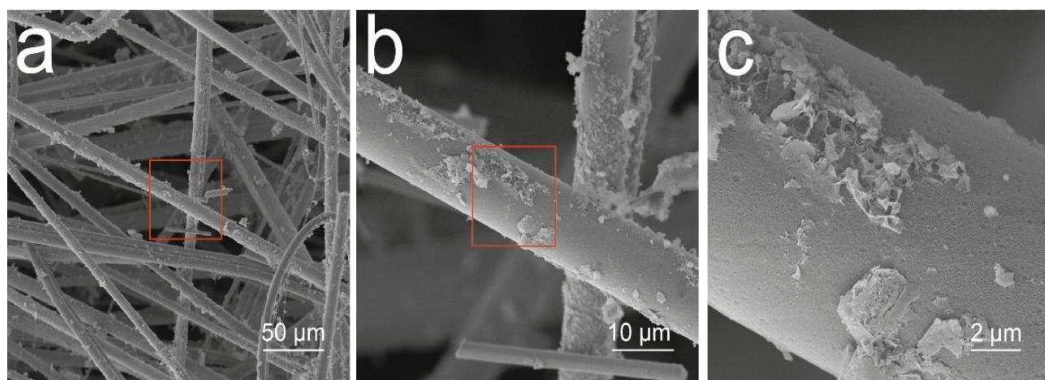
Figura 18 – Micrografias das amostras de fibra de vidro antes do tratamento alcalino (FG).



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

A modificação da superfície das fibras de vidro constitui uma etapa fundamental, uma vez que promove o aumento da interação química com as zeólitas por meio da formação de ligações com grupos silanóis (Si-O)[106, 107]. Na micrografia apresentada na Figura 19, observa-se o efeito do tratamento alcalino sobre a morfologia superficial das fibras, com a formação de pequenos sítios de nucleação, os quais favoreceram a deposição dos cristais-semente de nanozeólitas [108].

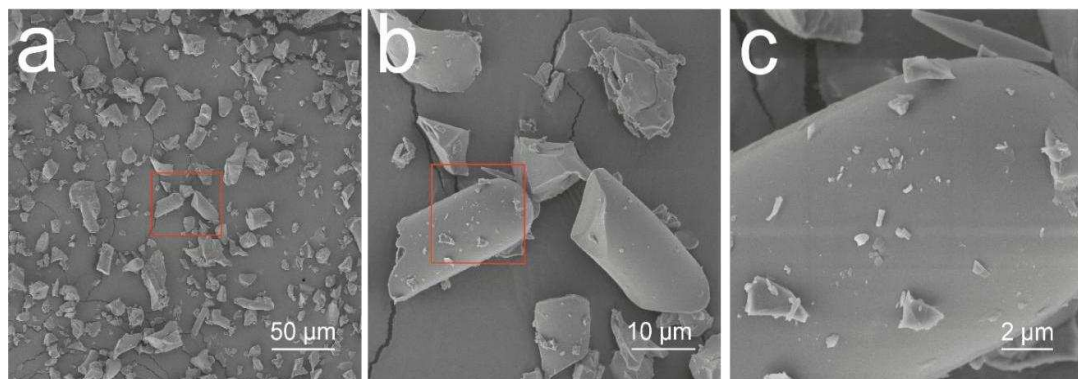
Figura 19 – Fibras de vidro ativadas (FG. A) por solução 4,0 mol L para formação de grupos silanóis para interação com a zeólita NaA.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

As fibras de vidro, previamente modificadas quimicamente, foram aglutinadas e moldadas na forma de cartuchos, os quais foram posteriormente calcinados para a remoção do polietilenoglicol, mantendo-se o formato estrutural. Essa configuração permitiu a etapa de sementeira e o subsequente crescimento das zeólitas NaA sobre a superfície das fibras. A Figura 20 exibe o aspecto morfológico obtido no final da calcinação.

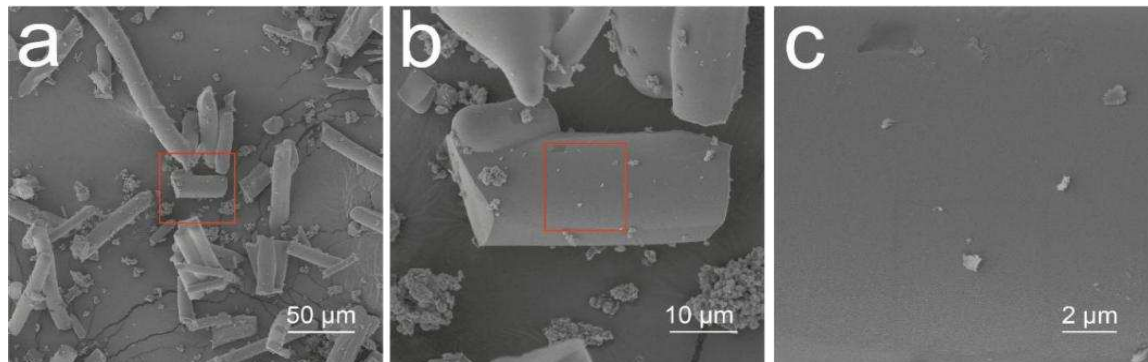
Figura 20 – Micrografias de suporte de fibras de vidros para a sementização das nanozeólitas NaA.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Nas micrografias da Figura 21, referentes ao suporte de fibras de vidro (FG.A.CS1) semeado com 1% de nanozeólitas por meio do método *dip-coating*, é possível observar pequenas aglomerações de nanozeólitas dispersas sobre a superfície das fibras, indicando a adesão parcial dos cristais sementes à matriz vítrea.

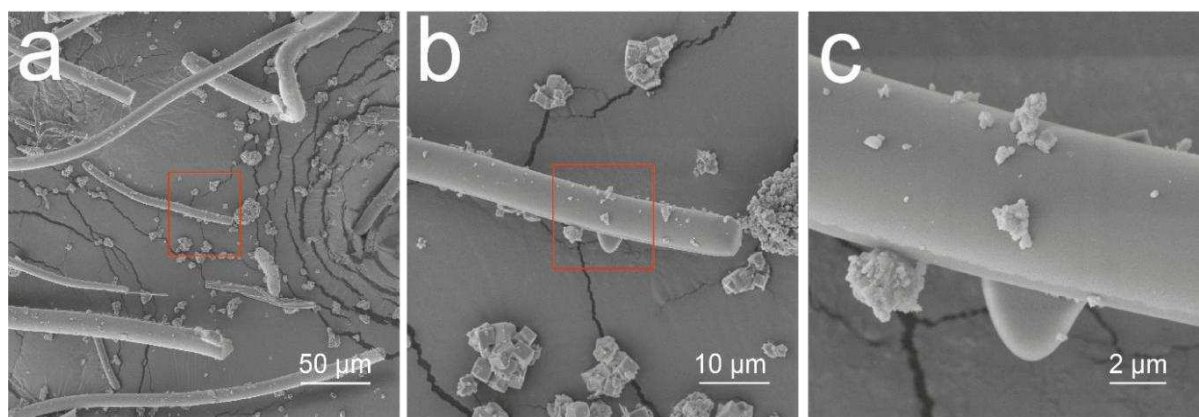
Figura 21 – Micrografias do suporte de fibras (FG.A.CS1) de vidro sementizado com 1% de nanozeólita NaA.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

A Figura 22 apresenta as micrografias das fibras de vidro do suporte semeado com suspensão de 2% de nanozeólita NaA. Observa-se a deposição de aglomerados de nanozeólitas sobre a superfície das fibras, os quais atuou como sítios ativos para o crescimento subsequente dos cristais de zeólita NaA. Com o aumento da concentração de cristais semente, a formação e a densidade desses aglomerados tornam-se mais pronunciadas ao longo das fibras.

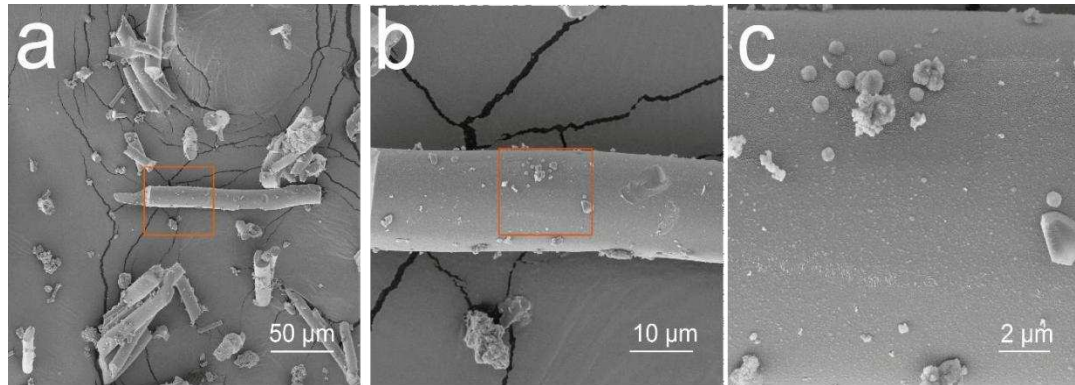
Figura 22 – Micrografias do suporte de fibras (FG.A.CS2) de vidro sementizado com 2% de nanozeólita NaA.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Por fim, a Figura 23 apresenta o suporte de fibras de vidro semeado com suspensão de 3% de nanozeólita NaA, evidenciando a presença de aglomerados de nanozeólitas distribuídos sobre sua superfície, indicando uma cobertura ainda mais expressiva em comparação às concentrações anteriores.

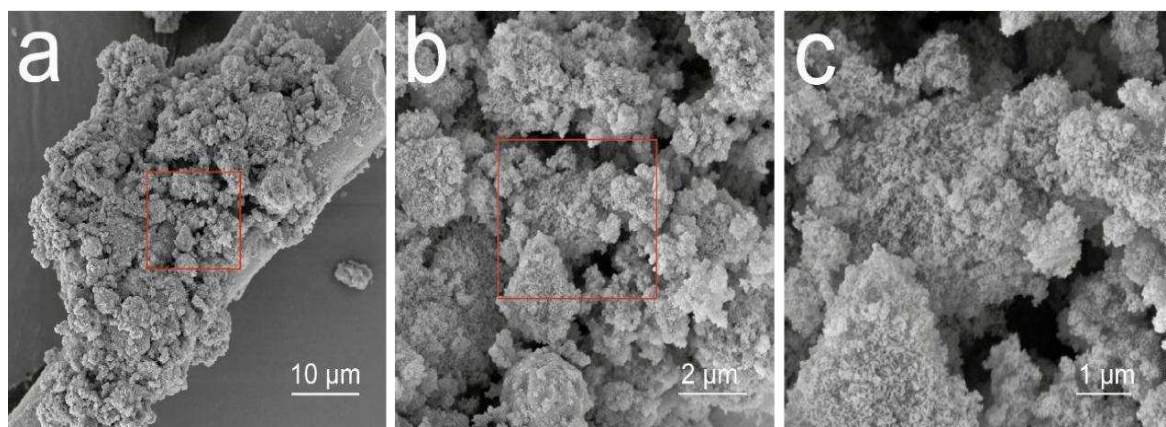
Figura 23 – Micrografias do suporte de fibras (FG.A.CS3) de vidro sementizado com 3% de nanozeólita NaA.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

A utilização da rota G1, baseado no método sol-gel e empregando Ludox 40% como fonte de sílica, mostrou-se eficaz para o crescimento de zeólitas NaA sobre o suporte de fibras de vidro. Observa-se sobre as fibras a formação de aglomerados intensos, indicando uma cristalização limitada, que resultou na formação de uma fase de zeólita NaA pouco desenvolvida. Esse comportamento reflete-se na baixa intensidade dos picos característicos da zeólita NaA, conforme observado no difratograma da Figura 15.

Figura 24 – Micrografia de zeólitas NaA crescidas sobre fibras de vidro (FG.A.CS1.G1) usando rota de crescimento G1 a bases de Ludox-40% como fonte de silício.

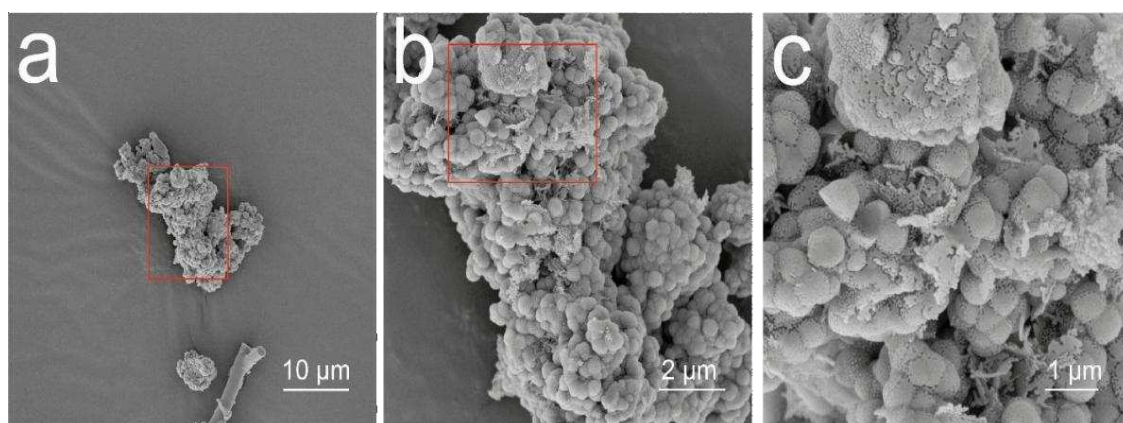


Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

A micrografia das zeólitas NaA sintetizadas sobre fibras de vidro (amostra FG.A.CS1.G1) indica que a cristalização via rota de crescimento G1, utilizando Ludox – 40% como fonte de silício, não foi totalmente bem-sucedida. Observa-se a presença de aglomerados de partículas sem hábito cristalino definido e com morfologia distinta para a esperada para a zeólita NaA. A ausência de formas bem delimitadas e a distribuição irregular sobre a superfície das fibras sugerem que o processo de nucleação e crescimento não ocorreu de forma controlada, resultando em um material predominantemente amorfo ou com baixa cristalinidade.

A utilização do Ludox-40% como fonte de silício, embora coloidal e teoricamente mais estável, pode não ter promovido a liberação adequada de silício para favorecer a formação ordenada da estrutura zeolítica. A baixa taxa de crescimento cristalino observada pode estar relacionada à dificuldade de interação entre o precursor e a superfície do suporte, ou à insuficiência de condições adequadas de síntese, como temperatura, tempo ou alcalinidade. Assim, a rota G1, nas condições empregadas, mostrou-se ineficiente para a obtenção de uma fase zeolítica bem cristalizada e aderente, comprometendo o desempenho esperado do material em aplicações que exigem alta qualidade estrutural.

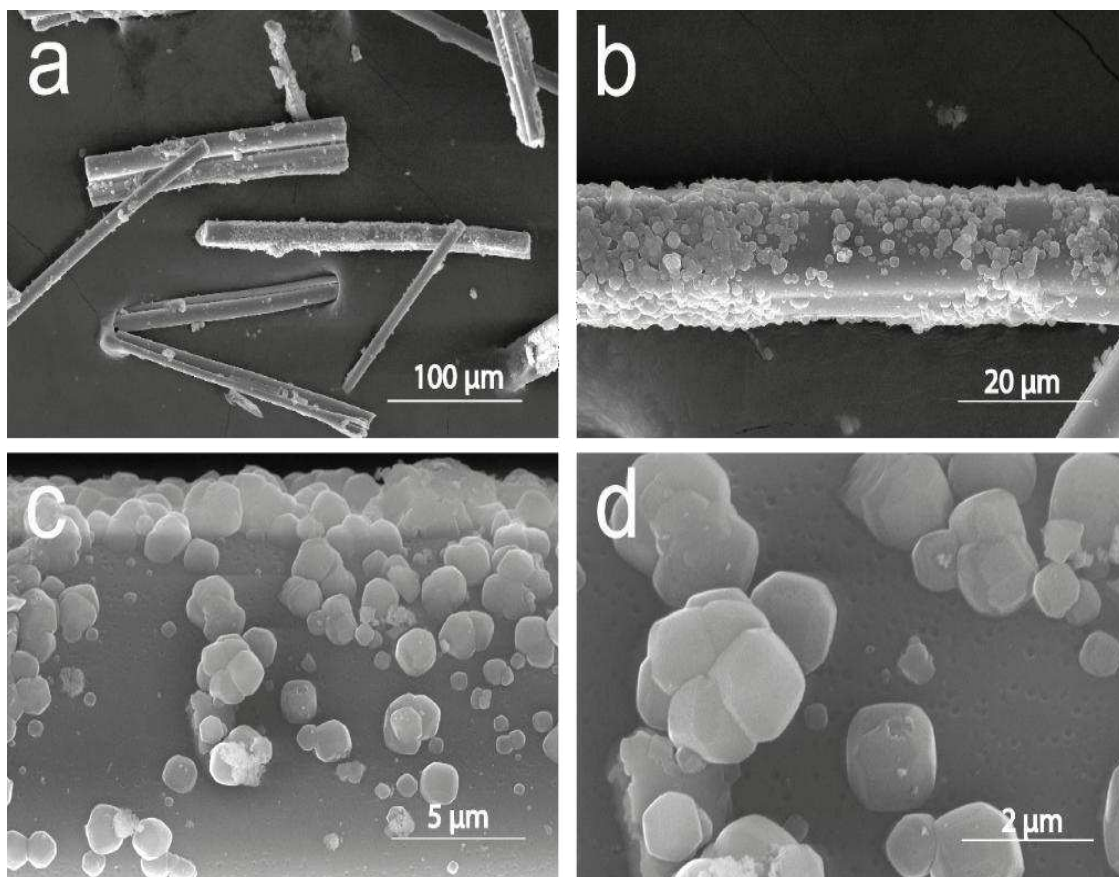
Figura 25 – Micrografias de zeólitas NaA crescidas sobre fibras de vidro (FG.A.CS3.G1) usando rota de crescimento G1 a bases de Ludox-40% como fonte de silício.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

A zeólita NaA foi sintetizada por meio da rota G1, utilizando-se suspensão contendo 3% em massa de nanozeólita NaA, como agente de nucleação durante a preparação dos cartuchos. A partir da micrografia apresentada na Figura 25, é possível observar a formação de aglomerados cristalinos sobre a superfície das fibras de vidro, indicando um crescimento cristalino de zeólita NaA. Essa fase cristalina pode ser evidenciada na micrografia da Figura 15.

Figura 26 – Micrografias de zeólitas NaA crescidas sobre fibras de vidro usando 3% de sementes de nanozeólitas para promover a nucleação secundária.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

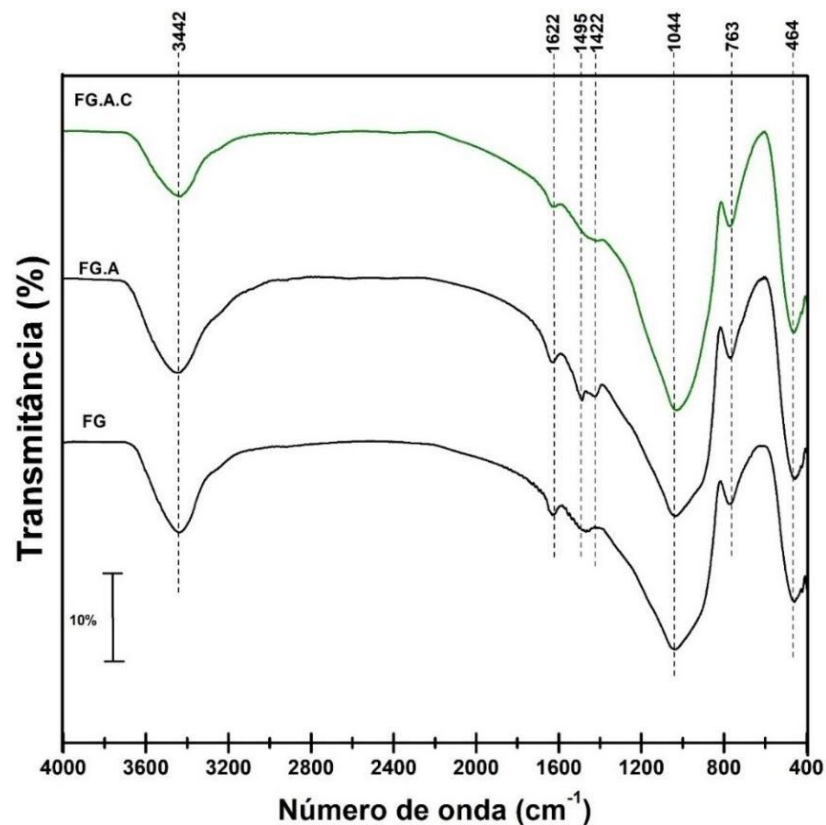
Na Figura 26b, observa-se com clareza a formação de cristais com hábito cúbico recobrendo a superfície das fibras de vidro, com predominância de crescimento em regiões rugosas ou em pequenas imperfeições, possivelmente induzidas pelo tratamento alcalino. Por outro lado, nas Figura 26c e Figura 26d, é possível identificar cristais cúbicos de zeólita NaA, conforme evidenciado pelos resultados de DRX, formando uma camada relativamente coesa ao longo de toda a superfície da fibra de vidro [109, 110, 111].

Destaca-se, ainda, uma característica importante relacionada ao favorecimento da cristalização da zeólita NaA nas rugosidades da fibra, onde os cristais-semente de nanozeólita são preferencialmente depositados e nucleados, o que contribui para evitar a formação de aglomerados excessivos [112, 113]. Tais características são particularmente relevantes para aplicações em processos de adsorção de CO<sub>2</sub>, uma vez que promovem maior área de contato entre as moléculas de dióxido de carbono presentes no biogás e a superfície adsorvente [114, 115, 116, 117]

### 4.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A Figura 27 apresenta os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) correspondentes à fibra de vidro sem modificações química (FG), à fibra de vidro ativada quimicamente (FG.A) e à fibra de vidro ativada conformada em cartucho (FG.A.C). A análise comparativa desses espectros possibilita identificar as modificações estruturais e superficiais resultantes dos diferentes tratamentos aplicados. Os espectros fornecem informações que complementam na avaliação estrutural dos materiais obtidos, servindo como uma importante técnica complementar à difração de raios X.

Figura 27 – Espectros de infravermelho das amostras de fibra de vidro, desde o estado original antes do tratamento alcalino (FG) até a etapa final de modelagem das fibras na forma de cartuchos/suportes para a sementização.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

No espectro da fibra de vidro in natura (FG) Figura 27, observa-se uma banda larga em  $3443\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento vibracional do grupo (O–H), relacionados tanto à presença de grupos silanóis (Si–O–H) superficiais quanto a moléculas de água adsorvidas. Na região entre  $1200$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$ , destaca-se uma banda intensa em  $1044\text{ cm}^{-1}$ , característica do estiramento assimétrico das ligações Si–O–Si, típica de materiais

silicatados [118, 119]. Adicionalmente, as bandas centradas em  $763\text{ cm}^{-1}$  e  $464\text{ cm}^{-1}$  correspondem, respectivamente, ao estiramento simétrico e à deformação angular da ligação Si–O, confirmando a natureza vítrea e silicatada do material.

Na fibra de vidro ativada (FG.A), verifica-se uma intensificação e maior definição da banda em  $3442\text{ cm}^{-1}$ , indicando aumento na densidade de grupos silanóis expostos em decorrência do tratamento alcalino, o qual promove a lixiviação parcial da superfície vítrea e promove o aumento quantidade de grupos silanóis. Além disso, observa-se bandas em  $1622\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à deformação angular da água adsorvida (*H–O–H bending*), evidenciando maior afinidade do material com a umidade [120]. Pequenas variações nas bandas em  $1495$  e  $1422\text{ cm}^{-1}$  podem ser relacionados a contribuições residuais de espécies adsorvidas do ambiente ou a ruídos espectrais, não sendo, portanto, características intrínsecas do processo de ativação.

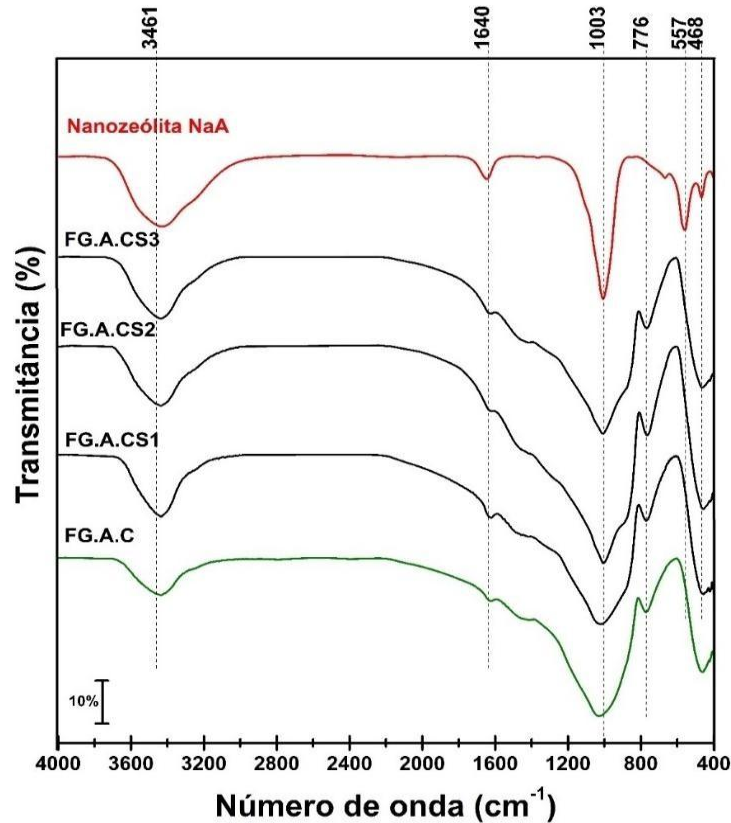
No espectro da fibra de vidro ativada conformada em cartucho (FG.A.C), observa-se a manutenção das bandas características da sílica, acompanhada de discreta diminuição da intensidade da banda em  $3442\text{ cm}^{-1}$ , possivelmente associada a uma reorganização superficial ocorrida durante a etapa de conformação em cartucho. A região entre  $1200$  e  $100\text{ cm}^{-1}$  preserva a intensa contribuição do estiramento Si–O–Si, embora com leves variações de intensidade, sugerindo rearranjos estruturais ou maior compactação da rede vítrea [121]. As bandas em com máximos em  $763$  e em  $462\text{ cm}^{-1}$  permanecem inalteradas, confirmado que a estrutura fundamental da fibra de vidro é mantida mesmo após os processos de ativação e modelagem em cartucho [122].

Assim, as modificações observadas nos espectros indicam que o processo de ativação química aumenta a densidade de grupos silanóis disponíveis na superfície das fibras, promovendo maior reatividade e favorecendo a fixação das nanozeólitas, enquanto a conformação em cartucho preserva a estrutura vítrea essencial ao mesmo tempo em que mantém a estabilidade mecânica do suporte. Essas características tornam a fibra de vidro ativada e conformada um material eficiente para o crescimento das zeólitas NaA.

A Figura 28 apresenta os espectros correspondentes à nanozeólita NaA pura e aos cartuchos que foram sementizado com quantidades de 1 a 3% de nanozeólita NaA. Observa-se que o espectro da nanozeólita NaA exibe as principais bandas características de sua estrutura cristalina em  $1003\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento assimétrico das ligações Si–O, em  $557\text{ cm}^{-1}$  está relacionado à vibração do anel duplo de 4 membros (D4R) característica da nanozeólita NaA, e em  $468\text{ cm}^{-1}$ , associada às deformações dos tetraedros de  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  e  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  [123]. Além disso, bandas em  $3461\text{ cm}^{-1}$  e  $1640\text{ cm}^{-1}$  são observadas

e correspondem, respectivamente, ao estiramento e à deformação das moléculas de água adsorvidas na estrutura microporosa [124].

Figura 28 – Espectros de infravermelho dos cartuchos de fibras de vidro sementados com 1 a 3% de nanozeólita NaA para o crescimento das zeólitas NaA revestindo o cartucho.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

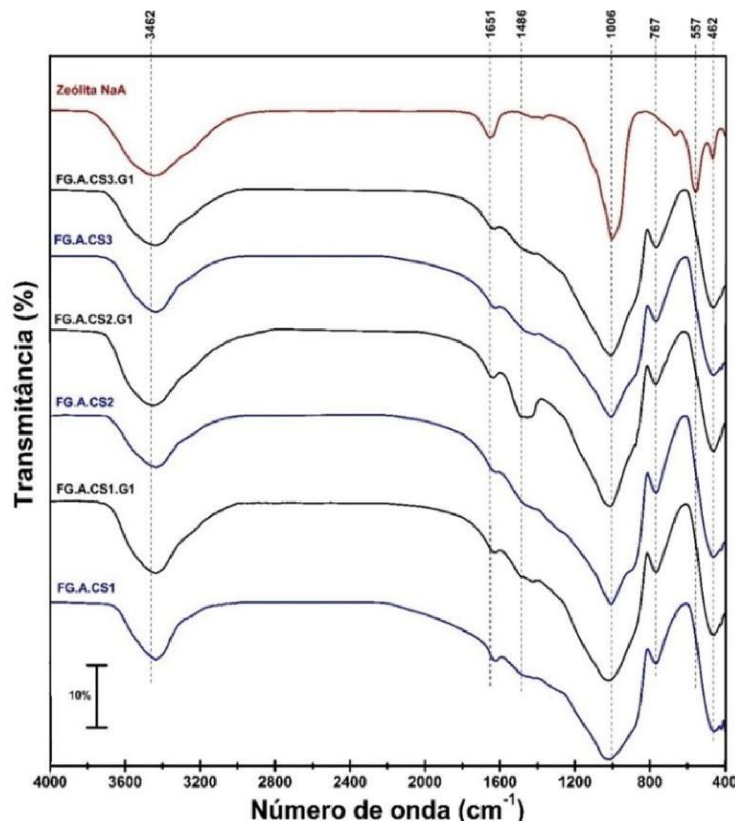
Nos espectros referentes aos cartuchos sementizados (FG.A.CS1, FG.A.CS2 e FG.A.CS3), essas mesmas bandas são identificadas, ainda que com menor intensidade e definição quando comparadas aos espectros da nanozeólita pura. Tal comportamento decorre da presença da matriz vítrea que dilui a resposta vibracional da nanozeólita sobre os cartuchos. Entretanto, observa-se que o aumento da concentração de nanozeólita de 1% para 3% promove intensificação progressiva das bandas características, sobretudo na região entre  $1003\text{ cm}^{-1}$  e  $557\text{ cm}^{-1}$ , evidenciando a maior incorporação e recobrimento da superfície da fibra pelos cristais de nanozeólita NaA.

Esses resultados confirmam a efetiva fixação da nanozeólita NaA sobre os cartuchos de fibra de vidro ativada, indicando que a técnica de sementização foi bem-sucedida. Dessa forma, a correlação entre a concentração de nanozeólita empregada e a definição das bandas características demonstra que o processo é dependente da carga inicial de cristais, sendo possível modular a quantidade de cristais sementes são depositados sobre

o suporte [125].

Os espectros de infravermelho dos cartuchos crescidos pela rota G1, apresentados na Figura 29, permitem a comparação direta entre o espectro da zeólita NaA de referência e os espectros dos cartuchos recobertos com zeólita NaA. No caso da zeólita NaA, algumas bandas principais são destacadas como marcadores estruturais e funcionais: uma banda larga em  $3460\text{ cm}^{-1}$ , associada ao estiramento de grupos O–H ou grupos Si–OH/Al–OH e água adsorvida; uma banda em  $1650\text{ cm}^{-1}$ , referente à vibração de flexão H–O–H da água; e uma região em torno de  $1480\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ , que pode indicar a presença de sais residuais. A região conhecida como *fingerprint* da zeólita NaA é marcada por bandas intensas entre  $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas ao estiramento assimétrico T–O–T (em que T = Si ou Al), além de outras bandas características em  $760\text{--}780$ ,  $550\text{--}560$  e  $460\text{--}470\text{ cm}^{-1}$ , que representam modos vibracionais de anéis tetraédricos, unidades tipo D4R e flexões de ligações Si–O/Al–O, respectivamente.

Figura 29 – Espectros de infravermelho das zeólitas NaA crescidas sobre cartucho de fibras de vidro usando rota de crescimento G1.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

As amostras submetidas à rota G1 apresentaram progressiva aproximação do

perfil espectral da zeólita NaA à medida que se aumentou a quantidade de nanozeólita na formulação. Na amostra FG.A.CS1.G1, contendo 1% de cristal semente, as bandas características da estrutura zeolítica estão presentes, porém com menor intensidade e maior largura espectral em comparação à zeólita de referência. A banda em  $1006\text{ cm}^{-1}$  é perceptível, mas ligeiramente alargada, sugerindo a formação de cristais pequenos ou parcialmente desordenados. As demais bandas ( $557\text{ cm}^{-1}$  e  $462\text{ cm}^{-1}$ ) também são identificáveis, embora com contornos mais difusos. Esse comportamento indica a formação inicial da estrutura do tipo NaA sobre o cartucho, porém ainda com significativa interferência do suporte amorfo e de possíveis fases mal cristalizadas.

Com o aumento da quantidade zeolítica para 2% (amostra FG.A.CS2.G1), observa-se um avanço expressivo na definição das bandas principais. A banda em  $1006\text{ cm}^{-1}$  torna-se mais intensa e com menor largura à meia altura, enquanto as bandas em  $557$  e  $462\text{ cm}^{-1}$  apresentam-se mais nítidas e melhor posicionadas. Esse comportamento indica uma maior cristalinidade da fase NaA sobre o suporte. A banda em  $767\text{ cm}^{-1}$ , associada a anéis estruturais da rede zeolítica, também se torna visível, reforçando a presença de unidades bem organizadas da estrutura zeolítica NaA, e sinalizando que a cristalização foi mais eficiente, poré não completa.

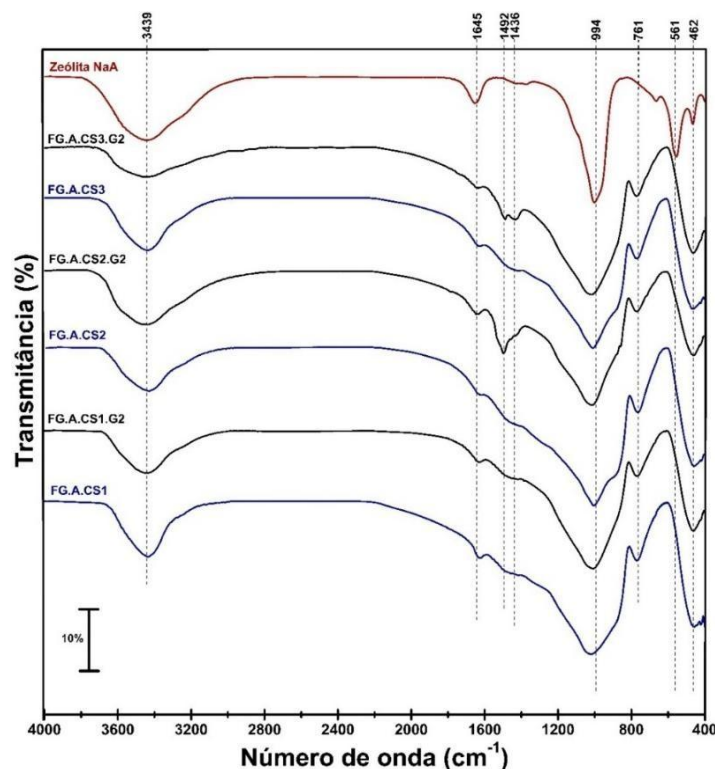
Na amostra FG.A.CS3.G1, com 3% de nanozeólita, observa-se o perfil espectral mais semelhante ao da zeólita NaA pura. As bandas vibracionais em  $1006$ ,  $767$ ,  $557$  e  $462\text{ cm}^{-1}$  aparecem com elevada intensidade, boa resolução espectral e posicionamento compatível com o padrão de referência. Essa definição espectral indica a formação de uma fase zeolítica bem cristalizada e majoritária na amostra, com reduzida interferência do suporte amorfo. A elevada nitidez das bandas sugere a presença de domínios cristalinos maiores ou mais coesos, consolidando a eficácia da rota G1 combinada com maior quantidade zeolítica como a condição mais eficiente para formação da zeólita NaA sobre o cartucho.

No que diz respeito às bandas relacionadas à água adsorvida e aos grupos hidroxila superficiais ( $3460$  e  $1651\text{ cm}^{-1}$ ) [122], todas as amostras G1 apresentam esses sinais. No entanto, a intensidade relativa dessas bandas tende a diminuir nas amostras com maior quantidade de cristais sementes (final CS2.G1 e CS3.G1). Portanto, a comparação direta entre os espectros da zeólita NaA e das amostras crescidas pela rota G1 revela uma correlação clara entre o aumento da quantidade de nanozeólita e a melhoria da cristalinidade final. A rota G1 se mostra eficaz na promoção do crescimento de zeólita NaA sobre os cartuchos, e esse efeito é potencializado com o aumento da quantidade de

precursor zeolítico. A amostra FG.A.CS3.G1 se destaca por apresentar um espectro altamente compatível com o da zeólita de referência, indicando um material final com elevada organização estrutural e menor influência de componentes amorfos ou contaminantes.

Os espectros FT-IR das amostras FG.A.CS1.G2, FG.A.CS2.G2 e FG.A.CS3.G2 apresentam, de modo geral, as bandas vibracionais características associadas à estrutura LTA da zeólita NaA, o que confirma a formação da fase desejada. As principais bandas observadas encontram-se em aproximadamente 994, 761, 561 e 462  $\text{cm}^{-1}$ , correspondentes, respectivamente, ao estiramento assimétrico T–O (Si–O–Al e Si–O–Si) [126], aos modos de estiramento T–O–T relacionados a estruturas cíclicas da rede, ao modo de respiração de unidades D4R e aos modos de flexão/deflexão de ligações tetraédricas. Tais bandas constituem a chamada *região fingerprint*, como mencionado anteriormente, da zeólita NaA e são indicativas da formação do quadro zeolítico característico [123].

Figura 30 – Espectros de infravermelho (FTIR) das zeólitas crescidas sobre cartucho por rota G2 usando 1–3% de nanozeólita.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

As bandas centradas em 3439  $\text{cm}^{-1}$  e 1645  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas às vibrações nas ligações O–H e H–O–H, da água adsorvida, estão presentes em todas as amostras. Contudo, nas amostras G2, observa-se um alargamento mais pronunciado da banda de O–H

[127], sugerindo maior retenção de água na estrutura. Tal comportamento pode estar associado à presença de grupos silanóis livres (Si–OH), à elevada área superficial dos cristais nanométricos ou à presença de uma fração significativa de sílica amorfa [119]. A maior higroscopicidade desses materiais também pode estar relacionada à natureza do suporte polimérico e à sua interação com os produtos da cristalização.

Outro aspecto relevante nos espectros das amostras G2 é a presença de bandas em  $1492\text{ cm}^{-1}$  e  $1436\text{ cm}^{-1}$ , que não são características da estrutura zeolítica, mas sim atribuídas à presença de espécies de resíduos de polietilenoglicol provenientes da modelagem dos cartuchos. Tais bandas são pouco evidentes ou ausentes na zeólita de referência, o que indica que a síntese via rota G2, utilizando metassilicato de sódio como fonte de sílica, favorece a formação de subprodutos [120].

Adicionalmente, observa-se deslocamentos sutis nas bandas do quadro zeolítico entre as amostras. Por exemplo, a banda em  $994\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento T–O, apresenta leve deslocamento quando comparada à banda correspondente na zeólita de referência (observada em  $1006\text{ cm}^{-1}$  em outros conjuntos) [118]. Esses deslocamentos podem ser explicados por alterações na razão molar Si/Al, por tensões locais induzidas pela interação com o suporte ou por diferenças na morfologia e tamanho dos cristais formados. Tais variações são coerentes com uma estrutura mais desordenada e com possíveis defeitos cristalinos, comuns em sínteses heterogêneas sobre superfícies funcionalizadas.

Com relação ao efeito da concentração de carga zeolítica (1 a 3%) sobre os espectros, observa-se uma tendência de aumento na intensidade relativa das bandas atribuídas à rede cristalina com o aumento da carga. Este resultado indica uma maior fração de fase cristalina nas amostras com maior teor de nanozeólita, o que é consistente com uma maior deposição ou crescimento de cristais sobre a superfície do suporte [128]. No entanto, mesmo com aumento da carga, as bandas permanecem menos definidas e mais largas do que na amostra de referência, sugerindo que o aumento de massa zeolítica não é, por si só, suficiente para alcançar cristalinidade elevada. Isso reforça a hipótese de que a rota G2 favorece predominantemente a formação de cristais de dimensões nanométricas, com menor ordem de longo alcance.

O alargamento das bandas observadas nas amostras G2 pode ser interpretado como indicativo da presença de defeitos estruturais, baixa cristalinidade e/ou elevada proporção de material amorfo. Esses fatores estão de acordo com o comportamento esperado da rota G2, a qual utiliza metassilicato de sódio como fonte altamente solúvel de

silício, promovendo elevada taxa de nucleação. Como consequência, o processo tende a gerar uma grande quantidade de núcleos simultaneamente, resultando na formação de cristais de pequena dimensão em vez do crescimento de cristais maiores e bem definidos. Essa característica pode ser vantajosa em aplicações específicas que demandem alta área superficial, mas pode comprometer a pureza estrutural do material.

De forma integrada, os resultados evidenciam que o desempenho do recobrimento zeolítico é fortemente dependente do preparo superficial do suporte e do controle das etapas de sementização e de crescimento cristalino. O tratamento alcalino das fibras de vidro favoreceu a nucleação e a ancoragem das nanozeólitas. As rotas de crescimento G1 e G2 mostraram-se eficazes na obtenção de recobrimentos de zeólita NaA estruturalmente coesos, com morfologia uniforme e boa adesão interfacial. Esses achados sustentam a viabilidade da estratégia proposta para a produção de materiais zeolíticos suportados em geometrias conformadas, fundamentando as considerações finais quanto ao potencial de aplicação dos cartuchos em processos de separação gasosa.

## 5 CONCLUSÃO

A escolha das fibras de vidro como suporte estrutural para a confecção dos cartuchos revelou-se uma estratégia tecnicamente eficiente. A literatura especializada aponta que superfícies vítreas, quando submetidas a tratamentos químicos específicos, apresentam estabilidade térmica e mecânica, além de ampla compatibilidade com recobrimentos inorgânicos, características que justificam sua aplicação em sistemas destinados ao crescimento e à fixação de cristais zeolíticos. Nesse estudo, a modificação superficial das fibras por meio de tratamento alcalino (NaOH) promoveu a geração de sítios de nucleação, favorecendo a deposição homogênea e aderente das nanozeólitas. Essa condição mostrou-se determinante para a indução da nucleação heterogênea e para o subsequente crescimento cristalino da zeólita NaA, onde pode ser constatado na Figura 26 e em consonância com relatos descritos na literatura quanto à relevância de pré-tratamentos químicos em fibras de vidro.

A conformação das fibras em formato de cartuchos, realizada com o auxílio de polietilenoglicol (PEG) como agente aglutinante, contribuiu para a integridade estrutural do compósito, assegurando maior resistência mecânica após a etapa de calcinação e preservando a morfologia desejada para aplicações em sistemas de separação de gases em regime de fluxo contínuo. A adoção dessa estratégia de conformação geométrica alinha-se a metodologias descritas em trabalhos correlatos, que destacam a importância de suportes com geométricas controladas na maximização do desempenho funcional e na viabilidade prática de materiais adsortivos em escala industrial.

O método *dip-coating* empregado na etapa de sementização, utilizando suspensões contendo 1–3% de sementes de nanozeólitas, demonstrou-se altamente eficiente, promovendo um recobrimento uniforme das fibras e assegurando a ancoragem estável das nano-sementes nos sítios de nucleação previamente ativados. Esses resultados corroboram evidências reportadas em estudos prévios, que ressaltam a importância do controle das condições de recobrimento para a obtenção de filmes zeolíticos homogêneos, aderentes e de alta performance, constituindo etapa crítica para o desenvolvimento de membranas e cartuchos voltados à separação de gases.

As rotas de crescimento da zeólita NaA também apresentaram desempenho consistente e satisfatório. Tanto a via G1, que utilizou Ludox como fonte de sílica coloidal, quanto a via G2, baseada em silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), possibilitaram a formação de camadas cristalinas contínuas, com morfologia uniforme e integração coesa ao suporte

fibroso. Ambas as rotas demonstraram eficácia na superação de uma limitação recorrente da síntese de zeólitas do tipo NaA, a saber a obtenção preferencial do material em sua forma pulverulenta, de difícil manipulação, baixa densidade volumétrica e limitada aplicabilidade em sistemas de enriquecimento de gases. Logo, a obtenção direta de recobrimentos zeolíticos sobre fibras conformadas em cartuchos representa um avanço metodológico significativo, alinhando-se a abordagens contemporâneas descritas na literatura voltadas ao desenvolvimento de adsorventes em geometrias funcionais e prontamente aplicáveis.

Como perspectiva para trabalhos futuros, torna-se imprescindível a realização de ensaios sistemáticos de adsorção seletiva, com ênfase na separação de gases de interesses energéticos, notadamente dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ). Ensaios conduzidos sob condições controladas de pressão, temperatura e composição de mistura permitirão não apenas validar a eficiência e a seletividade dos revestimentos zeolíticos, mas também estabelecer parâmetros de desempenho comparáveis aos reportados em materiais adsorventes. Além disso, tais investigações fornecerão subsídios fundamentais para o dimensionamento de processos de purificação e enriquecimento de biogás, possibilitando avanços no desenvolvimento de tecnologias voltadas à captura de  $\text{CO}_2$  e à valorização do  $\text{CH}_4$ . Portanto, os resultados aqui reportados inserem-se em um contexto de crescente interesse científico, tecnológico e industrial pela aplicação de zeólitas, em consonância com as demandas globais por soluções sustentáveis, de elevado valor agregado e compatíveis com os desafios inerentes à transição energética.

## REFERÊNCIAS

- 1 GUPTA, P.; KURIEN, C.; MITTAL, M. Biogas (a promising bioenergy source): A critical review on the potential of biogas as a sustainable energy source for gaseous fuelled spark ignition engines. **International Journal of Hydrogen Energy**, Amsterdam, v. 48, n. 21, 2022.
- 2 KABEYI, M. J. B.; OLANREWAJU, O. A. Biogas Production and Applications in the Sustainable Energy Transition. **Journal of Energy**, [s. l.], v. 2022, p. 1–43, 2022.
- 3 SONG, J. *et al.* Coupling biochar with anaerobic digestion in a circular economy perspective: A promising way to promote sustainable energy, environment and agriculture development in China. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 144, p. 110973, 2021.
- 4 ADNANE, Imane. *et al.* From waste to resource: biogas and digestate valorization strategies for sustainable energy and agriculture. **Biomass and Bioenergy**, Amsterdam, v. 200, p. 108006–108006, 2025.
- 5 BENSMAN, Leïla. *et al.* Sustainable energy potential from landfill biogas in Algeria case study of three landfills. **Biomass and Bioenergy**, Amsterdam, v. 197, p. 107765–107765, 2025.
- 6 SABOOHI, Zoheir; HOSSEINI, S. E. Advancements in Biogas Production: Process Optimization and Innovative Plant Operations. **Clean Energy**, [s. l.], v. 9, p. 52–65, 2024.
- 7 C, S.; BALAMURUGAN, S. An assessment of biogas adoption potential: A pathway to sustainable development in Nala, Rudraprayag, Uttarakhand, India. **Sustainable Futures**, [s. l.], v. 10, p. 100856, 2025.
- 8 RETHINASABAPATHY, M. *et al.* Recent progress in advanced functional materials for adsorption and removal of cobalt from industrial and radioactive effluents. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam, v. 527, p. 216401, 2025.
- 9 MADHAVARAJ, M.; K, K. Assessment of waste-to-energy strategies for municipal solid waste landfills in Chennai: A case study using energy-economic-environmental (3E) approach. **Cleaner Environmental Systems**, [s. l.], v. 18, p. 100321, 2025.
- 10 GARKOTI, P.; THENGANE, S. K. Techno-economic and life cycle assessment of circular economy-based biogas plants for managing organic waste. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 504, p. 145412, 2025.

- 11 SALAZAR-BATRES, K. J. *et al.* Biogas production from the organic fraction of municipal solid waste is enhanced by nickel addition in a two-stage system compared with a conventional digester. **Biofuels**, [s. l.], v. 17, p. 1–11, 2025.
- 12 AL-SHETWI, A. Q. Sustainable development of renewable energy integrated power sector: Trends, environmental impacts, and recent challenges. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 822, p. 153645, 2022.
- 13 WEILAND, P. Biogas production: current state and perspectives. **Applied Microbiology and Biotechnology**, Berlin, v. 85, p. 849–860, 2009.
- 14 HE, H. *et al.* A review of temperature and key parameters influencing the hydrolysis-methanogenesis balance in anaerobic digestion. **Fuel**, Amsterdam, v. 394, p. 134927, 2025.
- 15 GÖTZ, M. *et al.* Evaluation of Organic and Ionic Liquids for Three-Phase Methanation and Biogas Purification Processes. **Energy & Fuels**, Washington, v. 27, p. 4705–4716, 2013.
- 16 ATELGE, M. R. *et al.* A Critical Overview of the State-of-the-Art Methods for Biogas Purification and Utilization Processes. **Sustainability**, Basel, v. 13, p. 11515, 2021.
- 17 NOORAIN, R. *et al.* Biogas purification performance of new water scrubber packed with sponge carriers. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 214, p. 103–111, 2019.
- 18 WANG, G.; ZHANG, Z.; HAO, Z. Recent advances in technologies for the removal of volatile methylsiloxanes: A case in biogas purification process. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, New York, v. 49, p. 2257–2313, 2019.
- 19 CASTELLANOS-SÁNCHEZ, J. E. *et al.* Biogas purification processes: review and prospects. **Biofuels**, [s. l.], v. 15, p. 215–227, 2023.
- 20 KHAN, M. A. N. *et al.* Effect of different parameters on biogas production during next generation digestion, anaerobic digestion coupled with microbial electrolysis cell. **Renewable Energy**, Oxford, v. 243, p. 122620, 2025.
- 21 ALENGBAWY, A. *et al.* Anaerobic digestion of agricultural waste for biogas production and sustainable bioenergy recovery: a review. **Environmental Chemistry Letters**, [s. l.], v. 22, p.2641–2668, 2024.
- 22 PAZ, L. *et al.* Assessing the performance of adsorbents for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation in pressure swing adsorption units: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 12, p. 114870, 2024.
- 23 SHUNJI, K. *et al.* Simultaneously enhancing H<sub>2</sub> recovery and CO<sub>2</sub> captured pressure during the hydrogen purification process of medium-temperature shifting gas by coupled

- wet CO<sub>2</sub> separation-PSA technology: From laboratory to industrial scale test. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, [s. l.], v. 137, p. 104223, 2024.
- 24 KO, Y. *et al.* Hybrid process using cryogenic and pressure swing adsorption process for CO<sub>2</sub> capture and extra H<sub>2</sub> production from a tail gas in a steam methane reforming plant. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 328, p. 119561, 2025.
- 25 PRADEEP KUMAR MEENA; PAL, A. A comprehensive review on methane enrichment in biogas through the purification process using biomass-based adsorbents. **Biomass Conversion and Biorefinery**, [s. l.], v 15, p 8287–8309, 2024.
- 26 AHMED, A. Cryogenic Process Optimization for Natural Gas Purification: Predictive Modeling of Methane–CO<sub>2</sub> Solid–Vapor Phase Equilibrium Using Response Surface Methodology. **ACS Omega**, Washington, v. 9, p. 27214–27221, 2024.
- 27 LI, X. *et al.* Critical Role of Zeolite Adsorbents in a Displacement–Adsorption Separation Process of Methane–Nitrogen Gas. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 64, p. 2966–2976, 2025.
- 28 MORADI, H. *et al.* Molecular dynamic simulation of carbon dioxide, methane, and nitrogen adsorption on Faujasite zeolite. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, Beijing, v. 43, p. 70–76, 2022.
- 29 GODINI, H. R. *et al.* Techno-Economic Analysis of Ethylene Adsorptive Separation Using Zeolite 13X in Oxidative Coupling of Methane Integrated Process. **Processes**, Basel, v. 12, p. 1759, 2024.
- 30 HUANG, T.-Y. *et al.* Recent progress in chiral zeolites: Structure, synthesis, characterization and applications. **Chinese Chemical Letters**, Beijing, v. 35, p. 109758, 2024.
- 31 KUMARI, S. *et al.* Zeolites in Wastewater Treatment: A Comprehensive Review on Scientometric Analysis, Adsorption Mechanisms, and Future Prospects. **Environmental Research**, Amsterdam, v. 260, p. 119782–119782, 2024.
- 32 NUNES, Nelson; MARTINS, Angela. Desvendar os segredos das “pedras ferventes”: experiências com zeólitos ao nível do ensino secundário. **Boletim da Sociedade Portuguesa de Química**, Lisboa, v. 128, p. 41, 2013.
- 33 YAN, W. *et al.* The Future of Zeolites. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 36, p. 7103–7105, 2024.
- 34 JIANG, Y. *et al.* Direct and selective oxidation of methane into methanol over Cu/Fe-containing zeolites. **Molecular Catalysis**, [s. l.], v. 571, p. 114721, 2025.

- 35 ZHOU, Yuan; WANG, Sheliang; CHEN, Ling; WANG, Juan. Investigating the early age crack resistance of concrete treated with silane-modified zeolite powder. **Alexandria Engineering Journal**, Alexandria, v. 111, p. 1-7, 2025.
- 36 COLLINS, F. *et al.* A critical review of waste resources, synthesis, and applications for Zeolite LTA. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 291, p. 109667, 2020.
- 37 GREŃ, W. *et al.* Structure of Zeolite A (LTA) Surfaces and the Zeolite A/Water Interface. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 114, p. 9739–9747, 2010.
- 38 ROTH, W. J.; ČEJKA, J. Progress and expansion of ADOR zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 397, p. 113738, 2025.
- 39 LI, Y.; YU, J. New Stories of Zeolite Structures: Their Descriptions, Determinations, Predictions, and Evaluations. **Chemical Reviews**, Washington, v. 114, p. 7268–7316, 2014.
- 40 GIANNETTO PACE, Giuseppe. **Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales**. 2. ed. il. Caracas: Editorial Innovación Tecnológica, Facultad de Ingeniería, UCV, 2000.
- 41 CHEN, F.-J.; YU, J. Discovery of Stable Extra-large Pore Zeolites Based on Rational Design of Structure-directing Agents. **Accounts of Chemical Research**, Washington, v. 58, p. 2402–2414, 2025.
- 42 SOTOMAYOR, F. J.; CYCHOSZ, K. A.; THOMMES, M. Characterization of micro/mesoporous materials by physisorption: concepts and case studies. **Accounts of Materials & Surface Research**, [s. l.], v. 3, p. 34-50, 2018.
- 43 ZHANG, Z. Utilization of Three-Dimensional Electron Diffraction for Structure Determination of Extra-Large-Pore Zeolites. **Small Methods**, Weinheim, v. 9, p. 2401461, 2025.
- 44 K. L. A. Cao, “Preparation of Hierarchical Porous Zeolite Particles with Multiscale Pore Architectures through a Template-Assisted Spray Process for Enhanced Toluene Adsorption Rate,” **ACS Appl. Mater. Interfaces**, Washington, v. 17, pp. 24310–24326, 2025.
- 45 JAVDANI, A. *et al.* Dual organic structure-directing agents in zeolite synthesis: cooperation or competition? **Materials Horizons**, Cambridge, v. 12, p. 4496–4509, 2025.

- 46 LIN, Y.; DUKE, M. C. Recent progress in polycrystalline zeolite membrane research. **Current Opinion in Chemical Engineering**, [s. l.], v. 2, p. 209–216, 2013.
- 47 SHI, D. *et al.* Polycrystalline zeolite and metal-organic framework membranes for molecular separations. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam, v. 437, p. 213794, 2021.
- 48 SHU, W. *et al.* Solid transformation synthesis of zeolites and their applications. **Colloids and Surfaces C: Environmental Aspects**, Amsterdam, v. 3, p. 100063, 2025.
- 49 SOUSA, F.; LINDIANE BIESEKI; SIBELE B. C. PERGHER. Seed-Assisted Crystallization in the Hydrothermal Synthesis of FAU Zeolite from Acid-Treated Residue Glass Powder. **Materials**, Basel, v. 18, p. 1393–1393, 2025.
- 50 LUEWANICHWONG, W. *et al.* Optimizing CHA-type zeolite synthesis via dry gel conversion method for direct air capture of CO<sub>2</sub>: Effects of seed addition, H<sub>2</sub>O/Gel ratios, crystallization conditions, and aging time. **Solid State Sciences**, [s. l.], v. 168, p. 108026, 2025.
- 51 MOKHTAR, A. *et al.* Optimization of zeolite LTA formation from kaolin using fusion/hydrothermal method: Crystallization parameters and Box-Behnken experimental design. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 275, p. 107877, 2025.
- 52 BAERLOCHER, C. *et al.* Structure of the Polycrystalline Zeolite Catalyst IM-5 Solved by Enhanced Charge Flipping. **Science**, Washington, v. 315, p. 1113–1116, 2007.
- 53 JEONG, Y. *et al.* Unavoidable but minimizable microdefects in a polycrystalline zeolite membrane: its remarkable performance for wet CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. **Journal of Materials Chemistry A**, Cambridge, v. 9, p. 12593–12605, 2021.
- 54 ZAH, J.; KRIEG, H. M.; BREYTENBACH, J. C. Layer development and growth history of polycrystalline zeolite A membranes synthesised from a clear solution. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 93, p. 141–150, 2006.
- 55 CHEN, F.-J.; YU, J. Discovery of Stable Extra-large Pore Zeolites Based on Rational Design of Structure-directing Agents. **Accounts of Chemical Research**, Washington, v. 58, p. 2402–2414, 2025.
- 56 HART, A.; WOOD, J. Methodological review of zeolite synthesis from industrial waste and natural clays and the fabrication of hierarchical pore structures. **Next Materials**, [s. l.], v. 9, p. 101113, 2025.
- 57 POORKHALIL, A. *et al.* Natural and synthetic zeolites for arsenic removal from water: A comprehensive review of mechanisms, performance, and future perspectives. **Journal of Hazardous Materials Advances**, Amsterdam, v. 19, 100866, 2025.

- 58 BERTOLAZZO, A. A. *et al.* Integrating Experiments and Simulations to Reveal Anisotropic Growth Mechanisms and Interfaces of a One-Dimensional Zeolite. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 37, p. 1638–1647, 2025.
- 59 WANG, Z. *et al.* Core mechanism for the stability preparation of lithium slag-based SOD zeolite: Evolution of trans-crystallization nucleation/growth kinetics of crystals. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Amsterdam, v. 146, p. 252–261, 2025.
- 60 LIANG, D. *et al.* A Review on the Influence Factors in the Synthesis of Zeolites and the Transformation Behavior of Silicon and Aluminum During the Process. **Comments on Inorganic Chemistry**, Abingdon, v. 44, p. 1–37, 2024.
- 61 YUAN, E.-H. *et al.* Acceleration of Zeolite Crystallization: Current Status, Mechanisms, and Perspectives. **ACS Applied Materials & Interfaces**, Washington, v. 16, p. 29521–29546, 2024.
- 62 ZAHRA ASGAR POUR; ALASSMY, Y. A.; SEBAKHY, K. O. A Survey on Zeolite Synthesis and the Crystallization Process: Mechanism of Nucleation and Growth Steps. **Crystals**, Switzerland, v. 13, p. 959–959, 2023.
- 63 OLAFSON, K. N., *et al.*, “Engineering Crystal Modifiers: Bridging Classical and Nonclassical Crystallization,” **Chemistry of Materials**, Washington, v. 28, p. 8453–8465, 2016.
- 64 A. JAVDANI., *et al.* “Monitoring and controlling zeolite synthesis via reactor-based solutions: A fed-batch strategy,” **React Chem Eng**, London, v. 10, p. 379–391, 2024.
- 65 CHU-JON, C. *et al.* “From Nonclassical to Classical: Crystallization Seeds Reshape Nucleation Mechanisms,” **J Am Chem Soc**, Washington, v. 147, p. 20456–20465, 2025.
- 66 LUTZWEILER, G.; BASHIROVA, K.; LOUIS, B. “Tuning Zeolite Crystal Composition and Morphology for Biomedical Applications,” **Cryst Growth Des**, Washington, v. 25, p. 4089–4099, 2025.
- 67 MALLETTE, A. J.; KUMARI SHILPA; RIMER, J. D. The Current Understanding of Mechanistic Pathways in Zeolite Crystallization. **Chemical Reviews**, Washington, v. 124, p. 3416–3493, 2024.
- 68 ZHOU, Z. *et al.* Impact of Temperature on Zeolitization Elucidated by *In Situ* High-Energy X-ray Total Scattering Measurement. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 147, p. 24360–24369, 2025.
- 69 AHMED, A. M. *et al.* Synergetic and advanced isotherm investigation for the enhancement influence of zeolitization and  $\beta$ -cyclodextrin hybridization on the retention efficiency of U(vi) ions by diatomite. **RSC Advances**, London, v. 14, p. 8752–8768, 2024.

- 70 MORENO-MAROTO, José Manuel; ALONSO-AZCÁRATE, J. *et al.*, “Hydrothermal zeolitization: Towards a paradigm shift for producing stronger and more sustainable construction materials,” **Constr Build Mater**, Amsterdam, v. 427, p. 136269–136269, 2024.
- 71 MOURA, P. A. S. *et al.*, “Assessment of the stability of LTA zeolites under natural gas drying TSA conditions,” **Catal Today**, Amsterdam, v. 427, p. 114410–114410, 2023.
- 72 BARRER, R. M. Zeolites and their synthesis. **Zeolites**, Guildford, v. 1, p. 130–140, 1981.
- 73 EL BOJADDAYNI, I. *et al.*, “Dynamic simulation-driven analysis of cadmium, nickel, cobalt, and iron adsorption mechanisms in zeolite LTA synthesized from bentonite,” **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v.384, p. 113433, 2025.
- 74 SILVA, A. DA *et al.* “Adsorption, capture, and selectivity: how much do the framework cations influence the adsorption in LTA zeolites?,” **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 396, p. 113721–113721, 2025.
- 75 GAO, Z. *et al.* Highly efficient red/yellow luminescence switching triggered by water molecules in Ag<sup>+</sup> and Zn<sup>2+</sup> Co-doped LTA zeolite. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 1039, p. 183048, 2025.
- 76 ZHENG, Q. *et al.* A novel solid-phase activation approach to activate kaolinite-rich soil for LTA zeolite synthesis. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 507, p. 160616, 2025.
- 77 NEWSAM, J. M. The zeolite cage structure. **Science**, Washington, v. 231, p. 1093–1099, 1986.
- 78 ADAMS, J. M.; HASELDEN, D. A. The structure of dehydrated zeolite 5A (Si/Al = 1.02) by neutron profile refinement. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 51, p. 83–90, 1984.
- 79 PAN, J. *et al.* Synthesis and Application of LTA Zeolite for the Removal of Inorganic and Organic Hazardous Substances from Water: A Review. **Molecules**, Switzerland, v. 30, p. 554, 2025.
- 80 GREŃ, W. *et al.* Structure of Zeolite A (LTA) Surfaces and the Zeolite A/Water Interface. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 114, p. 9739–9747, 2010.
- 81 LUCENA, Sebastião M. P. de *et al*, Moises. LTA zeolite characterization based on pore type distribution. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 61, p. 2268–2279, 2022.

- 82 WU, S. *et al.* Polarization of CO<sub>2</sub> for improved CO<sub>2</sub> adsorption by MgO and Mg(OH)<sub>2</sub>. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 562, p. 150187–150187, 2021.
- 83 RYCHLEWSKA, Katarzyna *et al.* Zeolitization of coal fly ashes and coal fly ash microspheres. **Journal of Ecological Engineering**, Zabrze, v. 23, p. 109–121, 2022.
- 84 AIT BAHA, A. *et al.* Zeolitization of Fumed Silica and Coal Fly Ash Using the Taguchi Method Toward Organic Pollutant Removal. **Silicon**, Heidelberg, v. 15, p. 6173–6184, 2023.
- 85 PALOMINO, M. *et al.* New Insights on CO<sub>2</sub>–Methane Separation Using LTA Zeolites with Different Si/Al Ratios and a First Comparison with MOFs. **Langmuir**, Washington, v. 26, p. 1910–1917, 2009.
- 86 REN, Y. *et al.* Electrostatically driven kinetic inverse CO<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> separation in LTA-type zeolites. **Chinese Journal of Structural Chemistry**, Shanghai, v. 43, p. 100394, 2024.
- 87 KNAUSS, K. G.; SALDI, G. D.; SPYCHER, N. F. Zeolitization of a devitrified high-silica rhyolitic tuff producing dachiardite: a comparison of hydrothermal experiments with the corresponding reaction progress modeling. **Applied Geochemistry**, Amsterdam, v. 155, p. 105741, 2023.
- 88 CONROY, B. *et al.* Evaluation and application of machine learning principles to Zeolite LTA synthesis. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 335, p. 111802, 2022.
- 89 LIM, W.-R.; PARK, J.-H.; LEE, C.-H. Characterizing crystalline phase transitions in zeolitization of coal fly ash using focused ion beam-scanning electron microscopy. **Surfaces and Interfaces**, Amsterdam, v. 36, p. 102536–102536, 2022.
- 90 SALAM, M. A. *et al.* Insight into the role of the zeolitization process in enhancing the adsorption performance of kaolinite/diatomite geopolymer for effective retention of Sr (II) ions; batch and column studies. **Journal of Environmental Management**, Amsterdam, v. 294, p. 112984, 2021.
- 91 WARDANI, Anggita R. K.; WIDIASTUTI, Nurul. Synthesis of zeolite-X supported on glasswool for CO<sub>2</sub> capture material: variation of immersion time and NaOH concentration at glasswool activation. **Indonesian Journal of Chemistry**, Yogyakarta, v. 16, p. 1–7, 2016.
- 92 WENTEN, I. G. *et al.* LTA zeolite membranes: current progress and challenges in pervaporation. **RSC Advances**, London, v. 7, p. 29520–29539, 2017.
- 93 AGUADO, S. *et al.* Simple modification of macroporous alumina supports for the fabrication of dense NaA zeolite coatings: Interplay of electrostatic and chemical

- interactions. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 146, p. 69–75, 2011.
- 94 ROBSON, Harry; LILLERUD, Petter Karl. **Verified syntheses of zeolitic materials**. 2. ed. New York: Elsevier, 2001.
- 95 THOMPSON, R. W.; HUBER, M. J. Analysis of the growth of molecular sieve zeolite NaA in a batch precipitation system. **Journal of Crystal Growth**, Amsterdam, v. 56, p. 711–722, 1982.
- 96 CHARNELL, J. F. Gel growth of large crystals of sodium A and sodium X zeolites. **Journal of Crystal Growth**, Amsterdam, v. 8, p. 291–294, 1971.
- 97 NEELS, H. *et al.* Investigations on the crystallization of larger NaA and NaX zeolite crystals in the presence of triethanolamine (I). The influence of Na<sub>2</sub>O and SiO<sub>2</sub> content. **Kristall und Technik**, Weinheim, v. 13, p. 1345–1350, 1978.
- 98 CAO, Y. *et al.* A Novel Seeding Method of Interfacial Polymerization-Assisted Dip Coating for the Preparation of Zeolite NaA Membranes on Ceramic Hollow Fiber Supports. Washington, v. 8, p. 25386–25395, 2016.
- 99 KEERTHANA, S. *et al.* Synthesis and characterization of NaA zeolite powder/film deposited on alumina beads by dip-coating method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, New York, v. 72, p. 637–643, 2014.
- 100 THOMPSON, Robert W. Nucleation, growth, and seeding in zeolite synthesis. In: ROBSON, Harry; LILLERUD, Petter Karl (eds.) **Verified syntheses of zeolitic materials**. New York: Elsevier, 2001. p. 21–23.
- 101 SHAO, J. *et al.* Zeolite NaA membranes supported on alumina hollow fibers: Effect of support resistances on pervaporation performance. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 451, p. 10–17, 2013.
- 102 GRAND, J.; AWALA, H.; MINTOVA, S. Mechanism of zeolites crystal growth: new findings and open questions. **CrystEngComm**, Cambridge, v. 18, p. 650–664, 2016.
- 103 THANH, N. T. K.; MACLEAN, N.; MAHIDDINE, S. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. **Chemical Reviews**, Washington, v. 114, p. 7610–7630, 2014.
- 104 SMAIHI, M.; BARIDA, O.; VALTCHEV, V. Investigation of the Crystallization Stages of LTA-Type Zeolite by Complementary Characterization Techniques. **European Journal of Inorganic Chemistry**, Weinheim, v. 2003, p. 4370–4377, 2003.

- 105 NGOC, D. T.; PHAM, T. H.; NGUYEN, H. Synthesis, characterization and application of nanozeolite NaX from Vietnamese kaolin. **Advances in Natural Sciences Nanoscience and Nanotechnology**, London, v. 4, p. 045018–045018, 2013.
- 106 ALTEMMEY, M. A. *et al.* Characterization of the Mechanical and Morphological Properties of Hybrid Composites from Date Palm Fiber/Glass Wool Reinforced by Unsaturated Polyester. **International Journal of Computational Methods and Experimental Measurements**, [s. l.], v. 12, p. 309–321, 2024.
- 107 MUÑOZ, P. *et al.* Glass fiber reinforced concrete: overview of mechanical and microstructural analysis. **Innovative Infrastructure Solutions**, [s. l.], v. 9, p. 116, 2024.
- 108 SETIAWAN, Ferry; SAKTI, Faras Bimo; WICAKSONO, Dhimas. Effect variation of temperature and stirring speed on the bending test of fiberglass fiber composite materials using the Vacuum Assisted Resin Infusion (VARI) method. **Jurnal Rekayasa Mesin**, Malang, v. 15, p. 1227–1239, 2024.
- 109 PERERA, D. *et al.* Enhancing the understanding of surfactant influence in LTA crystallization through microwave-assisted methods at different temperatures. **Journal of Porous Materials**, Weinheim, v. 32, p. 1003–1026, 2025.
- 110 LONGE, C. DE *et al.* Synthesis of LTA Zeolite from Beach Sand: A Solution for CO<sub>2</sub> Capture. **Coatings**, Basel, v. 15, p. 334–334, 2025.
- 111 SILVA, A. DA *et al.* Synthesis and Cation Exchange of LTA Zeolites Synthesized from Different Silicon Sources Applied in CO<sub>2</sub> Adsorption. **Coatings**, Basel, v. 14, p. 680–680, 2024.
- 112 SADEGHI, P. *et al.* Temperature-regulated gas adsorption on LTA zeolites: Observation of sorption isotherms for methane, hydrogen, nitrogen and carbon dioxide. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 678, p. 161037, 2024.
- 113 KRSMANOVIĆ, M. *et al.* Thermally Induced Phase Transformation of Ni-Exchanged LTA Zeolite as an Alternative Route of Obtaining Stable Ni-Spinel Pigment. **Materials**, Basel, v. 18, p. 3225, 2025.
- 114 CHAUDHRI, Sanjay; SINGH, Puyam S. *In situ* hydrothermal growth of zeolite-A membrane on polysulfone hollow fibers. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 366, p. 112952, 2024.
- 115 WEI, X.-L. *et al.* Reusable saturated synthesis solutions for compact zeolite membranes. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 376, p. 113180, 2024.

- 116 ZOU, L. *et al.* Preparation and characterization of high catalytic performance supported TS-2 zeolites for phenol hydroxylation. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 363, p. 112823, 2024.
- 117 WANG, J. *et al.* Preparation of fly ash zeolite supported ZnO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst for the photocatalytic degradation of xanthate under visible light. **Optical Materials**, Amsterdam, v. 157, p. 116262, 2024.
- 118 DIJKSTRA, T. W. *et al.* Silsesquioxane Models for Geminal Silica Surface Silanol Sites. A Spectroscopic Investigation of Different Types of Silanols. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 124, p. 9856–9864, 2002.
- 119 NYFELER, Daniel; ARMBRUSTER, Thomas. Silanol groups in minerals and inorganic compounds. **American Mineralogist**, Washington, v. 83, p. 119–125, 1998.
- 120 MORROW, B. A.; MCFARLAN, A. J. Surface vibrational modes of silanol groups on silica. **The Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 96, p. 1395–1400, 1992.
- 121 OLIVEIRA, E. *et al.* zeólita NaA sintetizada sobre fibra de vidro como estratégia para otimização do abrandamento de águas duras. **Química Nova**, São Paulo, v. 45, n. 1, p. 16–22, 2022.
- 122 NUNO ALMEIDA, J. *et al.* Zeolite–Water Chemistry: Characterization Methods to Unveil Zeolite Structure. **Chemistry–Methods**, Amsterdam, v. 5, p. 126–144, 2025.
- 123 BYRAPPA, K. *et al.* Characterization of zeolites by infrared spectroscopy. **Asian Journal of Chemistry**, New Delhi, v. 19, p. 4933–4935, 2007.
- 124 KUMAR, R.; SHARMA, J. P.; SEKHON, S. S. FTIR study of ion dissociation in PMMA based gel electrolytes containing ammonium triflate: Role of dielectric constant of solvent. **European Polymer Journal**, Amsterdam, v. 41, p. 2718–2725, 2005
- 125 KRÓL, M. *et al.* Application of IR spectra in the studies of zeolites from D4R and D6R structural groups. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 156, p. 181–188, 2012.
- 126 S, R. S. *et al.* Estimation of crystallinity in flyashbased zeoliteA using XRD and IR spectroscopy. **Current Science**, Bangalore, v. 89, p. 2147–2151, 2005.
- 127 LOIOLA, A. R. *et al.* Synthesis and characterization of hierarchical porous materials incorporating a cubic mesoporous phase. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 18, p. 4985, 2008.
- 128 AMONI, B. C. *et al.* Effect of coal fly ash treatments on synthesis of high-quality zeolite A as a potential additive for warm mix asphalt. **Materials Chemistry and Physics**, Amsterdam, v. 275, p. 125197, 2022.

