

## SÍNTESE DE ZEÓLITAS DO TIPO LiX A PARTIR DE CINZAS LEVES DE CARVÃO MINERAL E RESÍDUO DE ALUMÍNIO

Leonardo Dal Bó Tiscoski<sup>1</sup>

Thiago Fernandes de Aquino<sup>2</sup>

**Resumo:** A necessidade de reduzir as emissões de gases de efeito estufa e de promover a transição energética, faz com que o setor de carvão energético não somente desenvolva novas alternativas para o uso do carvão e suas tecnologias de baixo carbono, mas também promova a utilização das toneladas de resíduos provenientes dos processos de combustão, os quais podem ser utilizados como subprodutos. Um exemplo está na utilização das cinzas leves como matéria-prima na síntese de zeólitas. As zeólitas do tipo LiX são amplamente utilizadas em processos de separação e purificação de gases, devido à sua alta capacidade de adsorção seletiva. A obtenção de gás oxigênio concentrado (O<sub>2</sub>) a partir da adsorção de nitrogênio (N<sub>2</sub>) é uma das aplicações mais relevantes, sendo o processo de *pressure swing adsorption* um dos mais empregados na produção de oxigênio. O presente trabalho objetivou sintetizar e caracterizar zeólitas do tipo NaX, a partir de cinzas leves de carvão mineral, empregando o método de fusão seguido pela etapa de reação hidrotermal com e sem o emprego do resíduo de alumínio, para que, posteriormente, fossem realizados ensaios de otimização da troca catiônica dos íons de sódio pelos de lítio com zeólitas sintetizadas e comercial, realizando a caracterização das zeólitas LiX produzidas quanto à sua composição mineralógica e textural comparando os resultados entre os produtos. As melhores amostras foram submetidas à análise de difração de raios-x (DRX), área superficial (BET), volume de poros e diâmetro de poros. Após realizar três ciclos de troca catiônica, empregando uma solução 2,0 M de LiCl à 50°C, obtiveram-se zeólitas com maior aumento na área superficial, apresentando uma área de 422,54 m<sup>2</sup>/g, diâmetro médio de poros de 2,6 nm, volume total de poros de 0,27 cm<sup>3</sup>/g, apresentando no difratograma de raios-x os picos característicos de zeólitas X.

**Palavras-chave:** Cinzas de carvão mineral. Resíduo de alumínio. Zeólitas LiX.

Troca catiônica. Adsorção de ar.

### 1 INTRODUÇÃO

Originário do final da era paleozoica, há cerca de 330 milhões de anos, o carvão mineral se faz presente desde os primórdios da humanidade (SILVA; CRISPIM, 2019). Perante as inúmeras atribuições que lhe são dadas, o emprego do carvão fóssil para a produção de energia elétrica é o que lhe consome a maior fração

<sup>1</sup>Graduando em Engenharia Química, 2023. E-mail: leonardo.tiscoski31@gmail.com

<sup>2</sup>Professor do Centro Universitário UNISATC. E-mail: thiago.aquino@satc.edu.br

minerada, alcançando a marca de 64,5% da sua demanda mundial em 2021 (IEA, 2022). No entanto, a necessidade de reduzir as emissões de gases de efeito estufa e de promover a transição energética, faz com que o setor não somente desenvolva novas alternativas para o uso do carvão e suas tecnologias de baixo carbono, mas também promova a utilização das toneladas de resíduos provenientes dos processos de combustão, os quais podem ser utilizados como subprodutos. Um exemplo está na utilização das cinzas leves como matéria-prima tanto na indústria cimenteira, quanto na síntese de zeólitas.

Em virtude de sua alta capacidade adsorvente, a síntese e utilização de zeólitas do tipo X – pertencentes ao grupo das faujasitas – é bem estabelecida, e os setores de fertilizantes, detergentes e separação gasosa regozijam dessa característica. Dessarte, estudos para a produção desse material são muito apreciados e, na última década, o foco mundial passou a ser a busca por diferentes matérias-primas sílico-aluminosas – geralmente provindas de resíduos industriais – para a síntese de zeólitas, como é o caso das cinzas de carvão e do resíduo de alumínio do processo de anodização (AQUINO, 2018).

Estudado há mais de 100 anos, o processo de anodização do alumínio consiste no espessamento da camada de óxido presente na superfície do metal, a fim de proteger o produto contra a corrosão. Tal processo gera na indústria um lodo rico em hidróxido de alumínio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), que quando calcinado se transforma em alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), matéria-prima que apresenta potencial de ser utilizada na produção do material zeolítico como substituto do aluminato de sódio comercial ( $\text{NaAlO}_2$ ) (SARTOR, 2006).

Após sintetizada, a zeólita do tipo NaX pode sofrer um processo de troca catiônica, que visa a substituição de um cátion alcalino por outro, como é o caso da zeólita LiX. O material, após trocado com lítio, pode apresentar uma alta capacidade de adsorção de gás nitrogênio, permitindo a separação do ar atmosférico em duas frações: uma rica em oxigênio e outra, adsorvida, rica em nitrogênio. Essa separação é realizada pelo método conhecido como PSA (*pressure swing adsorption*), utilizando um leito recheado com zeólitas do tipo LiX. Os principais benefícios deste processo comparado com outras técnicas de separação são a seletividade do adsorvente para algumas misturas nas quais o fator de separação de adsorção é maior do que a volatilidade relativa – principal propriedade do processo de separação por destilação – capacidade de adsorção relativa dos adsorventes para compostos voláteis, mesmo

a baixas pressões parciais e menor consumo de energia do que na destilação, em se tratando de separação de líquidos (MADEIRA, 2008)

O presente trabalho objetivou sintetizar e caracterizar zeólitas do tipo NaX, a partir de cinzas leves de carvão mineral, empregando o método de fusão seguido pela etapa de reação hidrotermal com e sem o emprego do resíduo de alumínio, para que, posteriormente, fossem realizados ensaios de otimização da troca catiônica dos íons de sódio pelos de lítio com zeólitas sintetizadas e comercial, realizando a caracterização das zeólitas LiX produzidas quanto à sua composição mineralógica e textural comparando os resultados entre os produtos.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

No capítulo subsequente será abordada uma revisão bibliográfica sobre os principais temas envolvidos no presente trabalho.

### **2.1 CARVÃO MINERAL**

#### **2.1.1 O carvão mineral no cenário mundial**

Há tempos utilizado como combustível, o carvão de origem fóssil vem perdendo espaço perante as novas fontes não poluentes, que estão cada vez mais eficientes. Segundo o relatório da Agência Internacional de Energia (IEA, 2022), do total de carvão minerado, a fração mais significativa é a empregada na produção de energia, chegando à 64,5% da produção mundial. Devido à fatos recentes, como a pandemia do vírus SARS-CoV-2 e a guerra instaurada entre Rússia e Ucrânia, os Estados frearam seus investimentos em novas tecnologias e volveram a atenção para uma energia já disseminada, a geração termelétrica.

Liderando o *ranking* de países que mais produzem o carvão, encontra-se a China, com 4.126 milhões de toneladas só no ano de 2021, uma parcela de 50,5% de toda a produção mundial nesse mesmo ano (BP, 2022). Atrelado a isso, o país asiático também está no topo de outra lista: é o que mais consome esse combustível, chegando a quase 51,5% consumidos do total minerado mundialmente.

### **2.1.2 Produção nacional e geração de resíduos sólidos**

Concentrado na região sul do país, o processo extrativista do carvão mineral no Brasil foi de extrema importância para o desenvolvimento das cidades envolvidas tanto na extração quanto no beneficiamento do produto (MILIOLI, 2009). Segundo dados do Balanço Energético Nacional de 2022, a produção energética provinda do carvão mineral representou 3,9% da oferta interna de energia, sendo que a maior parcela da produção é representada pelo Complexo Termelétrico Jorge Lacerda (CTJL), em Capivari de Baixo (SC), que é a 8ª maior usina termelétrica de origem fóssil do país (ANEEL, 2023).

Neste processo, toneladas de carvão fóssil são queimadas em caldeiras para a realização da atividade, gerando uma proporcional massa de cinzas que se torna uma grande preocupação econômica e ambiental. No ano de 2019, um total de quase 1 milhão e 300 mil toneladas de cinzas foram geradas só no CTJL, de acordo com dados colhidos do relatório anual de monitoramento ambiental, apresentado pela Engie (2019) – resíduo este que hoje é destinado a uma empresa de cimentos para fazer parte da composição de seus produtos.

### **2.1.3 Cinzas leves na produção de zeólitas pelo método de fusão seguida de reação hidrotermal**

O estudo da síntese de zeólitas de todos os tipos partindo de matérias-primas alternativas já é realizado há décadas. A utilização de cinzas leves de carvão para a síntese de zeólitas NaX, por meio da fusão seguida de reação hidrotermal, foi estudada por Shigemoto, Hayashi e Miyaura já em 1993, obtendo resultados positivos para formação e cristalinidade do material.

As características químicas e mineralógicas das cinzas as tornam propícias para utilização no processo de síntese; óxidos de silício ( $\text{SiO}_2$ ), alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e cálcio ( $\text{CaO}$ ) compõem, majoritariamente, as cinzas leves resultantes da queima do carvão mineral, apresentando esse material com alto percentual de fase amorfa (TIWARI et al., 2014).

## 2.2 RESÍDUO DE ANODIZAÇÃO DO ALUMÍNIO

As indústrias de alumínio produzem grandes quantidades de um resíduo (lodo) resultante do processo de anodização que se caracteriza por ser um resíduo anódico com elevada relação hidróxido/sulfato e baixo teor de cálcio e que, após o processo de calcinação, pode-se notar um elevado teor de alumina, que varia de 89% a 97% em peso da composição química do material. Isso o torna de grande interesse para o processo de reciclagem, evidenciando a existência de diversas alternativas de aplicação desse resíduo em produtos de alto valor agregado (SARTOR, 2006).

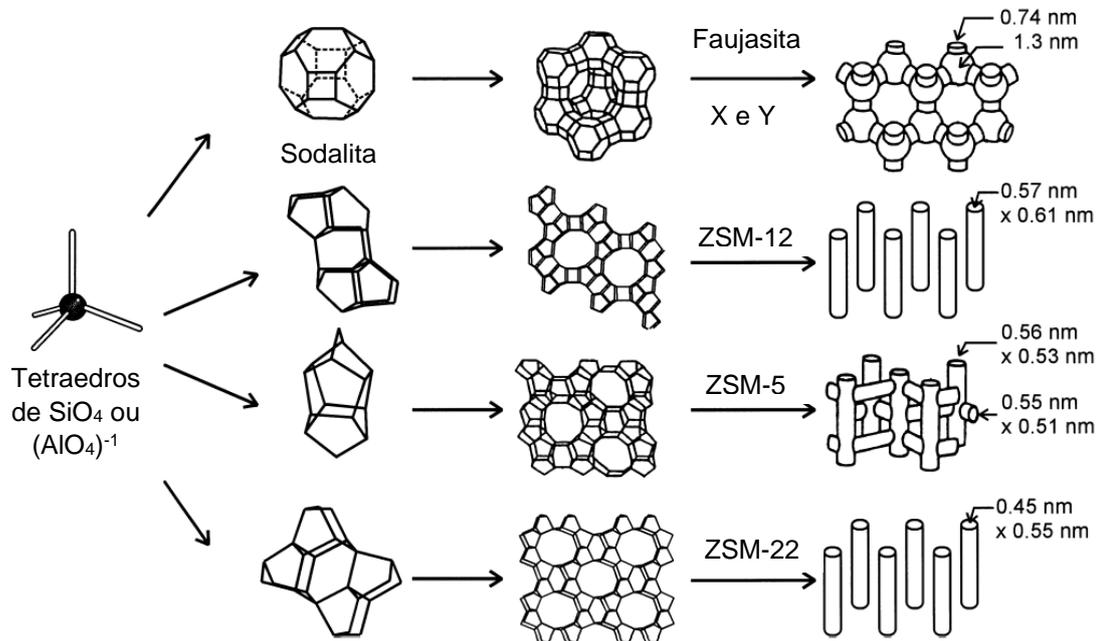
Estima-se que a produção mundial anual de alumínio anodizado seja superior a 450.000 toneladas (PEREIRA, 2002), já no Brasil, segundo as empresas analisadas por Sartor (2006), há a geração de 1 tonelada de resíduo, para cada tonelada de alumínio anodizado. Com tamanha produção de resíduos, surge a necessidade de encontrar finalidades para esse lodo, sendo uma delas a utilização como matéria-prima na síntese de zeólitas, como fonte de alumínio.

## 2.3 ZEÓLITAS

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados com a presença de elementos pertencentes aos grupos I e II da tabela periódica. Estruturalmente cristalinas, esse material é formado por uma rede tridimensional de tetraedros de aluminatos e silicatos ligados entre si através de seus átomos de oxigênio. Os átomos de silício e alumínio ocupam os centros dos tetraedros enquanto os átomos de oxigênio formam os vértices. A ligação de tetraedros leva à formação de estruturas porosas de canais interconectados e cavidades com dimensões moleculares amplamente variáveis. Assim, as zeólitas possuem uma estrutura microporosa de alta área superficial que permite o transporte de massa no espaço intracristalino. Este espaço pode conter, além dos cátions de compensação, moléculas de água, sais e outros adsorvatos (BRECK, 1974).

A Figura 1 traz o exemplo de estruturas primárias de duas famílias de zeólitas e suas respectivas redes cristalinas, com o indicativo do tamanho médio dos canais intracristalinos de cada estrutura formada.

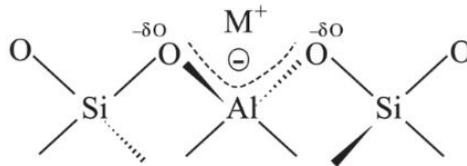
Figura 1 – Estruturas primárias de zeólitas com seus respectivos sistemas de canais e dimensões.



Fonte: Adaptado de WEITKAMP (1999).

O arranjo formado a partir da alternância entre os tetraedros de silício ( $\text{SiO}_4$ ) e os de alumínio ( $[\text{AlO}_4]^{-1}$ ) gera um desbalanceamento de carga, visto que o alumínio é trivalente, representado na Figura 2.

Figura 2 - Esquema ilustrativo mostrando as unidades básicas na estrutura de zeólitas e o cátion ( $\text{M}^+$ ) compensando a carga negativa gerada ao redor do átomo de Al.



Fonte: MATINS e CARDOSO (2006).

Sendo assim, o tetraedro  $[\text{AlO}_4]^{-1}$  induz cargas negativas na estrutura (SENA, 2013). Para compensar tal deficiência, íons de compensação são empregados onde os canais e as cavidades são interconectados no arranjo estrutural das zeólitas, tais como cátions de sódio ( $\text{Na}^+$ ), cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), potássio ( $\text{K}^+$ ), magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) e lítio ( $\text{Li}^+$ ).

Esse material zeolítico é utilizado em inúmeros setores – como detergentes, tratamento de água e efluentes, construção, e agricultura – devido às

suas propriedades únicas de grande área superficial, porosidade, e capacidade de troca catiônica (CTC) (IZIDORO, 2013).

O mercado mundial de zeólitas foi avaliado em US\$ 4,4 bilhões e espera-se alcançar os US\$ 5,6 bilhões até 2025, crescendo em uma taxa anual composta (CAGR) de aproximadamente 5,1% no período analisado. O aumento na demanda de zeólitas na indústria de petróleo e gás, crescentes preocupações ambientais e conscientização sobre os benefícios das zeólitas no setor agrícola são fatores chave que impulsionam o crescimento do mercado de zeólitas (GRAND VIEW RESEARCH, 2022).

### 2.3.1 Zeólitas do tipo X

Com sua estrutura sendo composta, majoritariamente, por silício, alumínio e sódio, a zeólita do tipo NaX é uma das que formam o grupo das faujasitas. Dentre as zeólitas conhecidas, é o grupo que possui o maior espaço vazio, devido à sua estrutura rígida e estável, chegando à valores de 50% em volume do cristal desidratado (BRECK, 1974). A Tabela 1 traz as principais características químicas e estruturais encontradas nas zeólitas do tipo NaX.

Tabela 1 – Características das zeólitas do tipo X

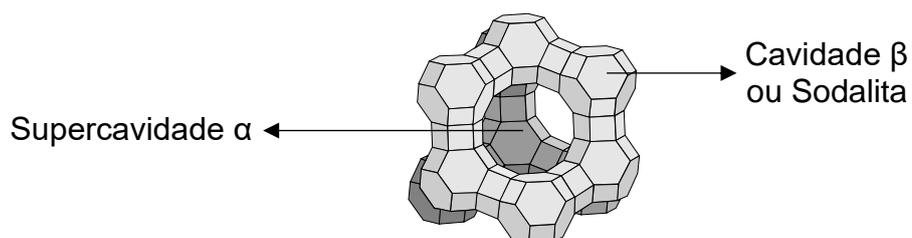
Composição Química		
Fórmula típica (em óxidos)	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
Conteúdo típico da célula unitária	$\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$	
Propriedades Estruturais		
Abertura livre	Hidratada	7,4 Å no anel de 12 T-átomos 2,2 Å no anel de 6 T-átomos
	Desidratada	7,4 Å

Fonte: Adaptado de BRECK (1979).

Um dos fatores principais para a formação da zeólitas do tipo X em uma síntese é a relação molar Si/Al de sua estrutura; seu valor está na dimensão de 1 a 1,5 e é responsável pela formação da estrutura cristalina. A Figura 3 ilustra a estrutura tridimensional da célula unitária da zeólitas X, formada por octaedros truncados (cavidades  $\beta$  ou sodalita) unidos por meio de anéis hexagonais, gerando um tetraedro (com uma supercavidade  $\alpha$ ), da mesma forma que átomos de carbono formam um diamante. O material zeolítico possui inúmeras aplicações na indústria química,

farmacológica, no setor agropecuário, e até mesmo em projetos de sustentabilidade. Sua aplicação como trocadores iônicos, peneiras moleculares e adsorventes é devido a sua alta área superficial, capacidade de adsorção, seus centros ácidos, tamanhos de canais e cavidades, além da sua capacidade de troca catiônica (NIWA, KATADA e OKUMURA, 2010; RIGO, R. T., PERGHER, S. B. C. 2009).

Figura 3 – Estrutura tridimensional da zeólitas X



Fonte: Adaptado de Wikimedia (2017).

#### 2.3.1.1 Zeólita LiX

As zeólitas do tipo LiX são zeólitas provenientes do processo de troca catiônica, geralmente de zeólitas sódicas, como o processo em que a zeólita NaX, que é uma zeólita de sódio, é trocada por íons de lítio ( $\text{Li}^+$ ). Essa substituição resulta em uma estrutura de poros com diâmetro menor, aumentando assim a seletividade das moléculas adsorvidas (CORMA, SERNA e CALERO, 2006). A Tabela 2 traz dados acerca da área superficial específica e diâmetro de poros das zeólitas NaX e LiX.

Tabela 2 – Características texturais das zeólitas NaX e LiX.

Zeólita	Área Superficial Específica BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Diâmetro Médio de Poros (nm)	Volume Total de Poros ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
NaX	268,98	4,172	0,210
LiX	395,46	4,13	0,201

Fonte: Adaptado de GOLIPOUR et al. (2019).

As zeólitas do tipo LiX são amplamente utilizadas em processos de separação e purificação de gases, devido à sua alta capacidade de adsorção seletiva. Além disso, também podem ser utilizadas em outras aplicações, tais como catálise, troca iônica, separação de líquidos, adsorção de compostos orgânicos voláteis, e até mesmo em sistemas de armazenamento de hidrogênio. Em particular, a obtenção de gás oxigênio concentrado ( $\text{O}_2$ ) a partir da adsorção de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) com leito fixo de

zeólitas LiX, utilizando ar atmosférico, é uma das aplicações mais relevantes das zeólitas do tipo LiX. O ciclo de adsorção e dessorção por oscilação de pressão, PSA, é o de processo mais rápido, geralmente na ordem de segundos ou minutos. Neste, a pressão é alterada em estágios, sendo que a adsorção ocorre a uma alta pressão e a dessorção ocorre em uma pressão mais baixa (WILCOX, 2012).

### 2.3.1.2 Processo de troca catiônica

O processo de troca iônica em zeólitas do tipo X envolve a substituição dos cátions presentes na estrutura da zeólita, preferencialmente sódio, por outros cátions, como íons de lítio, com o objetivo de modificar as propriedades da zeólita. Esse processo geralmente envolve refluxo da zeólita com uma solução contendo os cátions desejados, seguido por calcinação para remover qualquer solvente residual e completar a troca iônica (SALMAN et al., 2022).

A Equação 1 denota o mecanismo geral de troca catiônica em zeólitas do tipo X, onde “A” e “B” representam os cátions envolvidos na troca, “a” e “b” representam as cargas dos respectivos íons e, por fim, “z” e “aq” representam se o cátion está na zeólita ou na solução aquosa (ENGLERT e RUBIO, 2005).



Durante o processo de troca iônica, os cátions presentes na solução interagem com a estrutura da zeólita, substituindo os cátions originais e formando novas zeólitas. Esse processo pode alterar a relação Si/Al, o tamanho dos poros e as propriedades de adsorção da zeólita, direcionando-a para diversas aplicações (AL-JUBOURI et al., 2021). Fatores como a concentração da solução de cátions, o tempo de refluxo, a temperatura e a relação *sólido/líquido* podem ser ajustados para otimizar o processo de troca iônica e obter as propriedades desejadas nas zeólitas resultantes (SALMAN et al., 2022).

Experimentos realizados por Golipour et al. (2019), que estudaram a capacidade de adsorção de gases por zeólitas 13X comerciais modificadas com lítio (partindo de uma concentração inicial de íons Na<sup>+</sup> de 12,59% em massa), encontraram uma porcentagem em massa de íons Li<sup>+</sup> presentes na zeólita, após a troca catiônica, de 2,94%, e de íons Na<sup>+</sup> uma porcentagem de 3,12%, sendo assim, obtiveram uma

troca catiônica de aproximadamente 75,22% em relação aos íons de sódio. Já os ensaios realizados por Walton (2006), também acerca da adsorção de gases por zeólitas modificadas, encontrou uma capacidade de troca catiônica de 76% para o mesmo íon. Chen et al. (2017), também realizou experimentos de troca com zeólitas 13X, desta vez colocando a zeólitas em contato com a solução de lítio mais de uma vez, encontrando um valor de 70,21% de troca, além de concluir que a realização de um segundo ciclo seria desnecessária.

### **3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

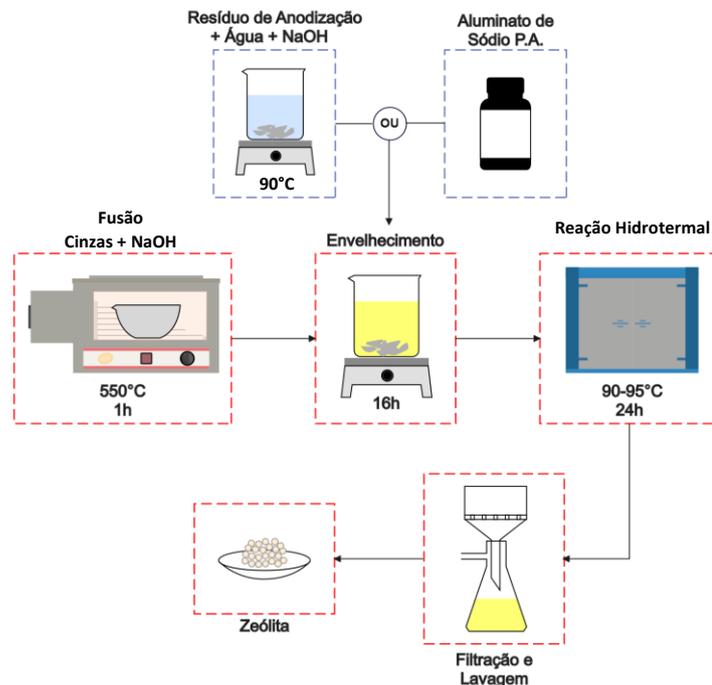
O capítulo subsequente aborda a metodologia utilizada para a realização dos experimentos de síntese e de troca catiônica, incluindo detalhes sobre os materiais e condições experimentais. Além disso, também são descritas as técnicas de caracterização dos produtos zeolíticos obtidos, do método analítico aplicado para a determinação da capacidade de troca catiônica, bem como os cálculos de eficiência dos testes realizados.

#### **3.1 FLUXOGRAMAS DE PROCESSO DE SÍNTESE E MODIFICAÇÃO**

##### **3.1.1 Fusão e síntese**

Os procedimentos de síntese foram realizados nos Laboratórios do Centro Tecnológico SATC (LABSATC) da Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina (SATC). As sínteses, tanto das zeólitas de cinzas leves e aluminato de sódio comercial, quanto das sintetizadas com resíduo de alumínio, foram realizadas a partir das relações propostas por Aquino (2018), seguindo o fluxograma da Figura 4.

Figura 4 – Fluxograma do processo de síntese de zeólitas NaX por fusão seguida de reação hidrotermal.



Fonte: do Autor (2023).

Com as cinzas secas, o processo de fusão foi realizado em um forno mufla, modelo LF023-12, marca Jung, utilizando cinzas leves e hidróxido de sódio (NaOH) – previamente moído até se tornar um pó – deixando o processo acontecer por 1 hora à 550 °C. Após resfriamento da fusão, ocorreu sua desagregação e adição em água, seguida pela adição da fonte de alumínio, sendo ela o  $\text{NaAlO}_2$  comercial ou produzido a partir de resíduo de alumínio. Nas sínteses em que se utilizou o resíduo de alumínio, ele foi calcinado à 550 °C por 1h, e em seguida misturado com hidróxido de sódio em uma relação mássica de 0,72 ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ ), sendo ambos dissolvidos em 10 partes de água e agitado à 90 °C até a água evaporar quase que completamente, formando assim um aluminato de sódio a partir desse resíduo (AQUINO, 2018).

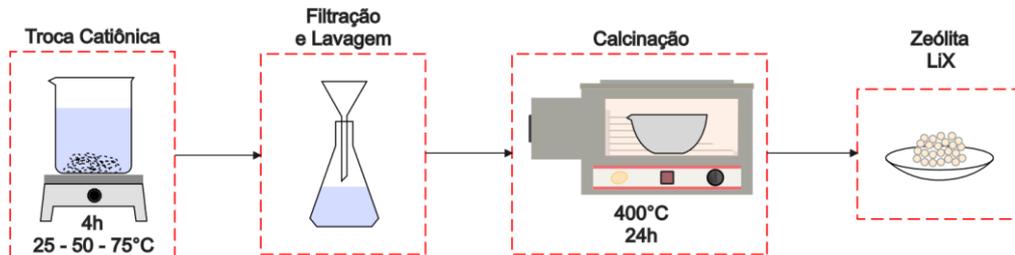
Estando com a fusão, a fonte de alumínio e a água já misturadas, a suspensão foi colocada em agitação à temperatura ambiente durante um envelhecimento de 16h. Decorrido o tempo, o conteúdo foi colocado em um reator de politetrafluoretileno (Teflon) com capacidade para 3 L e reagiu durante 24h em estufa, com temperatura mantida ente 90 °C e 95 °C. O controle da temperatura interna do reator foi realizado a partir da instalação de um termopar, modelo PT100, sendo a temperatura monitorada continuamente pelo software *Logchart*, marca NOVUS.

Decorrido o tempo, o conteúdo do reator foi filtrado e lavado com água até o sólido retido no filtro apresentar pH abaixo de 10, para que não haja a degradação da estrutura cristalina do material com o passar do tempo (AQUINO, 2018). Em sequência, deu-se início às análises de caracterização e consequentes processos de troca catiônica.

### 3.1.1 Troca catiônica

Para os testes de capacidade de troca catiônica, cada ciclo utilizou 3 g de zeólitas que foram colocados em um béquer juntamente com 30 mL de solução de LiCl, deixadas sob agitação por 4h – o processo é ilustrado na Figura 5. Em seguida, as amostras foram filtradas, lavadas com água abundante – para remoção de íons Li<sup>+</sup> remanescentes – e calcinadas à 400 °C por 24h para remoção dos íons cloreto (WALTON, 2023; SUN et al., 2022).

Figura 5 – Fluxograma do processo de troca catiônica das zeólitas com LiCl.



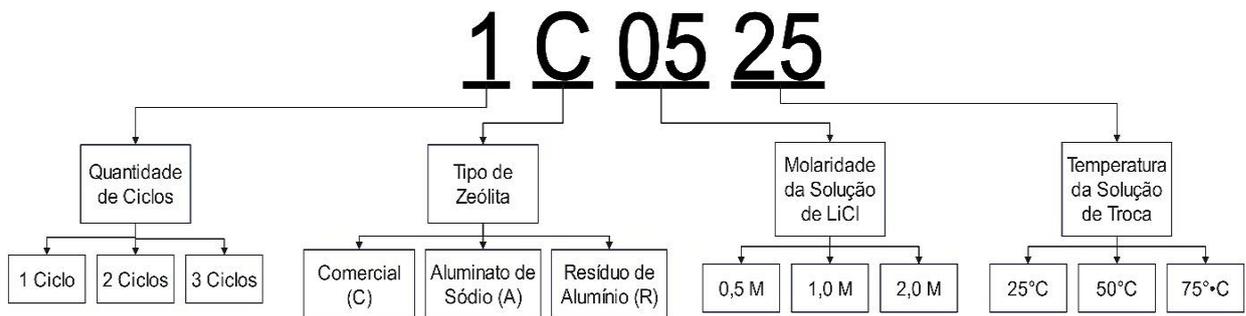
Fonte: do Autor (2023).

Definiu-se a utilização de zeólitas do tipo X de três diferentes fontes: zeólita 13X comercial da marca *Hengye* (discriminada no trabalho com a letra “C”), zeólitas sintetizadas com cinza leve e aluminato de sódio grau analítico (NaAlO<sub>2</sub>), sendo essas denominadas com a letra “A”, e zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves e resíduo de anodização do alumínio – que é o principal foco do trabalho – discriminadas com a letra “R”.

Portanto, visando a otimização das características principais que interferem no processo de troca catiônica citadas por Salman et al. (2022), e adaptando as metodologias propostas por Walton, Abney e Le Van (2006), e Sun et al. (2022), fixou-se o tempo de contato em 4 horas e a relação *massa/volume* em 1 g de zeólitas para

cada 10 mL de solução de cloreto de lítio (LiCl), obtendo-se como variáveis a quantidade de ciclos de troca, ou seja, quantas vezes a mesma amostra de zeólitas entrou em contato com uma solução de LiCl, a fonte de zeólita utilizada, os valores de concentração da solução e a temperatura do sistema. A Figura 7 abaixo contém a identificação das amostras juntamente com a legenda contendo os valores de concentração e temperatura da solução.

Figura 7 – Exemplo de identificação das amostras e condições dos processos.



Fonte: do Autor (2023).

## 3.2 CARACTERIZAÇÕES

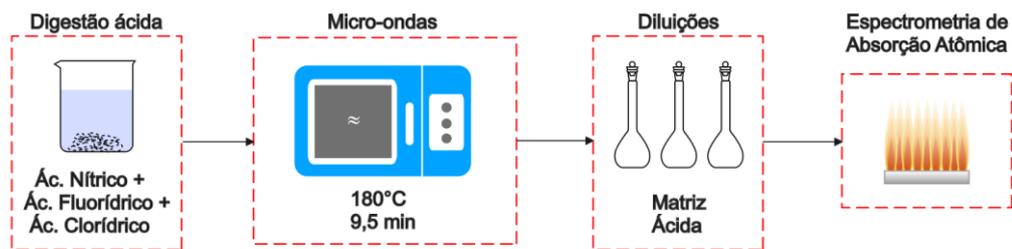
### 3.2.1 Análise mineralógica

As análises dos minerais presentes nas zeólitas sintetizadas, bem como nas zeólitas após a troca catiônica foram realizadas no Laboratório SATC (LABSATC) da Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina. O procedimento analítico foi realizado através do método de pó, sendo as amostras alocadas em porta amostra de vidro e submetidas a análise em um equipamento de difratometria de raios X (DRX), modelo LabX XRD-6100, marca Shimadzu. A identificação das fases mineralógicas foi obtida por comparação do difratograma da amostra com o banco de dados do COD (*Crystallography Open Database*, 2016), empregando o software *Match!3*.

### 3.2.2 Determinação do teor de sódio e lítio por espectrometria de absorção atômica

Para a quantificação dos íons de sódio e lítio presentes na estrutura das zeólitas após a troca, foi utilizado o procedimento analítico de digestão do material (com uma mistura de ácidos nítrico, fluorídrico e clorídrico), além do auxílio de um micro-ondas, modelo Micro-ondas PRO, marca Anton Paar. O processo de digestão foi realizado de acordo com as metodologias 3052 e 7000B, propostas pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA). O fluxograma apresentado na Figura 6 representa o processo realizado.

Figura 6 – Fluxograma do processo de digestão e análise de concentração de lítio nas amostras.



Fonte: do Autor (2023).

A digestão foi realizada em béquer, onde 0,5 g de zeólitas, foram adicionadas a  $9 \pm 0,1$  mL de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ),  $3 \pm 0,1$  mL de ácido fluorídrico (HF) e  $2 \pm 0,1$  mL de ácido clorídrico (HCl). Após ocorrer a digestão inicial, a mistura foi colocada no forno de micro-ondas, inicialmente elevando a temperatura para  $180^\circ\text{C}$  por 5,5 minutos e, após atingir a temperatura, permaneceu a  $180^\circ\text{C}$  por 9,5 minutos. O resultado da digestão foi diluído em matriz ácida de  $\text{HNO}_3$  e analisado em um espectrômetro de absorção atômica, modelo AA – 6800, marca Shimadzu, com chama de ar-acetileno para coletar dados de concentração.

Com as concentrações caracterizadas em cada amostra, prosseguiu-se com o cálculo da capacidade de troca catiônica (CTC), que foi realizado levando em consideração o cátion de sódio, pois é ele que será trocado pelos cátions de lítio, possuindo assim uma diferença entre sua concentração inicial e final. A equação 2

denota a fórmula utilizada para a realização dos cálculos de troca catiônica (ENGLERT e RUBIO, 2005).

$$CTC = \frac{(C_o - C) * 100}{C_o} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde, CTC = capacidade de troca catiônica; C = concentração de Na<sup>+</sup> (%) na zeólita após a troca; e C<sub>o</sub> = concentração de Na<sup>+</sup> (%) na zeólita antes da troca.

### 3.2.3 Área superficial específica e estrutura de poros

Para a caracterização da área superficial específica e da estrutura de poros (volume e diâmetro de poros) das zeólitas obtidas após o contato com a solução de LiCl, foi utilizado um analisador de poros com adsorção de nitrogênio (N<sub>2</sub>). A área superficial foi obtida pelo método BET (*Brunauer-Emmelt-Teller*), além da determinação do volume total e diâmetro médio de poros empregando o equipamento Analisador de Poros, marca Quantachrome, modelo Quadrasorb Evo. Os ensaios foram realizados no Laboratório SATC (LABSATC) da Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CONCENTRAÇÕES DE LÍTIO E SÓDIO

O tópico a seguir traz os resultados obtidos acerca das concentrações dos íons de sódio e lítio presentes nas zeólitas após digestão e análise do material via espectrometria de absorção atômica.

#### 4.1.1 Realização de um ciclo de troca catiônica

A Tabela 3 traz as concentrações encontradas de sódio das zeólitas “C”, “A” e “R” antes dos ensaios de troca catiônica. As concentrações de lítio nas zeólitas sem a troca catiônica apresentaram resultados de concentração abaixo do limite de detecção do equipamento (0,5 ppm), sendo assim, considerou-se a inexistência de

íons lítio na estrutura das zeólitas. Os dados encontrados foram utilizados no cálculo de CTC, a fim de determinar as melhores condições de trabalho.

Tabela 3 – Concentrações de sódio nas zeólitas antes da troca catiônica.

Amostra	C <sub>o</sub> Na <sup>+</sup> (%)
Zeólita C	17,2495
Zeólita A	16,0195
Zeólita R	16,0055

Fonte: do Autor (2023).

Após realizados os ensaios de troca catiônica das zeólitas com cloreto de lítio, os dados de concentração de sódio foram compilados na Tabela 4, que traz as porcentagens do íon nas amostras com apenas um ciclo de troca, ou seja, apenas um contato com a solução de LiCl, totalizando 1 ciclo. Além disso, a tabela também traz os resultados da troca catiônica para o íon sódio.

Tabela 4 – Concentrações de sódio e cálculo de troca catiônica nas zeólitas com 1 ciclo de troca.

Amostra	C Na <sup>+</sup> (%)	CTC Na <sup>+</sup> (%)	Amostra	C Na <sup>+</sup> (%)	CTC Na <sup>+</sup> (%)	Amostra	C Na <sup>+</sup> (%)	CTC Na <sup>+</sup> (%)
1C0525	9,138	47,02	1R0525	4,027	74,84	1A0525	6,269	60,86
1C0550	5,831	66,20	1R0550	8,268	48,34	1A0550	10,431	34,88
1C0575	6,713	61,08	1R0575	6,894	56,93	1A0575	8,327	48,02
1C1025	5,529	67,95	1R1025	3,681	77,00	1A1025	9,193	42,61
1C1050	9,852	42,89	1R1050	10,512	34,32	1A1050	4,788	70,11
1C1075	7,389	57,16	1R1075	6,972	56,44	1A1075	7,445	53,53
1C2025	7,499	56,53	1R2025	6,481	59,51	1A2025	7,050	55,99
1C2050	5,363	68,91	1R2050	8,345	47,86	1A2050	6,235	61,08
1C2075	6,818	60,48	1R2075	5,682	64,50	1A2075	6,646	58,51

Fonte: do Autor (2023).

Analisando as concentrações de sódio, é perceptível que houve uma redução no percentual em todas as amostras quando comparado aos valores iniciais, indicados na Tabela 3, entretanto ainda foram valores altos comparados ao almejado de 3,12% (GOLIPOUR et al, 2019). Em relação ao percentual de troca, os ensaios que alcançaram valores aceitáveis com a literatura, ou seja, acima de 70% (GOLIPOUR et al., 2019; WALTON, 2006; CHEN et al., 2017), foram as amostras: 1R0525, 1R1025 e 1A1050, indicando que temperaturas superiores a 50°C não trazem grande benefício para o processo de troca. Entretanto, analisando a Tabela 5,

que trata das concentrações de  $\text{Li}^+$  encontradas nas zeólitas, é perceptível que os melhores valores encontrados para a adição de lítio na estrutura das zeólitas foram os ensaios 1C2050, 1R2050, 1R2075, 1A2050 e 1A2075. Desta forma, como o objetivo do trabalho é analisar a inserção do íon lítio na estrutura das zeólitas, levou-se como critério de escolha para a próxima etapa as amostras que apresentaram valores maiores em concentração de  $\text{Li}^+$ , mesmo que suas CTC's de sódio tenham ficado abaixo do valor de 70%.

Tabela 5 – Concentrações de lítio nas zeólitas com 1 ciclo de troca.

Amostra	C $\text{Li}^+$ (%)	Amostra	C $\text{Li}^+$ (%)	Amostra	C $\text{Li}^+$ (%)
1C0525	0,385	1R0525	0,354	1A0525	0,490
1C0550	0,508	1R0550	0,542	1A0550	0,483
1C0575	0,529	1R0575	0,581	1A0575	0,550
1C1025	0,600	1R1025	0,662	1A1025	0,613
1C1050	0,899	1R1050	0,817	1A1050	0,695
1C1075	0,893	1R1075	0,813	1A1075	0,995
1C2025	1,059	1R2025	1,076	1A2025	0,924
1C2050	1,237	1R2050	1,240	1A2050	1,139
1C2075	0,895	1R2075	1,121	1A2075	1,156

Fonte: do Autor (2023)

Ao analisar as amostras com maiores concentrações de lítio, nota-se que todas as amostras apresentaram valores abaixo do encontrado por Golipour et al. (2019), que foi de 2,94%, ao serem postas em contato apenas uma vez com a solução de  $\text{LiCl}$ , diferindo do que Chen et al. (2017) propôs, onde apenas um ciclo de troca seria o suficiente para alcançar o desejado. Portanto, foi realizado uma segunda rodada de ensaios, realizando dois e três ciclos de troca com as melhores amostras.

#### 4.1.2 Realização de dois e três ciclos de troca catiônica

Para a segunda etapa, as amostras escolhidas foram a 1R2050 e a 1A2050, excluindo-se a amostras 1C2050, a 1A2075 e a 1R2075. A amostra 1C2050 foi excluída pois trata-se de uma zeólitas comercial, utilizada na primeira rodada de testes para verificar se as zeólitas produzidas com cinzas de carvão teriam uma capacidade de troca catiônica semelhante à dela, o que pode ser comprovado pelos valores da Tabela 5. Já as amostras 1R2075 e 1A2075 foram excluídas devido à temperatura utilizada, que, por se tratar de uma temperatura de  $75^\circ\text{C}$ , a solução de

troca apresentou uma elevada taxa de evaporação durante o experimento, o que dificultaria sua realização em processos de maior escala (planta piloto ou industrial), além de alterar a molaridade do experimento ao longo do tempo devido à diminuição do solvente. Além disso, tais amostras não apresentaram resultados superiores em termos de concentração de lítio, que justificasse a utilização da temperatura elevada.

Com isso, realizados os ensaios de dois e três ciclos de troca com as amostras 1R2050 e 1A2050, a Tabela 6 apresenta os resultados das concentrações de sódio e o cálculo de CTC das zeólitas que foram submetidas aos ciclos extras.

Tabela 6 - Concentrações de sódio, lítio e cálculo de troca catiônica nas zeólitas com 2 e 3 ciclos de trocas.

Amostra	C Na <sup>+</sup> (%)	C Li <sup>+</sup> (%)	CTC Na <sup>+</sup> (%)
2A2050	5,291	1,786	66,97
2R2050	4,727	1,926	70,47
3A2050	3,473	1,817	78,32
3R2050	3,261	1,748	79,63

Fonte: do Autor (2023).

Ao totalizar dois ciclos de troca, é perceptível que ambas as amostras (2R2050 e 2A2050) tiveram um aumento na CTC, sendo que esse aumento, na zeólita sintetizada com cinza de carvão e resíduo de anodização, é bastante expressivo, partindo de 47,86% de troca e alcançando os 70,47%. Dessa forma, a amostra pode se enquadrar nos parâmetros estabelecidos inicialmente, onde a CTC deveria ultrapassar os 70%. A amostra 2A2050, referente à zeólita sintetizada com cinzas de carvão e aluminato de sódio analítico, teve um aumento menos significativo ao realizar-se o segundo ciclo; inicialmente estava com 61,08% de troca catiônica e após o segundo ciclo alcançou 66,97%.

Após ser realizado o terceiro ciclo, os resultados apresentaram mais um aumento na sua CTC, a amostra 3R2050 apresentou um aumento menos significativo quando comparado com o resultado do primeiro para o segundo ciclo, passando de 70,47% para 79,63%; em equivalência, a amostra 2A2050 também apresentou um aumento sutil do seu segundo para terceiro ciclo, de 66,97% para 78,32%.

Acerca das concentrações de lítio, tais valores ainda se apresentaram abaixo do que foi apresentado por Golipour (2019), de 2,97%. Tal fator pode ser explicado pela diferença do material zeolítico utilizado nos trabalhos, sendo que as

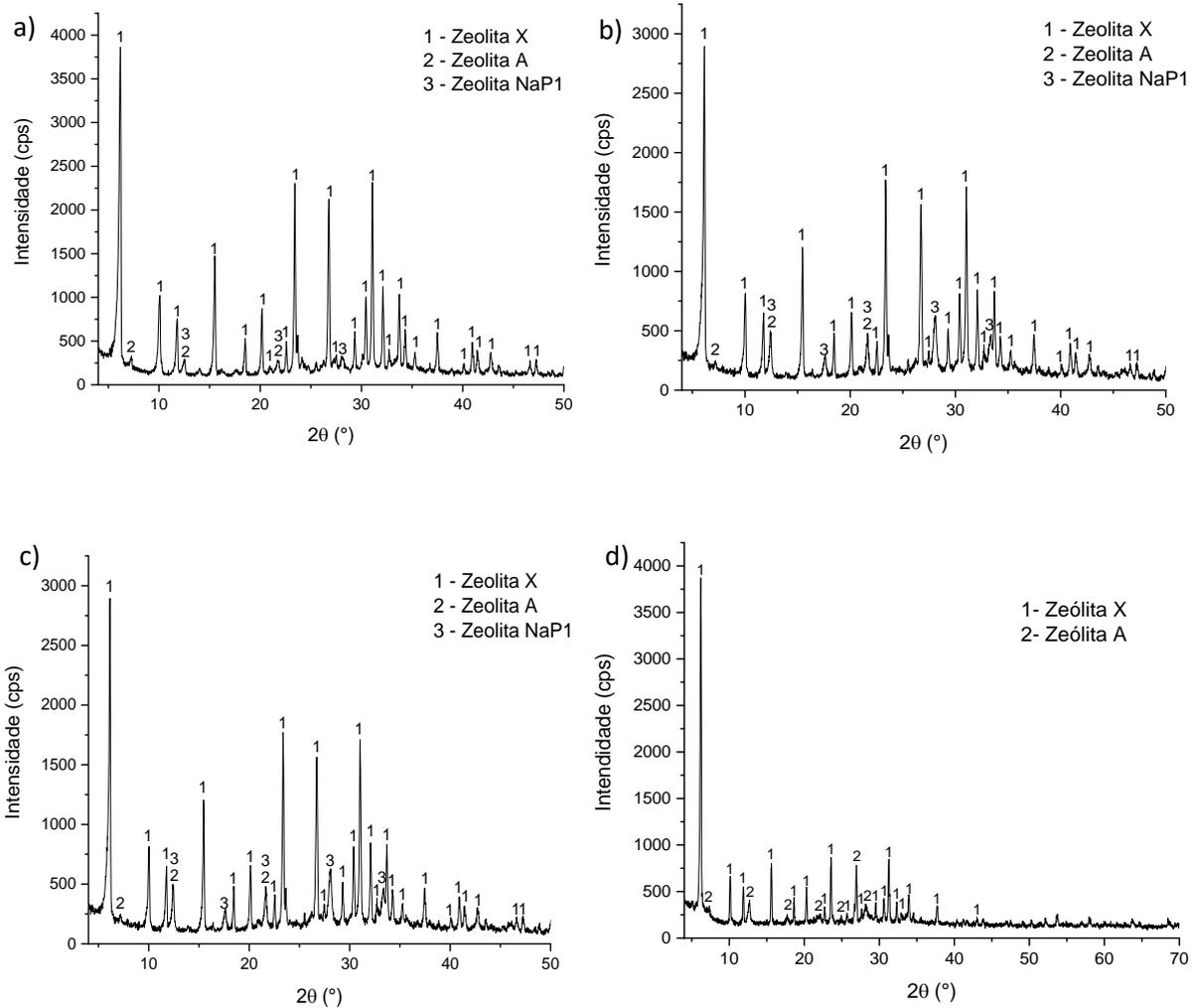
zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão podem possuir estruturas com menor teor de sódio disponível para troca, quando comparadas com zeólitas comerciais sintetizadas com reagentes puros, como no caso do trabalho de Golipour (2019), devido a outros cátions interferentes presentes nas zeólitas, como cálcio e potássio (AQUINO, 2018). Outra observação foi que a realização de três ciclos de troca não se apresentou como necessária, pois as concentrações de  $\text{Li}^+$  não sofreram alterações que justificassem o gasto de reagentes, energia de aquecimento e agitação, diferente do que aconteceu quando foram realizados dois ciclos de troca catiônica.

Mesmo com os valores de concentração abaixo do que a literatura apresenta, as concentrações alcançaram mais de 60% do valor almejado, dando sequência às análises de difração de raios x, área superficial e estrutura de poros.

#### 4.2 MINERALOGIA DAS ZEÓLITAS SINTETIZADAS E TROCADAS COM LÍTIO

A Figura 8 apresenta os difratogramas de raios-x das amostras sem troca e das que foram submetidas à três ciclos de troca catiônica. É possível visualizar que os principais picos referentes a zeólita X estão presentes nos difratogramas dos materiais com 3 ciclos de troca, não havendo uma desestruturação das zeólitas, já que o processo de troca catiônica não deve causar esse problema. Dessa forma, os materiais adsorventes ainda possuem suas características e podem ser utilizados para aplicações como adsorção de ar atmosférico, já que apresentam picos característicos de zeólitas do tipo X, identificados nas Figuras.

Figura 8 – Difratogramas das zeólitas sintetizadas com aluminato de sódio e sem troca (a), com resíduo de alumínio e sem troca catiônica (b), com aluminato de sódio, com três ciclos de troca, 2 M de concentração e 50°C (c), com resíduo de alumínio, com três ciclos de troca, 2 M de concentração e 50°C (d).



Fonte: do Autor (2023).

O mesmo pode inferir-se para as zeólitas com apenas 2 ciclos de troca, já que ao analisar-se as amostras que mais foram submetidas a processos com possibilidade de degradação (3 ciclos de troca), tal fenômeno não ocorreu. Quanto a diferença na intensidade dos picos identificados, inferiu-se que, segundo Lee et al. (2012), é provável que exista excesso de íons nos poros da zeólita na forma de óxidos de metais alcalinos. Esse excesso pode, portanto, causar a quebra das ligações Si-O-Si e Si-O-Al, resultando em uma leve perda de cristalinidade ao longo do tempo.

#### 4.3 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA E ESTRUTURA DE POROS

A análise foi realizada com as amostras originais, sem contato com a solução de LiCl e com as que foram submetidas à dois e três ciclos de troca com Li<sup>+</sup>.

A Tabela 7 apresentam os dados das áreas superficiais dos materiais e do diâmetro médio de poros das amostras antes da troca e com 2 e 3 ciclos de troca.

Tabela 7 – Área superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros das amostras de zeólita sintetizadas com aluminato de sódio comercial e resíduo de alumínio.

Zeólita	Área Superficial Específica BET (m <sup>2</sup> /g)	Diâmetro Médio de Poros (nm)	Volume Total de Poros (cm <sup>3</sup> /g)
“A” Sem Troca	370,49	2,48	0,229
2A2050	379,48	2,40	0,227
3A2050	380,94	2,41	0,230
“R” Sem Troca	162,25	3,23	0,131
2R2050	188,08	3,67	0,173
3R2050	422,54	2,60	0,275

Fonte: do Autor (2023).

Após avaliar as análises texturais foi possível perceber que a zeólita sintetizada com cinzas de carvão mineral e aluminato de sódio comercial apresentou um aumento sutil em sua área superficial, entretanto é importante notar que sua área superficial antes da troca já era mais elevada, acima do que postulou Golipour et al. (2019) que seria em torno de 268,98 m<sup>2</sup>/g. Após a realização de dois ciclos de troca, essa área aumentou em 2,4%, e ao analisar-se o terceiro ciclo de troca houve uma diferença muito pequena quando comparado ao anterior. Analisando o diâmetro médio dos poros, é perceptível que houve uma redução em seu tamanho, assim como previsto por Corma, Serna e Calero (2006), ainda que os poros sejam de tamanhos menores do que os 4,17 nm encontrados por Golipour et al. (2019). Sendo assim, foi possível afirmar que a realização de apenas dois ciclos de troca catiônica, quando se trata da zeólita produzida com aluminato de sódio comercial, é o suficiente para alcançar um aumento de sua área superficial e redução de diâmetro de poros. O volume total de poros das amostras se manteve praticamente constante, tendo pequenas variações, além de estarem de acordo com o encontrado na literatura, de cerca de 0,2 cm<sup>3</sup>/g.

Em seguida, pós-análise das amostras da zeólita produzida com cinzas e resíduo de alumínio, é perceptível que sua área superficial apresentou um grande aumento. Ao realizar dois ciclos de troca sua área aumentou em cerca de 16%, o que já foi muito maior do que o aumento na zeólita de aluminato de sódio comercial nas mesmas condições. Entretanto, após analisar o terceiro ciclo de troca inferiu-se que a área aumentou em 160% quando comparada à área inicial, assemelhando-se ao encontrado por Lee (2012), que encontrou uma área superficial após troca com lítio

de 462,9 m<sup>2</sup>/g. Em relação ao diâmetro médio de poros, realizados os 3 ciclos de troca catiônica, a amostra apresentou uma redução de cerca de 20% em seu tamanho, que é bastante superior ao encontrado por Golipour et al. (2019). Em relação ao volume total de poros, foi perceptível que, conforme a concentração de lítio aumenta na estrutura da zeólita, o volume total de poros – que inicialmente estava menor do que o encontrado por Golipour et al. (2019) – alcançou valores superiores à literatura, chegando a 0,27 cm<sup>3</sup>/g.

## 5 CONCLUSÕES

Após avaliação dos resultados, foi possível afirmar que as melhores condições experimentais para a realização da troca catiônica com cloreto de lítio foram com uma solução 2,0 M de LiCl, aquecendo-a a 50°C, apresentando valores de troca catiônica na casa dos 70% em relação ao íon de sódio. Além disso, visualizou-se que, para zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão mineral e aluminato de sódio comercial, a realização de 2 ciclos de troca é o suficiente para alcançar valores estáveis de área superficial (aproximadamente 380 m<sup>2</sup>/g), diâmetro médio de poros (aproximadamente 2,4 nm) e volume total de poros (0,227 cm<sup>3</sup>/g). Já para as zeólitas sintetizadas com cinzas leves e resíduo de anodização de alumínio apresentaram melhores resultados quando foram submetidas à 3 ciclos de troca, apresentando área superficial 160% superior (422,54 m<sup>2</sup>/g) quando comparada à amostra sem passar pelo processo de troca, e poros 20% menores (2,6 nm), tendo um aumento do volume total de poros, alcançando 0,27 cm<sup>3</sup>/g.

Tais valores são muito otimistas em relação à utilização de resíduos na síntese de materiais adsorventes, mostrando que suas características são semelhantes a amostras sintetizadas com reagentes analíticos, avançando ainda mais nos estudos relacionados à transição energética e reaproveitamento de resíduos. Entretanto ainda há a necessidade de aprimoramento dos testes realizados, utilizando outras amostras de zeólitas para aprimoramento do método, além da realização de testes de aplicação das amostras produzidas, como a adsorção de nitrogênio e sua utilização em processos de *pressure swing adsorption* com o intuito de produzir correntes de gás oxigênio com alta pureza a partir do ar atmosférico.

## REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (ANEEL). **Sistema de Informações de Geração da ANEEL (SIGA)**. Disponível em:

<<https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjojNjc4OGYyYjQtYWM2ZC00YjllLWJlYmEtYzdkNTQ1MTc1NjM2liwidCI6IjQwZDZmOWI4LWVjYTctNDZhMi05MmQ0LWVhNGU5YzAxNzBIMSIsImMiOjR9>> Acesso em: 1 maio 2023.

AL-JUBOURI, Sama M. *et al.* **Utilizing Faujasite-type zeolites prepared from waste aluminum foil for competitive ion-exchange to remove heavy metals from simulated wastewater**. *Desalination and Water Treatment*, [s. l.], ano 2021, v. 231, p. 166–181, agosto 2021. DOI <10.5004/dwt.2021.27461>. Disponível em: <[https://www.deswater.com/DWT\\_articles/vol\\_231\\_papers/231\\_2021\\_166.pdf](https://www.deswater.com/DWT_articles/vol_231_papers/231_2021_166.pdf)>. Acesso em: 2 maio 2023.

AQUINO, Thiago Fernandes de. **Síntese de zeólitas do tipo X a partir de cinzas leves e de fundo de carvão mineral para a captura de CO<sub>2</sub>**. 2018. 199f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

BP (United Kingdom). Total content. **Statistical Review of World Energy 2022**, London, ed. 71, 2022. Disponível em: <[balanhttps://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2022-full-report.pdf](https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2022-full-report.pdf)>. Acesso em: 1 maio 2023.

BRECK, D. W. **Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use**. John Wiley & Sons, Inc. 771 p., 1974.

CHEN, S. J.; ZHU, M.; FU, Y.; HUANG, Y. X.; TAO, Z. C.; LI, W. L. **Using 13X, LiX, and LiPdAgX zeolites for CO<sub>2</sub> capture from post-combustion flue gas**. *Applied Energy*, v. 191, p. 87-98, China, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.01.031>>. Acesso em: 31 out. 2023.

CORMA, Avelino; SERNA, Pedro; CALERO, Sofia. **Microporous Materials: Zeolites and Related Materials**. *Chemical Society Reviews*, Editora Elsevier [s. l.], p. 1-403, 2007.

ENGIE. **Relatório Anual de Monitoramento Ambiental**. 2019. Disponível em: <<https://www.engie.com.br/uploads/2018/11/ctjl-ceut-anual-2019.pdf>> Acesso em: 15 abril 2023.

ENGLERT, A. H.; RUBIO, J. **Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite**. *Int. J. Miner. Process*, v. 75, p. 21-29, 2005.

EPE – Empresa de Pesquisa Energética. **Balanco Energético Nacional**. 2021. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-675/topico-638/BEN2022.pdf>>. Acesso em: 09 abr. 2022.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (Estados Unidos). **Method 3052: Microwave Assisted Acid Digestion Of Siliceous And Organically Based Matrices**. In: Hazardous Waste Test Methods: SW-846 Compendium. Estados Unidos: EPA, dezembro 1996. Revisão 0. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/3052.pdf>>. Acesso em: 11 maio 2023.

GOLIPOUR, Haleh; MOKHTARANI, Babak; MAFI, Morteza; KHADIVI, Mohammadali; GODINI, Hamid Reza. **Systematic Measurements of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> Adsorption Isotherms on Cation-Exchanged Zeolites 13X**. Journal of Chemical & Engineering Data, 2019. Disponível em: <[10.1021/acs.jced.9b00473](https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00473)>. Acesso em: 31 out. 2023.

GRAND VIEW RESEARCH. **“Zeolite Market Size, Share & Trends Analysis Report By Application (Catalyst, Adsorbent, Detergent Builder), By Product (Natural, Synthetic), By Region (North America, Europe, APAC, CSA, MEA), And Segment Forecasts, 2022 – 2030”**. Market Analysis Report, California, EUA, p. 1-114, 2022. Disponível em: <[www.grandviewresearch.com/industry-analysis/zeolites-market#](http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/zeolites-market#)>. Acesso em: 10 abr. 2023.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Parts A, B and C. **World Energy Outlook: 2022**, France, novembro 2022. Disponível em: <<https://iea.blob.core.windows.net/assets/830fe099-5530-48f2-a7c1-11f35d510983/WorldEnergyOutlook2022.pdf>>. Acesso em: 11 maio 2023.

IZIDORO, J. C. **Síntese e caracterização de zeólita pura obtida a partir de cinzas leves de carvão**. 2013. 146 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências na Área de Tecnologia Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Autarquia Associada A Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

LEE, Kyung-Mi; LIM, Yun-Hui; PARK, Chan-Jung. JO, Young-Min. **Adsorption of Low-Level CO<sub>2</sub> Using Modified Zeolites and Activated Carbon**. Ind. Eng. Chem. Res. 2012, 51, 1355–1363. Disponível em: <[doi.org/10.1021/ie2013532](https://doi.org/10.1021/ie2013532)>. Acesso em: 10 nov. 2023.

MADEIRA, Antonio Carlos da Fonseca. **Avaliação da Tecnologia “PSA” para Remoção de Nitrogênio do Gás Natural**. Dissertação (Mestrado) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Agosto, 2008. Disponível em: <<http://tpqb.eq.ufrj.br/download/remocao-de-nitrogenio-do-gas-natural.pdf>>. Acesso em: 10 nov. 2023.

MILIOLI, Geraldo. **Mineração de Carvão, Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável no Sul de Santa Catarina: Uma Abordagem Interdisciplinar**. Curitiba: Jaruá Editora, 2009. 316 p. ISBN 978-85-362-2730-6.

NIWA, M.; KATADA, N.; OKUMURA, K. **Characterization and design of zeolite catalysts: solid acidity, shape selectivity and loading properties**. Heidelberg: Springer, 2010. 184 p.

PEREIRA, M. D. **Optimização das condições de processamento para incorporação de resíduos industriais de alumínio em materiais cerâmicos estruturais**. Guimarães, Portugal, 2002. Tese (Doutorado), Universidade do Minho. 2002.

QUEROL, X. et al. **Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview**. (2002). International Journal of Coal Geology, Barcelona, p. 413-423, 2002.

RIGO, R. T., PERGHER, S. B. C. **Um novo procedimento de síntese da zeólita A empregando argilas naturais**, Química Nova, vol. 21, nº 1, pag. 21-25, 2009.

SALMAN, Nidya Jullanar *et al.* **Characterization of ion-exchanged zeolites with lithium for Pressure Swing Adsorption (PSA) applications**. Angkasa Jurnal Ilmiah Bidang Teknologi, Indonesia, ano 2022, v. 14, n. 2, 1 nov. 2022. Disponível em: <<https://ejournals.itda.ac.id/index.php/angkasa/article/view/1349>>. Acesso em: 2 maio 2023.

SARTOR, Morgana Nuernberg. **Utilização do Resíduo de Anodização do Alumínio como Matéria-prima para o Desenvolvimento de Produtos Cerâmicos**. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 2006. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/88583>>. Acesso em: 10 nov. 2023.

SENA, R. S. F. **Estudo da síntese de zeólitas tipo A, X e sodalita empregando reatores vítreos: análise dos métodos dinâmico e estático de síntese a partir de caulim residual da região amazônica**. 2013. 119 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Belém, 2013.

SHIGEMOTO, N.; HAYASHI, H.; MIYAURA, K. **Selective formation of Na-X zeolite from coal fly ash by fusion with sodium hydroxide prior to hydrothermal reaction**. Journal of Materials Science, Japão, n. 28, p.4781-4786, ago. 1993.

SILVA, Marcus Vinícius Chagas da; CRISPIM, Andrea Bezerra. **Geologia Geral**. 1. ed. Fortaleza, Ceará: Editora da Universidade Estadual do Ceará – EdUECE, 2019. 140 p. ISBN 978-85-7826-526-7. Disponível em: <[educapes.capes.gov.br/handle/capes/552643](https://educapes.capes.gov.br/handle/capes/552643)>. Acesso em: 17 fev. 2023.

SUN, Y. et al. **Adsorption, separation and regeneration of cation-exchanged X zeolites for LNG purification: Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup>**. Microporous and Mesoporous Materials, v. 340, 1 jul. 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112032>>. Acesso em: 5 junho 2023.

TIWARI, M. et al. **Elemental characterization of coal, fly ash, and bottom ash using an energy dispersive X-ray fluorescence technique**. Applied Radiation And Isotopes, [s.l.], v. 90, p.53-57, ago. 2014. Elsevier BV.

WALTON, Krista S.; ABNEY, Morgan B.; LEVAN, M. Douglas. **CO<sub>2</sub> adsorption in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange**. Microporous and Mesoporous Materials, [s. l.], v. 91, p. 78–84, 4 jan. 2006. Disponível em:

<[www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181105005779](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181105005779)>. Acesso em: 21 jun. 2023.

WEITKAMP, Jens. **Zeolites and catalysis**. **Solid State Ionics**, [s. l.], v. 131, p. 175–188, 15 dez. 1999. Disponível em:

<[www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273800006329](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273800006329)>. Acesso em: 21 jun. 2023.

WIKIMEDIA. **Faujasite Structure 2**. Disponível em:

<[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Faujasite\\_structure2.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Faujasite_structure2.svg)>. Acesso em: 20 abril 2023.

WILCOX, Jennifer. **Carbon Capture**. New York: Springer Science, 2012. 323 p.