



ESTABILIDADE HIDROTÉRMICA DE ZEÓLITAS PELETIZADAS COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE BENTONITA

Jimmy D. L. Moreno^{1*}, Debora A. S. Maia¹, Daniele da S. Pereira¹, Dárley C. de Melo², Moisés Bastos-Neto¹, Diana C. S. de Azevedo¹

¹Universidade Federal do Ceará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Departamento de Engenharia Química

²PETROBRAS/CENPES, Rio de Janeiro, RJ, 21941-915, Brasil

*e-mail: jimmydegaule@gmail.com

RESUMO - A secagem do gás natural (GN) por adsorção em peneiras moleculares é uma das primeiras operações unitárias a que o GN é submetido após deixar o poço. No entanto, as mudanças de temperaturas de processo combinadas com a presença de uma composição complexa podem levar a uma desativação precoce dos adsorventes, mesmo as zeólitas catiônicas conhecidas por sua estabilidade. A moldagem de materiais adsorventes (shaping) é crucial não apenas para reduzir a queda de pressão nas colunas, mas também para prover propriedades térmicas e mecânicas aprimoradas. Neste trabalho, para analisar o impacto da conformação por extrusão sobre o desempenho e a estabilidade hidrotérmica de adsorventes, uma zeólita comercial Na-LTA (4A) e uma Chabazita sintetizada em laboratório (ambas em pó) foram conformadas em péletes cilíndricos usando bentonita como ligante. Testes de resistência mecânica e caracterização textural foram empregados para observar a eficiência do processo de conformação. Em seguida, os péletes foram submetidos a um protocolo de envelhecimento acelerado que expõe as amostras a condições (temperatura, pressão, composição de gás) análogas às encontradas em processos de secagem por TSA (Temperature Swing Adsorption). Antes e após passarem pelo ensaio de envelhecimento proposto, mediram-se isotermas de $H_2O_{(v)}$ de alta resolução à 40 °C. Os resultados mostraram que a conformação pode alterar muito pouco a capacidade de adsorção e aumentar a resistência hidrotérmica desses materiais.

INTRODUÇÃO

Zeólitas são estruturas cristalinas constituídas essencialmente de aluminossilicatos. Esta organização molecular entre os elementos Al e Si leva a uma estrutura porosa composta por canais e cavidades que podem acomodar moléculas de água, dióxido de carbono ou outras moléculas de interesse com dimensões compatíveis. Além disso, as zeólitas possuem elevado volume poroso específico e podem apresentar grande seletividade em processos de separação. Quanto maior a presença de alumínio na estrutura, maior a carga negativa da estrutura, que precisa ser compensada por cátions, usualmente alcalinos ou alcalino-terrosos. As zeólitas catiônicas possuem excelente

estabilidade hidrotérmica (Luan et al., 2021; Vattipalli et al., 2018), sendo amplamente utilizadas no segmento de petróleo e gás. Isso inclui o processo de secagem do gás natural, que é uma das primeiras etapas de seu processamento e pode ser realizada através de adsorção.

A conformação do adsorvente em partículas de dimensões milimétricas é necessária devido aos vários problemas associados ao manuseio do pó e alta perda de carga em escoamento (Charkhi et al., 2012). Nos processos de secagem em fase gasosa, a peneira molecular deve ser regenerada (dessorção) e reutilizada por muitos ciclos através de variações de temperatura, o TSA. No entanto, o incremento da temperatura em ciclos repetidos, combinado com outros

fatores, desencadeia um processo de envelhecimento, que se traduz em uma queda da capacidade de adsorção e redução da sua vida útil. A literatura mostra que o envelhecimento pode estar associado à destruição progressiva da estrutura cristalina do adsorvente e/ou à formação de coque, produto de hidrocarbonetos reativos presentes no GN que polimerizam no espaço confinado das cavidades/canais da zeólita a altas temperaturas (Nascimento et al., 2021). O envelhecimento precoce das peneiras moleculares tem se tornado um grande problema industrial com o passar dos anos. Portanto, a conformação dos adsorventes cristalinos (em pó) utilizando elementos que possam favorecer maior estabilidade mecânica e hidrotérmica pode ser uma alternativa para contornar essa situação e redirecionar à um desempenho aceitável em unidades industriais (Hargreaves & Munnoch, 2013; Lakiss et al., 2020; Verkleij et al., 2018). Várias técnicas - incluindo extrusão, prensagem e granulação - podem ser usadas para conformar pós cristalinos em novas formas (Hastürk et al., 2019; Rezaei et al., 2015). Moldar materiais porosos em estruturas robustas com um tamanho controlável é um aspecto fundamental no projeto de tecnologia de adsorção (Borchardt et al., 2015). Luan (2021) reporta que é essencial utilizar aglutinantes inorgânicos, como alumina, sílica e argilas para a moldagem de zeólitas. Sabe-se que o custo global relacionado para uma substituição constante e regeneração ineficiente de zeólitas é muito maior do que o desejado (Gomes Santiago et al., 2019), motivando o estudo de alternativas para a obtenção de adsorventes conformados que mantenham a capacidade de adsorção da molécula-alvo a despeito do estresse operacional (alternância de temperatura e presença de impurezas). Portanto, este trabalho visa elucidar como varia o desempenho de adsorção de água de peneiras moleculares zeolíticas ao serem conformadas e submetidas a um processo de envelhecimento em laboratório. Deseja-se determinar qual o percentual de adição de ligante que promova o melhor compromisso entre a perda de capacidade de adsorção (como efeito de diluição) e os ganhos de estabilidade mecânica e hidrotérmica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Adsorvente e ligantes

Dois tipos de zeólitas em pó foram utilizadas como fase ativa para as amostras conformadas: Linde-type A (LTA) e chabazita (CHA). A bentonita foi empregada como ligante. A zeólita LTA é comercial, adquirida da Sigma Aldrich e denominada como LTAc, possuindo 44 µm de tamanho de partícula (pó). A CHA foi sintetizada em laboratório, denominada como CHAc, com cerca de 60 µm de tamanho de partícula, e gentilmente cedida pela Universidade de Melbourne (Zhang et al., 2008). A bentonita é uma argila aglutinante com 31,1 µm de tamanho de partícula, doada pela T-Minas Minerais Industriais LTDA.

Caracterização Textural

A caracterização textural foi feita através de isotermas de adsorção de CO₂ a 0°C para a CHA, e de 25°C para a LTA, obtidas através de um equipamento volumétrico Autosorb iQ3 (Quantachrome, EUA). O volume de microporos foi obtido aplicando o método de Dubinin-Radushkevich (DR).

Análises químicas

O ensaio de fluorescência de raios-X (FRX) foi realizado para se obter a composição química dos materiais em um instrumento ARL ADVAN'XP (Thermo, EUA) na Universidade de Málaga. A composição da zeólita LTA em pó e da argila bentonita estão descritas por elementos. Para a amostra em pó de CHA foi realizada espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES, acrônimo do inglês) no equipamento Agilent 715-ESTM.

Processo de conformação—*shaping*

A composição das amostras conformadas foi alcançada misturando o adsorvente e o ligante em água destilada suficiente para se obter uma pasta compatível com a extrusão. A proporção de ligante estudada foi de 15 a 25 %, faixa

percentual comumente usada em métodos de extrusão por parafuso (Almeida et al., 2020; Cousin-Saint-Remi et al., 2019). As amostras foram conformadas com 2 mm de diâmetro e comprimento entre 2 e 6 mm pela extrusora CML da empresa britânica Caleva Process Solutions. A velocidade de rotação do parafuso foi de 75 rpm. Logo em seguida à extrusão, os extrudados descansaram em temperatura ambiente por duas horas, e depois em estufa à 100 °C por 48 horas. Em seguida, foram calcinados por 24 horas à 400 °C com taxa de aquecimento de 2 °C/min. A norma ASTM D6175 foi aplicada como referência para medir a resistência mecânica a impactos radiais. A nomenclatura das amostras dos extrudados inclui os percentuais de composição. Por exemplo, um extrudado com 20 % de bentonita (B) em peso por peso de chabazita (CHA) é denominada de CHAB20.

Ensaio de envelhecimento acelerado

Este ensaio foi desenvolvido (Santiago et al., 2019) para envelhecer as peneiras moleculares, proporcionando condições (pressão, temperatura e composição) mais severas, porém análogas às encontradas no processo TSA em campo. A peneira molecular (tipicamente 30 g) é confinada em um vaso de pressão Parr (Parr Instrument Company, EUA). A primeira etapa do procedimento consiste em umidificar a amostra a 30 °C por 24 h sob um fluxo contínuo de N₂ saturado de água proveniente de um recipiente de lavagem a 35°C. Em seguida, n-heptano é adicionado ao vaso a uma proporção de 0,6 mL.g⁻¹ para representar os hidrocarbonetos de cadeia longa presentes no gás natural real. A segunda etapa é fechar o vaso e pressurizá-lo a 30 bar com uma mistura de CO₂/CH₄ a uma razão molar 1/4 por uma hora. Em seguida, o vaso de pressão é submetido ciclicamente a etapas de aquecimento de 30 a 250 °C durante 6 horas e de resfriamento pelo mesmo tempo até retornar a 30 °C por convecção natural. Portanto, um ciclo completo leva 12 horas. As amostras foram coletadas para caracterização após 35 e 60 ciclos.

RESULTADOS

FRX e ICP-OES

Os dados de FRX obtidos para a LTA e bentonita (ambas em pó) encontram-se na Tabela 1, sendo possível observar relações como a razão Si/Al, teor de contaminantes e identificação dos principais cátions de compensação. A Tabela 2 apresenta os dados em base mássica para a zeólita CHA. Apesar dos resultados de razão de Si/Al serem bastante diferentes entre as duas zeólitas e a bentonita, é possível antecipar que as razões Si/Al das amostras peletizados estarão, independente da formulação, dentro da faixa de 1,02 – razão da zeólita LTA – à 3,92 – razão da bentonita, sendo mais ricas em alumínio nas formulações com LTA. Ao considerar as diferenças apontadas, é importante notar pela Tabela 1 que as amostras conformadas permanecem com o sódio como principal cátion, apesar da presença não-desprezível de potássio nas formulações com CHA.

Tabela 1: Percentual elementar obtidos pela fluorescência de Raios-X dos adsorventes.

Elementos Químicos	LTAc	Bentonita
Si	15,47	27,95
Al	15,24	7,13
Na	13,30	2,62
K	0,14	0,39

Tabela 2: Resultados de ICP-OES para amostra cristal de chabazita sintetizada na Universidade de Melbourne.

% em massa	Si	Al	Na	K
CHAc	49,2	24,8	16,9	9,0

Ensaio de força de ruptura radial

Os resultados de resistência mecânica apresentados na Figura 1 são uma média de compressão radial para cada formulação produzida, sendo realizadas em 30 partículas tomadas aleatoriamente da respectiva amostra. Nota-se que os extrudados de chabazita possuem menor resistência à ruptura que os de

LTA, com exceção da amostra LTAB25. Por outro lado, as variações de resistência à compressão são consideradas normais para essa faixa percentual de ligante em vários estudos recentes (Gupt et al., 2021; Jo et al., 2021; Wadi et al., 2021). A resistência mecânica de extrudados comerciais de peneira molecular dessecante, cedida pela Petrobrás, é aproximadamente de 9 MPa. Maree (2020) reportou que a resistência de vários péletes comerciais – inclusive com outras composições e com desativação associada ao coque – situam-se a partir de 8 MPa. É importante ressaltar que um extrudado somente de LTA e outro somente de bentonita apresentam resistência de 1,6 e 16,8 MPa respectivamente; ambos produzidos pelo mesmo método de conformação deste trabalho.

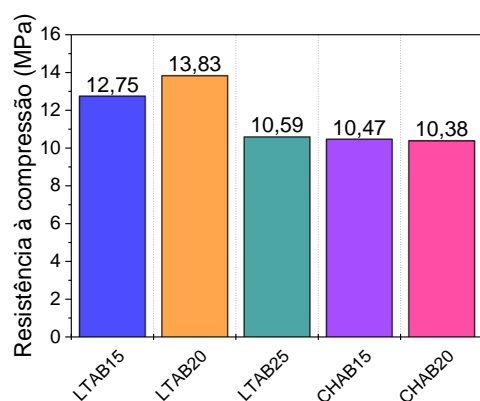


Figura 1: Resistência à compressão das amostras conformadas segundo a norma ASTM D6175.

A diferença de resistência mecânica pode estar associada com os tamanhos médios das partículas das zeólitas em pó e da bentonita. A LTA e o ligante argiloso estão em faixas granulométricas bem mais próximos que a chabazita, sendo mais simples o desenvolvimento de interações partícula-partícula quando as dimensões são próximas. Todavia, não existem evidências suficientes para relacionar a resistência mecânica com a proteção à desativação.

Caracterização textural

As Figura 2 e Figura 3 apresentam a diferença de capacidade adsorptiva de CO₂ entre os extrudados antes e após o ensaio de envelhecimento para LTA e CHA,

respectivamente. A variação da capacidade de adsorção em valores percentuais dessas isotermas de CO₂ estão ilustradas na Figura 8. As isotermas das amostras envelhecidas indicam que os extrudados que sofrem menor redução da capacidade adsorptiva são aqueles com teor de 20 % de ligante nos dois casos (LTA e CHA). Em 35 ciclos de envelhecimento, a LTAB20 tem uma redução de 9,4 % e a CHAB20 de 5,4 %. O valor percentual dessas reduções de capacidade de adsorção das isotermas antes e depois dos ensaios de envelhecimento é uma diferença média dos pontos das isotermas entre 200 e 900 mbar para todas as amostras.

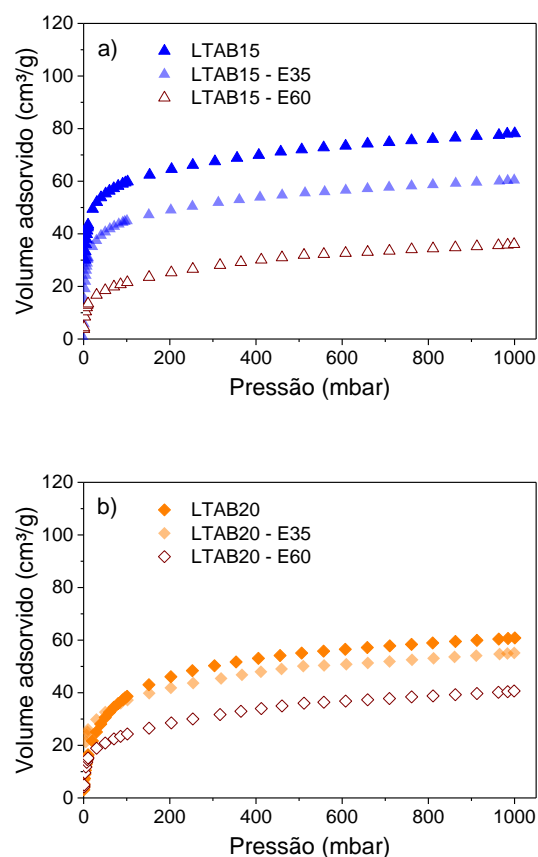


Figura 2: Isotermas de CO₂ à 25 °C para as amostras de péletes de LTA virgens e envelhecidas em 35 e 60 ciclos.

Para as amostras de extrudados de CHA, as isotermas de adsorção de CO₂ após 60 ciclos de envelhecimento foram bastante similares às envelhecidas por 35 ciclos – como se qualquer resistência a desativação desse procedimento em específico tivesse se extenuado – com uma redução acima de 40 % para elas em relação a amostra virgem respectiva. De acordo com a Figura 2, as amostras extrudadas de LTA

sofrem uma menor redução de capacidade adsorviva nos 35 primeiros ciclos de envelhecimento e bem maior nos 25 ciclos seguintes. A chabazita não reduz proporcionalmente tanto nos ensaios com 60 ciclos.

A princípio, esses gráficos poderiam sugerir que quanto maior for o teor do ligante na amostra menor vai ser a redução da capacidade adsorviva de CO₂ após o processo de envelhecimento. Entretanto, a Figura 4 contradiz esta tendência para a amostra LTAB25, também verificada nas isotermas de vapor de água.

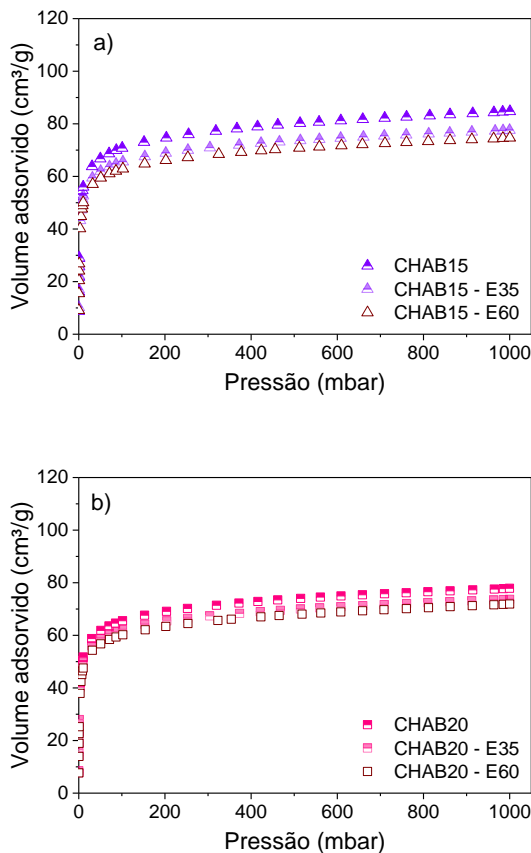


Figura 3: Isotermas de CO₂ à 0 °C para as amostras de péletes de chabazita virgens e envelhecidas em 35 e 60 ciclos.

O envelhecimento em 35 ciclos demonstra que, no comparativo entre os extrudados de LTA com 15, 20 e 25 %, a redução da capacidade de adsorção foi a menor, em termos de volume poroso disponível para a adsorção, na LTAB20. Infelizmente, ainda não houve tempo hábil para testar a proporção de 25% no caso da CHA. Ainda no quesito de envelhecimento em 35 ciclos, as amostras

extrudadas possuem volume de microporos superiores aos adsorventes comerciais: 0,104 cm³.g⁻¹ para a CHA e 0,084 cm³.g⁻¹ para a LTA (Nascimento et al., 2021). A redução do volume de microporos da LTAc com o envelhecimento acelerado em 35 ciclos foi de 23 %, enquanto que na LTAB20 foi de um pouco mais de 6 %. Já a CHAc teve uma redução de quase 35 %. Porém, a CHAB20 reduziu em 11 %. Portanto, há evidências experimentais do efeito protetivo do shaping contra a redução do volume poroso provocado pelo envelhecimento hidrotérmico.

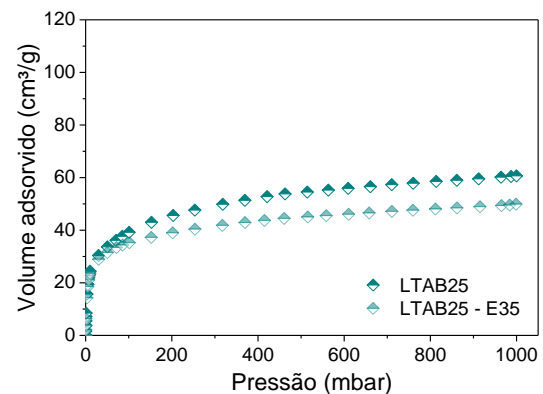


Figura 4: Isotermas de CO₂ à 25 °C para a amostra de LTAB25 virgem e envelhecida em 35 ciclos.

Tabela 3: Volume de microporos das isotermas de CO₂ para as amostras através do Método DR.

LTA 4A	Volume de microporos (cm ³ /g) – 25 °C
LTAc	0,155
LTAc – E35	0,119
LTAB15	0,139
LTAB15 – E35	0,115
LTAB15 – E60	0,052
LTAB20	0,116
LTAB20 – E35	0,109
LTAB20 – E60	0,096
LTAB25	0,125
LTAB25 – E35	0,093
Chabazita	Volume de microporos (cm ³ /g) – 0 °C
CHAc	0,202
CHAc – E35	0,132

CHAB15	0,163
CHAB15 – E35	0,149
CHAB15 – E60	0,143
CHAB20	0,150
CHAB20 – E35	0,134
CHAB20 – E60	0,121

Isotermas de H₂O_(v)

Todas as isotermas de H₂O foram medidas a 40 °C (313 K). A Figura 5 mostra que as capacidades de adsorção de água nas zeólitas em pó são similares, havendo uma leve superioridade para a chabazita. Essa afinidade levemente maior não se reflete nas formas conformadas, como pode ser verificado na Tabela 4 que resume o percentual de perda de capacidade adsorptiva de água após o shaping. Esta redução é obtida pela diferença da média dos pontos entre 10 e 50 mbar para as isotermas de LTA (virgem – conformada), e para as de chabazita os pontos entre 10 e 70 mbar (virgem – conformada), em ambos os casos com relação a amostra virgem (cristal) respectiva.

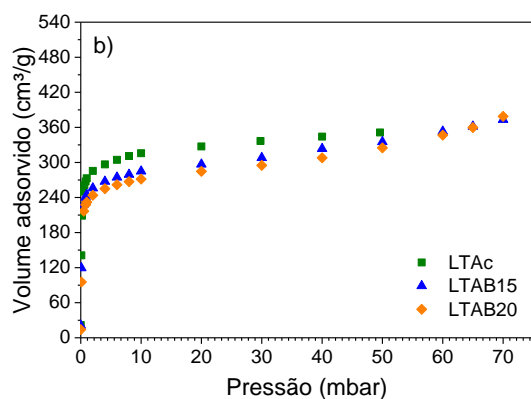
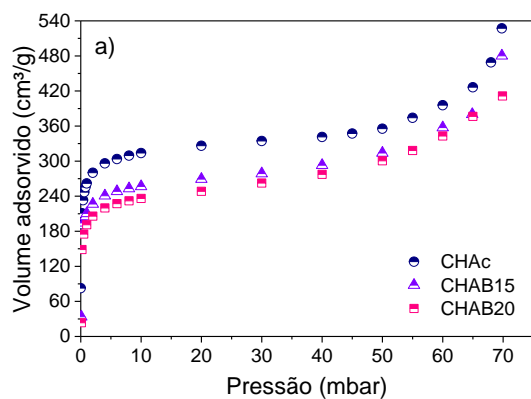


Figura 5: Isotermas de vapor de H₂O à 40 °C para CHA (a) e LTA (b) virgens e extrudadas com bentonita em diferentes proporções (% m/m).

O aumento da quantidade de bentonita na composição afeta mais a chabazita, havendo uma diminuição de 5,35 % na capacidade média de adsorção de H₂O entre a CHAB15 e CHAB20. Esta redução é de apenas 3,82 % entre a LTAB15 e LTAB20. Mais uma vez, a superioridade das amostras conformadas de LTA pode estar relacionada a uma maior similaridade entre o tamanho médio das partículas de zeólita e bentonita.

Tabela 4: Percentual da perda de capacidade adsorptiva de vapor de água após o processo de conformação das amostras peletizadas de LTA e chabazita em relação a forma em pó de ambas.

Série LTA	(%)	Serie chabazita	(%)
LTAB15	7,58	CHAB15	14,14
LTAB20	11,40	CHAB20	19,49

Os gráficos da Figura 6 apresentam as isotermas de vapor de água para as amostras em pó e peletizadas antes e depois do ensaio de envelhecimento acelerado em 35 ciclos de análise. Os gráficos estão apresentados com as ordenadas em escala logarítmica para realçar as diferenças que são imperceptíveis em escala linear. Os dois tipos de zeólitas possuem performance na mesma faixa de variação de adsorção de vapor de água de amostras peletizadas virgens e envelhecidas, particularmente quando são conformadas em extrudados.

A Figura 6 (a) mostra primeiramente que a LTAc tem uma menor redução de capacidade adsorptiva do que a CHAc, o que é contraintuitivo devido ao fato da razão Si/Al da CHA ser superior à da LTA, além da presença de um pequeno teor de potássio. Ambos os fatos deveriam levar a uma maior robustez da CHA em relação a LTA. As isotermas de adsorção de água das amostras de CHA envelhecidas nos gráficos (a) e (b), em perspectiva às virgens, também evidenciam que os extrudados tem uma maior resistência

ao envelhecimento que a amostra pura (em pó).

Ao se realizar o mesmo paralelo para as amostras de LTA nos gráficos (a) e (c), verifica-se a mesma tendência, indicando que a presença do ligante de fato confere ao adsorvente maior proteção contra o envelhecimento hidrotérmico.

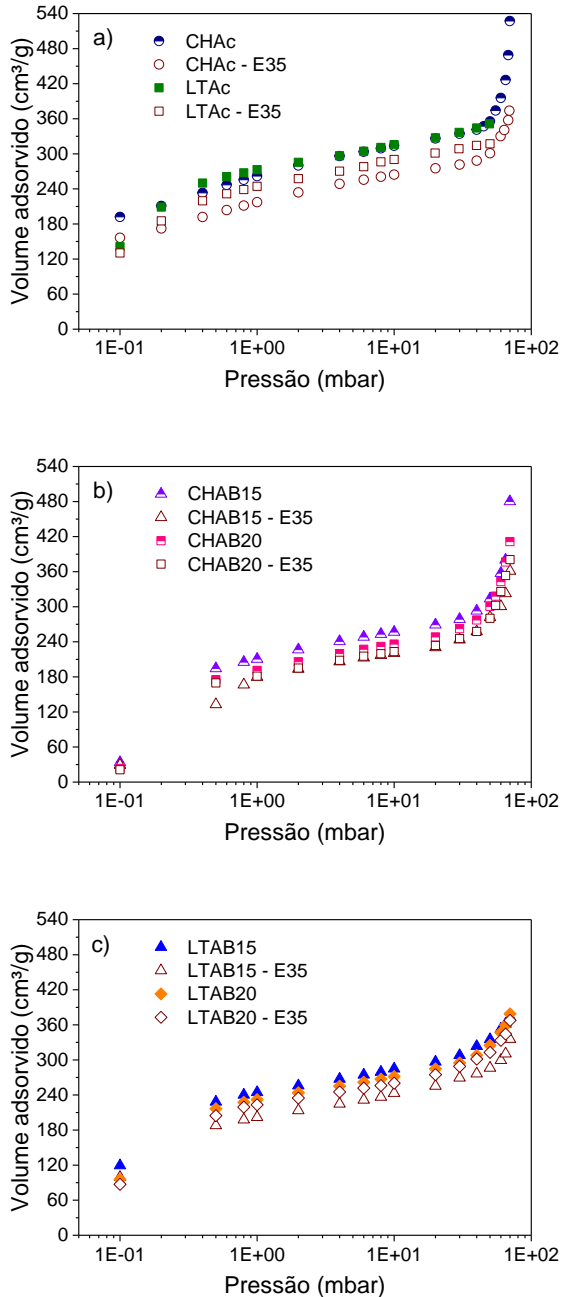


Figura 6: Isothermas de vapor de água a 40 °C para amostras virgens e envelhecidas em 35 ciclos, em que (a) são as formas cristais, (b) extrudados de chabazita e (c) extrudados de LTA.

Sabe-se que há uma probabilidade considerável do shaping bloquear poros da zeólita com a presença da bentonita. Isto é perceptível na Figura 6 como um todo, em que as isothermas das amostras peletizadas adsorvem menos que as em pó tanto antes como depois do envelhecimento nos primeiros pontos de cada isoterma.

Ou seja, isto sugere que o envelhecimento da amostra é mais pronunciado nos microporos com maior interação com a água (sítios mais fortes), pois essas cavidades principais possuem níveis diferentes de energia entre si ocasionados por posicionamentos distintos dos cátions, ainda que a estrutura porosa tridimensional das zeólitas seja bastante simétrica (de Lucena et al., 2022). Portanto, é plausível inferir que os péletes são mais resistentes ao envelhecimento porque já houve um bloqueio dos microporos com maior energia de adsorção devido ao processo de conformação.

A redução da capacidade adsorptiva de água nessas isothermas mediante o envelhecimento foi 14,05 % para a LTAB15 e de 12,80 %, para a LTAB25 enquanto para LTAB20 foi de apenas 3,08 %. Em outras palavras, nos extrudados de LTA, a proteção quanto à desativação do adsorvente aumenta à medida que o teor de ligante aumenta até cerca de 20 %, quando essa proteção decresce ao se continuar com o aumento do teor de ligante. Ligantes inorgânicos reagem rapidamente com alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2), resultando no surgimento de estruturas com ligações químicas tridimensionais que estão diretamente correlacionadas com a resistência mecânica (Ghazali et al., 2021; Madani et al., 2020). O aumento dessas estruturas tridimensionais deve ter um limite para resistência hidrotérmica, que em excesso possivelmente pode facilitar um desgaste estrutural por interação com as moléculas de água em altas temperaturas, pois a bentonita é bastante sensível à presença de água, sendo bastante solúvel, por exemplo (Kirby et al., 2020).

Do mesmo modo que mencionado nas isothermas de CO_2 (ver Figura 7), a melhor proporção do teor do ligante contra o processo de desativação é na LTAB20. A Figura 7 apresenta a isoterma de vapor de água para a

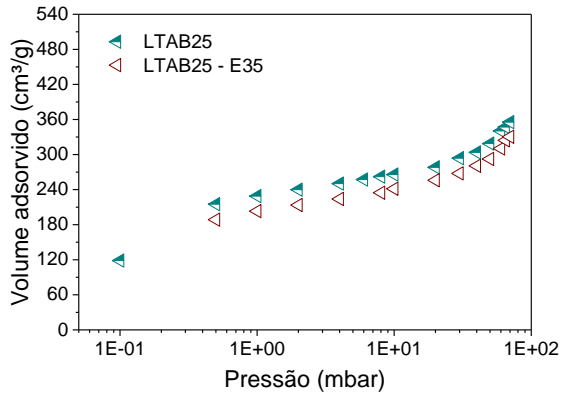


Figura 7: Isotermas de vapor de água a 40 °C para amostras virgens e envelhecidas em 35 ciclos para a amostra e LTAB25.

amostra LTAB25, cuja redução de capacidade adsorviva também é maior que na LTAB20.

A Figura 8 condensa os valores de redução de capacidade adsorviva de todas as amostras extrudadas envelhecidas – em comparação com as respectivas amostras virgens – para as duas zeólitas e os dois gases-sonda utilizados neste trabalho.

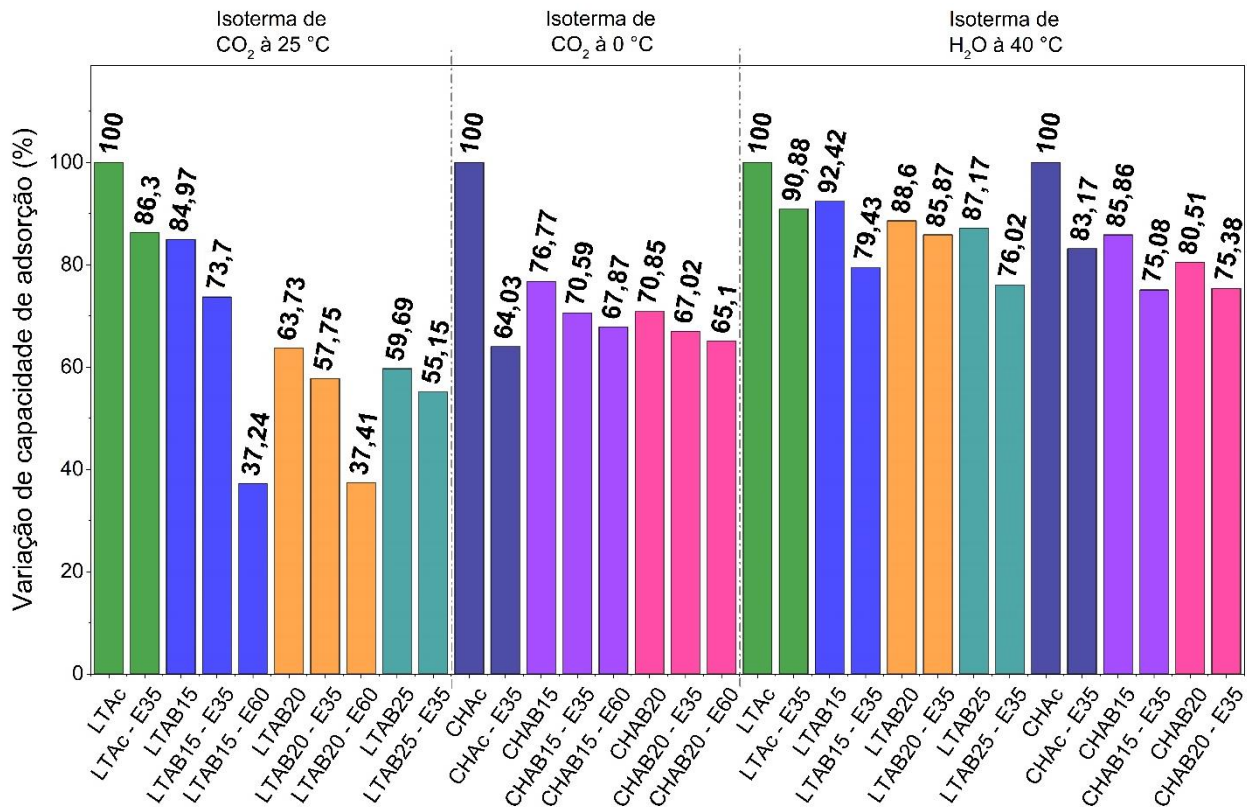


Figura 8: Capacidade de adsorção percentual em relação as formas em pó das zeólita, LTAc e CHAc.

CONCLUSÃO

A resistência mecânica, provida principalmente pela bentonita, é considerada satisfatória para qualquer composição de ligantes na faixa de 10 a 25% em massa. Apesar dos extrudados de CHA serem menos resistentes mecanicamente com esse ligante argiloso antes do envelhecimento acelerado, eles sofrem menor redução de volume poroso

com o envelhecimento (analisado a partir das isotermas de CO₂) e uma perda de capacidade de adsorção de H₂O levemente maior em comparação às LTA.

Além disso, os ensaios de envelhecimento acelerado mostram que estas amostras CHA também são proporcionalmente mais suscetíveis a perder capacidade de adsorção do que as de LTA quando se trata de processo de secagem.

No entanto, os extrudados de ambas zeólitas, quando expostos a 35 ciclos do ensaio de envelhecimento, têm uma redução de capacidade adsorptiva inferior ao observado nas amostras em pó em todos os casos, exceto para a amostra LTAB15 na isoterma de H₂O. Por outro lado, a partir dos resultados de 60 ciclos de envelhecimento, os resultados de adsorção de CO₂ sugerem que a chabazita possa ser uma estrutura mais robusta em processos mais severos de desativação dos adsorventes.

Por último, as isotermas de vapor de água e de dióxido de carbono realçam a exata importância da bentonita, visto que os ensaios permitem afirmar que este ligante de fato confere um certo grau de proteção às amostras peletizadas e que há uma proporção ótima entre o adsorvente e o ligante para o processo de secagem de gás natural, já que as amostras LTAB20 e CHAB20 são as menos afetadas pelo ensaio de envelhecimento em laboratório.

REFERÊNCIAS

- Almeida, A., Ribeiro, R. P. P. L., Mota, J. P. B., & Grande, C. (2020). Extrusion and characterization of high Si/Al ratio ZSM-5 using silica binder. *Energies*, *13*(5). <https://doi.org/10.3390/en13051201>
- Borchardt, L., Michels, N. L., Nowak, T., Mitchell, S., & Pérez-Ramírez, J. (2015). Structuring zeolite bodies for enhanced heat-transfer properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, *208*, 196–202. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.01.028>
- Charkhi, A., Kazemeini, M., Ahmadi, S. J., & Kazemian, H. (2012). Fabrication of granulated NaY zeolite nanoparticles using a new method and study the adsorption properties. *Powder Technology*, *231*, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.06.041>
- Cousin-Saint-Remi, J., Finoulst, A. L., Jabbour, C., Baron, G. V., & Denayer, J. F. M. (2019). Selection of binder recipes for the formulation of MOFs into resistant pellets for molecular separations by fixed-bed adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, *June 2018*, 0–1. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.02.009>
- de Lucena, S. M. P., Oliveira, J. C. A., Gonçalves, D. V., Lucas, L. M. O., Moura, P. A. S., Santiago, R. G., Azevedo, D. C. S., & Bastos-Neto, M. (2022). LTA Zeolite Characterization Based on Pore Type Distribution. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *61*(5), 2268–2279. <https://doi.org/10.1021/ACS.IECR.1C04897>
- Ghazali, M. F., Abdullah, M. M. A. B., Rahim, S. Z. A., Gondro, J., Pietrusiewicz, P., Garus, S., Stachowiak, T., Sandu, A. V., Tahir, M. F. M., Korkmaz, M. E., & Osman, M. S. (2021). Tool wear and surface evaluation in drilling fly ash geopolymer using HSS, HSS-Co, and HSS-TiN cutting tools. *Materials*, *14*(7). <https://doi.org/10.3390/ma14071628>
- Gomes Santiago, R., Ferreira dos Santos, B., Gomes Lima, I., Oliveira Moura, K., Carrijo Melo, D., Mantovani Grava, W., Bastos-Neto, M., Pereira de Lucena, S. M., & Cristina Silva de Azevedo, D. (2019). Investigation of premature aging of zeolites used in the drying of gas streams. *Chemical Engineering Communications*, *206*(11), 1378–1385. <https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1533468>
- Gupt, C. B., Bordoloi, S., Sahoo, R. K., & Sekharan, S. (2021). Mechanical performance and micro-structure of bentonite-fly ash and bentonite-sand mixes for landfill liner application. *Journal of Cleaner Production*, *292*, 126033. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2021.126033>
- Hargreaves, J. S. J., & Munnoch, A. L. (2013). A survey of the influence of binders in zeolite catalysis. *Catalysis Science & Technology*, *3*(5), 1165–1171. <https://doi.org/10.1039/C3CY20866D>
- Hastürk, E., Schlüsener, C., Quodbach, J., Schmitz, A., & Janiak, C. (2019). Shaping of metal-organic frameworks into mechanically stable monoliths with poly(vinyl alcohol) by phase separation technique. *Microporous and Mesoporous Materials*, *280*(February), 277–287.

- <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.02.011>
- Jo, J. Y., Choi, J. H., Tsang, Y. F., & Baek, K. (2021). Pelletized adsorbent of alum sludge and bentonite for removal of arsenic. *Environmental Pollution*, *277*, 116747. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2021.116747>
- Kirby, L., Fei, F., Wang, C., & Song, X. (2020). Hydrothermal assisted transient jet fusion of ceramics: A test case using bentonite clay. *48*, 797–806. <https://doi.org/10.1016/J.PROMFG.2020.05.116>
- Lakiss, L., Gilson, J. P., Valtchev, V., Mintova, S., Vicente, A., Vimont, A., Bedard, R., Abdo, S., & Bricker, J. (2020). Zeolites in a good shape: Catalyst forming by extrusion modifies their performances. *Microporous and Mesoporous Materials*, *299*. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110114>
- Luan, H., Lei, C., Wu, Q., Sheng, N., Wang, Y., Meng, X., & Xiao, F. S. (2021). Sustainable one-pot preparation of fully crystalline shaped zeolite catalysts. *Catalysis Science and Technology*, *11*(16), 5650–5655. <https://doi.org/10.1039/d1cy00948f>
- Madani, H., Ramezani-pour, A. A., Shahbazinia, M., & Ahmadi, E. (2020). Geopolymer bricks made from less active waste materials. *Construction and Building Materials*, *247*, 118441. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118441>
- Maree, Z., Strydom, C. A., & Bunt, J. R. (2020). Chemical and physical characterization of spent coffee ground biochar treated by a wet oxidation method for the production of a coke substitute. *Waste Management*, *113*, 422–429. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.06.025>
- Nascimento, B. O., dos Santos, B. F., Maia, D. A. S., de Melo, D. C., Vilarrasa-Garcia, E., Torres, A. E. B., Bastos-Neto, M., & Azevedo, D. C. S. (2021). Water adsorption in fresh and thermally aged zeolites: equilibrium and kinetics. *Adsorption*, *27*(7), 1043–1053. <https://doi.org/10.1007/s10450-021-00331-x>
- Rezaei, F., Sakwa-Novak, M. A., Bali, S., Duncanson, D. M., & Jones, C. W. (2015). Shaping amine-based solid CO₂ adsorbents: Effects of pelletization pressure on the physical and chemical properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, *204*, 34–42. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.10.047>
- Vattipalli, V., Paracha, A. M., Hu, W., Chen, H., & Fan, W. (2018). Broadening the Scope for Fluoride-Free Synthesis of Siliceous Zeolites. *Angewandte Chemie*, *130*(14), 3669–3673. <https://doi.org/10.1002/ange.201712684>
- Verkleij, S. P., Whiting, G. T., Esclapez, S. P., Mertens, M. M., Bons, A. J., Burgers, M., & Weckhuysen, B. M. (2018). Operando micro-spectroscopy on ZSM-5 containing extrudates during the oligomerization of 1-hexene. *Catalysis Science & Technology*, *8*(8), 2175–2185. <https://doi.org/10.1039/C7CY02460F>
- Wadi, B., Mahomed, A., Bai, Y., Osatiashtiani, A., Manovic, V., & Nabavi, S. A. (2021). Formulation, adsorption performance, and mechanical integrity of triamine grafted binder-based mesoporous silica pellets for CO₂ capture. *Powder Technology*, *393*, 257–264. <https://doi.org/10.1016/J.POWTEC.2021.07.033>
- Zhang, J., Singh, R., & Webley, P. A. (2008). Alkali and alkaline-earth cation exchanged chabazite zeolites for adsorption based CO₂ capture. *Microporous and Mesoporous Materials*, *111*(1–3). <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2007.08.022>