



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE RECURSOS HUMANOS DA ANP  
PARA O SETOR DE PETRÓLEO E GÁS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



JULIANA SOARES DE SOUSA

**AVALIAÇÃO DO USO DE PENEIRAS MOLECULARES DO TIPO MCM-41  
IMPREGNADAS COM AMINAS PARA REMOÇÃO DE CO<sub>2</sub>**

João Pessoa  
2017

JULIANA SOARES DE SOUSA

**AVALIAÇÃO DO USO DE PENEIRAS MOLECULARES DO TIPO MCM-41  
IMPREGNADAS COM AMINAS PARA REMOÇÃO DE CO<sub>2</sub>**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a Universidade Federal da Paraíba, Campus João Pessoa, como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Genaro Zenaide Clericuzi

João Pessoa  
2017

S725a Sousa, Juliana Soares de

Avaliação do uso de peneiras moleculares do tipo MCM-41 impregnadas com aminas para remoção de CO<sub>2</sub>./ Juliana Soares de Sousa. – João Pessoa, 2017.

81f. il.:

Orientador: Prof. Dr. Genaro Zenaide Clericuzi.

Monografia (Curso de Graduação em Engenharia Química) Campus I - UFPB / Universidade Federal da Paraíba.

1. Captura de CO<sub>2</sub> 2. MCM-41 3. Aminas. I. Título.

BS/CT/UFPB

CDU: 2.ed 66.01(043)


JULIANA SOARES DE SOUSA


**AVALIAÇÃO DO USO DE PENEIRAS MOLECULARES DO TIPO MCM-41  
IMPREGNADAS COM AMINAS PARA REMOÇÃO DE CO<sub>2</sub>**

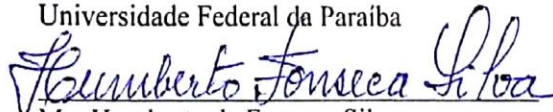
Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a  
Universidade Federal da Paraíba, Campus João  
Pessoa, como parte dos requisitos para obtenção  
do título de Bacharel em Engenharia Química.

João Pessoa, 30 de Novembro de 2017.

BANCA EXAMINADORA

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Genaro Zenaide Clericuzi  
Universidade Federal da Paraíba

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Leopoldo Oswaldo Alcazar Rojas  
Universidade Federal da Paraíba

  
\_\_\_\_\_  
Me. Humberto da Fonseca Silva  
Universidade Federal da Paraíba

*“Combati o bom combate, completei a corrida, perseverei na fé!”*

*2 Timóteo 4:7*

## AGRADECIMENTOS

À Deus, por todas as oportunidades concedidas, por ser a minha fortaleza em momentos de fraqueza, me reequer e me manter focada.

À meus pais, Marli Soares de Sousa e Sebastião Tavares de Sousa, por acreditarem no meu potencial e proporcionarem a estrutura necessária para que a experiência na universidade fosse a mais confortável possível.

À minha irmã e companheira de curso, Fernanda Soares de Sousa, pela amizade, pelo apoio, pelos desabafos, por todos os seriados e filmes assistidos juntas, pelos risos, por todo o incentivo, por tudo. Essa experiência não seria a mesma sem você.

Aos meus amigos de longa data, Cecília Flávia da Silva, Rannyelinson Lima, Marília de Oliveira e Maurício Alves da Silva, e àqueles que conheci no meio do caminho, André Luis Lima Monteiro, Clebsom Freire de Souza, Nuriey Castro e Thiago Alves Oliveira, por todo o carinho, preocupação e momentos de alegria que passamos juntos.

Aos amigos de curso, em especial a Romário Ewerton Lira de Abreu, Hélio Nunes e Wesley Dayvisson Nunes. Nos preocupamos, dividimos dores de cabeça, trabalhos em grupo, mas também compartilhamos histórias, vitórias e risadas, o que tornou o caminho mais leve de ser percorrido.

Agradeço ao excelente profissional Humberto da Fonseca Silva. Sua companhia e suporte durante a execução dos experimentos laboratoriais deste trabalho foram essenciais, pois além de conseguir os resultados, ganhei um grande amigo.

Aos professores da UFPB, por todo o aprendizado, em particular ao professor e meu orientador Genaro Zenaide Clericuzi. Sua paciência, bondade e empatia para com os alunos fez toda a diferença.

Aos laboratórios que contribuíram com a caracterização do material durante a execução do estudo, que são o CETENE, CTGÁS-ER e LACOM, muito obrigada.

Agradeço à ANP, que através do Programa de Recursos Humanos PRH-54 me concedeu bolsa para realizar a pesquisa e assim obter os resultados presentes neste trabalho.

A universidade, com todos os seus desafios, é um treinamento para o que iremos encarar no mercado de trabalho. Por isso, à todos que fizeram parte da minha vida durante os anos de curso, seja acrescentando em amizade, aprendizado ou em desafios, lhes agradeço.

## RESUMO

O dióxido de carbono contabiliza 90% dos gases de efeito estufa emitidos pelo Brasil. As emissões associadas ao petróleo e gás natural incluem as fugas de CO<sub>2</sub> durante a cadeia produtiva, produtos da etapa de refino, e da queima de combustíveis fósseis para a geração de energia, sendo ela responsável por 90% das emissões somente em uma refinaria. Os materiais mesoporosos impregnados com aminas se tornaram muito atraentes no meio científico devido as suas características facilitadoras de captura de CO<sub>2</sub>. Tendo isto em vista, foi sintetizado o material mesoporoso MCM-41, que foi posteriormente impregnado com pentaetilenohexamina (PEHA) para ser avaliado como suporte para a adsorção de CO<sub>2</sub>. A sua caracterização envolveu análises de DRX, FT-IR, TG/DTG e BET para confirmar suas propriedades estruturais. Para medir a capacidade de adsorção do CO<sub>2</sub>, utilizou-se um microadsorvedor acoplado à uma suspensão magnética para gerar isotermas experimentais de adsorção. O MCM-41 obteve a maior capacidade de captura máxima, de 11,99 mmol/g<sub>ads</sub>, e isoterma favorável para uso em processos cíclicos. Os suportes impregnados com aminas obtiveram capacidade de captura inferiores, pois apesar de serem controlados pela cinética da reação, sob baixas temperatura de 25°C a alta aglomeração dos grupos volumosos de aminas dificultou o acesso das moléculas de CO<sub>2</sub> aos sítios ativos. Entretanto, suas isotermas se mostraram adequadas para uso em processos operados sob altas pressões.

Palavras chave: Captura de CO<sub>2</sub>, MCM-41, aminas.

## ABSTRACT

Carbon dioxide accounts for 90% of the greenhouse gases emitted in Brazil. Emissions associated with oil and natural gas include CO<sub>2</sub> leakage during the production chain, refining products, and the burning of fossil fuels for energy generation, which accounts for 90% of the emissions in a refinery only. Mesoporous materials impregnated with amines have become very attractive in the scientific environment due to their facilitating characteristics of CO<sub>2</sub> capture. Hence, the mesoporous material MCM-41 was synthesized and subsequently impregnated with pentaethylenhexamine (PEHA) to be evaluated as a support for CO<sub>2</sub> adsorption. Its characterization involved analyzes of XRD, FT-IR, TG / DTG and BET to confirm its structural properties. To measure the adsorption capacity of CO<sub>2</sub>, a microadhesive coupled to a magnetic suspension was used to generate experimental adsorption isotherms. MCM-41 obtained the highest maximum capture capacity of 11.99 mmol / g<sub>ads</sub> and a favorable isotherm for use in cyclic processes. The amine-impregnated supports obtained lower capture capacity because, despite being controlled by the kinetics of the reaction, at low temperatures of 25°C the high agglomeration of the amine bulky groups made difficult the access of the CO<sub>2</sub> molecules to the active sites. However, its isotherms proved to be suitable for use in processes operated under high pressures.

Keywords: CO<sub>2</sub> capture, MCM-41, amines.



## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. OBJETIVOS.....	15
2.2. Objetivos específicos.....	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1. Estado da arte.....	16
3.2. Captura de CO <sub>2</sub> .....	20
3.2.1. Absorção.....	21
3.2.2. Membranas.....	22
3.2.3. Destilação criogênica.....	22
3.2.4. Adsorção.....	23
3.3. Adsorção.....	28
3.3.1. Isoterma de Langmuir.....	29
3.3.2. Isoterma de Freundlich.....	30
3.4. Peneiras moleculares: MCM-41.....	30
3.5. Métodos de preparação e mecanismo de reação do MCM-41 funcionalizado com amina.....	33
3.5.1. Aminas primárias.....	33
3.5.2. Aminas primária e secundária.....	34
3.5.3. Aminas secundárias.....	34
3.6. Técnicas de caracterização do material mesoporoso MCM-41.....	35
3.6.1. Difração de raios X.....	35
3.6.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	39
3.6.3. Análise Térmica.....	40
3.6.4. Fisisorção de N <sub>2</sub> à 77K.....	42
4. METODOLOGIA.....	46
4.2. Síntese da zeólita MCM-41.....	46
4.2.1. Materiais.....	46
4.2.2. Síntese Hidrotérmica.....	46
4.2.3. Calcinação dos materiais.....	47
4.3. Impregnação do material mesoporoso MCM-41.....	47
4.4. Caracterização dos materiais.....	48
4.4.1. Difractometria de Raios-X.....	48
4.4.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	48
4.4.3. Análise Térmica.....	49

4.4.4. Fisissorção de N <sub>2</sub> à 77K .....	49
4.5. Ensaio de adsorção de CO <sub>2</sub> .....	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	51
5.2. Síntese da zeólita MCM-41 .....	51
5.3. Caracterização do MCM-41 sintetizado .....	52
5.3.1. Difratoimetria de raios X.....	52
5.3.2. Espectroscopia na região do infravermelho.....	54
5.3.3. Adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> .....	56
5.3.4. Análise térmica.....	58
5.4. Caracterização do MCM-41 impregnado .....	60
5.4.1. Difratoimetria de raios x.....	61
5.4.2. Espectroscopia na região do infravermelho .....	62
5.5. Ensaio de adsorção de CO <sub>2</sub> .....	64
6. CONCLUSÃO.....	70

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema dos diversos processos utilizados na captura de CO <sub>2</sub> .	21
Figura 2: Separação de CO <sub>2</sub> pelo uso de adsorventes/solventes.	23
Figura 3: Exemplo típico de um sistema de captura de gás do tipo PSA.	24
Figura 4: Etapas do processo TSA com aquecimento indireto. A: Alimentação; D: Corrente descartada; P: Produto; Q: Purga de gás quente; R: Corrente para resfriamento.	27
Figura 5: Representação das fases estruturais da família M41S.	31
Figura 6: Rotas de síntese do MCM-41 sugeridas por Beck et al., 1992.	32
Figura 7: Mecanismo de captura de CO <sub>2</sub> com aminas primárias.	34
Figura 8: Captura de CO <sub>2</sub> com amina primária e secundária.	34
Figura 9: Mecanismo de captura de CO <sub>2</sub> através de aminas secundárias.	35
Figura 10: Difração de raios X por planos de átomos A-A' e B-B'.	36
Figura 11: Padrões de DRX para diferentes amostras de sílica. a) Quartzo (cristalino). b) Sílica mesoporosa (baixo ângulo). c) Sílica amorfa.	37
Figura 12: Difratoograma de raios X padrão para o MCM-41 sintetizado com sílica Aerosil.	37
Figura 13: Representação esquemática da estrutura do MCM-41 no plano (100).	38
Figura 14: Exemplo de espectro de absorvância de infravermelho.	39
Figura 15: Curvas de TG/DTG do ácido acetilsalicílico.	41
Figura 16: Classificação de isotermas segundo a IUPAC.	42
Figura 17: Classificação de histerese segundo a IUPAC.	43
Figura 18: Isoterma de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> do MCM-41.	43
Figura 19: Fluxograma de preparação do MCM-41.	47
Figura 20: Fluxograma de impregnação do MCM-41 calcinado.	48
Figura 21: Sistema de agitação montado para a síntese do MCM-41.	51
Figura 22: Frasco de teflon e autoclave de aço inoxidável utilizado para o tratamento hidrotérmico.	51
Figura 23: Amostra de MCM-41 após a calcinação.	52
Figura 24: Difratoograma de raios X da amostra de MCM-41 não calcinada.	53
Figura 25: Difratoograma de raios X para a amostra de MCM-41 calcinada.	53
Figura 26: Espectro de infravermelho para MCM-41 não calcinado e calcinado.	55
Figura 27: Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> à 77K do MCM-41 não calcinado.	57
Figura 28: Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> à 77K do MCM-41 calcinado.	57
Figura 29: Curvas TG/DTG do MCM-41 não calcinado.	59

Figura 30: Curvas TG/DTG do MCM-41 calcinado. ....	59
Figura 31: Difratoograma de raios X da amostra PEHA 25%. ....	61
Figura 32: Difratoograma de raios X da amostra PEHA 40%. ....	62
Figura 33: Espectro de infravermelho para MCM-41 calcinado e PEHA 25%. ....	63
Figura 34: Espectro de infravermelho para MCM-41 calcinado e PEHA 40%. ....	63
Figura 35: Isoterma de adsorção de CO <sub>2</sub> à 25°C pelo MCM-41.....	64
Figura 36: Isoterma de adsorção de CO <sub>2</sub> à 25°C pelo MCM-41 impregnado com amina.....	66
Figura 37: Isoterma de adsorção de CO <sub>2</sub> com PEHA 25% em corrente de 25% CO <sub>2</sub> e 75% N <sub>2</sub> . .....	68

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resultados recentes na captura de CO <sub>2</sub> com MCM-41 funcionalizado com aminas.....	18
Tabela 2: Principais parâmetros do arranjo hexagonal mesoporoso do MCM-41.....	54
Tabela 3: Resumo das bandas presentes na amostra de MCM-41 na forma não calcinada. ....	56
Tabela 4: Propriedades superficiais do MCM-41 como sintetizado e calcinado.....	58
Tabela 5: Variação de massa para faixas de temperatura distintas do MCM-41 não calcinado e calcinado.....	60
Tabela 6: Principais parâmetros do arranjo hexagonal mesoporoso do MCM-41 impregnado com aminas.....	62
Tabela 7: Espectro de infravermelho das amostras de MCM-41 calcinado e impregnado com pentaetileno hexamina.....	64
Tabela 8: Resumo dos resultados encontrados para ensaio de CO <sub>2</sub> .....	69

## 1. INTRODUÇÃO

O dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) é um composto essencial para a realização do processo de fotossíntese, conferindo desta forma sua importância para a manutenção da vida na Terra. De acordo com Yang *et al.*, (2008), a quantidade total de  $\text{CO}_2$  no planeta era constante e sua distribuição pelas camadas da atmosfera era balanceada até o advento da Revolução Industrial. Desde então, o crescimento populacional, assim como a industrialização dos países, ocasionou um aumento na demanda de energia proveniente de combustíveis fósseis, sendo estes a principal causa da emissão de  $\text{CO}_2$  na atmosfera (CHATTI, 2010).

De acordo com Chen *et al.*, 2013, o dióxido de carbono contabiliza 90% dos gases de efeito estufa emitidos pelo Brasil. Somando-se a isto o quadro hidrológico desfavorável e o aumento do consumo de energia dos setores residencial e comercial, houve um consequente aumento da participação dos combustíveis fósseis na matriz energética brasileira (EPE, 2014).

Deste modo, o desenvolvimento de métodos efetivos para a captura e sequestro de  $\text{CO}_2$  provenientes de combustíveis fósseis é de extrema importância, pois possibilita o seu uso com menor dano ao meio ambiente enquanto fontes alternativas são desenvolvidas e gradualmente implementadas.

Neste cenário, os materiais mesoporosos e suas características facilitadoras de captura de  $\text{CO}_2$  os tornaram muito atraentes no meio científico. Em especial, as peneiras moleculares de sílica, MCM-41 e MCM-48, impregnadas com aminas, possuem nível de captura 30 vezes maior que a sua estrutura sem modificação (SONG, 2006). Para sintetizar estes materiais, o método de impregnação por via úmida se mostra como método simples, barato e eficiente na incorporação de grupos na superfície interna dos materiais mesoporosos.

Este trabalho possui o intuito de sintetizar adsorventes do tipo MCM-41 e funcionalizá-los com aminas, de modo a estudar a eficiência do uso de peneiras moleculares na captura de dióxido de carbono.

## **2. OBJETIVOS**

O objetivo do presente trabalho consiste em sintetizar, caracterizar e realizar testes com peneiras moleculares do tipo MCM-41 para remoção de CO<sub>2</sub>.

### **2.2. Objetivos específicos**

- Sintetizar o adsorvente MCM-41;
- Modificar o adsorvente MCM-41 sintetizado através da impregnação de aminas;
- Caracterizar o adsorvente MCM-41 (sem modificação e após modificação) por meio das técnicas: Adsorção de nitrogênio a 77K, Infravermelho, Difração de Raios X (DRX), Análises Térmica Diferencial e Termogravimétrica (DTA/TG);
- Realizar os ensaios de adsorção de CO<sub>2</sub> com os adsorventes sintetizados e avaliar sua capacidade na captura de CO<sub>2</sub>.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Estado da arte

São necessários métodos eficientes para o emprego da tecnologia CCS (Captura e Sequestro de Carbono). Atualmente, a absorção química de CO<sub>2</sub> por soluções de aminas líquidas tem sido a tecnologia mais empregada na indústria. Soluções aquosas de monoetanolamina (MEA) e dietanolamina (DEA) são as mais comuns, por possuírem altas taxas de reação, boa absorção e serem baratas. Entretanto, elas possuem o inconveniente de causar corrosão dos equipamentos, além de demandar muita energia para se regenerar (SREEDHAR *et al.*, 2017). Como alternativa, os pesquisadores adaptaram o uso das aminas, agora impregnadas ou ligadas covalentemente à adsorventes sólidos, vistos como um método competitivo comparado aos utilizados atualmente (THAKKAR *et al.*, 2017).

Para alcançar a melhor eficiência de captura na adsorção, Belmabkhout *et al* (2009) afirmam que os adsorventes devem ter alta capacidade de adsorção, fácil regeneração, alta estabilidade térmica e cinética frente a ciclos de adsorção-dessorção e possuir seletividade ao CO<sub>2</sub>. As zeólitas são largamente estudadas por alcançarem uma cinética de adsorção alta, por apresentarem alta seletividade e por serem regeneradas sem perdas de desempenho, contando que a corrente de gás esteja seca (PIRNGRUBER, 2010).

Devido à vantagem das zeólitas, a comunidade acadêmica tem dedicado esforços para funcionalizá-las com aminas, e dessa forma potencializar seu poder de captura de CO<sub>2</sub>. O sucesso da incorporação de aminas nos sítios ativos das zeólitas, no entanto, depende da estrutura e dimensão dos poros. A funcionalização de zeólitas microporosas resultaria no bloqueio dos poros e em área disponível para adsorção reduzida, enquanto que para zeólitas mesoporosas as aminas podem se distribuir melhor com menor bloqueio de acesso aos sítios ativos (THAKKAR *et al.*, 2017).

Ainda, segundo Sayari *et al* (2011) *apud* Thakkar *et al* (2017), um carregamento alto de aminas pode levar à obstrução dos poros e ao aumento de resistência por difusão, enquanto que baixo teor de amina pode não contribuir para o aumento da captura de CO<sub>2</sub>. A estrutura das aminas, se primária, secundária ou terciária, também afeta o nível de captura de CO<sub>2</sub> em zeólitas modificadas.

Xu *et al* (2002) foram os pioneiros na impregnação de materiais mesoporosos com aminas, utilizando PEI (polietilamina). Eles concluíram que ao alcançar 50% w.t de carregamento, o MCM-41 adsorvia CO<sub>2</sub> ao seu máximo (5,59 mmol/g). Ao aumentar o



carregamento após este valor crítico, a área superficial, o tamanho e o volume dos poros do MCM-41 diminuía, reduzindo também a capacidade de adsorção. Ahmed *et al* (2017) confirmaram este comportamento, encontrando que o suporte com 50% w.t de carregamento de PEI exibe a melhor remoção de CO<sub>2</sub>.

Xu *et al* (2002) também analisaram o emprego de MCM-41 impregnadas com PEI em correntes úmidas e concluíram que as capacidades eram realçadas quando o teor de umidade era menor ou igual ao teor de CO<sub>2</sub> na corrente.

Macario *et al* (2005) estudaram vários materiais mesoporosos com metais e sem metais. Constataram que apesar dos metais aumentarem a capacidade de adsorção, eles deixam de serem altamente seletivos ao CO<sub>2</sub>, capturando também N<sub>2</sub>. Também afirmaram que a estrutura porosa dos adsorventes tradicionais é complexa e difícil de reproduzir, enquanto que os poros das zeólitas são reproduzíveis e bem definidos.

Song (2006), seguindo os estudos de Xu *et al* (2002), concluiu posteriormente que o método de impregnação era o melhor no preparo das peneiras moleculares e que o produto obtido possuía alta seletividade ao CO<sub>2</sub>. Além disso, ao contrário de outros adsorventes, a capacidade adsortiva melhorou quando a temperatura era elevada de 25°C à 75°C. A explicação era que apesar do processo ser exotérmico, os grupos volumosos de amina eram menos acessíveis ao gás em temperaturas baixas, concluindo que o aumento da temperatura possivelmente facilitaria a difusão de PEI na MCM-41, resultado este também confirmado por Ahmed *et al* (2017).

Diversos estudos focaram na contribuição da dimensão dos poros na capacidade adsortiva dos materiais. Son *et al* (2008), por exemplo, testaram diferentes materiais a fim de estudar a influência do volume e tamanho dos poros na captura de CO<sub>2</sub>. Foi observado que as capacidades de adsorção são maiores quanto maior for a dimensão dos poros. Em relação aos materiais testados, a ordem de desempenho na adsorção foi MCM-41 < MCM-48 < SBA-15~SBA-16 < KIT6 com diâmetros de 2,8; 3,1; 4,1; 5,5 e 6,5 nm respectivamente.

Em uma contribuição mais recente, Kishor e Ghoshal (2017) estudaram a adsorção de CO<sub>2</sub> em diferentes sílicas mesoporosas funcionalizadas com pentaetilenohexamina (PEHA). Neste caso, a ordem de desempenho de adsorção a 105°C e 1 bar foram MCM-41 < HV MCM-41 < SBA-15 ~ KIT6, sendo o HV MCM-41 uma versão da peneira molecular com poro expandido. Segundo seus estudos, à medida que o diâmetro e volume do poro aumentam ocorre a redução na resistência de transferência de massa e melhor distribuição da amina em seu interior, o que se reflete em melhor capacidade adsortiva.

Como uma forma de superar a resistência de transferência de massa em suportes impregnados com aminas devido ao tamanho do poro, Zhang *et al* (2017) estudaram a adsorção de zeólitas com porosidade hierárquica, isto é, com distribuição de porosidade variada, impregnadas com tetraetilenopentamina (TEPA), e encontraram que sua capacidade máxima de adsorção ocorreu com 60% w.t. de TEPA (5,01 mmol/g), muito superior ao MCM-41 nas mesmas condições (2,49 mmol/g).

Zenelak (2008), também analisou os resultados da adsorção de CO<sub>2</sub> com materiais de diferentes porosidades, testando o MCM-41, SBA-12 e SBA-15 impregnados com aminopropil. A partir deste estudo ele constatou que o limite inferior da porosidade em adsorventes deve ser de 35Å. Abaixo disso, os sítios aminados não são acessíveis às moléculas de CO<sub>2</sub>.

Estudos sobre a adsorção do MCM-41 funcionalizado com diferentes aminas foram realizados recentemente e se encontram resumidos na Tabela 1.

Tabela 1: Resultados recentes na captura de CO<sub>2</sub> com MCM-41 funcionalizado com aminas.

Amina	Ta	qCO <sub>2</sub> (mmol/g)	Condições Experimentais		Referência
	(%)		CO <sub>2</sub> (%)	T(°C)	
PEI	50	2,5	15	40	Le <i>et al</i> , 2014
TETA	-	2,84	15	60	Wei <i>et al</i> , 2010
DETA	-	1,87	15	60	Wei <i>et al</i> , 2010
AMP	-	1,14	15	60	Wei <i>et al</i> , 2010
PEHA	40	2,34	10	30-100	Liu <i>et al</i> , 2015
PEHA	60	4	99,99	105	Kishor e Ghoshal, 2017
PEHA	60	3,75	20	75	Wei <i>et al</i> , 2015
MEA	3	6,8	99,99	25	Carvalho <i>et al</i> , 2015
DEA	3	5,62	99,99	25	Carvalho <i>et al</i> , 2015
MEA	10	5,81	99,99	25	Carvalho <i>et al</i> , 2015
DEA + MEA	3 + 3	6,37	99,99	25	Carvalho <i>et al</i> , 2015

Ta = Porcentagem de carregamento em massa.

Fonte: Autor.

Wei *et al* (2010) estudaram a capacidade do MCM-41 impregnado com diferentes aminas: dietilenotriamina (DETA), trietilenotetraamina (TETA) e 2-amino-2-metil-1-propanol

(AMP). Concluiu-se que a amostra com TETA mostrou melhores resultados, com carregamento de 2,22 mmol/g à 60°C, devido à maior quantidade de grupos aminos incorporadas.

Le *et al* (2014) também estudaram o uso de PEI na funcionalização do MCM-41. Foi verificado que a adsorção era máxima com carregamento de 50% de PEI (2,5 mmol/g, 10x maior que o do MCM-41 sem impregnação), decaindo a partir deste ponto. Uma hipótese para este comportamento consiste na existência de janelas de acesso aos poros. As amins que atravessam essa janela e se encontram dentro dos poros possuem maior afinidade com as moléculas de CO<sub>2</sub>. Como as amins ancoradas na superfície possuem menor eficiência de adsorção que as amins dentro dos poros, essa diferença de tendência é explicada. Ainda, observou-se que a adsorção com PEI possui característica físicas e químicas. A quimissorção presente na superfície interfere na regenerabilidade do suporte, precisando de maiores temperaturas como fonte de energia.

Carvalho *et al* (2015) também realizaram um estudo com monoetilenoamina (MEA) e dietilenoamina (DEA) para analisar o efeito da cadeia da amina e do carregamento na capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub>. Para condições de pressão entre 1-5 bar, observou-se que a adsorção com os suportes impregnados era superior, o máximo sendo obtido para o carregamento de 3% de MEA (1,07-2,57 mmol.g<sup>-1</sup>), o dobro da capacidade adsortiva do MCM-41 limpo. Já o mesmo não ocorreu com a DEA, que obteve resultados inferiores comparado às outras amostras.

Wei *et al* (2015) analisaram o desempenho de adsorção do MCM-41 impregnado com PEHA. A justificativa da escolha desta amina foi pelo seu alto conteúdo de grupos aminos, alta estabilidade térmica e baixa toxicidade. Quando aplicados na captura de CO<sub>2</sub> em uma corrente com 20% de CO<sub>2</sub> e 80% N<sub>2</sub>, encontraram uma maior captura de CO<sub>2</sub> (3,75 mmol/g) a um carregamento em 60% w.t. de PEHA à 75°C, comparado ao MCM-41 não funcionalizado, que obteve captura de 0,3 mmol/g.

Liu *et al* (2015) estudaram o efeito do tamanho das cadeias de diferentes amins e do seu carregamento na adsorção de CO<sub>2</sub> em MCM-41. Para isso, foram testadas etilenodiamina (EDA), dietilenotriamina (DETA), tetraetilenopentamina (TEPA) e pentaetilenohexamina (PEHA). Concluiu-se que amins com cadeias mais longas resultam em carregamentos maiores de amins no suporte e maior adsorção de CO<sub>2</sub>, sendo o máximo atingido por 40% wt de PEHA. No que concerne ao processo de adsorção/dessorção, as amins de cadeia longa mostraram estabilidade térmica, incrementando a adsorção até 90°C, enquanto as amins de cadeia curta obtiveram resposta mais rápida na adsorção e dessorção.

### 3.2. Captura de CO<sub>2</sub>

Uma das principais fontes emissoras de CO<sub>2</sub> no Brasil é a geração e uso de combustíveis fósseis, seja para geração de energia elétrica em usinas, para o uso em automóveis ou para aquecedores em residências e estabelecimentos comerciais, estando atrás apenas do desmatamento e queimadas (IBGE, 2010).

A indústria do petróleo também é um setor considerado como um grande emissor de CO<sub>2</sub>. As emissões associadas ao petróleo e gás natural incluem as fugas associadas à sua cadeia produtiva desde a exploração, passando pelo transporte e refino.

Nas refinarias, vários processos geram CO<sub>2</sub> como subproduto. É o caso do craqueamento do butano, produção de H<sub>2</sub> e o craqueamento catalítico fluido (FCC). Só o FCC, contabiliza cerca de 1/3 das emissões totais em uma refinaria (PETROBRAS, 2010). Entretanto, a principal parcela de emissão de CO<sub>2</sub> ainda ocorre devido à queima de combustíveis fósseis (como o gás natural), utilizada para a geração de energia dentro das unidades de exploração e refino, somando 90% das emissões de CO<sub>2</sub> dentro das refinarias (ELKAMEL *et al.*, 2008).

Além disso, a própria composição do gás natural, pode-se configurar em um desafio para ser explorado. Devido ao alto teor de CO<sub>2</sub> do gás natural encontrado nos campos do pré-sal, a remoção deste componente se torna a operação mais crítica para condicionar o gás natural dentro da especificação de venda, que deve ser de 3% em mol (SANTOS, 2014).

As opções para diminuir a liberação de gases de efeito estufa ligados à produção de petróleo e gás natural, assim como produção e consumo de energia elétrica, incluem reduzir o consumo de energia, utilizar fontes renováveis e, finalmente, a captura e sequestro desses gases, permitindo o uso de combustíveis fósseis enquanto não há a mudança para as fontes alternativas.

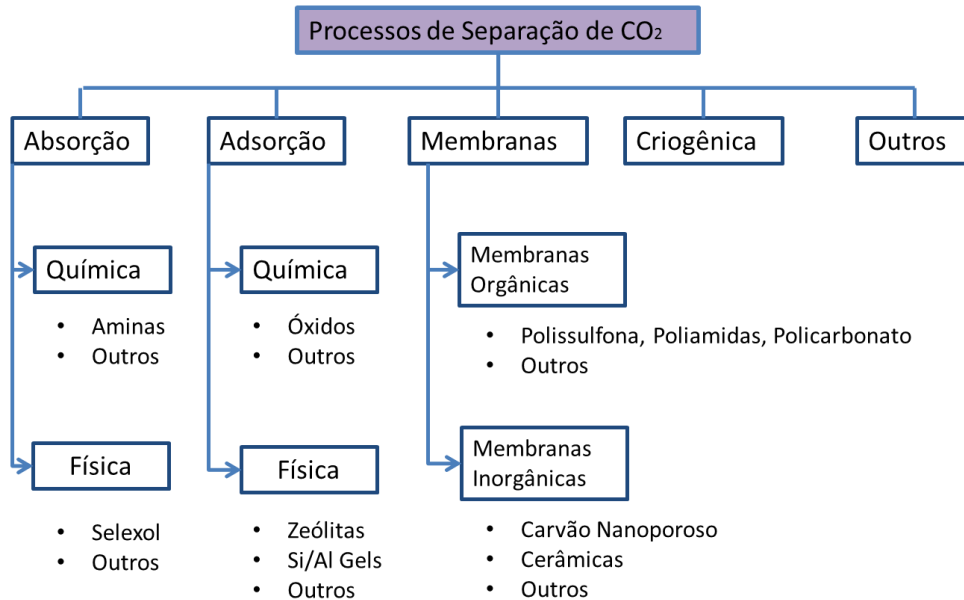
A captura e sequestro do dióxido de carbono seria aplicado em grandes pontos de emissão, tais como plantas de energia (movidas a gás natural, carvão ou óleo), cimenteiras, campos de exploração e produção de óleo e gás, unidades de separação de CO<sub>2</sub>, unidades de produção de gás natural e destilarias de álcool (COSTA, 2009).

O sequestro e armazenamento de CO<sub>2</sub> consiste basicamente de três etapas: a captura, o transporte do gás capturado comprimido até o local de armazenamento e o isolamento deste gás em formações geológicas por injeção em campos de petróleo, aquíferos salinos ou camadas de carvão, por exemplo.

Os sistemas de captura de dióxido podem ser montados utilizando-se diversas tecnologias, dentro das quais pode-se destacar a destilação criogênica, o uso de membranas e o

uso de adsorventes ou solventes (IPCC,2005). A Figura 1 mostra um quadro geral destas tecnologias.

Figura 1: Esquema dos diversos processos utilizados na captura de CO<sub>2</sub>.



Fonte: Adaptado de Barbosa, 2005.

### 3.2.1. Absorção

A absorção consiste na aplicação de um solvente líquido que possui afinidade com certos componentes de uma corrente gasosa, de modo a separá-los. Este processo pode ser físico ou químico.

No caso da absorção física, a remoção do CO<sub>2</sub> ocorre por solubilidade no solvente líquido aplicado. Esta solubilidade, por sua vez, segue a Lei de Henry, que diz que a solubilidade de um gás dissolvido em um líquido é diretamente proporcional à pressão parcial do gás acima do líquido. Desta forma, o uso da absorção física é favorecido em sistemas com alta concentração de gás ácido (rico em CO<sub>2</sub>) na corrente de gás.

A absorção física ocorre em uma torre de absorção, que promoverá o contato entre o solvente líquido e a corrente gasosa. O poder de separação do solvente líquido é favorecido sob altas pressões, motivo pelo qual é necessário comprimir a corrente gasosa antes de sua entrada na torre. A regeneração do solvente rico em CO<sub>2</sub> ocorre através da redução da pressão em um vaso *flash*, por exemplo. De acordo com Mofarahi (2008), como citado por Costa (2016), apesar deste sistema de remoção de CO<sub>2</sub> ser simples, ele requer um gasto considerável de energia.

Na absorção química, por sua vez, o solvente líquido utilizado interage quimicamente com o CO<sub>2</sub>, em uma reação reversível ou irreversível. Do ponto de vista industrial, é viável a utilização de solventes químicos com reação reversível, para posterior regeneração do solvente em uma coluna regeneradora, através do aumento da temperatura e queda de pressão, completando deste modo o processo de separação cíclico. O uso dos solventes químicos é aplicado em correntes com baixo teor de CO<sub>2</sub> no gás.

A metodologia mais largamente empregada pela indústria petroquímica para a remoção de CO<sub>2</sub> se dá pela absorção desse gás em soluções aquosas de aminas (FARIAS, 2008). Embora apresente elevado índice de remoção de CO<sub>2</sub>, facilidade de remoção e baixa absorção de hidrocarbonetos, a velocidade de reação é muito pequena, fazendo com que os processos cinéticos se tornem bastante limitados (RINKER, ASHOUR e SANDALL, 2000).

### 3.2.2. Membranas

As membranas são barreiras semipermeáveis constituídas de materiais orgânicos ou inorgânicos, que podem ser utilizadas em processos de separação por mecanismos variados. Exemplos de mecanismos são o transporte iônico, peneiramento e difusão (COSTA, 2016)

O uso de membranas para a separação de gases é possível através da interação, física ou química, que a membrana terá com a corrente gasosa. Esta interação facilitará a passagem de certos componentes da corrente gasosa pela membrana, promovendo assim a sua separação (COSTA, 2016).

Nestes sistemas, o fluxo de gás a passar pela membrana é criado através de um diferencial de pressão, sendo necessário a aplicação de correntes de alta pressão. Este requisito, por sua vez, pede o uso de membranas com altas áreas superficiais, o que acarreta em dificuldade para a instalação deste tipo de tecnologia (PIRES *et al.*, 2011, *apud* COSTA, 2016)

### 3.2.3. Destilação criogênica

A destilação criogênica consiste em um sistema de refrigeração e uma série de compressores utilizados para atingir temperaturas criogênicas, inferiores a -73,3°C, e dessa forma separar os componentes gasosos através da sua condensação. Apesar desta tecnologia produzir CO<sub>2</sub> líquido, o que facilita o seu armazenamento e transporte, os custos atrelados à energia aplicada tornam este método inviável para aplicação em larga escala (COSTA, 2016).

### 3.2.4. Adsorção

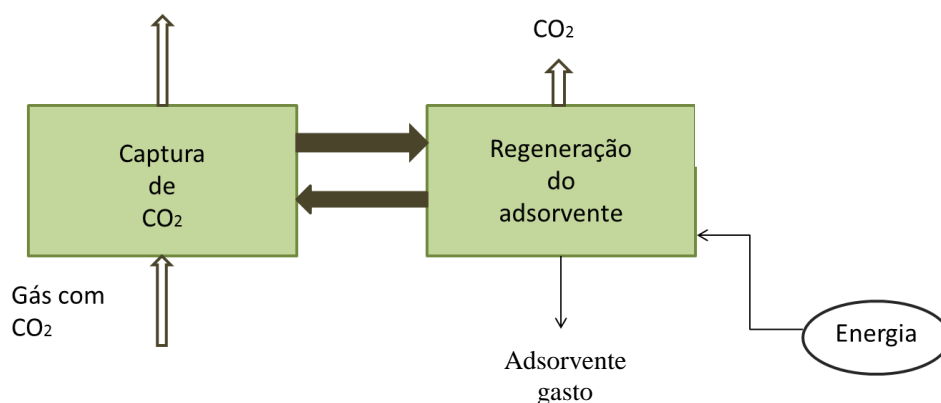
A adsorção é um processo de separação no qual moléculas presentes em um gás ou líquido são deslocadas e se conformam sobre a superfície sólida de um material seletivo, mesmo se estiverem presentes em baixas concentrações. A seletividade dos sólidos pelas moléculas pode ser física ou química.

O processo de separação do CO<sub>2</sub> por adsorção ocorre genericamente da seguinte forma: O gás entra em contato com o adsorvente sólido, que captura as moléculas de CO<sub>2</sub>, enquanto a corrente pobre em CO<sub>2</sub> é retirada da coluna e enviada para tratamento ou para a atmosfera. Após a saturação do adsorvente, mudanças nas condições são aplicadas na coluna fazendo com que o CO<sub>2</sub> se desprenda do adsorvente e seja direcionado para armazenamento, enquanto o adsorvente se regenera e pode ser utilizado em outros ciclos de adsorção.

Devido à adsorção ser um processo exotérmico, a regeneração do adsorvente pode ser realizada através do aumento da temperatura. Outras modificações no meio também podem ser empregadas para promover a regeneração, como a queda de pressão ou ainda a passagem de corrente elétrica pelo adsorvente. Para que esta operação seja operada continuamente é necessário o uso de no mínimo duas colunas em fase, ou seja, quando uma coluna estiver adsorvendo, a outra deverá estar na etapa de regeneração, e vice-versa.

A Figura 2 exemplifica este processo:

Figura 2: Separação de CO<sub>2</sub> pelo uso de adsorventes/solventes.



Fonte: Adaptado de IPCC, 2005.

As tecnologias de adsorção aplicadas para captura de CO<sub>2</sub> podem ser classificadas de acordo com o método de regeneração. Sendo assim, tem-se a *Pressure Swing Adsorption (PSA)*,

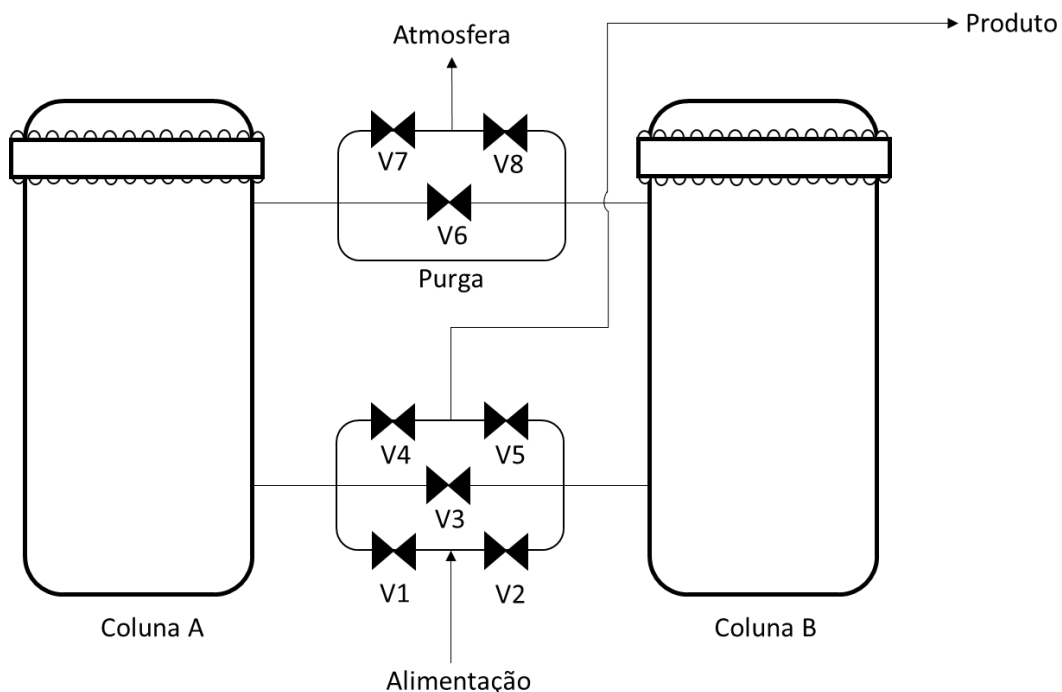
em que o adsorvente é regenerado através da queda de pressão e a *Temperature Swing Adsorption* (TSA), em que se aplica o aumento de temperatura.

a. *Pressure Swing Adsorption (PSA)*

Quando a regeneração do adsorvente é realizada através da redução da pressão total do sistema, tem-se o PSA. O princípio básico deste sistema é que ao saturar o adsorvente, a alimentação na coluna é interrompida ao mesmo tempo em que a pressão é reduzida, através de um arranjo apropriado de válvulas. A redução da pressão do sistema faz as moléculas capturadas pela peneira molecular se desprenderem, regenerando assim o adsorvente.

Este sistema opera ciclicamente juntamente com outra coluna, seguindo-se quatro etapas. A Figura 3 mostra um arranjo típico de colunas e válvulas para um sistema PSA.

Figura 3: Exemplo típico de um sistema de captura de gás do tipo PSA.



Fonte: Autor.

Na primeira etapa, a adsorção ocorre na coluna A enquanto que o adsorvente presente na coluna B está se regenerando. Para isso ocorrer, a válvula V1 é aberta e direciona a alimentação para a coluna A, pressurizando-a. O adsorvente, seletivo ao CO<sub>2</sub>, irá retê-lo e produzir uma corrente de saída pobre em CO<sub>2</sub>, encaminhada para tratamento ou para a atmosfera pela abertura da válvula 7. Concomitantemente, a válvula 5 é aberta para redução da



pressão total da coluna B, que fará o CO<sub>2</sub> se desprender e ser direcionado para armazenamento, enquanto o adsorvente é regenerado.

Após o fim da primeira etapa, a coluna 1 está sob alta pressão, e a coluna B sob baixa pressão. Neste momento, as válvulas 1, 5 e 7 se fecham e as válvulas 3 e 6 se abrem, iniciando a equalização de pressão entre as colunas. A equalização fará com que haja um fluxo de gás da coluna A para a coluna B até que o equilíbrio seja atingido e ambas as colunas estejam com a mesma pressão.

Na terceira etapa, as válvulas 3 e 6 se fecham, e a válvula 2 é aberta, redirecionando a alimentação para a coluna B, que agora será pressurizada e adsorverá o CO<sub>2</sub>. A válvula 8 também é aberta para enviar a corrente pobre em CO<sub>2</sub> para a atmosfera ou para tratamento. Agora a coluna A está na fase de regeneração, sendo despressurizada, e o CO<sub>2</sub> desprendido é enviado para armazenamento abrindo-se a válvula 4.

A quarta e última etapa do ciclo é novamente uma equalização, através da abertura das válvulas 3 e 6 e o ciclo se reinicia.

De acordo com Grande, 2012, o sistema PSA é utilizado quando a concentração dos componentes a serem removidos não são baixas. Neste caso, o carregamento do adsorvente é realizado rapidamente e como o controle da pressão do sistema também pode ser controlado de forma rápida, então os tempos de cada etapa do ciclo são equilibrados.

Do contrário, quando a concentração do componente a ser removido é baixa, a adsorção pode demorar para ocorrer, atrapalhando a sincronia entre as etapas de adsorção e regeneração entre as colunas. Outra estratégia de adsorção é indicada neste cenário, como o TSA.

Ainda, segundo Grande, 2012, os ciclos de PSA são curtos, havendo a necessidade de grande quantidade de adsorvente por unidade de tempo. Uma característica importante deste tipo de processo, é que o adsorvente deve possuir fácil regenerabilidade. O adsorvente deve também possuir uma isoterma de adsorção próxima à linearidade. Adsorventes com alta capacidade de adsorção sob baixas pressões costumam possuir isotermas retangulares, ou seja, taxa de adsorção muito alta sob baixas pressões, até atingir o equilíbrio e se manter no mesmo patamar a partir de uma determinada pressão.

Quando o adsorvente possui uma isoterma retangular, a regeneração do adsorvente deve ser realizada sob vácuo, para que a capacidade de carregamento do adsorvente seja restaurada a um nível aceitável (GRANDE, 2012). Porém, a aplicação de vácuo em sistemas cíclicos implica em um alto consumo de energia, o que deve ser considerado no planejamento do projeto para avaliação da viabilidade.

Segundo Riboldi e Bolland, 2017, os adsorventes funcionalizados com aminas exibem alta capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> sob baixas pressões e alta seletividade, principalmente perante o N<sub>2</sub> e robustez frente à água, o que fariam destes adsorventes uma promessa para a captura de CO<sub>2</sub>, principalmente em correntes de pós-combustão. Porém, como discutido anteriormente, isotermas do tipo retangulares requerem grande quantidade de energia na etapa de regeneração, o que põe em cheque a aplicabilidade em sistemas do tipo PSA. Ainda, como as zeólitas são hidrofílicas, uma etapa de secagem da corrente seria necessária anterior à alimentação das colunas, comumente baseada no uso de uma solução de glicol.

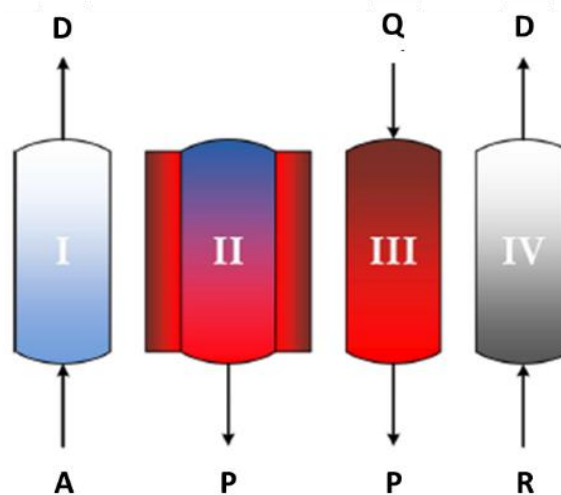
b. *Temperature Swing Adsorption (TSA)*

O processo TSA é aplicado quando o adsorvente é regenerado através do aumento da temperatura do sistema. Nos casos convencionais de aplicação deste método, o aumento da temperatura é proveniente de uma purga direta de gás não adsorvente ou de vapor quentes.

Entretanto, a aplicação direta de purga de gás quente para a captura de CO<sub>2</sub> não funciona, pois o produto desejado, o CO<sub>2</sub>, é o próprio adsorvato. Visto que o gás possui calor específico baixo, seria necessária uma grande quantidade de gás de purga para aquecer o leito apropriadamente e alcançar a remoção do adsorvato, e isso levaria à diluição do CO<sub>2</sub> (NTIAMOAH *et al.*, 2016).

Uma forma de evitar a diluição do CO<sub>2</sub> é através do aquecimento indireto do sistema, que pode ocorrer através de camisas, fitas elétricas de aquecimento ou serpentinas. A purga com gás não adsorvente, como N<sub>2</sub>, seria então aplicado somente para varrer o produto dessorvido para fora da coluna (NTIAMOAH *et al.*, 2016). A Figura 4 mostra o esquema deste processo:

Figura 4: Etapas do processo TSA com aquecimento indireto. A: Alimentação; D: Corrente descartada; P: Produto; Q: Purga de gás quente; R: Corrente para resfriamento.



Fonte: Adaptado de Nitiamoah *et al.*, 2016.

A primeira etapa é a alimentação. Ela ocorre através da inserção da corrente de gás pré tratada pela base da coluna, em temperatura e pressão ambientes. A corrente é alimentada até que a composição da corrente de saída esteja em torno de 3% de  $\text{CO}_2$ , indicando a saturação do adsorvente.

A seguir, inicia-se a regeneração por aquecimento indireto, através de uma camisa que aquece o sistema até a temperatura de regeneração. Durante o aquecimento, as válvulas da coluna permanecem fechadas, de modo que não há saída nem entrada de matéria.

A partir de então, a válvula na base da coluna e no topo são abertas simultaneamente. Pelo topo, ocorre a entrada do gás quente de purga, que pode ser um gás não adsorvente ou ainda uma corrente do próprio produto regenerado em ciclos anteriores. O fluxo dessa corrente arrasta o produto dessorvido para a saída pela base da coluna.

Finalizada a dessorção, a coluna é resfriada através de um fluxo de  $\text{N}_2$  ou ar em temperatura ambiente. Esta etapa dura aproximadamente o mesmo tempo de aquecimento da coluna.

Uma variação do TSA seria o ESA (*Electrical Swing Adsorption*), em que o calor para regeneração do adsorvente é proveniente da passagem de corrente elétrica por um adsorvente condutor.

Apesar da comunidade científica estudar intensamente a adsorção pelo processo PSA, o TSA pode se tornar uma boa alternativa devido à possibilidade de reaproveitar o calor

produzidos em outras etapas da planta em que estiver inserido para o aquecimento necessário para regeneração, reduzindo assim os custos.

Além disso, como visto anteriormente, apesar de as aminas serem seletivas ao CO<sub>2</sub>, elas possuem uma isoterma de adsorção que torna favorável o uso do TSA como alternativa. Ainda assim, o grande desafio se reverte para o controle da temperatura tanto da corrente de alimentação, como do processo em si, já que a amina pode se degradar e tornar o ciclo de adsorção ineficiente.

### 3.3. Adsorção

É chamada de adsorção a ligação de moléculas à uma superfície. A substância adsorvida é o adsorvato, que se liga ao material adsorvente ou substrato. A adsorção também pode ser definida como um processo de separação, no qual os componentes de uma fase fluida (líquida ou gasosa) são transferidos à superfície do adsorvente devido à diferença de concentração entre solução e superfície sólida (RUTHVEN, 1984).

A adsorção pode ser física (fisissorção) ou química (quimissorção). A fisissorção se estabelece por ligações do tipo van der Waals entre adsorvente e adsorvato. São ligações fracas e de longo alcance, geralmente reversíveis. Logo, para que haja adsorção de fato, é necessário que as moléculas se desloquem sobre a superfície para que percam energia e se acomodem sobre o material. Por outro lado, a quimissorção ocorre quando as moléculas se unem à superfície devido a ligações químicas. Tem por características a alta entalpia de adsorção, curto alcance e irreversibilidade (ATKINS, 1998).

Vários fatores contribuem para o sucesso da adsorção. Uma delas é a descontinuidade da superfície adsorvente. Quanto maior a quantidade de falhas, desníveis, arestas e vértices, mais moléculas irão se adsorver, já que estarão interagindo com mais átomos ao mesmo tempo, de modo a facilitar a sua acomodação. Outro fator é a velocidade de agitação, que diminui a espessura da camada limite e aumenta a taxa de transferência de massa. A temperatura também é um fator a ser controlado, considerando que a maioria dos processos de adsorção é exotérmica.

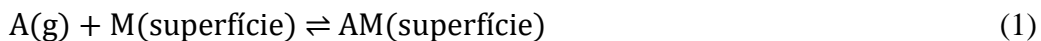
As isotermas de adsorção são de uso prático para o estudo do equilíbrio dinâmico entre adsorvente e adsorvato. Elas representam graficamente a variação do grau de recobrimento (razão entre número de sítios ocupados pelo número de sítios total) com a pressão, a uma temperatura constante. Existem vários modelos de representação das isotermas de adsorção. Entre elas se destacam as isotermas de Langmuir e de Freundlich pela sua representatividade (RUTHVEN, 1984).

### 3.3.1. Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é a mais simples de todas, originalmente desenvolvida para explicar a quimissorção. Ela é baseada em três hipóteses (ATKINS, 1998):

1. A adsorção ocorre em monocamada.
2. Todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros e a superfície é livre de defeitos.
3. A capacidade de uma molécula ser adsorvida num certo sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos.

A equação da isoterma pode ser obtida a partir da condição de equilíbrio dinâmico, que pode ser representado da forma:



onde  $k_a$  e  $k_d$  são as constantes de velocidade da adsorção e dessorção, respectivamente.

A velocidade de adsorção é proporcional a pressão parcial do adsorvato  $A$ ,  $C_e$ , e do número de sítios livres  $N(1-\theta)$ . Já a velocidade de dessorção é proporcional ao número de sítios ocupados  $N\theta$ , onde  $N$  é o número total de sítios e  $\theta$  é o grau de recobrimento. No equilíbrio:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a[C_e N(1 - \theta)] - [k_d N\theta] \approx 0 \quad (2)$$

Isolando  $\theta$ :

$$\theta = \frac{KC_e}{1+KC_e}; K = \frac{K_a}{K_d} \quad (3)$$

Usando-se a definição do grau de recobrimento como  $\theta = \frac{q}{q_m} = \frac{KC_e}{1+KC_e}$ , onde  $q_m$  é a quantidade de soluto máxima a ser adsorvida (equivalente à monocamada), pode-se linearizar a equação, resultando em:

$$\frac{C_e}{q} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{Kq_m} \quad (4)$$

### 3.3.2. Isoterma de Freundlich

O primeiro modelo empírico foi desenvolvido por Freundlich em 1926. A sua forma é dada pela Equação 5:

$$q = KC_e^{1/n} \quad (5)$$

A Equação 5 pode ser linearizada, encontrando a Equação 6:

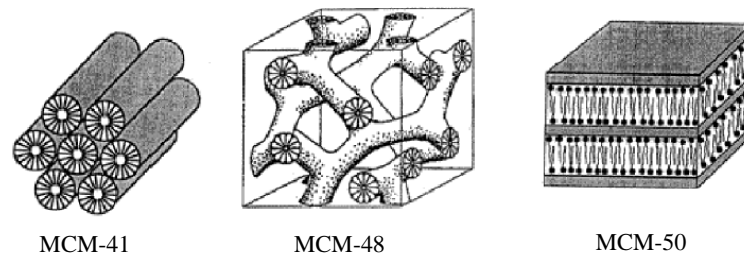
$$\log(q) = \log(k) + \frac{1}{n}\log(C_e) \quad (6)$$

### 3.4. Peneiras moleculares: MCM-41

As peneiras moleculares são materiais inorgânicos de estrutura cristalina rígida, com poros de dimensões homogêneas e distribuição regular. O nome vem da sua capacidade de discriminar moléculas a partir de seu peso molecular e tamanho. Elas são classificadas em microporosas (< 2 nm), mesoporosas (2-50 nm) e macroporosas (> 50 nm). Em especial, as microporosas e mesoporosas têm sido usadas largamente na catálise heterogênea por oferecerem alto grau de contato superficial com os adsorvatos, potencializando desta maneira a adsorção (ROTH e VARTULLI, 2005). É possível também modificar artificialmente o tamanho dos poros de um material de modo a produzir características desejadas.

As zeólitas, por exemplo, são compostos cristalinos aluminosilicatos com arranjo periódico do tipo  $TO_4$  (T = Al ou Si), com geometria tetraédrica e originalmente microporosos. Após intensivos estudos, a *Mobil Oil Corporation* conseguiu em 1992 desenvolver derivados de zeólitas dentro da mesoporosidade, conhecidos como M41S (BECK *et al.*, 1992). Estes são subdivididos em MCM-41 (fase hexagonal), MCM-48 (fase cúbica) e MCM-50 (fase lamelar com pouca estabilidade). A Figura 5 apresenta as fases estruturais da família M41S:

Figura 5: Representação das fases estruturais da família M41S.



Fonte: Bhattacharyya *et al.*, 2006.

Para a captura de CO<sub>2</sub>, Zeólitas, Carbonos Ativados, Nanotubos de Carbono e Peneiras Moleculares de Carbono são os mais pesquisados, pois possuem a maioria das propriedades necessárias para a captura de CO<sub>2</sub>. O MCM-41, por exemplo, possui alta área específica (700-1000 m<sup>2</sup>/g), poros de tamanho manipulável, e elevada capacidade de troca iônica, o que permite a funcionalização de sua superfície (SILVA, 2009).

Para sintetizar o MCM-41 são necessários quatro reagentes: uma fonte de sílica, um agente mineralizante, o direcionador de estrutura e o solvente.

A fonte de sílica é a unidade estrutural básica da peneira molecular, que compõe as suas paredes, e que confere estabilidade mecânica e térmica. Exemplos de fontes de sílica comerciais utilizadas são a sílica pirolizada, o silicato de sódio e o ortosilicato de tetraetila. Pode-se ainda utilizar fontes alternativas de sílica, para fins de redução e custo, como cinzas de carvão, cinzas de casca de arroz e diatomita (SCHWANKE, 2012).

O agente mineralizante visa a completa oxidação (mineralização) da fonte de sílica, tornando-a solúvel e capaz de se associar com as moléculas do direcionador de estrutura, formando assim mesofases periódicas, como será explanado mais adiante. Agentes mineralizantes típicos são o NaOH e o TMAOH (SCHWANKE, 2012).

O direcionador de estrutura, também chamado de surfactante, é um composto que possui moléculas anfílicas, ou seja, com grupos polares e hidrofílicos e grupos apolares hidrofóbicos. Quando sob diferentes temperaturas e concentrações, as moléculas anfílicas podem se agrupar de diferentes formas, resultando em micelas de geometrias esféricas, cilíndricas ou lamelares, que servirão de *template* para as espécies de sílica solúveis a envolverem, atraídas por compensação iônica. Já o solvente utilizado é a água (SCHWANKE, 2012).

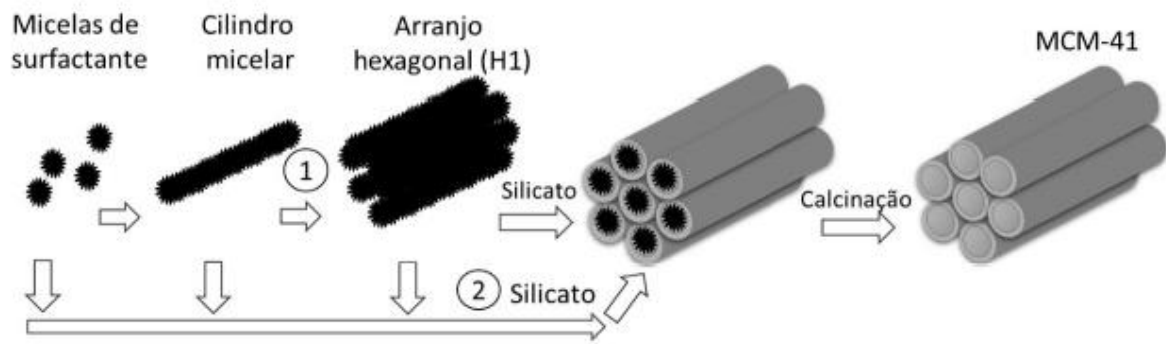
Os responsáveis pela criação do MCM-41 sugeriram dois mecanismos de síntese. No primeiro mecanismo, as moléculas anfílicas do direcionador estrutural, em uma concentração

crítica apropriada, formam micelas cilíndricas que se organizam em geometria hexagonal quando em solução (BECK *et al.*, 1992), deixando os grupos polares na porção externa e hidratados no solvente. A seguir, as espécies inorgânicas se acomodam ao redor das micelas, balanceando a sua superfície hidrofílica e construindo as paredes do material.

No segundo mecanismo, os ânions dos compostos silicatos contrabalanceiam os cátions do direcionador orgânico, mas também contribuem na formação das micelas cilíndricas e em sua ordenação (VARTULI *et al.*, 1994 *apud* BEZERRA, 2016).

A Figura 6 exhibe as duas rotas sugeridas por Beck *et al.*, 1992:

Figura 6: Rotas de síntese do MCM-41 sugeridas por Beck *et al.*, 1992.



Fonte: Bezerra, 2016.

A calcinação do material, após sua formação, é realizada para remover o direcionador estrutural remanescente nos poros cilíndricos e a água fisissorvida em sua superfície. As elevadas temperaturas da calcinação também desidratam e desidroxilam os compostos silicatos, resultando em um rearranjo das suas ligações que consolida a sua estrutura, em um processo chamado de condensação térmica. Além disso, a condensação térmica contrai a unidade de repetição do material. Diante disso, a calcinação pode ser considerada a última etapa da síntese do MCM-41 (BEZERRA, 2016).

Atualmente, o mecanismo mais aceito para formação do MCM-41 é o descrito por Huo *et al.*, 1994, sob condições em que não se faz necessária a formação de micelas cilíndricas em uma fase similar ao cristal líquido, antes da adição dos compostos inorgânicos. Ainda, de acordo com o tipo de surfactante, se aniônico ou catiônico, e do composto inorgânico, se positivo ou negativo, diferentes rotas de síntese são possíveis, pelo qual a rota de síntese do MCM-41 seria aquela do surfactante catiônico e composto inorgânico negativo. Mais detalhes sobre as rotas podem ser encontrados no trabalho de Huo *et al.*, 1994.



### 3.5. Métodos de preparação e mecanismo de reação do MCM-41 funcionalizado com amina

Como mostrado anteriormente, adsorventes funcionalizados com grupos aminados estão sendo estudados na adsorção do CO<sub>2</sub>. A proposta de impregnação dos adsorventes é baseada nas interações existentes entre grupos moleculares de caráter básico, como aminas, com a estrutura ácida da molécula de CO<sub>2</sub> (YANG *et al.*, 2008).

A funcionalização pode ser realizada por duas vias: a impregnação e a ancoragem.

O método de impregnação de aminas em suporte mesoporoso parte do princípio da difusão das aminas nos poros utilizando o gradiente de concentração como força motriz e pode ser realizada por via úmida. Este método é o mais simples de incorporação dos grupos amino em superfícies sólidas, e consiste em agitar as aminas juntamente do suporte com auxílio de um solvente. O solvente é então removido por evaporação. As vantagens desta metodologia consistem na praticidade de preparação, alta incorporação das aminas, e produto com menor comportamento corrosivo (UNVEREN *et al.*, 2017).

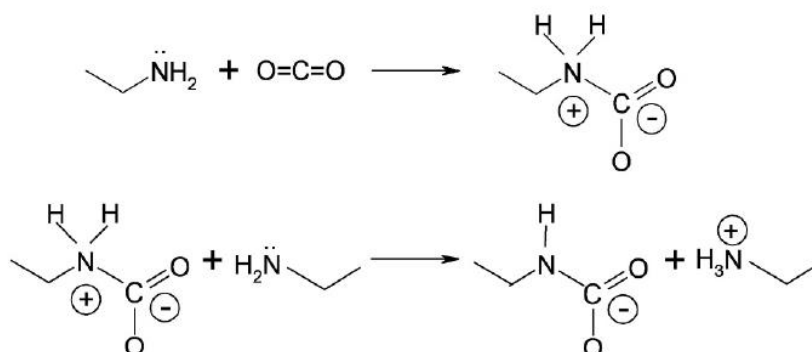
Já a ancoragem é realizada promovendo a ligação covalente entre as aminas e os grupos da superfície sólida, como por exemplo os aminosilanos e grupos silanóis. Neste método, as ligações entre as aminas e a superfície sólida é forte, o que requer maiores temperaturas para sua remoção (UNVEREN *et al.*, 2017).

A depender da estrutura das aminas, o mecanismo de reação com o CO<sub>2</sub> se diferencia, como mostrado a seguir.

#### 3.5.1. Aminas primárias

Caplow (1968) *apud* Liu *et al* (2015) sugeriu o mecanismo via formação de *zwitterion*, mostrado na Figura 7. Primeiramente, o par de elétrons do NH<sub>2</sub> ataca a molécula de CO<sub>2</sub> para formar o *zwitterion* de CO<sub>2</sub>-amina. Então, outra molécula de amina atua como base e deprotona o *zwitterion*, formando ácido carbâmico e o sal carbamato de amônio. Neste mecanismo, são necessárias duas moléculas de amina primária para captura de uma molécula de CO<sub>2</sub>.

Figura 7: Mecanismo de captura de CO<sub>2</sub> com aminas primárias.

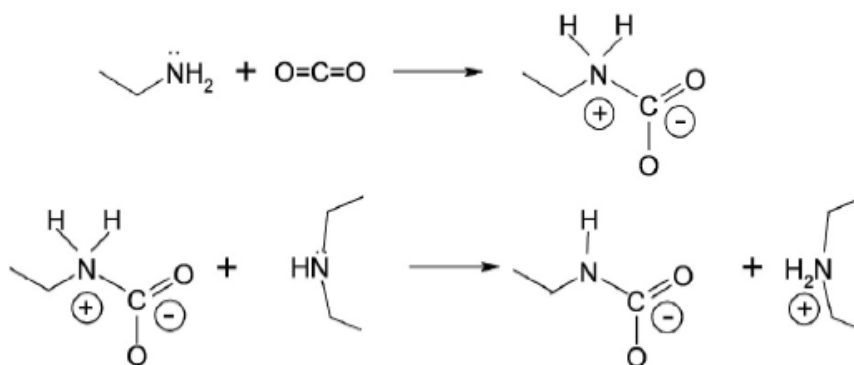


Fonte: Liu *et al.*, 2015.

### 3.5.2. Aminas primária e secundária

Para aminas primárias e secundárias, como mostrado na Figura 8, o *zwitterion* formado a partir da reação com uma amina primária (conforme o item anterior), reage com a amina secundária em uma reação ácido-base (Liu *et al.*, 2015).

Figura 8: Captura de CO<sub>2</sub> com amina primária e secundária.

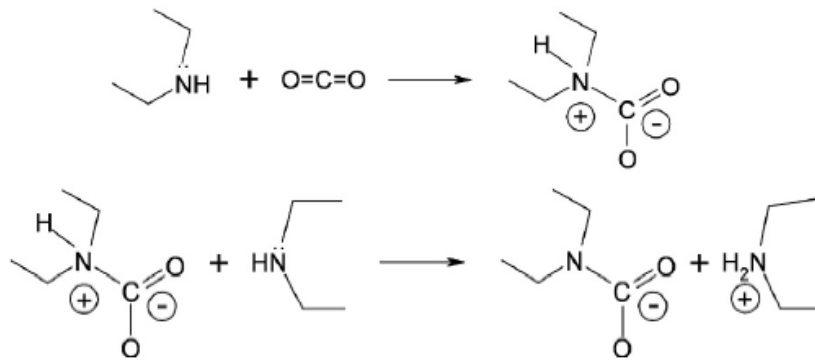


Fonte: Liu *et al.*, 2015.

### 3.5.3. Aminas secundárias

Neste caso uma molécula de CO<sub>2</sub> reage com a amina secundária e forma o carbamato de amônio diretamente, conforme Figura 9 (Liu *et al.*, 2015).

Figura 9: Mecanismo de captura de CO<sub>2</sub> através de aminas secundárias.



Fonte: Liu *et al.*, 2015.

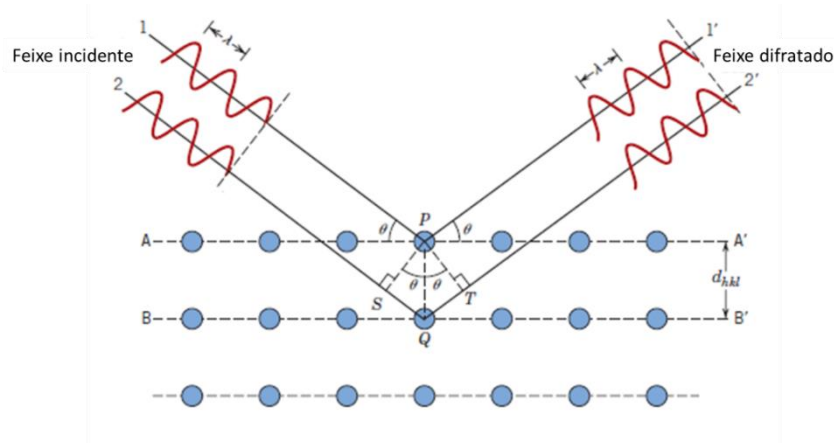
### 3.6. Técnicas de caracterização do material mesoporoso MCM-41

A caracterização apropriada dos materiais mesoporosos utilizados como suportes de catálise possui vários propósitos, entres eles confirmar a síntese do material desejado e a remoção do direcionador orgânico, extrair informações texturais de sua superfície, necessárias para avaliar o desempenho da adsorção, e avaliar a estabilidade térmica do material.

#### 3.6.1. Difração de raios X

Os raios X são uma forma de radiação eletromagnética que possui alta energia e comprimentos de ondas comparáveis às distâncias interatômicas. Ao incidir sobre um material, o feixe de raios X pode encontrar elétrons ou íons associados aos átomos em seu caminho, que irão espalhar os raios em todas as direções. Para que a difração ocorra é necessário que ela siga a condição de Bragg, que diz que se a diferença entre os comprimentos das trajetórias ( $(SQ) + (QT)$ ) de dois feixes incidentes em ângulo  $\theta$  for igual a um número inteiro,  $n$ , de comprimentos de onda, uma interferência construtiva dos raios espalhados também irá ocorrer segundo um ângulo  $\theta$  em relação aos planos (CALLISTER, 2005). Este fenômeno está representado na Figura 10:

Figura 10: Difração de raios X por planos de átomos A-A' e B-B'.



Fonte: Adaptado de Callister, 2005.

Em termos matemáticos:

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} \quad (7)$$

$$n\lambda = d_{hkl} \text{sen}\theta + d_{hkl} \text{sen}\theta \quad (8)$$

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}\theta \quad (9)$$

A Equação 9, chamada de Lei de Bragg, relaciona o comprimento de onda dos raios X e o espaçamento interatômico ao ângulo do feixe difratado.

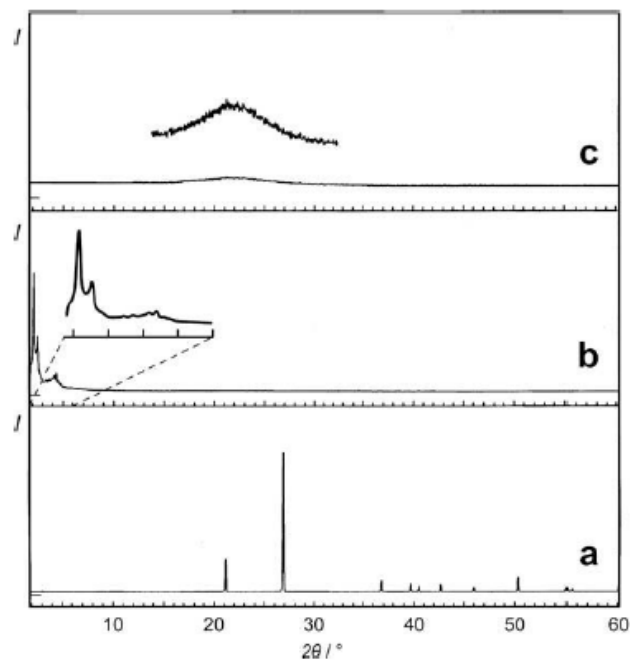
A técnica de difratometria de raios X é amplamente utilizada na caracterização de materiais mesoporosos, pois a disposição dos feixes difratados permite determinar a geometria da célula unitária e a intensidade permite determinar a posição dos átomos dentro da célula.

Sabe-se que a presença de picos bem definidos e de alta intensidade é característica de materiais cristalinos. Entretanto, os picos presentes no MCM-41 não se devem à cristalinidade, mas ao arranjo regular de poros na estrutura. Os poros, com menor densidade de elétrons, não espalharão o feixe de raios X como as paredes dos poros, causando a reflexão dos raios X e o aparecimento de picos no difratograma. Sendo assim, o MCM-41 como sintetizado, com o direcionador em seus poros, forma feixes difratados de menor intensidade que a amostra calcinada, ou seja, sem o direcionador em seus poros. Isto pode ser utilizado como confirmação da eliminação do direcionador de sua estrutura e da manutenção da estrutura regular (MEYNEN, 2009).

As sílicas mesoporosas difratam os raios X em baixo ângulo, tipicamente entre  $0,5^\circ$  e  $8^\circ$ , diferentemente dos materiais cristalinos. O material mesoporoso MCM-41 possui um difratograma padrão característico pela presença de quatro picos, referentes aos planos (100), (110), (200), (210).

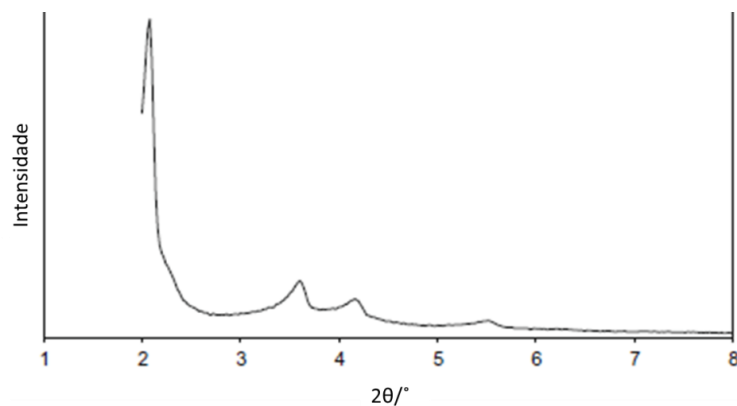
A Figura 11 compara os padrões de DRX em diferentes amostras de sílica e a Figura 12 mostra um difratograma típico de uma amostra de MCM-41:

Figura 11: Padrões de DRX para diferentes amostras de sílica. a) Quartzo (cristalino). b) Sílica mesoporosa (baixo ângulo). c) Sílica amorfa.



Fonte: Meynen, 2009.

Figura 12: Difratograma de raios X padrão para o MCM-41 sintetizado com sílica Aerosil.



Fonte: Meynen, 2009.

Além de analisar os feixes difratados e suas intensidades para caracterizar o material, pode-se calcular os parâmetros característicos da estrutura. O parâmetro de célula das estruturas mesoporosas representa a distância média entre dois poros ( $D_p + e$ ). Ele pode ser facilmente calculado levando-se em consideração a distância interplanar referente ao primeiro pico do difratograma do MCM-41,  $d(100)$ . Este cálculo é feito através da Equação 10:

$$a_0 = \frac{2d(100)}{\sqrt{3}} \quad (10)$$

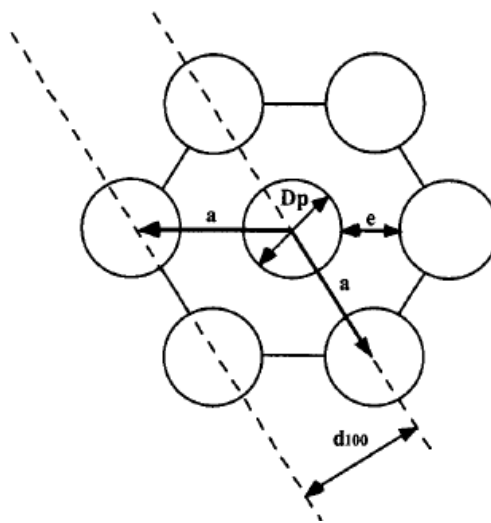
A distância  $d(100)$ , por sua vez, pode ser calculada através da Lei de Bragg. Para equipamentos operando raios de  $\text{CuK}\alpha$ , por exemplo, a equação é:

$$\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 2d(100)\text{sen}\theta \quad (11)$$

Sendo  $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5406\text{\AA}$  (BASUMATARY, 2015).

A Figura 13 permite uma melhor visualização dos parâmetros característicos da estrutura do MCM-41:

Figura 13: Representação esquemática da estrutura do MCM-41 no plano (100).



Fonte: Broyer, 2002.

### 3.6.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

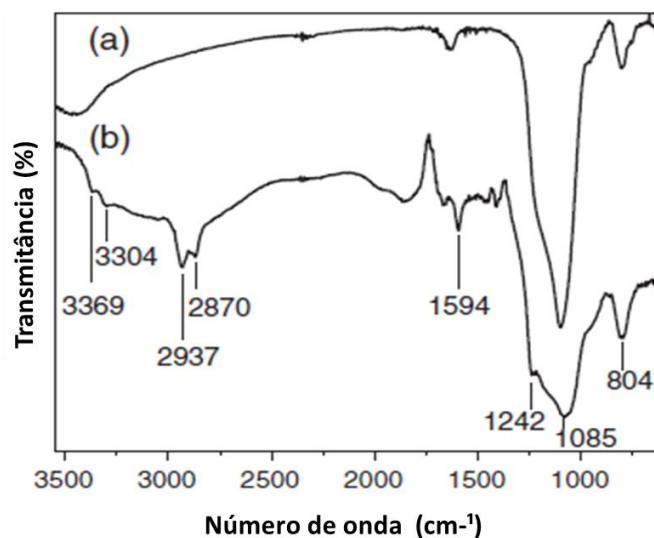
A espectroscopia de infravermelho é largamente utilizada no meio científico para a caracterização de materiais. Isso é possível devido à natureza da matéria de se comportar como ondas e também como partículas, como as ondas eletromagnéticas. Isso possibilita que as moléculas absorvam energia de forma quantizada de acordo com a quantidade necessária para subir de um nível de energia para outro, na presença de uma fonte de eletromagnetismo.

Essa absorção se manifesta de diferentes formas, como por exemplo, a ocupação de um elétron em outro orbital, rotação da molécula no espaço ou vibração de suas ligações. Cada faixa do espectro eletromagnético causa uma excitação distinta nas moléculas que permite a obtenção de diferentes informações sobre um material.

A faixa do infravermelho promove a vibração das ligações do material. Como cada ligação absorve uma frequência característica, a leitura dessa absorção permite a identificação dos grupos funcionais ali presentes (KLEIN, 2012).

O equipamento mais comumente utilizado para este método é o espectrômetro infravermelho com transformada de Fourier. Ele irradia todas as frequências de infravermelho simultaneamente na amostra e utiliza uma operação de Fourier para detectar as frequências que foram absorvidas. As informações são então plotadas em um espectro de porcentagem de transmitância versus número de onda, como visto na Figura 14 (KLEIN, 2012):

Figura 14: Exemplo de espectro de absorbância de infravermelho.



Fonte: Adaptado de Mello *et al.*, 2009.

A espectroscopia de infravermelho pode ser utilizada para a identificação estrutural de compostos inorgânicos silicatos, como zeólitas e o MCM-41. Além disso, essa técnica pode ser utilizada para identificar acidez na superfície e substituição isomórfica na estrutura de zeólitas, assim como uma avaliação qualitativa da quantidade de uma espécie presente, através da intensidade dos picos de absorção (MEYNEN, 2009).

Visto que a síntese do MCM-41 requer uma etapa de calcinação referente à eliminação do direcionador orgânico de sua estrutura, utiliza-se este método espectroscópico para verificar a ausência de picos típicos do direcionador realizando-se testes antes e após a calcinação. Ele também é utilizado para identificar o sucesso da funcionalização do MCM-41 com outros compostos, como as aminas, através da presença de picos típicos de suas funções orgânicas.

### 3.6.3. *Análise Térmica*

Segundo a Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC), define-se análise térmica como “Um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida como função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura”. Logo, para que uma técnica seja classificada como análise térmica ela deve medir uma propriedade física e essa medida deve ser uma função da temperatura feita em um programa onde esta variável é controlada (IONASHIRO, 2004).

Existem várias técnicas utilizadas neste meio, como: Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Detecção de gás desprendido (EGA), Análise termomecânica (TMA), entre outras. Estas técnicas fazem possível o estudo de várias propriedades dos materiais, sejam elas a variação de massa, estabilidade térmica, quantidade de água fisisorvida e quimissorvida, ponto de fusão, calores específicos, diagramas de fase, transições de vidro e etc.

Entre essas várias técnicas, destaca-se a termogravimetria e a termogravimetria derivada na caracterização de materiais mesoporosos. Isso porque elas fornecem dados importantes na preparação destes materiais, como a temperatura ótima de calcinação para eliminação do direcionador orgânico, a quantidade de água adsorvida durante determinado processo, bem como a quantidade de grupos silanóis presentes na superfície do material e também possibilita a realização de estudos cinéticos (Souza *et al.*, 2005).



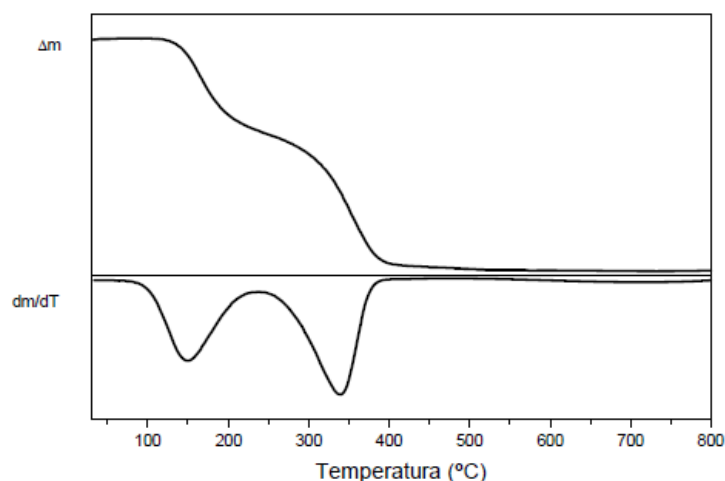
A termogravimetria é um ensaio que mede a variação de massa de uma amostra que é continuamente registrada como função do tempo e /ou temperatura em que a amostra é inserida. Ela é dividida em termogravimetria dinâmica, isotérmica e quase-isotérmica. Na dinâmica, a variação de massa é registrada continuamente enquanto a temperatura aumenta. Na isotérmica, a temperatura é constante e a variação da massa é registrada em função do tempo. Finalmente, na quase-isotérmica a temperatura permanece constante quando a perda de massa se inicia, voltando a variar quando a massa se estabilizar novamente.

O equipamento utilizado é uma termobalança sensível o suficiente para captar rápidas variações de massa. Os gráficos gerados fornecem informações relacionadas à composição e estabilidade térmica da amostra dos produtos intermediários e dos produtos formados.

Já a Termogravimetria Derivada é a derivada da variação de massa em função do tempo ou temperatura, ou seja, a derivada primeira da curva gerada pela TG. Enquanto no gráfico da TG os desníveis correspondem às variações de massa sofridas pela amostra, na DTG as curvas são substituídas por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra (IONASHIRO, 2004).

Apesar das informações gráficas serem as mesmas, a DTG permite a visualização melhor dos dados, permitindo, por exemplo, obtermos a perda ou ganho de massa a partir da altura do pico em determinada temperatura e obter a temperaturas de início e fim de um evento com precisão. Exemplos de curvas de TG e de DTG são mostradas na Figura 15:

Figura 15: Curvas de TG/DTG do ácido acetilsalicílico.



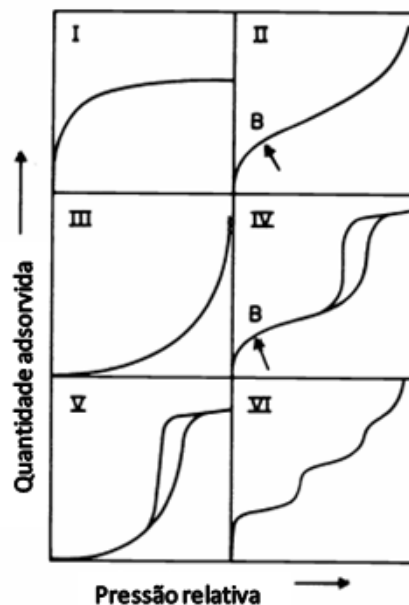
Fonte: Ionashiro, 2004.

### 3.6.4. Fissiorção de $N_2$ à 77K

A caracterização textural da superfície do MCM-41 é necessária, pois grande parte do seu poder catalítico está ligado a esta propriedade, além de ser utilizada para confirmar a estrutura sintetizada. Esta caracterização consiste na fissiorção de moléculas sonda como  $CO_2$ , Ar,  $N_2$ , entre outros, sobre o suporte à baixa temperatura, comumente 77K, de modo a gerar isotermas cujas formas revelam detalhes sobre as características do material.

Existem seis tipos principais de isotermas segundo a IUPAC, sendo cada uma função do tamanho do poro sobre o processo de adsorção (TEIXEIRA *et al.*, 2001). A isoterma do tipo IV é particularmente importante, pois ela é própria de materiais com poros razoavelmente grandes, na faixa da mesoporosidade, como o MCM-41. A Figura 16 representa a classificação de isotermas da IUPAC:

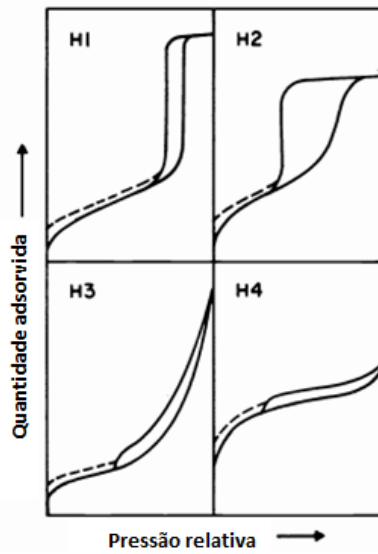
Figura 16: Classificação de isotermas segundo a IUPAC.



Fonte: Sing *et al.*, 1985.

Observa-se que a isoterma do tipo IV é acompanhada de histerese, decorrente da distinção entre os caminhos de evaporação e condensação. A histerese é ainda função do formato do poro e do menisco do líquido. Por consequência disso, existem quatro subtipos de histerese do tipo IV, como observa-se na Figura 17:

Figura 17: Classificação de histerese segundo a IUPAC.

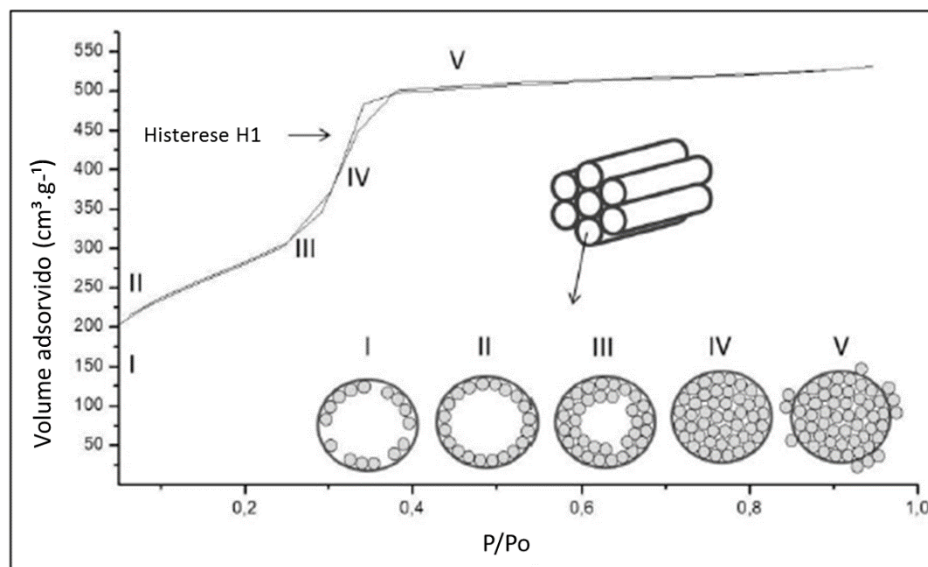


Fonte: Sing *et al.*, 1985.

A histerese do tipo H1 é proveniente de um material que possui uma distribuição de tamanho de poros estreita do tipo cilíndrica com partículas esféricas. Já a do tipo H2 possui poros cilíndricos de tamanhos irregulares e partículas esféricas. As histereses do tipo H3 e H4 são características de sólidos formados de agregados de partículas, resultando em geometrias diversas de tamanhos regulares (H3) ou irregulares (H4).

A Figura 18 exemplifica um gráfico de adsorção/dessorção de  $N_2$  e suas regiões para o MCM-41:

Figura 18: Isoterma de adsorção e dessorção de  $N_2$  do MCM-41.



Fonte: Schwanke *et al.*, 2012.

- **Região I:** Moléculas de nitrogênio se adsorvem sobre o material.
- **Região II:** Formação de monocamada. Neste estágio é possível calcular a área específica através da equação de BET.
- **Região III:** Desenvolvimento de multicamadas sobre a monocamada.
- **Região IV:** A quantidade de nitrogênio adsorvido aumenta bruscamente resultando no preenchimento dos poros. Esta é a zona de condensação capilar.
- **Região V:** Após o poro ser totalmente preenchido, uma pequena quantidade é adsorvida nas paredes externas. Nesta região é possível calcular o volume total do poro pelo volume adsorvido em pressões relativas  $P/P_0$  de 0,95-0,99 (SCHWANKE, 2012).

A adsorção/dessorção de  $N_2$  oferece informações sobre a área superficial, a porosidade e o volume dos poros, assim como sua distribuição. O cálculo da área superficial baseia-se na quantidade de adsorvato que se adere na superfície até a formação de uma monocamada. O modelo de BET (Brunauer- Emmet-Teller) é utilizado para fazer o cálculo da área superficial através da Equação 12, dentro da faixa de pressão relativa entre 0,05 e 0,35 (TEIXEIRA, 2001):

$$BET = n_m N_A \cdot A \cdot 10^{-18} m^2 g^{-1} \quad (12)$$

Em que  $n_m$  é o número de moléculas adsorvidos da monocamada,  $N_A$  é o número de Avogrado, e  $A$  é a área da seção transversal da molécula sonda, no caso do  $N_2$  o valor é  $0,162 \text{ nm}^2$ .

O volume total do poro é obtido pelo volume de nitrogênio adsorvido em uma pressão relativa de 0,95-0,99, quando o poro está preenchido com o líquido condensado do adsorvente. Logo, este valor pode ser expresso como volume do gás adsorvido ou, mais comumente, pelo volume do líquido condensado. Neste caso, se usa a Equação 13:

$$V_l = 1,54 \cdot 10^{-3} \cdot V_{ads} \quad (13)$$

Já para o cálculo da distribuição do tamanho de poro, usa-se o método BJH (Barret – Joyner - Halenda). Este método utiliza o conceito de condensação capilar, que é definido como a condensação de um líquido nos poros à uma pressão relativa menor que a unidade, resultante do fato da pressão de equilíbrio sobre um menisco côncavo (poros cilíndricos) ser menor que o da pressão de vapor do adsorvente. Utiliza-se então a equação de Kelvin para relacionar o

tamanho do poro com a pressão de condensação, assumindo o esvaziamento do poro saturado gradativamente à medida que a pressão decai.

## 4. METODOLOGIA

São apresentados nesse capítulo os materiais utilizados, os procedimentos experimentais e as técnicas empregadas para atender aos objetivos propostos.

### 4.2. Síntese da zeólita MCM-41

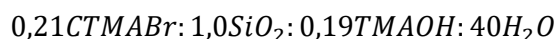
#### 4.2.1. Materiais

Para a síntese das peneiras moleculares foram utilizados os seguintes reagentes:

- Fonte de sílica – Sílica (Aerosil 380)
- Codirecionador – Hidróxido de tetrametilamônio pentahidratado - TMAOH, (Sigma, 97%)
- Direcionador estrutural – Brometo de Cetiltrimetilamônio – CTMABr (Vetec, 98%)
- Solvente – Água destilada

#### 4.2.2. Síntese Hidrotérmica

A síntese da MCM-41 foi feita adaptando-se o método de síntese hidrotérmica de Cheng *et al.*, (1997). Primeiro, preparou-se uma solução aquosa de TMAOH e CTMABr à 50°C e constante agitação. Após obter uma solução límpida, esta foi resfriada à temperatura ambiente, e a fonte de sílica foi adicionada gradativamente. Esta nova solução foi agitada por duas horas à temperatura ambiente e então envelhecida por 24h. A composição molar do gel é:



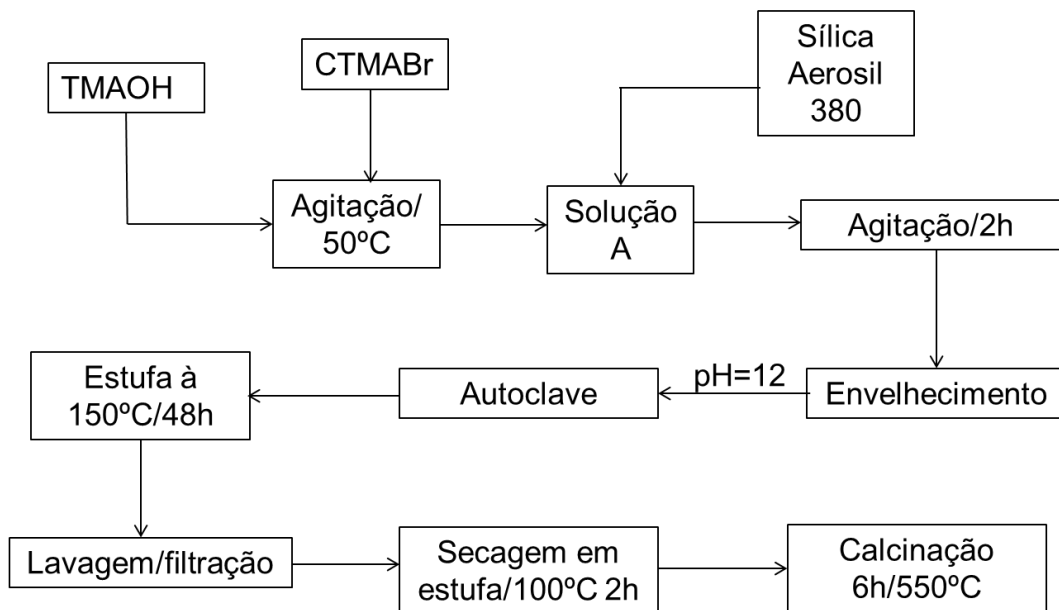
O gel formado foi adicionado a um recipiente de teflon com tampa e inserido a uma autoclave, que foi levada à estufa por 48h à 150°C sob pressão autógena e circulação de ar. Ao término da síntese o sólido foi lavado com água destilada e seco em estufa à 100°C.

#### 4.2.3. Calcinação dos materiais

Materiais orgânicos ainda presentes nos poros são degradados e desta forma eliminados através de calcinação. Seguiu-se a metodologia de Cheng *et al.* (1997), que calcinou as amostras em mufla por 6h. Entretanto, ao invés de utilizar temperatura de 550°C, utilizou-se 600°C, como resultado da análise térmica realizada.

A Figura 19 mostra o fluxograma da síntese do MCM-41.

Figura 19: Fluxograma de preparação do MCM-41.



Fonte: Autor.

#### 4.3. Impregnação do material mesoporoso MCM-41

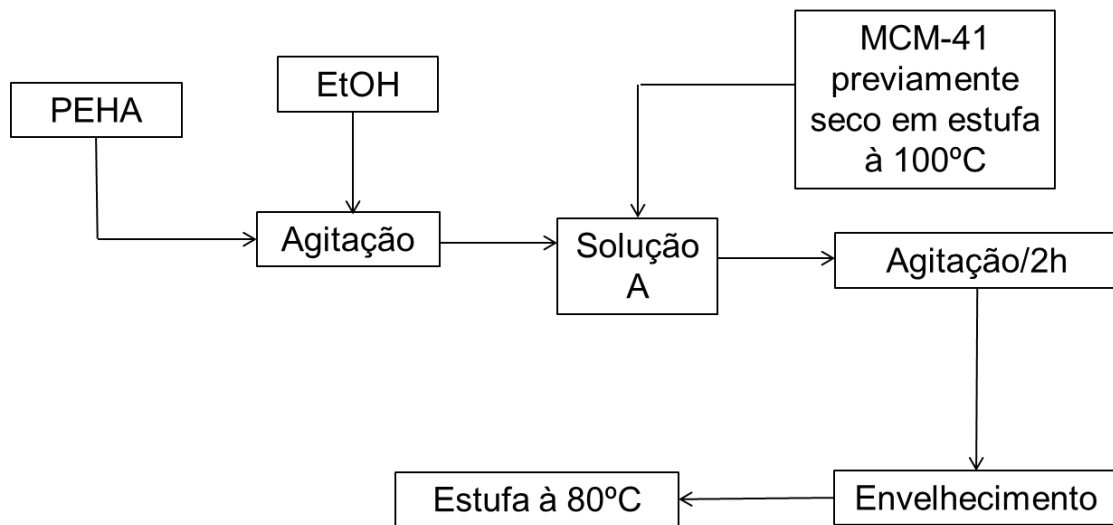
O material mesoporoso foi impregnado pelo método de impregnação por via úmida, que ocorre da seguinte forma: Inicialmente as amostras são secas a 100°C durante duas horas. Então prepara-se soluções da amina 0,5M usando etanol como solvente. Pesa-se a massa do suporte seco. Depois mede-se os volumes das soluções de aminas necessários para obter os carregamentos desejados e os agita em 10 mL de etanol até dissolução. Em seguida, adiciona-se lentamente a massa do suporte pesado sobre o novo volume de solução etanólica e agita-se por 2 h em temperatura ambiente. A solução é decantada de um dia para o outro e por fim, o solvente é evaporado em estufa à 80°C.

A amina utilizada para a impregnação do adsorvente MCM-41 calcinado foi a pentaetilenohexamina. Os motivos desta escolha foram a sua alta estabilidade térmica,

seletividade ao CO<sub>2</sub> e alta capacidade de captura, além de ser uma amina pouco testada na literatura e uma escolha viável às possibilidades financeiras do projeto. Visto que Liu *et al.*, 2015, obteve seus melhores resultados com 40% de carregamento, optou-se por realizar testes com o carregamento de 25% e de 40% de amina, para fins iniciais de comparação.

A Figura 20 mostra o fluxograma de impregnação do MCM-41 calcinado.

Figura 20: Fluxograma de impregnação do MCM-41 calcinado.



Fonte: Autor.

#### 4.4. Caracterização dos materiais

##### 4.4.1. Difratomia de Raios-X

Para analisar as propriedades de estrutura do suporte foram realizadas difratometrias de raios X com um difratômetro da Bruker, modelo D8 Advance Davinci em uma varredura angular de 1 a 10°. Utilizou-se radiação de CuK $\alpha$  e filtro de níquel com voltagem de 40kV e corrente de 40mA. O feixe de raios X foi defasado em relação à amostra em uma velocidade de 0,5 min<sup>-1</sup> e passo de 0,02°.

##### 4.4.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção das amostras calcinadas e não calcinadas foram obtidos na região do infravermelho médio entre 500-4000 cm<sup>-1</sup>. O equipamento utilizado foi do modelo Vertex 70 da Bruker, sendo o KBr o meio dispersante.



#### 4.4.3. Análise Térmica

Os ensaios termogravimétricos do suporte sintetizado foram realizados pelo CETENE em uma faixa de 30-900°C, taxa de aquecimento de 5°C/min e atmosfera de N<sub>2</sub>. O equipamento utilizado foi uma termobalança modelo Netzsch STA 449F3.

#### 4.4.4. Fisissorção de N<sub>2</sub> à 77K

A caracterização textural do MCM-41 foi realizada à 77K pelo CETENE na faixa de pressão relativa de 0,05-0,95. As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram utilizadas para determinar a área superficial do suporte, volume do poro, diâmetro do poro e espessura da parede, assim como a distribuição do tamanho do poro.

### 4.5. Ensaio de adsorção de CO<sub>2</sub>

Para determinação da capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> do adsorvente utilizou-se um microadsorvedor acoplado à uma suspensão magnética, da Rubotherm, para gerar isotermas experimentais de adsorção.

A metodologia de análise consistiu na medida da massa do adsorvente à proporção que ocorre o fenômeno de adsorção do adsorvato, sendo executada basicamente em quatro etapas: medida do efeito do empuxo sem amostra, reativação da amostra, medida do efeito do empuxo com amostra e medida da massa adsorvida.

Foi utilizado 1g de MCM-41 no ensaio, que foi ativado com fluxo gasoso de gás hélio a fim de retirar as moléculas fisissorvidas e impurezas. A temperatura de ativação do MCM-41 sintetizado foi de 120°C, haja vista que sua análise térmica apontou dessorção de água de sua superfície à esta temperatura e estabilidade térmica do material. Já para o MCM-41 modificado com amina seguiu-se a recomendação de Liu *et al.*, 2015, cujos estudos recomendaram o uso de 100°C para evitar degradação das amins. Após estabilização da massa o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente e mantido sob vácuo. A medição da massa adsorvida foi executada numa faixa de pressão de 1-30 bar à 25°C.

A seguir, os dados experimentais foram ajustados ao modelo de Langmuir (Equação 14) segundo uma regressão não linear usando-se o programa Origin 6.0.

$$q = \frac{q_m \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (14)$$

Onde,

$q$  = Capacidade de adsorção

$q_m$  = Capacidade de adsorção máxima

$K$  = Parâmetro relacionado à energia de ligação entre adsorbato e adsorvente

$C_e$  = Concentração do adsorbato (ou pressão)

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.2. Síntese da zeólita MCM-41

A etapa de síntese foi realizada conforme a metodologia do item anterior. Observa-se nas Figuras 21 e 22 os sistemas utilizados no processo de síntese:

Figura 21: Sistema de agitação montado para a síntese do MCM-41.



Fonte: Autor.

Figura 22: Frasco de teflon e autoclave de aço inoxidável utilizado para o tratamento hidrotérmico.



Fonte: Autor.

Após a síntese hidrotérmica o produto sintetizado foi encaminhado para calcinação em mufla. Esta etapa visa a remoção do direcionador orgânico ocluído nos poros do suporte, finalizando-se a etapa de síntese. Ao fim desta etapa, obteve-se um material de coloração branca como segue a Figura 23:

Figura 23: Amostra de MCM-41 após a calcinação.



Fonte: Autor.

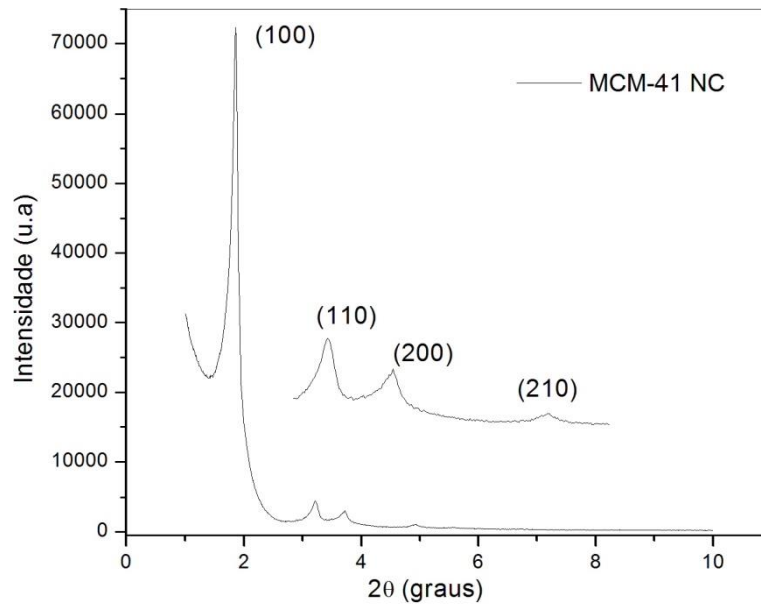
### 5.3. Caracterização do MCM-41 sintetizado

O material mesoporoso sintetizado foi caracterizado por diversas análises com o propósito de obter maiores informações sobre a sua estrutura e superfície.

#### 5.3.1. Difractometria de raios X

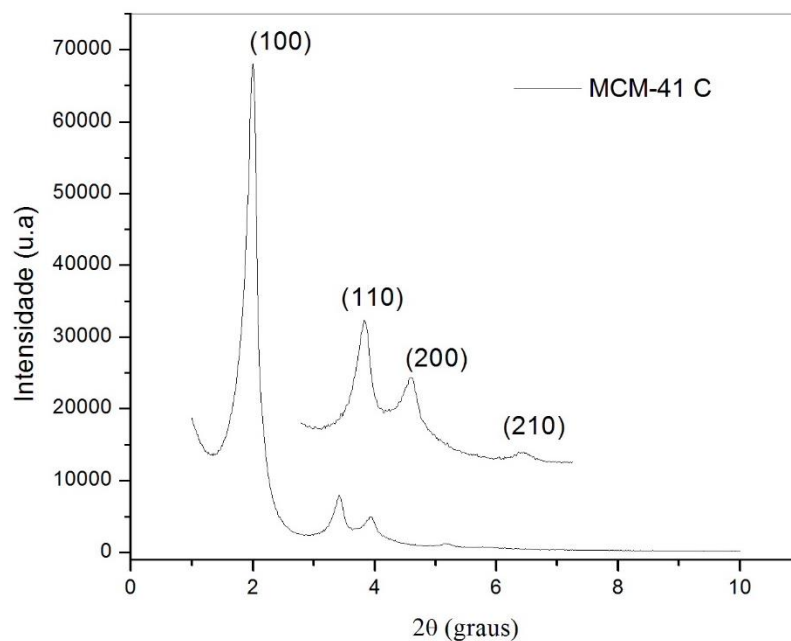
As Figuras 24 e 25 são de difratogramas das amostras de MCM-41 como sintetizado e calcinado, respectivamente. Comumente, a presença do pico de difração centrado em 1,8 ou 1,9 indica a formação de material mesoporoso, porém de forma desordenada. Para que o MCM-41 tenha alto grau de organização e de qualidade dos canais mesoporosos é necessário que se formem quatro picos. Em ambas as amostras os quatro picos característicos do MCM-41 referentes aos planos (100), (110), (200) e (210) estão presentes, sugerindo a formação da fase hexagonal com alta organização dos canais mesoporosos (BARBOSA, 2009).

Figura 24: Difratoograma de raios X da amostra de MCM-41 não calcinada.



Fonte: Autor.

Figura 25: Difratoograma de raios X para a amostra de MCM-41 calcinada.



Fonte: Autor.

Na Tabela 2 estão os parâmetros estruturais calculados do suporte. O parâmetro do arranjo hexagonal ( $a_0$ ) para as amostras foi calculado através da Equação 10. Esse parâmetro é determinado com base na reflexão do plano (100), evidenciado pelo pico mais intenso do material mesoporoso MCM-41.

Tabela 2: Principais parâmetros do arranjo hexagonal mesoporoso do MCM-41.

Amostra	Índice (hkl)	$2\theta$ (graus)	$d_{(100)}$ nm	$a_0$ (nm)	$\Delta a_0$ (nm)
MCM-41 NC	100	1,858	4,751	5,486	0,352
MCM-41 C	100	1,987	4,446	5,134	

Fonte: Autor.

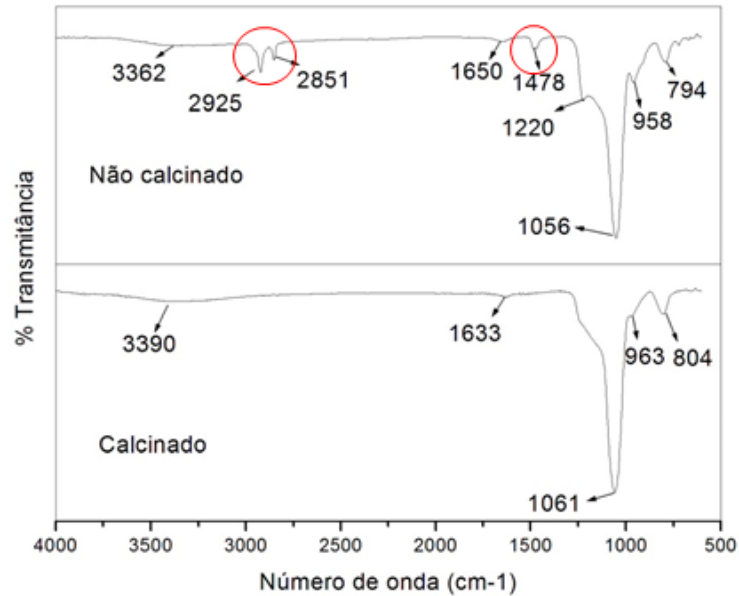
Com base nos difratogramas de raios X observamos que as resoluções dos picos de difração em ambas as amostras são similares. Houve um deslocamento do ângulo  $2\theta$  referente ao pico de reflexão do plano (100) de 1,858 para 1,987 na amostra calcinada. Este deslocamento influencia diretamente no diâmetro do poro, analisada pelo BET, diminuindo-o. O valor do parâmetro de rede na amostra calcinada foi menor, o que pode estar relacionado à condensação dos grupos silanóis e à contração da rede de sílica. Também observamos que a intensidade do pico de reflexão do plano (100) foi menor na amostra calcinada, mas que a intensidade dos picos de um modo geral aumentou. Isso já era esperado, pois a liberação dos canais porosos através da calcinação resulta em maior contraste de densidade eletrônica, resultando em maior reflexão dos raios X. Este resultado implica em um maior ordenamento estrutural do material.

### 5.3.2. Espectroscopia na região do infravermelho

A fim de verificar a eliminação completa do direcionador orgânico CTMa+ contido nos poros da peneira sintetizada, foram realizados testes espectroscópicos de infravermelho antes e após a calcinação. Esta verificação ocorre através do desaparecimento das frequências vibracionais típicas dos grupos do direcionador. Além disso, este espectro servirá como base de comparação para os testes realizados com as peneiras impregnadas com as aminas.

Na Figura 26 se encontram os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR):

Figura 26: Espectro de infravermelho para MCM-41 não calcinado e calcinado.



Fonte: Autor.

O espectro de infravermelho do MCM-41 é muito característico, tornando fácil a identificação das funções presentes na sua estrutura.

Pode-se verificar que na amostra não calcinada estão presentes duas bandas em 2925 e 2851  $\text{cm}^{-1}$  referentes aos estiramentos das ligações C-H ( $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ ) presentes no surfactante. Encontra-se também uma banda de deformação dessas ligações em 1478  $\text{cm}^{-1}$ . Em 3362  $\text{cm}^{-1}$  é possível encontrar a banda sutil referente as hidroxilas presentes na água adsorvida e grupos silanóis na superfície. O fato desta banda se apresentar de maneira sutil está ligada ao modo de armazenamento do material, conservando-o da umidade do ambiente. Às moléculas de água, acompanha-se uma banda em 1650  $\text{cm}^{-1}$  em relação à vibração de deformação. Já as bandas de absorção em 1056 e 1220  $\text{cm}^{-1}$  se referem à vibração de estiramento assimétrico do grupo Si-O-Si. Percebe-se que a banda em 1220  $\text{cm}^{-1}$  fica menos resolvida quando os materiais são calcinados devido ao deslocamento da banda de 1056  $\text{cm}^{-1}$  em direção a maiores números de onda (neste caso para 1061  $\text{cm}^{-1}$ ). Em 958  $\text{cm}^{-1}$  encontra-se vibrações do grupo Si-OH e em 650-795  $\text{cm}^{-1}$  picos de absorção de sílica livre.

A amostra calcinada deve apresentar as mesmas características da não calcinada, exceto pelas bandas dos grupos orgânicos. Logo, a eliminação do direcionador orgânico CTMABr foi confirmada. O espectro também se assemelha com os dados espectrais do MCM-41 de Basumatary *et al.* (2015), assegurando a sua formação.

Os valores das principais frequências vibracionais e suas atribuições para o MCM-41 na forma não calcinada estão compilados na Tabela 3:

Tabela 3: Resumo das bandas presentes na amostra de MCM-41 na forma não calcinada.

<b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Banda de estiramento</b>
2925; 2851	Estiramento das ligações C-H do surfactante
3362	Água adsorvida e grupos silanóis na superfície
1650	Vibração de deformação da água adsorvida
1478	Vibração de estiramento das ligações C-H
1220; 1056	Estiramento assimétrico do grupo Si-O-Si
958	Vibração do grupo Si-OH
794	Vibração de deformação do grupo Si-O-Si
794	Sílica Livre

Fonte: Autor.

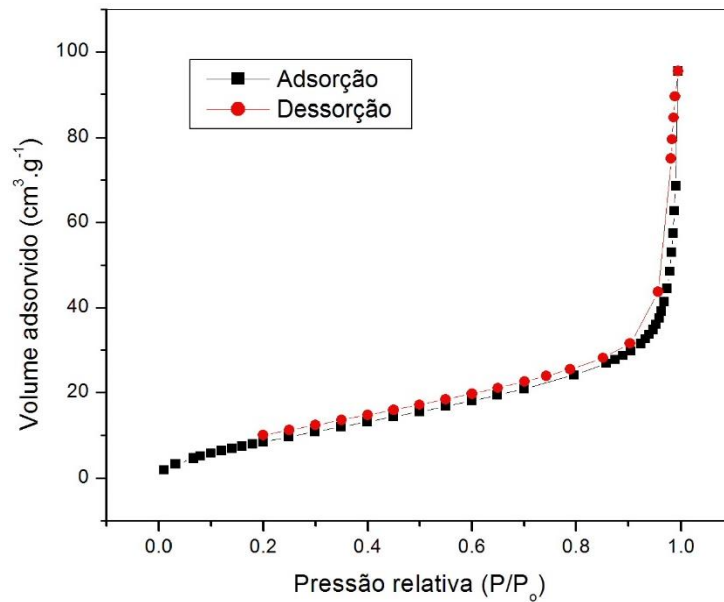
### 5.3.3. Adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>

A Figura 27 e 28 apresentam as isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> referentes ao MCM-41 sintetizado e calcinado, respectivamente.

Segundo a IUPAC, os materiais mesoporosos apresentam isotermas de fisissorção do tipo IV, devido ao tamanho de seus poros, e histerese do tipo H1, se possuírem poros cilíndricos e distribuição estreita. Essas curvas permitem o cálculo de propriedades de superfície necessárias para melhor avaliar a sua capacidade adsortiva do CO<sub>2</sub>.

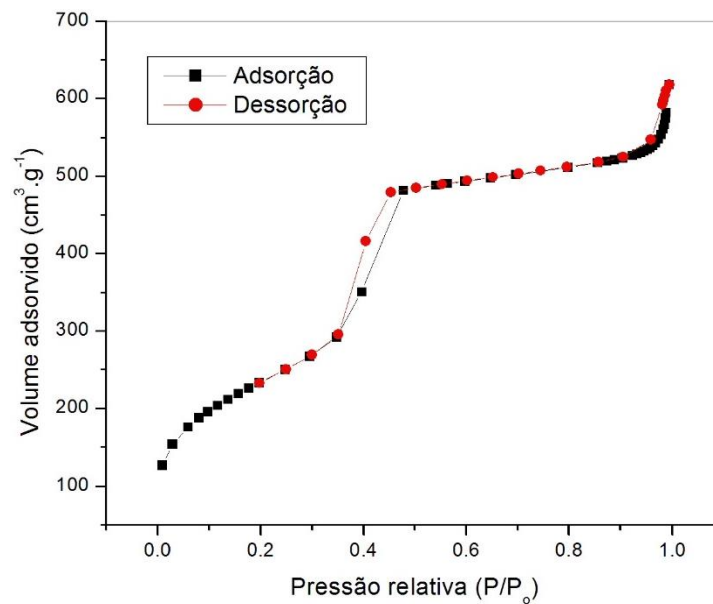


Figura 27: Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> à 77K do MCM-41 não calcinado.



Fonte: Autor.

Figura 28: Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> à 77K do MCM-41 calcinado.



Fonte: Autor.

Como pode-se observar pelas isotermas de adsorção, a presença do direcionador orgânico nos poros altera significativamente o perfil de adsorção sobre o adsorvente. A isoterma da Figura 27, do material não calcinado, é do tipo II, característico de adsorventes não porosos ou macroporosos com adsorção multicamada irrestrita, como classificado pela IUPAC (1984).

Após a desobstrução dos poros através de calcinação, a isoterma de adsorção do MCM-41 apresenta as regiões típicas propostas por Schwanke (2012). A isoterma é do tipo IV com histerese do tipo H1 entre uma faixa estreita de pressão relativa ( $P/P_0 = 0,35-0,5$ ), resultante de processos diferentes de condensação capilar. Este tipo de histerese confirma a geometria cilíndrica dos poros.

A área superficial específica foi calculada pelo método BET (Brunauer- Emmet- Taller) proposto por Brunauer *et al.* (1938). O volume médio dos poros foi determinado através da isoterma de adsorção à uma pressão relativa de 0,98227. Já o diâmetro médio dos poros foi determinado relacionando-se o tamanho do poro com a pressão relativa à 95% de saturação pelo método BJH.

A Tabela 4 exibe um resumo das características texturais do suporte sintetizado:

Tabela 4: Propriedades superficiais do MCM-41 como sintetizado e calcinado.

Amostra	Área superficial ( $m^2g^{-1}$ )	Vp ( $cm^3g^{-1}$ )	Dp (nm)
MCM-41 NC	37,48	0,082	13,09
MCM-41 C	851,23	0,867	3,9

Vp = volume de poro; Dp = diâmetro de poros.

Houve um grande aumento da área superficial e do volume dos poros entre a amostra não calcinada e a calcinada, decorrentes da eliminação do direcionador orgânico de dentro dos poros. Este resultado implica em uma área do suporte disponível para adsorção de um maior número de moléculas. Este grande volume de poro e área superficial do adsorvente são resultados importantes, pois favorecem a sua funcionalização e adsorção de gases.

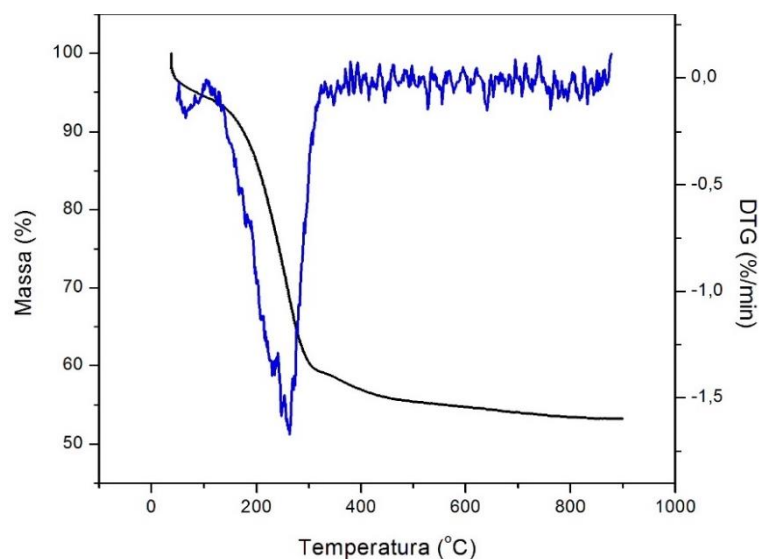
Houve também uma contração do tamanho médio do diâmetro do poro, já previsto após a calcinação. Este resultado está correlacionado aos resultados do DRX, pois houve um deslocamento do ângulo  $2\theta$  do pico de reflexão do plano (100) para um valor maior e, quando isto ocorre, o diâmetro do poro comumente diminui.

#### 5.3.4. Análise térmica

Testes termogravimétricos foram aplicados na amostra não calcinada e calcinada com o objetivo de definir a perda de massa perante o calor e sua estabilidade térmica. De acordo

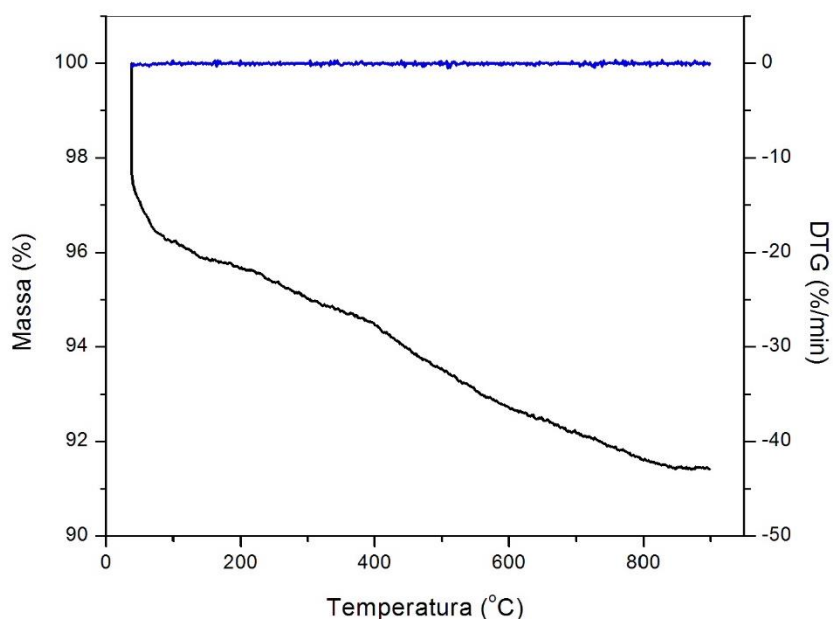
com Basumatary *et al.*, (2015), a perda de massa para o MCM-41 em atmosfera inerte ocorre em três estágios: o primeiro estágio até 150 °C é referente à perda da água fisissorvida em sua superfície ( $\Delta$ massa = 6%), o segundo estágio representa a saída do direcionador orgânico CTMABr dos seus poros, o que ocorre entre 150-320°C ( $\Delta$ massa = 36%), e o terceiro estágio concerne à perda dos resquícios de água e à combustão do direcionador, entre 320-550°C ( $\Delta$ massa = 6%). A Figura 29 e 30 representam os gráficos de TG/DTG do MCM-41 sintetizado não calcinado e calcinado, respectivamente:

Figura 29: Curvas TG/DTG do MCM-41 não calcinado.



Fonte: Autor.

Figura 30: Curvas TG/DTG do MCM-41 calcinado.



Fonte: Autor.

Observa-se que a amostra não calcinada obteve perda de massa de 4% em água adsorvida, entre 40-125°C, de 36% em massa do direcionador orgânico, entre 125-325°C, perda de 4% de massa entre 325-550°C, relacionado à condensação dos grupos silanóis e à carbonização do CTMABr, além de 2% de perda dos grupos silanóis vicinais e germinais, a partir de 550°C. A curva de DTG da amostra calcinada não expõe picos de redução de massa, mas somente uma variação geral de 4,7%, que se refere à água fisissorvida, como também grupos silanóis remanescentes, mostrando que o direcionador foi totalmente removido dos seus poros.

Esta análise térmica é necessária para determinar a temperatura ideal de calcinação e comparar com os dados disponíveis na literatura. A temperatura utilizada neste trabalho foi de 600°C, o que garante a remoção do direcionador orgânico.

A Tabela 5 resume os valores de perda de massa para cada faixa de temperatura e amostra:

Tabela 5: Variação de massa para faixas de temperatura distintas do MCM-41 não calcinado e calcinado.

Material	Faixa de temperatura (°C)	Variação de massa (%)
MCM-41 não calcinado	40 - 125	4
	125 - 325	36
	325 - 550	4
	550 - 880	2
MCM - 41 calcinado	40 - 880	4,7

Fonte: Autor.

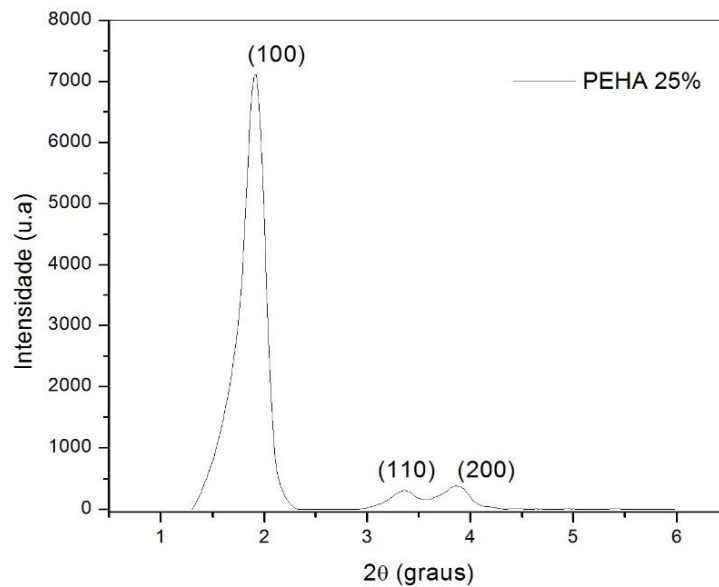
#### 5.4. Caracterização do MCM-41 impregnado

A impregnação com aminas ocorreu no MCM-41 calcinado, em decorrência de seus bons resultados na caracterização estrutural e resolução dos picos de refração, indicando alta área superficial além de volume de poros favorável à impregnação. Os adsorventes impregnados com a amina pentaetilenohexamina foram designados como PEHA 25% e PEHA 40%, em alusão aos seus respectivos carregamentos em peso (25% w.t. e 40% w.t.)

#### 5.4.1. Difratometria de raios x

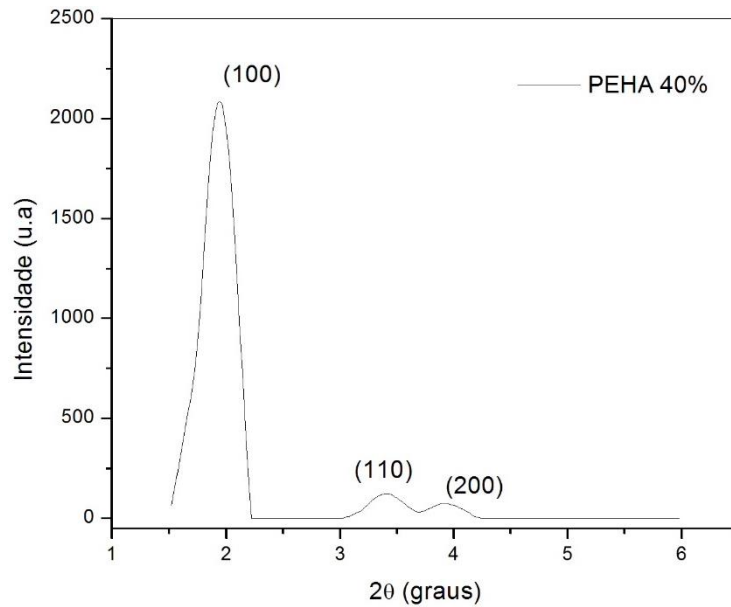
Os padrões de difratometria para as amostras impregnadas com 25% e 40% de aminas estão indicadas nas Figuras 31 e 32, respectivamente. Observa-se que o perfil geral da difratometria se manteve, agora somente com três picos, referentes aos planos 100, 110 e 200. Além dos ângulos  $2\theta$  serem deslocados levemente para a esquerda, a resolução dos picos reduziu-se em intensidade consideravelmente, levando ao desaparecimento completo dos picos de maior ângulo. O preenchimento dos poros do suporte com as aminas, leva a um espalhamento de elétrons menor durante a execução do teste, o que se reflete nos deslocamentos de ângulo e redução de intensidade observados. O fato destas mudanças serem mais proeminentes no adsorvente de maior impregnação, se consolida como uma confirmação de que o adsorvente reteve de fato amina em maior quantidade.

Figura 31: Difratoograma de raios X da amostra PEHA 25%.



Fonte: Autor.

Figura 32: Difratoograma de raios X da amostra PEHA 40%.



Fonte: Autor.

Na Tabela 6 estão os parâmetros estruturais do suporte. O parâmetro do arranjo hexagonal ( $a_0$ ) para as amostras foi calculado através da Equação 10. Esse parâmetro é determinado com base na reflexão do plano (100), evidenciado pelo pico mais intenso do material mesoporoso MCM-41.

Tabela 6: Principais parâmetros do arranjo hexagonal mesoporoso do MCM-41 impregnado com amina.

Amostra	Índice (hkl)	$2\theta$ (graus)	$d_{(100)}$ (nm)	$a_0$ (nm)	$\Delta a_0$ (nm)
MCM-41 C	100	1,987	4,446	5,134	-
PEHA 25%	100	1,910	4,621	5,336	0,202
PEHA 40%	100	2,0	4,5	5,2	0,066

Fonte: Autor.

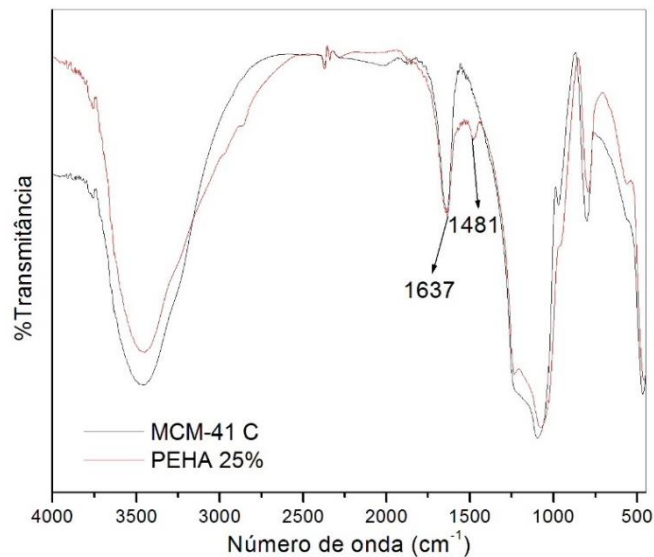
#### 5.4.2. Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho foi realizada para obter mais uma confirmação da presença da amina pentaetilenohexamina através do aparecimento de suas

bandas típicas. A partir da observação de seus espectros, observa-se o aparecimento das bandas  $1481\text{ cm}^{-1}$ ,  $1568\text{ cm}^{-1}$  e  $1637\text{ cm}^{-1}$ , referentes ao estiramento vibracional do grupos C-N, e às vibrações de deformação dos grupos  $\text{-NH-}$  e  $\text{-NH}_2$  para o adsorvente com 40% de amina. Já para o adsorvente com 25% de amina, a espectroscopia reflete um comportamento similar, mas com a banda em  $1568\text{ cm}^{-1}$  suprimida, já que seu espectro se ajusta bem mais ao perfil do MCM-41 calcinado, visto seu menor carregamento em peso de amina.

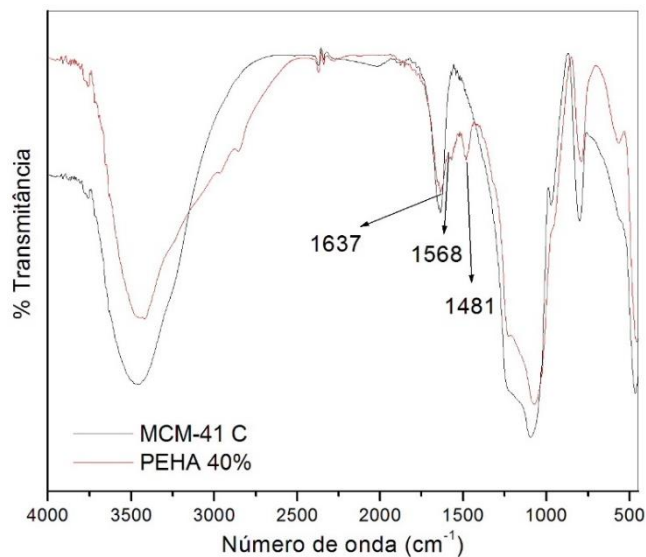
As Figuras 33 e 34 exibem os espectros de infravermelho das amostras PEHA 25% e PEHA 40% comparadas com uma amostra de MCM-41 calcinado com umidade adsorvida em sua superfície.

Figura 33: Espectro de infravermelho para MCM-41 calcinado e PEHA 25%.



Fonte: Autor.

Figura 34: Espectro de infravermelho para MCM-41 calcinado e PEHA 40%.



Fonte: Autor.

Os valores das principais frequências vibracionais e suas atribuições para o MCM-41 impregnado com PEHA estão compilados na Tabela 7:

Tabela 7: Espectro de infravermelho das amostras de MCM-41 calcinado e impregnado com pentaetileno hexamina.

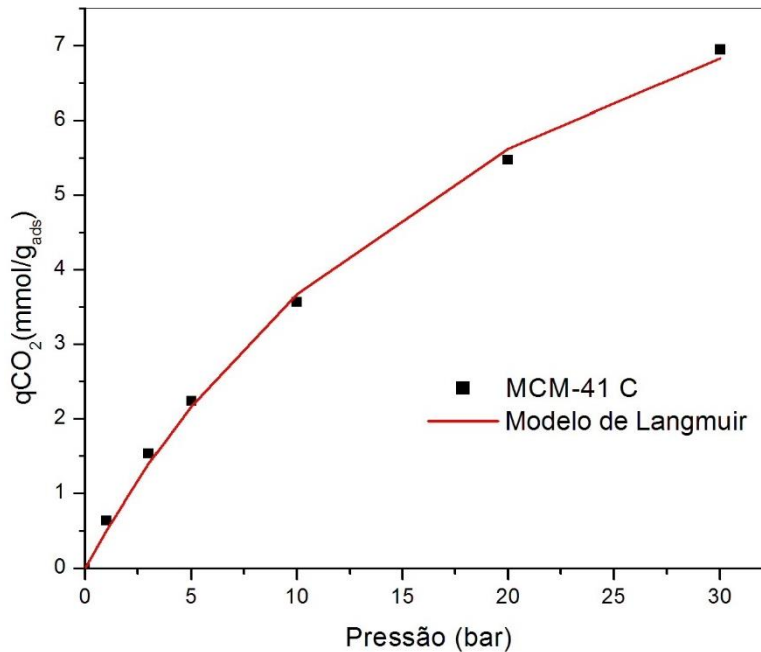
Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Banda de estiramento
1637	Vibração de deformação das ligações -NH- do grupo N-H
1568	Vibração de deformação das ligações -NH <sub>2</sub> do grupo N-H
1481	Estiramento vibracional da ligação C-N

Fonte: Autor.

### 5.5. Ensaio de adsorção de CO<sub>2</sub>

A Figura 35 representa a isoterma de adsorção de CO<sub>2</sub> do MCM-41 calcinado, assim como os parâmetros ajustados ao modelo de Langmuir, em um fluxo de 100% CO<sub>2</sub> à 25°C. Os pontos são os dados experimentais e a curva representa o modelo de Langmuir melhor ajustado aos dados.

Figura 35: Isoterma de adsorção de CO<sub>2</sub> à 25°C pelo MCM-41.



Fonte: Autor.



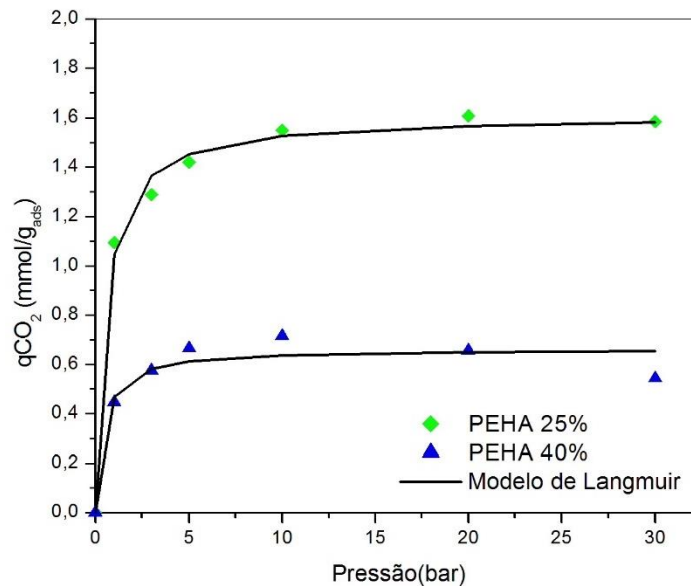
O alto coeficiente de correlação da curva ( $r^2$ ) de 99,783% aponta que o modelo de Langmuir se ajustou bem aos dados experimentais. A partir disso, pode-se correlacionar o significado dos parâmetros do modelo aos dados experimentais. Partindo da Equação 4, sabe-se que  $q_m$  é a quantidade máxima de soluto a ser adsorvida assumindo a monocamada. Neste experimento, o soluto é o gás  $\text{CO}_2$ , e o modelo indica que sua capacidade adsorptiva máxima é de 11,99665 mmol/g<sub>ads</sub>.

Já o parâmetro de Langmuir,  $K$ , é a razão entre as velocidades de adsorção e de dessorção,  $\frac{K_a}{K_d}$ . Ele está relacionado à energia de adsorção e é dependente da temperatura. O fato deste ensaio para o MCM-41 sintetizado resultar em baixo valor para o parâmetro de Langmuir, 0,04405 bar<sup>-1</sup>, mostra que a velocidade de dessorção é muito mais rápida que a de adsorção. Isto decorre das ligações entre o gás e o suporte serem fracas, provenientes de fisissorção, e por isso o alcance da capacidade máxima de adsorção ocorre somente sob altas pressões. Este comportamento se reflete na curva do modelo ajustado aos dados experimentais, que atinge seu máximo sob altas pressões.

Analisando-se o perfil da isoterma, observa-se que a mesma possui um incremento gradual das quantidades adsorvidas. De acordo com Stragliotto *et al.*, 2009, este perfil de comportamento é viável para ser aplicado em um processo cíclico e dinâmico com dessorção sob vácuo. Este resultado é relevante para a captura de  $\text{CO}_2$ , pois após o carregamento do suporte com gás, ele deve ser regenerado para ser aplicado novamente em um novo ciclo de adsorção, o que poderia ocorrer em um processo do tipo VPSA (*Vacuum Pressure Swing Adsorption*).

A Figura 36 representa as isotermas de adsorção de  $\text{CO}_2$  em MCM-41 impregnado com PEHA à carregamentos de 25% e 40% w.t, em fluxo de 100%  $\text{CO}_2$  à 25°C.

Figura 36: Isoterma de adsorção de CO<sub>2</sub> à 25°C pelo MCM-41 impregnado com amina.



Fonte: Autor.

O coeficiente de correlação do modelo de Langmuir aos dados experimentais foi de 99,425% para a amostra PEHA 25% e de 93,896% para a amostra PEHA 40%, indicando novamente alto grau de fidelidade ao ensaio experimental.

Analisando-se a Figura 36, pode-se notar que a inserção de polietileno-hexamina nos poros do adsorvente causou uma mudança no seu perfil de adsorção, comparado ao adsorvente limpo. Ao invés de obter aumento da fração adsorvida de CO<sub>2</sub> gradualmente, agora tem-se um comportamento pseudo-Langmuir, em que há uma rápida e alta taxa de adsorção nas pressões baixas com posterior estagnação, indicando saturação do adsorvente. Ou seja, o suporte impregnado com amina apresentou isoterma retangular, como previsto por Riboldi e Bolland (2017). Estes resultados estão de acordo com os perfis de adsorção encontrados por Ahmed *et al.*, (2017) e Cavenati *et al.*, (2004).

Para entender melhor esta mudança de perfil precisa-se analisar os parâmetros do modelo. Para PEHA 25%, obteve-se uma capacidade de adsorção máxima de CO<sub>2</sub> de 1,60901 mmol/g<sub>ads</sub> e parâmetro de Langmuir de 1,86465 bar<sup>-1</sup>. Já para PEHA 40%, obteve-se capacidade de adsorção máxima de CO<sub>2</sub> de 0,66279 mmol/g<sub>ads</sub> e parâmetro de Langmuir de 2,40384 bar<sup>-1</sup>.

O fato dos valores do K serem maiores comparados ao suporte limpo vai de encontro com o fato de as aminas presentes se ligarem fortemente ao CO<sub>2</sub> e, dessa forma, propiciarem uma maior velocidade de adsorção quando comparada à velocidade de dessorção.

Este parâmetro para PEHA 40% também foi bem maior comparado à PEHA 25%. Além disso, como descrito por Stragliotto *et al.*, 2009, o alto valor do parâmetro de Langmuir indica que o desempenho de adsorção é melhor para baixas pressões, comportamento este confirmado como observado pelas isotermas.

Ambas as amostras demonstram um perfil similar de adsorção, porém com diferença de quantidade de CO<sub>2</sub> adsorvida. Isso decorre do fato da pentaetilenohexamina ser uma amina de cadeia longa, fazendo com que em alta concentração, a cadeia da amina se exponha para fora do poro, na superfície do adsorvente, e atue como resistência à transferência de massa necessária para que as moléculas de CO<sub>2</sub> e aminas se encontrem.

As cadeias da pentaetilenohexamina além de longas, são também volumosas, o que adiciona efeito estérico e limitação à transferência de massa.

A amina escolhida possui em sua estrutura aminas primárias e secundárias, cada qual com seu próprio mecanismo de ligação ao CO<sub>2</sub> ocorrendo simultaneamente, o que aumentaria a sua capacidade de adsorção, caso estivesse bem dispersa sobre o adsorvente (LIU *et al.*, 2015).

Segundo os estudos de Liu *et al.*, (2015), Wei *et al.*, (2015) e Kishor e Goshal (2017), a adsorção do CO<sub>2</sub> sobre o MCM-41 impregnado com amina decorre de um balanço entre o controle cinético e termodinâmico. Apesar da adsorção do CO<sub>2</sub> ser um fenômeno exotérmico, os autores encontraram que o aumento da temperatura aumentou a velocidade de adsorção e favoreceu a capacidade adsortiva do suporte até uma temperatura ótima de 75°C, quando então decresceu.

A explicação para este fenômeno, é que o CO<sub>2</sub> reage facilmente com as moléculas de amina, mesmo em baixas temperaturas, sendo cineticamente controlada. Porém, as aminas de longa cadeia oferecem maiores resistência à difusão do CO<sub>2</sub>, e por isso a taxa da reação é baixa, apesar das baixas temperaturas favorecerem a adsorção do ponto de vista termodinâmico.

Quando a temperatura sobe, as moléculas de amina se alongam e projetam parte da sua cadeia para fora do poro, abrindo espaço para mobilidade das moléculas de CO<sub>2</sub> e então aumentando a taxa da reação e o poder de captura. Aumentando-se ainda mais a temperatura, a projeção das cadeias de aminas para fora do poro é ainda maior, tornando agora o aglomerado de grupos de aminas na parte externa da superfície como alta resistência de transferência de massa das moléculas de CO<sub>2</sub>, que não conseguem alcançar todos os sítios ativos. Do ponto de vista cinético a reação é favorecida, mas do termodinâmico não o é.

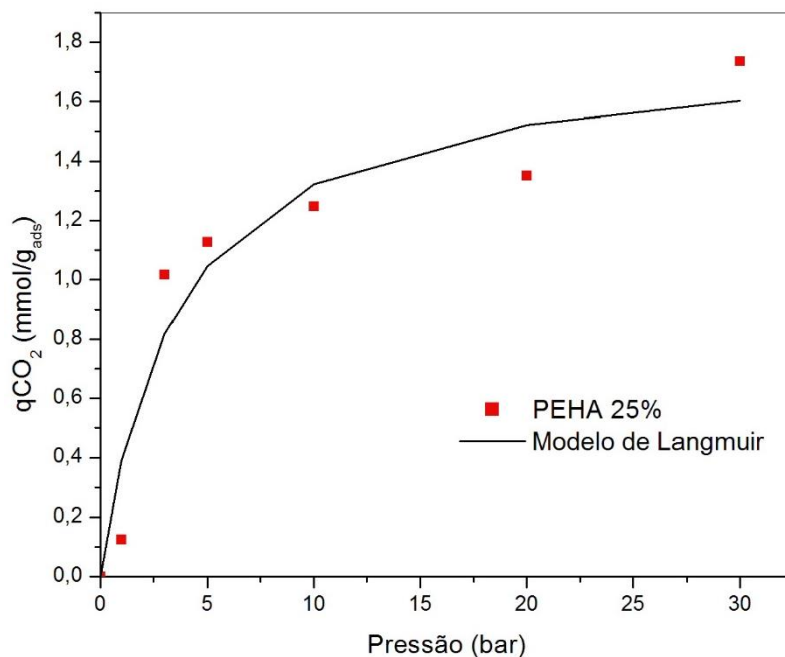
Em decorrência das características citadas, nos primeiros momentos do ensaio, que são realizados à baixas pressões, as aminas presentes nos poros do suporte se ligam com o CO<sub>2</sub> com facilidade, até o momento em que o tamanho e volume das cadeias da amina atuem

desfavoravelmente, diminuindo substancialmente a taxa de adsorção e fazendo com que o equilíbrio não seja alcançado. A baixa adsorção de CO<sub>2</sub> foi decorrente da baixa temperatura utilizada. Neste caso tem-se que maiores capacidades adsorptivas poderiam ser alcançadas caso o sistema fosse exposto a maior tempo de adsorção, pois a adsorção ainda estava em desenvolvimento.

Ao oposto do que relata Liu *et al.*, 2015, o uso da amina escolhida não obteve melhores resultados que o MCM-41 limpo para carregamentos inferiores à 50% w.t, possivelmente devido à má difusão dos grupos de aminas dentro dos poros e efeito estérico de suas cadeias, que acrescentaram resistência à transferência de massa perante o CO<sub>2</sub>.

A Figura 37 representa as isotermas de adsorção de CO<sub>2</sub> em MCM-41 impregnado com PEHA à carregamento de 25% w.t, em fluxo de 25% CO<sub>2</sub> e 75% N<sub>2</sub> à 25°C.

Figura 37: Isoterma de adsorção de CO<sub>2</sub> com PEHA 25% em corrente de 25% CO<sub>2</sub> e 75% N<sub>2</sub>.



Fonte: Autor.

Através deste ensaio é possível avaliar a seletividade do suporte frente ao CO<sub>2</sub>. Obteve-se coeficiente de correlação entre o modelo teórico de Langmuir e os dados experimentais de 93,18%. O parâmetro de Langmuir encontrado foi de 0,27937 bar<sup>-1</sup>, e a capacidade de adsorção máxima foi 1,79441 mmol/g<sub>ads</sub>.

Analisando os valores dos parâmetros encontrados, tem-se que o K encontrado foi da ordem de 10x maior comparado ao MCM-41 sem impregnação, mostrando mais uma vez que

a adsorção ocorreu via ligações fortes de quimissorção, com taxa maior de adsorção. Quando comparado ao valor das isotermas de adsorção com corrente 100% de CO<sub>2</sub>, o valor é menor, pois apesar das aminas terem afinidade alta com o CO<sub>2</sub>, a quantidade de moléculas de CO<sub>2</sub> disponível para ligação é menor comparado à mesma quantidade de sítios ativos, e então a taxa de adsorção é mais lenta analisando do ponto de vista de pressão total.

Apesar da velocidade da adsorção ser mais lenta, a quantidade de moléculas de CO<sub>2</sub> capturadas foi até mesmo maior, mostrando a alta seletividade deste adsorvente quanto ao CO<sub>2</sub>.

Observa-se que o perfil da isoterma encontrada é similar às isotermas encontradas com MCM-41 impregnado com PEHA e corrente de 100% CO<sub>2</sub> na faixa de pressão entre 0 e 8 bar. Isso decorre do fato da pressão parcial do CO<sub>2</sub> ser de ¼ da pressão total. Logo, em termos de pressão parcial do CO<sub>2</sub>, a isoterma encontrada para 25% de CO<sub>2</sub> na corrente vai de 0 a 7,5 bar.

A Tabela 8 resume os resultados encontrados sobre os ensaios de CO<sub>2</sub> realizados.

Tabela 8: Resumo dos resultados encontrados para ensaio de CO<sub>2</sub>.

Adsorvente	Gás	qm(mmol/gads)	k(1/bar)	R <sup>2</sup>
MCM-41 C	100% CO <sub>2</sub>	11,99	0,04405	0,99783
PEHA 25%	100% CO <sub>2</sub>	1,60901	1,86465	0,99425
PEHA 40%	100% CO <sub>2</sub>	0,66279	2,40384	0,93896
PEHA 25%	25% CO <sub>2</sub>	1,79441	0,27937	0,9318

Fonte: Autor.

As peneiras pós funcionalizadas com aminas não obtiveram resultados melhores que o MCM-41 sintetizado, muito possivelmente devido aos efeitos de transferência de massa explanados anteriormente. Outras aminas com grupos menos volumosos podem ser testadas, ou ainda, aplicar técnicas de expansão do diâmetro e volume dos poros durante a síntese do MCM-41, para avaliar se a captura de CO<sub>2</sub> é maior.

Ainda assim, pôde ser confirmada a forte afinidade e seletividade das aminas com as moléculas de CO<sub>2</sub>. Segundo Ahmed *et al.*, (2017), os perfis das isotermas encontradas são próprias para aplicação de sistemas que operam sob altas pressões, como efluentes de pré-combustão (10-20 bar) e tratamento do gás natural.

## 6. CONCLUSÃO

O MCM-41 foi sintetizado por um método hidrotérmico que dispensa regular o pH, o que reduz o tempo de síntese de 5 dias, em média, para apenas 48 horas.

A calcinação executada por 8h à 550°C sem fluxo de gás foi suficiente para eliminar o direcionador orgânico dos poros do suporte, como pôde ser confirmado pela ausência de suas bandas características no infravermelho, e pela falta de picos de perda de massa no DTG da amostra calcinada.

Com base na difratometria de raios X e na análise de fisissorção de N<sub>2</sub> conclui-se que o material sintetizado possui a fase hexagonal típica com alto grau de ordenação estrutural, com poros cilíndricos, grande volume de poro e área superficial, necessárias para garantir um alto índice de adsorção de gases com o suporte limpo e também funcionalizado. O deslocamento do pico referente ao plano d(100) na amostra calcinada está em concordância com a contração da parede de sílica verificada pelo BET.

De acordo com as curvas termogravimétricas, foi possível verificar o comportamento das amostras frente ao calor. Os perfis de decomposição das amostras calcinadas e não calcinadas estão de acordo com o registrado na literatura, confirmando a estabilidade térmica do produto desejado.

Já os ensaios de adsorção de CO<sub>2</sub> em corrente de 100% CO no suporte limpo resultou em uma isoterma experimental que se ajusta bem ao modelo de Langmuir. O adsorvente possui capacidade adsortiva alta, mas que pode ser atingida somente sob altas pressões. Isso confere viabilidade à captura de gases em processos submetidos à média e altas pressões. Além disso, o sistema não adsorve muito CO<sub>2</sub> em uma pequena faixa de pressão, o que conferiria em um processo de grande liberação de calor, mas possui um incremento gradual de capacidade adsortiva. Isso se reflete em uma reversibilidade favorável, necessário para a regeneração do suporte após a captura do gás, para uso em processos cíclicos.

Os ensaios de CO<sub>2</sub> referentes ao MCM-41 impregnado com aminas resultou em uma mudança no perfil das curvas. Os seus maiores parâmetros de Langmuir, decorrentes da forte ligação entre amina e CO<sub>2</sub>, provocam alta taxa de adsorção à baixas pressões. Isso provoca aumento da inclinação da isoterma nos primeiros momentos do ensaio, já que a adsorção é cineticamente controlada neste estágio. Entretanto, a inclinação da curva diminuiu até quase estagnar-se, causado pela saturação dos sítios ativos.

Observou-se que PEHA 25% obteve melhor carregamento comparado à PEHA 40%, porque o seu menor carregamento permitiu a melhor dispersão dos grupos de amina nos poros

e redução do efeito estérico negativo. Isso promoveu espaço suficiente para mobilidade das moléculas de CO<sub>2</sub>, acarretando em melhor adsorção.

Para fins de pesquisas futuras, sugere-se o estudo do uso de aminas de diferentes cadeias em MCM-41 calcinado e em MCM-41 com poro estendido, com diferentes carregamentos, com o objetivo de entender melhor o mecanismo de adsorção para cada tipo de amina.

Os ensaios de CO<sub>2</sub> realizados com corrente de 25% de CO<sub>2</sub> em PEHA 25% confirmou a alta seletividade do suporte quanto ao CO<sub>2</sub>, como esperado.

Em tempo, as isotermas encontradas são ditas como próprias para aplicação do método VPSA para regeneração do suporte em possíveis aplicações industriais operadas sob altas pressões, como tratamento do gás natural.

## REFERÊNCIAS

- AHMED, S.; RAMLI, A.; YUSUP, S. **Development of Polyethylenimine-Functionalized Mesoporous Si-MCM-41 for CO<sub>2</sub> Adsorption.** Fuel Processing Technology, v. 167, p. 622-630, 2017.
- ARAÚJO, A. S.; JARONIEC, M. **Thermogravimetric monitoring of the MCM-41 synthesis.** Thermochemica, v. 363, p. 175-180, 2000.
- ATKINS, P. W. **Físico-Química**, 6ª Edição, Volume 3, W.H.Freeman & CO, New York, cap. 5, p. 98-107, 1998.
- BARBOSA, M.N. **Síntese, caracterização e aplicação de MCM-41 funcionalizado com diisopropilamina no processo de adsorção do dióxido de carbono.** 104f, 2009. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.
- BASUMATARY, A.K., KUMAR, R. V., GHOSHAL, A.L., PUGAZHENTHI, G. **Synthesis and characterization of MCM-41-ceramic composite membrane for the separation of chromic acid from aqueous solution.** Journal of Membrane Science , v. 475, p. 521–532, 2015.
- BECK, J.S; VARTULI, J. C.; KRESGE, C. T. **A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates.** Journal American Chemistry Society, v. 114, p.10834, 1992.
- BELMABKHOUT, Y.; SERNA-GUERRERO, R.; SAYARI, A. **Adsorption of CO<sub>2</sub> from dry gases on MCM-41 silica at ambient temperature and high pressure. 1: Pure carbon dioxide adsorption.** Chemical Engineering Science, v.64, p. 3721-3728, 2009.
- BELMABKHOUT, Y.; SAYARI, A. **Effect of pore expansion and amine functionalization of mesoporous silica on CO<sub>2</sub> adsorption over a wide range of conditions.** Adsorption, v.15, p.318-328, 2009.



BEZERRA, M.C. **Estudo da eliminação do agente estruturante de materiais mesoporosos do tipo MCM-41**. 48f, 2016. Monografia (Bacharel em Química do Petróleo) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

BHATTACHARYYA, S.; LELONG, G.; SABOUNGI, M.L.; **Recent progress in the syntheses and selected applications of MCM-41: A short review**. Journal of Experimental Nanoscience. v. 1, No. 3, p. 375-395, 2006.

BRAGA, R.M., TEODORO, N.M., AQUINO, F.M., BARROS, J.M.F., MELO, D.M.A., FREITAS, J.C.O. **Síntese da peneira molecular MCM-41 derivada da cinza da casca do arroz**. HOLOS, Ano 29, v. 5, 2014.

BROYER, M., VALANGE, S., BELLAT, J.P., BERTRAND, O., WEBER, G., GABELLA, Z. **Influence of Aging, Thermal, Hydrothermal, and Mechanical Treatments on the Porosity of MCM-41 Mesoporous Silica**. Langmuir, v. 18, p. 5083-5091, 2002.

BRUNAUER, S.; EMMET, P.H.; TELLER, E. **Adsorption of Gases in Multimolecular Layers**. Journal of the American Chemical Society, v.60, p. 309-319, 1938.

CALLISTER JR, W.D. **Fundamentos de Ciência e Engenharia de Materiais, uma abordagem Integrada**. John Wiley & Sons, Inc. 2 ed, p. 54-57, 2005.

CAVENATI, S.; GRANDE, C.A.; RODRIGUES, A.E. **Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures**. Journal of Chemical Engineering, v. 49, p. 1095-1101, 2004.

CHATTI, R.; BANSIWAL, A.K.; THOTE, J.A.; KUMAR, V.; JADHAV, P.; LOKHANDE, S.K.; BINIWALE, R.B.; LABHSETWAR, N.K.; RAYALU, S.S. **Amine loaded zeolites for carbon dioxide capture: Amine loading and adsorptions studies. Microporous and Mesoporous Materials**. v. 121, p. 84-89, 2009.

CARVALHO, L.S.; SILVA, E.; ANDRADE, J.C.; SILVA, J.A.; URBINA, M.; NASCIMENTO, P.F.; CARVALHO, F.; RUIZ, J.A. **Low-cost mesoporous adsorbents amines-impregnated for CO<sub>2</sub> capture**. *Adsorption*, v. 21, p.597-609, 2015.

CHEN, C.; SON, W.J.; YOU, K.S.; AHN, J.W.; AHN, W.S. **Carbon dioxide capture using amine-impregnated HMS having textural mesoporosity**. *Chemical Engineering Journal*, v.161, p.46-52, 2010.

CHENG, C.-F.; PARK, D.H.; KLINOWSKI, J. **Optimal parameters for the synthesis of the mesoporous molecular sieve [Si]-MCM-41**. *Journal of Chemical Society., Faraday Trans.*, v 93, p. 193-197, 1997.

COSTA, Barbara Meier. **Síntese de Zeólitas a partir de Cinzas de Carvão para Captura de Dióxido de Carbono**. Porto Alegre. 91f, 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais)- PUCRS, Brasil.

COSTA, I. V. L. **Análise do potencial técnico do sequestro geológico de CO<sub>2</sub> no setor petróleo no Brasil**. Rio de Janeiro. 6f, 2009. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético)- COPPE, UFRJ, Brasil.

ELKAMEL, A., BA-SHAMMAKH, M., DOUGLAS, P., CROISSET, E. **An optimization Approach for Integrating planning and CO<sub>2</sub> Emission Reduction in the Petroleum Refining Industry**. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 760-776, 2008.

EPE Empresa de Pesquisa Energética. **Relatório Síntese do Balanço Energético Nacional, ano base 2013**. 2014. Disponível em: <<https://ben.epe.gov.br/downloads>>. Acesso em: 2 de Fevereiro de 2015.

FARIAS, R. F. **Introdução à Química do Petróleo**. Rio de Janeiro. Ciência Moderna, 2008.

FISHER, J.C.; TANTHANA, J.; CHUANG, S.S.C.; **Oxide-supported tetraethylenepentamine for CO<sub>2</sub> capture**. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, v. 28, p.589-598, 2009.

FRANCHI, R.; HARLICK, P.J.E.; SAYARI, A. **A high capacity, water tolerance adsorbent for CO<sub>2</sub>: diethanolamine supported on pore-expanded MCM-41.** Studies in surfaces science and catalysis, v.156, p.879-886, 2005.

GRANDE, C.A. **Advances in Pressure Swing Adsorption for Gas Separation.** ISRN Chemical Engineering, 2012.

GRAY, M.L.; SOONG, Y.; CHAMPAGNE, K.J.; PENNLIN, H.; BALTRUS, J.P.; STEVENS JR., R.W.; KHATRI, R.; CHUANG, S.S.C.; FILBURN, T. **Improved Immobilized Carbon Dioxide Capture Sorbents.** Fuel Processing Technology, v.86, p. 1449- 1455, 2005.

HUO, QISHENG; MARGOLESE, D. I.; CIESLA, U.; DEMUTH, D. G.; FENG, P.; GIER, I. T. E.; SIEGER, P.; FIROUZI, S. A.; CHMELKA, BRADLEY F; SCHUTH, F.; J, G. D. S. **Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into Nanocomposite Biphase Arrays.** Chem. Mater, n. 8, p. 1176-1191, 1994.

IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Indicadores de desenvolvimento sustentável** Brasil 2010. 2010. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/geociencias/recursosnaturais/ids/ids2010.pdf>>. Acesso em: 18 de Fevereiro de 2015.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. **Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratório Diferencial.** Giz Editorial. p. 7-20. 2004

IPCC Intergovernmental Panel on Climate Change Special Report. **Carbon Dioxide Capture and Storage: Summary for Policymakers and Technical Summary.** 2005. Disponível em: <<http://www.ipcc.ch/activity/ccsmpm.pdf>>. Acesso em: 14 de Novembro de 2014

JADHAN, P.D.; CHATTI, R.V.; BINIWALE, R.B.; LABHSETWAR, N.K.; DEVOTTA, S.; RAYALU, S.S. **Monoethanol amine modified zeolite 13X for CO<sub>2</sub> adsorption at different temperatures.** Energy Fuels, v.21, p. 3555-3559, 2007.

KISHOR, R.; GHOSHAL, A.K.; **Amine-Modified Mesoporous Silica for CO<sub>2</sub> Adsorption: The Role Of Structural Parameters.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 56, p. 6078-6087, 2017.

KLEIN, D.R. **Organic Chemistry.** John Wiley & Sons, Inc. p. 672-678, 2012.

KNOWLES, G.P; GRAHAM,J.V.: DELANEY, S.W.; CHAFFEE, A.L. **Aminopropyl functionalized mesoporous silicas as CO<sub>2</sub> adsorbents.** Fuel Processing Technology, v. 86, p.1435-1448, 2005.

LE, M.U.T.; LEE, S.Y.; PARK, S.J. **Preparation and Characterization of PEI-loaded MCM-41 for CO<sub>2</sub> capture.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 39, p. 12340-12346, 2014.

LIU, F.; CHEN, S.; GAO, Y. **Synthesis of Porous Polymer based amine adsorbent: Effect of pore size and amine loading on CO<sub>2</sub> adsorption.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 506, p. 236-244, 2017.

LIU, Z.; TENG, Y.; ZHANG, K.; CHEN, H.; YANG, Y. **CO<sub>2</sub> adsorption performance of different amine-based siliceous MCM-41 materials,** Journal of Chemistry Energy, v. 24, p. 322-330, 2015.

LEE, S.; FILBURN, T.P.; GRAY, M. PARK, J.W.; SONG, H.J. **Screening test of solid amine sorbents for CO<sub>2</sub> capture.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v.47, p.7419-7423, 2008.

MA, X.; WANG, X.; SONG, C.; **“Molecular basket” sorbent for separation of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S from various gas streams.** Journal American of the Chemical Society, v.131, p. 5777-5793. 2009

MACARIO, A.; KATOVIC.A.; GIORDANO,G.; IUCOLANO, F.: CAPUTO, D. **Synthesis of mesoporous materials for carbon dioxide sequestration.** Microporous and Mesoporous Materials, v.81, p. 139-147, 2005.

MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E.F. **Verified syntheses of mesoporous material. Microporous and Mesoporous Materials.** v 125, p.170–223, 2009.

MELLO, M.R.; PHANON, D.; SILVEIRA, G.Q.; LLEWELLYN, P.L.; RONCONI, C.M. **Amine-modified MCM-41 mesoporous silica for carbon dioxide capture.** Microporous and Mesoporous Materials, 2001.

NTIAMOAH, A.; LING, J.; XIAO, P.; WEBLEY, P.A.; ZHAI, Y. **CO<sub>2</sub> Capture by Temperature Swing Adsorption: Use of Hot CO<sub>2</sub>-Rich Gas for Regeneration.** Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 55, p. 703-713, 2016.

OLIVEIRA, T.G.; **Desenvolvimento de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e MCM-48 impregnadas com aminas na adsorção de CO<sub>2</sub>.** 2012. 123f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2012.

PETROBRAS. **Emissões fugitivas de gases de efeito estufa na indústria de petróleo e gás natural.** Ministério de Ciência e Tecnologia, 2010.

PETROBRAS. **Desenvolvemos tecnologia inédita que reduz emissões de gases que provocam o efeito estufa.** 2015. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/fatos-e-dados/desenvolvemos-tecnologia-inedita-que-reduz-emissao-de-gases-que-provocam-o-efeito-estufa.htm>>. Acessado em 1 de Março de 2015.

PIRNGRUBER, G.D.; RAYBAUD, P.; BELMABKHOUT, Y.; CEJKA, J.; ZUKAL, A. **The role of the extra frame work cations in the adsorptions of CO<sub>2</sub> on faujasite Y.** Physical Chemistry Chemical Physics, v. 12, p.13534-13546, 2010.

RIBOLDI, L., BOLLAND, O. **Overview on Pressure Swing Adsorption (PSA) as CO<sub>2</sub> capture technology: state-of-art, limits and potentials.** Energy Procedia, v. 114, p. 2390-2400, 2017.

RINKER, E.B.; ASHOUR, S. S.; SANDALL, O.C. **Absorption of carbon dioxide into aqueous blends of diethanolamine and methyldiethanolamine**. *Industrial & Engineer Chemistry Research*, 39(11), 4346-4356, 2000.

ROTH, W.J., VARTULLI, J.C. **Synthesis of mesoporous molecular sieves**. *Studies in Surface and Catalysis*, v.157, p.91-110, 2005.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SANTOS, D.S. **Análise Comparativa de Tecnologias de Separação de CO<sub>2</sub> no Processamento do Gás Natural**. 2014. 116f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro.

SAYARI, A. **Periodic mesoporous materials: synthesis, characterization and potencial applications**. *Studies in Surface Science Catalysis*, v. 102, p. 1-32, 1996.

SAYARI, A.; KRUK, M.; JARONIEC, M. **Influence of hydrothermal restructuring conditions on structural properties of mesoporous molecular sieves**. *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 27, p. 217-227, 1999.

SAYARI, A.; BELMABKHOUT, Y.; SERNA-GUERRERO, R. **Flue gas treatment via CO<sub>2</sub> adsorption**. *Chemical Engineering Journal*, v.171, p.760-74, 2011.

SCHWANKE, Anderson Joel. **Mesoestruturas Porosas a partir de Materiais Naturais**. 2012. 89 f. Dissertação (Mestrado em Fontes Alternativas, Materiais Mesoporosos, MCM-41) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

SILVA, E.C., PAOLA, M.V.R.V., MATOS, J.R. **Análise térmica aplicada à cosmetologia**. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*. v.43, n. 3, 2007.

SILVA, Marta Lígia. **Pereira da. Síntese e caracterização de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e AIMCM-41 a partir de fontes alternativas de sílica e de alumínio**. 2009. 132 f. Tese (Doutorado em Processamento de Materiais a partir do Pó;

Polímeros e Compósitos; Processamento de Materiais a part) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

SON, W.J.B.; CHOI, J.S.; AHN, W.S. **Adsorptive removal of carbon dioxide using polyethyleneimine loaded mesoporous materials.** Microporous Mesoporous Materials, v.113, p. 31-40, 2008.

SONG C., **Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO<sub>2</sub> for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing.** Catalysis Today, 115: 2–32. 2006.

SOUZA, M.J.B.; SILVA, A.O.S.; AQUINO, J.M.F.B.; FERNANDES, JR, V.J.; ARAUJO, A.S. **Thermal analysis applied to template removal from siliceous MCM-48 nanoporous material.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v.79, p. 493-497, 2005.

SING, K.D.W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T.; **Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special reference to the Determination of Surface Area and Porosity.** Pure & Applied Chemistry. V.57, n. 4, p.603-619, 1985.

SREEHAR, I.; NAHAR, T.; VENUGOPAL, A.; SRINIVAS, B. **Carbon capture by absorption – Path covered and ahead.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 76, p. 1080-1107, 2017.

STRAGLIOTTO, F.M.; PEREIRA, A.C.; BEZERRA, D.O.; AZEVEDO, D.C.S. **Caracterização e avaliação de adsorventes para captura de CO<sub>2</sub> de gases de queima.** VIII COBEC-IC; 2009 Jul 27-30.

TEIXEIRA, V.G.; COUTINHO, F.M.B.; GOMES, A.S. **Principais Métodos de Caracterização da Porosidade de Resinas À Base de Divinilbenzeno.** Química Nova, v. 24, N.6, p. 808-818, 2001.

THAKKAR, H.; ISSA, A.; ROWNAGHI, A.A.; REZAEI, F. **CO<sub>2</sub> Capture from Air Using Amine-Functionalized Kaolin Based Zeolites**. *Chemical and Engineering Technology*, v. 40, n. 11, p. 1999-2007, 2017.

UNVEREN, E.E.; MONKUL, B.O.; SARIOGLAN, S.; KARADEMIR, N.; ALPER, E. **Solid Amine Sorbents for CO<sub>2</sub> capture by chemical adsorption: A review**. *Petroleum*, v. 3, p. 37-50, 2017.

WEI, J.; LIAO, L.; XIAO, Y.; ZHANG, P.; SHI, Y.; **Capture of carbon dioxide by amine impregnated as-synthesized MCM-41**. *Journal of Environmental Sciences*, v. 22, p. 1558-1563, 2010.

WEI, L.; JING, Y.; GAO, Z.; WANG, Y. **Development of a pentaethylenehexamine-modified solid support adsorbent for CO<sub>2</sub> capture from model flue gas**. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 23, p. 366-371, 2015.

XU, X.; SONG, C.; ANDERSON, J.M.; MILLER, G.B.; SCARONI, A.W. **Novel polyethylenimine modified mesoporous molecular sieves of MCM-41 type as high-capacity adsorbent for CO<sub>2</sub> capture**. *Energy Fields*, v.16, p.1463-1469, 2002.

YANG, S.T.; KIM, J.; AHN, W.S. **CO<sub>2</sub> adsorption over ion-exchange zeolite beta with alkali and alkaline earth metal ions**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.135, p.90-94, 2010.

YUE, M.B.; SUN, L.B.; CAO, Y.; WANG, Y.; YU, Q.; ZHU, J.H. **Promoting the CO<sub>2</sub> adsorption in the amine containing SBA-15 by hydroxyl group**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 114, p.74-81, 2008.

ZHANG, G.; ZHAO, P.; XU, Y. **Development of amine-functionalized hierarchically porous silica for CO<sub>2</sub> capture**. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 54, p. 59-68, 2017.



ZELENAK, V.; BADANICOVA, M.; HALAMOVA, D.; CEJKA, J.; ZUKAL, A.; MURAFKA, N.; GOERIGK, G. **Amine modified ordered mesoporous silica: effect of pore size on carbon dioxide capture**. Chemical Engineering Journal, v.144, p.336-342, 2008.