



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**DESENVOLVIMENTO DE MONOLITOS**

**BASEADOS EM SÍLICA PARA CAPTURA**

**DE CO<sub>2</sub>**

**ANDRESSA APARECIDA ALVES**

Orientador: Prof. Dr. Wander Luiz de Vasconcelos

BELO HORIZONTE

2018

**ANDRESSA APARECIDA ALVES**

**DESENVOLVIMENTO DE MONOLITOS BASEADOS  
EM SÍLICA PARA CAPTURA DE CO<sub>2</sub>**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia Química

Linha de pesquisa: Energia e Materiais

Orientador: Prof. Dr. Wander Luiz de Vasconcelos

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

BELO HORIZONTE

2018

## Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por sempre me guiar e colocar oportunidades grandiosas em minha vida.

Aos meus pais, Maria Helena Alves e Carlos Roberto Alves, minhas irmãs, Ellen e Thays, e aos meus familiares que sempre me incentivaram e me apoiaram com muito carinho e amor. Em especial à minha mãe por ter me dado todo apoio para que eu conseguisse concretizar mais uma etapa da minha vida.

Ao meu orientador, Professor Doutor Wander Luiz Vasconcelos, minha sincera admiração e respeito. Agradeço pelos ensinamentos transmitidos, pela confiança, disponibilidade, apoio, incentivo e paciência durante a sua orientação ao longo de todo o trabalho.

Aos meus amigos do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LMC) da UFMG Jéssica Notório, Mariana Arruda, Daniel Athayde, Aline Silva, Debora Guimarães e Enil, pela amizade e pelos bons momentos de convivência. Em especial agradeço a Jéssica Notório pela ajuda e apoio constante durante todas as atividades desenvolvidas neste trabalho.

Às minhas amigas Thays Lorrane, Lara Grossi e Olivia Coimbra por estarem presentes em tantos momentos dessa trajetória e me apoiarem sempre.

À todos os professores que tive ao longo dessa caminhada.

À UFMG e a CAPES pelos recursos disponibilizados para realização desta pesquisa.

À todas as pessoas que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho direta ou indiretamente.

## Resumo

Com o advento da Revolução Industrial, houve um crescimento exponencial da população e também da economia, o que culminou em um aumento considerável da utilização dos combustíveis fósseis, uma vez que são as principais fontes para geração de energia. Devido a esses acontecimentos, foi constatada uma elevação da emissão dos gases poluentes. Como resultado do aumento da concentração de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) na atmosfera, houve a intensificação do efeito estufa, principal responsável pelo aquecimento global. Em virtude da grande preocupação com os problemas ambientais decorrentes dos maiores níveis de  $\text{CO}_2$ , diversas investigações sobre técnicas de captura e armazenamento de  $\text{CO}_2$ , vêm sendo realizadas. Um processo que tem se mostrado bastante viável é a adsorção, visto que apresenta várias vantagens, tais como, fácil regeneração e melhor eficiência de separação. A síntese de materiais mesoporosos em escala macroscópica, como por exemplo, os monolitos, tem sido alvo de grande interesse frente a elevada gama de aplicações que esse material detém. Sendo assim, este trabalho consiste na produção de monolitos de sílica com a finalidade de serem utilizados no processo de adsorção de  $\text{CO}_2$ . Foram sintetizados, através do método sol-gel, três monolitos de sílica, utilizando o precursor tetraetilortossilicato (TEOS) como fonte de sílica e os seguintes surfactantes: brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e Pluronic F127. Os materiais que apresentaram propriedades estruturais e texturais adequadas para aplicação como adsorventes, foram preparados novamente nas mesmas condições reacionais com adição de heteroátomos Al, Ti e Zr, sendo o conteúdo de metal variado. Em seguida, as amostras foram funcionalizadas com pentaetilenehexamina (PEHA) e com dietanolamina (DEA), através do método de impregnação por via úmida. Os materiais foram caracterizados através das seguintes técnicas: DRX, BET, FTIR, MEV e TG/DTG. As análises indicaram que os materiais sintetizados com incorporação de heteroátomos apresentaram estrutura de poros desordenada e elevada área superficial (cerca de  $1440 \text{ m}^2/\text{g}$  para a amostra Ti/M3). Além disso, eles ainda apresentaram um aumento significativo da adsorção de  $\text{CO}_2$  em relação às suas amostras matrizes, fato que não é muito explorado pela literatura. Os testes de avaliação de  $\text{CO}_2$  foram realizados a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  sob pressão atmosférica. Todos os materiais funcionalizados demonstraram capacidade de adsorção de  $\text{CO}_2$  melhorada com relação às suas amostras de partida. A maior capacidade de adsorção foi de  $111,3 \text{ mg/g}$  para o material Ti/M2-P, sendo assim, esse adsorvente revelou ser um candidato promissor para a captura de  $\text{CO}_2$ .

**Palavras-chave:** Adsorção. Sol-gel. Monolito de sílica. Metais. Funcionalização.

## Abstract

With the advent of the Industrial Revolution, there was an exponential growth of population and also the economy, culminating in a considerable increase in the use of fossil fuels, since they are the main sources for power generation. Due to these events, it was noted an increase in the emission of polluting gases. As a result of the high concentration of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) in the atmosphere, there was an intensification of the greenhouse effect, which is the main responsible for global warming. Because of the great concern with the environmental problems arising from high levels of CO<sub>2</sub>, several investigations about CO<sub>2</sub> capture and storage techniques, are being carried out. A process that has been shown to be quite feasible is the adsorption, since it presents several advantages, such as better separation efficiency and easy regeneration. The synthesis of mesoporous materials in macroscopic scale, as for example, the monoliths, has been of great interest in view of the wide range of applications that this material holds. Thus, this work consists of the production of silica monoliths for the purpose of they being used in the CO<sub>2</sub> adsorption process. Three silica monoliths were synthesized, all prepared by the sol-gel method, using the tetraethylorthosilicate (TEOS) precursor as the silica source and the following surfactants: cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and Pluronic F127. The materials which presented textural and structural properties suitable for application as adsorbents were prepared again under the same reaction conditions with addition of Al, Ti and Zr, the metal content being varied. In the next step, the samples were functionalized with pentaethylenhexamine (PEHA) and with diethanolamine (DEA) by the wet impregnation method. The materials were characterized by the following techniques: XRD, BET, FTIR, SEM and TG/DTG. The analysis indicated that the materials synthesized with heteroatoms incorporation presented a disordered pore structure and high surface area (about 1440 m<sup>2</sup>/g for sample Ti/M3). In addition, they still showed a significant increase in adsorption of CO<sub>2</sub> relative to their parent samples, a fact that is not much explored in the literature. The CO<sub>2</sub> adsorption performance tests were carried out at 30 °C and atmospheric pressure. All functionalized materials demonstrated improved CO<sub>2</sub> adsorption capacity relative to their starting samples. The highest adsorption capacity was 111.3 mg/g for the Ti/M2-P, thus, this adsorbent proved to be a promising candidate for the capture of CO<sub>2</sub>.

**Keywords:** Adsorption. Sol-gel. Silica monolith. Metals. Functionalization.

## Lista de Figuras

Figura 1 – Etapas da tecnologia CCS. . . . .	5
Figura 2 – Fluxograma dos diversos processos empregados na separação de CO <sub>2</sub> . . . . .	7
Figura 3 – Processo de adsorção. . . . .	8
Figura 4 – Representação de um sólido com diferentes tipos de poros: (a), (b) e (c) abertos, sendo (b) gargalo de garrafa, (c) cilíndrico, poros (d) fechados e (e) rugosidade da superfície do material. . . . .	10
Figura 5 – Esquema da formação da sílica mesoporosa. . . . .	14
Figura 6 – Arranjos estruturais da família M41S. (a): MCM-41, (b): MCM-48 e (c): MCM-50. . . . .	15
Figura 7 – Esquema das etapas que ocorrem no processo sol-gel. . . . .	20
Figura 8 – Transformações no processo sol-gel. . . . .	21
Figura 9 – Reação entre uma amina primária e moléculas de CO <sub>2</sub> . . . . .	27
Figura 10 – Estruturas de aminas usadas na funcionalização de sílicas. . . . .	28
Figura 11 – Esquema da difração de raios-X em um material por planos de átomos. . . . .	29
Figura 12 – Tipos de isotermas de adsorção, segundo a IUPAC. . . . .	30
Figura 13 – Tipos de ciclos de histerese segundo a IUPAC. . . . .	31
Figura 14 – Espectro de radiação eletromagnética. . . . .	32
Figura 15 – Mufla utilizada para realizar o tratamento térmico. . . . .	35
Figura 16 – Representação dos procedimentos para obtenção dos monolitos de sílica. . . . .	36
Figura 17 – Fluxograma representativo dos procedimentos para obtenção de adsorventes impregnados com amina. . . . .	38
Figura 18 – Difratorômetro de raios-X Empyrean da Panalytical. . . . .	39
Figura 19 – Equipamento Autosorb-1 da Quantachrome. . . . .	39
Figura 20 – Espectrofotômetro PerkinElmer Frontier. . . . .	40
Figura 21 – Metalizadora LEICA EM SCD 500 usada para realizar a preparação das amostras. . . . .	40
Figura 22 – Microscópio Quanta 3D FEG da FEI. . . . .	41
Figura 23 – Analisador termo-dinâmico Perkin Elmer STA 6000. . . . .	41
Figura 24 – Amostras de monolitos de sílica M1, M2 e M3. . . . .	44

Figura 25 – Difractogramas de Raios-X a baixo ângulo das amostras calcinadas M1, M2 e M3. . . . .	44
Figura 26 – Espectro de infravermelho das amostras calcinadas M1, M2 e M3. . . . .	45
Figura 27 – Isotermas de adsorção de nitrogênio das amostras M1, M2 e M3. . . . .	46
Figura 28 – Distribuição de poros das amostras M1, M2 e M3. . . . .	47
Figura 29 – Amostras de monolitos de sílica M2 e M3 sintetizados com diferentes metais. . . . .	49
Figura 30 – Difractogramas de raios-X das amostras Al/M2, Ti/M2, Zr/M2, Al/M3, Ti/M3 e Zr/M3. . . . .	50
Figura 31 – Difractogramas de raios-X a baixo ângulo das amostras Al/M2, Ti/M2, Zr/M2, Al/M3, Ti/M3 e Zr/M3. . . . .	51
Figura 32 – Espectro de infravermelho das amostras calcinadas Al/M2, Al/M3, Ti/M2, Ti/M3, Zr/M2 e Zr/M3. . . . .	52
Figura 33 – Isotermas de adsorção das amostras M2 sintetizadas com diferentes metais. . . . .	53
Figura 34 – Distribuição de poros das amostras M2 sintetizadas com diferentes metais. . . . .	54
Figura 35 – Isotermas de adsorção das amostras M3 sintetizadas com diferentes metais. . . . .	56
Figura 36 – Distribuição de poros das amostras M3 sintetizadas com diferentes metais. . . . .	57
Figura 37 – Microscopia eletrônica de varredura para as amostras Al/M2 (A), Ti/M2 (B), Zr/M2 (C), e região selecionada (D), (E) e (F) para realização da técnica EDS para as amostras (A), (B) e (C), respectivamente. . . . .	58
Figura 38 – Microscopia eletrônica de varredura para as amostras Al/M3 (A), Ti/M3 (B), Zr/M3 (C) e região selecionada (D), (E) e (F) para realização da técnica EDS para as amostras (A), (B) e (C), respectivamente. . . . .	59
Figura 39 – Ciclos de adsorção das amostras M2 sintetizadas com heteroátomos (Al, Ti e Zr). . . . .	61
Figura 40 – Ciclos de adsorção das amostras M3 sintetizadas com heteroátomos (Al, Ti e Zr). . . . .	62
Figura 41 – Capacidade de adsorção para as amostras: M2, M3, Al/M2, Ti/M2, Zr/M2, Al/M3, Ti/M3 e Zr/M3. . . . .	63
Figura 42 – Espectro de infravermelho das amostras M2-P, M3-P, Al/M2-P, Ti/M2-P, Zr/M2-P, Al/M3-P, Ti/M3-P e Zr/M3-P. . . . .	67
Figura 43 – Espectro de infravermelho das amostras M2-D, M3-D, Al/M2-D, Ti/M2-D, Zr/M2-D, Al/M3-D, Ti/M3-D e Zr/M3-D. . . . .	68

Figura 44 – Isotermas das amostras M2 (A) e M3 (B) antes e depois da funcionalização com PEHA e com DEA. . . . .	69
Figura 45 – Distribuição de poros para as amostras M2 (A) e M3 (B) antes e depois da funcionalização com PEHA e com DEA. . . . .	71
Figura 46 – Curva TG/DTG das amostras M2-P, Al/M2-P, Ti/M2-P e Zr/M2-P. . . . .	72
Figura 47 – Teor de amina para todas as amostras funcionalizadas com PEHA e com DEA. . . . .	74
Figura 48 – Ciclos de adsorção das amostras M2 funcionalizadas com PEHA. . . . .	75
Figura 49 – Capacidade de adsorção para as amostras funcionalizadas com PEHA e com DEA. . . . .	77
Figura 50 – Ciclos de adsorção das amostras Ti/M2-P, Zr/M2-P, Ti/M3-P e Zr/M2-D. . . . .	79
Figura 51 – Esquema da interação entre o material adsorvente com PEHA (A) e com DEA (B). . . . .	82
Figura A.1 – Isotermas das amostras Al/M2 (A) e Al/M3 (B) antes e depois da funcionalização com PEHA e com DEA. . . . .	101
Figura A.2 – Isotermas das amostras Ti/M2 (A) e Ti/M3 (B) antes e depois da funcionalização com PEHA e com DEA. . . . .	101
Figura A.3 – Isotermas das amostras Zr/M2 (A) e Zr/M3 (B) antes e depois da funcionalização com PEHA e com DEA. . . . .	101
Figura B.1 – Distribuição de poros para as amostras Al/M2 (A) e Al/M3 (B) antes e depois da funcionalização com PEHA e com DEA. . . . .	102
Figura B.2 – Distribuição de poros para as amostras Ti/M2 (A) e Ti/M3 (B) antes e depois da funcionalização com PEHA e com DEA. . . . .	102
Figura B.3 – Distribuição de poros para as amostras Zr/M2 (A) e Zr/M3 (B) antes e depois da funcionalização com PEHA e com DEA. . . . .	102
Figura C.1 – Curvas TG/DTG das amostras M3-P, Al/M3-P, Ti/M3-P e Zr/M3-P. . . . .	103
Figura C.2 – Curvas TG/DTG das amostras M2-D, Al/M2-D, Ti/M2-D e Zr/M2-D. . . . .	104
Figura C.3 – Curvas TG/DTG das amostras M3-D, Al/M3-D, Ti/M3-D e Zr/M3-D. . . . .	104
Figura D.1 – Ciclos de adsorção das amostras M3 funcionalizadas com PEHA. . . . .	105
Figura D.2 – Ciclos de adsorção das amostras M2 funcionalizadas com DEA. . . . .	106
Figura D.3 – Ciclos de adsorção das amostras M3 funcionalizadas com DEA. . . . .	106

## Lista de Tabelas

Tabela 1 – Comparação entre adsorção física e adsorção química. . . . .	9
Tabela 2 – Classificação do tipo de estrutura em função da razão surfactante/SiO <sub>2</sub> . . . .	16
Tabela 3 – Área superficial, volume de poros e diâmetro de poro de alguns materiais MCM-41 encontrados na literatura. . . . .	17
Tabela 4 – Capacidade de adsorção de CO <sub>2</sub> obtida em adsorventes referenciados na literatura. . . . .	17
Tabela 5 – Capacidade de adsorção de CO <sub>2</sub> obtida em adsorventes funcionalizados com amina encontrados na literatura. . . . .	18
Tabela 6 – Área superficial, volume de poros e diâmetro de poro de monolitos baseados em sílica encontrados na literatura. . . . .	22
Tabela 7 – Capacidade de adsorção de CO <sub>2</sub> obtida em adsorventes referenciados na literatura. . . . .	23
Tabela 8 – Reagentes utilizados nas sínteses desta dissertação. . . . .	34
Tabela 9 – Nomenclatura para identificação das amostras. . . . .	37
Tabela 10 – Área superficial e volume de poros das amostras M1, M2 e M3. . . . .	48
Tabela 11 – Área superficial e volume de poros das amostras sintetizadas com metal. . .	57
Tabela 12 – Valores estimados dos percentuais de metais para as amostras obtidos a partir da análise por EDS. . . . .	60
Tabela 13 – Valores de capacidade de adsorção de CO <sub>2</sub> e densidade de CO <sub>2</sub> adsorvido para as amostras M2 e M3 incorporadas e não com heteroátomos (Al, Ti e Zr). . . . .	61
Tabela 14 – Área superficial e volume de poros das amostras funcionalizadas com PEHA e DEA. . . . .	70
Tabela 15 – Faixa de temperatura, perda de massa e teor de amina para cada amostra. . .	73
Tabela 16 – Valores de capacidade de adsorção de CO <sub>2</sub> e densidade de CO <sub>2</sub> adsorvido para as amostras M2 e M3 funcionalizadas com PEHA e DEA. . . . .	76
Tabela 17 – Valores de capacidade de adsorção de CO <sub>2</sub> para as amostras Ti/M2-P, Zr/M2-P, Ti/M3-P e Zr/M2-D. . . . .	79

## Lista de Abreviaturas e Siglas

IPCC	<i>Panel on Climate Change</i>
GEE	Gases do Efeito Estufa
CCS	<i>Carbon Capture and Storage</i>
PEHA	Pentaetilenoexamina
DEA	Dietanolamina
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
MWNTs	Nanotubos de Multicamadas
SWNTs	Nanotubos de Camada Simples
MOFs	<i>Metal Organic Frameworks</i>
CTAB	Brometo de Cetiltrimetilamônio
CMC	Concentração Micelar Crítica
MCM	<i>Mobil Composition of Matter</i>
M41S	<i>Mobil 41 Synthesys</i>
LCT	<i>Liquid Crystal Templating</i>
TEOS	Tetraetilortossilicato
TMOS	Tetrametilortossilicato
SBA	<i>Santa Bárbara Amorfous</i>
HMS	<i>Hexagonal Mesoporous Solids</i>
PEG	Polietileno Glicol
PEO	Poli(óxido de etileno)
D.C.C.A.	<i>Drying Control Chemical Additive</i>

DIPA	Di-iso-propilamina
MEA	Monoetanolamina
PEI	Polietilenoimina
APTES	3-Aminopropiltriétoxisilano
TEPA	Tetraetilenopentamina
APTMS	3-Aminopropiltrimetóxisilano
DRX	Difração de Raios-X
BET	Adsorção e Dessorção de Nitrogênio
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
TG/DTG	Análise Térmica

## Sumário

<b>1 – Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 – Objetivos</b>	<b>4</b>
2.1 Objetivo Geral	4
2.2 Objetivos Específicos	4
<b>3 – Revisão Bibliográfica</b>	<b>5</b>
3.1 Razões para a captura de CO <sub>2</sub>	5
3.2 Processos de separação do CO <sub>2</sub>	6
3.3 Processo de adsorção	7
3.3.1 Adsorção física	8
3.3.2 Adsorção química	8
3.4 Materiais porosos	9
3.5 Materiais empregados na adsorção de CO <sub>2</sub>	10
3.5.1 Zeólitas	11
3.5.2 Materiais de Carbono	11
3.5.2.1 Carvão ativado	11
3.5.2.2 Nanotubos de carbono	12
3.5.3 Adsorventes baseados em metais	12
3.5.3.1 MOFs	12
3.5.3.2 Óxidos metálicos	13
3.5.4 Sílica Mesoporosa	13
3.5.4.1 Família da sílica mesoporosa ordenada	15
3.6 Sol-gel	18
3.7 Monolito	22
3.7.1 Sílica mesoporosa monolítica	23
3.7.2 Adição de heteroátomos	24
3.7.3 Funcionalização	24
3.8 Métodos de caracterização	28
3.8.1 Difração de raios-X (DRX)	28
3.8.2 Adsorção e dessorção de nitrogênio (BET)	29

3.8.3	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) . . . . .	31
3.8.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) . . . . .	32
3.8.5	Análise térmica (TG/DTG) . . . . .	33
<b>4</b>	<b>– Materiais e Métodos . . . . .</b>	<b>34</b>
4.1	Reagentes . . . . .	34
4.2	Preparação dos monolitos de sílica . . . . .	34
4.2.1	Preparo dos monolitos de sílica . . . . .	34
4.2.2	Incorporação de heteroátomos . . . . .	36
4.2.3	Funcionalização com amina . . . . .	37
4.3	Caracterização dos monolitos de sílica . . . . .	38
4.3.1	DRX . . . . .	38
4.3.2	BET . . . . .	38
4.3.3	FTIR . . . . .	39
4.3.4	MEV . . . . .	39
4.3.5	TG/DTG . . . . .	40
4.3.6	Avaliação de Desempenho . . . . .	42
<b>5</b>	<b>– Resultados . . . . .</b>	<b>43</b>
5.1	Preparação de monolitos baseados em sílica . . . . .	43
5.1.1	Estudos preliminares de precursores . . . . .	43
5.1.2	Síntese dos monolitos de sílica . . . . .	43
5.1.3	Caracterização dos monolitos de sílica . . . . .	44
5.1.3.1	DRX . . . . .	44
5.1.3.2	FTIR . . . . .	45
5.1.3.3	BET . . . . .	46
5.2	Preparação de monolitos com adição de heteroátomos . . . . .	49
5.2.1	Síntese dos monolitos de sílica com metal . . . . .	49
5.2.2	Caracterização dos materiais incorporados com heteroátomos . . . . .	49
5.2.2.1	DRX . . . . .	49
5.2.2.2	FTIR . . . . .	50
5.2.2.3	BET . . . . .	53

5.2.2.4	MEV . . . . .	57
5.2.2.5	Avaliação de desempenho . . . . .	60
5.2.3	Discussão . . . . .	63
5.3	Funcionalização dos monolitos com amina . . . . .	66
5.3.1	Funcionalização dos monolitos baseados em sílica . . . . .	66
5.3.2	Caracterização dos materiais funcionalizados com aminas . . . . .	66
5.3.2.1	FTIR . . . . .	66
5.3.2.2	BET . . . . .	69
5.3.2.3	TG/DTG . . . . .	72
5.3.2.4	Avaliação de desempenho . . . . .	75
5.3.3	Discussão . . . . .	79
<b>6</b>	<b>– Conclusão . . . . .</b>	<b>83</b>
<b>7</b>	<b>– Sugestões para Trabalhos Futuros . . . . .</b>	<b>86</b>
	<b>Referências . . . . .</b>	<b>87</b>
<b>APÊNDICE A</b>	<b>– Isoterma de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> . . . . .</b>	<b>101</b>
<b>APÊNDICE B</b>	<b>– Curvas de distribuição de poros . . . . .</b>	<b>102</b>
<b>APÊNDICE C</b>	<b>– Curvas TG/DTG . . . . .</b>	<b>103</b>
<b>APÊNDICE D</b>	<b>– Ciclos de adsorção . . . . .</b>	<b>105</b>

# 1 Introdução

O aumento do consumo energético interfere diretamente nas mudanças climáticas. Antes o que era visto como uma consequência das atitudes do homem em longo prazo, agora já pode ser sentido, de alguma maneira, por toda a população. No entanto, não basta somente a consciência da existência do problema, é necessária a realização de medidas efetivas, para que ele seja se não resolvido, amenizado. Desta forma, nos últimos anos, a problemática ambiental passou a ser uma preocupação de especialistas e ambientalistas para um pensamento de governantes e de toda a sociedade. Neste contexto, foram feitos acordos e protocolos a fim de definir os níveis de emissão dos principais agentes poluidores, como por exemplo, o Protocolo de Quioto [1]. Além disso, como forma de conter os efeitos das mudanças climáticas devido, preponderantemente, ao uso excessivo de fontes de combustível fóssil, novas tecnologias estão sendo desenvolvidas e estudadas [2].

As fontes de energia são fundamentais para suprir as necessidades provenientes do modo de vida na sociedade moderna. Segundo o *Panel on Climate Change* (IPCC) [3], cerca de 80% da energia gerada no mundo é oriunda dos combustíveis fósseis, tais como, carvão, petróleo e gás natural. A queima desse tipo de combustível tem desencadeado um problema ambiental grave. Isso é ocasionado porque o uso de combustíveis fósseis libera elevada quantidade de gases poluentes, denominados Gases do Efeito Estufa (GEE), como o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), o metano ( $\text{CH}_4$ ) e o óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ). O  $\text{CO}_2$  é um dos principais gases que contribui, por exemplo, com a intensificação do efeito estufa, aumentando gradativamente o aquecimento global [4, 5].

Estudos mostram que a demanda energética global aumentará aproximadamente 45% até o ano de 2030 e, conseqüentemente, haverá uma elevação do nível de concentração de  $\text{CO}_2$  na atmosfera terrestre [2]. Deste modo, torna-se evidente a necessidade de desenvolver ações de mitigação, visto que são medidas fundamentais para tentar estabilizar a emissão de gases poluentes na atmosfera. Sendo assim, alguns procedimentos podem ser utilizados para este fim, como se pode citar, a diminuição do consumo e uso mais eficiente da energia, emprego de combustíveis com menor teor de carbono, como é o caso do gás natural, desenvolvimento de alternativas energéticas com intuito de substituir ou pelo menos reduzir o uso dos combustíveis fósseis, dentre outros [6]. Todavia, tendo em vista que é difícil diminuir a dependência dos combustíveis

---

fósseis na produção de energia e, além disso, as fontes de energia limpa não possuem o mesmo rendimento de conversão energética que esses combustíveis, está sendo extensivamente estudada e experimentada, a tecnologia *Carbon Capture and Storage* (CCS), que tem por objetivo a captura e o armazenamento de CO<sub>2</sub> [2, 4, 7–9].

De acordo com o IPCC [3], a tecnologia CCS é uma das opções, dentre as ações de mitigação, que mais colabora para o equilíbrio dos níveis dos GEE antropogênicos na atmosfera. Uma usina com CCS poderia reduzir 80 a 90% das emissões de CO<sub>2</sub> em relação a uma usina que não possui esse sistema [3]. O CCS se subdivide em três fases: a captura, o transporte e o armazenamento do CO<sub>2</sub>. Através desse processo é realizada, inicialmente, a retirada do CO<sub>2</sub> emitido a partir de fontes pontuais, como por exemplo, usinas de energia. Posteriormente, é feita a compressão do gás que poderá, assim, ser transportado e armazenado [2, 10]. A primeira fase requer maior investimento, representando cerca de 75 a 80% do valor total [9, 11].

Com a finalidade de utilizar o processo CCS é necessário que sejam empregadas técnicas de separação do CO<sub>2</sub>, tais como, a absorção, a separação por membranas, a destilação criogênica, a adsorção, dentre outras [5, 6]. A técnica mais usada atualmente na separação de CO<sub>2</sub> em uma mistura de gases é a absorção utilizando aminas. Entretanto, apesar de ser eficaz para o seu propósito, ela apresenta algumas desvantagens devido ao elevado custo de energia para regeneração das soluções e degradação oxidativa [12]. Como forma de minimizar esses problemas, a técnica de adsorção, aparece nesse contexto, como uma alternativa promissora. O emprego dos adsorventes sólidos tem se destacado por várias razões, a saber: consumo de menor demanda energética, fácil regeneração, menor quantidade de resíduos produzidos e alta taxa de separação [6, 13].

Diferentes materiais adsorventes estão atualmente em estudo para o processo de captura de CO<sub>2</sub>, dentre eles encontram-se os monolitos baseados em sílica que tem sido visivelmente investigados devido à suas notáveis propriedades. Uma delas é o fato dos materiais monolíticos não precisarem ser submetidos à etapa de conformação antes de serem utilizados, como ocorre nos materiais de sílica na forma de pós finos. Dessa forma, neste trabalho foi realizada a síntese da sílica monolítica com adição de heteroátomos: Al, Ti e Zr. Subsequentemente, os materiais obtidos foram funcionalizados com pentaetilenehexamina (PEHA) e com dietanolamina (DEA). A incorporação de heteroátomos metálicos foi feita, primeiramente, com o intuito de promover a

formação de sítios ácidos e assim ser possível que uma maior quantidade de amina seja carregada no material durante a posterior etapa da funcionalização. Esses procedimentos foram realizados com propósito de obter um material com elevada capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub>. Os monolitos de sílica foram preparados via processo sol-gel, com a finalidade de serem aplicados na captura de CO<sub>2</sub> em diversas correntes de gases, como exemplo, em biogás, gás de aterro sanitário e de esgoto, etc [14].

## 2 Objetivos

### 2.1 Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho de mestrado é sintetizar monolitos de sílica com adição de heteroátomos (Al, Ti e Zr), funcionalizando-os posteriormente com PEHA e DEA, para captura de CO<sub>2</sub> emitido em correntes gasosas. Espera-se desenvolver materiais eficientes, com capacidade de adsorção satisfatória.

### 2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos desta dissertação são:

- Desenvolver monolitos de sílica a partir da rota sol-gel;
- Sintetizar monolitos de sílica com adição de Al, Ti e Zr, separadamente;
- Realizar a funcionalização das amostras produzidas utilizando PEHA e DEA;
- Caracterizar os materiais obtidos;
- Estudar como as condições de síntese influenciam nos materiais obtidos;
- Avaliar o desempenho de adsorção de CO<sub>2</sub> dos adsorventes sintetizados neste trabalho.

## 3 Revisão Bibliográfica

### 3.1 Razões para a captura de CO<sub>2</sub>

O crescimento demográfico e conseqüente elevação do consumo energético são os principais fatores que intensificaram o uso dos combustíveis fósseis, uma vez que a sua participação na geração de energia é considerada a maior dentre outros tipos de fontes. A queima de combustíveis fósseis contribui para que a quantidade de GEE emitidos na atmosfera seja bem maior que a natureza consegue absorver, sendo assim, é observado um desequilíbrio [1]. Um dos GEE que mais contribui para o aquecimento global é o CO<sub>2</sub>. Esse gás é emitido naturalmente através da queimada das florestas, pela respiração e por processos de decomposição de animais e plantas [13]. Além dessas fontes, ele pode ser produzido a partir de emissões de origem antropogênica, como por exemplo, através da queima de combustíveis fósseis, como mencionado anteriormente, e também em processos industriais, no transporte, etc [15].

O aumento dos níveis de concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera tem causado efeitos adversos no ambiente, tais como, o aumento da temperatura média do planeta, o derretimento das calotas polares e outras graves mudanças climáticas [8]. Para evitar, ou ao menos minimizar, maiores danos ao planeta é necessário que sejam tomadas algumas ações. A tecnologia CCS vem se destacando bastante no mundo, uma vez que é uma opção promissora para reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> para a atmosfera. Ela consiste em capturar, transportar e armazenar o CO<sub>2</sub>. Essas etapas podem ser visualizadas na Figura 1.

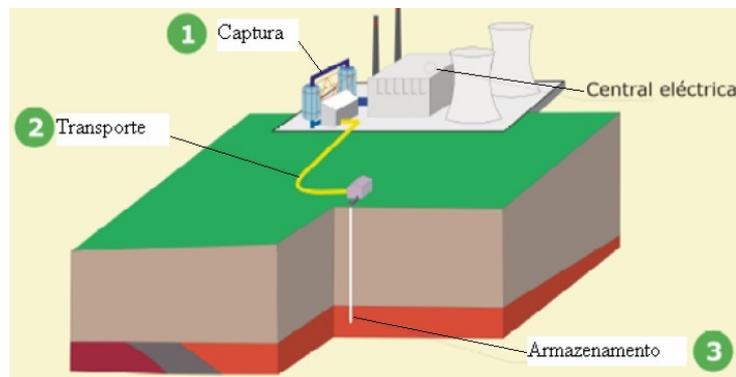


Figura 1 – Etapas da tecnologia CCS.

Fonte: BARBOSA, M. N. [15].

Na primeira etapa, o CO<sub>2</sub> é capturado a partir da emissão de correntes gasosas em processos

industriais e de geração de energia. Após a captura, é feito o transporte de CO<sub>2</sub> com o auxílio de tubovias ou tanques. E na última etapa, o CO<sub>2</sub> é armazenado em jazidas de hidrocarbonetos esgotadas, em reservatórios de águas salinas ou em minas de carvão [15, 16]. Em geral, a tecnologia CCS pode ser usada em processos industriais que dispõem da queima de combustíveis fósseis e também de biomassa [2].

A captura de CO<sub>2</sub> é um processo que pode ser realizado de forma direta ou indireta. Na captura direta, o CO<sub>2</sub> é retirado da atmosfera por meio de procedimentos naturais, tal como, através da fotossíntese. Esse método é bastante satisfatório na conclusão do seu objetivo, no entanto, não é suficiente na remoção do excesso de CO<sub>2</sub> presente na atmosfera, emitido, por exemplo, por fontes antropogênicas. Sendo assim, surge nesse contexto, o processo da captura indireta, que é realizado a partir da captura de CO<sub>2</sub> das fontes de geração de energia, podendo ser armazenado e empregado em outras atividades, posteriormente [1]. É importante mencionar que após a fase da captura, é preciso separar o CO<sub>2</sub> dos outros gases que podem estar presentes. Devido aos custos operacionais e de energia associados ao processo de separação, essa etapa pode ser considerada a mais dispendiosa da tecnologia CCS [4]. De acordo com o método de separação escolhido, o custo da captura de CO<sub>2</sub> pode ser aproximadamente 2/3 do total da tecnologia CCS [2].

### 3.2 Processos de separação do CO<sub>2</sub>

A separação do CO<sub>2</sub> pode ser realizada a partir de vários processos. Podem-se citar as seguintes técnicas mais empregadas: absorção, separação por membranas, destilação criogênica e adsorção [17]. A definição do tipo de procedimento que será usado para determinada situação dependerá de alguns fatores importantes, tais como: o custo da operação, o tipo de material particulado que será usado no processo, etc [15].

A absorção usando aminas como solventes é a técnica mais amplamente utilizada na separação do CO<sub>2</sub> na mistura com outros gases, por ser um processo que apresenta menor volatilidade, além de ser um sistema estável. Entretanto, ela possui algumas desvantagens, como a baixa eficiência, o elevado custo de regeneração e o alto consumo de energia [1, 18]. O processo de separação utilizando membranas possui baixo custo, não precisa de nenhum agente separador e a manutenção é realizada com menor frequência do que outras tecnologias. Já a técnica de destilação criogênica utilizada na separação do CO<sub>2</sub> pode resultar na obtenção desse gás puro e

liquefeito, não havendo necessidade de utilizar solventes. Mas essa técnica apresenta altos custos no seu processamento e é menos eficiente que a absorção [1, 8, 16].

Embora os processos de absorção e de destilação criogênica serem os mais utilizados, há um interesse crescente na técnica de adsorção, considerada bastante promissora, em relação aos processos mencionados anteriormente [19]. Esse processo utilizado na separação do CO<sub>2</sub> vem sendo alvo de estudos em razão das muitas aplicações industriais, além de apresentar várias vantagens, tais como, geração de menos resíduos, possuir menor custo operacional e ser necessário um baixo consumo energético [1, 13]. A Figura 2 apresenta os principais processos empregados para separação de CO<sub>2</sub> e alguns materiais utilizados em cada processo.

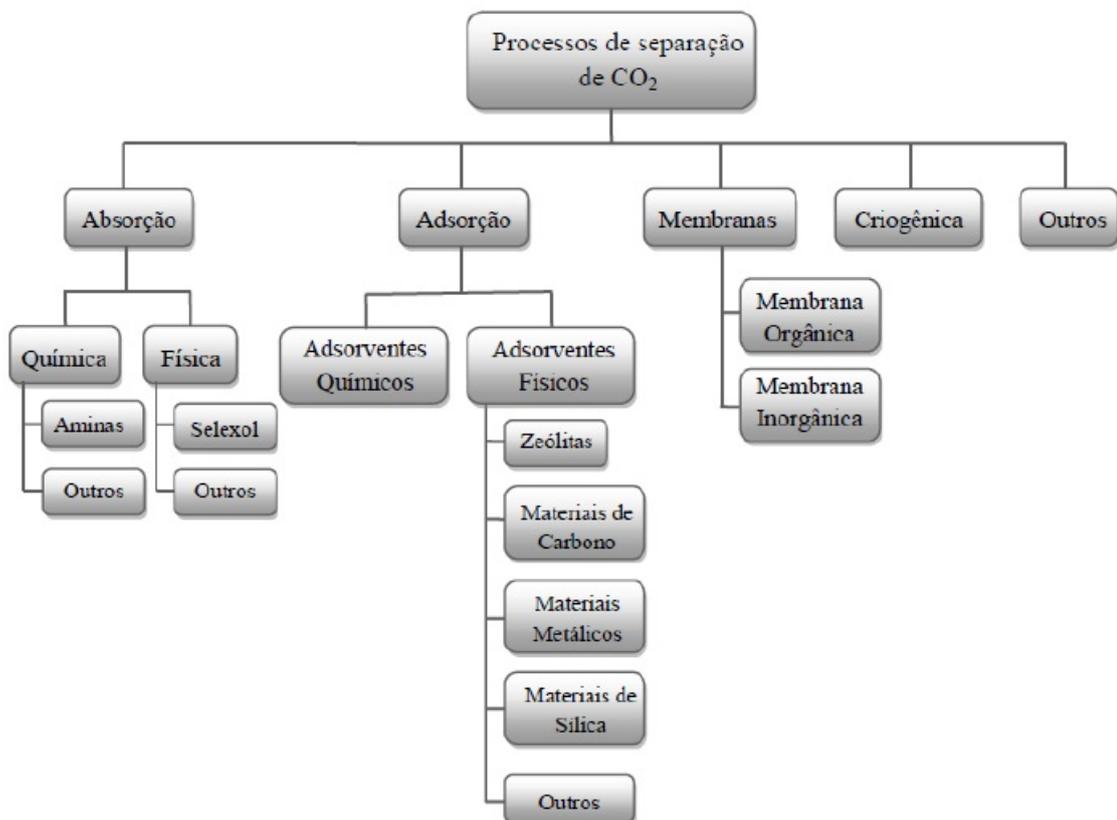


Figura 2 – Fluxograma dos diversos processos empregados na separação de CO<sub>2</sub>.

### 3.3 Processo de adsorção

A adsorção é um processo que envolve a interação de moléculas na fase líquida ou gasosa, o adsorbato, com a superfície sólida, o adsorvente [9]. A Figura 3 ilustra o processo da adsorção. Esse processo pode ser empregado em diversas aplicações, como por exemplo, na eliminação de contaminantes presentes em matérias-primas e na separação de efluentes industriais [19]. A

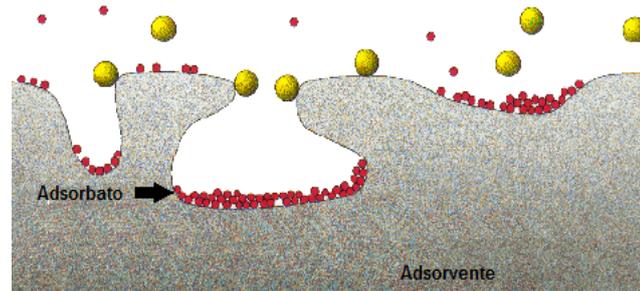


Figura 3 – Processo de adsorção.  
Fonte: adaptado NÓBREGA, G. A. S. [20].

adsorção é bastante usada na separação do  $\text{CO}_2$  presente em uma mistura de gases. Desta forma, um grande número de investigações sobre novos materiais adsorventes, com alto potencial para adsorver elevadas quantidades de  $\text{CO}_2$ , vem sendo realizado [8]. O processo de adsorção pode ser classificado como adsorção física ou química, de acordo com a ligação entre o adsorbato e o adsorvente [21].

### 3.3.1 Adsorção física

A adsorção física ou fisissorção acontece em casos em que a interação entre o adsorbato e o adsorvente se dá através de forças intermoleculares fracas, envolvendo, principalmente, interações de Van der Waals. Esse tipo de adsorção é um processo rápido, não específico, realizado em temperatura baixa e possui caráter reversível. À vista disso, a técnica de adsorção empregue em processos de purificação e separação são do tipo físico, uma vez que é possível que haja a recuperação pelo processo da dessorção [1, 16, 20]. Devido a não existência de quebra ou formação de ligações, o adsorbato mantém sua identidade química [22]. A energia de ligação envolvida nesse tipo de adsorção é cerca de 20 kJ/mol [20].

### 3.3.2 Adsorção química

A adsorção química ou quimissorção ocorre quando há formação de reação química entre o adsorbato e o adsorvente. Esse processo é lento, pode acontecer em várias faixas de temperatura, é irreversível e libera elevada quantidade de energia. A catálise heterogênea é um exemplo em que a adsorção química é baseada neste tipo de adsorção [1, 23]. Na adsorção química, a energia de ligação está entre 250 e 500 kJ/mol, já que as interações entre o adsorbato e o adsorvente são de caráter iônico e/ou covalente [20]. A Tabela 1 apresenta uma comparação entre os processos de adsorção física e adsorção química.

Tabela 1 – Comparação entre adsorção física e adsorção química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Forças de Van der Waals	Forças comparáveis a reações químicas
Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Pode ocorrer em multicamadas	Ocorre somente em monocamadas
Não específica	Altamente específica
Não há dissociação das espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação das espécies adsorvidas
Só é significativa a baixas temperaturas	É possível em uma grande faixa de temperaturas
Rápida, não ativa e reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível

Fonte: NÓBREGA, G. A. S. [20].

### 3.4 Materiais porosos

A porosidade dos materiais sólidos é proveniente da presença de canais, cavidades ou interstícios existentes na sua estrutura. Ela interfere bastante em propriedades importantes do material, tais como, na resistência mecânica e na condutividade térmica. Sendo assim, o desenvolvimento de processos que permitam o controle da estrutura porosa é muito interessante, já que possibilita a síntese de materiais para serem empregues em aplicações específicas [24].

Os poros presentes em um sólido poroso podem ser classificados em: poros abertos ou fechados, com relação à disponibilidade de um fluido externo. Os poros podem possuir a forma de gargalo de garrafa ou o formato cilíndrico. Os vários tipos de poros podem ser visualizados na Figura 4. Os poros fechados não são afetados por fluidos líquidos ou gases e são considerados inativos em processos de adsorção de gases. No entanto, eles influenciam nas propriedades macroscópicas dos materiais, como por exemplo, na densidade aparente e na resistência mecânica. Os poros que apresentam abertura em apenas uma extremidade, são chamados de poros cegos, como os poros (b) e (c) na Figura 4. A rugosidade presente na superfície dos materiais é também considerada um tipo de poro [24, 25].

A presença de poros em um sólido pode ser consequência do processo de agregação e, em seguida, da ocorrência da consolidação de pequenas partículas de géis ou cerâmicas. Além desse modo, uma outra maneira utilizada para criar os poros na estrutura de um material, é através do processo subtrativo, que consiste em retirar alguns elementos específicos da estrutura original. Nesse último caso, um exemplo que ilustra esse procedimento, é a saída de gases da estrutura do material durante o aquecimento, formando assim, um material com uma estrutura porosa bem definida. Há ainda outros procedimentos que possibilitam a formação dos poros, tal como, a ativação de carbono. A porosidade também pode ser uma característica própria da estrutura

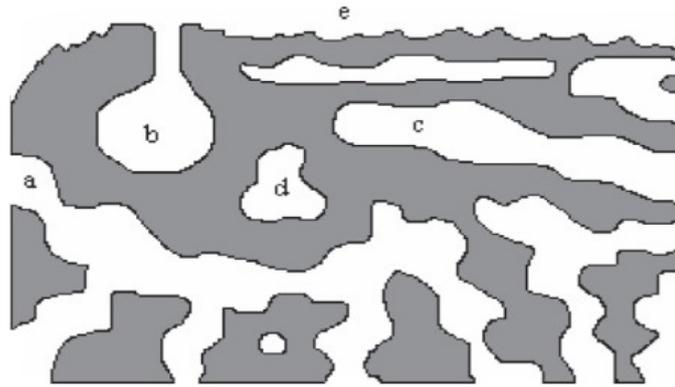


Figura 4 – Representação de um sólido com diferentes tipos de poros: (a), (b) e (c) abertos, sendo (b) gargalo de garrafa, (c) cilíndrico, poros (d) fechados e (e) rugosidade da superfície do material.

Fonte: FERREIRA, O. P.; ALVES, O. L. [25].

cristalina do material, como ocorre nas estruturas das zeólitas. Esses materiais, normalmente, apresentam poros intracristalinos com uma dimensão em nível molecular e formam uma rede regular [24].

A *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) [24] classifica os materiais porosos quanto ao tamanho de poros. Os materiais que apresentam poros menores que 2 nm, são denominados microporos, os que estão na faixa de tamanho de 2 a 50 nm, são chamados de mesoporos, e os que possuem poros com o valor maior que 50 nm, são designados materiais macroporosos [25, 26].

### 3.5 Materiais empregados na adsorção de CO<sub>2</sub>

A importância de se escolher um adsorvente adequado na separação de CO<sub>2</sub> intensificou-se devido à necessidade de se obter uma maior eficiência no processo. É imprescindível considerar alguns fatores na seleção do melhor adsorvente para cada caso, como exemplo, deve-se escolher um adsorvente que possua baixo custo, alta seletividade ao CO<sub>2</sub>, grande área superficial, capacidade de regeneração e adsorção de grandes quantidades de CO<sub>2</sub>. Desta maneira, muitos estudos têm sido feitos com intuito de desenvolver materiais mais aptos para desempenhar melhor sua função [1, 6, 8].

### 3.5.1 Zeólitas

As zeólitas são uma classe de aluminossilicatos hidratados com estrutura cristalina formada por combinações tridimensionais de tetraedros de  $AlO_4$  e  $SiO_4$ , que são ligados pelo átomo de oxigênio [1]. Elas são materiais microporosos e podem ser naturais ou artificiais [1, 15]. No processo de captura de  $CO_2$ , as zeólitas da classe X e Y possuem maior destaque [1]. Há também outros tipos de zeólitas empregadas na adsorção de  $CO_2$ , tais como, 13X, 5A, 4A, etc [27].

As zeólitas apresentam elevada capacidade de adsorção a baixas concentrações e poros com dimensões uniformes [19]. Alguns fatores, como por exemplo, dimensões dos poros e características químicas, são muito importantes para determinar a capacidade de adsorção das zeólitas, uma vez que eles afetam diretamente o seu desempenho. A relação entre Si e Al e a inclusão de cátions na rede influenciam nas propriedades desses materiais na adsorção de  $CO_2$ . As zeólitas que apresentam baixa razão Si/Al e alta quantidade de cátions incluídos na rede, possuem uma elevada capacidade de adsorção de  $CO_2$  [6].

Apesar das várias vantagens da utilização das zeólitas na adsorção de  $CO_2$ , elas possuem aplicação relativamente limitada, posto que seus poros apresentam tamanho pequeno, na faixa de 0,20-0,72 nm [15]. Elas possuem também uma capacidade de adsorção bastante afetada na presença de água, devido ao seu caráter hidrofílico. Desta maneira, é necessário um processo de secagem antes de iniciar a etapa da adsorção [6].

### 3.5.2 Materiais de Carbono

#### 3.5.2.1 Carvão ativado

O carvão ativado é um material carbonáceo poroso que pode ser obtido através da madeira, carvão, cascas, folhas, etc [28]. Ele é preparado a partir da carbonização de uma matéria-prima que possua grande quantidade de carbono e depois, a fim de aumentar sua porosidade e também sua área superficial, ele é submetido a ativação física e/ou química [29]. Suas principais vantagens são: baixo custo da matéria-prima, grande disponibilidade, elevada estabilidade térmica e facilidade de regeneração. No entanto, a presença de vapor de água afeta sua capacidade de adsorver o  $CO_2$  [6, 29].

O carvão ativado é aplicado em diversos processos industriais devido à sua elevada quantidade de

características texturais [29]. Ele é empregado na captura de CO<sub>2</sub> a alta pressão, apresentando boa capacidade de adsorção deste gás e excelente capacidade de regeneração à temperatura ambiente. Porém, quando há uma elevação da temperatura, o seu desempenho é bastante prejudicado [16]. Outra desvantagem do carvão ativado é sua baixa seletividade de adsorção de CO<sub>2</sub>, por essa razão ele deve ser empregado em separações de misturas de gases ricos em CO<sub>2</sub> [12].

### 3.5.2.2 Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono são uma nova classe de materiais que estão sendo investigados devido às suas propriedades bem sucedidas, como por exemplo, possuem uma superfície mais homogênea, bem como, poros uniformes. Estudos realizados com nanotubos de carbono mostraram que a seletividade de CO<sub>2</sub> é maior nesses materiais do que no carbono ativado, em condições que não dependem da pressão, temperatura e do diâmetro do poro [18].

Os nanotubos de carbono podem ser classificados como: nanotubos de multicamadas (MWNTs), e nanotubos de camada simples (SWNTs) [30]. A utilização dessa nova classe de materiais na captura de CO<sub>2</sub> apresentou ótimos resultados. No estudo realizado por Cinke et al. [31], eles empregaram SWNTs no processo de adsorção do CO<sub>2</sub> e obtiveram quase o dobro do volume de CO<sub>2</sub> adsorvido em comparação com o experimento realizado utilizando carvão ativado [31]. Foi investigado também, nos estudos realizados por Su et al. [32] e por Hsu et al. [33], nanotubos de carbono modificados com aminas. A quantidade adsorvida de CO<sub>2</sub> nos nanotubos de carbono impregnados com aminas foi superior àqueles sem modificação.

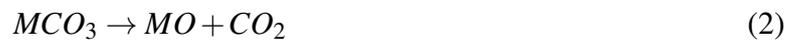
### 3.5.3 Adsorventes baseados em metais

#### 3.5.3.1 MOFs

As estruturas metalorgânicas, conhecidas como MOFs (*Metal Organic Frameworks*), são uma nova classe de sólidos cristalinos porosos. Elas são formadas por íons metálicos ligados entre si por ligantes orgânicos multifuncionais [34]. Esse novo material tem atraído atenção de muitos estudiosos, uma vez que há a possibilidade de alterar as suas características texturais através da funcionalização dos ligantes, além de apresentarem grandes áreas superficiais e elevada porosidade, sendo assim, um adsorvente promissor na captura de CO<sub>2</sub> [8, 23]. Estudos concluem que as estruturas MOF-177 e MIL-101 apresentam uma grande capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> a pressões superiores a 1 atm [8].

### 3.5.3.2 Óxidos metálicos

Nesta classe de adsorventes são encontrados óxidos de metais alcalinos, tais como, o  $\text{Na}_2\text{O}$  e o  $\text{K}_2\text{O}$ , e óxidos de metais alcalinos terrosos, tais como, o  $\text{CaO}$  e o  $\text{MgO}$ . Os óxidos metálicos são empregados no processo de adsorção de  $\text{CO}_2$  em altas temperaturas. Nesse processo, estes materiais apresentam a vantagem de possuírem um custo baixo e grande disponibilidade de precursores. As reações envolvidas na captura de  $\text{CO}_2$  podem ser vistas nas Equações 1 e 2, reações de carbonatação e de calcinação, respectivamente, em que M pode ser, por exemplo, o metal Mg, Ca, Ba, etc [6].



O óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) vem se destacando bastante como adsorvente de  $\text{CO}_2$ , devido ao seu fácil acesso, baixo custo e alta capacidade de adsorção [35]. No entanto, uma desvantagem do uso desse material é a diminuição da reatividade do adsorvente em virtude do aumento de ciclos de reação de carbonatação e de calcinação, bem como, modificações na sua estrutura e na sua morfologia [36]. Como forma de aumentar a estabilidade do  $\text{CaO}$  estão sendo utilizadas matrizes, a fim de ancorar esse material. Algumas matrizes que podem ser citadas são:  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  [37],  $\text{C}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  [38] e sorventes mesoporosos de  $\text{CO}_2$  [39].

### 3.5.4 Sílica Mesoporosa

As sílicas mesoporosas são formadas por grupos siloxanos (O-Si-O) no seu interior e por grupos silanóis (Si-OH) na sua superfície [40]. Elas apresentam grande área específica, elevada capacidade de adsorção de  $\text{CO}_2$  e possuem alta estabilidade térmica, mecânica e química [16, 41, 42]. Devido às várias vantagens, o campo de aplicação desses materiais é bastante vasto, superando o dos aluminossilicatos microporosos regulares, tais como, as zeólitas, pois apesar de possuírem poros uniformes, apresentam tamanho de poro inferior aos silicatos mesoporosos [42].

Em geral, para sintetizar a sílica mesoporosa são necessários: um solvente, uma fonte de sílica e um agente direcionador de estrutura [43]. O agente direcionador de estrutura pode ser um surfactante iônico ou não iônico, por exemplo. Quando são usados surfactantes iônicos, como por exemplo, o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), obtêm-se materiais com tamanhos de poros entre 2 e 4 nm. No entanto, quando utiliza-se surfactantes não iônicos, tais como, o Pluronic

(série de copolímeros tribloco de óxido de polietileno e óxido de polipropileno) são formados materiais que apresentam poros de maior tamanho (cerca de 10 nm) e paredes mais espessas [44].

Inicialmente, o surfactante é misturado com um solvente, formando assim, micelas. As micelas são formadas no momento em que a concentração do surfactante alcança um determinado valor, que é conhecido como concentração micelar crítica (CMC) [41]. Essas micelas podem possuir estrutura diferenciada de acordo com o surfactante utilizado, uma vez que ele atua como agente modelador da geometria que orienta a estrutura ao longo da síntese do material, bem como, define o tamanho do poro, como mencionado anteriormente [45, 46]. As micelas se agrupam e dão origem aos agregados supramicelares. Após a formação das micelas, é adicionada a fonte de sílica à solução, e um ácido ou uma base permite a ocorrência da hidrólise do precursor de sílica que se transforma em um sol de oligômeros de silício. A formação da mesoestrutura é possível com a reação de precipitação de um gel devido o contato entre as micelas e os oligômeros. Ao mesmo tempo em que ocorrem essas etapas, é realizada a condensação dos oligômeros de silício. Em função das condições utilizadas para obtenção das sílicas mesoporosas, as fases supramicelares hexagonais podem ser modificadas em cúbicas ou lamelares [40, 42]. O surfactante é removido pelo processo de carbonização ou extração com solventes, produzindo um material com poros definidos e com repetições regulares [40]. O esquema da síntese da sílica mesoporosa pode ser observado na Figura 5.

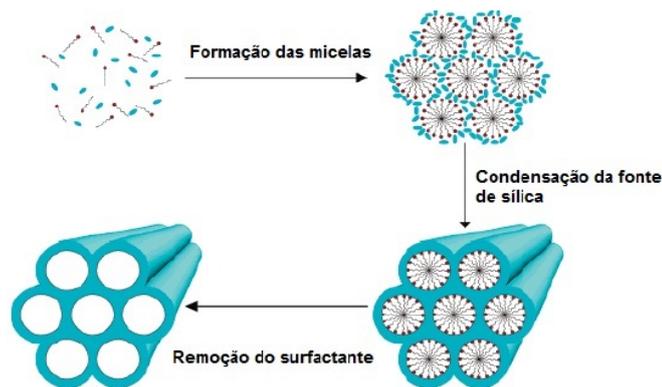


Figura 5 – Esquema da formação da sílica mesoporosa.  
Fonte: adaptado GERMANO, A. F. S. [42].

As sílicas mesoporosas podem ser utilizadas em uma variedade de aplicações, como por exemplo, em catálise, em separações, em materiais ópticos, como adsorventes, etc [47–50]. A vantagem do uso da sílica mesoporosa é a capacidade de alterar a sua estrutura e a sua composição com bastante facilidade, além de ser possível também obter um material com elevada área específica

e uniformidade do diâmetro de poro [51]. A sílica mesoporosa pode ser sintetizada pelo processo sol-gel.

#### 3.5.4.1 Família da sílica mesoporosa ordenada

Os materiais mesoporos ordenados foram sintetizados primeiramente em 1969. Devido à ausência de resultados, as características desse tipo de material não foram aceitas [52]. Dessa forma, somente em 1992, pesquisadores da *Mobil Oil Corporation* desenvolveram uma série de sílicas mesoporosas ordenadas, denominadas de MCM (*Mobil Composition of Matter*), com grande área superficial e poros de tamanho uniforme e ordenado. Esses materiais foram sintetizados sob condições hidrotérmicas e em meio básico, geralmente com pH em torno de 11, usando CTAB como surfactante. O CTAB possui a habilidade de modificar o tamanho do poro de microporoso para mesoporoso [42, 53–55].

O método hidrotérmico é muito utilizado na síntese de materiais mesoporosos, no entanto, possui algumas desvantagens, tais como, temperaturas elevadas (60-150°C), longo tempo de reação (1-6 dias), etc [54]. Um processo alternativo que possui excelentes resultados em relação ao método hidrotérmico, é o sol-gel [1, 56]. A rota sol-gel pode ser realizada a uma temperatura mais baixa (18-25°C), o que traz muitas vantagens, como por exemplo, não é necessário o uso de autoclaves que são bastante caras, há economia de energia, o tempo de reação (1-7 horas) é bem menor do que em sistemas realizados à alta temperatura, dentre outras [54, 57].

Os materiais produzidos pela Mobil ficaram conhecidos como família M41S (*Mobil 41 Synthesis*) composta por: MCM-41, MCM-48 e MCM-50. A MCM-41 apresenta um arranjo hexagonal de poros ordenados e em forma unidimensional, enquanto a MCM-48 possui arranjo cúbico com poros em arranjo tridimensional e a MCM-50 apresenta estrutura lamelar e é termicamente instável [41, 45, 58]. Essas estruturas podem ser vistas na Figura 6 [42].

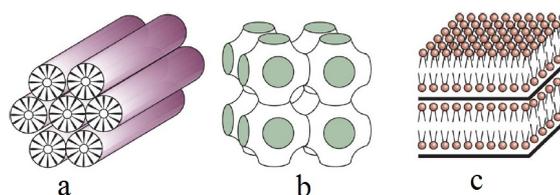


Figura 6 – Arranjos estruturais da família M41S. (a): MCM-41, (b): MCM-48 e (c): MCM-50. Fonte: SILVA, A. G. M. [45].

Os membros da família M41S apresentam estruturas diferentes devido às alterações nas condições de síntese, como por exemplo, do tipo de surfactante utilizado, do pH e da temperatura do meio reacional [40,47]. O diferencial desses materiais é a maneira como foram sintetizados, ao invés de usar espécies iônicas ou aniônicas, foram utilizados surfactantes como direcionadores de arranjo estrutural [45]. Esse mecanismo de síntese ficou conhecido como mecanismo de direcionamento por cristal líquido, LCT (*Liquid Crystal Templating*), em que a estrutura de cristal líquido do surfactante é usada como um molde para síntese da estrutura inorgânica [6].

Normalmente, os principais precursores que formarão a rede de sílica são o tetraetilortossilicato (TEOS) ou o tetrametilortossilicato (TMOS) [40]. Dentre esses, o TEOS possui baixo grau de polimerização, sendo assim, é mais utilizado na síntese de mesoestruturas ordenadas [42]. O TMOS é mais reagente que o TEOS, pois tanto em condições ácidas ou básicas, a sua taxa de hidrólise é maior, isso devido ao efeito retardador do grupo etóxido mais volumoso. Porém, além do TMOS ser bem mais tóxico do que o TEOS, ele é mais caro, e assim, geralmente, o TEOS é mais empregado [44].

Quanto ao surfactante, são bastante utilizados haletos ou hidróxidos de alquiltrimetilamônio. É importante mencionar que o tamanho da cadeia do surfactante afeta o tamanho do poro. Outro fator que influencia na formação da estrutura desses materiais, é a razão molar entre surfactante e silício ( $\text{SiO}_2$ ), como pode ser observado na Tabela 2 [59].

Tabela 2 – Classificação do tipo de estrutura em função da razão surfactante/ $\text{SiO}_2$ .

Razão Surfactante/ $\text{SiO}_2$	Estrutura
<1	MCM-41
1,0-1,5	MCM-48
1,2-2,0	Materiais termicamente instáveis

Fonte: adaptado MONTENEGRO, D. L. [59].

A MCM-41 é o mais estudado e conhecido membro da família M41S, devido à facilidade de ser produzido quando comparado aos outros integrantes da família [42]. A MCM-41 pode ser aplicada em diversas áreas, tais como, catálise, adsorção, recuperação ambiental, desenvolvimento de sensores, peneira molecular, etc [58]. Segundo Mathew et al. [60], a MCM-41 tem recebido bastante atenção devido à sua capacidade de formar diferentes morfologias, como por exemplo, disco, esfera, placas hexagonais, dentre outras. Ela possui ótima estabilidade térmica até 700°C, distribuição uniforme dos poros com tamanho ajustável de 2 a 10 nm, fácil acesso de moléculas

no interior dos poros, elevada área específica, sendo cerca de  $1200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , e alta densidade de grupo silanol, entre 40 e 60% [13, 45]. Além disso, o tamanho de poro, o formato das partículas e a espessura de parede podem ser controlados através da alteração de algumas condições de reação, como por exemplo, pH, temperatura, tipo e razões molares de precursor/surfactante, etc [54]. A Tabela 3 apresenta valores da área superficial, volume de poros e diâmetro de poro para o material MCM-41.

Tabela 3 – Área superficial, volume de poros e diâmetro de poro de alguns materiais MCM-41 encontrados na literatura.

Material	Área sup. ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Vol. de poros ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Diâmetro de poro (nm)	Ref.
MCM-41	747	0,8	3,1	[13]
MCM-41	998	0,2	2,0	[15]
MCM-41	864	0,6	3,3	[61]
MCM-41	780	0,8	3,6	[62]
MCM-41	1031	0,9	3,5	[63]
MCM-41	669	0,6	-	[64]

Com o desenvolvimento e sucesso dessa série de materiais, houve um extenso estudo e investigação da família M41S e também de outros materiais mesoporosos a base de silicatos, como podem ser citadas, a família SBA (*Santa Bárbara Amorfous*) e a família HMS (*Hexagonal Mesoporous Solids*) [42, 45].

As Tabelas 4 e 5 apresentam a capacidade de adsorção dos principais materiais empregados na adsorção de  $\text{CO}_2$ , puros e funcionalizados com aminas, respectivamente.

Tabela 4 – Capacidade de adsorção de  $\text{CO}_2$  obtida em adsorventes referenciados na literatura.

Material	Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Pressão (atm)	Cap. de adsorção (mg/g)	Ref.
Zeólita 13X	25	1	206,0	[29]
Zeólita 13X	25	1	168,0	[65]
Zeólita 4A	25	1	135,0	[65]
Carvão ativado	25	1	110,0	[65]
Carvão ativado	20	1	121,6	[66]
Carvão ativado	25	1	83,0	[29]
SWCNT	35	1	177,0	[31]
MWCNT	20	0,09	76,2	[32]
MOF	25	14,8	352,0	[67]
MCM-41	25	1	29,1	[62]
MCM-41	50	1	14,3	[68]
MCM-41	75	1	8,6	[68]
MCM-41	100	1	6,6	[68]
MCM-41	30	0,1	5,3	[63]
MCM-41	30	2,1	44,0	[63]
MCM-41	25	1	29,9	[69]
MCM-41	25	1	11,7	[70]
MCM-41	75	0,3	13	[71]
MCM-48	25	1–10	31,7–209,2	[18]
SBA-15	45	1	19,4	[72]
SBA-15	25	1–10	40,1–184,5	[18]
SBA-15	75	0,15	5,0	[73]
HMS	25	1	9,6	[74]

Tabela 5 – Capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> obtida em adsorventes funcionalizados com amina encontrados na literatura.

Material	Amina-%	Temp. (°C)	Pressão (atm)	Cap. de adsorção (mg/g)	Ref.
Zeólita 13X	MEA-50	25	1	64	[29]
Carvão ativado	MEA-50	25	1	45	[29]
SBA-15	PEI-50	75	0,15	140	[73]
SBA-15	PEI-50	75	1	127	[75]
SBA-15	TEPA/DEA-(35/15)	75	0,05	176	[76]
SBA-16	PEI-50	75	1	129	[75]
HMS	PEI-20	75	1	26	[74]
PE-MCM-41	DEA-77	25	0,05	129,0	[77]
PE-MCM-41	DEA-73	25	0,05	123,8	[77]
Si-MCM-41	DEA-50	25	1	35,3	[78]
MCM-41	DEA-60	25	1	90,7	[79]
MCM-41	DEA	25	1	48,0	[80]
MCM-41	PEHA-50	25	0,3	59	[71]
MCM-41	PEHA-40	-	1	103,1	[81]
MCM-41	PEI-50	75	1	111,0	[75]
MCM-48	PEI-50	75	1	119,0	[75]
Al-MCM-41	PEI-50	75	1	127,0	[82]

### 3.6 Sol-gel

As pesquisas, cada vez em maior número nos últimos anos, têm destacado o processo sol-gel na síntese de materiais cerâmicos, devido à obtenção de materiais homogêneos que apresentam alta pureza e adequadas propriedades de superfície, além de poderem ser processados a temperaturas baixas [83–85]. As membranas de sílica são as que têm mais se destacado nessas investigações, já que possuem elevada resistência química, excelente resistência a temperatura altas, etc [86].

O processo sol-gel foi descoberto no ano de 1846 por Ebelmann que preparou a sílica utilizando SiCl<sub>4</sub> e álcool, observando a ocorrência da fase de gelificação e a formação de um sólido transparente com o formato do recipiente. Somente em 1932, essa técnica passou a ser notada com maior atenção, uma vez que Kistler conseguiu mostrar que a estrutura do gel não seria desfeita quando sintetizada em condições supercríticas. E dessa forma, foi possível provar a existência do esqueleto estrutural sólido no interior do gel. A primeira vez em que o método sol-gel foi utilizado em escala industrial foi em 1939, pela empresa Schott Glass, com a finalidade de sintetizar e realizar a deposição de camadas delgadas de óxidos metálicos sobre vidros. Nos anos 60, Dislich demonstrou a possibilidade de controlar a taxa das reações de hidrólise e condensação de alcóxidos no preparo de vidros multicomponentes. E assim, após esses acontecimentos, a indústria cerâmica passou a apresentar interesse na utilização dessa técnica. A ampliação do uso do processo sol-gel em diversas áreas da indústria, ocorreu apenas depois que foi demonstrado que a partir da secagem dos géis era possível a formação de compostos sólidos [45, 87].

Uma das vantagens da técnica sol-gel é a obtenção de materiais com estruturas desejadas devido à possibilidade de se manipular a cinética da reação através da escolha dos parâmetros do processo [88, 89]. Alguns dos fatores que estão envolvidos no processo sol-gel e que afetam as propriedades estruturais do material formado são: tipo do precursor utilizado, pH, temperatura, composição do solvente, proporções molares de reagentes, condições de secagem, dentre outros [90].

A técnica sol-gel é um processo químico usado para produção de uma matriz inorgânica por meio da transformação de um sol em um gel úmido, que forma um gel seco depois da remoção do solvente [86]. O termo sol refere-se a uma dispersão estável de partículas coloidais, com dimensão entre 1 e 100 nm, em um fluido e o gel pode ser definido como um sistema formado por uma estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico), que possui uma fase líquida no interior de seus interstícios [85]. Normalmente, os géis poliméricos são obtidos quando a taxa de hidrólise é maior do que a taxa de condensação, nos casos de catálise ácida. Em condições básicas, a condensação é mais rápida em relação às reações de hidrólise, e dessa forma, favorece a formação dos géis coloidais [89].

Os precursores usualmente empregados no processo sol-gel pertencem a uma das seguintes categorias: óxidos, hidróxidos, alcóxidos, sais, complexos, acilatos e aminas. O principal precursor usado nesse processo são os alcóxidos. O tipo de alcóxido e a sua concentração é muito importante, visto que influenciam nas taxas das reações de hidrólise e de condensação. Sendo assim, a escolha dos precursores deve ser realizada de forma minuciosa. Essa escolha também deve ser realizada de acordo com alguns fatores: os precursores precisam ser solúveis no meio reacional e devem ser reativos para que assim, consigam participar da formação dos géis [90].

Além dos precursores, outros componentes devem estar presentes na solução sol, tais como: sistema de solventes, água e pode ser utilizado também um catalisador. Com intuito de sintetizar um produto que apresente determinadas características, muitas vezes é empregado aditivos, como por exemplo, os agentes porogênicos. Na solução sol, o agente porogênico é usado principalmente para gerar porosidade. Os agentes porogênicos ainda possuem outras funções, nomeadamente, atuam como molde dos poros e como solubilizante do silano. Os agentes porogênicos mais utilizados são: o polietileno glicol (PEG) e o poli(óxido de etileno) (PEO) [91].

O processo de síntese de materiais à base de sílica, via rota sol-gel, baseia-se em várias etapas. O esquema das etapas pode ser visto na Figura 7. O processo sol-gel inicia-se com a etapa

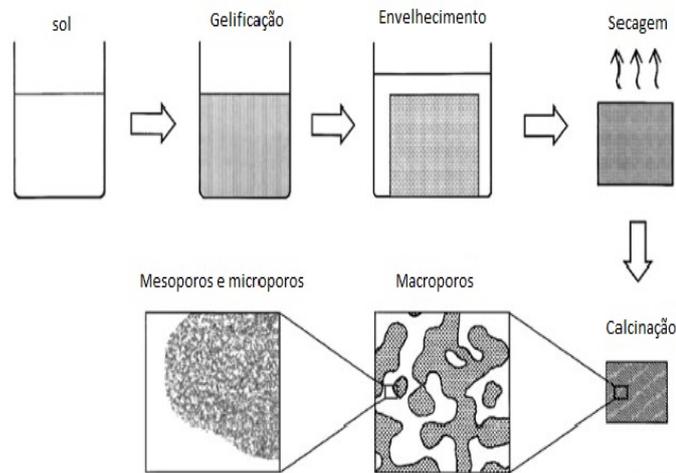
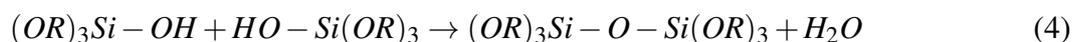
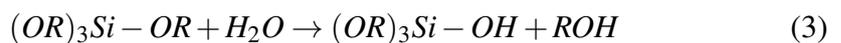
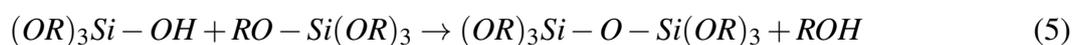


Figura 7 – Esquema das etapas que ocorrem no processo sol-gel.  
Fonte: OTÁLORA, J. A. B. [90].

da hidrólise de um alcóxido de silício em um solvente apropriado, dando origem à formação de grupos silanóis. Logo depois, a polimerização acontece através da condensação desses grupos silanóis em siloxanos, formando-se um sol. Durante a reação de condensação, o solvente é mantido no interior dos poros e assim, é formado o gel que com o passar do tempo se torna mais denso. Essa etapa é conhecida como gelificação [41, 92]. As reações de hidrólise e condensação, que ocorrem no processo sol-gel, são determinantes para definir a microestrutura e as propriedades do produto final, portanto, é de extrema importância que os parâmetros que afetam essas reações sejam controlados meticulosamente. As reações sofrem influencia de alguns fatores, tais como, tipo e concentração do alcóxido, condições de reação como pH, tempo e temperatura, etc [90, 92, 93]. Essas reações podem ser realizadas na presença de catalisador ácido ou básico [16, 85]. As reações de hidrólise e condensação que possuem o precursor do tipo ortossilicato de tetraalquila ( $\text{Si}(\text{OR})_4$ ), podem ser vistas nas Equações 3, 4 e 5, respectivamente [41, 94].



ou



Em que R é um grupo metila ou etila e ROH é um álcool.

Após a gelificação, acontece o processo de envelhecimento do material. Nessa etapa, ocorre a contração do volume do gel e a expulsão da fase líquida, fenômeno conhecido como sinérese [93]. Durante esse processo, o gel se torna robusto, característica que é essencial para que o gel envelhecido não quebre na etapa da secagem [95]. Nessa fase, pode ser realizado o aquecimento do material, a fim de obter poros menores e acelerar esse processo [90]. A formação dos mesoporos por agentes porogênicos em meios ácidos ou neutros, não é afetada pelo envelhecimento.

Depois da etapa de envelhecimento, acontece a secagem, em que o solvente é removido dos poros. O processo de secagem pode ser realizado de duas maneiras, tais como: quando o solvente é retirado através da evaporação em estufas a temperaturas inferiores a 300°C, dando origem ao xerogel, ou adotando-se condições supercríticas de temperatura e pressão, processo realizado em autoclave, formando-se assim, o aerogel [41, 93, 96]. A Figura 8 apresenta as transformações que acontecem no processo sol-gel e a formação do aerogel e xerogel. As maneiras mais utilizadas para obter o xerogel são as seguintes [93]:

- Envelhecimento do gel na etapa em que ele está úmido, uma vez que as reações de hidrólise e condensação ainda ocorrem depois do processo da gelificação;
- Adição de agentes químicos D.C.C.A. (*Drying Control Chemical Additive*) ao sol, antes da etapa de gelificação. Os D.C.C.A. desempenham a função de manter os poros homogêneos e proporcionam uma velocidade maior na expulsão dos solventes.

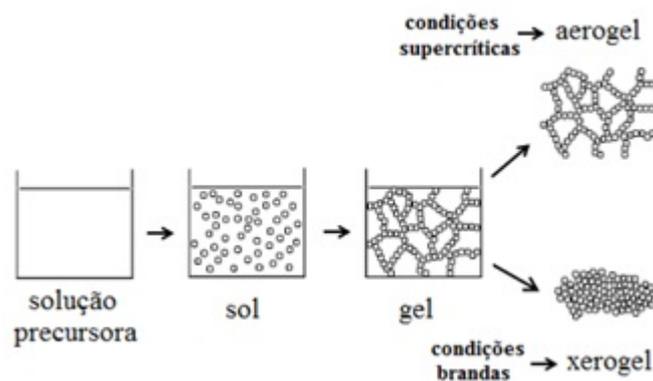


Figura 8 – Transformações no processo sol-gel.  
Fonte: GRANDO, S. R. [41].

O xerogel pode ser obtido em diversos formatos, tais como, pós, fibras, discos, filmes ou monolitos [41, 45, 88, 89]. Logo após a perda do líquido, a estrutura do material sofre tensões causadas pelo encolhimento do gel. Na formação de materiais na forma de monolitos, durante

essas tensões pode ocorrer o aparecimento de rachaduras, ocasionando quebra ou deformação da estrutura. Sendo assim, é necessário realizar esse procedimento de forma bem lenta, nesse tipo de material, a fim de impedir o aparecimento de rachaduras em sua estrutura [90, 93].

### 3.7 Monolito

Segundo a definição da IUPAC: “Monolito é uma forma moldada, um material fabricado e rígido; com uma microestrutura homogênea que não exhibe qualquer componente estrutural distinguível por microscopia óptica” [97]. Esse tipo de material apresenta uma extensa área superficial, bem como, porosidade multimodal [98].

Os monolitos podem ser classificados de acordo com o tipo de precursor utilizado na sua síntese, sendo assim, podem ser encontrados monolitos baseados em compostos orgânicos ou monolitos baseados em compostos inorgânicos, como por exemplo, os monolitos à base de sílica [90, 99]. A sílica ainda pode ser utilizada em conjunto com vários materiais inorgânicos com o objetivo de obter materiais com uma resistência química maior. Alguns exemplos desses materiais são:  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $HfO_2$  e  $TiO_2$  [100].

Os materiais monolíticos podem ser produzidos a partir de alguns procedimentos, a saber: prensagem fria ou quente de materiais poliméricos, moldagem por injeção de reação, de reticulação, pelo processo de sinterização e também pela técnica sol-gel [90]. O método sol-gel é muito conhecido e amplamente utilizado para produção de monolitos inorgânicos, já que produz materiais com elevada área superficial, alta homogeneidade, poros ordenados, e ainda, há um maior controle na formação dos poros [90, 101]. Na Tabela 6 pode ser visto os parâmetros referentes à área superficial, volume de poros e diâmetro de poro para monolitos de sílica encontrados na literatura.

Tabela 6 – Área superficial, volume de poros e diâmetro de poro de monolitos baseados em sílica encontrados na literatura.

Material	Área sup. ( $m^2/g$ )	Vol. de poros ( $cm^3/g$ )	Diâmetro de poro (nm)	Ref.
Monolito	837	-	2,7	[51]
Monolito	950	3,2	3,0	[102]

A sílica monolítica pode ser empregada em diversas aplicações, como por exemplo, na adsorção de  $CO_2$  [102, 103] e em colunas monolíticas à base de sílica. Essas colunas são excelentes opções para separação de moléculas pequenas devido a grande área superficial presente na estrutura

desse material [90, 99]. A Tabela 7 apresenta a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> para os monolitos de sílica funcionalizados com amina encontrados na literatura

Tabela 7 – Capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> obtida em adsorventes referenciados na literatura.

Material	Amina-%	Temp. (°C)	Pressão (atm)	Cap. de adsorção (mg/g)	Ref.
Monolito	TEPA-45	75	1	171	[102]
Monolito	TEPA-55	75	1	211	[102]
Monolito	PEI-45	75	1	132	[102]
Monolito	PEI-55	75	1	160	[102]
Monolito	PEI-50	60	-	167	[103]
Monolito	PEI-50	80	-	132	[103]

### 3.7.1 Sílica mesoporosa monolítica

As sílicas mesoporosas podem ser sintetizadas na forma de pós [104, 105], filmes [106, 107], fibras [108, 109] e monolitos [49–51, 110–118]. A sílica mesoporosa, normalmente, é produzido na forma de pós finos, e quando sintetizada dessa maneira, está incluso durante o processamento uma etapa de conformação. A conformação além de ser mais uma etapa no processamento, é também potencialmente complicada, porque o material após a conformação deve ser submetido a altas temperaturas com intuito de melhorar sua resistência mecânica, e com isso, perde muita porosidade. A vantagem de sintetizar a sílica mesoporosa na forma de monolito é não ser necessária a etapa de conformação, uma vez que é possível sintetizar o material no formato desejado, pois a forma do molde em que o monolito é produzido se mantém [51, 90, 114, 118–120]. Sendo assim, os materiais fabricados na forma de monolitos economizam recursos e possuem a capacidade de contornar o problema da perda de porosidade presente nos materiais na forma de pós finos.

No preparo dos monolitos é muito comum a formação de rachaduras durante o processo de secagem dos géis. Essas fraturas ocorrem principalmente devido ao encolhimento do material durante o processo de secagem [117]. Existem algumas alternativas para evitar a ocorrência desse transtorno no procedimento desse tipo de material, como por exemplo, secagem lenta para diminuir o estresse que ocasiona a fratura do material [117], secagem com fluidos supercríticos [119], realização de extração sucessiva de solventes, evaporação de recipientes fechados, etc [51].

O processamento sol-gel é amplamente utilizado para sintetizar monolitos baseados em sílica por ser uma opção que apresenta um resultado bastante satisfatório [51, 111, 113, 116–118, 121, 122] e é bem simples de ser realizado. Através dessa técnica é possível obter materiais com elevada porosidade, alta área superficial e poros ordenados [90, 101, 123–125]. Geralmente, o custo do

método sol-gel para fabricação de materiais a base de sílica é bem baixo, visto que os reagentes e os equipamentos são considerados baratos [44, 126].

### 3.7.2 Adição de heteroátomos

A incorporação de heteroátomos — Al, Ti, Zr, Fe, Cr, V, etc. — na estrutura dos materiais baseados em sílica é realizada com a finalidade de promover a modificação das propriedades ácido/base do suporte de sílica, possibilitando assim, a alteração das características estruturais capazes de melhorar tanto a estabilidade como a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> do material final [127–129]. Os heteroátomos metálicos podem ser introduzidos na matriz de sílica após o preparo do material, ou então, através da incorporação direta durante a síntese [130].

Entre os vários metais que podem ser incorporados na estrutura dos materiais, alguns merecem destaque devido à obtenção de materiais com excelentes características, são eles: o zircônio, o titânio e o alumínio. Os óxidos mistos de zircônio e silício (Zr-Si) são extensivamente pesquisados por suas propriedades serem significativamente melhoradas, como pode-se citar, alta estabilidade química e térmica, melhoria da resistência mecânica, dentre outras [131, 132]. A adição de titânio na estrutura de materiais mesoporosos também favorece as propriedades dos materiais, uma vez que há uma elevação da área superficial e do volume do poro [133]. Além disso, os materiais apresentam uma melhor estabilidade estrutural, nomeadamente, estabilidade mecânica, térmica e hidrotérmica [134]. O alumínio é adicionado nas estruturas mesoporosas a fim de proporcionar também uma maior estabilidade térmica e hidrotérmica ao material, porém, a incorporação excessiva pode acarretar em uma distorção da sua estrutura [128].

### 3.7.3 Funcionalização

As sílicas mesoporosas podem ser utilizadas em diversas aplicações, por exemplo, como suportes de catalisadores, como adsorventes, dentre outras. Uma vantagem do uso desse tipo de material é a possibilidade de ancorar diferentes grupos funcionais na sua estrutura, e desta forma, melhorar suas propriedades, ampliando assim, a sua utilização em processos mais específicos [47, 48]. Essa modificação é viável devido a existência de grupos silanóis reativos na superfície desse material que atuam como pontes para conectar os vários grupos funcionais sobre o substrato [135]. Além disso, a presença de poros grandes o suficiente para acomodar moléculas de grande tamanho e a elevada área superficial são características que também tornam possível essa alteração na

---

estrutura das sílicas mesoporosas [42, 61, 136].

Os grupos amina são bastante utilizados na funcionalização de suportes porosos, pois os materiais resultantes são considerados um meio promissor de melhorar a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> [137]. Geralmente, as duas rotas principais para preparar adsorventes funcionalizados com amina são: através do enxerto de grupos amina na superfície do suporte e por meio da impregnação em uma estrutura porosa. No caso do enxerto de amina, os dois modos mais usados são: o enxerto pós-síntese e a síntese direta por co-condensação [138].

O enxerto pós-síntese consiste na introdução de grupos amina à superfície do suporte, normalmente, após a síntese do material poroso [139]. Nesse processo, o grupo a ser incorporado à sílica entra em contato, primeiramente, com os grupos silanóis localizados na entrada dos poros. Esse método pode ocorrer em meio anidro, quando a reação entre os grupos silanóis acontece através da substituição nucleofílica ou pode ser realizado em meio aquoso, no qual o produto é formado pela rota sol-gel e assim, envolve as reações de hidrólise e condensação, como mencionado anteriormente [40, 47]. Já na co-condensação, a síntese da sílica e o processo da funcionalização acontecem em uma única etapa [139]. Há formação de ligações covalentes entre o grupo a ser incorporado à sílica e as paredes da mesma [40, 47], assim como no método pós-síntese [140].

O enxerto pós-síntese é um dos métodos mais usados para modificar materiais porosos, contudo, há que se considerar algumas desvantagens atribuídas a esse tipo de técnica, tais como: processo demorado, já que são necessárias duas etapas para a realização da modificação; quantidade restrita de grupos silanóis acessíveis; difícil controle do carregamento e posição dos grupos a serem introduzidos no material, etc. Em contraste, o método de co-condensação é realizado em apenas uma etapa, sendo assim, é mais rápido e o carregamento de grupos funcionais é maior. Além disso, os materiais obtidos a partir desse processo podem ser considerados mais homogêneos e quimicamente mais estáveis, quando comparados com os materiais preparados pelo método pós-síntese.

Comumente, o processo da impregnação é realizado por via úmida. O composto a ser incorporado à sílica, primeiramente, deve ser solubilizado em um solvente orgânico [141]. Logo depois, esse composto é adicionado à sílica e o solvente é retirado por meio da evaporação. Dessa maneira,

---

o composto fica difundido nos poros da sílica [40, 47]. Nesse processo, a amina é estabilizada através da formação de ligações de hidrogênio com os grupos silanóis existentes na superfície do suporte poroso, permitindo assim, a sua distribuição ao longo do volume de poros [142].

A capacidade de adsorção está relacionada com a quantidade de grupos amina carregada no material poroso e também com a distribuição ao longo da sua superfície. No método de impregnação, a quantidade de grupos amina que pode ser introduzida no suporte poroso é maior do que no enxerto, isso devido ao número restrito de aminas de enxerto retidas no material [138]. À vista disso, como mais grupos amina podem ser introduzidos no suporte por meio da impregnação, esse método apresentará uma maior capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> nos materiais resultantes, em relação ao método de enxerto [143]. Outra vantagem da impregnação em relação ao método de enxerto é a simplicidade do preparo dos adsorventes [135, 141]. Porém, um fator que deve ser levado em consideração na impregnação é a fraca ligação entre a sílica e as aminas, que resulta em baixas estabilidades térmicas desse material. Em contrapartida, os materiais obtidos pelo método do enxerto são mais estáveis devido às ligações químicas envolvidas [144].

O tamanho e o volume dos poros, a área específica, a densidade do grupo amina ligado à sílica e o tipo de amina – primária, secundária ou terciária – são alguns fatores que influenciam na eficiência das sílicas mesoporosas funcionalizadas com grupos aminas na adsorção de CO<sub>2</sub> [40], além da quantidade de grupos amina carregada no material e sua distribuição, como citados anteriormente. Adicionalmente, outro fator que desempenha um papel importante é a concentração da amina, uma vez que quando se aumenta essa concentração, a quantidade de CO<sub>2</sub> adsorvida também é aumentada [62, 145].

Uma característica importante observada nos processos de impregnação dos suportes mesoporos com grupo amina, que favorece o processo de adsorção, é a ligação química formada entre esse grupo, que possui caráter básico, com o CO<sub>2</sub> que possui caráter ácido [80]. A interação entre os grupos CO<sub>2</sub> e NH/NH<sub>2</sub> possui uma energia de ligação na faixa de 50-100 kJ/mol. Essa interação deve ser mais forte que as forças de Van der Waals, porém, mais fraca do que uma ligação iônica ou covalente. Isso ocorre, para que seja possível que o CO<sub>2</sub> ligado nos grupos amina possa se desprender em condições de baixa pressão e temperaturas de vapor em usinas de energia [146].

Nas sílicas mesoporosas que não sofrem modificações em sua estrutura, os silanóis são os locais ativos para adsorção de  $\text{CO}_2$ . Porém, quando modificados, esses materiais contêm funcionalidades de amina que se tornam sítios ativos para adsorção de  $\text{CO}_2$ . A interação entre a superfície da sílica funcionalizada com amina e as moléculas de  $\text{CO}_2$  resultam na formação de carbamatos de amônio em condições anidras e de bicarbonato de amônio e espécies de carbanato na presença de água [147]. Essas reações (Figura 9) são reversíveis, exotérmicas e a obtenção de carbamato e de bicarbonato são favorecidas a baixa temperatura [148]. Para formar uma molécula de carbamato são necessárias duas moléculas de amina, e para o bicarbonato, a relação é de um para um. Com a finalidade de alcançar uma maior capacidade de adsorção de  $\text{CO}_2$ , é relevante aumentar a hidrólise do carbamato ou limitar a sua formação [148].

De maneira geral, existem diversos tipos de materiais de sílica modificados com amina [75, 77, 82, 136, 137, 149]. As principais aminas utilizadas no processo de funcionalização das sílicas mesoporosas são: di-iso-propilamina (DIPA) [15], PEHA [143, 150], monoetanolamina (MEA) [62, 145], DEA [80], polietilenoimina (PEI) [75], 3-aminopropiltriétoxisilano (APTES) [151, 152], tetraetilenopentamina (TEPA) [153], 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS) [154], dentre outras. Pode ser observado na Figura 10 as estruturas das principais aminas utilizadas na funcionalização da sílica mesoporosa.

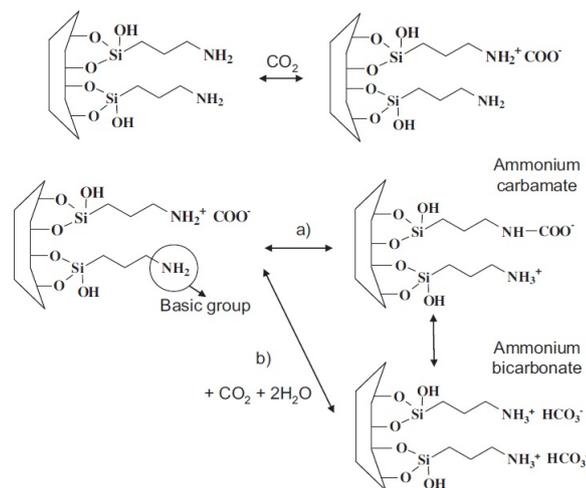


Figura 9 – Reação entre uma amina primária e moléculas de  $\text{CO}_2$ .

Fonte: SANZ-PÉREZ, E. S. et al. [155].

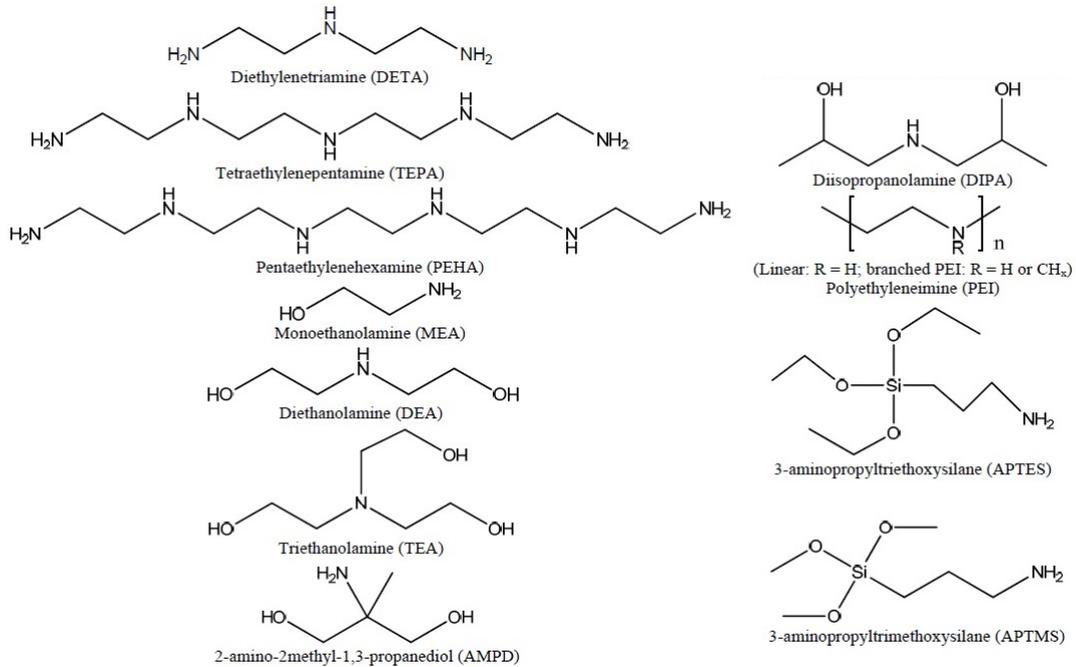


Figura 10 – Estruturas de aminas usadas na funcionalização de sílicas.

Fonte: adaptado YU, C. H.; HUANG, C. H.; TAN, C. S. [35].

### 3.8 Métodos de caracterização

A seguir são apresentadas as técnicas utilizadas na caracterização dos monolitos baseados em sílica.

#### 3.8.1 Difração de raios-X (DRX)

A DRX é uma técnica muito usada para identificar a composição de fases presentes em materiais cristalinos. Isso é possível porque a grande maioria dos sólidos cristalinos apresentam átomos ordenados em planos cristalinos que se separam em espaçamentos da mesma ordem de magnitude dos comprimentos de onda dos raios-X [156]. O fenômeno da difração ocorre quando um feixe de raios-X incide sobre o material sólido e, desta forma, interage com todos os átomos presentes no material. As ondas dispersas que estão em fase, interferem de maneira construtiva uma na outra, e assim, difratam pela rede cristalina do material. Para que as ondas interfiram construtivamente, a Lei de Bragg deve ser satisfeita [157]. A Lei de Bragg, Eq. 6, trata da relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a formaram [156]. Na Fig. 11 pode ser vista essa relação.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (6)$$

Em que:  $n$ =ordem da reflexão (número inteiro),  $\lambda$ =comprimento de onda dos raios-X incidentes,  $d$ =distância interplanar e  $\theta$ =ângulo de difração.

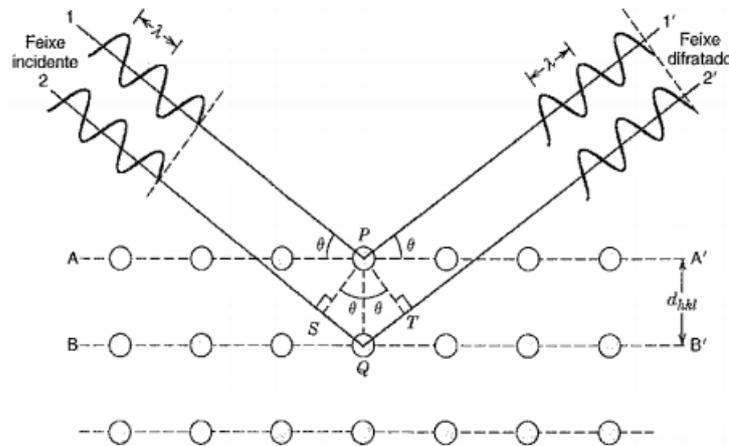


Figura 11 – Esquema da difração de raios-X em um material por planos de átomos.  
Fonte: adaptado CALLISTER JR, W.D. [157].

Segundo Albers et al. [156], uma vantagem do método de DRX é a facilidade da sua utilização, rapidez na obtenção dos resultados, bem como, credibilidade dos dados obtidos.

### 3.8.2 Adsorção e dessorção de nitrogênio (BET)

O método BET foi introduzida por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller. Essa técnica consiste em usar dados referentes à adsorção de um gás, geralmente o nitrogênio, e equações do processo de adsorção, capazes de fornecer a área superficial específica da amostra analisada [158]. Além da área superficial específica, o método BET é utilizado também para determinar o diâmetro médio dos poros do material. Computacionalmente é realizado um refinamento estatístico da técnica para determinada situação e de acordo com o gás empregado [159].

A técnica BET é uma extensão da teoria de Langmuir que foi desenvolvida em 1916 por Irving Langmuir. O princípio da isoterma de Langmuir admite que há um equilíbrio dinâmico adsorção-dessorção, já o método BET acrescenta algumas hipóteses a esse modelo, possibilitando que uma camada tenha a capacidade de produzir sítios de adsorção, gerando a deposição de uma camada sobre a outra. Algumas dessas hipóteses são as seguintes [160, 161]:

- homogeneidade da superfície do sólido;

- velocidade de adsorção igual à velocidade de dessorção em cada camada;
- todas as camadas, exceto a primeira, são tratadas de modo equivalente, e,
- entalpia de adsorção igual à entalpia de condensação.

A IUPAC classifica as isotermas de acordo com o formato em 6 tipos, conforme a Fig. 12 [26]. A

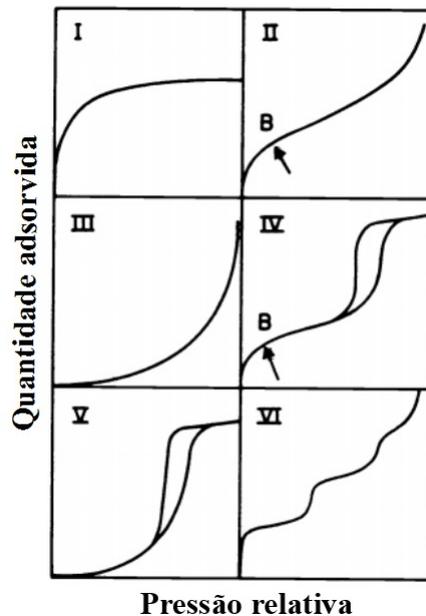


Figura 12 – Tipos de isotermas de adsorção, segundo a IUPAC.  
Fonte: adaptado SING, K. S. W. et al. [26].

partir desta classificação é possível inferir as características dos materiais porosos considerando o formato das isotermas. A isoterma do tipo I é côncava na direção do eixo das abscissas e com o aumento da pressão relativa, a quantidade adsorvida aproxima-se de um valor constante. Essa isoterma é dada para materiais microporosos que possuem pequenas superfícies externas. A isoterma do tipo II são originadas por materiais mesoporosos [42]. O ponto B representado na Figura 12, indica a formação da monocamada completa, determinado assim, o princípio de adsorção multicamada. A isoterma do tipo III é convexa na direção do eixo das abscissas e representa materiais que possuem macroporos ou não são porosos. A isoterma do tipo IV é típica de materiais mesoporosos. Pode-se observar que a parte inicial dessa isoterma é atribuída à adsorção em monocamada, já que o início da isoterma do tipo IV e do tipo II são iguais (ponto B). A isoterma do tipo V é incomum, não sendo possível analisar a porosidade do material. A isoterma do tipo VI apresenta a adsorção em multicamadas, sendo que cada um dos degraus representa a adsorção de uma camada. Essa isoterma é obtida para materiais não porosos [13,26,58].

O ciclo de histerese pode ser classificado de acordo com a mudança de geometria que ocorre durante o processo de adsorção e dessorção. A IUPAC classifica os ciclos de histereses em 4 tipos, como é mostrado na Figura 13. O tipo H1 apresenta os ciclos de adsorção e dessorção quase verticais e paralelos em uma faixa de absorção de gás, enquanto o tipo H4, por sua vez, apresenta os ciclos quase horizontais e paralelos. Os ciclos de histerese H2 e H3 são considerados como sendo intermediários entre o H1 e H4. O ciclo de histerese tipo H1 é encontrado em materiais com poros em formato cilíndrico relativamente uniforme e que possuem distribuições estreitas de tamanho de poro. O ciclo de histerese tipo H2 é assimétrico e triangular, ocorre em materiais que possuem tamanho e forma de poros não bem definida. O ciclo de histerese do tipo H3 é apresentado em materiais com poros no formato de fendas. O ciclo de histerese tipo H4 é típico de materiais com forma de fenda, como ocorre no tipo H3, entretanto, os poros são mais estreitos [26, 58].

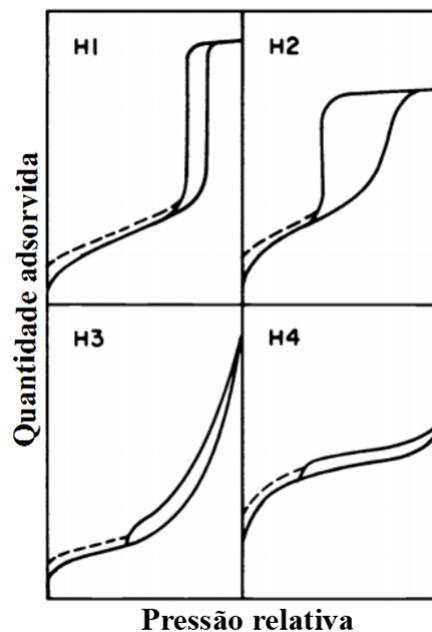


Figura 13 – Tipos de ciclos de histerese segundo a IUPAC.  
Fonte: adaptado SING, K. S. W. et al. [26].

### 3.8.3 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A partir da técnica FTIR obtêm-se dados sobre os grupos funcionais presentes no material. Nesse método, a radiação do infravermelho atravessa a amostra, e assim, é feita uma comparação entre a radiação transmitida com e sem a amostra. É obtido assim, um valor de transmitância, absorvância ou refletância do material para aquele comprimento de onda. O espectrômetro registra o resultado na forma de bandas bem definidas que possibilitam a determinação dos

vários grupos funcionais presentes na estrutura da amostra em consequência da interação entre as moléculas ou átomos e da radiação no processo de vibração molecular [162]. No espectro magnético, a radiação do infravermelho, encontra-se na faixa entre o visível e microondas, como pode ser visualizado na Fig. 14. As vantagens dessa técnica são a rapidez na obtenção dos espectros, boa reprodutividade, elevada resolução dos espectros, além de se ter uma melhor relação entre sinal e ruído [162].

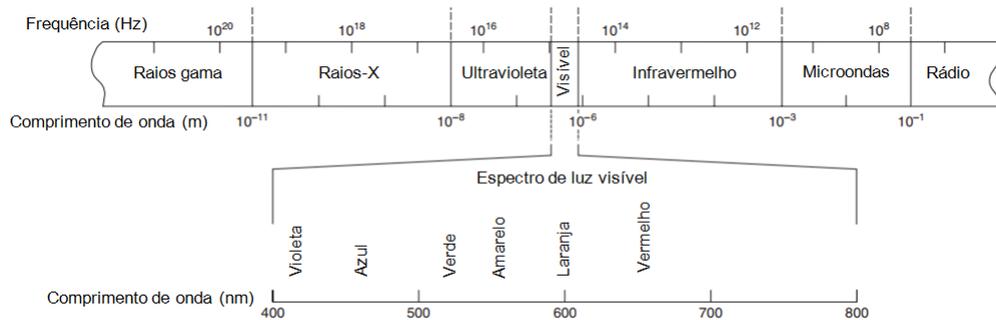


Figura 14 – Espectro de radiação eletromagnética.

Fonte: adaptado HARRIS, D.C. [163].

#### 3.8.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Através da técnica MEV podem-se determinar informações sobre a forma e o tamanho das partículas. A análise MEV consiste na emissão de um feixe de elétrons de pequeno diâmetro na superfície da amostra. O feixe de elétrons é refletido, posteriormente, coletado e assim, mostrado sobre uma tela catódica cuja varredura possui a mesma taxa que o feixe incidente [157, 164]. A imagem obtida pode ser fotografada e representa a superfície da amostra em análise. Na preparação da amostra, essa pode ou não ser polida e pode ser realizado ataque químico. A amostra deve ser condutora de eletricidade, e se caso não for, a superfície das amostras de materiais não-condutores serão submetidos a aplicação de revestimentos metálicos bem finos. A partir dessa técnica de caracterização é possível obter ampliações entre 10 e mais de 50.000 diâmetros [157].

A técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) é uma ferramenta muito importante do MEV e permite análises de identificação e quantificação dos elementos químicos presentes em áreas específicas da superfície da amostra. Essas regiões selecionadas podem ser determinadas sobre a imagem obtida pela amostra [165]. A quantificação dos elementos existentes na amostra é dada em porcentagem atômica ou em peso [166].

### 3.8.5 Análise térmica (TG/DTG)

A análise termogravimétrica é um método usado para obter o perfil da variação de massa de uma amostra em função da temperatura, sob uma atmosfera controlada, através das curvas termogravimétricas (TG) e das curvas termogravimétricas diferenciais (DTG). O tipo de atmosfera será determinado de acordo com o processo em estudo. A amostra é submetida a variações de temperatura e de tempo conforme uma programação pré-definida. As modificações que ocorrem na amostra são monitoradas por um transdutor, que por sua vez, emite um sinal elétrico similar à alteração física ou química. O sinal eletrônico gerado é eletronicamente ampliado e aplicado ao aparato de leitura e registro. A vantagem da utilização dessa técnica é a pequena quantidade de amostra que é necessária para realização do procedimento, além de ser possível obter uma grande variedade de resultados a partir de um único gráfico [167].

## 4 Materiais e Métodos

Neste tópico é apresentada a metodologia experimental utilizada para realização das sínteses dos monolitos baseados em sílica, incorporação de heteroátomos, impregnações e caracterizações das amostras. Todas os procedimentos foram feitos nos laboratórios da Universidade Federal de Minas Gerais-UFMG.

### 4.1 Reagentes

Os reagentes usados nas sínteses dos monolitos de sílica, bem como suas principais características, estão listados na Tabela 8. Os reagentes foram utilizados sem a realização de purificação posterior.

Tabela 8 – Reagentes utilizados nas sínteses desta dissertação.

Reagente	Fórmula molecular	Pureza-Fonte
Tetraetilortossilicato (TEOS)	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	98%-Sigma-Aldrich
Tetrametilortossilicato (TMOS)	$\text{SiC}_4\text{H}_{12}\text{O}_4$	98%- Sigma-Aldrich
Pluronic F127	$\text{PEO}_{106}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{106}$	100%- Sigma-Aldrich
Cloreto de Cetiltrimetilamônio (CTAB)	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$	98%-Sigma-Aldrich
Ácido Acético	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	99%-Sigma-Aldrich
Ácido Nítrico	$\text{HNO}_3$	65%- Sigma-Aldrich
Polietinoglicol (PEG) 35000	$\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$	100%- Fluka
Álcool Etilico Absoluto	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	99,5%- Sigma-Aldrich
Água deionizada	$\text{H}_2\text{O}$	-
Sulfato de Alumínio	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	100%-Sigma-Aldrich
Butóxido de Titânio (IV)	$\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$	97%-Sigma-Aldrich
Propóxido de Zircônio (IV)	$\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$	70%-Sigma-Aldrich
Pentaetilenoxamina (PEHA)	$\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{N}_6$	Sigma-Aldrich
Dietanolamina (DEA)	$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	98,5%-Sigma-Aldrich

### 4.2 Preparação dos monolitos de sílica

#### 4.2.1 Preparo dos monolitos de sílica

Neste trabalho, o material monolítico foi sintetizado de três maneiras diferentes, todas pela rota sol-gel.

#### Primeira síntese

Primeiramente, as amostras foram sintetizadas utilizando TEOS como precursor de sílica, e F127

como surfactante. Essa síntese foi realizada de acordo com a literatura [116]. O gel formado apresentou a seguinte composição molar: 1 TEOS: 0,004 F127: 8,4 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>: 2 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH: 81,8 H<sub>2</sub>O.

As etapas para a obtenção das amostras consistiam em inicialmente, adicionar álcool etílico na solução aquosa de ácido acético. Logo depois, o F127 foi adicionado na solução até essa se tornar homogênea. Subsequentemente, foi adicionado TEOS e agitou-se até a sua dissolução completa na solução. Em seguida, as amostras foram transferidas para a estufa a 60 °C. O tempo de gelificação foi observado para esse procedimento e as amostras continuaram na estufa por mais 48 h. A remoção do surfactante foi realizada através de tratamento térmico em mufla, conforme pode ser visto na Figura 15. O seguinte tratamento foi feito: aquecimento a 1 °C/min até 550 °C, mantendo a temperatura por 6 h. O resfriamento foi realizado a uma taxa de 10 °C/min até a temperatura ambiente.



Figura 15 – Mufla utilizada para realizar o tratamento térmico.

### Segunda síntese

Nessa síntese, as amostras foram preparadas utilizando o TEOS como fonte de sílica e o CTAB como surfactante. A composição molar para o gel de síntese utilizada foi: 1 TEOS: 0,19 CTAB: 0,25 HNO<sub>3</sub>: 0,26 PEG: 2 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH: 14,69 H<sub>2</sub>O. A metodologia de preparação dessas amostras também é baseada na literatura [102].

O álcool etílico foi adicionado na solução aquosa de ácido nítrico. Em seguida, o PEG foi dissolvido nessa solução e quando foi obtida uma solução homogênea, o TEOS foi adicionado. Em seguida, o sol formado foi agitado até se obter uma solução límpida. O CTAB foi adicionado

e a agitação continuou até o surfactante ser completamente dissolvido. As amostras foram colocadas na estufa a 60 °C. O tempo de gelificação também foi observado e as amostras permaneceram na estufa por mais 48 h. A remoção do surfactante foi executada da mesma maneira que foi descrito para síntese anterior.

### Terceira síntese

O procedimento utilizado para essa síntese foi igual ao anterior, porém, não foi adicionado o agente porogênico PEG. Os procedimentos para as sínteses dos monolitos de sílica estão representados na Figura 16.

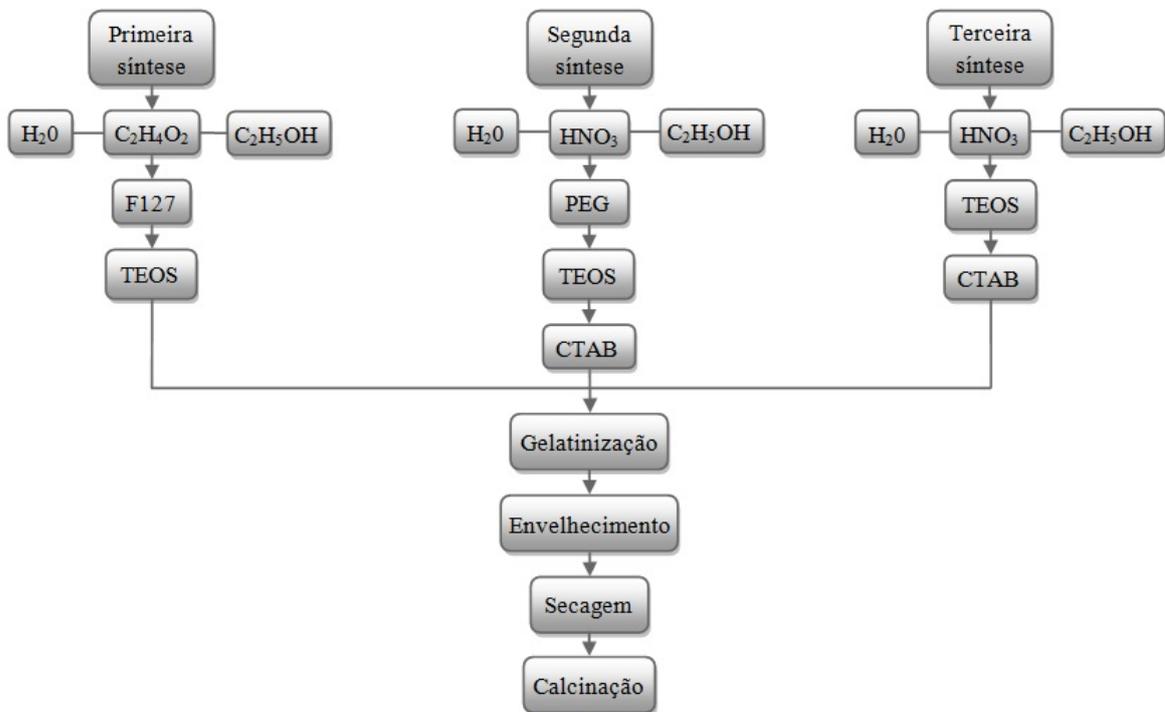


Figura 16 – Representação dos procedimentos para obtenção dos monolitos de sílica.

#### 4.2.2 Incorporação de heteroátomos

Com base na caracterização estrutural por DRX, FTIR e BET foram escolhidos os dois materiais sintetizados no item 4.2.1 que apresentaram propriedades estruturais e texturais adequadas. É imprescindível que o material desenvolvido para ser um bom adsorvente apresente elevada área superficial. As amostras selecionadas foram as obtidas na segunda e na terceira síntese.

A inserção dos heteroátomos foi realizada durante a síntese dos monolitos por dois processos:

adição de sal de metal antes da adição do surfactante e, incorporação de alcóxidos de metais após adição da fonte de sílica e do surfactante. A adição foi feita utilizando os seguintes metais: sulfato de alumínio, butóxido de titânio (IV) e propóxido de zircônio (IV). O procedimento da preparação dos monolitos foi realizado com a adição de 10% de mol de metal. A lista de identificação das amostras pode ser vista na Tabela 9.

Tabela 9 – Nomenclatura para identificação das amostras.

<b>Nome</b>	<b>Surfactante</b>	<b>Presença PEG</b>	<b>Metal-(%)</b>
M1	F127	Não	-
M2	CTAB	Sim	-
M3	CTAB	Não	-
Al/M2	CTAB	Sim	Sulfato de alumínio-10
Ti/M2	CTAB	Sim	Butóxido de titânio (IV)-10
Zr/M2	CTAB	Sim	Propóxido de zircônio (IV)-10
Al/M3	CTAB	Não	Sulfato de alumínio-10
Ti/M3	CTAB	Não	Butóxido de titânio (IV)-10
Zr/M3	CTAB	Não	Propóxido de zircônio (IV)-10

#### 4.2.3 Funcionalização com amina

As sílicas monolíticas incorporadas com 10% de mol de heteroátomos (Al, Ti e Zr) foram funcionalizadas com amina por meio do método de impregnação por via úmida, conforme relatado por Xu et al. [82]. Uma das aminas escolhidas para a funcionalização das amostras foi a PEHA devido ao seu elevado teor de grupo amina por unidade de massa, baixa toxicidade, alta estabilidade térmica e baixa viscosidade que possibilita à molécula de CO<sub>2</sub> se difundir de maneira mais eficaz na camada interna de PEHA, melhorando assim, a performance da sorção [143, 168, 169]. A amina DEA também foi selecionada, pois está sendo amplamente empregada no processo de adsorção, uma vez que apresenta em sua estrutura dois grupos hidroxila e um grupo amina [76]. O material adsorvente foi impregnado a fim de obter o carregamento de 25% (m/m) de PEHA e 28% (m/m) de DEA. As porcentagens diferentes vieram do fato de que o cálculo foi feito com base no volume de amina adicionado. As amostras carregadas com a amina PEHA e com a amina DEA foram identificadas como: nome da amostra-P e nome da amostra-D, respectivamente.

O procedimento de impregnação de aminas no suporte poroso consistiu em inicialmente dissolver uma das aminas selecionadas em etanol sob agitação. Logo depois da dissolução completa, adicionou-se o material calcinado em papel de filtro à solução de amina com etanol e a suspensão

resultante foi agitada por cerca de 24 horas. Em seguida, foi realizada a evaporação do solvente do adsorvente na estufa a uma temperatura de 60 °C. O procedimento da funcionalização para obtenção dos materiais adsorventes pode ser visto na Figura 17.

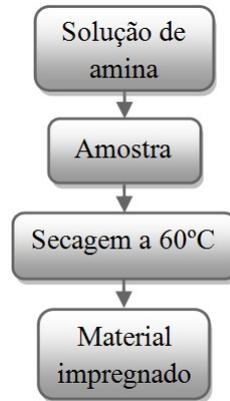


Figura 17 – Fluxograma representativo dos procedimentos para obtenção de adsorventes impregnados com amina.

### 4.3 Caracterização dos monolitos de sílica

Os materiais obtidos foram caracterizados pelas técnicas presentes nesta seção.

#### 4.3.1 DRX

As análises de DRX para as amostras em pó foram feitas no Laboratório do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais-UFMG. A DRX foi realizada utilizando um difratômetro de raios-X, marca Panalytical e modelo Empyrean que pode ser visto na Figura 18. O equipamento é composto de um difratômetro de tubo de raios-X de cobre (Cu) e um proporcional detector xenônio (Xe). Os difratogramas foram obtidos na faixa de  $2\theta$  de  $0,41^\circ$  a  $3,99^\circ$  em passos de  $0,02^\circ$  com um tempo de aquisição de 20 s por passo.

#### 4.3.2 BET

Para determinar a área superficial específica, volume de poros e o diâmetro médio dos poros das amostras, o equipamento utilizado foi um Autosorb-1 da Quantachrome, conforme pode ser visto na Figura 19. As amostras foram tratadas sob vácuo a 130 °C, antes da análise. As medições foram feitas usando N<sub>2</sub> líquido.



Figura 18 – Difratorômetro de raios-X Empyrean da Panalytical.



Figura 19 – Equipamento Autosorb-1 da Quantachrome.

#### 4.3.3 FTIR

As amostras foram examinadas em um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo FT-IR Spectrometer Frontier, como pode ser visto na Figura 20. As amostras, preparadas como pastilhas com KBr, foram analisadas na faixa de número de ondas de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , possibilitando assim, observar as bandas de absorção dos grupos funcionais presentes nas amostras.

#### 4.3.4 MEV

Para que fosse possível analisar os materiais no MEV foi necessário, inicialmente, preparar as amostras. A superfície das amostras foi coberta com uma camada de cerca de 15 nm de carbono amorfo para melhorar a condutividade superficial, evitando acúmulo de cargas durante a aquisição de imagens. O equipamento em que foi realizada a metalização com carbono pode ser



Figura 20 – Espectrofotômetro PerkinElmer Frontier.

visto na Figura 21.



Figura 21 – Metalizadora LEICA EM SCD 500 usada para realizar a preparação das amostras.

Após a etapa da preparação das amostras foi realizada a MEV utilizando o microscópio Quanta 3D FEG da FEI. Esse equipamento pode ser observado na Figura 22. Os experimentos de EDS foram realizados no mesmo microscópio, utilizando tensão de aceleração de 15 kV, spotsize 6,5 e abertura de 50  $\mu\text{m}$ . Todos os procedimentos citados foram feitos no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais-UFGM.

#### 4.3.5 TG/DTG

A análise termogravimétrica foi realizada utilizando um analisador térmico-dinâmico Perkin Elmer, modelo Simultaneous Thermal Analyzer STA 6000 que pode ser visto na Figura 23. Os



Figura 22 – Microscópio Quanta 3D FEG da FEI.

materiais foram aquecidos a partir de 30 °C a 800 °C a uma velocidade de 10 °C/min. Os testes foram feitos a um fluxo de He de 20 mL/min.



Figura 23 – Analisador termo-dinâmico Perkin Elmer STA 6000.

O teor da amina das amostras foi determinada a partir da Equação 7 [170, 171].

$$N = \frac{\% m_{perdida}}{100} \cdot \frac{mol_{lig.}}{MM_{lig.}} \cdot \frac{mol}{mol_{lig.}} \cdot \frac{1000 mmol}{mol} = \frac{\% m_{perdida}}{100} \cdot \frac{1000}{MM_{lig.}} \quad (7)$$

Em que  $m_{perdida}$  refere-se à perda em massa na TG na faixa de temperatura correspondente a decomposição da amina PEHA e da amina DEA e  $MM_{ligante}$  é a massa molar da parte orgânica da amina que foi queimada durante o aquecimento. Foi considerado que a  $MM_{ligante}$  é a massa molar de cada amina, ou seja, para amina PEHA, o valor utilizado foi de 232,38 g/mol e para amina DEA, 105,14 g/mol.

#### 4.3.6 Avaliação de Desempenho

Os testes de desempenho de adsorção de CO<sub>2</sub> foram realizados no equipamento Perkin-Elmer STA-6000. As amostras foram inicialmente limpas em um tratamento térmico a 110 °C durante 10 min, sob fluxo de He. Logo depois, o sistema foi resfriado a uma temperatura de 30 °C e foi realizada a etapa de adsorção de CO<sub>2</sub>. O processo de adsorção foi realizado a pressão atmosférica, sob fluxo de gás de 50 mL/min a temperatura de 30 °C durante 40 min com He como gás de purga.

## 5 Resultados

### 5.1 Preparação de monolitos baseados em sílica

A partir dos procedimentos listados na metodologia foram obtidas as amostras: M1, M2 e M3, provenientes das três sínteses realizadas. Os resultados obtidos estão dispostos nas próximas seções.

#### 5.1.1 Estudos preliminares de precursores

Os primeiros testes foram realizados com o TMOS como precursor, o F127 como surfactante e as condições de preparação foram as mesmas das utilizadas para sintetizar a amostra M1. Os resultados mostraram que apesar de usar protocolos baseados na literatura, não foi possível obter os monolitos a partir desse experimento. Embora as amostras tenham permanecido um longo período na estufa, elas não gelaram.

Como forma de identificar um possível motivo para o ocorrido, os testes foram realizados novamente, porém utilizando diferentes proporções dos reagentes e ao invés de utilizar o TMOS usado anteriormente, foi utilizado o precursor presente em um frasco lacrado. Apesar das mudanças, as amostras mesmo assim não gelaram. Consequentemente, fez-se a troca do precursor para o TEOS, o que resultou na formação do monolito M1, conforme pode ser visto na seção 5.1.2.

#### 5.1.2 Síntese dos monolitos de sílica

Os monolitos M1, M2 e M3 podem ser vistos na Figura 24. Como pode ser observado, em todas as sínteses foram formados monolitos de sílica. Além disso, é possível verificar também a boa aparência desses monolitos, uma vez que não há rachaduras presentes em suas superfícies, apesar da ocorrência de rachaduras no preparo de monolitos ser bastante comum durante o processo de secagem dos géis. Um motivo para esse episódio não ter ocorrido foi o longo tempo de gelificação a qual as amostras foram submetidas. Para estes experimentos, o tempo de gelificação das amostras foi de aproximadamente 20 h. Entretanto, houve a formação de rachaduras, em grande parte das amostras, após o processo de tratamento térmico.

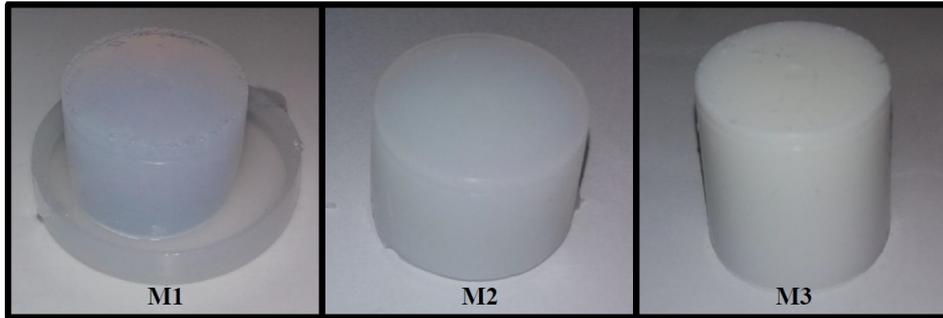


Figura 24 – Amostras de monolitos de sílica M1, M2 e M3.

### 5.1.3 Caracterização dos monolitos de sílica

#### 5.1.3.1 DRX

Através da análise de DRX foram obtidos os difratogramas de raios-X a baixo ângulo das amostras M1, M2 e M3 calcinadas, conforme a Figura 25. As análises de DRX revelaram que todas as amostras apresentaram estrutura semelhante, não possuindo poros ordenados.

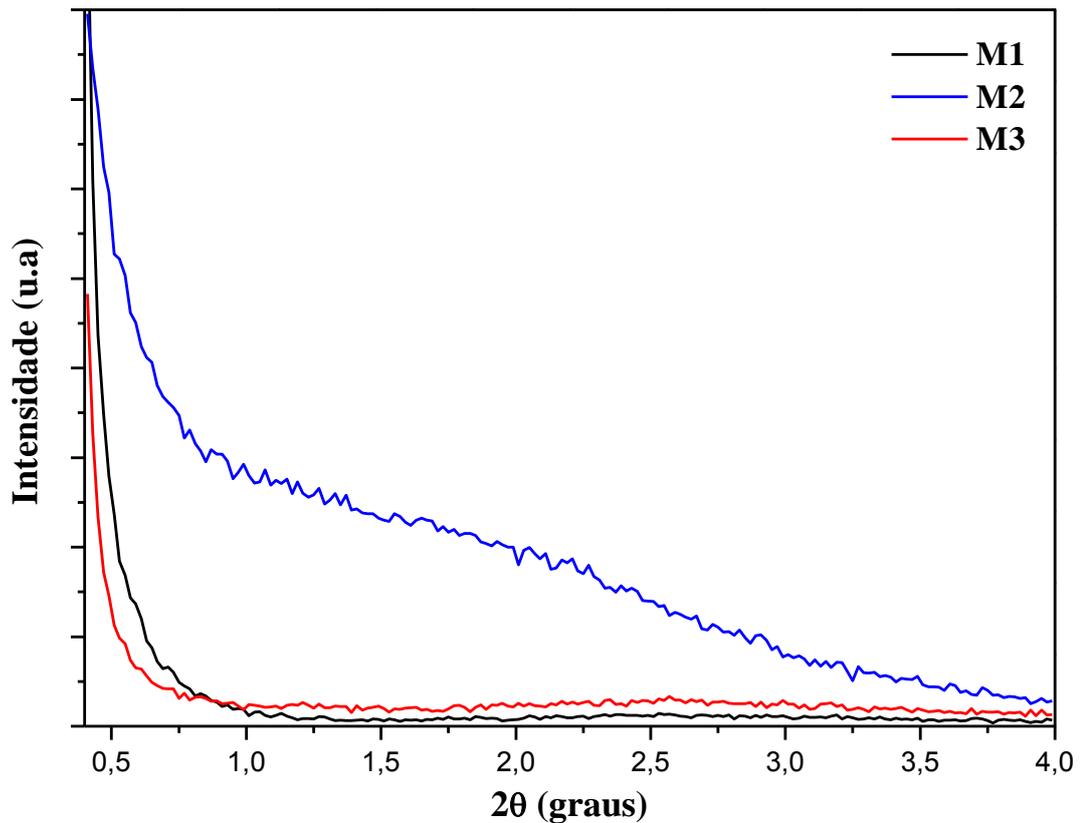


Figura 25 – Difratogramas de Raios-X a baixo ângulo das amostras calcinadas M1, M2 e M3.

### 5.1.3.2 FTIR

As três amostras sintetizadas foram caracterizadas, após a calcinação, através da análise por FTIR com a finalidade de identificar os grupos funcionais presentes. Os espectros obtidos para todas as amostras são apresentados na Figura 26. Para todas as amostras estudadas, é possível

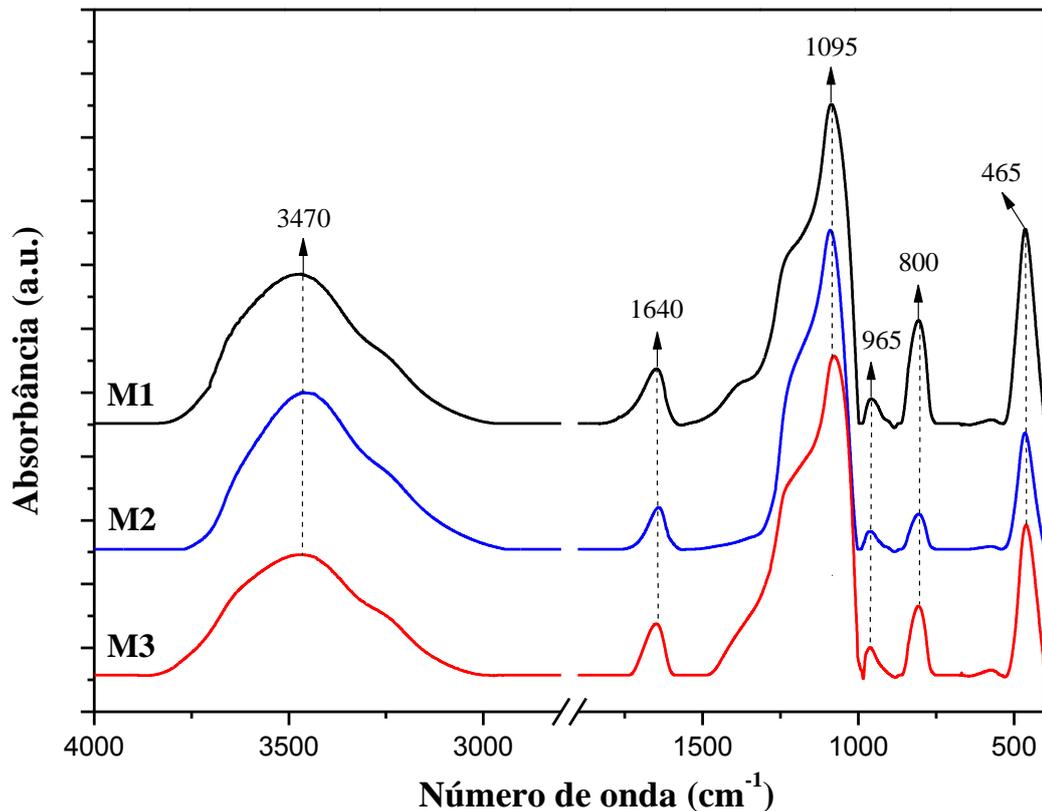


Figura 26 – Espectro de infravermelho das amostras calcinadas M1, M2 e M3. observar uma banda larga em torno de  $3470\text{ cm}^{-1}$  relativa aos grupos hidroxilas de moléculas de silanóis e da água adsorvida na superfície do material [6, 15, 172]. A banda em aproximadamente  $1640\text{ cm}^{-1}$  é referente à água adsorvida [6, 15, 172]. As bandas de absorção em regiões próximas a  $1095\text{ cm}^{-1}$ ,  $800\text{ cm}^{-1}$  e  $465\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações  $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$ ,  $\nu_s(\text{Si-O-Si})$  e  $\delta(\text{Si-O-Si})$ , respectivamente [81]. A banda de absorção em torno de  $965\text{ cm}^{-1}$  pode ser associada à vibração da ligação Si-OH ou Si-O<sup>-</sup> [6, 15, 172, 173]. Adicionalmente, percebe-se a ausência de picos associados aos grupos orgânicos presentes na estrutura do direcionador estrutural, o que confirma que o material orgânico foi removido com sucesso durante a calcinação.

Face aos resultados obtidos pode-se salientar que todos os espectros das amostras sintetizadas apresentaram semelhanças com relação às bandas que correspondem aos picos característicos do material MCM-41 e de qualquer material de sílica pura. Esse comportamento foi fundamentado

a partir de diversos trabalhos descritos na literatura [6, 172, 174–181].

### 5.1.3.3 BET

As características texturais das amostras M1, M2 e M3 calcinadas foram determinadas através das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, apresentadas na Figura 27. As isotermas das amostras M1, M2 e M3 podem ser classificadas, segundo as recomendações da IUPAC [26], como isotermas com características intermediárias entre os tipos I e IV, representativas de materiais microporosos e mesoporosos, respectivamente. Comportamento semelhante ao obtido por esses materiais também foi relatado na literatura [16, 80].

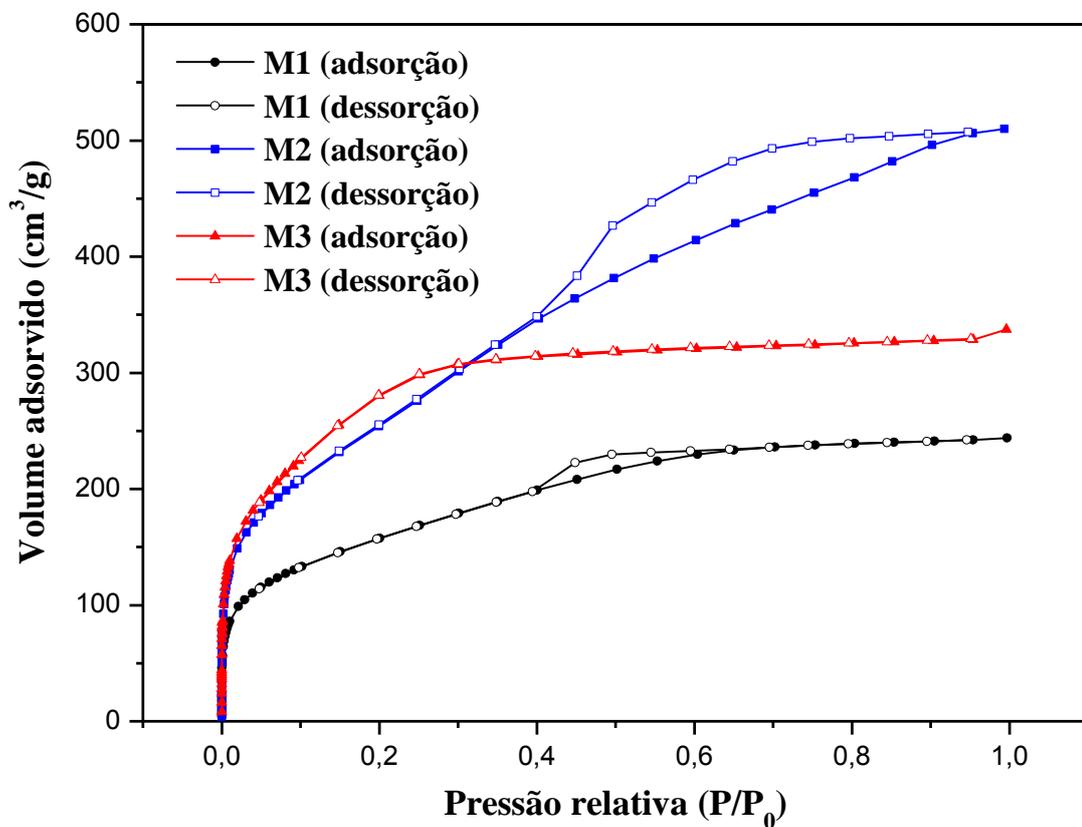


Figura 27 – Isotermas de adsorção de nitrogênio das amostras M1, M2 e M3.

Com relação ao ciclo de histerese, os materiais M1 e M2 não são coincidentes exatamente com nenhum dos modelos apresentados na Figura 13. Apesar disso, os ciclos de histerese H2 e H4 são os que mais se assemelham com as amostras em questão. O ciclo de histerese H2 é atribuído aos materiais que possuem distribuição de tamanho de poros com formatos não definidos, e o H4 é encontrado em materiais que apresentam poros estreitos [182, 183]. Para a amostra M3 não foi atribuído o fenômeno de histerese, isto é, quando as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio não são coincidentes. Segundo Oliveira [6], a ausência do ciclo de histerese pode

ocorrer em razão do pequeno tamanho de partículas que possuem poros com cerca de 4 nm, estando assim de acordo com a distribuição de poros para o material M3 que pode ser visto na Figura 28.

Na Figura 28 têm-se as curvas de distribuição de poros para amostras M1, M2 e M3. A partir dessa figura é possível observar que as amostras possuem a grande maioria dos poros com o tamanho superior a 2 nm, sendo assim, esses materiais são mesoporosos, de acordo com a classificação da IUPAC [26]. Nota-se ainda na figura referida, a ocorrência de microporos nos materiais sintetizados. Portanto, existe conformidade entre as isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> e a distribuição de poros das amostras estudadas.

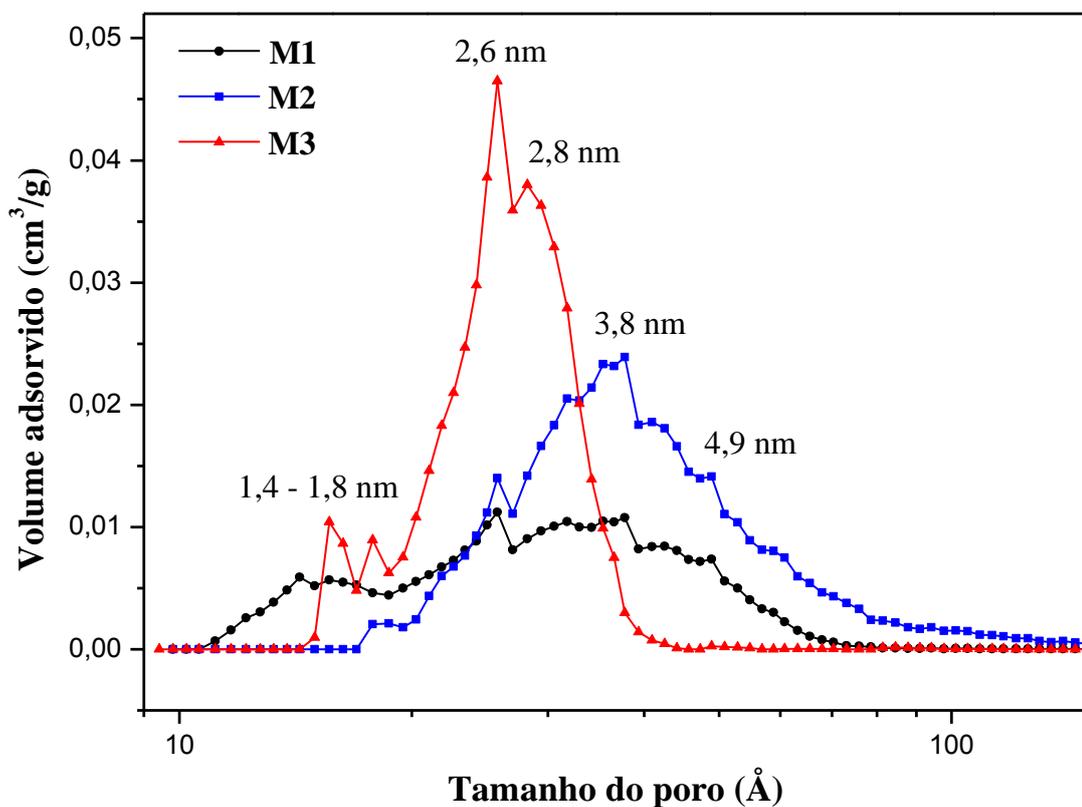


Figura 28 – Distribuição de poros das amostras M1, M2 e M3.

O diâmetro médio de poros foi estimado como sendo o pico mais elevado da curva de distribuição de poros. Dessa forma, de acordo com a Figura 28, o material M1 possui seu diâmetro de poro na faixa de 2,6 nm a 3,8 nm, para o material M2, esse valor é 3,8 nm e para o material M3, é 2,6 nm. Em relação aos materiais M2 e M3, o material M1 apresentou volume adsorvido baixo, sugerindo assim, que M1 possui menor área superficial e menor volume de poros que as demais amostras.

Através do método BET foi possível determinar os valores estimados da área superficial e do volume de poros para cada material, conforme a Tabela 10. Pode-se constatar, a partir da observação dessa tabela que a maior área superficial foi obtida para a amostra M3, e por outro lado, o maior volume de poros foi encontrado para a amostra M2, o que pode ser decorrente da presença de PEG nesse material. Além do monolito de sílica, pode-se comparar as amostras M1, M2 e M3 com o material MCM-41 devido às suas semelhanças, tais como, área superficial, distribuição de poros, etc. No entanto, as amostras sintetizadas não têm os poros organizados como a MCM-41. Essa similaridade de características texturais entre as amostras desse trabalho e a MCM-41 é esperada porque eles compartilham de um agente porogênico em comum: o CTAB, utilizado na síntese dos monolitos M2 e M3. Na preparação dos monolitos desse trabalho também foram utilizados PEG e F127, que conferiram porosidade adicional, sendo o PEG usado durante a síntese do material M2 e o F127 na síntese do monolito M1. Os parâmetros referentes aos materiais M2 e M3 estão de acordo com os valores reportados na literatura para outros monolitos baseados em sílica, um exemplo é o monolito obtido por Chen et al. [102] que possui área superficial de 950 m<sup>2</sup>/g, como pode ser visto na Tabela 6, e com o material MCM-41, pois os valores encontrados nos trabalhos científicos para a área superficial e o volume de poros variam na faixa de 669 m<sup>2</sup>/g [64] a 1031 m<sup>2</sup>/g [63] e 0,2 cm<sup>3</sup>/g [15] a 0,9 cm<sup>3</sup>/g [63], respectivamente (vide Tabela 3). Em contrapartida, o material M1 possui valores que estão abaixo dos dispostos na literatura. Esse resultado pode ser consequência das diferentes condições utilizadas durante o preparo da amostra M1. Os desempenhos dos materiais MCM-41

Tabela 10 – Área superficial e volume de poros das amostras M1, M2 e M3.

<b>Amostra</b>	<b>Área sup. (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Vol. de poros (cm<sup>3</sup>/g)</b>
M1	568	0,3
M2	949	0,8
M3	1048	0,5

e dos monolitos sintetizados neste trabalho podem ser comparados, devido às semelhanças existentes nesses materiais, conforme mencionado anteriormente. Essa comparação é realizada nas próximas seções.

A partir dos resultados apresentados, o material sintetizado na segunda e na terceira síntese (M2 e M3) foram os escolhidos para serem utilizados nas etapas posteriores, pois apresentaram excelentes propriedades estruturais e texturais, tais como, elevada área superficial e volume de

poros.

## 5.2 Preparação de monolitos com adição de heteroátomos

Os monolitos M2 e M3 foram sintetizados com incorporação de 10% de mol de Al, Ti e Zr. Os resultados obtidos podem ser vistos nesta seção.

### 5.2.1 Síntese dos monolitos de sílica com metal

A Figura 29 apresenta os monolitos de sílica M2 e M3 sintetizados com 10% de mol de diferentes metais: sulfato de alumínio, butóxido de titânio (IV) e propóxido de zircônio (IV). Como pode ser visto nessa figura, os monolitos de sílica sintetizados com adição de heteroátomos possuem uma excelente aparência, não apresentando nenhuma fissura visível na sua superfície. Para estes experimentos, o tempo de gelificação das amostras foi cerca de 20 h.

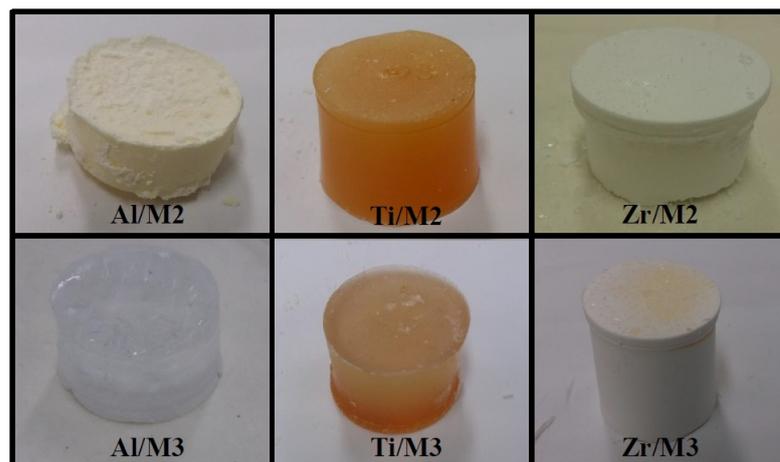


Figura 29 – Amostras de monolitos de sílica M2 e M3 sintetizados com diferentes metais.

### 5.2.2 Caracterização dos materiais incorporados com heteroátomos

#### 5.2.2.1 DRX

A Figura 30 apresenta os difratogramas das amostras M2 e M3 com adição de 10% de mol de heteroátomos (Al, Ti e Zr). A análise dos difratogramas permitiu identificar para todas as amostras a ausência de uma quantidade apreciável de fases cristalinas nos materiais estudados, e a presença de um halo largo na região de  $2\theta$  entre  $15^\circ$  e  $35^\circ$ . Segundo o que é reportado na literatura [62, 88, 184], a existência de um halo de baixa intensidade centrado em  $2\theta$  de  $22^\circ$  é típico da sílica amorfa. Dessa forma, esse resultado sugere que as amostras estudadas são

amorfas, uma vez que, além de apresentarem esse halo amorfo, não são observados picos de difração nos difratogramas.

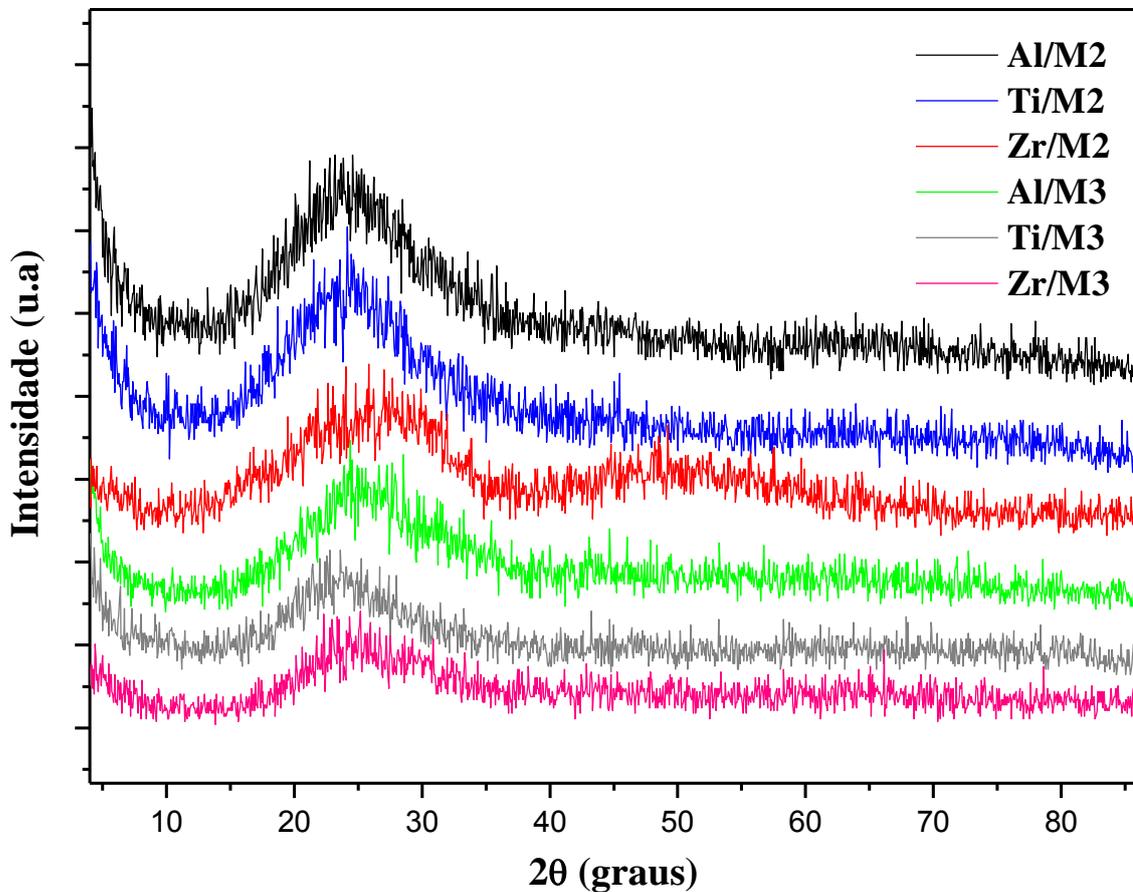


Figura 30 – Difratogramas de raios-X das amostras Al/M2, Ti/M2, Zr/M2, Al/M3, Ti/M3 e Zr/M3.

A Figura 31 exibe as análises por DRX a baixo ângulo das amostras M2 e M3 sintetizadas com inserção de 10% de mol de heteroátomos (Al, Ti e Zr) e comprovam que as amostras sintetizadas neste trabalho não possuem ordenamento de poros. Comparando-se os resultados obtidos com as amostras de partida M2 e M3, é possível observar que a introdução dos sais e alcóxidos de metais nos materiais sintetizados não afetou a estrutura desordenada dos poros.

#### 5.2.2.2 FTIR

A Figura 32 mostra os espectros obtidos na região do infravermelho para as amostras M2 e M3 sintetizadas com 10% de mol de sulfato de alumínio, butóxido de titânio (IV) e propóxido de zircônio (IV). É possível observar como todos os espectros são extremamente parecidos com os espectros obtidos para as amostras de partida M2 e M3. Isso se dá, segundo Araújo et al. [185], em razão da banda que encontra-se entre  $970\text{ cm}^{-1}$  e  $962\text{ cm}^{-1}$  ser, geralmente, atribuída à vibração

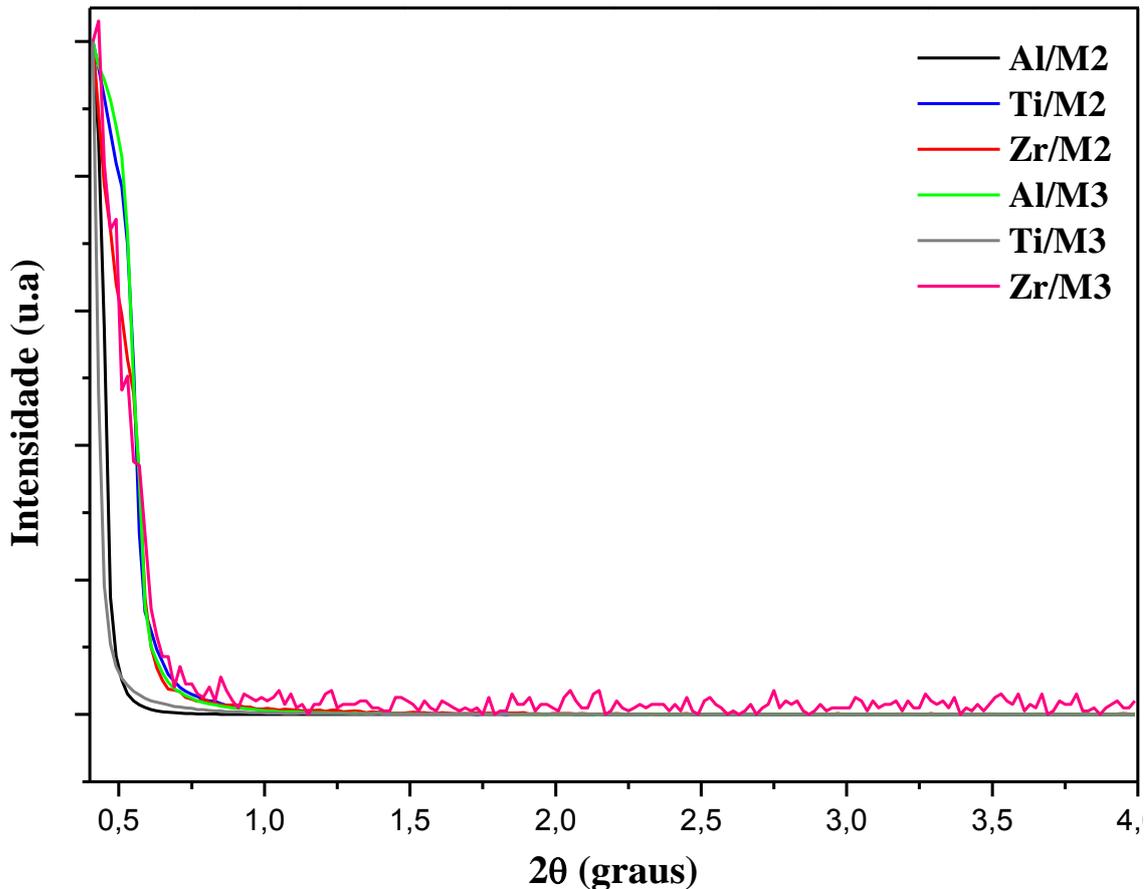


Figura 31 – Difratoogramas de raios-X a baixo ângulo das amostras Al/M2, Ti/M2, Zr/M2, Al/M3, Ti/M3 e Zr/M3.

de Si-O-Si ou Si-O-M, sendo que M pode ser: Al, Ti, Zr, Zn, etc. Além da vibração da ligação Si-OH também presente nessa região [6]. De acordo com vários estudos científicos [185–188], um forte indício que pode ser utilizado para comprovar a incorporação de heteroátomos metálicos na estrutura de um material baseado em sílica, por exemplo, a MCM-41, é o aumento da intensidade da banda em torno de  $960\text{ cm}^{-1}$ . Quanto maior for a quantidade de metal adicionada ao material, mais evidente será essa banda, devido à superposição das bandas Si-O-Si e Si-O-M [185–188]. Há que se considerar, ainda, que a mudança na localização da banda também corrobora com a possibilidade de que a adição de íons metálicos tenha ocorrido de forma bem sucedida [189]. Dessa maneira, a partir da análise dos espectros obtidos para todas as amostras, é perceptível que a banda em torno de  $960\text{ cm}^{-1}$  apresenta maior intensidade e foi deslocada em comparação com as amostras de partida. Resultados similares a estes podem ser vistos em alguns trabalhos encontrados na literatura para os materiais com adição de Al [190, 191], de Ti [185–188], e de Zr [192, 193]. Apesar disso, deve-se salientar que este critério somente não pode ser usado para determinar se realmente houve a incorporação de metais nos materiais, é necessária a realização

de outra técnica de caracterização para confirmar essa informação [186, 187].

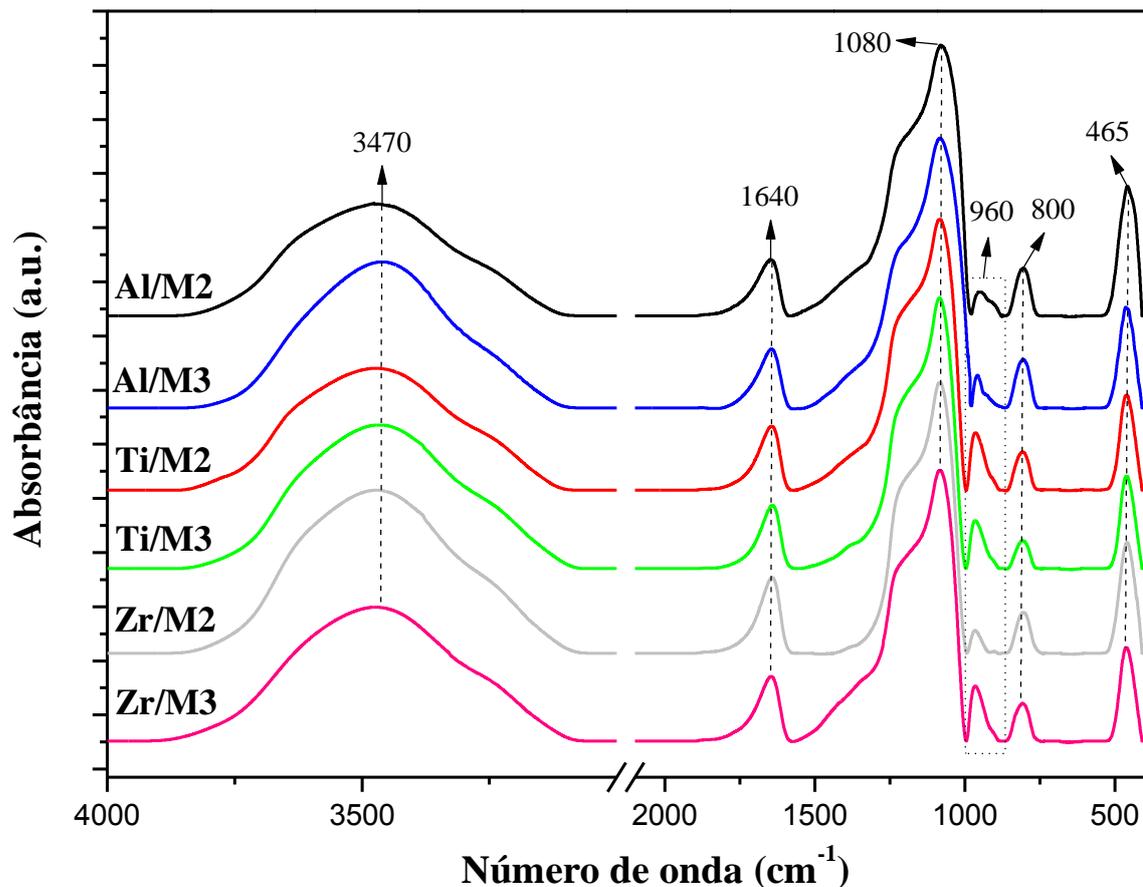


Figura 32 – Espectro de infravermelho das amostras calcinadas Al/M2, Al/M3, Ti/M2, Ti/M3, Zr/M2 e Zr/M3.

São claramente identificadas as bandas de absorção em torno das regiões de  $3470\text{ cm}^{-1}$ ,  $1640\text{ cm}^{-1}$ ,  $1080\text{ cm}^{-1}$ ,  $800\text{ cm}^{-1}$  e  $465\text{ cm}^{-1}$  que podem ser associadas à presença dos grupos hidroxilas de moléculas de silanóis e da água adsorvida na superfície do material, vibrações H-O-H da água adsorvida [6, 15, 172], vibrações  $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$ ,  $\nu_s(\text{Si-O-Si})$  e  $\delta(\text{Si-O-Si})$ , respectivamente [81]. Pode-se observar que as bandas existentes nas regiões de  $1095\text{ cm}^{-1}$  e  $800\text{ cm}^{-1}$ , presentes nos espectros das amostras de partida, foram deslocadas para  $1080\text{ cm}^{-1}$  e  $802\text{ cm}^{-1}$  e para  $1085\text{ cm}^{-1}$  e  $803\text{ cm}^{-1}$ , nos espectros das amostras Al/M2 e Al/M3, respectivamente. Resultados semelhantes foram relatados por Xie et al. [194], pois apresentaram também deslocamentos nessas regiões do espectro, e os autores sugeriram que essas alterações podem ter sido ocasionadas devido à formação da estrutura Al-MCM-41. O deslocamento na região próxima à  $1080\text{ cm}^{-1}$  pode ter surgido nos espectros dos materiais contendo alumínio, ainda, em razão das vibrações simultâneas dos tetredros  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  [181].

De modo geral, os resultados obtidos a partir da análise de FTIR para as amostras estudadas sugerem a presença de heteroátomos metálicos e os espectros estão conforme o esperado e relatado nos trabalhos científicos dispostos na literatura para os materiais obtidos com adição de heteroátomos Al [190, 191, 194–197], Ti [102, 179, 185–187, 189] e Zr [192, 193, 198].

### 5.2.2.3 BET

Na Figura 33 são mostradas as isotermas de adsorção e dessorção para os materiais M2 sintetizados com adição de 10% de mol de sulfato de alumínio, butóxido de titânio (IV) e propóxido de zircônio (IV) e a isoterma de adsorção da amostra matriz M2. Comparando-se as isotermas das

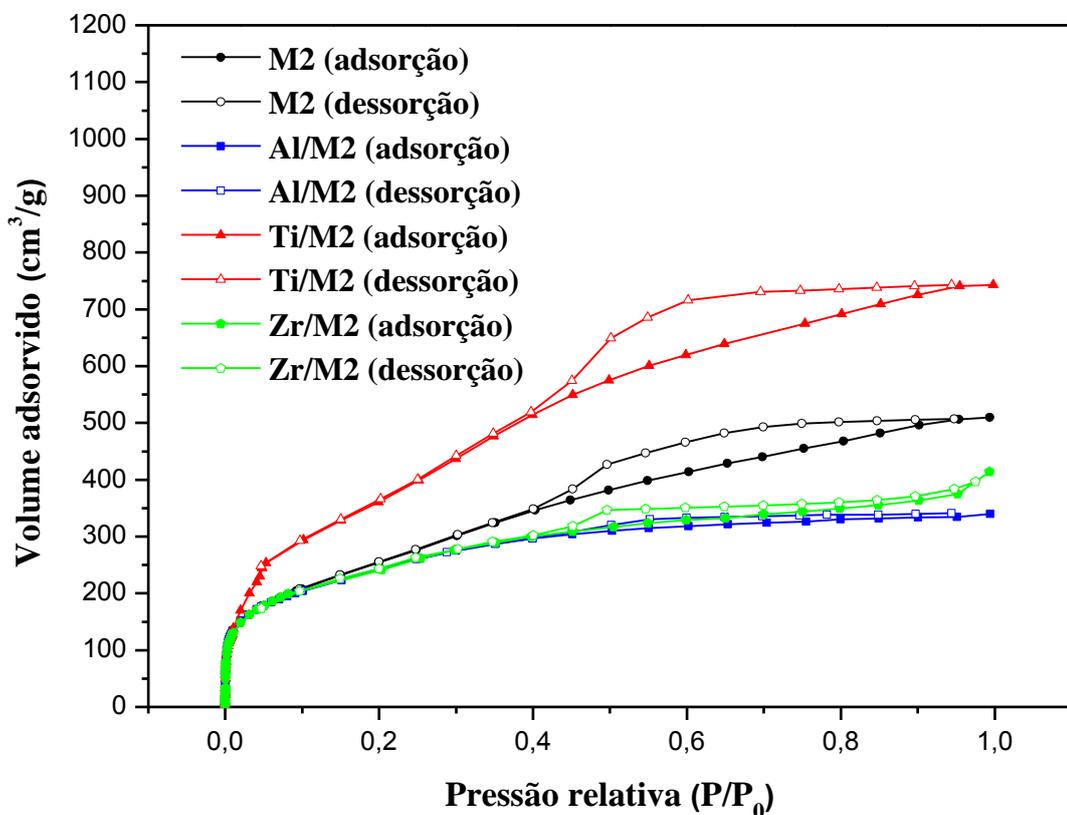


Figura 33 – Isotermas de adsorção das amostras M2 sintetizadas com diferentes metais.

amostras Al/M2 e Zr/M2 à isoterma da amostra M2, percebe-se que as amostras sintetizadas com adição de heteroátomos metálicos apresentaram uma isoterma de adsorção mais plana, indicando assim, um distúrbio da mesoestrutura das amostras. Esse resultado também foi descrito na literatura por Cai, Wang e Han [196] para o material Al-MCM-41. Com relação ao tipo de isoterma das amostras Al/M2 e Zr/M2, elas possuem a mesma classificação que a sua amostra matriz M2, apesar de apresentarem o comportamento ligeiramente distinto. Sendo assim, essas isotermas podem ser classificadas como sendo tipo I e IV, conforme a IUPAC [26], isoterma

típica de materiais microporosos e mesoporosos, respectivamente. As diferenças presentes nas curvas de adsorção e dessorção podem ter ocorrido em consequência das alterações impostas com a adição dos metais nos materiais de partida. O diâmetro médio de poro para a amostra Al/M2 foi de aproximadamente 3,2 nm e a amostra Zr/M2 apresentou uma distribuição de diâmetro de poro variando entre os valores de 1,9 nm, 2,6 nm e 3,8 nm, conforme pode ser visto na Figura 34. Além disso, é interessante notar também que a curva de distribuição de poros das amostras Al/M2 e Zr/M2 estão deslocadas para o lado esquerdo em comparação com a curva da amostra M2, indicando assim, que há uma presença maior de poros de menor dimensão nessas amostras do que na amostra matriz M2. A respeito do ciclo de histerese, essas amostras apresentaram histerese tipo H4. Para as amostras Al/M2 e Zr/M2, o volume adsorvido apresentou uma sensível diminuição em relação à amostra M2, sugerindo assim, que os parâmetros referentes à área superficial e ao volume de poros tenham valores relativamente menores do que a sua amostra matriz, como pode ser ratificado na Tabela 11. A diminuição da área superficial para as amostras Al/M2 e Zr/M2, quando se compara com a amostra M2, foi de 9% e 8%, respectivamente.

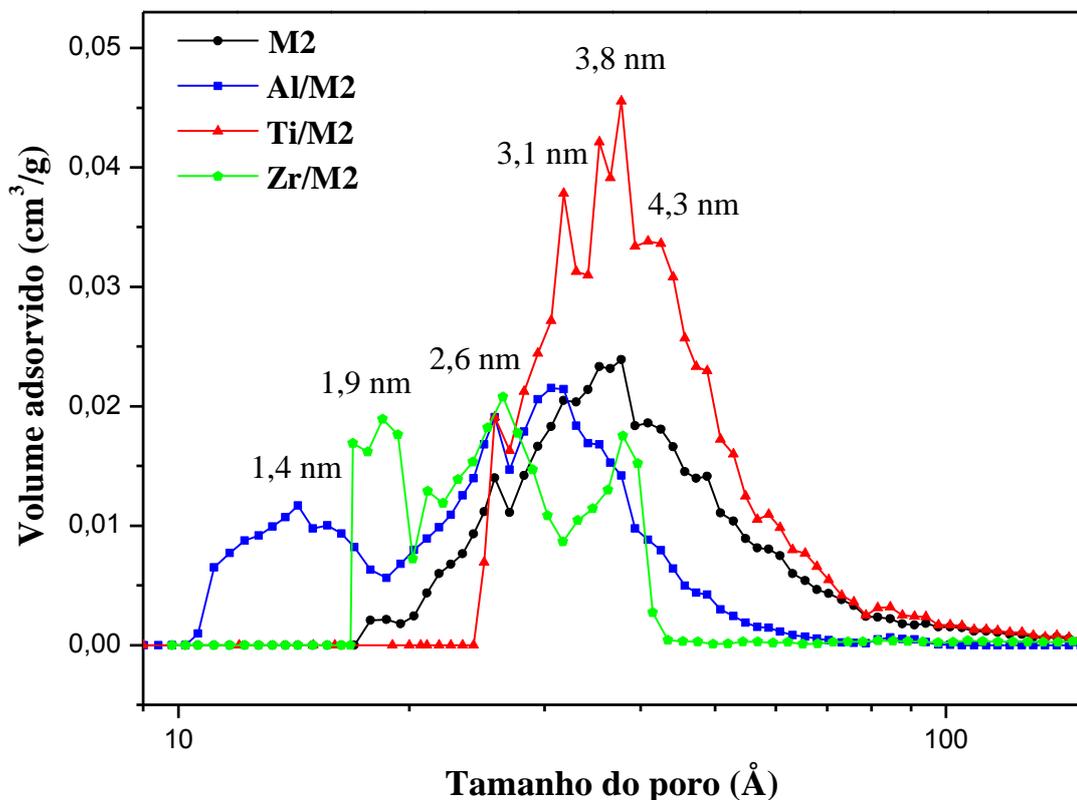


Figura 34 – Distribuição de poros das amostras M2 sintetizadas com diferentes metais.

Como pode ser visto na Figura 33, a isoterma da amostra M2 sintetizada com adição de butóxido de titânio (IV) pode ser classificada como isoterma tipo IV, isoterma característica de materiais

mesoporosos. Resultado similar a esse foi apresentado por Morais [180] para o material Ti-MCM-41. O ciclo de histerese dessa amostra corresponde ao tipo H2, de acordo com a classificação da IUPAC [26]. Dessa maneira, Ti/M2 e sua respectiva amostra matriz, apresentaram o ciclo de histerese semelhante, porém com algumas diferenças, como por exemplo, ciclo de histerese com formato um pouco mais alongado, indicando assim, que ocorreu uma ligeira mudança na distribuição dos poros desse material. Fato que pode ser comprovado na Figura 34, em que a amostra sintetizada com metal e a amostra de partida M2 possuem curvas similares, mas é perceptível um aumento das dimensões dos poros na amostra com inserção de Ti. O diâmetro médio de poro é de aproximadamente 3,8 nm para a amostra Ti/M2. Outra informação relevante seria que a isoterma dessa amostra apresentou aumento significativo do volume adsorvido, indicando assim, que tenha ocorrido uma elevação da área superficial e do volume de poros, sendo isso confirmado na Tabela 11, em que pode-se observar que o valor da área da amostra Ti/M2 é cerca de 45% maior que a área da amostra M2.

As isotermas apresentadas na Figura 35 são referentes aos materiais M3 sintetizados com adição de 10% de mol de sulfato de alumínio, butóxido de titânio (IV) e propóxido de zircônio (IV) e a isoterma da amostra matriz M3. A partir dessa figura, percebe-se que a isoterma da amostra Al/M3 apresentou a isoterma intermediária entre os tipos I e IV, isoterma característica de materiais microporosos e mesoporosos, respectivamente. E assim como a amostra Al/M2, a amostra Al/M3 também possui uma isoterma de adsorção mais plana do que a sua respectiva amostra de partida. Diferente da amostra matriz M3 é possível observar a ocorrência de um sutil ciclo de histerese nesse material. A presença da histerese indica uma mudança na distribuição de poros, situação que é evidenciada na Figura 36. É também constatado que houve uma diminuição do volume adsorvido, o que pode ser atribuído à redução da área superficial e do volume de poros para a amostra Al/M3, em comparação com a amostra de partida M3, como pode ser confirmado com os dados presentes na Tabela 11. A diminuição da área superficial da amostra Al/M3, em relação à amostra M3, foi de cerca de 40%.

Já as isotermas das amostras Ti/M3 e Zr/M3, presentes também na Figura 35, foram alteradas em relação à amostra M3, podendo ser classificadas como tipo IV, conforme a IUPAC [26], sugerindo assim, a presença de mesoporos. Esse comportamento também foi encontrado na literatura para o material Ti-MCM-41, relatado por Araújo et al. [185] e para o material Zr-MCM-41, descrito por Chu et al. [192]. Dessa forma, como pode ser visualizada na Figura 36,

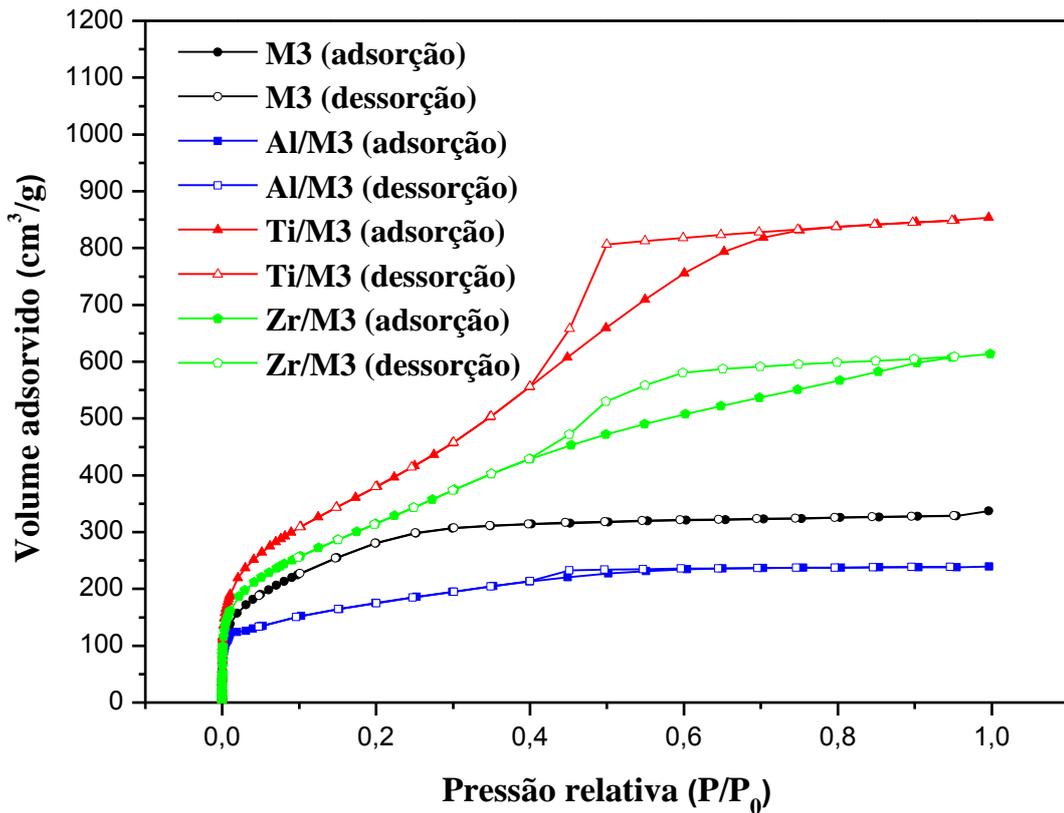


Figura 35 – Isotermas de adsorção das amostras M3 sintetizadas com diferentes metais.

as curvas de distribuição de poros para as amostras Ti/M3 e Zr/M3 foram deslocadas para o lado direito, mostrando assim que esses materiais apresentaram predominantemente mesoporos, sendo o diâmetro de poros de Ti/M3, cerca de 4,9 nm e para a amostra Zr/M3, esse parâmetro foi de aproximadamente 3,8 nm. A isoterma da amostra Ti/M3 aponta para a presença de histerese do tipo H2. A histerese apresentada pela amostra Zr/M3 pode ser classificada como tipo H2 e H4. Em relação ao volume adsorvido, pode-se dizer que para ambas as amostras, Ti/M3 e Zr/M3, houve um aumento considerável deste, o que sugere que as áreas superficiais e os volumes de poros sejam maiores para esses materiais sintetizados com metais do que para a amostra M3, como pode ser verificado na Tabela 11. O aumento da área superficial, em relação à amostra M3, foi de 37% e 13% para os materiais Ti/M3 e Zr/M3, respectivamente.

A Tabela 11 mostra os valores de áreas superficiais específicas e volume de poros das amostras sintetizadas com 10% de mol de Al, Ti e Zr. É possível observar que após a adição dos heteroátomos, todos os materiais obtidos apresentaram uma alteração em suas propriedades texturais. Convém enfatizar que todas as amostras sintetizadas com adição de heteroátomos podem ter exibido poros com ampla distribuição de formas e larguras devido à esses materiais terem uma

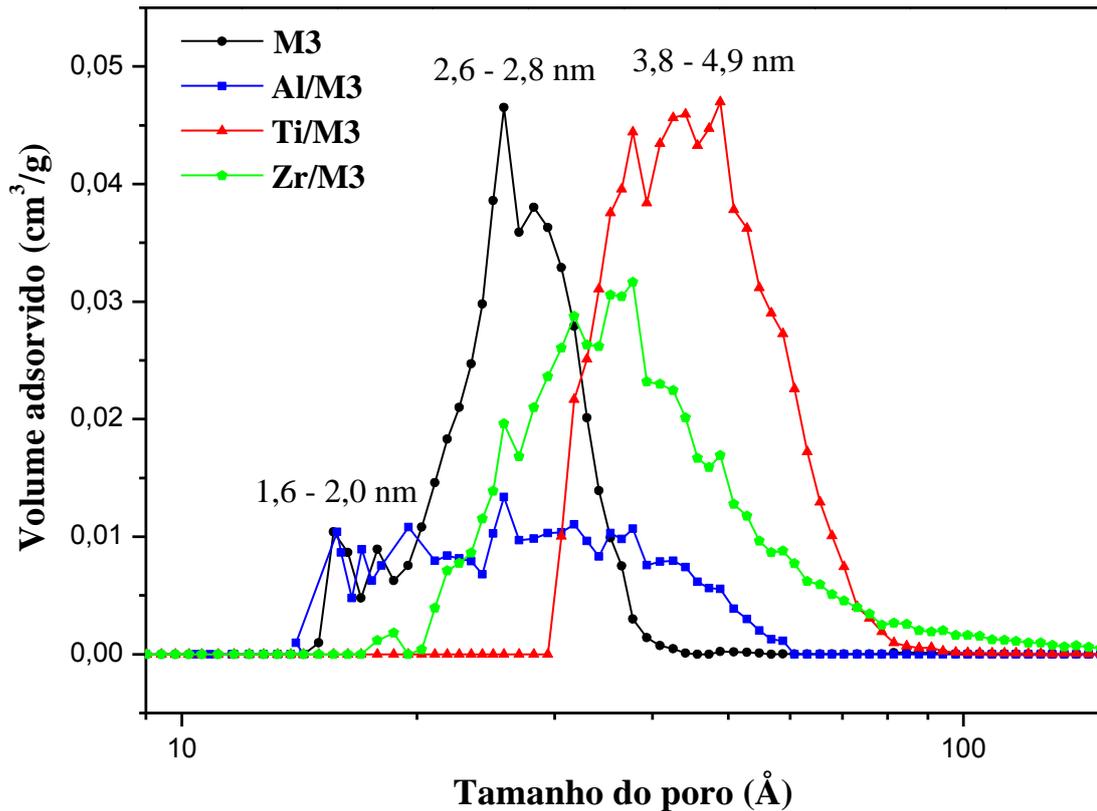


Figura 36 – Distribuição de poros das amostras M3 sintetizadas com diferentes metais.

distribuição de poros desordenada. Verifica-se que as amostras Al/M2, Zr/M2 e Al/M3 tiveram uma diminuição da área superficial, volume e diâmetro de poros, enquanto, as amostras Ti/M2, Ti/M3 e Zr/M3 apresentaram um aumento desses parâmetros em relação à suas amostras matrizes. A seção 5.2.3 apresenta hipóteses para explicar esse comportamento.

Tabela 11 – Área superficial e volume de poros das amostras sintetizadas com metal.

Amostra	Área sup. (m <sup>2</sup> /g)	Vol. de poros (cm <sup>3</sup> /g)
Al/M2	864	0,6
Ti/M2	1387	1,1
Zr/M2	872	0,6
Al/M3	617	0,4
Ti/M3	1440	1,3
Zr/M3	1183	0,9

#### 5.2.2.4 MEV

As análises de MEV das amostras M2 e M3 com adição de 10% de mol de heteroátomos (Al, Ti e Zr) podem ser vistas nas Figuras 37 e 38, respectivamente. A partir dessas figuras, é possível observar fragmentos representativos das amostras estudadas. Analisando as micrografias de Ti/M2,

Zr/M2, Ti/M3 e Zr/M3, constata-se que as amostras apresentaram uma estrutura constituída por partículas que parecem ser, em geral, irregulares. No que diz respeito às características de superfície das partículas, é perceptível a presença, em grande parte, de superfícies lisas, mas também há regiões que possuem rugosidades, apresentando pequenos grãos, conforme pode ser visto nas figuras. Verifica-se ainda, a existência de algumas rachaduras na superfície das amostras, as quais, provavelmente, são oriundas do processo de maceração realizado antes das amostras serem analisadas no MEV. A partir da observação das micrografias referentes às

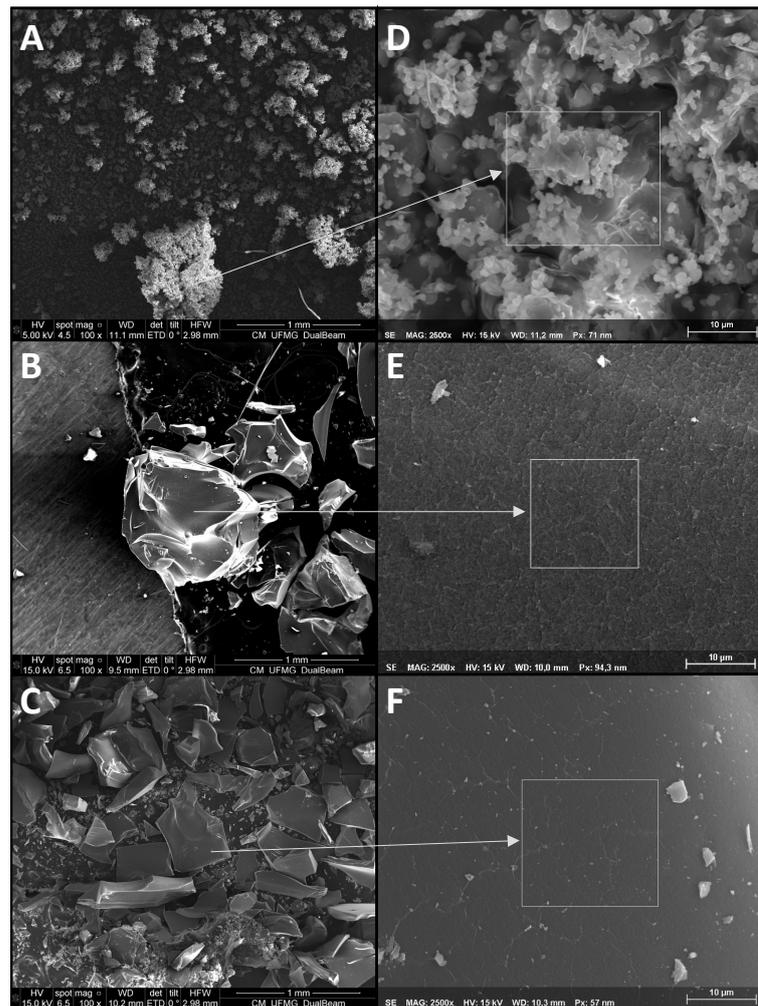


Figura 37 – Microscopia eletrônica de varredura para as amostras Al/M2 (A), Ti/M2 (B), Zr/M2 (C), e região selecionada (D), (E) e (F) para realização da técnica EDS para as amostras (A), (B) e (C), respectivamente.

amostras Al/M2 e Al/M3, pode-se averiguar que diferentemente das demais amostras, essas são formadas por aglomerações de partículas arredondadas que não possuem tamanho uniforme, sendo notável a presença de partículas pequenas, menores que  $3 \mu\text{m}$ , e grandes, maiores que  $10 \mu\text{m}$ . A morfologia apresentada por essas amostras possui boa concordância com a do material

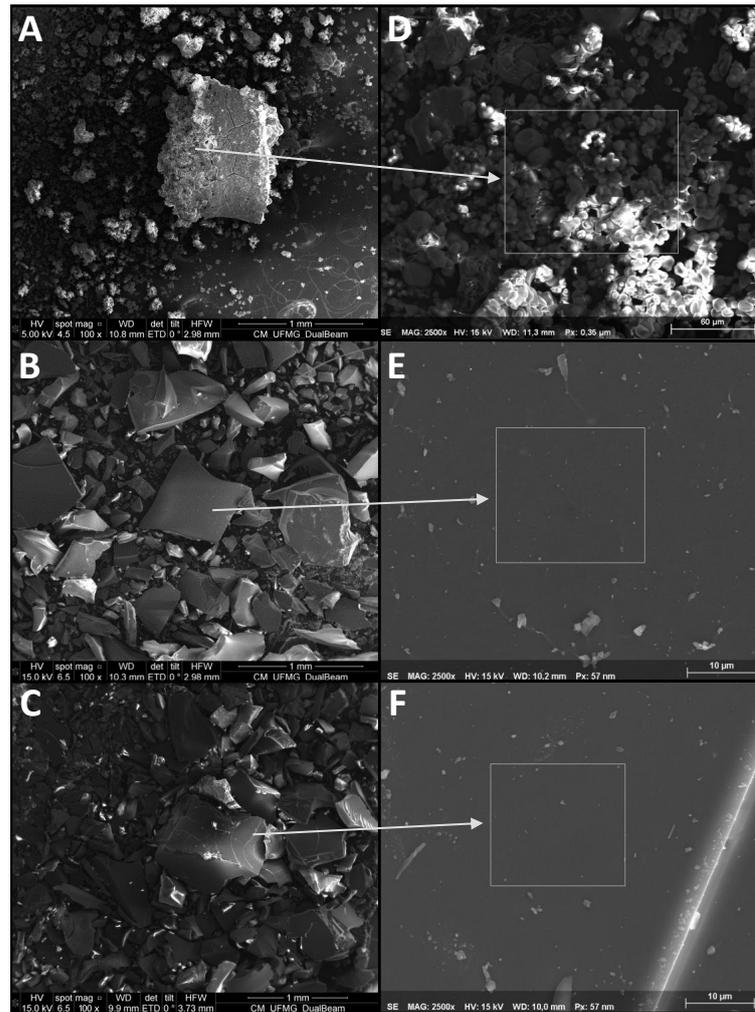


Figura 38 – Microscopia eletrônica de varredura para as amostras Al/M3 (A), Ti/M3 (B), Zr/M3 (C) e região selecionada (D), (E) e (F) para realização da técnica EDS para as amostras (A), (B) e (C), respectivamente.

Al-MCM-41, conforme relatado em trabalhos encontrados na literatura [15, 199, 200].

A fim de estimar os valores dos percentuais de metais presentes nas amostras foi usada a técnica de EDS, os percentuais encontrados para as amostras podem ser vistos na Tabela 12. As medidas foram efetuadas na região demarcada para cada material nas Figuras 37 e 38. Os valores percentuais encontrados para cada metal nas amostras M2 e M3, em que foram adicionados o sulfato de alumínio e o butóxido de titânio (IV), foram próximos à quantidade de metal inicialmente introduzida nas amostras durante a síntese, ou seja, 10% em mol de metal. Adicionalmente, deve-se salientar que as amostras Zr/M2 e Zr/M3 apresentaram um percentual de metal abaixo do que foi adicionado nas amostras. Comentários à respeito desse fato são discutidos na seção 5.2.3.

Tabela 12 – Valores estimados dos percentuais de metais para as amostras obtidos a partir da análise por EDS.

<b>Amostra</b>	<b>(%)-Metal presente</b>
Al/M2	8,6-Alumínio
Ti/M2	9,6-Titânio
Zr/M2	6,0-Zircônio
Al/M3	8,5-Alumínio
Ti/M3	10,6-Titânio
Zr/M3	6,6-Zircônio

Através da análise de EDS, verificou-se que além dos metais, é possível identificar também a presença de: silício, carbono e oxigênio, na composição das amostras estudadas. É importante ressaltar que as amostras não apresentaram indícios da existência de elementos contaminantes. A análise de EDS confirmou a presença dos heteroátomos metálicos na composição dos elementos químicos presentes nas amostras, ratificando os resultados obtidos pela análise FTIR.

#### 5.2.2.5 Avaliação de desempenho

Foram construídos os ciclos de adsorção-dessorção para as amostras M2 e M3 incorporadas com heteroátomos (Al, Ti e Zr) a 30 °C e 1 atm, juntamente aos ciclos das suas amostras matrizes nas mesmas condições, conforme as Figuras 39 e 40. A partir desses ciclos foi possível avaliar o desempenho de adsorção de CO<sub>2</sub> das amostras. Como pode ser verificado nas figuras, os materiais exibiram cinética de adsorção rápida. Nota-se que a amostra Zr/M2 apresentou a inclinação da curva mais acentuada em comparação com as outras amostras, sugerindo assim que essa amostra possui a maior taxa de adsorção, o que reverbera em um desempenho de adsorção relativamente melhor.

A partir desses gráficos foi possível determinar a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> das amostras, conforme pode ser visto na Tabela 13. Nesta tabela também podem ser observados os valores referentes à densidade de CO<sub>2</sub> adsorvido que é um parâmetro muito importante, uma vez que pode ser relacionado à quantidade de locais ativos presentes na superfície dos materiais [171]. Em comparação com os dados referentes a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> encontrados na literatura para a MCM-41, material que possui características similares com as amostras sintetizadas neste trabalho, nota-se que as amostras M2 e M3 tiveram um desempenho inferior, conforme pode ser visto na Tabela 4. Entretanto, deve-se levar em consideração que as condições dos ensaios de adsorção dos materiais MCM-41 foram um pouco distintas das condições utilizadas

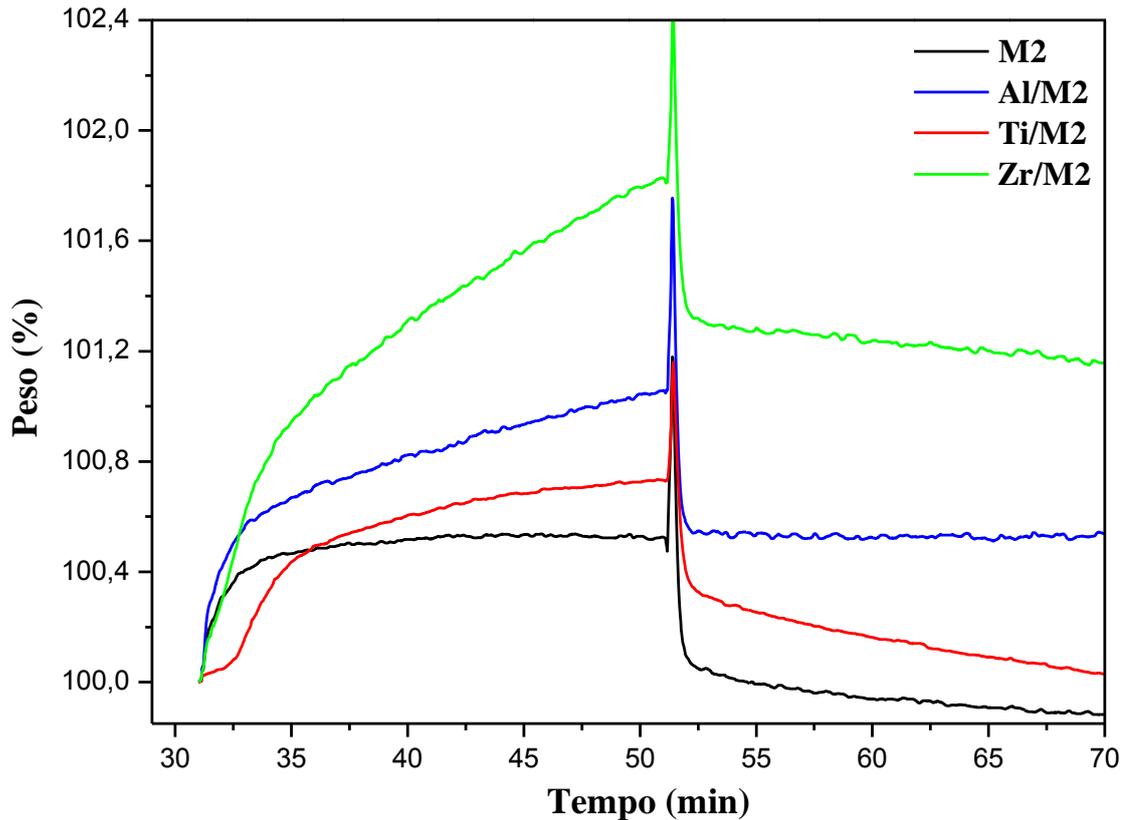


Figura 39 – Ciclos de adsorção das amostras M2 sintetizadas com heteroátomos (Al, Ti e Zr).

neste trabalho. Já as amostras incorporadas com heteroátomos apresentaram uma melhoria da capacidade de adsorção de  $\text{CO}_2$ , resultados que são, em geral, semelhantes com os valores encontrados na literatura para o material MCM-41. De acordo com a Tabela 13, percebe-se que Zr/M2 e Al/M2 possuem os maiores valores de capacidade de adsorção de  $\text{CO}_2$  dentre as demais amostras, sendo que Al/M2 quase dobrou a capacidade de adsorção de M2 e Zr/M2 triplicou o valor obtido para M2. Para melhor visualização do desempenho dos monolitos sintetizados foi construído um gráfico de barras que pode ser observado na Figura 41.

Tabela 13 – Valores de capacidade de adsorção de  $\text{CO}_2$  e densidade de  $\text{CO}_2$  adsorvido para as amostras M2 e M3 incorporadas e não com heteroátomos (Al, Ti e Zr).

Amostra	Cap. de adsorção (mg/g)	Área sup. ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Dens. de $\text{CO}_2$ adsorvido ( $10^{-3}\text{mg}/\text{m}^2$ )
M2	5,7	949	6,0
M3	5,0	1048	4,7
Al/M2	10,5	864	12,2
Ti/M2	7,3	1387	5,3
Zr/M2	18,3	872	20,9
Al/M3	7,5	617	12,1
Ti/M3	6,0	1440	4,1
Zr/M3	9,1	1183	8,0

Deve-se ressaltar que a pesquisa sobre a incorporação de heteroátomos nos materiais a base de sílica vem mostrando ser bem eficaz na obtenção de materiais com elevada estabilidade térmica

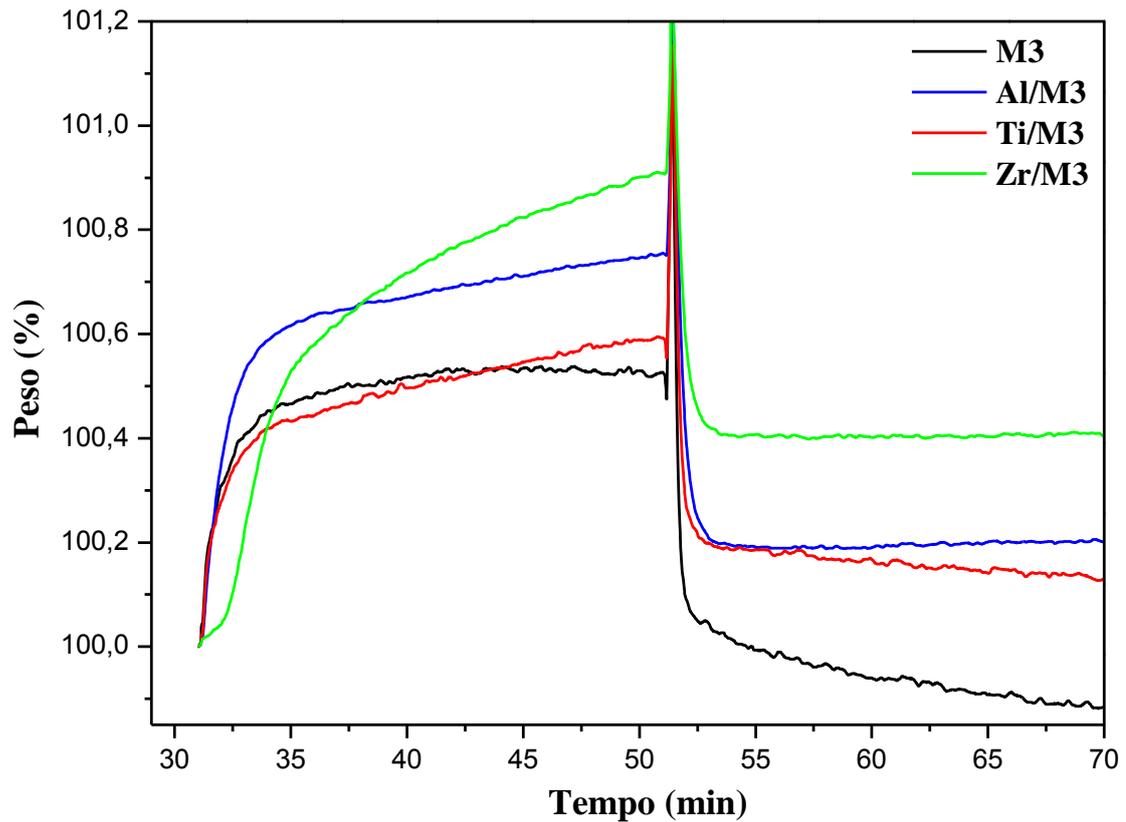


Figura 40 – Ciclos de adsorção das amostras M3 sintetizadas com heteroátomos (Al, Ti e Zr).

e regenerabilidade [82, 127–129]. Essa técnica de modificação é empregada com intuito de melhorar, além das características mencionadas, as propriedades de adsorção de  $\text{CO}_2$  [129, 201]. Todavia, constata-se que o número de publicações científicas referentes ao estudo da avaliação do desempenho de adsorção de  $\text{CO}_2$  para materiais incorporados com heteroátomos, semelhantes aos sintetizados neste trabalho, seja extremamente reduzido [82, 129]. Essa escassez pode ser justificada pelo fato de que os trabalhos encontrados na literatura sobre a incorporação de heteroátomos não realizam esse procedimento com a finalidade de contribuir de forma direta com o aumento da capacidade de adsorção de  $\text{CO}_2$ , uma vez que os materiais obtidos a partir desse processo não são analisados em aplicações de captura de  $\text{CO}_2$ . Apesar disso, neste trabalho os materiais incorporados com heteroátomos foram submetidos ao teste de avaliação de desempenho e a partir dos resultados obtidos pode-se observar que os desempenhos dos materiais tiveram um aumento bastante significativo após a inserção de metais. Sendo assim, é possível afirmar que os sítios ácidos/básicos gerados pelos heteroátomos conseguiram capturar mais  $\text{CO}_2$  como os resultados mostram, apesar da literatura raramente discutir isso. O material Zr/M2 teve um aumento de 220% somente com a inserção de metal, o que significa que os materiais apresentaram aumentos expressivos antes do processo de funcionalização com aminas, o que é

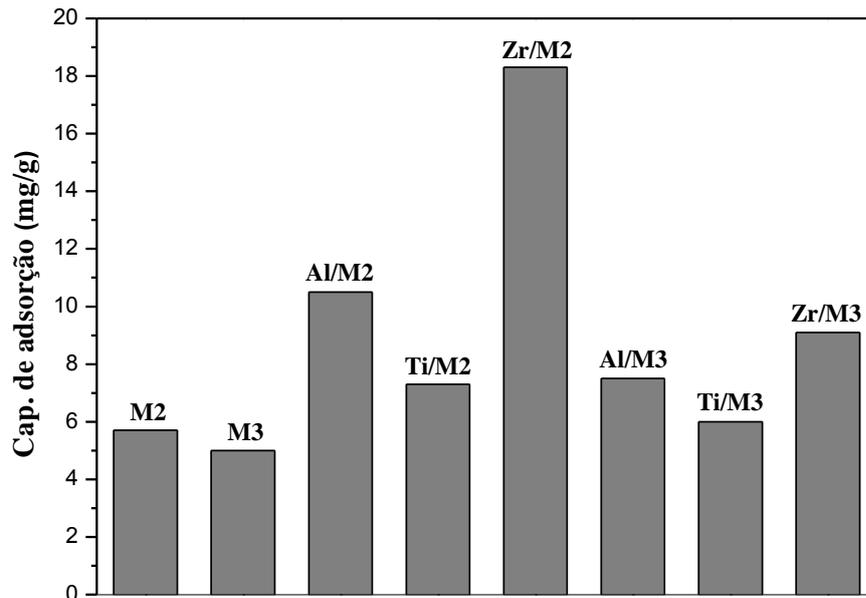


Figura 41 – Capacidade de adsorção para as amostras: M2, M3, Al/M2, Ti/M2, Zr/M2, Al/M3, Ti/M3 e Zr/M3.

muito interessante e é pouco explorado na literatura. Adicionalmente, pode-se dizer ainda que em aplicações em que a utilização da amina não é adequada, somente a inserção de heteroátomo já consegue melhorar o desempenho do material resultante. O estudo realizado por Xu et al. [82] foi um dos poucos trabalhos disponíveis na literatura que relata o valor da capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> para o material MCM-41 incorporado com Al. Foi possível depreender que os resultados obtidos neste trabalho, encontram-se em boa concordância com o valor encontrado neste estudo que foi de 7,6 mg/g.

Em relação à densidade de CO<sub>2</sub> adsorvido, de modo geral, a maioria das amostras incorporadas com heteroátomos apresentaram um aumento desse parâmetro, as que tiveram uma diminuição, obtiveram valores bem semelhantes aos das amostras de partida. O aumento desse parâmetro indica a formação de novos sítios ativos na superfície dos materiais, e assim, pode-se dizer que o número de locais ativos que serão responsáveis por reter maiores quantidades de amina durante a funcionalização das amostras, aumentou. Portanto, é perceptível que o objetivo, ao qual os heteroátomos foram adicionados nos materiais estudados, foi alcançado.

### 5.2.3 Discussão

Os monolitos baseados em sílica contendo 10% de mol de heteroátomos, incluindo Al, Ti e Zr, foram sintetizados nesta etapa do trabalho. Através da caracterização por DRX e BET foi possível

determinar que os materiais M2 e M3 sintetizados com e sem a incorporação de heteroátomos apresentaram, em geral, área superficial elevada e nenhuma organização estrutural, uma vez, que não havia picos presentes nos difratogramas das amostras. As análises FTIR e MEV para as amostras incorporadas com heteroátomos forneceram informações sobre a presença de Al, Ti e Zr. A FTIR sugere a presença de heteroátomos através da existência de bandas com alta intensidade na faixa de  $960\text{ cm}^{-1}$  nos espectros das amostras estudadas. Esse comportamento é, geralmente, considerado um indício de que houve a incorporação de heteroátomo na estrutura do material. A análise MEV foi usada com a finalidade de, em conjunto com a FTIR, confirmar a presença dos heteroátomos. Além disso, a partir dessa análise foi possível identificar o heteroátomo presente, bem como, a sua respectiva quantidade na composição de cada amostra através da técnica de EDS.

Analisando os resultados obtidos para a análise BET para os materiais incorporados com heteroátomos, de maneira mais diligente, pode-se verificar que as amostras Ti/M2, Ti/M3 e Zr/M3 tiveram um aumento da área superficial e do volume de poros, conforme a Tabela 11. Em relação à densidade de  $\text{CO}_2$  adsorvido, a amostra Zr/M3 apresentou um aumento desse parâmetro, no entanto, as amostras M2 e M3 incorporadas com Ti exibiram uma pequena diminuição da densidade, o que pode ser atribuído às suas elevadas áreas superficiais. Os materiais que apresentaram redução da área superficial, do volume e do diâmetro de poros foram as amostras (Zr/M2 e Al/M2) que exibiram melhores desempenhos de adsorção de  $\text{CO}_2$  e, além disso, maiores valores de densidade de  $\text{CO}_2$  adsorvido.

Hipóteses foram estabelecidas para melhor compreender o comportamento dos heteroátomos durante a sua incorporação nas amostras. A inserção de Ti nos materiais provocou a elevação dos parâmetros de poros com relação às amostras matrizes. Foi possível aferir pela técnica de EDS que praticamente toda a quantidade de Ti usada foi incorporada nas amostras, uma vez que Ti/M2 e Ti/M3 exibiram cerca de 10,0% de titânio na sua constituição. Dessa forma, esse comportamento pode ser consequência da formação de um colapso da estrutura desses materiais devido à incorporação de significativa quantidade de Ti. Em relação aos materiais incorporados com Zr, para a amostra Zr/M2 os parâmetros de poros tiveram uma redução, e para a amostra Zr/M3, esses mesmos parâmetros apresentaram um aumento. A diminuição das propriedades texturais após a incorporação de heteroátomos também foi descrita em trabalhos

dispostos na literatura [181, 199, 202]. A quantidade de espécies de Zr presentes na composição das amostras foi determinada através da análise EDS como sendo cerca de 6,0%, sugerindo assim, que algumas espécies de Zr permaneceram não incorporadas na estrutura dos materiais. Já para as amostras incorporadas com Al houve uma diminuição dos parâmetros medidos. Uma hipótese que pode ser estabelecida para justificar esse resultado e que deve ser levada em consideração é que essas amostras foram as únicas em que foi usado um sal como precursor. Isso acontece, pois, normalmente, as amostras que utilizam sal como precursor apresentam características texturais inferiores. As demais amostras foram sintetizadas utilizando alcóxidos como precursor. O comportamento das amostras incorporadas com Al é consistente com os trabalhos apresentados na literatura [15, 196]. A incorporação de Ti, de Zr e de Al na matriz de sílica aconteceram por substituição isomórfica [129]. Outros fatores que também podem ter contribuído para a obtenção de características texturais distintas nos materiais, após a incorporação dos heteroátomos, são: a ordem em que foram inseridos os sais e os alcóxidos durante a síntese das amostras e a diferente velocidade das reações dos precursores utilizados, o que pode alterar a dinâmica da reação, gerando assim, uma porosidade diferente.

A alteração da superfície das amostras não é somente desencadeada por meio da diferença entre o tamanho dos raios atômicos, a criação de locais ácidos de Lewis e de Brønsted também detém um papel importante nesse processo [203]. A substituição do silício pelo íon  $Al^{3+}$  nas amostras a base de sílica, origina a formação de locais ácidos mais fortes de Brønsted na superfície, pois a diferença entre os átomos Si e Al é equilibrada realizando a protonação de um átomo de O, após cada substituição [129, 203]. Segundo Perez-Beltran et al. [203], as alterações causadas pelo alumínio não implicam em grandes modificações nas propriedades ácidas dos grupos silanóis existentes inicialmente na superfície das amostras. Por outro lado, as propriedades de acidez superficial são melhoradas através da substituição isomórfica de Ti e Zr [203]. Isso acontece porque a substituição do silício por íons tetravalentes,  $Zr^{4+}$  e  $Ti^{4+}$ , resulta na formação de sítios ácidos de Lewis que, por sua vez, são mais eficientes em reter aminas do que os sítios ácidos de Brønsted [129]. Na inserção de Zr é formado, principalmente, ácidos de Lewis, mas também há vestígios de locais de ácidos fracos de Brønsted. Já na incorporação de Ti são originados apenas locais de ácidos fracos de Lewis.

Dessa forma, com base nas interações que ocorreram durante as substituições, é possível perceber

que a incorporação de heteroátomos nas amostras afetará o modo como as aminas interagirão com a superfície dos materiais na etapa de funcionalização de aminas, que será discutido nas próximas seções. A interação ácido-base entre as aminas e os locais ácidos de Lewis pode estabilizar ou modificar a estrutura das aminas, aumentando o acesso de aminas ao CO<sub>2</sub> disponível e, dessa forma, uma maior quantidade de CO<sub>2</sub> pode ser capturada. Em contrapartida, uma interação ineficiente poderá ser consequência do contato das aminas com os sítios ácidos de Brønsted, que por sua vez, não irá corroborar com a captura de grande número de moléculas de CO<sub>2</sub> [129].

### 5.3 Funcionalização dos monolitos com amina

#### 5.3.1 Funcionalização dos monolitos baseados em sílica

Os monolitos M2 e M3 puros e os monolitos M2 e M3 sintetizados com adição de 10% de mol de heteroátomos (Al, Ti e Zr) foram impregnados com 25% (m/m) de PEHA e com 28% (m/m) de DEA. Os resultados são apresentados nas seções seguintes.

#### 5.3.2 Caracterização dos materiais funcionalizados com aminas

##### 5.3.2.1 FTIR

A FTIR foi utilizada nesta etapa do trabalho para identificar os grupos funcionais existentes nas amostras impregnadas com amina PEHA e DEA, a fim de confirmar a presença dos grupos característicos das aminas empregadas neste trabalho. As Figuras 42 e 43 exibem os espectros de infravermelho para as amostras M2 e M3 sem e com adição de heteroátomos metálicos funcionalizadas com amina PEHA e DEA, respectivamente. Nota-se em todos os espectros de ambas as figuras, a presença de uma banda compreendida na região em torno de 3470 cm<sup>-1</sup> atribuída à presença de grupos silanóis e também de moléculas de água adsorvida [6, 15, 172]. A análise dos espectros FTIR permitiu identificar, para todas as amostras, as bandas de 1645 cm<sup>-1</sup>, 1080 cm<sup>-1</sup>, 790 cm<sup>-1</sup> e 460 cm<sup>-1</sup>, evidenciando-se assim, a presença de vibrações H-O-H da água adsorvida na superfície do material [6, 15, 172], vibrações  $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$ ,  $\nu_s(\text{Si-O-Si})$  e  $\delta(\text{Si-O-Si})$ , respectivamente [81]. É interessante mencionar que as amostras de partida M2 e M3 também apresentaram essas bandas.

A banda de absorção referente à região próxima de 960 cm<sup>-1</sup> é atribuída às vibrações da ligação Si-OH e também Si-O-Si ou Si-O-M, conforme discutido no item 5.2.2.2. Como pode ser visto

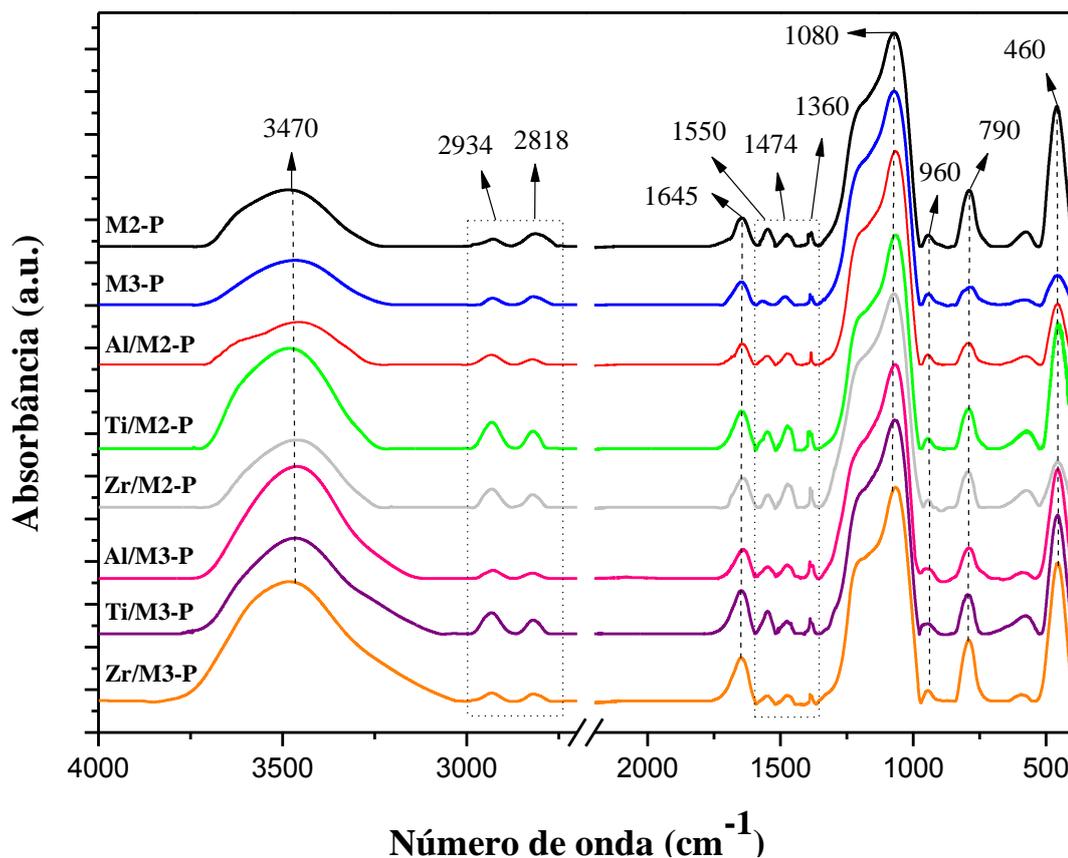


Figura 42 – Espectro de infravermelho das amostras M2-P, M3-P, Al/M2-P, Ti/M2-P, Zr/M2-P, Al/M3-P, Ti/M3-P e Zr/M3-P.

em todos os espectros presentes na Figura 42, há um desaparecimento dessa banda, fato que pode ser justificado devido à interação entre os grupos de Si-OH de superfície e as moléculas de PEHA. Ji et al. [204] também obtiveram a diminuição da intensidade da banda de absorção designada para vibrações do grupo Si-OH no material de sílica poroso suportado com PEHA. Esse comportamento é igualmente observado para todas as amostras presentes na Figura 43, uma vez que todas elas apresentaram um desaparecimento da banda em torno de  $960\text{ cm}^{-1}$  devido a interação entre os grupos ( $\text{NH}_2$ ) e os grupos silanóis, conforme também descrito por Carvalho et al. [62] em seus estudos sobre o material MCM-41 funcionalizado com DEA.

Em relação à Figura 42, é possível observar para todas as amostras o aparecimento de bandas, a saber: a banda em torno de  $1360\text{ cm}^{-1}$  que encontra-se associada à vibração  $\delta(\text{C-N})$  [81], a banda de  $1474\text{ cm}^{-1}$  que pode ser atribuída às aminas ( $-\text{NH}_2$ ) de flexão simétrica [204], e a banda de  $1550\text{ cm}^{-1}$  que refere-se à  $\delta(\text{N-H})$  de  $-\text{NH}-$  [81]. A presença desses picos também foi descrito por Liu et al. [81] que sintetizaram o material MCM-41 impregnado com PEHA e Ji et al. [204] que desenvolveram um material de sílica poroso suportado com PEHA, e são um

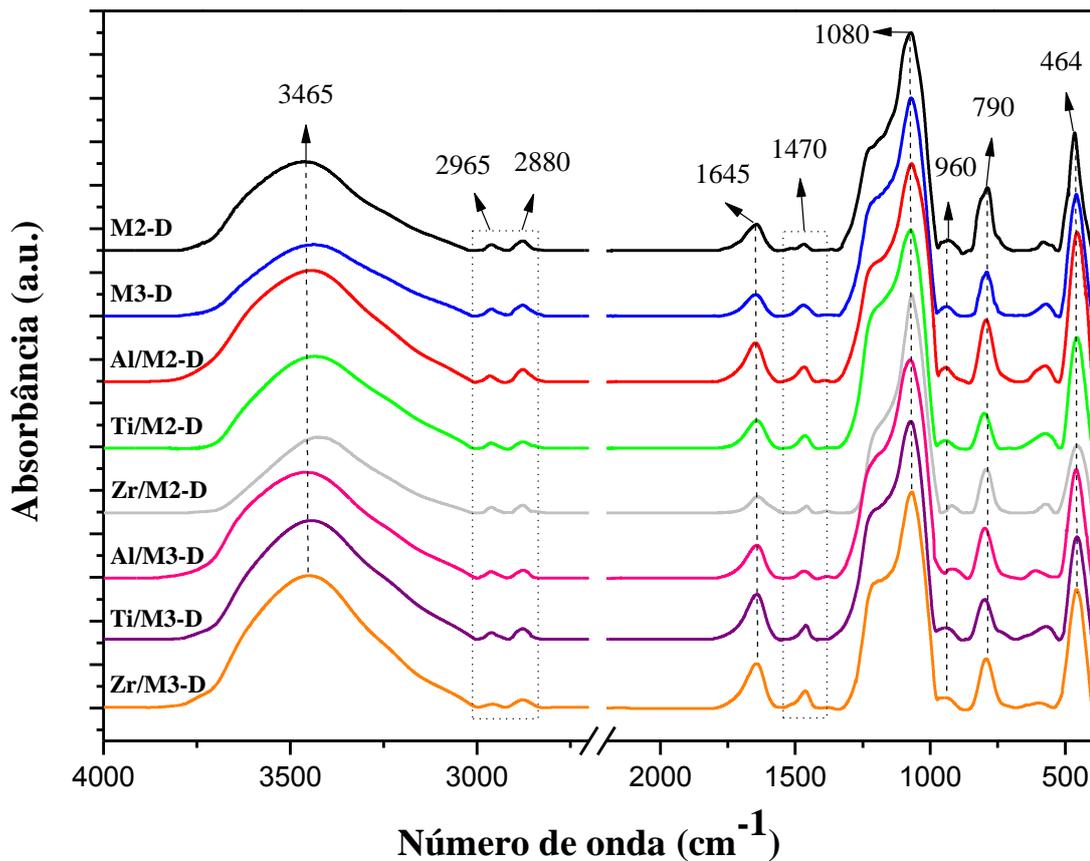


Figura 43 – Espectro de infravermelho das amostras M2-D, M3-D, Al/M2-D, Ti/M2-D, Zr/M2-D, Al/M3-D, Ti/M3-D e Zr/M3-D.

indicativo de que o material foi funcionalizado com amina PEHA. Foram ainda identificadas outras duas bandas de absorção,  $2818\text{ cm}^{-1}$  e  $2934\text{ cm}^{-1}$  que referem-se aos alongamentos simétrico e assimétrico de  $\text{CH}_2$ , respectivamente. A presença dessas bandas sugerem que a amina PEHA foi introduzida no material e também foram relatadas por [81, 204, 205]. É evidente com base nas figuras que Ti/M2-P apresenta bandas referentes ao grupo amina mais pronunciadas, indicando assim, que essa amostra possui maior conteúdo de amina do que as demais amostras.

Comparando-se os espectros obtidos na Figura 43 com os da Figura 32, constata-se o surgimento de uma nova banda de absorção em  $1470\text{ cm}^{-1}$  que pode ser associada ao alongamento assimétrico C-N, proveniente do grupo  $\text{Si}-(\text{CH}_2)_2\text{-NH}_2$  de DEA, depois das amostras serem modificadas com a amina [62]. Essa banda de absorção também foi descrita por Carvalho et al. [62] que sintetizaram o material MCM-41 impregnado com DEA e Vunain et al. [206] que trabalharam com o material MCM-41 funcionalizado com APTES. As bandas de  $2965\text{ cm}^{-1}$  e  $2880\text{ cm}^{-1}$  que também aparecem nos espectros das amostras, podem ser relacionadas com a

modificação do material após a adição da amina DEA e podem ser atribuídas ao alongamento assimétrico dos grupos  $\text{CH}_2$  da cadeia etil de aminas e à vibração de estiramento da banda C-N, respectivamente [62, 206]. Picos nessas regiões espectrais também foram relatadas na literatura [62, 206] e sugerem que a funcionalização foi bem sucedida.

### 5.3.2.2 BET

Através da análise BET foram obtidas as isotermas e as curvas de distribuição de poros para todas as amostras funcionalizadas com 25% (m/m) de PEHA e com 28% (m/m) de DEA. As isotermas das amostras M2 e M3 antes e depois da impregnação com PEHA e com DEA podem ser vistas na Figura 44, (A) e (B), respectivamente. Já as isotermas das amostras incorporadas com 10% de mol de heteroátomos (Al, Ti e Zr) impregnadas com PEHA e DEA estão dispostas nas Figuras A.1, A.2 e A.3, presentes no apêndice A.

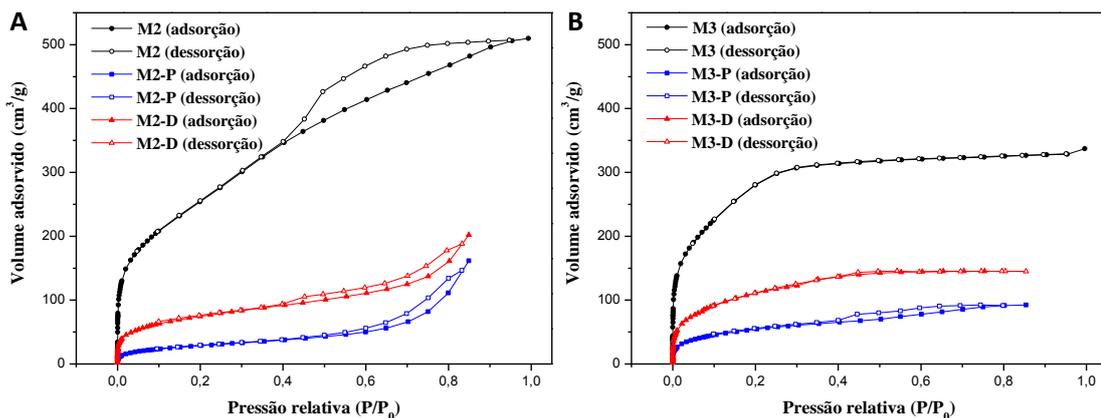


Figura 44 – Isotermas das amostras M2 (A) e M3 (B) antes e depois da funcionalização com PEHA e com DEA.

Verifica-se nas figuras que após a funcionalização das amostras houve uma grande mudança nas isotermas de adsorção-dessorção e na distribuição de poros de todos os materiais estudados. É importante salientar que as mudanças são reflexos das modificações decorrentes do processo de funcionalização. Através da observação das figuras, pode-se perceber que as isotermas das amostras M3-P, M3-D, Al/M2-P, Al/M2-D, Al/M3-P, Al/M3-D e Zr/M2-D apresentaram características intermediárias entre as isotermas I e IV, isotermas típicas de materiais microporosos e mesoporosos, respectivamente, de acordo com a IUPAC [27]. Já as amostras M2-P, M2-D, Ti/M2-P, Ti/M2-D, Ti/M3-P, Ti/M3-D, Zr/M2-P, Zr/M3-P e Zr/M3-D possuem isotermas que podem ser classificadas como tipo IV, isoterma encontrada em materiais mesoporosos. Em relação ao ciclo de histerese, as amostras M2-P, M2-D, M3-P, Al/M2-D, Ti/M2-P, Ti/M2-D, Zr/M2-P e

Zr/M2-D possuem histerese tipo H4. As amostras Zr/M3-P e Zr/M3-D possuem histerese tipo H2. As amostras Al/M2-P, Al/M3-P e Al/M3-D possuem histerese com classificação intermediária entre os tipos H2 e H4. E as amostras Ti/M3-P e Ti/M3-D apresentaram histerese H1, histerese encontrada em materiais com poros em formato cilíndrico e que possuem distribuição estreita de tamanho de poro [26].

A análise das referidas figuras permite constatar que a quantidade de nitrogênio adsorvido diminuiu significativamente após a funcionalização das amostras com PEHA e DEA, sugerindo assim, que tenha ocorrido uma diminuição dos parâmetros de poros desses materiais em comparação com as suas amostras de partida. A Tabela 14 apresenta as propriedades texturais das amostras funcionalizadas, determinadas a partir do método BET. De acordo com os dados obtidos, pode-se averiguar, conforme o esperado, que os parâmetros de poros das amostras diminuiram substancialmente depois da etapa de funcionalização, em relação aos materiais antes da impregnação. Esse comportamento possui boa concordância com os trabalhos descritos na literatura [13, 80, 206].

Tabela 14 – Área superficial e volume de poros das amostras funcionalizadas com PEHA e DEA.

Amostra	Área sup. (m <sup>2</sup> /g)	Vol. de poros (cm <sup>3</sup> /g)
M2-P	104,6	0,22
M3-P	188,6	0,14
Al/M2-P	194,7	0,19
Ti/M2-P	128,1	0,20
Zr/M2-P	139,5	0,25
Al/M3-P	281,5	0,27
Ti/M3-P	177,2	0,46
Zr/M3-P	205,7	0,26
M2-D	262,1	0,29
M3-D	383,2	0,21
Al/M2-D	135,3	0,10
Ti/M2-D	118,8	0,27
Zr/M2-D	289,3	0,19
Al/M3-D	206,1	0,17
Ti/M3-D	185,7	0,42
Zr/M3-D	364,6	0,46

Verificando-se os valores das áreas superficiais para os materiais funcionalizados presentes na Tabela 14, percebe-se que todas as áreas diminuiram bruscamente, atingindo valores próximos a 100 m<sup>2</sup>/g para a amostra M2-P. A melhor área superficial foi de 383,2 m<sup>2</sup>/g para a amostra M3-D. Uma redução significativa nas áreas superficiais e nos volumes de poros pode estar relacionada ao processo de funcionalização, no qual, provavelmente, as amins devem ter preenchido os poros e também devem ter sido depositadas na superfície dos materiais [63, 82, 129, 150]. Esse comportamento também ocorreu no trabalho de Carvalho et al. [62], no qual os autores relatam que a redução da área superficial e do volume de poros dos materiais MCM-41, após o processo

de funcionalização, pode indicar que houve o preenchimento dos poros ou a formação de uma nova estrutura com os grupos amina agregados na superfície dos materiais. Esse resultado é coerente com os resultados obtidos pelo método FTIR e confirmam que a impregnação de aminas nos materiais ocorreu com sucesso. Comparando-se as amostras antes e depois do processo de funcionalização, pode-se averiguar que as amostras Ti/M2-D e Ti/M2-P foram as que tiveram a maior redução da área superficial, sendo que essa redução foi superior a 90% em relação à amostra Ti/M2.

As curvas de distribuição de poros das amostras M2 e M3 funcionalizadas com 25% (m/m) de PEHA e com 28% (m/m) de DEA, bem como as curvas das amostras antes da impregnação, podem ser vistas na Figura 45, (A) e (B), respectivamente. As curvas de distribuição de poros para os demais materiais estão dispostas nas Figuras B.1, B.2 e B.3, disponíveis no apêndice B. Como ilustrado nessas figuras, após a impregnação das amostras com aminas, pode-se observar que os poros das amostras foram parcialmente preenchidos com moléculas de amina, confirmando assim o motivo pelo qual houve a diminuição dos parâmetros de poros nas amostras estudadas, conforme foi discutido anteriormente. A mesma tendência foi reportada também em trabalhos encontrados na literatura [13, 62, 82, 141]. Adicionalmente, foi possível verificar ainda que os materiais apresentaram uma pequena quantidade de mesoporos de tamanhos maiores do que os mesoporos das amostras antes do processo de funcionalização. Esse comportamento é discutido na seção 5.3.3.

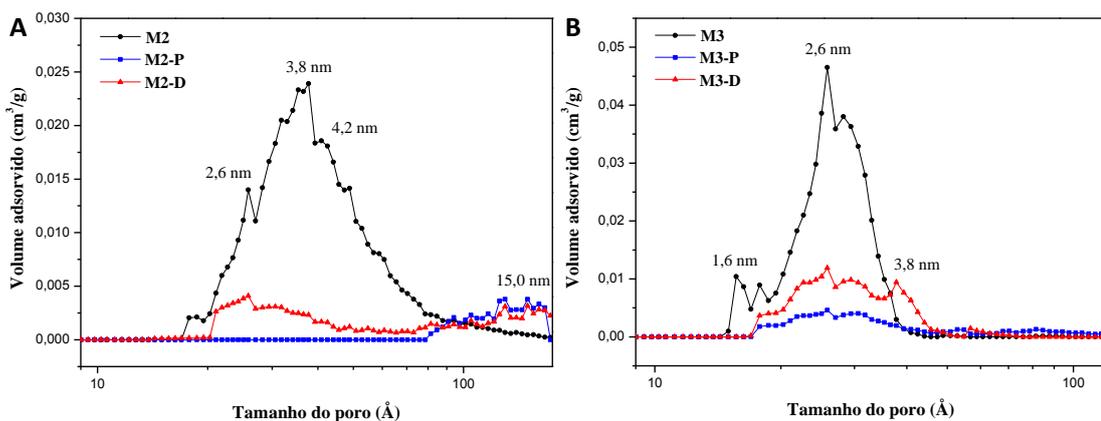


Figura 45 – Distribuição de poros para as amostras M2 (A) e M3 (B) antes e depois da funcionalização com PEHA e com DEA.

### 5.3.2.3 TG/DTG

As curvas TG/DTG obtidas para as amostras M2 pura e com adição de 10% de mol de heteroátomos (Al, Ti e Zr), todas funcionalizadas com 25% (m/m) de PEHA, estão dispostas na Figura 46, e as curvas TG/DTG referentes às amostras M3 podem ser vistas na Figura C.1, disponível no apêndice C. Verifica-se em todas as amostras M2 e M3 funcionalizadas com PEHA, a presença de duas regiões de perdas de massa, sendo que a primeira perda de massa ocorre próxima a 100 °C, podendo ser associada à saída de água da superfície externa do material, e a segunda região de perda de massa é atribuída à decomposição de PEHA [71]. As Figuras C.2 e C.3, disponíveis no apêndice C, mostram as curvas TG e DTG para as amostras M2 e M3 puras e incorporadas com 10% de mol de heteroátomos (Al, Ti e Zr), respectivamente, sendo todas as amostras funcionalizadas com 28% (m/m) de DEA. Pode-se perceber que todas as amostras funcionalizadas com DEA apresentaram três etapas principais de perdas de massa. A primeira perda de massa, assim como no caso anterior, corresponde à dessorção de água na superfície do material, e também ocorreu em torno de 100 °C, já os demais eventos de perda de massa são atribuídos à decomposição da amina DEA no material [80]. Nessas figuras é possível

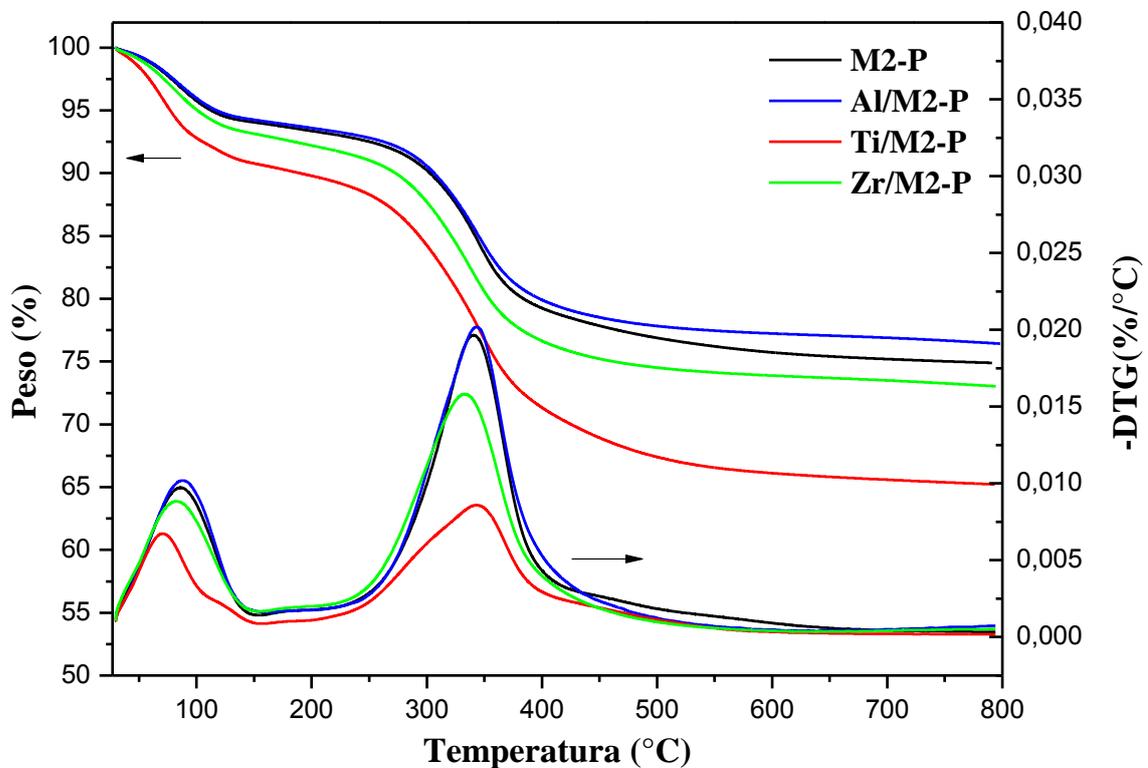


Figura 46 – Curva TG/DTG das amostras M2-P, Al/M2-P, Ti/M2-P e Zr/M2-P.

observar ainda que os perfis das curvas TG/DTG de mesma amina são bastante semelhantes. Os

perfis encontrados para as amostras funcionalizadas com PEHA e com DEA são análogos aos reportados por [71, 81] e por [80, 145], respectivamente.

A análise termogravimétrica é capaz de estimar a quantidade de amina impregnada em cada amostra, uma vez que a quantidade de carga de amina após a funcionalização pode ser obtida através da perda de massa [81]. Os valores de perdas percentuais de massa para cada amostra e a faixa de temperatura observada nas curvas TG/DTG, referentes às alterações relacionadas com as aminas, bem como, o teor de amina presente nas amostras estudadas, podem ser observados na Tabela 15. Com base nos valores encontrados na referida tabela, pode-se averiguar que o comportamento térmico no processo de decomposição foi relativamente similar, em geral, para todas as amostras impregnadas com PEHA e para todas as amostras impregnadas com DEA.

Tabela 15 – Faixa de temperatura, perda de massa e teor de amina para cada amostra.

Amostra	Faixa de Temp. (°C)	Perda de Massa (%)	Teor de Amina (mmol/g)
M2-P	219-583	17,3	0,74
M3-P	217-575	16,3	0,70
Al/M2-P	224-580	16,0	0,69
Ti/M2-P	218-580	23,1	1,00
Zr/M2-P	221-579	17,8	0,77
Al/M3-P	226-588	14,3	0,62
Ti/M3-P	220-569	17,5	0,75
Zr/M3-P	226-589	16,7	0,72
M2-D	184-571	16,8	1,60
M3-D	187-585	14,6	1,39
Al/M2-D	180-557	22,9	2,18
Ti/M2-D	182-585	19,5	1,85
Zr/M2-D	180-651	20,8	1,98
Al/M3-D	186-590	16,3	1,55
Ti/M3-D	182-551	19,0	1,81
Zr/M3-D	171-589	18,7	1,78

De acordo com Liu et al. [81], a estabilidade térmica está diretamente relacionada com o comprimento da cadeia da amina, posto que quanto maior o comprimento da cadeia da amina, maior será a temperatura em que ocorrerá a decomposição. Considerando-se a temperatura de ebulição de PEHA (380 °C) e de DEA (280 °C) e, ainda, que o comprimento da cadeia de PEHA é maior do que o de DEA, conforme pode ser visto na Figura 10, é possível afirmar que as amostras funcionalizadas com a amina PEHA são termicamente mais estáveis [81]. Aminas com elevados pontos de ebulição são mais estáveis, sendo assim, seu uso é favorável para utilização em indústrias. De acordo com a Tabela 15, pode-se confirmar que os materiais impregnados com PEHA apresentaram maior estabilidade do que as amostras funcionalizadas com DEA, como era expectável.

Conforme apresentado na Tabela 15, a análise TG confirmou os níveis de carga de amina, sendo encontrados valores percentuais de 14% a 23% para as aminas PEHA e DEA. Constata-se que as perdas de massa apresentadas pelas amostras são menores do que a quantidade de amina adicionada, sugerindo desta maneira que as aminas devem ter sido volatilizadas durante o procedimento da funcionalização. Na generalidade, verifica-se que as amostras funcionalizadas com DEA apresentaram maiores perdas de massas do que as amostras impregnadas com PEHA. No entanto, deve-se levar em consideração que a quantidade de PEHA adicionada inicialmente foi menor (25% (m/m)) do que a quantidade de DEA (28% (m/m)), e assim, essa diferença existente nos resultados é pertinente. Como forma de comparar os teores de amina dos materiais funcionalizados com PEHA e com DEA foi construído um gráfico de barras para melhor visualização dos resultados obtidos que pode ser visto na Figura 47. Esse gráfico foi feito com base nos dados presentes na Tabela 15, sendo que os teores de amina neste caso são referentes aos grupos amina existentes em cada molécula de amina, na situação anterior foi considerada as moléculas inteiras. De acordo com a referida figura, pode-se observar que as amostras funcionalizadas com PEHA possuem valores de teor de amina maiores do que as amostras funcionalizadas com DEA, sendo que a amostra Ti/M2-P possui o maior teor de amina que foi de 6 mmol/g.

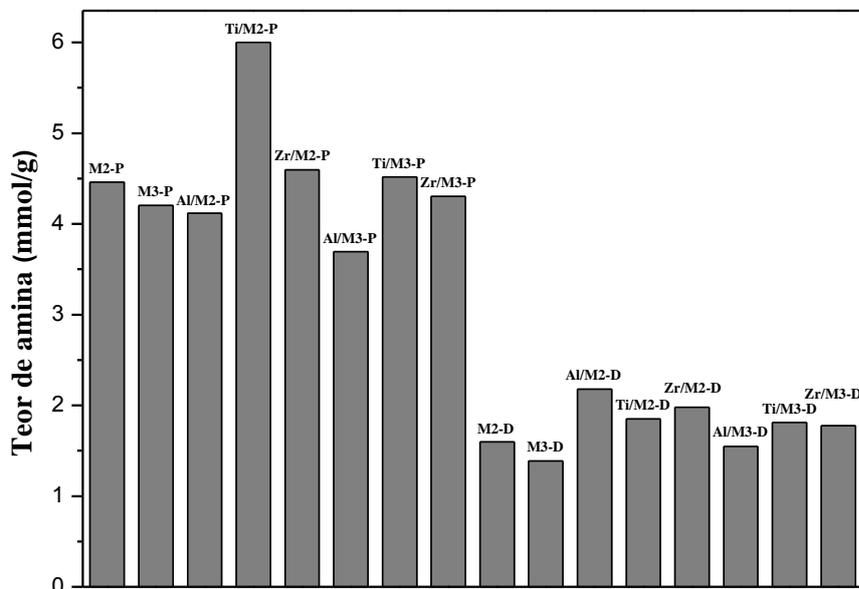


Figura 47 – Teor de amina para todas as amostras funcionalizadas com PEHA e com DEA.

A partir dos resultados encontrados pode-se dizer que a análise termogravimétrica evidencia a existência das aminas PEHA e DEA, em total concordância com os resultados obtidos através do

método BET e FTIR. Dessa maneira, é possível validar que o processo de funcionalização de aminas de fato ocorreu nos materiais estudados.

#### 5.3.2.4 Avaliação de desempenho

A Figura 48 apresenta a cinética de adsorção de CO<sub>2</sub> a 30 °C para a amostra M2 pura e para as amostras M2 funcionalizadas com 25% (m/m) de PEHA. As Figuras D.1, D.2 e D.3, presentes no apêndice D, mostram os ciclos de adsorção para os demais materiais estudados.

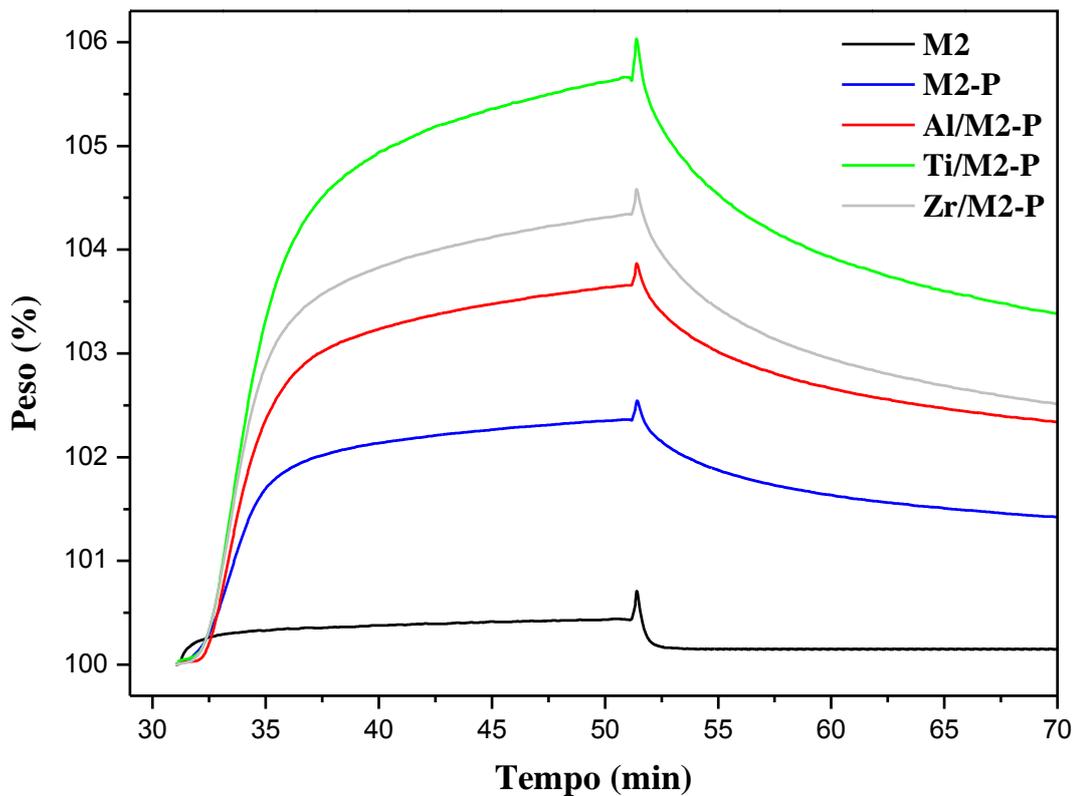


Figura 48 – Ciclos de adsorção das amostras M2 funcionalizadas com PEHA.

O estudo da cinética de adsorção e dessorção é fundamental para avaliar o desempenho de um material adsorvente. Isto pode ser atribuído ao fato de que a cinética de adsorção pode interferir na capacidade de trabalho dos adsorventes, ou seja, afetar medidas importantes referentes às aplicações práticas de captura de CO<sub>2</sub> [129]. Os processos reais de captura de CO<sub>2</sub> exigem tempos de ciclos de adsorção e dessorção curtos para que seja possível o processamento de grandes quantidades de gás e para reduzir o número de adsorventes em uma instalação [129, 201]. De acordo com os ciclos presentes nas figuras referidas, pode-se perceber que as curvas de adsorção e dessorção para as amostras funcionalizadas são semelhantes e que a impregnação de aminas nos materiais teve um impacto positivo na cinética de adsorção. As amostras funcionalizadas

apresentaram, em geral, cinética mais rápida do que as suas amostras de partida M2 e M3. Como pode ser visto, as curvas de adsorção e dessorção são mais acentuadas nos materiais incorporados com 10% de mol de heteroátomos (Al, Ti e Zr) e funcionalizados com aminas (PEHA e DEA) em comparação com os materiais M2 e M3 funcionalizados e não funcionalizados. Em geral, a amostra que apresentou a curva mais inclinada foi Ti/M2-P, sugerindo assim, que essa amostra possui a maior taxa de adsorção do que as demais amostras. A cinética de adsorção de CO<sub>2</sub> das amostras funcionalizadas preparadas neste trabalho é semelhante ao relatado para alguns adsorventes presentes na literatura [129, 144].

A Tabela 16 apresenta as capacidades de adsorção de CO<sub>2</sub> e a densidade de CO<sub>2</sub> adsorvido para todas as amostras funcionalizadas. A densidade de CO<sub>2</sub> adsorvido, conforme mencionado na seção 5.2.2.5, é um parâmetro muito importante, pois está relacionado com a quantidade de locais ativos na superfície dos materiais. Para as amostras estudadas, os locais ativos presentes na superfície dos materiais podem ser ou grupos silanol ou grupos amina [171] ou ainda, os locais ativos criados a partir da incorporação de heteroátomos durante a síntese das amostras. Para melhor visualização do desempenho dos monolitos funcionalizados foi construído um gráfico de barras que pode ser observado na Figura 49.

Tabela 16 – Valores de capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> e densidade de CO<sub>2</sub> adsorvido para as amostras M2 e M3 funcionalizadas com PEHA e DEA.

Amostra	Cap. de adsorção (mg/g)	Área sup. (m <sup>2</sup> /g)	Dens. de CO <sub>2</sub> adsorvido (mg/m <sup>2</sup> )
M2-P	23,6	104,6	0,23
M3-P	24,7	188,6	0,13
Al/M2-P	36,7	194,7	0,19
Ti/M2-P	56,9	118,8	0,48
Zr/M2-P	43,6	139,5	0,31
Al/M3-P	32,9	281,5	0,12
Ti/M3-P	42,1	177,2	0,24
Zr/M3-P	38,5	205,7	0,19
M2-D	10,9	262,1	0,04
M3-D	12,9	383,2	0,03
Al/M2-D	30,7	135,3	0,23
Ti/M2-D	20,7	128,1	0,16
Zr/M2-D	45,0	289,3	0,16
Al/M3-D	14,7	206,1	0,07
Ti/M3-D	17,9	185,7	0,10
Zr/M3-D	29,4	364,6	0,08

Constata-se que a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> das amostras de partida M2 e M3 tiveram um aumento significativo após a adição heteroátomos (Al, Ti e Zr) e, posteriormente, com a funcionalização de aminas (PEHA e DEA). Para as amostras M2 e M3 incorporadas com heteroátomos e funcionalizadas com PEHA e DEA é possível aferir capacidades de adsorção compreendidas entre 14,7 mg/g (Al/M3-D) e 56,9 mg/g (Ti/M2-P) à temperatura de 30 °C sob pressão atmosférica.

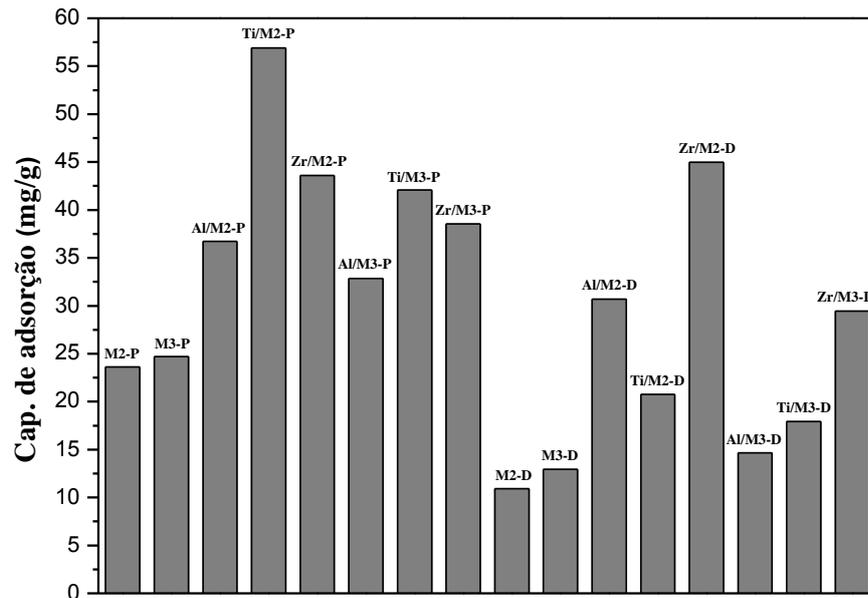


Figura 49 – Capacidade de adsorção para as amostras funcionalizadas com PEHA e com DEA.

rica. Adicionalmente, pode-se perceber também que a densidade de  $\text{CO}_2$  adsorvido é maior nas amostras impregnadas, sugerindo assim, que após a funcionalização das amostras com amina, o número de locais ativos presentes na superfície aumentou consideravelmente, como esperado. A capacidade de adsorção dos materiais variou dependendo do tipo de heteroátomo adicionado e da amina. Em geral, as amostras funcionalizadas com 25% (m/m) de PEHA apresentaram um melhor desempenho de adsorção em comparação com as amostras funcionalizadas com 28% (m/m) de DEA. Os resultados mostraram que Ti/M2-P exibiu a maior capacidade de adsorção (56,9 mg/g) dentre as demais amostras, com aumento de aproximadamente 675% com relação à Ti/M2. A análise da referida tabela permite ainda constatar outros materiais que tiveram um desempenho excelente em comparação com suas amostras não funcionalizadas, como é o caso das amostras Ti/M3-P e Zr/M2-D que apresentaram um aumento de cerca de 600% e 145%, respectivamente. A discussão mais ampla a respeito dos resultados encontrados na Tabela 16 é feita na seção 5.3.3.

Pode-se dizer que a menor capacidade de adsorção obtida para as amostras de partida ocorreu em razão da fraca interação entre o  $\text{CO}_2$  e o material adsorvente, e como verificado a partir dos resultados, a incorporação dos heteroátomos e a funcionalização da amina fortaleceram essas interações, o que reverberou positivamente em altas capacidades de adsorção. A capacidade de adsorção de  $\text{CO}_2$  para as amostras incorporadas com heteroátomos e funcionalizadas com aminas

à temperatura de 30 °C sob pressão atmosférica aumenta na ordem de: Al/M3-D < Ti/M3-D < Ti/M2-D < Zr/M3-D < Al/M2-D < Al/M3-P < Al/M2-P < Zr/M3-P < Ti/M3-P < Zr/M2-P < Zr/M2-D < Ti/M2-P.

Concomitantemente, e visando associar os resultados referentes ao desempenho de adsorção de CO<sub>2</sub> com os resultados obtidos pela análise BET para os materiais incorporados com heteroátomos (5.2.2.3), é possível verificar que as amostras que tiveram aumento do volume de poros após a adição de heteroátomos – Ti/M2, Ti/M3 e Zr/M3 – apresentaram, em geral, capacidades de adsorção elevadas, uma vez que permitiram um maior carregamento de aminas no material. Percebe-se que este efeito é mais proeminente nos materiais funcionalizados com PEHA. Resultados similares a estes foram também obtidos por Xu et al. [82] nos estudos sobre o material MCM-41 incorporado com alumínio, em que a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> para o material Al-MCM-41 foi de 7,6 mg/g e para o material Al-MCM-41 impregnado com PEI, a capacidade de adsorção aumentou consideravelmente, sendo que o valor obtido foi de 127 mg/g. Os autores demonstraram que quando o alumínio é incorporado à estrutura do MCM-41, o volume de poros aumenta, possibilitando dessa forma, que uma maior quantidade de PEI seja carregada nos canais do material MCM-41 e assim, melhorando significativamente o desempenho do material resultante [82].

No sentido de avaliar, de forma mais congruente os resultados, foi repetida a análise de desempenho para as amostras que apresentaram os melhores desempenhos de adsorção de CO<sub>2</sub> (Ti/M2-P, Zr/M2-P, Ti/M3-P e Zr/M2-D), utilizando ciclos mais longos, cerca de 120 min, conforme pode ser visto na Figura 50. A Tabela 17 exhibe os valores referentes à capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> para essas amostras, bem como, das suas respectivas densidades de CO<sub>2</sub> adsorvido. Percebe-se, a partir dos resultados obtidos, que o tempo de contato de adsorção utilizado inicialmente não foi suficiente para que as amostras atingissem a sua capacidade de adsorção máxima. É possível verificar que as amostras Ti/M2-P, Zr/M2-P, Ti/M3-P e Zr/M2-D apresentaram aumentos de aproximadamente 96%, 58%, 57% e 60%, respectivamente, em relação aos ensaios de adsorção das mesmas amostras realizados em ciclos mais curtos. As densidades de CO<sub>2</sub> adsorvido, conseqüentemente, também tiveram seus valores aumentados, sendo que a amostra Ti/M2-P quase dobrou o seu valor inicial. Com base nos resultados encontrados, pode-se dizer que as amostras submetidas a ciclos de adsorção mais longos apresentaram resultados mais satisfatórios

e em boa concordância com os valores referentes à capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> relatados na literatura [71, 75, 79–81] para adsorventes similares aos sintetizados neste trabalho, apesar das condições utilizadas nos experimentos tenham sido diferentes.

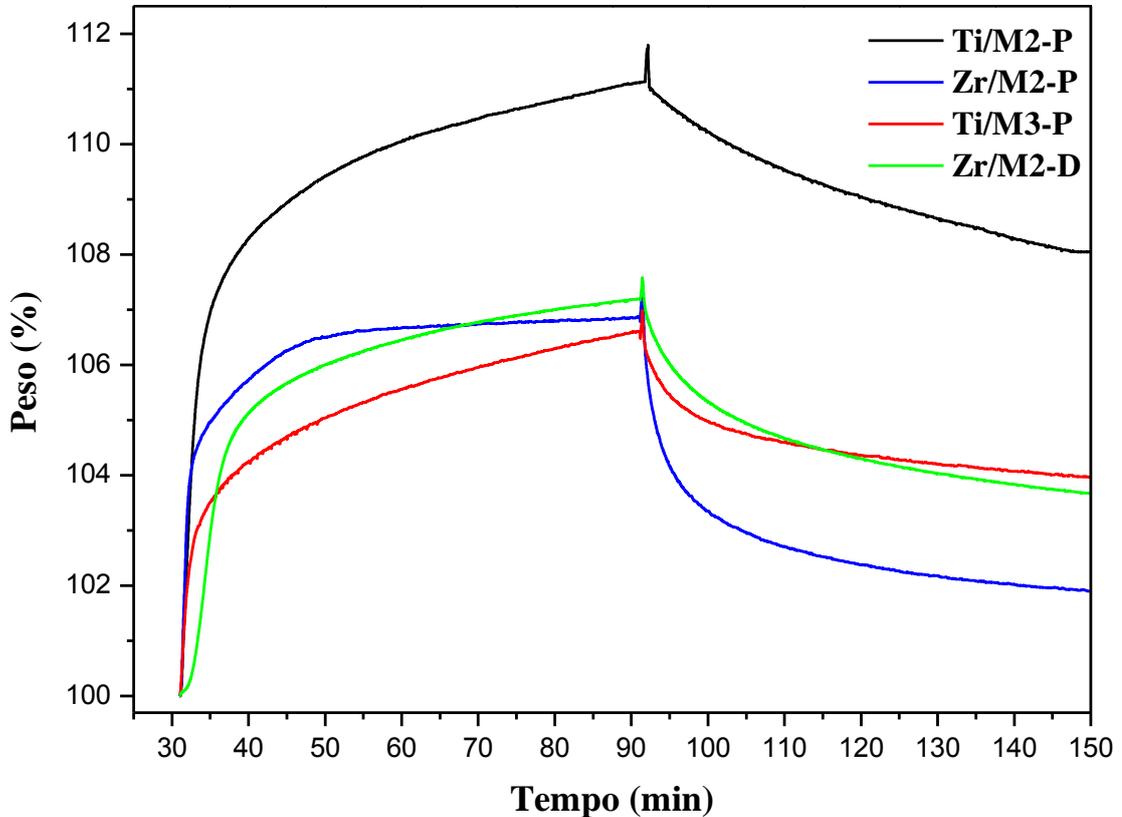


Figura 50 – Ciclos de adsorção das amostras Ti/M2-P, Zr/M2-P, Ti/M3-P e Zr/M2-D.

Tabela 17 – Valores de capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> para as amostras Ti/M2-P, Zr/M2-P, Ti/M3-P e Zr/M2-D.

Amostra	Cap. de adsorção (mg/g)	Dens. de CO <sub>2</sub> adsorvido (mg/m <sup>2</sup> )
Ti/M2-P	111,3	0,94
Zr/M2-P	68,7	0,49
Ti/M3-P	66,1	0,37
Zr/M2-D	72,0	0,25

### 5.3.3 Discussão

Os monolitos baseados em sílica contendo heteroátomos, incluindo Al, Ti e Zr, foram funcionalizados com PEHA e DEA através do método de impregnação por via úmida, a fim de criar um adsorvente para ser utilizado na captura de CO<sub>2</sub>. A etapa de funcionalização foi realizada com o objetivo de melhorar o desempenho de adsorção de CO<sub>2</sub> das amostras estudadas. Sendo assim, as amostras foram analisadas com o intuito de verificar se de fato houve uma melhoria das características de adsorção após esse procedimento. A partir da análise FTIR observa-se que as

aminas foram realmente inseridas nos materiais devido à presença de bandas características do grupo amina existentes nos espectros das amostras impregnadas. Essa caracterização corrobora com os resultados obtidos através da análise TG que permitiu aferir o teor de amina presente nos materiais por meio da perda de massa de cada amostra. A análise BET também confirmou a presença de aminas nos materiais estudados, uma vez que foi constatado que todas as amostras apresentaram redução da área superficial e do volume de poros devido, possivelmente, ao preenchimento dos poros com grupos amina.

A análise BET permite, ainda, constatar que as amostras, após o processo de funcionalização, apresentaram poros com tamanhos maiores do que suas amostras de partida possuíam. A hipótese para explicar esse resultado é que as amostras caracterizadas nas seções 5.1.3.3 e 5.2.2.3 podem ter apresentado uma macroporosidade que não foi detectada, uma vez que essa porosidade estava fora do limite de detecção do equipamento utilizado. Suponha-se, assim, que as moléculas das aminas tenham preenchido, primeiramente, os poros de menor tamanho, poros detectados e que apareceram nas curvas de distribuição de poros, e logo depois, o restante das moléculas, provavelmente, preencheu parcialmente os macroporos e/ou ficou depositada na superfície do material. Dessa forma, os materiais impregnados com amina apresentaram poros de maior tamanho do que as suas respectivas amostras antes do processo de funcionalização, devido à diminuição de tamanho dos macroporos, em decorrência do preenchimento destes com as moléculas de amina. Essa hipótese pode ter acontecido baseado nas tendências, mas para comprovar que realmente ocorreu esse episódio dever-se-ia realizar alguns ensaios, como por exemplo, porosimetria por intrusão de mercúrio, etc. Entretanto, esses ensaios não foram feitos por causa do grande número de amostras e do pouco tempo disponível. Outra explicação para esse resultado seria a possibilidade das aminas terem criado um ambiente básico, e assim, ao mesmo tempo em que a amina foi preenchendo alguns poros, pode ter corroído outros. A partir dessa explanação, pode-se dizer que, por exemplo, a amostra Ti/M3-D que apresentou a curva de distribuição de poros com maior variação, estava mais susceptível à corrosão do que as demais amostras estudadas. Essa é uma suposição um pouco menos provável de ter acontecido, mas não deve ser descartada. Esse resultado pode ter acontecido também devido a não homogeneidade das amostras, já que elas apresentaram distribuição de poros desordenada, possuindo poros com tamanhos e formatos diferentes. Em virtude das amostras possuírem uma estrutura complexa de poros, toda a caracterização é mais difícil de ser realizada.

Numa análise comparativa dos resultados apresentados, pode-se verificar que a densidade de CO<sub>2</sub> adsorvido da amostra Ti/M2-P é obviamente superior às demais amostras, o que reflete em um melhor desempenho de CO<sub>2</sub>. Este comportamento pode estar associado à redução expressiva da área superficial apresentada por este material após a funcionalização, sendo cerca de 90% em relação ao material Ti/M2, e também pode ser atribuído ao fato de ele apresentar um alto teor de amina, dentre os materiais impregnados com PEHA, confirmando assim que mais amina foi inserida neste material. Essa mesma tendência pode ser observada nas amostras incorporadas com heteroátomos e funcionalizadas com PEHA. No entanto, as amostras M2 e M3 impregnadas com PEHA não tiveram esse mesmo comportamento. Por exemplo, curiosamente, a amostra M2-P apresentou a menor capacidade de adsorção dentre os demais materiais impregnados com PEHA, mesmo ela possuindo alta densidade de CO<sub>2</sub> adsorvido. Uma explicação plausível para o ocorrido é que devido à baixa área superficial dessa amostra, houve um aumento considerável da densidade. Com relação aos materiais impregnados com DEA, a amostra que apresentou o melhor desempenho de adsorção de CO<sub>2</sub> foi a Zr/M2-D, apesar disso, os valores obtidos para a densidade de CO<sub>2</sub> adsorvido e para o teor de amina para essa amostra não foram maiores do que para os outros materiais. Sendo assim, constata-se que para os materiais funcionalizados com DEA não é possível observar o mesmo comportamento discutido para as amostras impregnadas com PEHA.

Neste trabalho, foi verificado que a adição de heteroátomos e a funcionalização contribuíram para a obtenção de resultados satisfatórios quanto à capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> das amostras estudadas. O efeito positivo resultante dos procedimentos supracitados não está totalmente esclarecido pela comunidade científica. Entretanto, acredita-se que os heteroátomos inseridos no material podem ter originado uma superfície anfotérica, capaz de estabilizar a amina PEHA ou DEA por meio de interações ácido-base, e desta forma, permitindo que um maior número de sítios de adsorção de amina fosse formado [129]. Consequentemente, as moléculas de CO<sub>2</sub> se tornaram mais acessíveis aos locais ativos presentes nos materiais, propiciando então, um melhor desempenho, bem como, cinética de adsorção/dessorção e regenerabilidade melhorada, como discutido por Kuwahara et al. [129].

Uma hipotética explicação do comportamento de PEHA e DEA durante a funcionalização, com base em trabalhos científicos de Wei et al. [150] e Ji et al. [204], foi realizada com intuito

de melhor compreender os resultados encontrados. Quando PEHA ou DEA foi carregada no material, um maior número de grupos amina foi introduzido nos canais de poros da matriz de sílica, e uma pequena quantidade de amina foi disposta na superfície externa do material. Os grupos amina presentes em PEHA ou DEA que interagiram com os grupos silanóis superficiais do material, não capturaram o  $\text{CO}_2$ . Sendo assim, pode-se dizer que a maior parte dos grupos amina foram consumidos durante a reação com os grupos silanóis e, desta maneira, restou uma pequena quantidade de grupos amina para interagir com  $\text{CO}_2$ . Com o aumento da carga das aminas, um maior número de grupos amina estará disponível para interagir com  $\text{CO}_2$  e, conseqüentemente, melhorará o desempenho de adsorção do material. No entanto, como a quantidade de carga de PEHA e DEA adicionada nos materiais foi semelhante, pode-se constatar que a amina PEHA apresenta um maior número de grupos amina acessíveis para reagir com  $\text{CO}_2$  do que a amina DEA, isto porque PEHA possui uma maior quantidade de grupos amina em sua estrutura, como indicado na Figura 10. Um esquema hipotético para explicar como aconteceram as interações entre PEHA e DEA com o material estudado pode ser visto na Figura 51.

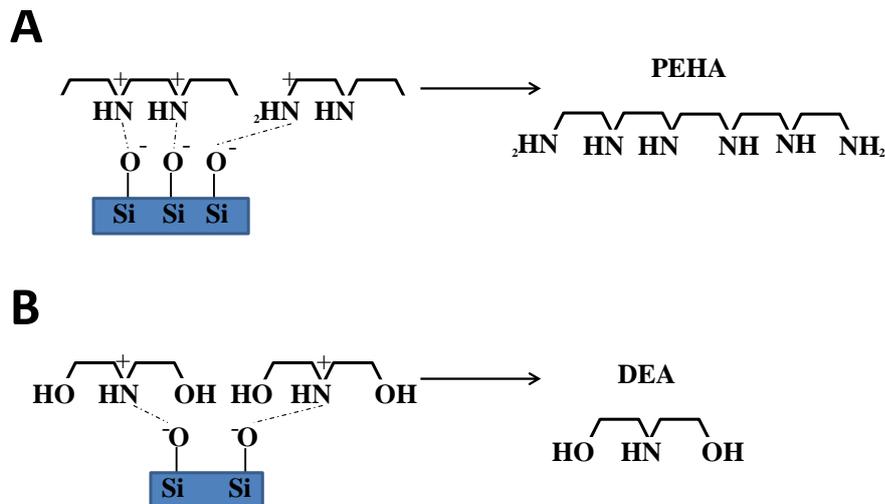


Figura 51 – Esquema da interação entre o material adsorvente com PEHA (A) e com DEA (B).

## 6 Conclusão

No presente trabalho, foram preparados monolitos baseados em sílica (M1, M2 e M3) através de três diferentes rotas de síntese pelo método sol-gel. Os monolitos de sílica foram sintetizados com sucesso e a caracterização desses materiais foi realizada por meio das técnicas: DRX, FTIR e BET. Outros métodos de caracterização também usados ao longo do trabalho foram: MEV e TG/DTG. O processo de calcinação usado foi adequado para remover o surfactante do interior dos poros das amostras, conforme os resultados obtidos através da análise FTIR.

As amostras M2 e M3 apresentaram melhores propriedades texturais e estruturais, como por exemplo, elevada área superficial, e assim, foram sintetizadas com a incorporação de 10% de mol de heteroátomos (Al, Ti e Zr), sob as mesmas condições reacionais utilizadas inicialmente. Os resultados fornecidos através do método FTIR foram consistentes com os dados obtidos por meio do MEV e, desta forma, confirmaram a presença de heteroátomos nas amostras sintetizadas. De acordo com a caracterização feita pela técnica BET, os materiais sintetizados com e sem incorporação de heteroátomos apresentaram elevadas áreas superficiais, sendo que a maior foi de 1440 m<sup>2</sup>/g para a amostra Ti/M3. Basicamente, todas as amostras apresentaram microporosidade e mesoporosidade e conforme os resultados obtidos por DRX, não apresentaram ordenamento de poros.

A funcionalização dos materiais com 25% (m/m) de PEHA e com 28% (m/m) de DEA foi realizada nos materiais incorporados com heteroátomos, posteriormente, através da impregnação por via úmida. O método usado na funcionalização mostrou-se eficiente, uma vez que a análise FTIR evidenciou a presença de bandas de absorção com picos característicos de PEHA e DEA, confirmando assim que o carregamento das aminas ocorreu com sucesso. O método BET para as amostras funcionalizadas revelou que houve diminuição das áreas específicas após a funcionalização, indicando dessa forma, a presença de aminas nos materiais, resultado consistente com o obtido pela análise FTIR.

Os monolitos de sílica funcionalizados com PEHA e DEA foram submetidos à análise termogravimétrica. Os resultados alcançados através desse método foram relevantes, pois complementaram os resultados já obtidos através das outras técnicas de caracterização, e ainda possibilitaram a

obtenção das etapas referentes às perdas de massa de cada amina nas amostras. Através dos resultados encontrados pela TG foi possível ainda averiguar que a perda de massa medida pela TG e a quantidade de amina adicionada nos adsorventes sintetizados, foi coerente.

Todos os materiais sintetizados neste trabalho foram testados como adsorventes de captura de CO<sub>2</sub> a 30 °C, sob pressão atmosférica. A capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> foi grandemente melhorada após a modificação dos monolitos com aminas. Os resultados mostraram que nas condições estudadas, a presença da amina PEHA favoreceu o aumento da quantidade de CO<sub>2</sub> removido dos fluxos de gás, e deste modo, as amostras que apresentaram melhor potencial como adsorventes a serem usados na captura de CO<sub>2</sub> foram as amostras impregnadas com PEHA. Uma possível explicação para este comportamento é que o desempenho dos materiais funcionalizados com PEHA, em geral, foi melhor, porque a amina PEHA possui cadeia longa, contendo uma maior quantidade de grupos amina, em comparação com a amina DEA, e assim por consequência, há uma maior quantidade de grupos amina disponíveis para capturar CO<sub>2</sub> durante a adsorção. A amostra Ti/M2-P apresentou a maior capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> dentre os materiais estudados neste trabalho, sendo que o valor obtido é cerca de quinze vezes maior que a capacidade do material Ti/M2 e vinte vezes maior que a capacidade do material M2 puro.

Pode-se dizer que o que contribuiu também para a obtenção de melhores resultados para a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> foi a incorporação adequada de heteroátomos na estrutura da matriz de sílica, uma vez que quando se compara as capacidades de adsorção das amostras funcionalizadas com e sem a presença de Al, Ti e Zr, nota-se que o aumento do desempenho dos materiais ocorreu, principalmente, nos materiais que possuíam heteroátomos em sua estrutura. Essa conclusão é baseada na ideia de que a presença de heteroátomos nos poros e na superfície dos materiais formou uma superfície anfotérica, capaz de estabilizar as aminas através de interações ácido-base, possibilitando assim, que as aminas tivessem uma maior quantidade de sítios de adsorção [129]. Nota-se também que os heteroátomos melhoraram significativamente a adsorção de CO<sub>2</sub> no material, mesmo antes da inserção de amina, entretanto, apesar deste resultado promissor, esse fato não é muito explorado pela literatura.

A alteração do tempo dos ciclos de adsorção e dessorção mostrou que a utilização de tempos

---

mais longos influencia positivamente nos resultados da capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub>. A maior capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> exibida para as amostras submetidas aos ciclos mais longos foi de 111,3 mg/g para Ti/M2-P. Sendo assim, os resultados obtidos a partir desses ciclos mais longos, sugerem que os adsorventes investigados são candidatos promissores para serem empregues como adsorventes nos estudos que envolvem a captura de CO<sub>2</sub>, pois apresentaram boa concordância com os resultados encontrados na literatura. Dessa forma, o estudo realizado neste trabalho apresentou resultados satisfatórios perante os objetivos.

Adicionalmente, é importante ressaltar que os monolitos apresentam várias vantagens com relação aos materiais na forma de pó, sendo que a principal é que os materiais monolíticos não necessitam de um método de conformação adicional, eles já estão prontos para serem aplicados, e desta forma, há economia de uma parte do processamento. Além das vantagens apresentadas por estes materiais, eles ainda exibiram desempenho de adsorção de CO<sub>2</sub> bastante competitivo. Neste contexto, é interessante mencionar que os desempenhos dos materiais adsorventes sintetizados neste trabalho foram comparados, principalmente, com os materiais na forma de pós finos. Os testes de desempenho destes materiais são realizados antes da etapa de conformação, e desta maneira, provavelmente os seus desempenhos podem diminuir após esse processo. Portanto, pode-se dizer que os adsorventes na forma de monolito sintetizados neste trabalho são muito promissores para serem aplicados na adsorção de CO<sub>2</sub>, pois são materiais competitivos com vantagens adicionais.

## 7 Sugestões para Trabalhos Futuros

Numa perspectiva de trabalho futuro deve-se realizar os seguintes procedimentos:

- Estudar a influência da incorporação de diferentes tipos e cargas de heteroátomos no desempenho de adsorção dos materiais;
- Variar as concentrações e os tipos de amins no processo da funcionalização e observar o comportamento da capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub>;
- Investigar a influência da temperatura e do tempo utilizado nos testes de adsorção de CO<sub>2</sub>;
- Realizar o estudo sobre estabilidade e regenerabilidade das amostras sintetizadas;
- Investigar procedimentos que possibilitem a obtenção de monolitos sem a formação de rachaduras após o tratamento térmico.

## Referências

- 1 LIMA, A. E. O. **Estudo da captura de CO<sub>2</sub> utilizando adsorventes modificados via simulação molecular**. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2012. 117 p.
- 2 1° SEMINÁRIO BRASILEIRO SOBRE CCS. **Um debate sobre os desafios dessa nova tecnologia**. Brasília: Fundação Brasileira para o Desenvolvimento Sustentável-FBDS, 2009. 22 p.
- 3 PACHAURI, R. K.; MEYER, L. **IPCC, 2014: Climate change 2014: Synthesis report. Contribution of working groups I, II and III to the fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. Geneva, Switzerland: World Meteorological Organization (WMO), United Nations Environment Programme (UNEP), 2014. 151 p.
- 4 LEUNG D. Y. C.; CARAMANNA, G.; MAROTO-VALER, M. M. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 426–443, 2014.
- 5 MOHAMMAD, R. M. et al. CO<sub>2</sub> capture from power plants part I. A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, I, p. 37–46, 2007.
- 6 OLIVEIRA, T. G. **Desenvolvimento de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e MCM-48 impregnadas com aminas para utilização na adsorção de CO<sub>2</sub>**. São Cristóvão: Universidade Federal de Sergipe, 2012. 123 p.
- 7 PENG Y.; ZHAO, B.; LI, L. Advance in post-combustion CO<sub>2</sub> capture with alkaline solution: a brief review. **Energy Procedia**, v. 14, p. 1515–1522, 2012.
- 8 6° CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS. **Uma revisão dos processos de captura de CO<sub>2</sub>**. Florianópolis: Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG e Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC, 2011. 8 p.
- 9 WANG, Q. et al. CO<sub>2</sub> capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends. **Energy & Environmental Science**, v. 4, p. 42–55, 2011.
- 10 D’ALESSANDRO, D. M. S. B.; LONG, J. R. Carbon dioxide capture: prospects for new materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, p. 6058–6082, 2010.
- 11 HERZOG, H. J. What future for carbon capture and sequestration? New technologies could reduce carbon dioxide emissions to the atmosphere while still allowing the use of fossil fuels. **Environmental Science & Technology**, v. 35, p. 148–153, 2001.
- 12 KONG, Y. et al. Development of monolithic adsorbent via polymeric sol-gel process for low-concentration CO<sub>2</sub> capture. **Applied Energy**, v. 147, p. 308–317, 2015.
- 13 SILVA, E. G. **Adsorção de CO<sub>2</sub> utilizando material mesoporoso impregnado com amina**. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2015. 69 p.

- 14 LIU, X. et al. Adsorption and regeneration study of the mesoporous adsorbent SBA-15 adapted to the capture/separation of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. **Chemical Engineering Science**, v. 62, p. 1101–1110, 2007.
- 15 BARBOSA, M. N. **Síntese, caracterização e aplicação de MCM-41 funcionalizado com di-isopropilamina no processo de adsorção do dióxido de carbono**. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009. 104 p.
- 16 MARQUES, L. M. L. S. **Aerogéis de carbono com área superficial muito elevada e funcionalidade superficial amínica para a captura de dióxido de carbono**. Évora: Universidade de Évora, 2015. 317 p.
- 17 YANG, H. et al. Progress in carbon dioxide separation and capture: a review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, p. 14–27, 2008.
- 18 NASCIMENTO, A. R. **Síntese e caracterização de materiais mesoporosos para a captura de CO<sub>2</sub>: influência do óxido de níquel**. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2014. 131 p.
- 19 NEVES, C. F. C.; SCHVARTZMAN, M. M. A. M. Separação de CO<sub>2</sub> por meio da tecnologia PSA. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 622–628, 2005.
- 20 NÓBREGA, G. A. S. **Determinação do teor de umidade do gás natural usando um dispositivo com adsorção**. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2001. 85 p.
- 21 OLIVARES-MARÍN, M.; MAROTO-VALER, M. Development of adsorbents for CO<sub>2</sub> capture from waste materials: a review. **Greenhouse Gases Science and Technology**, v. 2, p. 20–35, 2012.
- 22 SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. Toledo: Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2008. 79 p.
- 23 MILEO, P. G. M. **Utilização da simulação molecular na predição da acumulação de alcanos em estruturas metalorgânicas**. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2014. 91 p.
- 24 ROUQUEROL, J. et al. Recommendations for the characterization of porous solids. **Pure and Applied Chemistry**, Great Britain, v. 66, n. 8, p. 1739–1758, 1994.
- 25 FERREIRA, O. P.; ALVES, O. L. Ecomateriais: desenvolvimento e aplicação de materiais porosos funcionais para proteção ambiental. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 464–467, 2007.
- 26 SING, K. S. W. et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, Great Britain, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.
- 27 SONGOLZADEH M.; RAVANCHI, M. T.; SOLEIMANI, M. Carbon dioxide capture and storage: A general review on adsorbents. **World Academy of Science, Engineering and Technology**, v. 6, n. 10, p. 900–907, 2012.
- 28 CAVENATI, S. **Separação de misturas CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> por processos adsorptivos**. Porto: Universidade do Porto, 2005. 240 p.

- 29 BEZERRA, D. P. **Captura de CO<sub>2</sub> – Estudo do equilíbrio de adsorção por técnica gravimétrica com adsorventes comerciais e modificados**. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2010. 99 p.
- 30 FILHO, A. G. S.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química Nova**, v. 30, p. 1695–1703, 2007.
- 31 CINKE, M. et al. CO<sub>2</sub> adsorption in single-walled carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 376, p. 761–766, 2003.
- 32 SU, F. et al. Capture of CO<sub>2</sub> from flue gas via multiwalled carbon nanotubes. **Science of the Total Environment**, v. 407, p. 3017–3023, 2009.
- 33 HSU, S. et al. Thermodynamics and regeneration studies of CO<sub>2</sub> adsorption on multiwalled carbon nanotubes. **Chemical Engineering Science**, v. 65, p. 1354–1361, 2010.
- 34 ARSTAD, B. et al. Amine functionalised metal organic frameworks (MOFs) as adsorbents for carbon dioxide. **Adsorption**, v. 14, p. 755–762, 2008.
- 35 YU C. H.; HUANG, C. H.; TAN, C. S. A review of CO<sub>2</sub> capture by absorption and adsorption. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 12, p. 745–769, 2012.
- 36 SANTO, A. R. M. **Estudo da reactividade de adsorventes de cálcio para captura de CO<sub>2</sub> num processo de pós-combustão**. Lisboa: Universidade Nova de Lisboa, 64. 2013 p.
- 37 LI, L. et al. MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel-stabilized calcium oxide absorbents with improved durability for high-temperature CO<sub>2</sub> capture. **Energy Fuels**, v. 24, p. 3698–3703, 2010.
- 38 MARTAVALTZI, C. S.; LEMONIDOU, A. A. Development of new CaO based adsorbent materials for CO<sub>2</sub> removal at high temperature. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 110, p. 119–127, 2008.
- 39 HUANG, C. et al. Development of high-temperature CO<sub>2</sub> sorbents made of CaO-based mesoporous silica. **Chemical Engineering Journal**, v. 161, p. 129–135, 2010.
- 40 SANTOS, T.; RONCONI, C. Captura de CO<sub>2</sub> em materiais híbridos. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 1, 2014.
- 41 GRANDO, S. R. **Uso da metodologia sol-gel na preparação de materiais amorfos e nanoestruturados à base de sílica contendo grupos orgânicos com propriedades específicas**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014. 124 p.
- 42 GERMANO, A. F. S. **Sílicas mesoporosas HMS e MCM-41 modificadas com grupos contendo nitrogênio e enxofre como adsorventes para íons metálicos em solução**. João Pessoa: Universidade Federal da Paraíba, 2012. 142 p.
- 43 OLIVEIRA, A. A. A. **Estudo cinético da degradação térmica e catalítica de petróleo pesado usando Al-MCM-41**. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013. 154 p.
- 44 CIRIMINNA, R. et al. From molecules to systems: sol-gel microencapsulation in silica-based materials. **Chemical Reviews**, v. 111, p. 765–789, 2011.
- 45 SILVA, A. G. M. **Obtenção de matrizes dopadas com metais de transição: estudo da atividade catalítica em reações de química fina**. Ouro Preto: Rede Temática em Engenharia de Materiais, 2013. 76 p.

- 46 COSTA, A. A. **Síntese, caracterização e aplicação de catalisadores metaloporfirínicos suportados em MCM-41**. Brasília: Universidade de Brasília, 2006. 60 p.
- 47 IVASSECHEN, J. R. **Sílica mesoporosa como suporte sólido para o ancoramento da molécula 4-amino-3-hidrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole e aplicação na adsorção de Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) e Co(II) em amostras aquosas**. Araraquara: Universidade Estadual Paulista, 2016. 76 p.
- 48 ARIGA, K. et al. Coordination chemistry and supramolecular chemistry in mesoporous nanospace. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 251, p. 2562–2591, 2007.
- 49 XU, L. Y.; SHI, Z. G.; FENG, Y. Q. A facilitate route to a silica monolith with ordered mesopores and tunable through pores by using hydrophilic urea formaldehyde resin as a template. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 98, p. 303–308, 2007.
- 50 POSTNOVA, I. V.; CHEN, L. J.; SHCHIPUNOV, Y. A. Synthesis of monolithic mesoporous silica with a regular structure (SBA-15) and macropores in neutral aqueous solution at room temperature. **Colloid Journal**, v. 75, n. 2, p. 231–233, 2013.
- 51 LEI, J. H. et al. Fabrication and characterization of hexagonal mesoporous silica monolith via post-synthesized hydrothermal process. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 39, p. 169–174, 2006.
- 52 TAGUCHI, A.; SCHUTH, F. Ordered mesoporous materials in catalysis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 77, p. 1–45, 2005.
- 53 BECK, J. S. et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal American Chemical Society**, v. 114, p. 10834–10843, 1992.
- 54 MELÉNDEZ-ORTIZ, H. I. et al. Preparation of spherical MCM-41 molecular sieve at room temperature: influence of the synthesis conditions in the structural properties. **Ceramics International**, v. 38, p. 6353–6358, 2012.
- 55 SCHWANKE, A. J.; PERGHER, S. B. C. Peneiras moleculares mesoporosas MCM-41: uma perspectiva histórica, o papel de cada reagente na síntese e sua caracterização básica. **Perspectiva, Erechim**, v. 36, n. 135, p. 113–125, 2012.
- 56 TSAI, C. et al. Dual-layer asymmetric microporous silica membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 169, p. 255–268, 2000.
- 57 ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, XXVI. **Remoção de corante rodamina B por adsorção em MCM-41 produzida a partir da rota sol-gel**. Poços de Caldas, 2015. 9 p.
- 58 BERNAL, Y. P. **Síntese e caracterização do material mesoporoso MCM-41 para o desenvolvimento de capacitores MOS**. Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2015. 146 p.
- 59 MONTENEGRO, D. L. **Reforma a seco de metano com catalisadores Ni/MCM-48 sintetizados a partir de fontes alternativas de sílica**. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013. 80 p.
- 60 MATHEW, A. et al. Hydrophobically modified spherical MCM-41 as nanovalve system for controlled drug delivery. **Microporous and Mesoporous Material**, v. 200, p. 124–131, 2014.

- 61 CHANG, F. et al. Adsorption of CO<sub>2</sub> onto amine-grafted mesoporous silicas. **Separation and Purification Technology**, v. 70, p. 87–95, 2009.
- 62 CARVALHO, L. S. et al. Low-cost mesoporous adsorbents amines-impregnated for CO<sub>2</sub> capture. **Adsorption**, v. 21, p. 597–609, 2015.
- 63 MELLO, M. R. et al. Amine-modified mcm-41 mesoporous silica for carbon dioxide capture. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 143, p. 174–179, 2011.
- 64 WEI, J. et al. Capture of carbon dioxide by amine-impregnated as-synthesized mcm-41. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, n. 10, p. 1558–1563, 2010.
- 65 SIRIWARDANE, R. V. et al. Adsorption of CO<sub>2</sub> on molecular sieves and activated carbon. **Energy & Fuels**, v. 15, p. 279–284, 2001.
- 66 PARK, Y. et al. Adsorption isotherms of CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, Ar and H<sub>2</sub> on activated carbon and zeolite LiX up to 1.0 MPa. **Adsorption**, v. 20, p. 631–647, 2014.
- 67 WANG, Z.; COHEN, S. M. Modulating metal-organic frameworks to breathe: a postsynthetic covalent modification approach. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, p. 16675–16677, 2009.
- 68 XU, X. et al. Novel polyethylenimine-modified mesoporous molecular sieve of MCM-41 type as high-capacity adsorbent for CO<sub>2</sub> capture. **Energy & Fuels**, v. 16, p. 1463–1469, 2002.
- 69 OLIVEIRA, T. G. et al. Adsorção de CO<sub>2</sub> em peneiras moleculares micro e mesoporosas. **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 610–617, 2014.
- 70 SILVA, S. C. G. S. **Síntese de materiais compósitos micro-mesoporosos visando a captura de CO<sub>2</sub>**. São Cristóvão: Universidade Federal de Sergipe, 2015. 160 p.
- 71 WEI, L. et al. Development of a pentaethylenhexamine-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.
- 72 SANZ, R. et al. Amino functionalized mesostructured SBA-15 silica for CO<sub>2</sub> capture: exploring the relation between the adsorption capacity and the distribution of amino groups by TEM. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 158, p. 309–317, 2012.
- 73 MA, X.; WANG, X.; SONG, C. “molecular basket” sorbents for separation of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S from various gas streams. **American Chemical Society**, v. 131, p. 5777–5783, 2009.
- 74 CHEN, C. et al. Carbon dioxide capture using amine-impregnated HMS having textural mesoporosity. **Chemical Engineering Journal**, v. 161, p. 46–52, 2010.
- 75 SON, W.; CHOI, J.; AHN, W. Adsorptive removal of carbon dioxide using polyethylenimine-loaded mesoporous silica materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 113, p. 31–40, 2008.
- 76 YUE, M. B. et al. 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.
- 77 FRANCHI, R. S.; HARLICK, P. J. E.; SAYARI, A. Applications of pore-expanded mesoporous silica. 2. development of a high-capacity, water-tolerant adsorbent for CO<sub>2</sub>. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 8007–8013, 2005.

- 78 AHMED, S.; RAMLI, A.; YUSUP, S. CO<sub>2</sub> adsorption study on primary, secondary and tertiary aminefunctionalized Si-MCM-41. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 51, p. 230–238, 2016.
- 79 JIANG, X. et al. Functionalization with four different organic amines of mesoporous molecular sieves MCM-41 for CO<sub>2</sub> capture. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, v. 7, n. 8, p. 363–370, 2015.
- 80 BARBOSA, M. N. **Estudo de materiais mesoporosos funcionalizados com diferentes aminas para captura do dióxido de carbono através do processo de adsorção**. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013. 108 p.
- 81 LIU, Z. et al. CO<sub>2</sub> adsorption performance of different amine-based siliceous MCM-41 materials. **Journal of Energy Chemistry**, v. 24, p. 322–330, 2015.
- 82 XU, X. et al. Preparation and characterization of novel CO<sub>2</sub> “molecular basket” adsorbents based on polymer-modified mesoporous molecular sieve mcm-41. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 62, p. 29–45, 2003.
- 83 HOUMARD, M. et al. Correlation between sol-gel reactivity and wettability of silica films deposited on stainless steel. **Applied Surface Science**, v. 289, p. 218–223, 2014.
- 84 ORÉFICE, R. L.; VASCONCELOS, W. L. Sol-gel transition and structural evolution on multicomponent gels derived from the alumina-silica system. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 9, p. 239–249, 1997.
- 85 HIRATSUKA R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18, n. 2, p. 171–180, 1995.
- 86 LENZA, R. F. S.; VASCONCELOS, W. L. Síntese de membranas cerâmicas via método sol-gel utilizando TEOS e N,N-dimetilformamida. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 893–896, 2002.
- 87 MELO, L. O. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dopados com Li<sup>+</sup> visando possível aplicação em arquitetura**. São Carlos: Universidade de São Paulo, 2001. 82 p.
- 88 MORENO, M. G. M. **Síntese e caracterização de vidros silicatos binários Si<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub> obtidos através do método sol-gel**. Poços de Caldas: Universidade Federal de Alfenas, 2014. 56 p.
- 89 CIRIMINNA, R. et al. The sol-gel route to advanced silica-based materials and recent applications. **Chemical Reviews**, v. 113, p. 6592–6620, 2013.
- 90 OTÁLORA, J. A. B. **Otimização da síntese in situ de fases estacionárias monolíticas baseadas em sílica para uso em colunas capilares**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2015. 79 p.
- 91 LI, W.; FRIES, D. P.; MALIK, A. Sol-gel stationary phases for capillary electrochromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1044, p. 23–52, 2004.
- 92 MACHADO, J. K. F. B. **Obtenção e caracterização de compósito híbrido de carbono polimérico vítreo/sílica usando método sol-gel**. Ribeirão Preto: Universidade de São Paulo, 2013. 141 p.

- 
- 93 DONATTI, D. A. **Estudo do processo sol-gel para a obtenção de xerogéis e aerogéis monolíticos**. Rio Claro: Universidade Estadual Paulista, 2003. 107 p.
- 94 BRINKER, C.; SCHERER, G. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. San Diego: Academic Press, Inc., 1990.
- 95 SALLES, H. D. **Preparação, estudo e aplicação do compósito Cu/SiO<sub>2</sub> como catalisador na síntese multicomponente de imidazo[1,2-a]piridinas**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013. 71 p.
- 96 FEDERMAN, S. R. **Estudo da tecnologia sol-gel e avaliação do seu processo de patenteamento**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2014. 132 p.
- 97 ALEMÁN, J. et al. Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC recommendations 2007). **Pure and Applied Chemistry**, v. 79, n. 10, p. 1801–1829, 2007.
- 98 GAWEL, B.; GAWEL, K.; ØYE, G. Sol-gel synthesis of non-silica monolithic materials. **Materials**, v. 3, p. 2815–2833, 2010.
- 99 SVEC, F.; GEISER, L. Monolithic stationary phases for hplc and sample preparation. **LC-GC North America**, v. 24, p. 22–27, 2006.
- 100 RANDON, J. et al. Zirconia based monoliths used in hydrophilic-interaction chromatography for original selectivity of xanthines. **Journal of Chromatography A**, v. 26, p. 1496–1500, 2010.
- 101 PONCE, M. J. S. G. **Síntese e caracterização de nova fase monolítica para eletrocromatografia capilar usando método sol-gel**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2011. 118 p.
- 102 CHEN, C. et al. Amine-impregnated silica monolith with a hierarchical pore structure: enhancement of CO<sub>2</sub> capture capacity. **The Royal Society of Chemistry**, v. 24, p. 3627–3629, 2009.
- 103 WITTON, T.; CHAREONPANICH, M. Synthesis of hierarchical meso-macroporous silica monolith using chitosan as biotemplate and its application as polyethyleneimine support for CO<sub>2</sub> capture. **Materials Letters**, v. 81, p. 181–184, 2012.
- 104 KIM, J. M.; STUCKY, G. D. Synthesis of highly ordered mesoporous silica materials using sodium silicate and amphiphilic block copolymers. **Chemical Communications**, p. 1159–1160, 2000.
- 105 FLODSTROM, K. et al. Time-resolved in situ studies of the formation of cubic mesoporous silica formed with triblock copolymers. **Langmuir**, v. 20, p. 10311–10316, 2004.
- 106 MIYATA, H. et al. Silica films with a single-crystalline mesoporous structure. **Nature Materials**, v. 3, p. 651–656, 2004.
- 107 TOLBERT, S. H. et al. A new phase of oriented mesoporous silicate thin films. **Chemistry of Materials**, v. 9, p. 1962–1967, 1997.
- 108 YANG, P. et al. Triblock-copolymer-directed syntheses of large-pore mesoporous silica fibers. **Chemistry of Materials**, v. 10, p. 2033–2036, 1998.

- 
- 109 MARLOW, F. et al. The internal architecture of mesoporous silica fibers. **Advanced Materials**, v. 12, n. 13, p. 961–965, 2000.
- 110 EL-SAFETY, S. A.; HANAOKA, T.; MIZUKAMI, F. Large-scale design of cubic Ia3d mesoporous silica monoliths with high order, controlled pores, and hydrothermal stability. **Advanced Materials**, v. 17, n. 1, p. 47–53, 2005.
- 111 MELOSH, N. A.; DAVIDSON, P.; CHMELKA, B. F. Monolith mesophase silica with large ordering domains. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, p. 823–829, 2000.
- 112 YANG, H. et al. A fast way for preparing crack-free mesostructured silica monolith. **Chemistry of Materials**, v. 15, p. 536–541, 2003.
- 113 HUESING, N. et al. Periodically mesostructured silica monoliths from diol-modified silanes. **Chemistry of Materials**, v. 15, p. 2690–2692, 2003.
- 114 BRANDHUBER, D. et al. Cellular mesoscopically organized silica monoliths with tailored surface chemistry by one-step drying/extraction/surface modification processes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, p. 1801–1806, 2005.
- 115 AMATANI, T. et al. Monolithic periodic mesoporous silica with well-defined macropores. **Chemistry of Materials**, v. 17, p. 2114–2119, 2005.
- 116 SHI, Z. G. et al. Synthesis of a silica monolith with textural pores and ordered mesopores. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 68, p. 55–59, 2004.
- 117 KAJIHARA, K. Recent advances in sol-gel synthesis of monolithic silica and silica-based glasses. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 1, p. 121–133, 2013.
- 118 CLAVIER, C. W. et al. A method for the preparation of transparent mesoporous silica sol-gel monoliths containing grafted organic functional groups. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, p. 2356–2361, 2005.
- 119 FEINLE, A.; ELSAESSER, M. S.; HUSING, N. Sol-gel synthesis of monolithic materials with hierarchical porosity. **Chemical Society Reviews**, v. 45, p. 3377–3399, 2016.
- 120 ZHONG, H. et al. Direct synthesis of hierarchical monolithic silica for high performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1190, p. 232–240, 2008.
- 121 SMATT, J. H.; SCHUNK, S.; LINDÉN, M. Versatile double-templating synthesis route to silica monoliths exhibiting a multimodal hierarchical porosity. **Chemistry of Materials**, v. 15, p. 2354–2361, 2003.
- 122 SIOUFFI, A. M. Silica gel-based monoliths prepared by sol-gel method: facts and figures. **Journal of Chromatography A**, v. 1000, p. 801–818, 2003.
- 123 MALDANER, L.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Fases estacionárias modernas para cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1559–1568, 2010.
- 124 IZAAK, T. I. et al. Deposition of silver nanoparticles into porous system of sol-gel silica monoliths and properties of silver/porous silica composites. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 68, p. 471–478, 2013.

- 125 FROLOVA, A. M. et al. Producing of monolithic layers of silica for thin-layer chromatography by sol-gel synthesis. **The Open Surface Science Journal**, v. 1, p. 40–45, 2009.
- 126 SUN, M. et al. Sol-gel synthesis of macro-mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> monoliths via phase separation route. **Ceramics International**, v. 42, p. 15926–15932, 2016.
- 127 FRANCO, R. L. M. **Desenvolvimento de catalisadores de óxidos de metais de transição suportados em MCM-41 para a dessulfurização oxidativa de dibenzotiofeno**. São Cristóvão: Universidade Federal de Sergipe, 2013. 112 p.
- 128 BRANCO, E. H. B. C. **Craqueamento termocatalítico de óleo de babaçu sobre materiais nanoestruturados do tipo AISBA-15**. Piauí: Universidade Estadual do Piauí-II Cointer PDVL, 2015. 11 p.
- 129 KUWAHARA, Y. et al. Enhanced CO<sub>2</sub> adsorption over polymeric amines supported on heteroatom-incorporated SBA-15 silica: impact of heteroatom type and loading on sorbent structure and adsorption performance. **Chemistry – A European Journal**, v. 18, p. 16649–16664, 2012.
- 130 FASOLO, W. V. **Peneiras moleculares MCM-41 apresentando propriedades ácidas obtidas por várias técnicas**. Seropédica: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2006. 44 p.
- 131 ZHAN Z.; ZENG, H. C. A catalyst-free approach for sol-gel synthesis of highly mixed ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> oxides. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 243, p. 26–38, 1999.
- 132 AIROLDI C.; FARIAS, R. F. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Química Nova**, v. 27, p. 84–88, 2004.
- 133 GALACHO, P. C. G. P. **Materiais com estrutura mesoporosa ordenada contendo titânio**. Évora: Universidade de Évora, 2005. 376 p.
- 134 VELHO, F. et al. **Materiais do tipo SBA-15 contendo titânio: síntese, caracterização e avaliação da estabilidade hidrotérmica**. Évora: Universidade de Évora, 2010.
- 135 QUANG, D. V. et al. Thermally stable amine-grafted adsorbent prepared by impregnating 3-aminopropyltriethoxysilane on mesoporous silica for CO<sub>2</sub> capture. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, p. 7842–7852, 2016.
- 136 YOKOI T.; YOSHITAKE, H. T. T. Synthesis of amino-functionalized MCM-41 via direct co-condensation and post-synthesis grafting methods using mono-, di- and tri-amino-organoalkoxysilanes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, p. 951–957, 2004.
- 137 YUE, M. B. et al. CO<sub>2</sub> capture by as-prepared SBA-15 with an occluded organic template. **Advanced Functional Materials**, v. 16, p. 1717–1722, 2006.
- 138 YUE, M. B. et al. Efficient CO<sub>2</sub> capturer derived from as-synthesized MCM-41 modified with amine. **Chemistry: A European Journal**, v. 14, p. 3442–3451, 2008.
- 139 STEIN A.; MELDE, B. J. S. R. C. Hybrid inorganic-organic mesoporous silicates-nanoscope reactors coming of age. **Advanced Materials**, v. 12, n. 19, p. 1403–1419, 2000.

- 140 HAO, S. et al. One-pot synthesis and CO<sub>2</sub> adsorption properties of ordered mesoporous SBA-15 materials functionalized with aptms. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 115, p. 12873–12882, 2011.
- 141 MARTIN, C. F. et al. Wet impregnation of a commercial low cost silica using DETA for a fast post-combustion CO<sub>2</sub> capture process. **Applied Energy**, v. 183, p. 1705–1721, 2016.
- 142 GARCÍA, E. V. et al. CO<sub>2</sub> adsorption on aptes functionalized mesocellular foams obtained from mesoporous silicas. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 187, p. 125–134, 2014.
- 143 LIU, Y. et al. Pentaethylenehexamine loaded SBA-16 for CO<sub>2</sub> capture from simulated flue gas. **Powder Technology**, v. 318, p. 186–192, 2017.
- 144 LI, Y. et al. Grafting of amines on ethanol-extracted SBA-15 for CO<sub>2</sub> adsorption. **Journal Materials**, v. 6, p. 981–999, 2013.
- 145 KAMARUDIN, K. S. N.; ALIAS, N. Adsorption performance of MCM-41 impregnated with amine for CO<sub>2</sub> removal. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 332–337, 2013.
- 146 KHATRI, R. A. et al. Carbon dioxide capture by diamine-grafted SBA-15: a combined fourier transform infrared and mass spectrometry study. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 3702–3708, 2005.
- 147 SAKPAL, T. et al. Carbon dioxide capture using amine functionalized silica gel. **Indian Journal of Chemistry**, v. 51A, p. 1214–1222, 2012.
- 148 INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT). PCT/CA2003/001968. SAYARI A. **Modified adsorbent for dry scrubbing and use thereof**. WO 2004/054708 A2, 18 dez. 2002; 01 jul. 2004.
- 149 KNOWLES G. P.; DELANEY, S. W. C. A. L. Diethylenetriamine[propyl(silyl)]-functionalized (DT) mesoporous silicas as CO<sub>2</sub> adsorbents. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 2626–2633, 2006.
- 150 WEI, L. et al. Adsorption of CO<sub>2</sub> from simulated flue gas on pentaethylenehexamine-loaded mesoporous silica support adsorbent. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 14965–14974, 2013.
- 151 HUANG H. Y.; YANG, R. T. Amine-grafted MCM-48 and silica xerogel as superior sorbents for acidic gas removal from natural gas. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 2427–2433, 2003.
- 152 LINFANG, W. et al. CO<sub>2</sub> adsorption on SBA-15 modified by aminosilane. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 28, n. 9, p. 805–810, 2007.
- 153 ZHANG, X. et al. AM-TEPA impregnated disordered mesoporous silica as CO<sub>2</sub> capture adsorbent for balanced adsorption-desorption properties. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 15163–15169, 2012.
- 154 MINJU, N. et al. Amine impregnated porous silica gel sorbents synthesized from water-glass precursors for CO<sub>2</sub> capturing. **Chemical Engineering Journal**, v. 269, p. 335–342, 2015.

- 155 SANZ-PÉREZ, E. S. et al. CO<sub>2</sub> adsorption performance of amino-functionalized SBA-15 under post-combustion conditions. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 17, p. 366–375, 2013.
- 156 ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios x. **Cerâmica**, v. 48, n. 305, p. 34–37, 2002.
- 157 CALLISTER JR, W. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002.
- 158 COSTENARO, R. et al. **Uma análise das determinações de área superficial de nitrogênio sobre sílicas e modelagem da interação entre estes compostos**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2010.
- 159 FERREIRA, G. D. **Sílicas porosas: métodos de síntese e caracterização**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2012. 44 p.
- 160 REIS, D. C. N. S. P. **Importância do estudo da área superficial específica e porosidade do estearato de magnésio para o setor farmacêutico**. Rio de Janeiro: Fundação Oswaldo Cruz - FIOCRUZ, 2013. 59 p.
- 161 HOSTERT, L. **Caracterização de catalisadores Cu-K<sub>2</sub>O/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (M=Ce, La e Al): pela técnica de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>**. Curitiba: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2013. 36 p.
- 162 8° ENEPE UFGD E 5° EPEX UEMS. **Uma revisão dos processos de captura de CO<sub>2</sub>**. Dourados: ENEPEX- Encontro de Ensino, Pesquisa e Extensão., 2015. 12 p.
- 163 HARRIS, D. **Quantitative Chemical Analysis**. New York: W. H. Freeman and Company, 2007.
- 164 DEDAVID B. A.; GOMES, C. I. M. G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: Centro de Microscopia Eletrônica e Microanálise (CEMM) do IDEIA-PUCRS, 2007.
- 165 MAMANI, J. B. **Estrutura e propriedades de nanopartículas preparadas via sol-gel**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2009. 184 p.
- 166 NECKEL, I. T. **Crescimento e morfologia de ligas de Co<sub>x</sub>Fe<sub>100-x</sub> eletrodepositadas sobre Si(111) tipo -n**. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2009. 108 p.
- 167 SALIM, V. A. **Desenvolvimento de uma metodologia usando a termogravimetria para avaliação da retenção de CO<sub>2</sub> em substrato sólido**. Niterói: Universidade Federal Fluminense, 2005. 112 p.
- 168 WEI, L. et al. Adsorption of CO<sub>2</sub> from simulated flue gas on pentaethylenhexamine-loaded mesoporous silica support adsorbent. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 14965–14974, 2013.
- 169 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.

- 170 KIM, J. et al. Energetics of protein adsorption on amine-functionalized mesostructured cellular foam silica. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, p. 7796–7803, 2011.
- 171 RIBEIRO, J. O. N. **Synthesis, characterization and performance evaluation of mesoporous silica functionalized with amine for adsorption of CO<sub>2</sub> from natural gas**. Belo Horizonte: Universidade Federal do Minas Gerais, 2016. 94 p.
- 172 ALVES, J. A. B. L. R. **Síntese e caracterização da peneira molecular MCM-41 contendo terras raras na dessulfurização, utilizando tiofeno como molécula sonda**. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010. 106 p.
- 173 I CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Incorporação de grupos funcionais em matrizes de sílica mesopora do tipo SBA-15: investigação das condições de síntese e aplicação**. Campina Grande: Universidade Federal de Campina Grande, 2015. 10 p.
- 174 SHAO, Y. et al. Application of Mn/MCM-41 as an adsorbent to remove methyl blue from aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 429, p. 25–33, 2014.
- 175 HASSAN, A. F.; HELMY, S. A.; DONIA, A. MCM-41 for meloxicam dissolution improvement: *in vitro* release and *in vivo* bioavailability studies. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 7, p. 1367–1378, 2015.
- 176 LIU, W. et al. pH and ion strength modulated ionic species loading in mesoporous silica nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 24, p. 1–8, 2013.
- 177 DIAO, X. et al. Preparation of 3,3,3-trifluoropropyl functionalized hydrophobic mesoporous silica and its outstanding adsorption properties for dibutyl phthalate. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 7, p. 8338–8346, 2017.
- 178 ALBAYATI, T. M.; ALWAN, G. M.; MAHDY, O. S. High performance methyl orange capture on magnetic nanoporous MCM-41 prepared by incipient wetness impregnation method. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 34, p. 259–265, 2017.
- 179 AMBURSA, M. M. et al. Bimetallic Cu-Ni catalysts supported on MCM-41 and Ti-MCM-41 porous materials for hydrodeoxygenation of lignin model compound into transportation fuels. **Fuel Processing Technology**, v. 162, p. 87–97, 2017.
- 180 MORAIS, L. A. **Avaliação da remoção de hidrocarbonetos aromáticos (BTEX) em águas utilizando materiais nanoestruturados do tipo Ti-MCM-41**. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012. 116 p.
- 181 CASTRO, K. K. V. **Síntese, caracterização e aplicação do MCM-41 e Al-MCM-41 na pirólise do resíduo atmosférico de petróleo**. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009. 140 p.
- 182 BOTELHO, M. B. S. **Síntese e caracterização de materiais híbridos luminescentes obtidos via sol-gel**. São Carlos: Universidade de São Paulo, 2005. 199 p.
- 183 MANGABEIRA, A. P. A. **Avaliação do efeito da porosidade nas etapas de beneficiamento de minério de ferro da Samarco**. Belo Horizonte: Universidade Federal do Minas Gerais, 2009. 133 p.

- 184 JÚNIOR O, S. L. et al. Síntese do material mesoporoso MCM-41 usando esponja de água-doce como fonte de sílica. **Química Nova**, v. 36, n. 9, p. 1348–1353, 2013.
- 185 ARAÚJO, R. S. et al. Al and Ti-containing mesoporous molecular sieves: Synthesis, characterization and redox activity in the anthracene oxidation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 281, p. 154–163, 2008.
- 186 FONTES, M. S. B. et al. Comparison of kinetic study of CTMA<sup>+</sup> removal of molecular sieve Ti-MCM-41 synthesized with natural and commercial silica. **Materials Research**, v. 18, n. 3, 2015.
- 187 CHEN Y.; LIN, H. Characteristics of Ti-MCM-41 and its catalytic properties in oxidation of benzene. **Journal of Porous Materials**, v. 9, p. 175–184, 2002.
- 188 BHAUMIK A.; TATSUMI, T. Organically modified titanium-rich Ti-MCM-41, efficient catalysts for epoxidation reactions. **Journal of Catalysis**, v. 189, p. 31–39, 2000.
- 189 SEVER, R. R. et al. Vapor-phase silylation of MCM-41 and Ti-MCM-41. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 66, p. 53–67, 2003.
- 190 ZHOLOBENKO, V. L. et al. Synthesis of MCM-41 materials: an in situ FTIR study. **Microporous Materials**, v. 11, p. 83–86, 1997.
- 191 SELVARAJ, M. et al. Synthesis, characterization and catalytic application of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing Zn e Al. **Applied Catalysis A: General**, v. 242, p. 347–364, 2003.
- 192 CHU, X. et al. Construction of solely lewis acidic sites on Zr-MCM-41 and the catalytic activity for the prins condensation of  $\beta$ -pinene and paraformaldehyde to nopol. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 230, p. 166–176, 2016.
- 193 MOHAMED, S. et al. Synthesis and characterization of MCM-41-supported nano zirconia catalysts. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 24, p. 49–57, 2015.
- 194 XIE, Y. et al. Mesoporous material Al-MCM-41 from natural halloysite. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 41, p. 497–503, 2014.
- 195 SANTOS, E. C. **Síntese e caracterização de Al-MCM-41 a partir de caulim por rota hidrotérmica e avaliação de desempenho na adsorção de azul de metileno**. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2015. 83 p.
- 196 CAI, C.; WANG, H.; HAN, J. Synthesis and characterization of ionic liquid-functionalized alumino-silicate MCM-41 hybrid mesoporous materials. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 9802–9808, 2011.
- 197 VETRIVEL S.; PANDURANGAN, A. Vapour phase oxidation of cumene by molecular oxygen over MCM-41 supported cobalt oxide catalyst. **Catalysis Letters**, v. 95, p. 167–177, 2004.
- 198 DERIKVAND, Z.; DERIKVAND, F. Zr-MCM-41 nanoreactors as efficient and reusable catalysts in the synthesis of new aminonitriles by the strecker reaction. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 32, n. 4, p. 532–535, 2011.

- 
- 199 SILVA, M. L. P. **Síntese e caracterização de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e AIMCM-41 a partir de fontes alternativas de sílica e de alumínio.** Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009. 50 p.
- 200 1° ENCONTRO NACIONAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA-ENECT. **Preparação e caracterização de aluminossilicato mesoporoso Al-MCM-41 para aplicação no refino de petróleo.** Campina Grande: Universidade Estadual da Paraíba, 2012. 10 p.
- 201 CHOI, S.; GRAY, M. L.; JONES, C. W. Amine-tethered solid adsorbents coupling high adsorption capacity and regenerability for CO<sub>2</sub> capture from ambient air. **ChemSusChem**, v. 4, p. 628–635, 2011.
- 202 CHEN, L. F. et al. Synthesis and physicochemical properties of Zr-MCM-41 mesoporous molecular sieves and Pt/H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/Zr-MCM-41 catalysts. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, p. 2958–2972, 2007.
- 203 PEREZ-BELTRAN, S. et al. Surface structure and acidity properties of mesoporous silica SBA-15 modified with aluminum and titanium: first-principles calculations. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 120, p. 18105–18114, 2016.
- 204 JI, C. et al. Pentaethylenehexamine-loaded hierarchically porous silica for CO<sub>2</sub> adsorption. **Materials**, v. 9, n. 835, p. 1–17, 2016.
- 205 FABIANO, T. A.; SOARES, V. P.; ANDREOLI, E. Pentaethylenehexamine-C60 for temperature consistent carbon capture. **Journal of Carbon Research**, v. 1, p. 16–26, 2015.
- 206 VUNAIN, E. et al. Thermal stability of amine-functionalized MCM-41 in different atmospheres. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, n. 2, p. 1487–1496, 2014.

## APÊNDICE A – Isoterma de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>

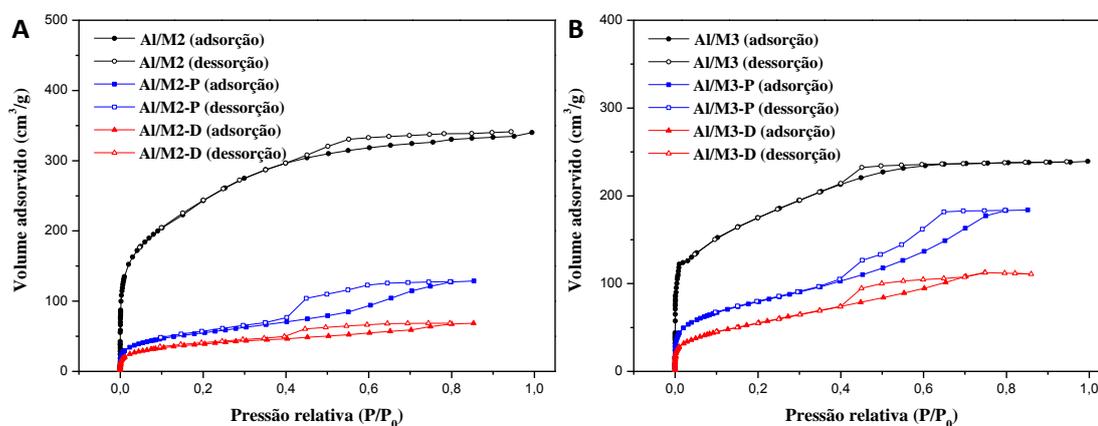


Figura A.1 – Isotermas das amostras Al/M2 (A) e Al/M3 (B) antes e depois da funcionalização com PEHA e com DEA.

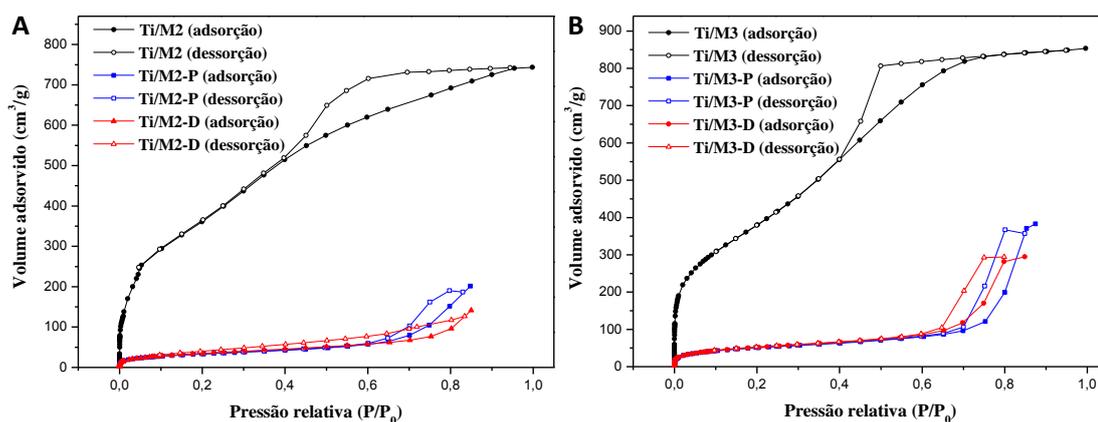


Figura A.2 – Isotermas das amostras Ti/M2 (A) e Ti/M3 (B) antes e depois da funcionalização com PEHA e com DEA.

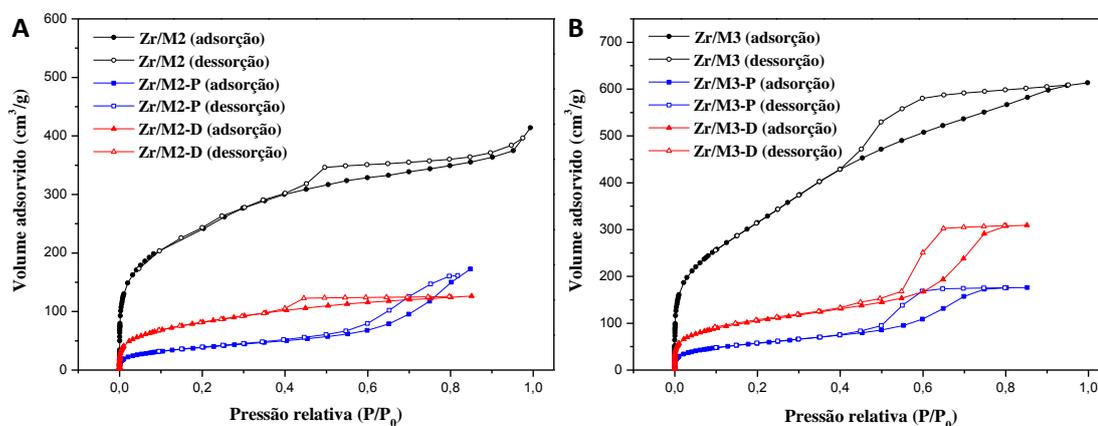


Figura A.3 – Isotermas das amostras Zr/M2 (A) e Zr/M3 (B) antes e depois da funcionalização com PEHA e com DEA.

## APÊNDICE B – Curvas de distribuição de poros

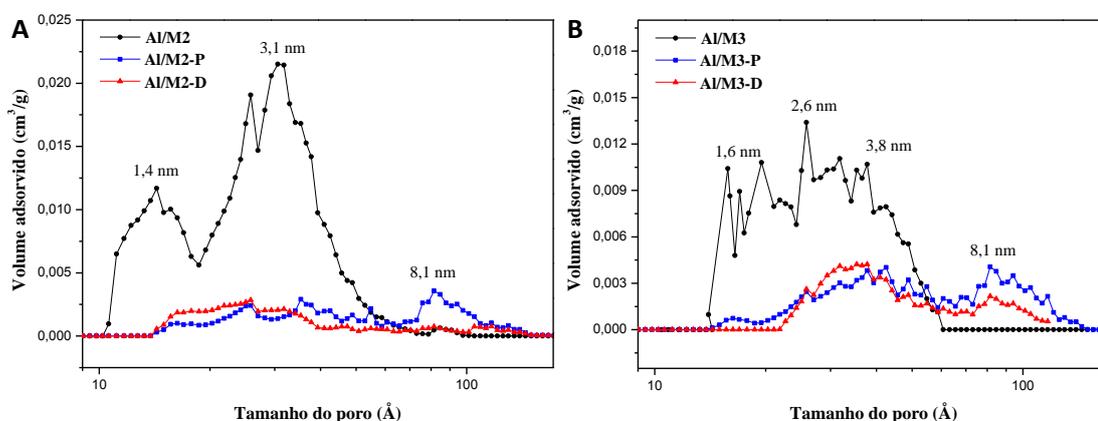


Figura B.1 – Distribuição de poros para as amostras Al/M2 (A) e Al/M3 (B) antes e depois da funcionalização com PEHA e com DEA.

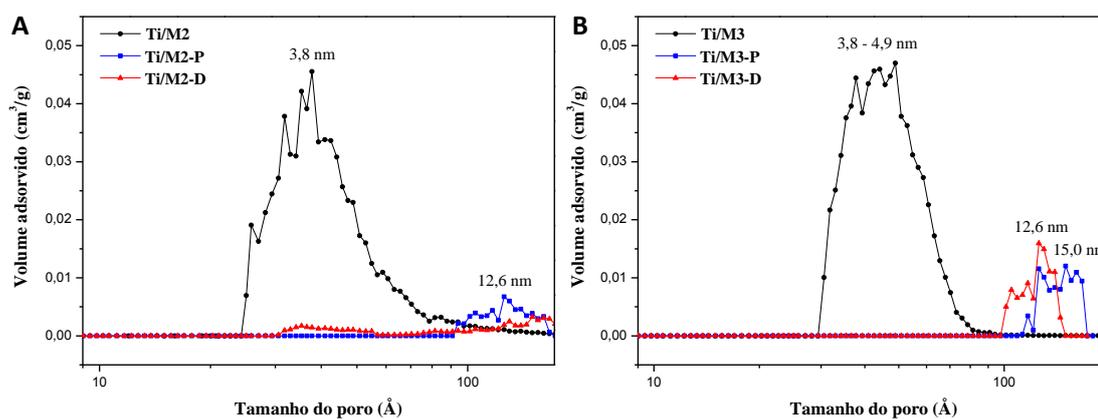


Figura B.2 – Distribuição de poros para as amostras Ti/M2 (A) e Ti/M3 (B) antes e depois da funcionalização com PEHA e com DEA.

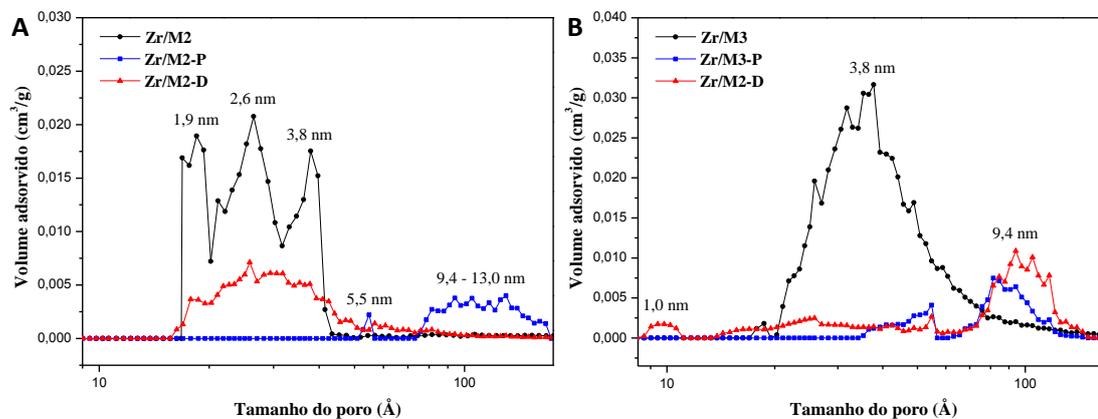


Figura B.3 – Distribuição de poros para as amostras Zr/M2 (A) e Zr/M3 (B) antes e depois da funcionalização com PEHA e com DEA.

## APÊNDICE C – Curvas TG/DTG

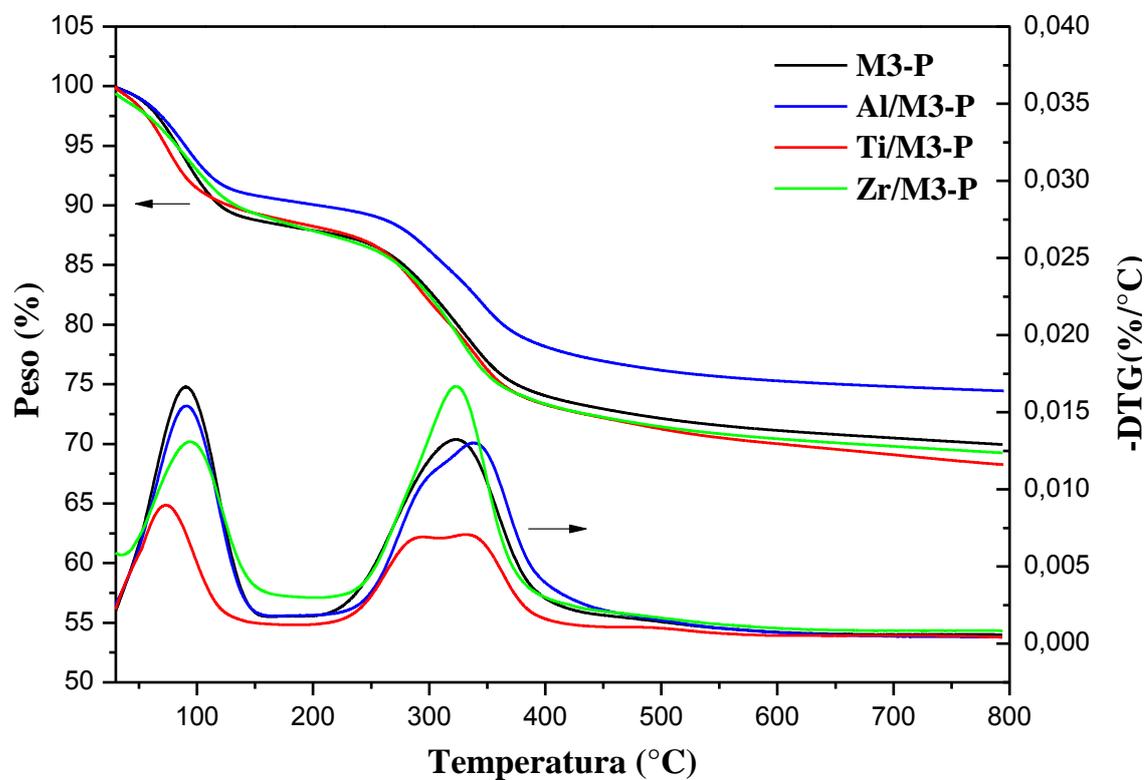


Figura C.1 – Curvas TG/DTG das amostras M3-P, Al/M3-P, Ti/M3-P e Zr/M3-P.

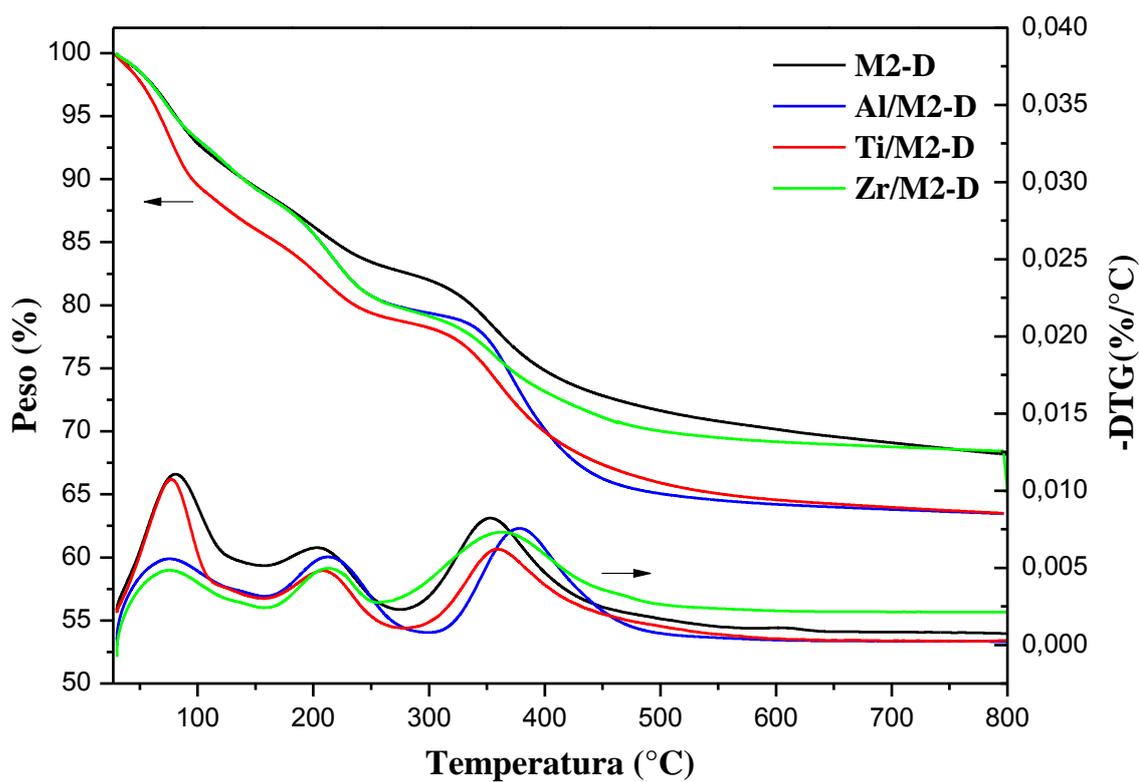


Figura C.2 – Curvas TG/DTG das amostras M2-D, Al/M2-D, Ti/M2-D e Zr/M2-D.

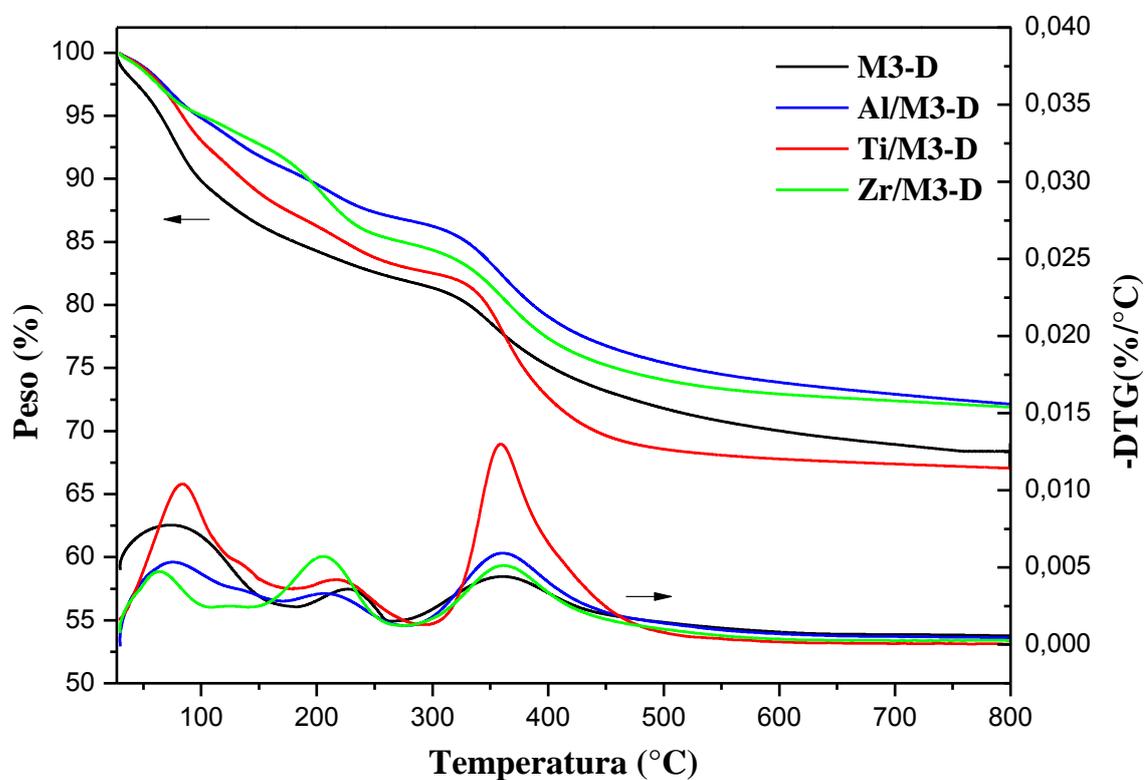


Figura C.3 – Curvas TG/DTG das amostras M3-D, Al/M3-D, Ti/M3-D e Zr/M3-D.

## APÊNDICE D – Ciclos de adsorção

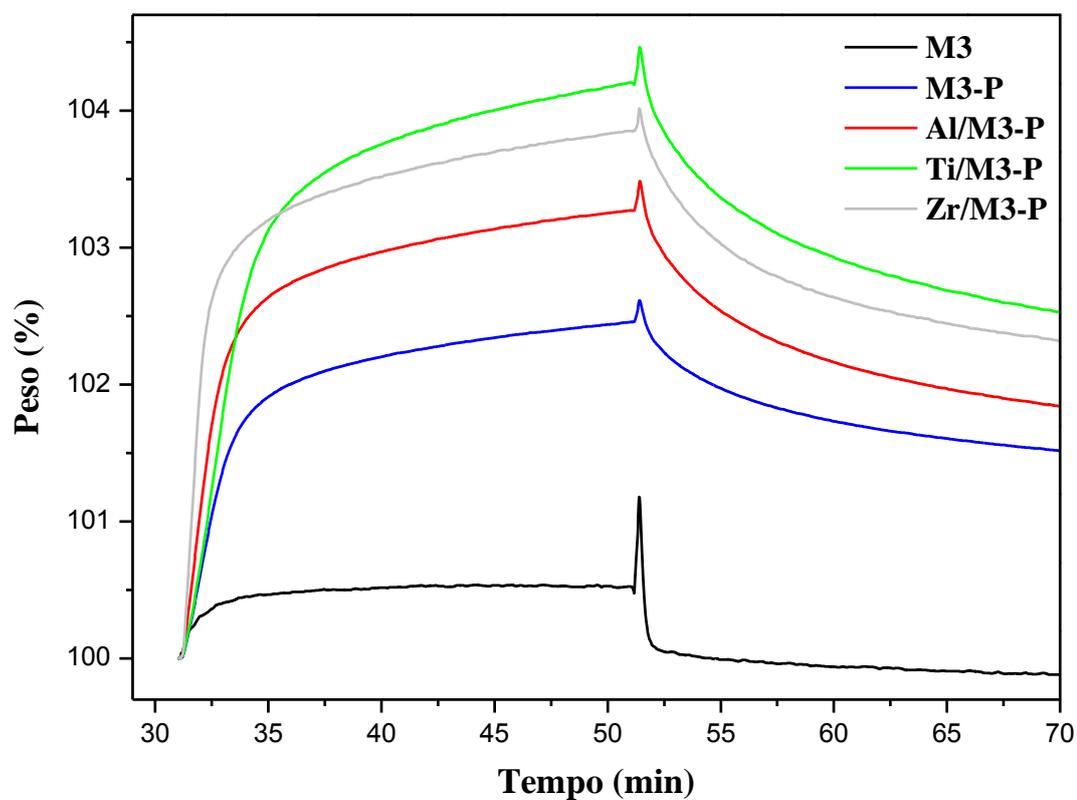


Figura D.1 – Ciclos de adsorção das amostras M3 funcionalizadas com PEHA.

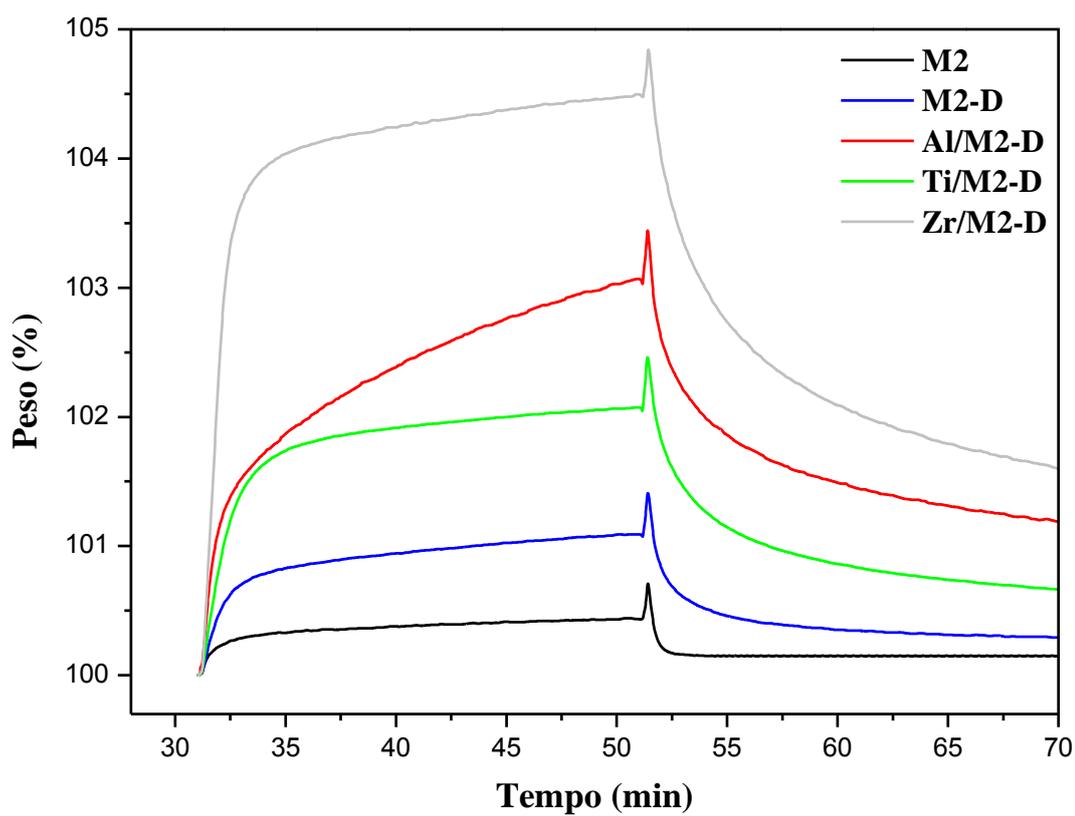


Figura D.2 – Ciclos de adsorção das amostras M2 funcionalizadas com DEA.

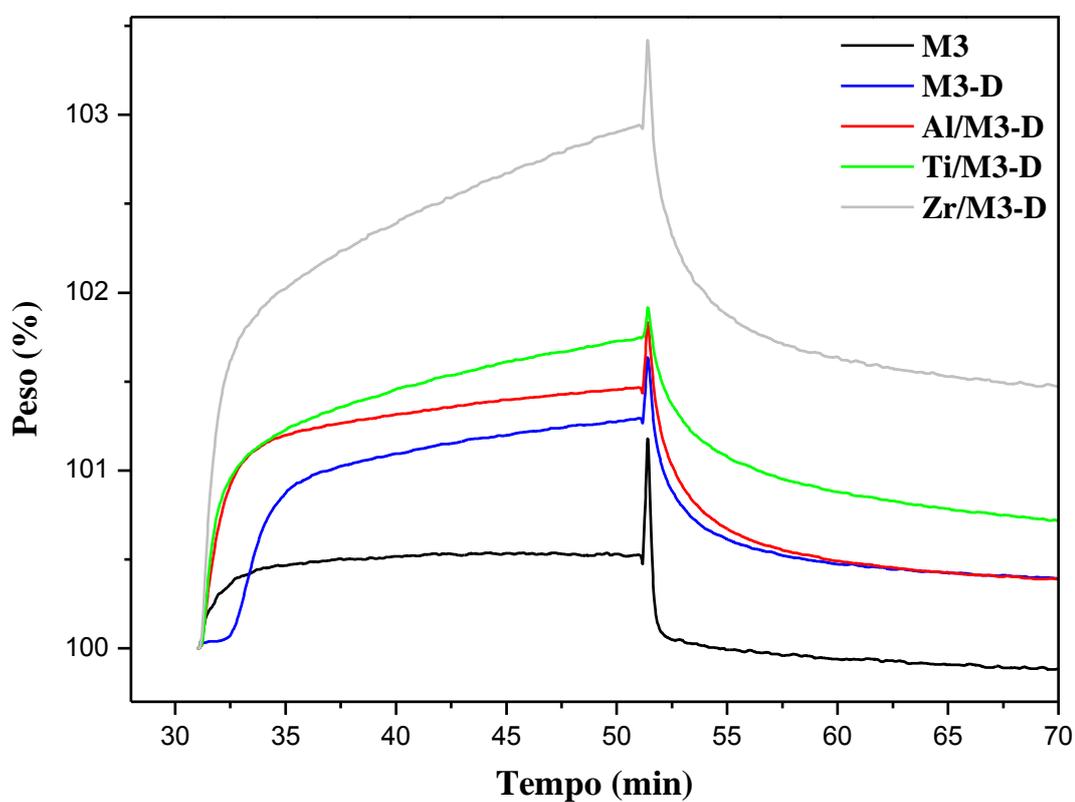


Figura D.3 – Ciclos de adsorção das amostras M3 funcionalizadas com DEA.