



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



RAISA AMORIM SACRAMENTO

**MATERIAIS DE SÍLICA MESOPOROSA MODELADAS COM SACAROSE
PARA ADSORÇÃO DE CO₂**

MACEIÓ

2023

RAISA AMORIM SACRAMENTO

**MATERIAIS DE SÍLICA MESOPOROSA MODELADAS COM SACAROSE
PARA ADSORÇÃO DE CO₂**

Tese apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como requisito para a obtenção do Título de doutora em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva.

MACEIÓ

2023

Catlogação na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale CRB-4/ 661

S123m Sacramento, Raisa Amorim.

Materiais de sílica mesoporosa modeladas com sacarose para adsorção de CO² / Raisa Amorim Sacramento. – 2023.
110 f. : il.

Orientador: Antonio Osimar Sousa da Silva.
Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia, Maceió, 2023.

Bibliografia: f. 100-110.

1. Materiais de sílica mesoporosa. 2. Biomassa. 3. Dióxido de carbono (CO²) - Adsorção.
I. Título.

CDU: 661.183

Raisa Amorim Sacramento

MATERIAIS DE SÍLICA MESOPOROSA MODELADAS COM SACAROSE PARA ADSORÇÃO DE CO₂

Tese apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como requisito para a obtenção do Título de Doutora em Engenharia Química.

Aprovada em: Maceió, 30 de março de 2023.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 ANTONIO OSIMAR SOUSA DA SILVA
Data: 06/05/2023 11:06:22-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva (Orientador – PPGEQ/UFAL)

Documento assinado digitalmente
 JOAO INACIO SOLETTI
Data: 04/04/2023 17:33:15-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. João Inácio Soletti (PPGEQ/UFAL)

Documento assinado digitalmente
 Leonardo Mendonça Tenório de Magalhae
Data: 11/04/2023 20:40:24-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Leonardo Mendonça Tenório de Magalhães Oliveira (PPGEQ/UFAL)

Documento assinado digitalmente
 JOHNNATAN DUARTE DE FREITAS
Data: 02/04/2023 10:39:34-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Johnnatan Duarte de Freitas (IFAL)

Documento assinado digitalmente
 PAULO HENRIQUE LEITE QUINTELA
Data: 01/04/2023 16:34:02-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Paulo Henrique Leite Quintela (UFS)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus pela vida, por todas as oportunidades, por me dar forças para continuar diante das dificuldades e pelos recursos por Ele oferecidos para que eu possa prosseguir a minha jornada evolutiva.

Aos meus pais, irmão, filha, companheiro e familiares pela minha formação pessoal e de caráter, orientação, apoio e incentivo nas minhas escolhas profissionais, sem os quais tudo teria sido mais difícil.

Ao Prof. Dr. Antonio Osimar, por sua orientação, dedicação e paciência ao longo do desenvolvimento dessa pesquisa.

Aos colegas do Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat), pela parceria e colaboração que foram fundamentais para a realização de parte desse trabalho.

A CAPES, pelo apoio financeiro.

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

RESUMO

A captura e o armazenamento de dióxido de carbono (CO₂) têm sido indicados como uma eficaz estratégia para reduzir as emissões desse gás de maior impacto no efeito estufa. Diversos estudos têm se voltado para a aplicação de materiais de sílica mesoporosa em processos de adsorção de CO₂. E o SBA-15 tem se destacado como agente de captura de CO₂ graças ao seu grande volume e diâmetro de poros e alto desempenho térmico e hidrotérmico. Em contrapartida, a síntese desses materiais ainda tem um alto custo devido à complexidade no processamento de obtenção do tetraetilortosilicato e o uso de surfactantes sintéticos para a modelagem desses materiais. O objetivo do presente trabalho foi a síntese de diversos materiais de sílica mesoporosa, utilizando várias fontes de biomassa como modelador de estrutura, para a adsorção de CO₂. Os materiais foram sintetizados com sacarose, D-glicose, amido, celulose, carboximetilcelulose, lignina e quitosana com TEOS e, em seguida, com uma fonte de sílica alternativa e mais barata, o silicato de sódio (Na₂SiO₃). Os resultados preliminares mostraram a sacarose como um promissor agente modelador dessas estruturas mesoporosas, assim, um estudo da síntese com diversas razões molares de sacarose (0, 0,3, 1, 2 e 3) em relação a sílica (SiO₂) foi realizado. As estruturas de sílica mesoporosa foram preparadas e caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), análises termogravimétricas (TG/DTG) e adsorção de nitrogênio a -196°C, confirmando a formação de uma estrutura de sílica mesoporosa e mostrando que o aumento da composição de sacarose durante a síntese resultou no aprimoramento das propriedades estruturais e texturais desses materiais. As amostras preparadas com maior composição de sacarose obtiveram os melhores resultados de área superficial, 322 e 343 m².g⁻¹, e diâmetro de poros, 7 e 9 nm, respectivamente. Os resultados obtidos nos ensaios de adsorção mostraram que as estruturas sintetizadas com a sacarose se correlacionaram melhor com o modelo cinético de Elovich, indicando que a quimissorção é uma etapa limitante da velocidade do processo de adsorção de CO₂ desses materiais. Os adsorventes preparados com maior composição de sacarose apresentaram as melhores capacidades de adsorção, 44,37 e 47,81 mg.g⁻¹, respectivamente, atingindo capacidade de adsorção superior a outras estruturas de sílica mesoporosa.

Palavras-chave: materiais de sílica mesoporosa; biomassa; adsorção de CO₂.

ABSTRACT

The capture and storage of carbon dioxide (CO₂) has been indicated as an effective strategy to reduce the emissions of this gas with the greatest impact on the greenhouse effect. Several studies have focused on the application of mesoporous silica materials in CO₂ adsorption processes. And SBA-15 has stood out as a CO₂ capture agent to its large pore volume and diameter and high thermal and hydrothermal performance. However, the synthesis of these materials still has a high cost due to the complexity in the processing to obtain tetraethylorthosilicate and the use of synthetic surfactants to model these materials. The objective of the present work was the synthesis of several mesoporous silica materials, using several sources of biomass as a structure modeler, for the adsorption of CO₂. The materials were synthesized with sucrose, D-glucose, starch, cellulose, carboxymethylcellulose, lignin and chitosan with TEOS and then with an alternative and cheaper silica source, sodium silicate (Na₂SiO₃). Preliminary results showed sucrose as a promising modeling agent for these mesoporous structures, thus, a study of the synthesis with different molar ratios of sucrose (0, 0.3, 1, 2 and 3) in relation to silica (SiO₂) was carried out. The structures of mesoporous were prepared and characterized by X-ray diffractometry (XRD), thermogravimetric analysis (TG/DTG) and nitrogen adsorption at -196°C, confirming the formation of a mesoporous silica structure and showing that increasing sucrose composition during synthesis resulted in improved properties and textures of these materials. The samples prepared with higher sucrose composition obtained the best results obtained the best results for surface area, 322 and 343 m²·g⁻¹, and pore diameter, 7 and 9 nm, respectively. The results obtained in the adsorption tests found that the structures synthesized with sucrose correlated better with the Elovich Kinetic model, indicating that chemisorption is a rate-limiting step in the CO₂ adsorption process of these materials. The adsorbents prepared with higher sucrose composition showed better adsorption capacities, 44.37 and 47.81 mg·g⁻¹, respectively, reaching adsorption capacity superior to other mesoporous silica structures.

Keywords: mesoporous silica materials; biomass; CO₂ adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estruturas dos materiais mesoporosos M41S: (a) MCM-41, (b) MCM-48 e (c) MCM-50.....	22
Figura 2 - Representação da estrutura porosa hexagonal SBA-15 a partir da análise de microscopia de transmissão.....	23
Figura 3 - Representação da estrutura porosa cúbica dos materiais SBA-16.....	24
Figura 4 - Estrutura molecular dos copolímeros tribloco.....	25
Figura 5 - Grupos silício-oxigênio relevantes para processo sol-gel.....	26
Figura 6 - Reações de hidrólise e condensação em meio ácido.....	26
Figura 7 - Reações de hidrólise e condensação em meio básico.....	27
Figura 8 - Ilustração da molécula anfifílica CTABr: (A) Extremidade hidrofóbica (apolar) e (B) extremidade hidrofílica (polar).	29
Figura 9 - Possíveis caminhos mecanísticos para a formação do MCM-41.....	30
Figura 10 - Interações entre as espécies inorgânicas e o grupo hidrofílico do surfactante, possíveis rotas sintéticas em meios ácidos, básicos ou neutros. Interações eletrostáticas: (a) $S^+ I^-$, (b) $S^- I^+$, (c) $S^+ X^- I^+$ e (d) $S^- M^+ I^-$; e através de pontes de pontes de hidrogênio: (e) $S^0 I^0$, (f) $S^0 (XI)^0$	32
Figura 11 – Molécula da Sacarose.....	35
Figura 12 – Degradação da sacarose em condições ácidas.	36
Figura 13 – Ciclização da glicose com formação dos anômeros α e β	37
Figura 14 – Ciclização da glicose com formação dos anômeros α e β	38
Figura 15 – Formas cristalinas da glicose: (a) α – Monohidrato; (b) α – Anidro; (c) β – Anidro.....	38
Figura 16 – Mecanismo de hidrólise da sacarose em meio ácido.	39
Figura 17 – Hidrólise enzimática do amido.....	40
Figura 18 - Estrutura química da amilose (a) e da amilopectina (b).	41
Figura 19- Estrutura do grânulo de amido: (a) Grânulos de amido de milho observados sob luz polarizada, (b) Anéis de crescimento estendendo-se do hilo, (c) “Bloquetes” em anéis semicristalinos (pretos) e amorfos (cinza), (d) Lamelas cristalinas e amorfas formadas por hélices duplas (cilindros) e segmentos ramificados de amilopectina (linhas pretas), respectivamente (e) Três duplas hélices de amilopectina, (f) Ligações α - (1,4) e α - (1,6) na base da dupla hélice.	42
Figura 20 – Formação da cadeia de Celulose pela união de unidades de β -D-glicose...	43

Figura 21 – Formação do Álcali-celulose.....	45
Figura 22 – Formação do Carboximetilcelulose.....	45
Figura 23 – Três componentes principais para formação da lignina e seus precursores.	46
Figura 24 – Comparação das estruturas moleculares da celulose, da quitina e da quitosana.....	47
Figura 25 - Representação das principais tecnologias utilizadas para captura e separação de CO ₂	52
Figura 26 - Esquema representativo para a formulação da lei de Bragg.....	60
Figura 27 - Termogravimetria isotérmica (a), semi-isotérmica (b) e dinâmica (c).	61
Figura 28 - Representação das Curvas TG e DTG.	62
Figura 29 - Classificação das isotermas de adsorção e dessorção.....	64
Figura 30 - Perfil das histereses de adsorção e dessorção de nitrogênio.....	65
Figura 31 – Fluxograma do procedimento de síntese das estruturas com TEOS e biomassa.	69
Figura 32 – Fluxograma do procedimento de síntese das estruturas com sacarose e silicato de sódio.	70
Figura 33 – Esquema experimental da Balança Termogravimétrica Cahn D-200.....	74
Figura 34 – Difractogramas das amostras sintetizadas e calcinadas.	77
Figura 35 – Curvas de TG/DTG das amostras sintetizadas com TEOS e biomassas.....	79
Figura 36 – Curvas de TG/DTG das amostras sintetizadas sacarose ou D-glicose.....	81
Figura 37 – Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ e a distribuição de tamanho de poros das amostras sintetizadas com TEOS e biomassas.	84
Figura 38 – Efeito da razão molar da sacarose na área superficial das amostras sintetizadas com silicato de sódio e sacarose.	87
Figura 39 – Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ e distribuição de tamanho de poros das amostras sintetizadas com silicato de sódio e sacarose ou D-glicose.	88
Figura 40 – Isotermas de adsorção de CO ₂ das amostras sintetizadas com silicato de sódio e sacarose.	90
Figura 41 – Dados cinéticos experimentais ajustados aos modelos cinéticos de adsorção de CO ₂ das amostras sintetizadas.	93
Figura 42 – Ciclos de adsorção-dessorção de CO ₂ a 30 °C e pressão atmosférica na amostra Si-3SAC.	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características e procedência dos reagentes empregados nas sínteses dos materiais mesoporosos.....	67
Tabela 2 – Características e procedência dos reagentes empregados nas sínteses dos materiais mesoporosos.....	69
Tabela 3 – Código das amostras sintetizadas com TEOS e biomassa.....	71
Tabela 4 – Código das amostras sintetizadas com silicato de sódio e razão molar entre a sílica e a sacarose.....	71
Tabela 5 – Características estruturais das amostras calcinadas.....	76
Tabela 6 – Porcentagem da perda de massa para as curvas termogravimétricas das amostras sintetizadas com TEOS e biomassas.	80
Tabela 7 – Porcentagem da perda de massa para as curvas termogravimétricas das amostras sintetizadas com silicato de sódio e sacarose ou D-glicose.....	82
Tabela 8 – Propriedades texturais obtidas por adsorção-dessorção de N ₂ das amostras sintetizadas com TEOS e biomassas.	83
Tabela 9 – Propriedades texturais obtidas por adsorção-dessorção de N ₂ das amostras sintetizadas com silicato de sódio e sacarose ou D-glicose.....	87
Tabela 10 – Propriedades texturais e quantidade de CO ₂ adsorvida nas amostras sintetizadas com silicato de sódio e sacarose.	90
Tabela 11 – Parâmetros cinéticos de adsorção de CO ₂ das amostras sintetizadas.	94
Tabela 12 – Comparação da capacidade de adsorção de CO ₂ de sílicas mesoporosas. .	95

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ARE	Erro Relativo Médio (do inglês: <i>Average Relative Error</i>)
BET	Brunnauer, Emmet e Teller
BJH	Barrett, Joyner e Halenda
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CCS	Captura e armazenamento de carbono (do inglês: <i>Carbon Capture and Storage</i>)
CMC	CaboxiMetil Celulose
CMC	Concentração Micelar Crítica
COF's	Estruturas orgânicas covalentes (do inglês: <i>Covalent Organic Frameworks</i>)
CTAB/CTABr	Brometo de cetiltrimetilamônio
DIP	Difusão intrapartícula
DRX	difratometria de raios X
DTA	Análise térmica diferencial (do inglês: <i>Differential Thermal Analysis</i>)
DTG	Termogravimetria derivada (do inglês: <i>Derivative thermogravimetry</i>)
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês: <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
LCT	Modelo de cristal líquido (do inglês: <i>Liquid Crystal Template</i>)
LSCat	Laboratório de Síntese e Catálise
M41S	Nomenclatura para designar uma família de peneiras moleculares mesoporosas
MCM	Tipo de estrutura mesoporosa (do inglês: <i>Mobil Composition of Matter</i>)
MEA	Monoetanolamina
DEA	Dietanolamina
MDEA	Metildietanolamina
MOF's	Estruturas metalorgânicas (do inglês: <i>Metal Organic Frameworks</i>)
MSE	Erro Quadrado Médio (do inglês: <i>Mean Square Error</i>)
PFO	Pseudo-primeira ordem (do inglês: <i>Pseudo-first-order</i>)
PSO	Pseudo-segunda ordem (do inglês: <i>Pseudo-second-order</i>)
Ppm	Partes por milhão

PSA	Adsorção por oscilação de pressão (do inglês: <i>Pressure Swing Adsorption</i>)
PTSA	Adsorção por oscilação de pressão e temperatura (do inglês: <i>Pressure and Temperature Swing Adsorption</i>)
SS-NMR	Ressonância magnética nuclear no estado sólido (do inglês: <i>Solid-state Nuclear Magnetic spectroscopy</i>)
SBA	Tipo de estrutura mesoporosa (do inglês: <i>Santa Barbara Amorphous</i>)
TBOS	Ortossilicato de tetrabutilo
TEOS	Tetraetilortossilicato
TG	Termogravimetria
TMAOH	Hidróxido de tetrametilamônio
TMOS	Tetrametilortossilicato
TSA	Adsorção por oscilação de temperatura (do inglês: <i>Temperature Swing Adsorption</i>)

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	14
1. OBJETIVOS	18
1.1. OBJETIVO GERAL.....	18
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
2. REVISÃO DE LITERATURA	19
2.1. MATERIAIS POROSOS	19
2.1.1. Definição e Classificação de Materiais Porosos.....	21
2.2. MESOESTRUTURAS DE SÍLICA.....	21
2.3. MESOESTRUTURAS DE SÍLICA MODELADAS COM NÃO-SURFACTANTES	33
2.3.2. D-Glicose	36
2.3.3. Celulose	42
2.3.4. Carboximetilcelulose	44
2.3.5. Lignina	45
2.3.6. Quitosana	47
2.4. ADSORÇÃO DE CO ₂	50
2.4.1. Captura e Separação de CO₂	51
2.4.2. Materiais Adsorventes	54
2.4.3. Cinética de adsorção	56
2.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	59
2.5.1. Difratometria de raios X	59
2.5.2. Análise termogravimétrica (TG/DTG)	60
2.5.3. Adsorção de nitrogênio a -196°C	62
3. MATERIAIS E MÉTODOS	67
3.1. REAGENTES.....	67
3.2. SÍNTESE DOS MATERIAIS MESOPOROSOS	68
3.2.1. Gel de síntese com TEOS	68
3.2.2. Gel de síntese com Silicato de sódio	69
3.3. NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS.....	70
3.4. CARACTERIZAÇÕES.....	71

3.4.1. Difractometria de raios X	72
3.4.2. Análises termogravimétricas (TG/DTG)	73
3.4.3. Adsorção de nitrogênio a -196°C	73
3.5. EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO DE CO ₂	73
3.5.1. Estudo cinético	75
3.5.2. Avaliação Estatística	75
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	76
4.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS COM TEOS E BIOMASSAS	76
4.2. ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TG/DTG)	78
4.2.1. TG/DTG das amostras sintetizadas com TEOS e biomassas	78
4.2.2. TG/DTG das amostras sintetizadas com silicato de sódio e sacarose ou D- glicose	80
4.3. ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO A -196 °C	82
4.3.1. Adsorção de N ₂ das amostras sintetizadas com TEOS e biomassas	82
4.3.2. Adsorção de N ₂ das amostras sintetizadas com silicato de sódio e sacarose ou D-Glicose	85
4.4. DESEMPENHO DE ADSORÇÃO EM CO ₂ E ESTUDO CINÉTICO	89
5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS ...	97
5.1. CONCLUSÕES	97
5.2. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	99
REFERÊNCIAS	100

INTRODUÇÃO

O aquecimento global está associado ao aumento da concentração de gases de efeito estufa na atmosfera e o dióxido de carbono (CO₂) é considerado o gás do efeito estufa com maior impacto nas alterações climáticas. A partir do século 20 houve um aumento expressivo no consumo de energia baseada na combustão de compostos de carbono, que consistem nos combustíveis fósseis (SONG, 2006). E a concentração de CO₂ na atmosfera, que no início da era industrial (1750) era de aproximadamente 277 partes por milhão (ppm), se encontra atualmente na atmosfera com uma concentração em torno de 417,2 ppm (FRIEDLINGSTEIN *et al.*, 2022). Quanto maior as emissões de CO₂ relacionadas à queima de combustíveis fósseis e a indústria, maior será a capacidade da atmosfera em reter calor e, conseqüentemente, o aumento da temperatura do planeta. O objetivo do acordo de Paris sobre a mudança climática é manter o aumento da temperatura global abaixo de 2 °C neste século em comparação com os níveis pré-industriais (RIAHI *et al.*, 2015). Os pesquisadores da *Global Carbon Project* apontam que, com os níveis de emissões de 2022, o “orçamento de carbono” restante para atingir a meta de 1,5°C, 1,7°C e 2°C se esgotará, respectivamente, em 9, 18 e 30 anos a partir de 2023 (FRIEDLINGSTEIN *et al.*, 2022).

As emissões de CO₂ na atmosfera podem ser reduzidas com a diminuição do consumo de energia gerada a partir de combustíveis fósseis, utilizando fontes de energia renováveis como, por exemplo, energia hidrelétrica, solar, biomassa, eólica, geotérmica, entre outras (SONG, 2006; MOAZZEM, RASUL e KHAN, 2012). Além disso, o CO₂ não deve ser visto apenas como um gás do efeito estufa, mas também como uma importante fonte de carbono para a fabricação de vários produtos químicos, materiais e combustíveis, o que deve ser uma maneira sustentável em longo prazo. Logo, a captura e o armazenamento de CO₂ desempenham um importante papel para alcançar as metas de redução da sua emissão na atmosfera, dado o atual cenário de energia baseada em combustíveis fósseis (PLAZA *et al.*, 2011; SONG, 2006).

Diversos métodos convencionais têm sido utilizados em larga escala para a captura do dióxido de carbono, baseados em diferentes processos físicos e químicos, como absorção em soluções básicas, destilações criogênicas, purificação por membrana e adsorção (RUBIN e RAO, 2002). Atualmente, o método de absorção química por aminas líquidas é amplamente usado nas indústrias por causa da reação rápida, baixo custo do solvente e estabilidade térmica. No entanto, existem algumas desvantagens nos

processos de absorção à base de amina, como baixa capacidade de absorção, corrosão de equipamentos, perda de solvente, problemas de fluxo devido à viscosidade e requerem grandes quantidades de energia na etapa de regeneração da amina (WANG *et al.*, 2011; KWAK *et al.*, 2012; AZMI e AZIZ, 2019). Dentre as tecnologias de captura e separação de CO₂ mencionadas, a adsorção é significativa, pois, além de ser um processo de fácil reversão, a sua eficiência pode ser melhorada pela modificação das estruturas do material adsorvente (LIU *et al.*, 2013; AZMI e AZIZ, 2019). Por essa razão, esses materiais têm sido amplamente estudados nos últimos anos e os materiais mesoporosos têm se destacado por apresentarem mesoestrutura altamente ordenada, elevada área superficial, elevado tamanho de poros, altas concentrações de grupos silanóis superficiais (SiOH) e consideráveis estabilidades térmica e hidrotérmica (HUANG *et al.*, 2003; RAHMAT, ABDULLAH e MOHAMED, 2010).

De acordo com a IUPAC, os materiais mesoporosos são definidos como aqueles com tamanho de poro na faixa de 2 a 50 nm e um arranjo ordenado de poros que conferem uma estrutura ordenada a estes materiais. Consistem em óxidos metálicos inorgânicos, como sílica ou alumina, e são sintetizados usando moléculas anfífilas como molde para o óxido metálico, seguido pela remoção do molde, que formam um conjunto alinhado regularmente e são responsáveis pelo tamanho dos poros formados. Esses materiais são solúveis em água, quimicamente e termicamente estáveis, com resistência mecânica e são toxicologicamente seguros (PAGAR *et al.*, 2018).

Embora a síntese de materiais mesoporosos remonte à década de 1970, apenas no ano de 1992 uma equipe de pesquisa da *Mobil Oil Company* sintetizou uma nova família de materiais, denominada M41S, através de géis de aluminossilicato usando o mecanismo de modelo de cristal líquido. Onde desenvolveram o hexagonal MCM-41 (*Mobil Crystalline Materials* ou *Mobil Composition of Matter*) utilizando tensoativo catiônico como molde. Além deste, vários outros materiais de natureza mesoporosa também foram sintetizados alterando os precursores de partida e as condições de reação, que variaram seus arranjos estruturais ou tamanhos dos poros. Como o MCM-48 que tem um arranjo cúbico e o MCM-50 tem um arranjo tipo lamela (NARAYAN *et al.*, 2018; HOFFMANN *et al.*, 2006).

Zhao *et al.* (1998a) desenvolveram a família de materiais mesoporosos SBA (Santa Bárbara Amorfo), na Universidade da Califórnia – Santa Bárbara, Estados Unidos. São materiais altamente ordenados, com 2 a 30 nm de tamanho de poros, sintetizados sob condições ácidas. Foram usados surfactantes não-iônicos como agente

direcionador, sintetizando materiais mesoporosos, como SBA-11 (cúbico), SBA-12 (3-*d* hexagonal), SBA-15 (hexagonal) e SBA-16 (estrutura em gaiola cúbica), designadas com base na simetria da estrutura mesoporosa e nos polímeros tribloco utilizados. Sendo os materiais SBA hidrotermicamente mais estáveis devido às suas paredes mais espessas (NARAYAN *et al.*, 2018; PAGAR *et al.*, 2018).

Esses materiais de sílica mesoporosa tiveram grandes avanços nas ciências dos materiais nas duas últimas décadas e continuam sendo objeto de pesquisa até o momento devido ao seu grande potencial de aplicação. Como catálise, adsorção, uso médico, ecologia, nanotecnologia, separações químicas e biológicas, cromatografia, dispositivos fotônicos e eletrônicos, entrega de drogas e armazenamento de energia (PAGAR *et al.*, 2018). Suas vantagens nessa série de aplicações estão relacionadas a natureza do poro, tamanho uniforme e ajustável, poros internos e externos, e fácil funcionalização da superfície das partículas de sílica mesoporosa (NARAYAN *et al.*, 2018; MEHMOOD *et al.*, 2017).

Akinjokun, Ojumu e Ogunfowokan (2016) relataram, que apesar das numerosas pesquisas e patentes relacionadas a síntese de materiais de sílica mesoporosas, a sua comercialização em larga escala não tem sido viável devido ao alto custo dos reagentes, principalmente dos tensoativos e precursores de sílica utilizados na síntese, além das preocupações ambientais ocasionadas pela toxicidade da maioria destes. Assim, com base na ampla possibilidade de aplicação desses materiais, a obtenção de novas estruturas e novos recursos para uma síntese em larga escala de um material de sílica mesoporosa barato e ambientalmente seguro é de grande interesse.

A biomassa, quando comparada com derivados do petróleo, possui como importante vantagem a sua grande disponibilidade, uma vez que ela provém de matéria prima renovável. Esses materiais renováveis, como os carboidratos e biopolímeros, são constituídos de diversos produtos de baixas e altas massas moleculares, como, por exemplo, a sacarose, a celulose, a lignina, a quitina e o amido. (FERREIRA, ROCHA e SILVA, 2009).

Nesse contexto, é possível a inclusão de materiais renováveis extraídos de recursos de biomassa na síntese de materiais de sílica mesoporosa. Reduzindo consideravelmente o custo e os impactos ambientais dessas sínteses, desta forma, aumentando o interesse de comercialização desses materiais. Além disso, novos materiais sintetizados com biomassa podem ter estruturas bem definidas e propriedades

não encontradas até momento nos materiais sintetizados a partir de reagentes químicos sintéticos (AKINJOKUN, OJUMU e OGUNFOWOKAN, 2016).

De forma inédita, o presente trabalho tem como objetivo a obtenção de diversas de estruturas de sílica mesoporosa, preparando esses materiais pela rota de síntese do SBA-15, método hidrotérmico sol-gel em meio ácido, utilizando várias fontes de biomassa como modelador de estrutura: sacarose, D-glicose, amido, celulose, carboximetilcelulose, lignina e quitosana. Sendo as amostras sintetizadas com tetraetilortosilicato e silicato de sódio (Na_2SiO_3), como uma fonte de sílica alternativa e mais barata. E, por fim, a avaliação da capacidade de adsorção de CO_2 destes materiais.

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve como objetivo geral a síntese de estruturas de sílica mesoporosa utilizando várias fontes de biomassa como modelador de estrutura. E a avaliação da capacidade de adsorção do CO₂ destes materiais.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar as sílicas mesoporosas, a partir da rota de síntese do SBA-15, método hidrotérmico sol-gel, em meio ácido, utilizando TEOS como fonte de sílica e sacarose, D-glicose, amido, celulose, carboximetilcelulose, lignina e quitosana como modelador de estrutura;
- Caracterizar os materiais sintetizados através da difratometria de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG/DTG) e adsorção de nitrogênio a -196°C para estudar a influência dessas fontes de biomassa empregadas nas sínteses desses materiais nas propriedades estruturais e texturais dos adsorventes;
- Selecionar, dentre as fontes de biomassa usadas como agente modelador, a que melhor contribuiu para o aprimoramento das propriedades texturais e morfológicas dos materiais sintetizados, prepará-la com silicato de sódio (Na₂SiO₃) e estudar a influência do aumento da composição do molde na síntese dessas estruturas;
- Analisar a capacidade de adsorção de CO₂ dos materiais sintetizados e avaliar o modelo cinético que melhor se ajusta aos dados experimentais de adsorção de CO₂.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. MATERIAIS POROSOS

Dentre os materiais porosos, as zeólitas e sílicas mesoporosas ganharam destaque devido suas amplas aplicações em separação e catálise. As zeólitas foram descobertas pela primeira vez em 1756 pelo cientista sueco Cronstedt, que ao aquecer um mineral de silicato não identificado, observou que este se fundiu imediatamente e apresentou uma fluorescência marcante. Vindo, portanto, a chamar esse mineral de zeólita, que vem do grego *zein* (ferver) mais *lithos* (pedra). Já o termo peneira molecular foi derivado de McBain (1932) quando descobriu que a chabazita, um mineral, tinha a propriedade de adsorção seletiva de moléculas menores que 5 Å de diâmetro (ZHAO, LU e MILLAR, 1996). Barrer e Brook (1953) estudaram a difusão de moléculas em chabazita e em outros silicatos cristalinos modificados artificialmente e relataram que as últimas espécies possuíam estruturas abertas o suficiente para permitir a seletividade dos gases estudados, com base nas dimensões moleculares. Com o aumento do interesse das propriedades adsorptivas desses materiais, Breck e colaboradores, entre 1949 e 1954, sintetizaram diversas novas zeólitas, tipos A, X e Y, para a separação de pequenas moléculas gasosas (BRECK *et al.*, 1956; REED e BRECK, 1956; BRECK, 1964). Portanto, a nomenclatura peneira molecular é, então, usada para denominar materiais que são capazes de separar uma mistura com base no tamanho e forma molecular. E, desde então, tanto as zeólitas, que são aluminossilicatos cristalinos, como as sílicas mesoporosas são chamadas de peneiras moleculares.

O interesse em aumentar o tamanho de poros de materiais da região do microporo para a região do mesoporo ocorreu em resposta às demandas crescentes de estudos para novas aplicações como, por exemplo, separação de íons de metais pesados, separação de proteínas e adsorção seletiva de grandes moléculas orgânicas de águas residuais, formação de um conjunto supramolecular de matrizes moleculares, encapsulamento de complexos metálicos nas estruturas e a introdução de partículas nanométricas em zeólitas e peneiras moleculares para aplicações eletrônicas e ópticas (ZHAO, LU e MILLAR, 1996). Surgindo, assim, muitos experimentos voltados para criar zeólitas com diâmetros de poros maiores que os das tradicionais, como as peneiras moleculares de poros ultragrandes AIPO4-8 (WILSON *et al.*, 1982), VPI-5 (DAVIS *et al.*, 1988), cloverita (ESTERMENN *et al.*, 1991) e JDF-20 (JONES *et al.*, 1993).

Apesar de atraírem muita atenção, esses zeólitos não encontraram nenhuma aplicação significativa por causa de sua fraca estabilidade, de sua fraca acidez ou tamanho de poro pequeno (0,8–1,3 nm) (ZHAO, LU e MILLAR, 1996).

Antes, em uma patente americana de 1971, Chiola, Ritsko e Vanderpool descreveram a síntese de sílica de baixa densidade aparente baseada na hidrólise um precursor de sílica (silicatos de tetraalquil) na presença de um na presença de um agente tensoativo catiônico (CHIOLA, RITSKO e VANDERPOOL, 1971). No entanto, não houve um reconhecimento para as propriedades mesoporosas dessa sílica até a reprodução da síntese desse material por Di Renzo *et al.* (1997), que demonstraram que o sólido resultante apresenta todas as características do MCM-41.

No início da década de 1990, no Japão, o grupo de Kuroda descreveu a síntese de materiais com mesoporos semelhantes ao MCM-41. A preparação desses materiais ocorreu pela intercalação de cátions alquiltrimetilamônio de cadeia longa (tipicamente C-16) no silicato lamelar kanemita, seguida de calcinação para remover a espécie orgânica resultando em um material mesoporoso altamente ordenado com uma estrutura de favo de mel. O silicato lamelar condensou formando uma estrutura tridimensional com nanoporos. A espectrometria de ressonância nuclear de Si-29 no estado sólido (SS-NMR) indicou que um grande número de sítios de sílica espécies Q^3 ($(Si(OSi)_3OH)$) foram convertidas em sítios de sílica, completamente condensadas, espécies Q^4 ($(Si(OSi)_4)$) durante o processo de intercalação e calcinação (YANAGISAWA *et al.*, 1990; INAGAKI, FUKUSHIMA e KURODA, 1993).

Paralelamente ao grupo de Kuroda, a *Mobil Oil Corporation* preparou uma série de novos materiais porosos e desenvolveram a família das sílicas mesoporosas M41S, com elevada área superficial ($>700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e volume de poros. Consequentemente, o processo foi patentado em 1991 e 1992 (BECK *et al.*, 1992; KRESGE *et al.*, 1992). As numerosas descobertas e aplicações do *Mobil* deram uma visibilidade maior a síntese de materiais mesoporos, aumentando o interesse e estudos de novas rotas sintéticas.

Como o grupo de Stucky, em 1998, que sintetizou os materiais Santa Bárbara Amorfo (SBA), sendo o SBA-15 o mais conhecido dessa família (ZHAO *et al.*, 1998a; ZHAO *et al.*, 1998b). A síntese desses materiais por Zhao *et al.* também foi um importante desenvolvimento no campo de pesquisa de materiais mesoporosos. A sílica mesoporosa SBA-15, em comparação com o MCM-41, apresenta maior estabilidade hidrotérmica, devido às paredes de sílica mais espessas, e elevado diâmetro médio de poros (AMBILI, 2011).

2.1.1. Definição e Classificação de Materiais Porosos

De acordo com a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), os materiais porosos podem ser classificados conforme o diâmetro dos poros como (SING *et al.*, 1985):

- a. Microporosos, poros com larguras não superiores a cerca de 2 nm;
- b. Mesoporosos, poros com larguras entre 2 nm e 50 nm;
- c. Macroporosos, poros com larguras superiores a cerca de 50 nm.

O tamanho do poro é especificado como a distância entre duas paredes opostas do poro, ou seja, diâmetro de poros cilíndricos ou, no caso de poros em forma de fenda, largura de poros. Já a porosidade de um material é definida como a relação entre o volume total de poros e o volume ocupado pelo sólido (ROUQUEROL *et al.*, 1994). Materiais porosos podem ser definidos através de suas propriedades de adsorção gasosa, através de isotermas experimentais de adsorção gasosa que serão melhor detalhadas na seção 2.5.3.

2.2. MESOESTRUTURAS DE SÍLICA

Os materiais mesoporosos de sílica são caracterizados por poros da ordem de 2 a 50 nm (IUPAC). Além de maiores diâmetros de poros, esses materiais mesoporosos se destacaram por apresentarem mesoestrutura altamente ordenada, elevada área superficial e considerável estabilidade térmica e hidrotérmica, o que permite a difusão e adsorção de moléculas maiores para aplicações mais amplas do que a microestrutura das zeólitas, que limita apenas à adsorção seletiva com base em pequenas diferenças no tamanho das moléculas, uma vez que os tamanhos dos seus poros normalmente não excedem 2 nm (RAHMAT, ABDULLAH e MOHAMED, 2010).

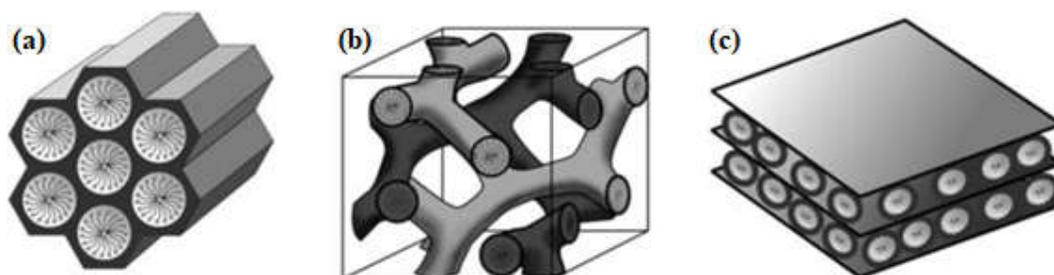
O método de modelagem foi a melhor forma encontrada para se obter materiais mesoporosos ordenados, onde um composto geralmente orgânico atua como molde de um material em geral inorgânico, de modo que, após a remoção do molde, suas características geométricas são replicadas pelo inorgânico. Nos materiais M41S, os cientistas da *Mobil* utilizaram um mecanismo de Modelagem de Cristal Líquido (LCT), onde mesoporos puderam ser obtidos através de conjuntos supramoleculares de micelas de surfactantes (molécula anfifílica que possui uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica). Alternativamente, o grupo de Stucky utilizou polímeros hidrofílicos como

moldes para a síntese da família de estruturas mesoporosas SBA, resultando em poros ainda maiores (POLARZ, 2004).

Os materiais da família M41S são classificados em quatro grupos principais: bastonetes desordenados, MCM-41, MCM-48 e MCM-50 (*Mobil Composition of Matter* – MCM). O primeiro material consiste na fase desordenada da MCM-41, apresentando poros bem definidos para cada nanotubo, porém ausência de regularidade em termos de padrão hexagonal. O MCM-41 (Figura 1a) consiste numa fase ordenada possuindo um arranjo hexagonal de poros unidirecionais e não interconectados (grupo espacial $p6mm$). O MCM-48 (Figura 1b) consiste em uma fase cúbica formada por um sistema de poros tridimensionais (grupo espacial $Ia3d$) e o MCM-50 (Figura 1c) consiste em uma fase lamelar estabilizada de alto fator de empacotamento (grupo espacial $p2$) (BHATTACHARYYA, LELONG e SABOUNGI, 2007; HOFFMANN *et al.*, 2006).

O MCM-41, com sua mesofase hexagonal, possui poros altamente regulares com tamanho uniforme, cujos diâmetros estão na faixa de 1,5 a 10 nm, dependendo dos moldes usados, da adição de compostos orgânicos auxiliares e dos parâmetros de reação. Os poros consideravelmente maiores que os materiais cristalinos como zeólitas, ofereceram, assim, novas aplicações em catálise, separação química, meios de adsorção e materiais compósitos avançados (ZHAO, LU e MILLAR, 1996).

Figura 1 – Estruturas dos materiais mesoporosos M41S: (a) MCM-41, (b) MCM-48 e (c) MCM-50.



Fonte: HOFFMANN *et al.*, 2006.

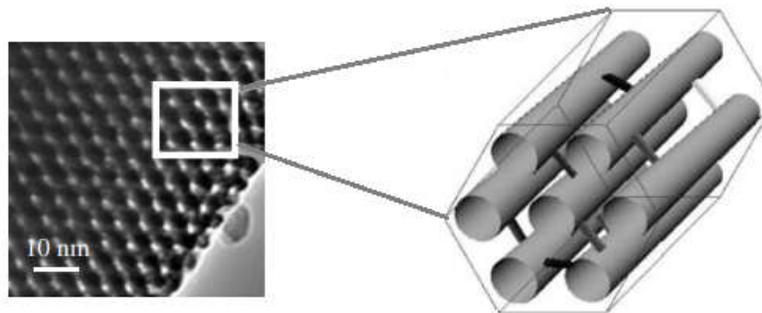
Desenvolvida, em 1998, na Universidade da Califórnia – Santa Bárbara, Estados Unidos, pelo grupo de Stucky, a família de materiais mesoporosos SBA (Santa Bárbara Amorfo), altamente ordenados, com 2 a 30 nm de tamanho de poros, foram sintetizadas sob condições ácidas, usando surfactante não-iônico como agente direcionador. Sendo o

SBA-15 um dos materiais mais importantes do grupo SBA, sua estrutura mesoporosa é hexagonal, com áreas superficiais BET entre $690\text{-}1040\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e tamanhos de poros de 4,6 a 30 nm (ZHAO *et al.*, 1998a; ZHAO *et al.*, 1998b).

O SBA-15 possui estrutura hexagonal ($p6mm$) semelhante ao MCM-41. Porém, a sílica mesoporosa SBA-15 apresenta maior estabilidade hidrotérmica devido às paredes de sílica mais espessas (3,1 a 6,4 nm) e possui poros maiores (4,6 a 30 nm) quando comparado a mesoestrutura MCM-41. Além disso, sua estrutura hexagonal possui uma combinação de micro e mesoporos (Figura 2). Os microporos correspondem até 30% do volume total de poros e são originados da penetração da extremidade hidrofóbica do surfactante nas paredes de sílica à medida que o composto orgânico-inorgânico é formado (LINSSEN *et al.*, 2003).

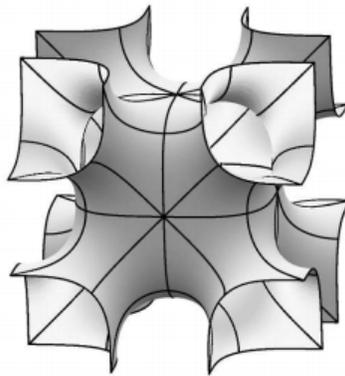
O SBA-16 é uma sílica mesoporosa cúbica ($Im3m$) que possui uma estrutura de gaiolas esféricas (Figura 3) com um grande parâmetro celular (17,6 nm), um tamanho de poro de 5,4 nm, um volume de poro de $0,45\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ e uma área superficial BET de $740\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Essa estrutura de gaiola da SBA-16 com seu grande parâmetro de célula tem vantagens potenciais para aplicações de catálise e separação (ZHAO *et al.*, 1998b).

Figura 2 - Representação da estrutura porosa hexagonal SBA-15 a partir da análise de microscopia de transmissão.



Fonte: WILSON e LEE, 2016.

Figura 3 - Representação da estrutura porosa cúbica dos materiais SBA-16.



Fonte: GOBIN, 2006.

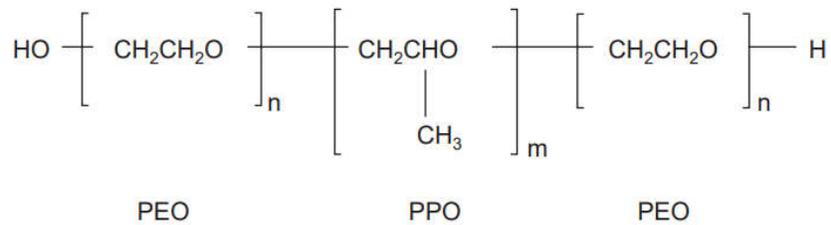
2.2.1. Síntese de Materiais Mesoporosos

As sílicas mesoporosas do tipo M41S são geralmente sintetizadas em meio aquoso empregando no mínimo quatro reagentes: um solvente (água e/ou etanol); um precursor de sílica – tetraetilortosilicato (TEOS), tetrametilortosilicato (TMOS), ortossilicato de tetrabutilo (TBOS), sílica sol, sílica *Fumed*, silicato de sódio – ; um agente direcionador de estrutura – brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), hidróxido de sódio ou hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH); e um catalisador, ácido ou básico. A mistura é agitada, envelhecida e colocada em autoclave, em sistema estático, por um tempo determinado. Finalmente, o surfactante é removido por carbonização ou extração com solventes, tendo como resultado um material com poros bem definidos que se repetem periodicamente (BHATTACHARYYA, LELONG e SABOUNGI *et al.*, 2007; NAIK e GHOSH, 2009).

Zhao *et al.* (1998a) sintetizou o SBA-15 usando o copolímero tribloco Pluronic P123 (EO₂₀PO₇₀-EO₂₀) como surfactante, TEOS como fonte de sílica e ácido clorídrico. Já o SBA-16, mesoestrutura cúbica da família SBA, foi desenvolvido aplicando a mesma rota sintética do SBA-15, em meio ácido, porém, utilizando como surfactante o copolímero tribloco Pluronic F127 (EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆) (ZHAO *et al.*, 1998b). Os copolímeros do tipo tribloco (PEO-PPO-PEO) (Figura 4), poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno), são bons direcionadores de mesoestrutura, devido ao seu caráter anfifílico, disponibilidade comercial de baixo custo e biodegradabilidade (ZHAO *et al.*, 1998a). No entanto, a síntese desses materiais ainda

tem um alto custo devido à complexidade no processamento de obtenção do tetraetilortosilicato (TEOS). Como alternativa, Rahmat *et al.* (2016), estudou o uso do silicato de sódio (Na_2SiO_3) como fonte de sílica para sintetizar o SBA-15, conseguindo obter materiais com simetria 2D-hexagonal (p6mm) e características padrão dessa estrutura mesoporosa, porém, com menor área superficial.

Figura 4 - Estrutura molecular dos copolímeros tribloco.



Fonte: FUSCO, BORZACCHIELLO e NETTI, 2006.

Existem vários métodos de síntese para estes materiais, contudo o método sol-gel é um dos mais utilizados e foi o método empregado nas sínteses dos materiais deste trabalho. A síntese sol-gel é um método versátil para a obtenção dessas sílicas mesoporosas (ALMEIDA, 2011). Esse método compreende a preparação de uma solução, seguida da gelificação desta e da subsequente remoção do solvente.

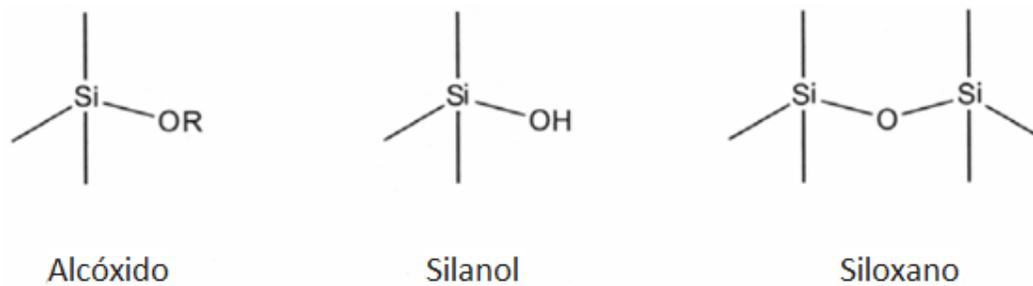
Um gel consiste de uma rede tridimensional contínua, a partir da aglomeração de partículas coloidais. No caso de gel polimérico, a rede é construída a partir da ligação de cadeias poliméricas. Já o sol consiste numa solução de partículas coloidais que não são dissolvidas, mas que não se aglomeram ou sedimentam. A aglomeração de pequenas partículas ocorre devido às forças de *Van der Waals*, como tendência a diminuir a energia superficial total. Porém as fracas forças de *Van der Waals* não se aplicam as partículas de sol, que criam forças repulsivas. A estabilização é resultante da formação de uma dupla camada de grupos iônicos na partícula (PIERRE, 2006).

O método sol-gel ocorre em cinco etapas, divididas em: formação de um sol (hidrólise e condensação de moléculas); gelificação (transformação sol-gel); envelhecimento; secagem; e calcinação. Pierre (2006) e Almeida (2011), descreveram essas etapas:

- *Formação de um sol*

O ponto de partida para a formação de um gel de sílica são os alcóxidos ou os silanóis, formados por uma fonte de sílica na presença de água (Figura 5).

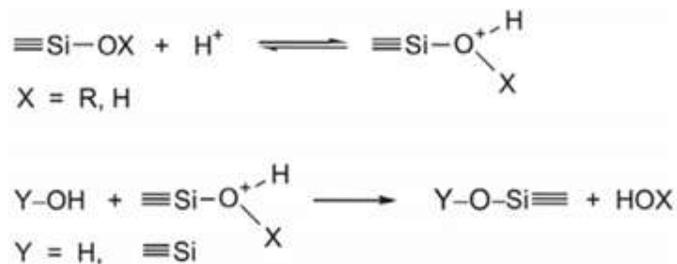
Figura 5 - Grupos silício-oxigênio relevantes para processo sol-gel.



Fonte: PIERRE, 2006.

Em meio ácido, o átomo de oxigênio presente em Si-OH ou Si-OR é protonado e H-OH ou H-OR são bons grupos abandonadores. A densidade eletrônica é deslocada do átomo de Si, tornando-a mais acessível para reação com água (hidrólise) ou silanol (condensação) (Figura 6).

Figura 6 - Reações de hidrólise e condensação em meio ácido.



Reação de Hidrólise: X = R, Y = H

Reação de Condensação: X = R or H, Y = Si≡

Fonte: PIERRE, 2006.

Em meio básico o ataque nucleofílico no átomo central de Si ocorre pelas espécies OH⁻ ou Si-O⁻, que são formadas por dissociação de água ou silanolato (Si-OH). As reações, mostradas na Figura 7, ocorrem por substituição nucleofílica bimolecular

(S_N2), onde OH⁻ substitui OR⁻ (hidrólise) ou Si-OH substitui OH⁻ ou OR⁻ (condensação) (PIERRE, 2006).

Figura 7 - Reações de hidrólise e condensação em meio básico.



Reação de Hidrólise: X = R, Y = H

Reação de Condensação: X = R or H, Y = Si≡

Fonte: PIERRE, 2006.

O processo de condensação é dinâmico e reversível e influenciado pelo tipo de precursor pelo tipo de solvente e catalisador empregado, pela temperatura, pelo pH e pelas concentrações relativas e absolutas dos reagentes.

- *Gelificação*

Durante a reação de condensação as partículas de sol vão se agregando, formando uma rede tridimensional contínua (transição sol-gel), aumentando a viscosidade até que um gel seja formado. Quando o gel é formado, um grande número de partículas de sol ainda não reagiu. Portanto, o envelhecimento do gel é uma etapa muito importante no processo.

- *Envelhecimento*

O gel ainda ativo contém partículas de sol e aglomerados, os quais continuarão a reagir e se condensar. As partículas menores de sol podem ser dissolvidas para alimentar o crescimento das partículas maiores. O crescimento da rede só para quando a diferença na solubilidade entre a maior e a menor partícula de sol é mínima, pois partículas menores se dissolvem mais rápido que os agregados. Assim, a estrutura pode mudar consideravelmente com o tempo, dependendo do pH, temperatura e solvente.

- *Secagem*

Antes da secagem propriamente dita, o gel formado é separado da solução passando pelos processos de decantação, filtração ou centrifugação e lavagem com água destilada e/ou deionizada. Em seguida, é realizada a etapa de secagem que tem como objetivo eliminar o solvente que se encontra nos poros do material formado. A secagem pode ser realizada a temperatura ambiente ou em estufa.

- *Calcinação*

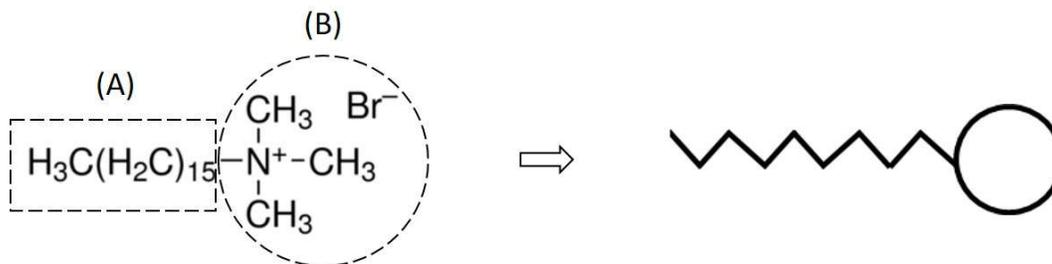
Quando o material atinge um grau suficiente de condensação, direcionadores orgânicos (surfactantes) não são mais necessários e podem ser removidas para abrir a estrutura porosa. Esta etapa influencia diretamente nas propriedades texturais do material obtido, tais como: área específica, volume poroso e distribuição do tamanho de poros. Normalmente, a calcinação é realizada em atmosfera dinâmica de nitrogênio, oxigênio ou ar, a temperatura elevada com taxas de aquecimento lentas por um período prolongado, para dar porosidade e resistência mecânica ao material.

2.2.2. Mecanismos de Formação da Estrutura Mesoporosa

Vários mecanismos foram propostos para explicar a formação de materiais mesoporosos. Como já exposto, o processo de modelagem consiste no uso de uma solução de síntese e uma molécula que funciona como um molde. Esta molécula molde é geralmente descrita como uma estrutura central em que uma rede tridimensional se forma em torno dela. A cavidade criada após a remoção do molde corresponde aos poros, que deve reter as características morfológicas e estereoquímicas da estrutura central (KLEITZ, SCHMIDT e SCHUTH, 2003).

De uma forma geral, todos esses mecanismos sugerem que os surfactantes atuam como um agente direcionador de estrutura que leva à formação da estrutura porosa final. Os surfactantes são anfifílicos, ou seja, são moléculas constituídas por duas regiões distintas dentro da mesma molécula (Figura 8), uma extremidade hidrofílica (polar) e outra extremidade hidrofóbica (apolar). Essa característica faz com que as moléculas em solução se auto-organizem de forma a minimizar o contato com as extremidades incompatíveis (AMBILI, 2011).

Figura 8 - Ilustração da molécula anfifílica CTABr: (A) Extremidade hidrofóbica (apolar) e (B) extremidade hidrofílica (polar).



Fonte: Autora, 2023.

As moléculas surfactantes podem ser classificadas de acordo com a extremidade hidrofílica como: catiônicos, aniônicos, anfóteros e não-iônicos. Os surfactantes catiônicos são compostos orgânicos que formam cátions em solução aquosa (o grupo hidrofílico carrega uma carga positiva); os surfactantes aniônicos são compostos orgânicos que se dissociam em água formando ânions com radical de hidrocarbonetos de cadeia longa (o grupo hidrofílico carrega uma carga negativa); os surfactantes anfóteros são substâncias que em solução básica se comportam como surfactantes aniônicos e em solução ácida se comportam como surfactantes catiônicos; e os surfactantes não-iônicos são substâncias incapazes de se dissociarem e formar íons (BHATTACHARYYA, LELONG e SABOUNGI, 2007).

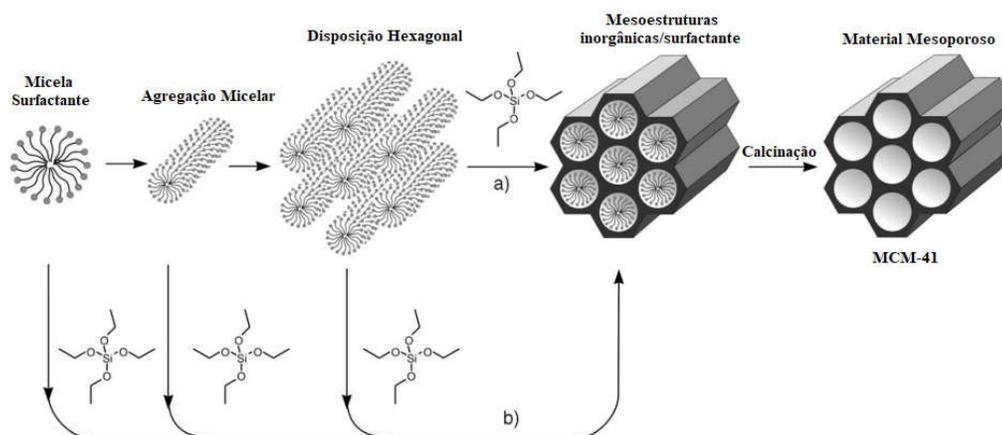
Os surfactantes em meio aquoso alteram a orientação estrutural dependendo de sua concentração. Em baixa concentração, as moléculas de surfactante existem como monomoléculas, à medida que a concentração de surfactante é aumentada e fica acima da concentração micelar crítica (CMC), ocorre a formação de micelas, que por sua vez se unem formando agregados micelares. A forma das micelas depende de vários fatores, tais como o pH, a concentração do surfactante, a temperatura, entre outros (NAIK e GHOSH, 2009).

Kresge e Beck *et al.* (1992) propuseram o mecanismo de direcionamento por cristal líquido (*Liquid Crystal Template* - LCT) para a síntese de materiais M41S. Onde esses surfactantes, na forma de uma fase líquido-cristalina liotrópica (mistura de moléculas anfifílicas e solventes), conduzem à montagem de uma mesoestrutura ordenada durante a condensação dos precursores de sílica sob condições básicas (HOFFMANN *et al.*, 2006).

A Figura 09 mostra os dois diferentes caminhos que explicam os possíveis mecanismos de formação desses materiais mesoporosos (HOFFMANN *et al.*, 2006; NAIK e GHOSH, 2009):

- Neste caminho o surfactante em solução, à alta concentração e sob as condições prevalentes (temperatura, pH), forma uma fase líquido-cristalina liotrópica (mesofase) sem a necessidade da presença de precursores inorgânicos. A fonte de sílica é depositada na superfície dos agregados de surfactante. A polimerização dos precursores inorgânicos leva à formação da mesoestrutura orgânica-inorgânica. A remoção do surfactante é realizada através da calcinação, gerando uma estrutura aberta e mesoporosa.
- Por outro caminho, o precursor inorgânico influencia a formação fase de cristal líquido com arranjo hexagonal, cúbico ou laminar, a concentrações mais baixas de moléculas surfactantes, através da denominada auto-montagem cooperativa do surfactante e das espécies inorgânicas já adicionadas.

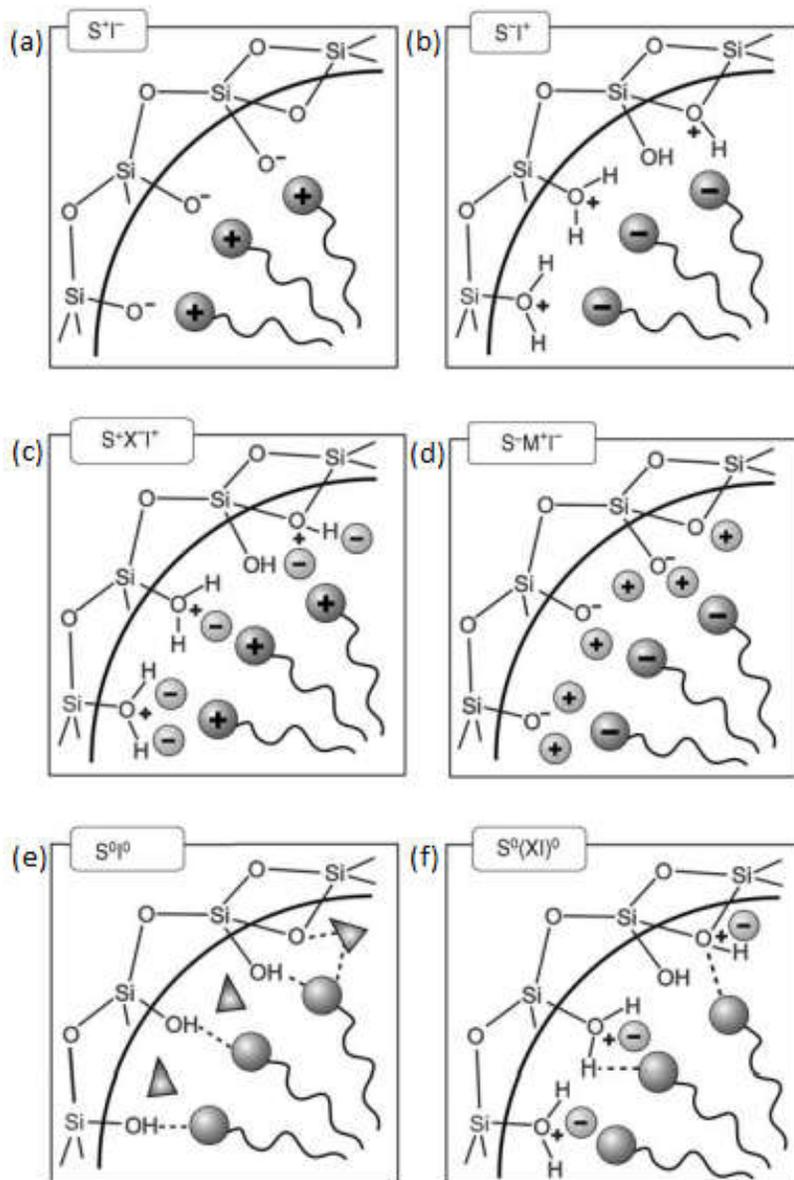
Figura 9 - Possíveis caminhos mecânicos para a formação do MCM-41.



Fonte: HOFFMAN *et al.*, 2006.

Uma premissa fundamental para este mecanismo de formação de mesoestruturas é a interação entre a extremidade hidrofílica (polar) do surfactante e o precursor de sílica. A Figura 10 ilustra a interação entre as espécies moleculares orgânicas e inorgânicas (catiônicas ou aniônicas) para formar as matrizes bifásicas periódicas tridimensionais. Na qual é composta por quatro rotas de síntese com (S^+I^-), (S^-I^+), ($S^+X^-I^+$) e ($S^-M^+I^-$) que são combinações diretas e mediadas entre o surfactante (catiônico S^+ ou aniônico S^-) e precursor inorgânico (catiônico I^+ ou aniônico I^-) (HUO *et al.*, 1994): a rota de síntese é denominada S^+I^- quando a reação ocorre em meio básico, as espécies de sílica estão carregadas negativamente e são usados surfactantes catiônicos (Figura 10(a)). Do contrário, sob condições ácidas, as espécies de sílica são carregadas positivamente e para obter a interação são usados surfactantes aniônicos, S^-I^+ (Figura 10(b)). Já para obter uma interação com o surfactante catiônico, em meio ácido, onde a sílica também é carregada positivamente, é necessário adicionar um íon intermediário X^- (geralmente um haleto), formando $S^+X^-I^+$ (Figura 10(c)). Da mesma forma, interações entre surfactantes aniônicos e espécies de sílica carregadas negativamente, em meio básico, é possível usando um íon intermediário M^+ , ($S^-M^+I^-$) (Figura 10(d)). Além dessas rotas, há os casos em que surfactantes não-iônicos são utilizados, espécies de sílica não são carregadas (S^0I^0 ; Figura 10(e)) ou pares de íons ($S^0(XI)^0$) (Figura 10(f)) estão presentes, e as interações são mediadas por ligações de hidrogênio (HOFFMANN *et al.*, 2006).

Figura 10 - Interações entre as espécies inorgânicas e o grupo hidrofílico do surfactante, possíveis rotas sintéticas em meios ácidos, básicos ou neutros. Interações eletrostáticas: (a) $S^+ I^-$, (b) $S^- I^+$, (c) $S^+ X^- I^+$ e (d) $S^- M^+ I^-$; e através de pontes de pontes de hidrogênio: (e) $S^0 I^0$, (f) $S^0 (XI)^0$.



Fonte: HOFFMAN *et al.*, 2006.

2.3. MESOESTRUTURAS DE SÍLICA MODELADAS COM NÃO-SURFACTANTES

Como apresentado na seção 2.2, materiais mesoporosos podem ser preparados usando como moldes surfactantes iônicos (aniônicos ou catiônicos) ou neutros, no entanto, esses moldes mais comumente usados são sintéticos, com alto custo e toxicidade. Dessa forma, é relevante a busca por moldes alternativos com rota de modelagem de baixo custo e com menos impacto ambiental para materiais mesoporosos. A biomassa, um recurso renovável, pode ser uma importante fonte de geradores de poros. Como Wei *et al.* (1999), que apresentaram uma nova rota de modelagem não-surfactante, preparando materiais de sílica mesoporosa por meio de reação sol-gel de tetraetilortosilicato (TEOS), catalisada por HCl e na presença dos moldes de D-glicose, ácido dibenzoil-L-tartárico e D-maltose, revelando que essas moléculas não-surfactantes atuam como moldes, que após sua remoção foi possível obter estruturas com alta área de superfície específica de aproximadamente $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, volume de poros em torno de $0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e diâmetro de poros de 3,2-3,5 nm.

Lee *et al.* (2011) estudaram o efeito da mistura do surfactante CTAB com a sacarose como agente de modelagem na mesoestrutura de sílica, em comparação com a MCM-41 modelada somente com a CTAB, resultando na formação de uma mesoestrutura de morfologia única com distribuição de tamanho de poros bimodal centrada em 2,1 nm e 7,0 nm, revelando, portanto, que tanto o CTAB quanto a sacarose agem independentemente como surfactantes.

Sintetizar materiais mesoporosos a partir de moldes naturais e abundantemente disponíveis, como o polissacarídeo celulose, foi alvo do estudo apresentado por Voronova *et al.* (2017), no qual utilizaram como molde partículas de celulose nanocristalina, preparadas por meio da hidrólise ácida da celulose, para a síntese de sílicas mesoporosas pelo método sol-gel. Algumas pesquisas também foram direcionadas para o uso de polímeros a base de quitosana, que é um biopolímero obtido a partir da desacetilação da quitina. A quitina, que é extraída da casca de crustáceos, moluscos e insetos na natureza, é o segundo polissacarídeo renovável mais abundante na natureza (EL KADIB e BOUSMINA, 2012). Porém, o seu uso na preparação de materiais pode ser limitado por sua baixa solubilidade, sendo necessária a desacetilação da quitina para obtenção da quitosana, que tem sido empregada para estruturar materiais à base de sílica devido à sua solubilidade em meio ácido e seus ricos grupos químicos

(AKINJOKUN, OJUMU e OGUNFOWOKAN, 2016). Pedroni *et al.* (2000), também apresentaram uma abordagem inovadora ao sintetizar um material de sílica porosa através da hidrólise hidrotérmica de silicato de sódio, usando a quitosana como molde em comparação com o tensoativo catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) da MCM-41.

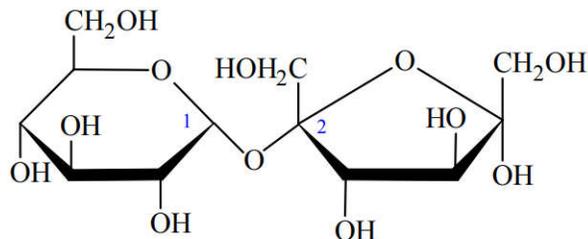
2.3.1. Sacarose

Diante das considerações mencionadas acima, dentre os enfoques deste trabalho está a preparação de materiais mesoporosos com a rota de síntese de estruturas do tipo SBA, sob condições ácidas e usando a sacarose como agente direcionador da estrutura. Esse carboidrato de baixo peso molecular, conhecido desde o ano 200 a.C., é um alimento natural e amplamente utilizado como ingrediente, portanto, produzido em grande escala por diversos países, e possui como principais fontes naturais a beterraba (*Beta vulgaris*) e a cana-de-açúcar (*Sacharum officinarum*), sendo a cana-de-açúcar responsável por 60-70% da produção mundial (FERREIRA, ROCHA e SILVA, 2009). De acordo com a *International Sugar Organization (ISO)*, a estimativa para produção mundial de sacarose em 2022/2023 será de 182,14 milhões de toneladas, 3,5% a mais que no ciclo 2021/22 (CEPEA, 2023). O Brasil, maior produtor mundial de cana-de-açúcar, produziu na safra 2021/22 um total de 585,2 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, sendo a produção de sacarose, a partir desta matéria-prima, correspondente a 35,04 milhões de toneladas neste mesmo período (CONAB, 2022). E sua química tem atraído considerável interesse por ser uma fonte de matéria orgânica barata, pura, estável e quimicamente reativa. De modo que, diante da sua importância, esse ramo da química, por analogia à petroquímica, é denominado como sucroquímica e abrange todos os processos que utilizam a sacarose como matéria-prima de materiais ou compostos de interesse industrial (QUENEAU *et al.*, 2007).

A sacarose é um dissacarídeo composto pela união de dois monossacarídeos, ou seja, pela ligação glicosídica α,β -(1,2) entre a α -D-glicose e a β -D-frutose, indicando que a ligação ocorre entre os carbonos anoméricos de cada açúcar (C1 na glicose e C2 na frutose) (Figura 11). Quando extremidade na qual se localiza o carbono anomérico está livre, o açúcar é redutor e quando o carbono anomérico de ambos os monossacarídeos reage para formar a ligação glicosídica, o açúcar não é mais redutor.

Portanto, a sacarose é um açúcar não-redutor e também não apresenta atividade óptica (mutarrotação) (MOTTA, 2005).

Figura 11 – Molécula da Sacarose.

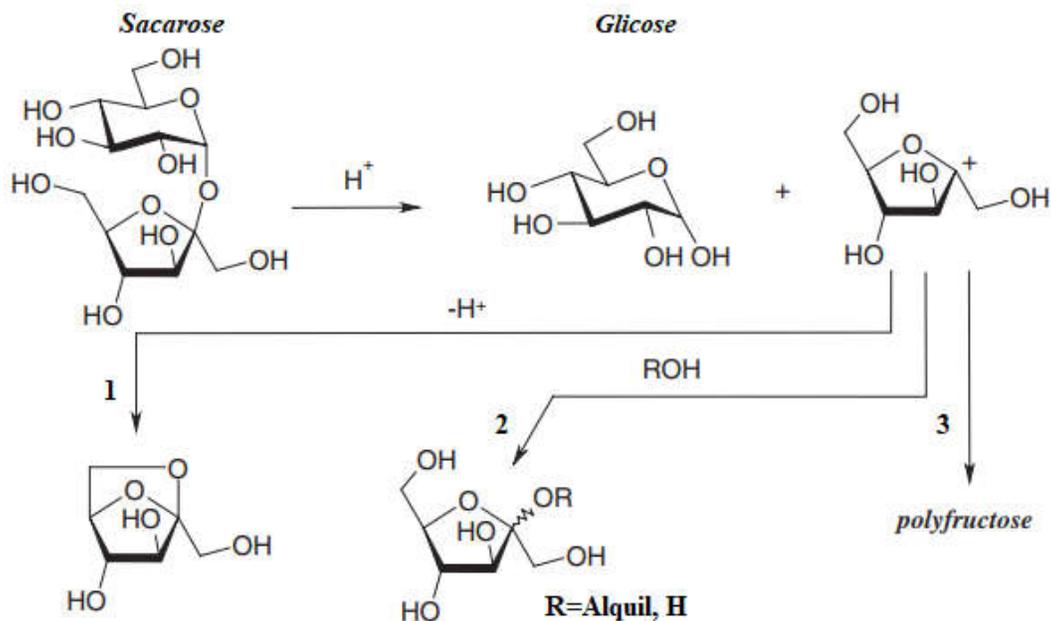


Sacarose, ligação $\alpha(1\rightarrow2)$

Fonte: MOTTA, 2005.

A sacarose possui uma inerente fragilidade da ligação glicosídica, sendo sensível ao calor sob várias condições de pH. A hidrólise da sacarose ocorre facilmente pela invertase (enzima que catalisa a hidrólise da sacarose promovendo a sua inversão em frutose e glicose), no entanto, quando esse dissacarídeo é dissolvido, por exemplo, em HCl e álcool metílico, fornece como produtos iniciais glicose e metilfrutósídeo (PURVES e HUDSON, 1934). Na Figura 12, podemos observar o esquema dessa reação de transglicosilação, que consiste na formação de glicose e frutósídeos a partir da sacarose por reação com álcoois sob condições ácidas, onde o átomo de oxigênio glicosídico é retido pela glicose e o cátion frutossil oxônio reage com as espécies nucleofílicas disponíveis, nesse caso um álcool. Ao usar álcoois menos reativos neste processo, como o metanol e o etanol, frutósídeos (1) formados inicialmente acabam degradando e formando misturas complexas, como anidromonossacarídeos (2) e polímeros (3) resultantes da autoglicosilação (reversão ácida) dos resíduos de monossacarídeos (MOODY e RICHARDS, 1981; QUENEAU *et al.*, 2007).

Figura 12 – Degradação da sacarose em condições ácidas.



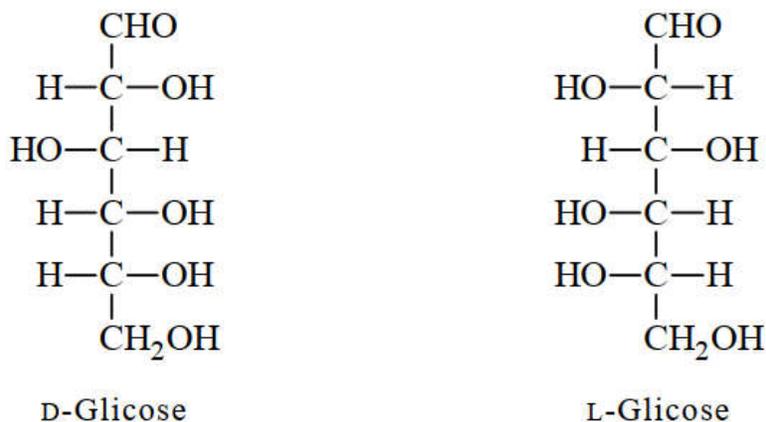
Fonte: Adaptada de QUENEAU *et al.*, 2007.

2.3.2. D-Glicose

Os carboidratos estão entre os compostos orgânicos mais comuns encontrados na natureza e a glicose é o monossacarídeo mais abundante. A D-glicose, que apresenta fórmula $C_6H_{12}O_6$ e peso molecular $180,159 \text{ g.mol}^{-1}$, é o principal açúcar de seis carbonos (*hexose*) e serve de unidade básica para alguns carboidratos, no amido e na celulose as unidades de D-glicose estão conectadas através de ligações α e β , respectivamente, para formar polímeros de cadeia longa (SCHENCK, 2006).

De acordo com Motta (2005), a glicose é um monossacarídeo com grupo aldeídico (*aldose*), possui átomos de carbono assimétricos (quirais) e em sua estrutura o esqueleto dos carboidratos está orientado verticalmente com o carbono mais oxidado no topo. Sua série L é imagem especular (*enantiômero*) de seu correspondente da série D (Figura 13).

Figura 13 – Ciclização da glicose com formação dos anômeros α e β .

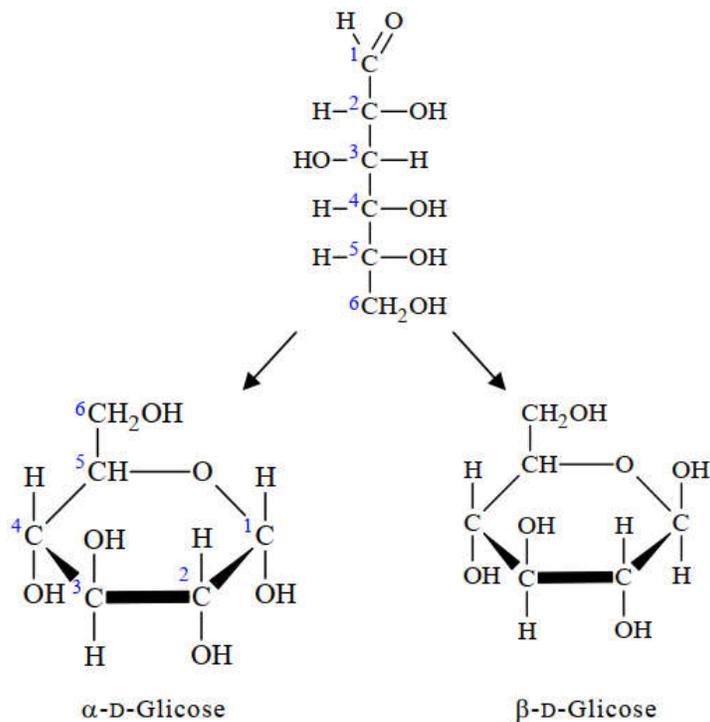


Fonte: MOTTA, 2005.

Esses monossacarídeos, através da reação de ciclização intramolecular, são produtos mais estáveis quando apresentam o grupo carbonila ligado covalentemente com uma das hidroxilas presentes ao longo da sua cadeia (MOTTA, 2005).

No caso da cadeia aberta da glicose, o aldeído em C1 reage com a hidroxila em C5 produzindo um anel com seis átomos (5 carbonos e 1 oxigênio), denominado de *piranose*. No monossacarídeo cíclico o carbono C1 é designado *carbono anomérico* e se constitui em um centro de assimetria adicional com duas formas *anômeras* resultantes, α -D-glicose e β -D-glicose. Podemos observar na Figura 14, que o grupo OH ligado ao carbono anomérico (C1), em α está abaixo do plano do anel e em β está projetado acima do plano do anel. A α -D-glicose e β -D-glicose, em solução aquosa, atingem uma mistura de equilíbrio que contém 63,6% do anômero β , 36,4% do anômero α e 1% da forma aberta linear (MOTTA, 2005).

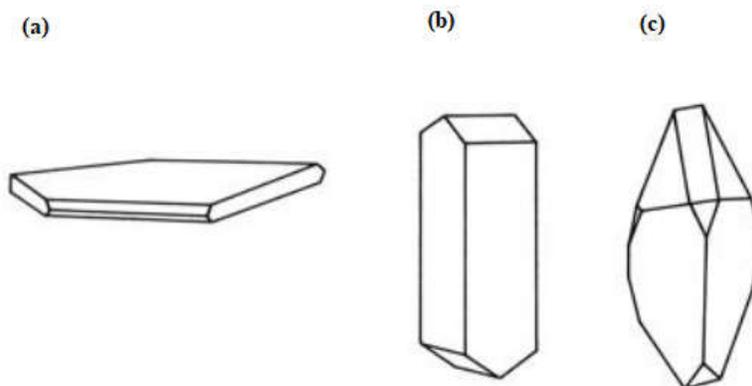
Figura 14 – Ciclização da glicose com formação dos anômeros α e β .



Fonte: MOTTA, 2005.

A glicose é encontrada na natureza predominantemente na configuração D e apresenta três formas cristalinas, conforme a Figura 15. O cristal de α -D-glicose monohidratada apresenta forma monoclinica (Figura 15(a)), enquanto que, os cristais de α e β -D-glicose anidra são ambos na forma ortorrômbica (Figura 15(b) e 15(c), respectivamente).

Figura 15 – Formas cristalinas da glicose: (a) α – Monohidrato; (b) α – Anidro; (c) β – Anidro.



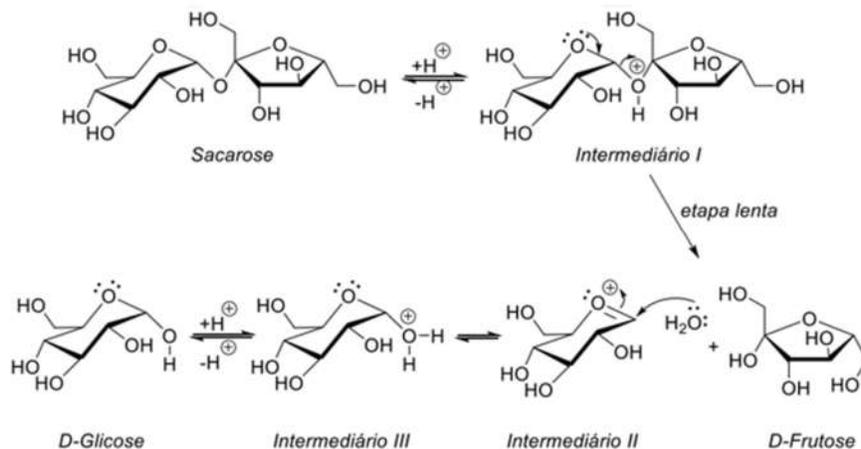
Fonte: SCHENCK, 2006.

A D-glicose apresenta uma grande diversidade de matéria-prima, tendo o amido como sua principal fonte de produção, onde cerca de 34% do amido produzido é utilizado para a obtenção desse monossacarídeo (FERREIRA, ROCHA e SILVA, 2009).

Silva, Freitas Filho e Freitas (2018) descreve a obtenção industrial da D-glicose através de processos distintos, como a hidrólise ácida, utilizando principalmente sacarose, amido e celulose; e a hidrólise enzimática, utilizando principalmente a sacarose e o amido.

A hidrólise ácida da sacarose (Figura 16) ocorre a partir da protonação do oxigênio da ligação α -glicosídica, obtendo um *intermediário I*, que sofre um rearranjo e quebra intramolecular, formando a frutose e um *intermediário II*. Em seguida, o *intermediário II* sofre um ataque nucleofílico da água levando a um *intermediário III*, que, por fim, sofre a desprotonação formando a D-glicose (SILVA, FREITAS FILHO e FREITAS, 2018).

Figura 16 – Mecanismo de hidrólise da sacarose em meio ácido.

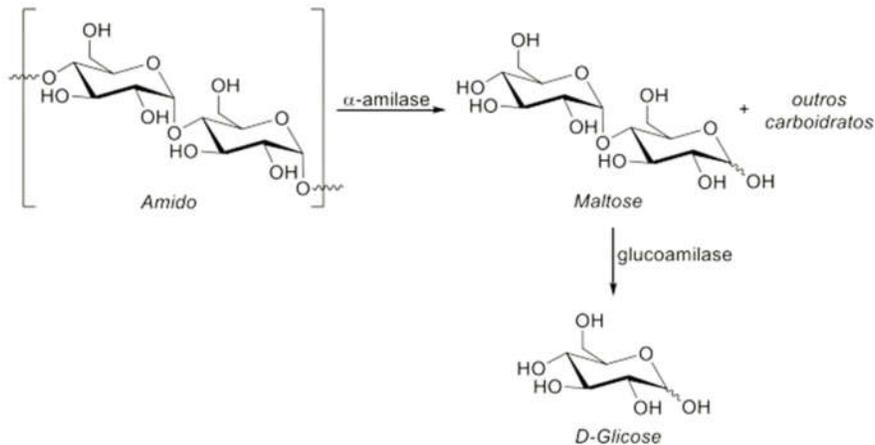


Fonte: SILVA, FREITAS FILHO e FREITAS, 2018.

Como uma alternativa ao emprego de catalisadores químicos, podem ser usadas as enzimas como catalisadores nas reações para a produção de D-glicose, que reduzem a formação de subprodutos, evitando uma etapa posterior de purificação, além de poderem ser recuperadas e formarem produtos biodegradáveis. Como na hidrólise enzimática da sacarose, onde esse dissacarídeo pode ser catalisado pela enzima invertase, que pode ser obtida a partir de micro-organismos (*Saccharomyces cerevisiae*), produzindo uma mistura equimolar de D-glicose e D-frutose (açúcar invertido). E na

hidrólise enzimática do amido (Figura 17), em que a matéria-prima é, primeiramente, colocada em tratamento com a enzima α -amilase (α -1,4-glucoan-4-glucoanohidrolase) produzindo a maltose (dissacarídeo) e outros carboidratos, em seguida, ocorre a hidrólise da ligação glicosídica (1,4), através da enzima glucoamilase (1,4- α -D-glucoan-glucohidrolase), produzindo a D-glicose (SILVA, FREITAS FILHO e FREITAS, 2018).

Figura 17 – Hidrólise enzimática do amido.

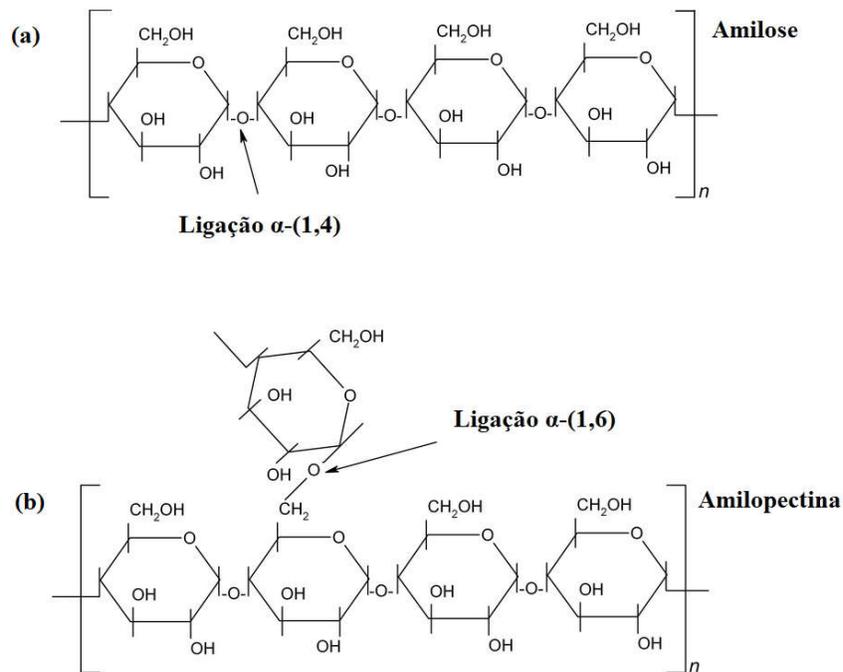


Fonte: SILVA, FREITAS FILHO e FREITAS, 2018.

2.3.3. Amido

O amido é um polissacarídeo constituído por cadeias de amilose e amilopectina. A amilose é formada por unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas α -(1,4), originando uma cadeia linear e helicoidal. Enquanto a amilopectina é formada por unidades de glicose unidas em α -(1,4) e α -(1,6), formando uma estrutura ramificada (Figura 18). Geralmente, o amido contém 20-25% de amilose e 75-80% de amilopectina. A amilose é um biopolímero semicristalino solúvel em água quente, enquanto a amilopectina é altamente cristalina e insolúvel em água quente. A proporção em que estas estruturas aparecem depende da fonte deste carboidrato, da variedade de uma mesma espécie e, ainda, em uma mesma variedade, do grau de maturação da planta. Estas variações podem resultar em grânulos de amido com diferentes propriedades físico-químicas e funcionais (BERTOFT, 2017; MATHEW *et al.*, 2014).

Figura 18 - Estrutura química da amilose (a) e da amilopectina (b).



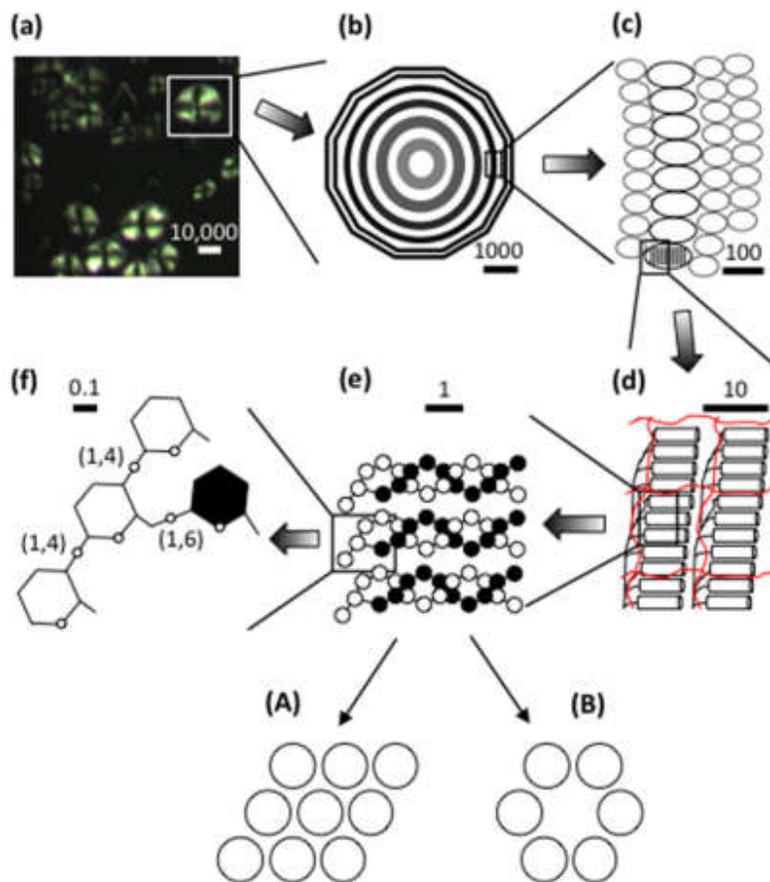
Fonte: MATHEW *et al.*, 2014.

A morfologia dos grânulos de amido é bastante complexa, com partes cristalinas e amorfas. Ao observar grânulos de amido de milho sob luz polarizada verifica-se um nível de organização estrutural dos grânulos (Figura 15), composto por anéis cristalinos, anéis semicristalinos e hilo (origem do crescimento do grânulo). Os anéis são formados por “bloquetes”, que por sua vez são constituídos de lamelas cristalinas e amorfas formadas por hélices duplas (cilindros) e segmentos ramificados de amilopectina (linhas pretas), respectivamente. A região mais cristalina é formada por segmentos curtos de cadeia externa de amilopectina. As moléculas de amilose (linhas vermelhas) são intercaladas entre as moléculas de amilopectina. Na região mais compacta, os segmentos moleculares organizados que estão confinados aos cristalitos são mais resistentes ao processo de hidrólise ácida. Estas regiões se alternam com regiões amorfas, que são pouco ramificadas e menos compactadas na cadeia da amilopectina, sendo, portanto, mais suscetíveis à hidrólise ácida (MATHEW *et al.*, 2014; CEREDA *et al.*, 2001).

O amido apresenta diferentes padrões de difração de raios X a depender da sua fonte, que podem ser do tipo A, B ou C. As duplas hélices formam cristais polimórficos A ou B (Figura 19), no cristal do tipo A, as hélices duplas são compactadas em uma

célula unitária monoclínica, com baixo teor de água, enquanto no cristal do tipo B, as hélices duplas são empacotadas em uma célula unitária hexagonal mais hidratadas. Grânulos com um padrão misto (combinação do tipo A e B) são designados de tipo C (MATHEW *et al.*, 2014).

Figura 19- Estrutura do grânulo de amido: (a) Grânulos de amido de milho observados sob luz polarizada, (b) Anéis de crescimento estendendo-se do hilo, (c) “Bloquetes” em anéis semicristalinos (pretos) e amorfos (cinza), (d) Lamelas cristalinas e amorfas formadas por hélices duplas (cilindros) e segmentos ramificados de amilopectina (linhas pretas), respectivamente (e) Três duplas hélices de amilopectina, (f) Ligações α - (1,4) e α - (1,6) na base da dupla hélice.



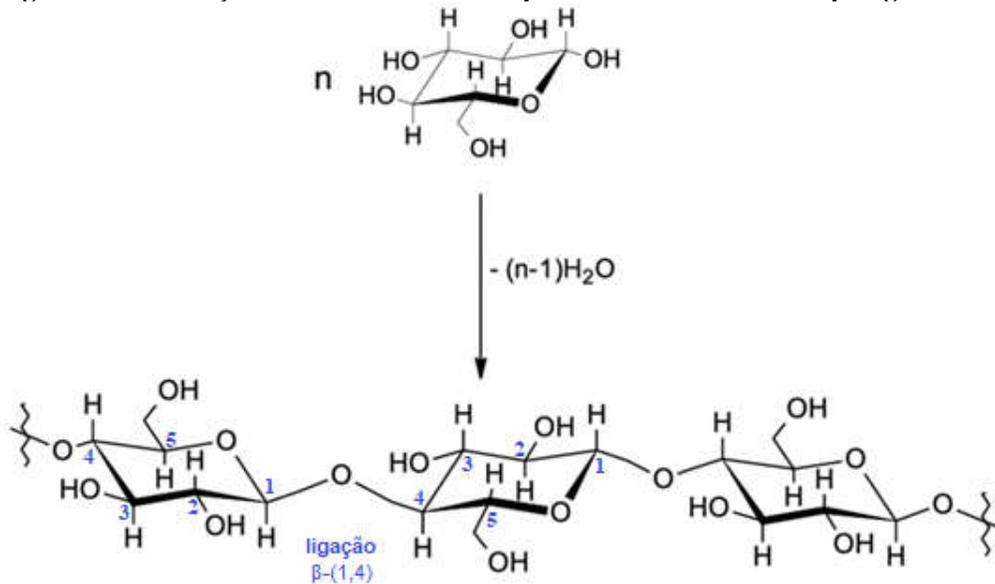
Fonte: MATHEW *et al.*, 2014.

2.3.3. Celulose

Esse polímero natural de estrutura rígida é a base estrutural das células vegetais e, portanto, é a substância natural mais importante produzida pelos organismos vivos e o material de origem vegetal mais abundante na terra (FENGEL e WEGENER, 1983).

É um homopolissacarídeo linear de elevado peso molecular (300.000 a 500.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), considerável grau de cristalinidade, insolúvel em água e formado por unidades do monossacarídeo β -D-glicose, que são unidas por ligações β -(1,4) glicosídicas (MARTINS, 1980). Na Figura 20 podemos observar que as unidades de glicose são ligadas entre si pela eliminação de uma molécula de água entre seus grupos hidroxila no carbono 1 e carbono 4. Onde a posição β do grupo OH em C1 precisa de um giro da unidade de glicose seguinte em torno do eixo C1-C4 do anel (FENGEL e WEGENER, 1983).

Figura 20 – Formação da cadeia de Celulose pela união de unidades de β -D-glicose.



n = unidade repetida (glucose)

Fonte: Adaptada de MORAES, NASCIMENTO e MELO, 2005.

Como visto, assim como o amido, a celulose também é um polímero de glicose. Entretanto, no amido são encontradas somente ligações α -(1,4), sendo esta, a grande diferença entre esses dois polímeros de glicose. A cadeia de celulose é alongada e as unidades de glicose estão dispostas em um plano. Uma das razões para este arranjo é a ligação β -glicosídica, onde apenas a posição β do grupo hidroxila em C1 permite um alongamento da cadeia molecular. E a ligação α -OH e α -glicosídica, respectivamente, levam a uma cadeia molecular helicoidal, como ocorre com a amilose no amido (FENGEL e WEGENER, 1983).

As cadeias de celulose nas paredes celulares das plantas são arranjadas compactamente, de modo que suas fibras apresentam regiões nitidamente

cristalinas, devido grande número de ligações de hidrogênio, que proporcionam forte interação entre as moléculas. No entanto, há outras áreas com estruturas flexíveis, regiões de celulose amorfa indicadas nas análises de raios-x, a cada 600 Å da região de celulose cristalina (MARTINS, 1980). Essas diferentes regiões são responsáveis pelas variações de comportamento físico, que podem ser observadas, em uma molécula de celulose. Como a absorção de água que é limitada as regiões amorfas da molécula (CASTRO, 2009).

A celulose, quando separada dos outros constituintes lignocelulósicos, apresenta em sua estrutura química e física grande reatividade. Sendo, portanto, suscetível a diversos tipos de reações, como as de adição, onde agrupamentos OH^- reagem com diversos agentes de adição; substituição, em que os grupos hidroxilas podem ser esterificados ou eterificados, formando produtos importantes, como nitrato de celulose, xantatos (ésteres de celulose), metilcelulose (MC), etilcelulose, carboximetilcelulose (CMC) e hidroximetilcelulose (HMC); e de degradação, onde as ligações do tipo β -(1,4) glicosídicas são quebradas e produzem moléculas menores, diminuindo o grau de polimerização, afetando suas propriedades físico-químicas (CASTRO, 2009).

2.3.4. Carboximetilcelulose

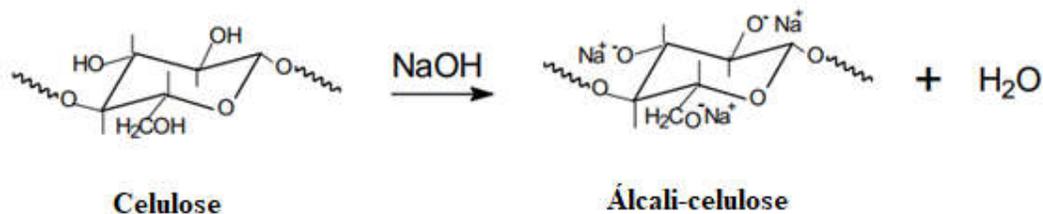
A Carboximetilcelulose (CMC) é um éter celulósico solúvel em água. Esse polieletrólito aniônico possui como principais funções as de espessamento, emulsificação, aglutinação e termoplástico. Estas propriedades se tornam adequadas para aplicações em diversas indústrias, como as de tintas, papel, alimentos, produtos farmacêuticos, cosméticos, cerâmicos, têxteis, agricultura, entre outras (MACHADO, 2000).

A CMC é preparada em duas etapas, sendo a primeira definida pela reação entre a celulose e um hidróxido de metal alcalino (normalmente se utiliza o hidróxido de sódio para este propósito, embora outros hidróxidos, como de lítio e potássio, possam ser usados), formando o sal de álcali-celulose (MACHADO, 2000).

Na celulose os grupos OH não são facilmente acessíveis, sendo necessária uma reação de alcalinização, onde a celulose deve ser convertida em celulose alcalina (processo de consumo alcalino, síntese de Williamson) ou, pelo menos, a celulose deve ser intumescida em álcali (processo sem consumo alcalino) (FENGEL e WENEGER, 1983). Os íons hidroxilas provenientes da base são capazes de destruir as ligações de

hidrogênio pela formação de suas próprias ligações de hidrogênio com esses grupos. Com o inchamento e quebra da estrutura cristalina de celulose, o acesso do reagente eterificante é facilitado. Na Figura 21 podemos ver a representação dessa reação que é do tipo ácido-base, onde as hidroxilas da celulose (ácido fraco) reagem com uma base forte (geralmente, o NaOH) produzindo um sal de álcali-celulose e água (MACHADO, 2000).

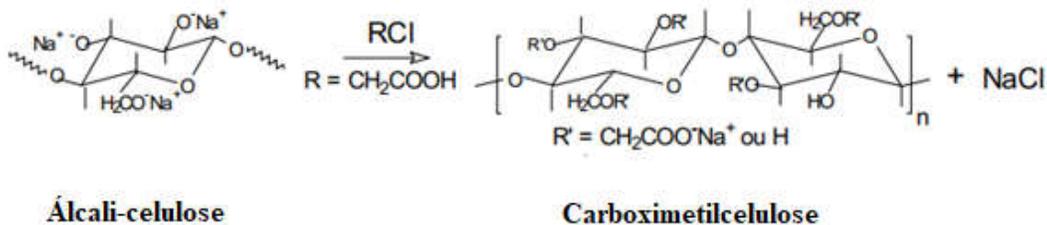
Figura 21 – Formação do Álcali-celulose.



Fonte: MACHADO, 2000.

Na segunda etapa, Figura 22, ocorre a reação de eterificação para a formação da CMC, entre o álcali de celulose e o ácido monocloroacético ou seu sal (monocloroacetato de sódio), sob condições controladas (MACHADO, 2000).

Figura 22 – Formação do Carboximetilcelulose.



Fonte: MACHADO, 2000.

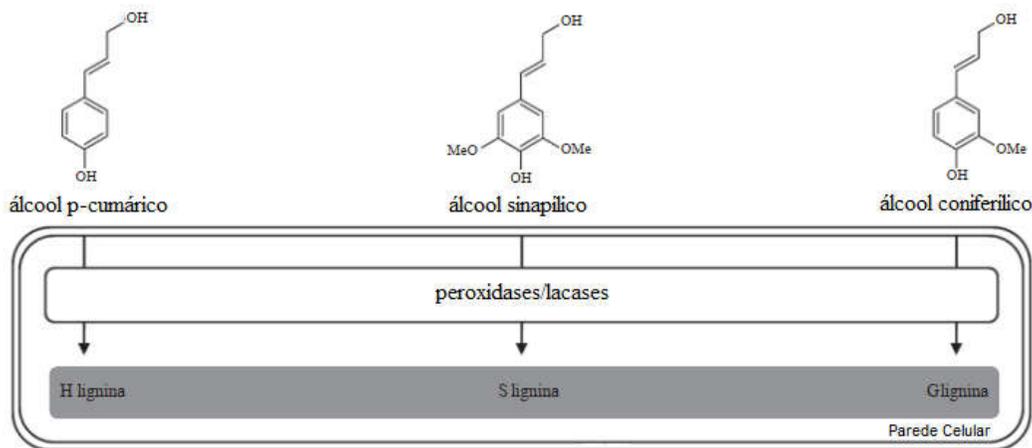
2.3.5. Lignina

A lignina se encontra entre os três principais componentes da biomassa lignocelulósica, que ainda inclui a celulose e a hemicelulose. Sendo a lignina uma fonte abundante de compostos aromáticos, que corresponde a 15-35% do biomaterial lignocelulósico e até 30% do carbono orgânico na terra. Considerada como um dos materiais mais resistentes na natureza, cuja principais funções na parede celular da planta são cobrir o suporte estrutural, transportar água e nutrientes e emitir proteção

para evitar ataques químicos ou biológicos (ERFANI JAZI *et al.*, 2019; LU *et al.*, 2017).

A lignina é um polímero fenólico amorfo, tridimensional irregular e altamente ramificado. A estrutura química desse polifenol é extremamente complexa, é formada por meio de um processo de biossíntese irregular, a partir de três monômeros básicos de fenilpropanóides, unidades de lignina p-hidroxifenil (H), siringil (S) e guaiacil (G), que são derivados da polimerização dehidrogenativa (iniciada por enzimas) dos seguintes precursores primários, respectivamente: álcool p-cumárico, álcool sinapílico e álcool coniferílico, que são monômeros de álcool p-hidroxicinamoil (chamados monolignóis). Depois de produzidos no citoplasma, os monolignóis são transportados para a parede celular onde serão oxidados pelas enzimas peroxidases e/ou lacases formando as unidades de lignina que serão incorporadas ao polímero (Figura 23) (ERFANI JAZI *et al.*, 2019; CESARINO *et al.*, 2012; CASTRO, 2009).

Figura 23 – Três componentes principais para formação da lignina e seus precursores.



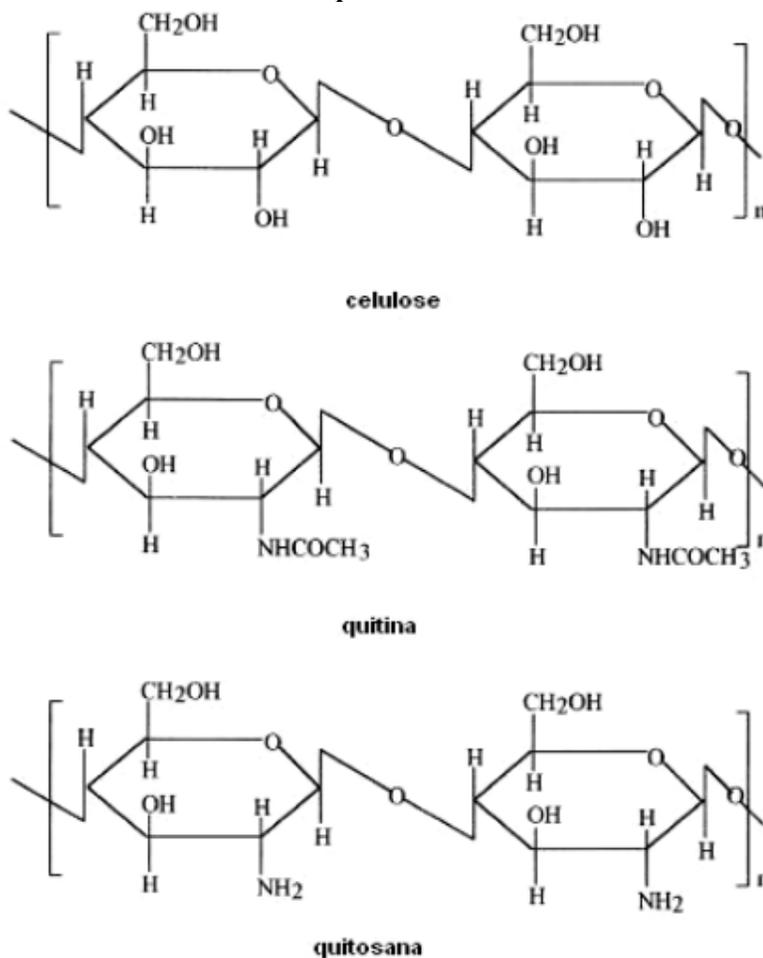
Fonte: Adaptada de CESARINO *et al.*, 2012.

Assim, a biossíntese de lignina é um processo em que os monômeros sofrem reações de acoplamento de radicais para formar polímeros racêmicos, reticulados e fenólicos, pelo qual o conteúdo e a composição da lignina podem variar significativamente em diferentes biomassas lignocelulósicas e, ainda, a estrutura da lignina varia também entre diferentes tecidos e idades da mesma biomassa (ERFANI JAZI *et al.*, 2019). Portanto, a lignina não deve ser considerada como uma única substância química, mas como uma classe de materiais correlatos (CASTRO, 2009).

2.3.6. Quitosana

A quitosana é um biopolímero do tipo polissacarídeo obtido pela desacetilação da quitina. A quitina e a quitosana possuem estrutura química semelhante à celulose, diferenciando somente nos grupos funcionais. Na Figura 24 podemos ver uma comparação entre essas estruturas moleculares, em que os grupos hidroxila (OH) estão dispostos na estrutura geral do carboidrato para a celulose e grupos amino para a quitina e a quitosana (CHAWLA, KANATT e SHARMA, 2015; AZEVEDO *et al.*, 2007).

Figura 24 – Comparação das estruturas moleculares da celulose, da quitina e da quitosana.



Fonte: AZEVEDO *et al.*, 2007.

Depois da celulose, é o polissacarídeo natural mais abundante disponível no planeta. Tanto a quitina como a celulose servem principalmente como componentes

estruturais que suportam as superfícies celulares e corporais, onde a celulose tem a função de fortalecer a parede celular das células vegetais, enquanto a quitina contribui para a resistência mecânica das paredes celulares dos fungos e dos exoesqueletos dos artrópodes (CHAWLA, KANATT e SHARMA, 2015).

A quitina é normalmente extraída das conchas de crustáceos como camarão, caranguejo, lagosta e lula. Também pode ser encontrada nas carapaças de alguns insetos, como besouros, e em alguns fungos (PEDRONI *et al.*, 2000). Nos mariscos, a quitina forma o revestimento protetor externo como uma rede ligada covalentemente com proteínas, alguns metais e carotenóides. E o consumo desses mariscos é uma importante fonte desse biopolímero, pois há uma considerável quantidade de resíduos disponíveis para a produção de quitina/quitosana. Como os camarões processados, que geralmente são vendidos sem cabeça, as cascas externas e a cauda, e as conchas de crustáceos que consistem em 20-30% de quitina (CHAWLA, KANATT e SHARMA, 2015).

A obtenção da quitosana consiste em várias etapas, como a preparação do material biológico fonte de quitina, seguida da desacetilação que resultaria em quitosana. Assim, a produção de quitosana a partir de exoesqueleto de crustáceos, que é uma das principais matérias primas utilizadas para a produção comercial de quitosana, corresponde basicamente em quatro etapas, que são a desmineralização, a desproteinização, a descoloração e a desacetilação (CHAWLA, KANATT e SHARMA, 2015).

A quitina e a quitosana são de grande interesse industrial e tecnológico, pois são polímeros atóxicos, biodegradáveis, biocompatíveis e produzidos por fontes naturais renováveis (AZEVEDO *et al.*, 2007). Além desses aspectos, esses biopolímeros apresentam características mecânicas, físico-químicas e propriedades funcionais especiais, o que levou a um expressivo número de trabalhos de pesquisas científicas aplicando esses materiais no campo biomédico (EL KADIB e BOUSMINA, 2012; LARANJEIRA e FÁVERE, 2009).

Esse biomateriais são constituídos pelas unidades monoméricas de β -(1,4)-2-amino-2-desoxi-D-glicose e β -(1,4)-2-acetamida-2-desoxi-D-glicose (LARANJEIRA e FÁVERE, 2009). No entanto, a quitina e a quitosana diferem quanto à proporção relativa dessas unidades e quanto à solubilidade. Na quitina, sua estrutura é formada, predominantemente, por unidades de 2-acetamido-2-deoxi-Dglicose, que é insolúvel em meio aquoso e na maioria dos solventes orgânicos. Enquanto que, na quitosana, sua

estrutura é predominantemente formada por unidades de 2-amino-2-deoxi-D-glicose, o que a torna solúvel em soluções aquosas diluídas de ácidos orgânicos e inorgânicos (AZEVEDO *et al.*, 2007). Sendo, portanto, a insolubilidade o maior fator limitante da utilização da quitina e necessária a conversão desse polissacarídeo em quitosana pela remoção do grupo acetil (desacetilação).

A hidrólise dos grupos acetamida da quitina geralmente é realizada em suspensão de solução aquosa de hidróxido de sódio (PEDRONI *et al.*, 2000). No entanto, existem vários fatores críticos que afetam essa etapa, como temperatura e tempo de desacetilação, concentração alcalina, tratamentos anteriores aplicados ao isolamento de quitina, atmosfera (ar ou nitrogênio), proporção de quitina para solução alcalina, densidade de quitina e o tamanho da partícula. A produção adequada de quitosana, em geral, é alcançada por tratamento com solução concentrada de hidróxido de sódio ou potássio (40-60%), a 80-140°C, por 30 minutos ou mais e aplicando uma razão sólido-solvente de 1:10 (p/v) para remover alguns ou todos os grupos acetamida do polímero. Após o processo de desacetilação, o material é lavado para remover completamente o álcali e é seco resultando em flocos de quitosana. (CHAWLA, KANATT e SHARMA, 2015).

As moléculas de quitina são desacetiladas até o ponto em que se tornam solúveis em sistemas ácidos aquosos diluídos (normalmente, em ácido acético diluído) e a porcentagem de desacetilação é geralmente chamada de grau de desacetilação (GD) (PEDRONI *et al.*, 2000). Na quitosana, o grau de desacetilação pode variar de 40% a 98% e o peso molecular varia entre 5.10^4 e 2.10^6 g.mol⁻¹ (CHAWLA, KANATT e SHARMA, 2015). O grau de desacetilação, a distribuição de massa molar e o conteúdo de impurezas do biopolímero obtido dependem das fontes naturais de matéria-prima e dos métodos de preparação (LARANJEIRA e FÁVERE, 2009).

Conforme relatado por Chawla, Kanatt e Sharma (2015), na literatura a quitosana foi descrita como uma hélice dupla estendida estabilizada por ligações de hidrogênio, podendo ser encontrada na forma hidratada e de cristais anidros. Onde os cristais de quitosana anidra apresentaram estrutura monoclinica, com célula unitária com parâmetros $a = 1,38$ nm, $b = 1,63$ nm e $c = 4,07$ nm (paralela ao eixo molecular), porém, uma amostra de quitosana rica em cristais anidros não pode ser dissolvida com nenhum solvente de quitosana, como ácido acético. Enquanto que a hidratação da quitosana produziu uma célula unitária ortorrômbica com parâmetros $a = 0,89$, $b = 1,70$ nm e $c = 1,025$ nm).

2.4. ADSORÇÃO DE CO₂

O dióxido de carbono é um gás incolor e inodoro. A molécula de CO₂ é linear com uma dupla ligação entre os átomos de carbono e oxigênio (O=C=O). O CO₂ está presente na natureza e é essencial para a fotossíntese, e é derivado da oxidação completa ou combustão de qualquer matéria orgânica à base de carbono. Contudo, a partir do século 20, o CO₂ deixou de ser inofensivo devido um aumento expressivo no consumo de energia baseada na combustão de compostos de carbono, que consistem nos combustíveis fósseis: carvão mineral, petróleo e gás natural (SONG, 2006). O processo de combustão desses combustíveis fósseis gera, conseqüentemente, o aumento da concentração de CO₂ na atmosfera. Segundo Friedlingstein *et al.* (2022), desde o início da era industrial (1750) até 2022 houve um aumento de 51% na concentração global de CO₂, a concentração de CO₂ era de aproximadamente 277 ppm e atualmente se encontra na atmosfera com uma concentração de 417,2 ppm (FRIEDLINGSTEIN *et al.*, 2022). O aumento das emissões globais de CO₂ relacionadas à energia ocasiona o aumento da capacidade da atmosfera em reter calor e, conseqüentemente, o aumento da temperatura do planeta. O objetivo do acordo de Paris sobre a mudança climática é manter o aumento da temperatura global, em comparação com os níveis pré-industriais, abaixo de 1,5 °C e evitar atingir 2°C até o final deste século, o que corresponde a uma concentração de CO₂ de aproximadamente 450 ppm para a manutenção da mudança de temperatura (RIAHN *et al.*, 2015).

Para reduzir significativamente as emissões de CO₂ relacionadas à combustíveis fósseis é necessário o aumento da eficiência energética na produção de energia e a redução do consumo de energia gerada a partir de combustíveis fósseis, utilizando fontes de energia renováveis como, por exemplo, energia hidrelétrica, solar, biomassa, eólica, geotérmica, entre outras (SONG, 2006; MOAZZEM, RASUL e KHAN, 2012). Além disso, o CO₂ não pode ser visto apenas como um gás do efeito estufa, mas também como uma importante fonte de carbono. O seu uso direto ou indireto, quando alterado quimicamente, consiste em uma variedade de aplicações. Atualmente, cerca de 230 milhões de toneladas de CO₂ são usados a cada ano, principalmente com o uso direto na indústria de fertilizantes para fabricação de ureia, para recuperação avançada de petróleo, na produção de alimentos e bebidas e aumento de rendimento em estufas. Com crescimento na sua utilização em novos processos, como na produção de combustíveis sintéticos baseados em CO₂, produtos químicos e agregados de construção

(IEA, 2022). Portanto, isso infere que outras tecnologias podem ser implantadas para reduzir as grandes quantidades de CO₂ emitidos para a atmosfera, se outras medidas de mitigação, como a redução do consumo de combustíveis fósseis, não conseguirem reduzir rapidamente as emissões globais (BHAVE *et al.*, 2017).

2.4.1. Captura e Separação de CO₂

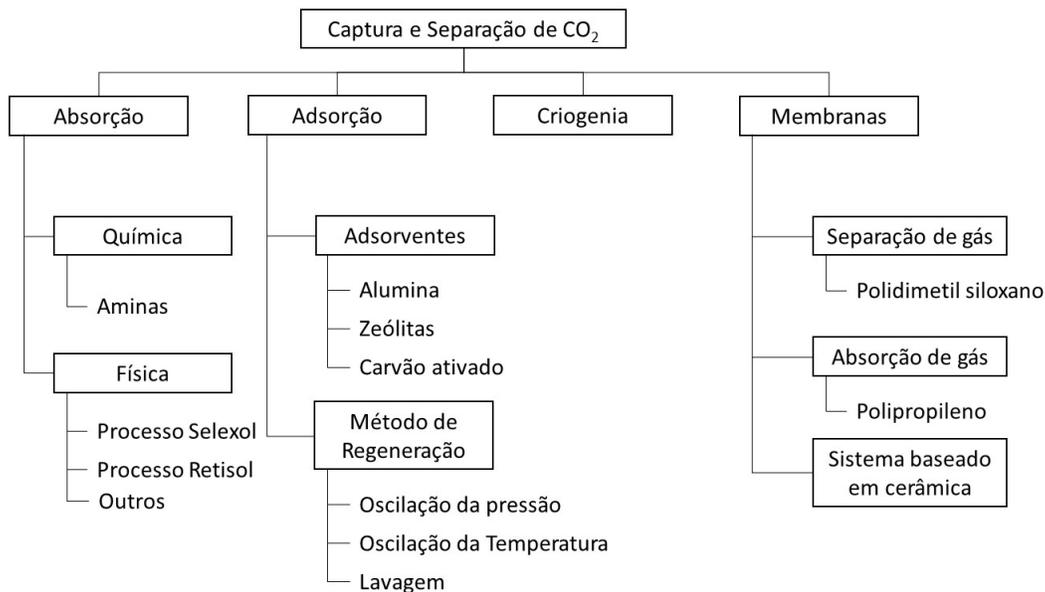
Na tecnologia de captura e armazenamento de CO₂, CCS (*CO₂ capture and storage*), o CO₂ é capturado e separado do gás de combustão de qualquer fonte, transportado, empregado em processos industriais ou armazenado em um local seguro, como armazenamentos subterrâneos (MOAZZEM, RASUL e KHAN, 2012). Em geral, o tipo de processo de combustão é determinante na escolha adequada de um processo de remoção de CO₂. As tecnologias de captura de CO₂ disponíveis no mercado possuem um elevado custo operacional, que correspondem a cerca de 70 a 80% do custo total de um sistema CCS completo, incluindo captura, transporte e armazenamento (LEUNG, CARAMANNA e MAROTO-VALER, 2014).

De acordo com Moazzem, Rasul e Khan (2012), existem três caminhos principais de captura e separação de CO₂: pré-combustão, pós-combustão e oxí-combustão. O processo de pré-combustão, que é atualmente usada em refinarias de petróleo e usinas de energia, consiste na remoção do CO₂ de qualquer fonte industrial antes da combustão de combustível, como carvão, petróleo ou gás, para produzir energia. Na pré-combustão, o combustível em alta pressão e temperatura é convertido em gás de síntese, fluxo de gases contendo CO, CO₂ e H₂. O CO reage com água, produzindo CO₂ e, em seguida, o CO₂ é separado do H₂, e este é queimado para produzir energia. O CO₂ capturado é comprimido para transporte e armazenamento. Na oxí-combustão a queima do combustível fóssil é realizada com O₂ com alto grau de pureza (> 95%) em vez de ar. Produzindo um gás de combustão consistindo principalmente de CO₂ altamente concentrado e H₂O. O CO₂ é separado da água por meio de resfriamento e compressão, sendo então comprimido e armazenado. Este processo oxí-combustível pode capturar até 100% de CO₂ do gás de combustão, porém, a desvantagem desta tecnologia é que a produção de O₂ puro necessita de grande quantidade de energia. A captura de CO₂ pós-combustão é aplicada em usinas termelétricas movidas a carvão mineral ou gás natural, que na presença de ar

atmosférico libera um fluxo de gás a baixa pressão (1 atm), onde a concentração de CO₂ é baixa (cerca de 15%) e a captura requer a separação do CO₂ de um fluxo de gás de alto volume contendo predominantemente N₂ (cerca de 78%) e uma quantidade pequena de gases como H₂O, O₂, CO, NO_x e SO_x. Logo, a separação ocorre basicamente entre CO₂ e N₂, sendo realizada através de materiais com alta seletividade ao CO₂ em baixas pressões. A tecnologia de captura de CO₂ pós-combustão possui vários métodos disponíveis, sendo o mais comum a absorção química com solventes de amina (DALESSANDRO, SMIT e LONG, 2010; MOAZZEM, RASUL e KHAN, 2012).

Na Figura 25, é possível visualizar os diversos métodos convencionais utilizados em larga escala para a captura e separação de CO₂ de correntes gasosas de combustão de usinas de energia, baseados em diferentes processos físicos e químicos, como absorção em soluções básicas, destilações criogênicas, purificação por membrana e adsorção (RUBIN e RAO, 2001).

Figura 25 - Representação das principais tecnologias utilizadas para captura e separação de CO₂.



Fonte: RUBIN e RAO, 2001.

O método de separação por membranas consiste na diferença de pressão, onde a membrana atua como uma barreira física facilitando a passagem do CO₂ e dificultando a de outros gases. A seletividade da membrana ao CO₂ é ocorre por vários fatores, tais como, tamanho, difusão, polaridade e condensação capilar. As membranas para

separação de fluxo de gás podem ser constituídas por materiais orgânicos (acetato de celulose e polímeros como poli-amidas, poli-imidas e polissulfonas) ou inorgânicos (cerâmicas, óxidos metálicos e peneiras moleculares). A vantagem do uso de membranas é que não envolve uso de solventes, porém, tem como principal desvantagem a separação por diferença de pressão, que requer um alto custo energético (SANTOS e RONCONI, 2014). No processo de separação por criogenia, o fluxo de gás é resfriado em temperaturas abaixo de 0 °C com o objetivo de condensar apenas o CO₂ e ocorrer a separação. Essa tecnologia tem como desvantagem o elevado custo para resfriar o gás. No processo de absorção para a captura e separação do CO₂ são empregadas soluções aquosas de aminas primárias, secundárias e terciárias. Sendo este o método mais utilizado em usinas termelétricas e em refinarias de petróleo. Atualmente, o método de absorção química por aminas líquidas, como a monoetanolamina (MEA), a dietanolamina (DEA) e a metildietanolamina (MDEA), é amplamente usado nas indústrias por causa da reação rápida, baixo custo do solvente e estabilidade térmica. No entanto, existem algumas desvantagens nos processos de absorção à base de amina, como baixa capacidade de absorção, corrosão de equipamentos, perda de solvente, problemas de fluxo, devido à viscosidade e requerem grandes quantidades de energia na etapa de regeneração da amina (WANG *et al.*, 2011; KWAK *et al.*, 2012; AZMI e AZIZ, 2019).

A adsorção consiste num processo físico em que um gás ou líquido é capturado ao passar por uma superfície sólida chamada adsorvente, que pode passar pela regeneração (dessorção), obtida reduzindo a pressão (*Pressure Swing Adsorption* - PSA) ou aumentando a temperatura (*Temperature Swing Adsorption* - TSA) ou por processo híbrido (*Pressure and Temperature Swing Adsorption* - PTSA) ou por lavagem (OLAJIRE, 2010; WANG *et al.*, 2011). A adsorção pode ocorrer via processos de adsorção física (fisissorção) ou de adsorção química (quimissorção), a depender da natureza das forças existentes entre a superfície do sólido e a superfície da molécula adsorvida. No caso da adsorção física, o adsorbato é ligado à superfície por forças de *Van der Waals* relativamente fracas. Enquanto a adsorção química envolve troca ou compartilhamento de elétrons entre as moléculas de adsorbato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química. A ligação formada entre o adsorbato e o adsorvente é essencialmente uma ligação química e é, portanto, muito mais forte do que na fisissorção (BANSAL e GOYAL, 2005).

Dentre as tecnologias de captura e separação de CO₂ mencionadas, a adsorção é significativa, pois, além de ser um processo de fácil reversão, a sua eficiência pode ser melhorada pela modificação das estruturas do material adsorvente. Por essa razão, esses materiais têm sido amplamente estudados nos últimos anos e, atualmente, diversos materiais porosos, carvão ativado, zeólitas, sílica mesoporosa, redes metal-orgânicas (*Metal Organic Frameworks* - MOF's), estruturas orgânicas covalentes (*Covalent Organic Frameworks* – COF's) e estruturas de óxido metálico têm aplicação na adsorção de CO₂ investigada (LIU *et al.*, 2013; AZMI e AZIZ, 2019).

2.4.2. Materiais Adsorventes

Os compostos metálicos podem ser usados para adsorção de CO₂ na forma de óxidos metálicos e sais metálicos. Diversas estruturas adsorventes de metais foram estudadas devido a sua forte adsorção química, como óxidos metálicos (CaO, MgO), óxidos metálicos de lítio (Li₂ZrO₃, Li₄SiO₄), sais metálicos de compostos alcalinos (silicato de lítio, zirconato de lítio), entre outros (SONGOLZADEH, RAVANCHI e SOLEIMANI, 2012). A natureza ácida do CO₂ facilita a sua adsorção em sítios básicos de alguns óxidos metálicos, como óxidos de metais alcalinos (Na₂O, K₂O) e óxidos de metais alcalino-terrosos (CaO, MgO). Contudo, as estruturas orgânicas de metal apresentam estabilidade química e térmica menor que sólidos inorgânicos porosos devido às fracas ligações de coordenação que ligam os componentes metal e ligante. E, além disso muitas dessas estruturas são sensíveis ao ar e à umidade (CHOI, DRESE E JONES, 2009).

Os carvões ativados são preparados a partir de materiais à base de carbono, como o carvão, coque de breu, madeira ou fontes de biomassa. O comportamento de adsorção desses materiais não pode ser interpretado com base apenas na sua área superficial e na distribuição do tamanho dos poros. Pois, há diversos fatores que determinam a capacidade de adsorção do carbono ativado além da estrutura porosa de sua superfície, como, uma estrutura química que influencia na sua interação com os adsorvatos polares e apolares, sítios ativos na forma de bordas, deslocamentos e descontinuidades que determinam suas reações químicas com outros átomos. Logo, através da modificação da estrutura química da superfície pela incorporação de heteroátomos, que existem na forma de grupos funcionais orgânicos ácidos, básicos ou neutros, que pode melhorar a interação adsorvente-adsorvato (OLAJIRE, 2010).

As zeólitas, que são aluminosilicatos cristalinos porosos construídos com uma matriz periódica de tetraedros do tipo $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e $[\text{AlO}_4]^{5-}$, são amplamente utilizadas em aplicações de separação, principalmente devido à sua capacidade única de peneiramento molecular (BRAGA e MORGON, 2007). Choi, Drese e Jones (2009), afirmaram que a presença de átomos de alumínio nestes materiais baseados em silicatos introduz cargas estruturais negativas que são compensadas com troca iônica no espaço poroso (cátions alcalinos), conferindo características estruturais que permitem adsorver moléculas gasosas ácidas, tais como CO_2 . No entanto, a partir de um estudo comparando as capacidades de adsorção de CO_2 em várias zeólitas comerciais (4A, 5A, 13X, APG-II e WE-G 592), Siriwardane, Shen e Fisher (2005) estudaram a capacidade de adsorção de CO_2 nas zeólitas 4A, 5A, 13X, APG-II e WE-G 592 e demonstraram que tanto a composição química como a estrutura de poros devem ser consideradas no desenvolvimento de adsorventes à base de zeólita. Pois, observaram, através dos resultados, que as zeólitas 13X e WE-G 592, com maiores diâmetros de poros entre as estudadas, obtiveram maiores capacidades de adsorção de CO_2 . Logo, as propriedades de adsorção do CO_2 também são influenciadas pelas características porosas da estrutura do material adsorvente.

As estruturas metalorgânicas (MOF's) são materiais cristalinos porosos compostos por espécies metálicas auto-organizadas e ligantes orgânicos. O tamanho e a forma dos poros podem ser ajustados alterando tanto os ligantes orgânicos, quanto os aglomerados metálicos. Os MOF's são tipicamente materiais rígidos, mas alguns deles exibem flexibilidade estrutural sobre a adsorção e dessorção de gases ou líquidos. Estruturas orgânicas de metal têm atraído muita atenção recente por combinar a diversidade de materiais com suas propriedades desejáveis, como a sua elevada área superficial. Possuindo potenciais aplicações em uma variedade de áreas, incluindo armazenamento de gás, separações moleculares e catálise heterogênea (SUMIDA *et al.*, 2012).

O processo de adsorção utilizando estruturas de sílica mesoporosa pode ser um eficiente método para a captura e separação de CO_2 do gás de combustão devido às suas características, tais como grande área superficial, elevado tamanho de poros, altas concentrações de grupos silanóis superficiais (SiOH) e consideráveis estabilidades térmica e hidrotérmica (HUANG *et al.*, 2003; RAHMAT, ABDULLAH e MOHAMED, 2010). Son, Choi e Ahn (2008), prepararam materiais de sílica mesoporosa com diferentes propriedades texturais (MCM-41, MCM-48, KIT-6, SBA-15 e SBA-16) e

impregnaram com amina para investigar a capacidade de adsorção de CO₂. Os suportes sintetizados apresentaram tamanho de poros entre 2,8 e 6 nm, de acordo com a ordem decrescente KIT-6 > SBA-15 > SBA-16 > MCM-48 > MCM-41. Foi observado, após a impregnação com as aminas, que as capacidades de adsorção de CO₂ dos materiais variaram seguindo a sequência de KIT-6 > SBA-16 ≈ SBA-15 > MCM-48 > MCM-41, demonstrando que o diâmetro dos poros do material de suporte foi a principal variável no controle da cinética de adsorção.

Comparado com outros materiais mesoporosos, o SBA-15, ao longo dos últimos anos, tem sido considerado um vantajoso agente de captura de CO₂ graças ao seu grande volume e diâmetro de poros e alto desempenho térmico e hidrotérmico, mesmo na presença de umidade (GATTI, 2017; SUBAGYONOA E CHAFFEE, 2018; AZMI e AZIZ, 2019). Uma vez que, a estabilidade térmica é um fator crítico para os processos de captura de CO₂ pós-combustão, onde a umidade está presente no fluxo de gás. As propriedades mecânicas dessas estruturas também é um aspecto relevante para aplicações de captura de CO₂, dado que esses materiais adsorventes devem ser mecanicamente estáveis para permitir um empacotamento denso do leito, sob uma elevada pressão mecânica, pequenas perturbações nessas características estruturais podem ter um efeito considerável no desempenho geral do sistema de captura de CO₂ (SUMIDA *et al.*, 2012). Além disso, os poros intraparede do SBA-15 formam uma rede contínua que conecta canais adjacentes, o que promove a transferência de massa durante a adsorção (GATTI, 2017).

2.4.3. Cinética de adsorção

Os modelos teóricos de adsorção isotérmica descrevem como o adsorvente interage com o adsorvato, fornecendo informações importantes, através dos dados experimentais, para estudar e analisar os mecanismos de um processo de adsorção (ANASTOPOULOS e KYZAS, 2016).

Dessa forma, muitos trabalhos envolvendo a aplicação de modelos cinéticos são encontrados na literatura para explicar os mecanismos envolvidos nos processos de adsorção de CO₂ em adsorventes sólidos. Como, por exemplo, no estudo de Borhan e Yusuf (2020), que utilizaram carbono ativado, a partir de resíduos agrícolas da casca da semente de seringueira, para remoção de CO₂, para avaliar o comportamento cinético de adsorção de CO₂ através dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda

ordem e Elovich, sendo o modelo de pseudo-primeira ordem melhor ajustado à adsorção de CO₂ experimental, demonstrando que a velocidade de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos livres na superfície disponível do sólido adsorvente estudado.

Já AL-ABSI *et al.* (2023), correlacionaram em seu trabalho a pseudo-segunda ordem como o melhor modelo, dentre os variados modelos cinéticos estudados, para representar a cinética de adsorção de CO₂ no adsorvente sintetizado a partir da modificação da sílica mesoporosa SBA-15 com aminas. Assim como, no estudo de Silva *et al.* (2022), foi demonstrado melhor correlação com o modelo de pseudo-primeira ordem no estudo cinético da adsorção de CO₂ em aluminas mesoporosas, indicando que a difusão através da interface gás-sólido é a etapa controladora do processo da adsorção.

Loganathan *et al.* (2014), também utilizaram vários modelos cinéticos, dentre ele, os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula, para investigar a cinética de adsorção de CO₂ em MCM-41 em diferentes pressões e temperaturas, encontrando a difusão intrapartícula como mecanismo controlador do processo de adsorção deste sólido adsorvente.

Logo, a cinética de adsorção de um processo de captura de CO₂ em adsorventes sólidos pode ser influenciada por muitos fatores, como o tamanho dos poros do sólido, a transferência de massa para dentro e fora dos poros, taxas de reação química intrínseca e difusão da camada limite (AL-ABSI *et al.*, 2023). Neste estudo, as curvas de equilíbrio experimentais foram correlacionadas com os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula e Elovich.

- *Pseudo-primeira ordem*

A cinética de adsorção em superfícies sólidas foi descrita pela primeira vez em 1898 através da equação de primeira ordem de Lagergren. Sendo um dos modelos mais aplicados em sistemas de adsorção líquido-sólido ao longo dos anos, Ho e McKay (1998) o denominaram de pseudo-primeira ordem (PFO) e é baseado na capacidade de adsorção do sólido. A equação de pseudo-primeira ordem de Lagergren é expressa da seguinte forma (HO e MCKAY, 1998):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{Equação 1})$$

onde: q_t e q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) são as capacidades de adsorção em um determinado tempo e em equilíbrio, respectivamente; t (min) é o tempo de adsorção e k_1 (min^{-1}) é a constante de taxa cinética de pseudo-primeira ordem.

- *Pseudo-segunda ordem*

A cinética de pseudo-segunda ordem também é baseada na capacidade de adsorção do sólido e indica que o processo é controlado pela adsorção química (HO e MCKAY, 1998). Enquanto o modelo de pseudo-primeira ordem envolve interações reversíveis estabelecendo um equilíbrio entre o adsorvato e o adsorvente sólido, o modelo cinético de segunda ordem tem como etapa de controle da taxa as interações químicas que levam à ligação do adsorvato à superfície do adsorvente por forte ligação covalente (LOGANATHAN *et al.*, 2014).

Sendo a equação da taxa cinética de quimissorção de pseudo-segunda ordem expressa como (HO e MCKAY, 1998):

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e t k_2} \quad (\text{Equação 2})$$

onde: q_t e q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) são as capacidades de adsorção em um determinado tempo e em equilíbrio, respectivamente; t (min) é o tempo de adsorção e k_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) é a constante de taxa cinética de pseudo-segunda ordem.

- *Difusão intrapartícula*

O processo de adsorção é controlado pela difusão intrapartícula nos casos em que a difusão na superfície é instantânea e a difusão dentro da partícula dos adsorventes é a etapa mais lenta (WEBER e MORRIS, 1963). Weber e Morris (1963) propuseram que se o processo de adsorção é influenciado pela difusão intrapartícula, deve variar linearmente com a raiz quadrada do tempo (t). O modelo de difusão intrapartícula geralmente possui mais de uma etapa, sendo a primeira a adsorção superficial ou

difusão na camada limite e a segunda a etapa de adsorção dentro dos poros do adsorvente, que é a difusão intrapartícula. Sendo a equação expressa da seguinte forma:

$$q_t = k_{it}t^{0,5} + C \quad (\text{Equação 3})$$

onde: q_t é a capacidade de adsorção em um determinado tempo; t (min) é o tempo de adsorção; k_{it} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0,5}$) é a constante da taxa de difusão intrapartícula e C é a constante que está relacionada com a espessura da camada limite.

- *Elovich*

Inicialmente, desenvolvido para investigar a cinética de adsorção de gases em sólidos, tem sido um dos modelos mais utilizados para descrever adsorção química. A forma linear da equação de Elovich é expressa como (HO, 2006):

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{Equação 4})$$

onde: q_t é a capacidade de adsorção em um determinado tempo; t (min) é o tempo de adsorção; α ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) é a taxa de adsorção inicial e β ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$) é a constante de desorção.

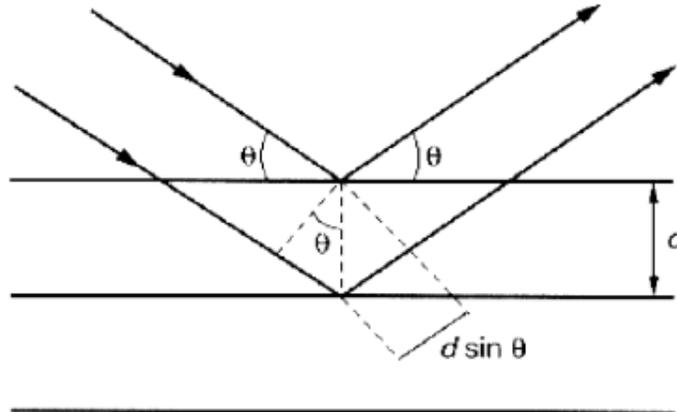
2.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.5.1. Difratomia de raios X

A difratometria de raios X pelo método do pó consiste basicamente na uniformização da amostra de forma a torná-la um pó fino e homogêneo, o qual é colocado em um porta-amostra. Desta forma, quando um feixe de raios X atravessa o material (Figura 26) e um grande número de cristais estão orientados em todas as direções possíveis de tal modo que a condição de Bragg (Equação 5) para reflexão de cada possível distância interplanar é obedecida (SKOOG, HOLLER e NIEMAN, 2002).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta \quad (\text{Equação 5})$$

Figura 26 - Esquema representativo para a formulação da lei de Bragg.



Fonte: SKOOG, HOLLER e NIEMAN, 2002.

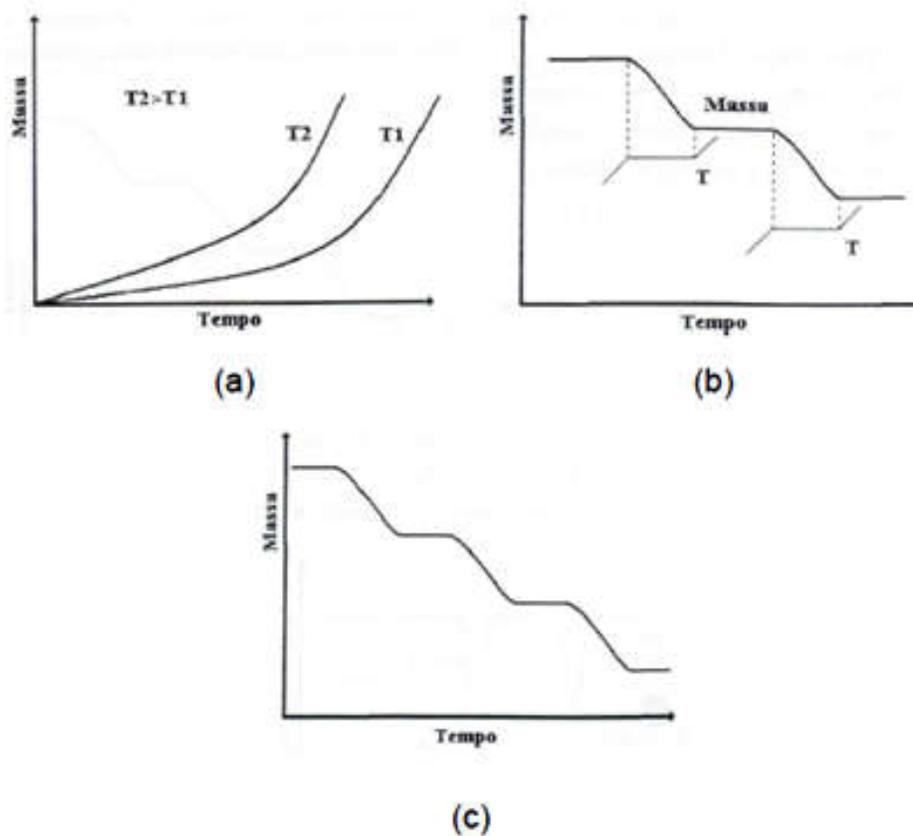
Na expressão da Lei de Bragg n representa o número inteiro de comprimentos de onda, θ é o ângulo de Bragg, d a distância entre os planos inter-reticulares e λ é o comprimento de onda da radiação incidente (SKOOG, HOLLER e NIEMAN, 2008).

2.5.2. Análise termogravimétrica (TG/DTG)

A análise termogravimétrica é considerada uma técnica muito útil para o estudo dos processos de decomposição de sólidos, incluindo a sua cinética. Esta técnica consiste na medição da perda de massa de uma dada substância aquecida com uma determinada velocidade de aquecimento, tendo como variáveis o tempo e/ou temperatura (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 2007). A termogravimetria é um método no qual a perda de massa de uma amostra é medida continuamente, podendo ser efetuados três tipos de ensaios (Figura 27):

- Ensaio isotérmicos - quando a amostra é submetida a uma temperatura (T) constante durante certo intervalo de tempo (t);
- Ensaio semi-isotérmicos - a temperatura é mantida constante a partir do momento em que se inicia a perda de massa da amostra, e permanece até que a massa se estabilize novamente;
- Ensaio dinâmicos - quando a amostra é submetida a uma variação de temperatura, segundo uma determinada velocidade de aquecimento.

Figura 27 - Termogravimetria isotérmica (a), semi-isotérmica (b) e dinâmica (c).

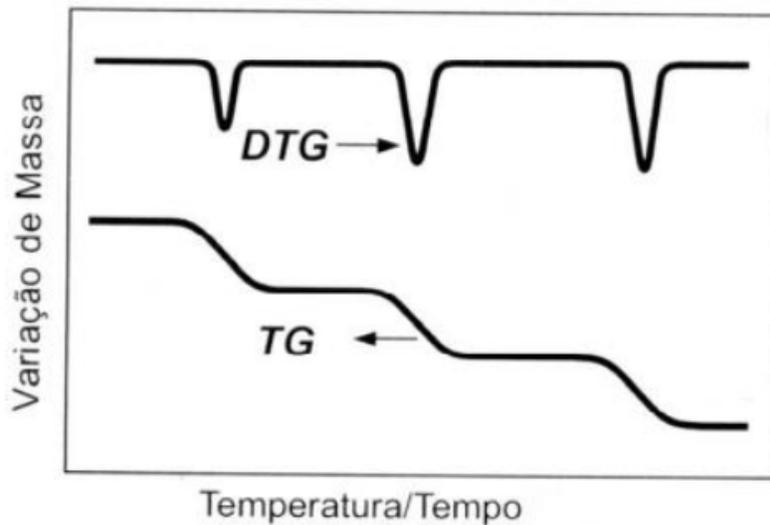


Fonte: Adaptado de MOTHÉ E AZEVEDO, 2002.

As inflexões observadas nas curvas termogravimétricas ocorrem devido à ruptura das ligações químicas com a consequente libertação de produtos voláteis. A termogravimetria pode ser utilizada para medir variações de massa de uma amostra a qual pode resultar de uma transformação física (evaporação, condensação, sublimação, etc.) ou química (decomposição, oxidação, desidratação etc.) (BASSETT *et al.*, 1978).

A termogravimetria derivada (DTG) consiste na derivada da curva TG. A mesma foi desenvolvida com o intuito de melhorar a visualização e avaliação dos eventos existentes na curva TG, conforme Figura 28. Cada pico da curva DTG corresponde ao respectivo evento da curva TG, onde a área do pico é proporcional a massa perdida pela amostra (MOTHÉ e AZEVEDO 2002).

Figura 28 - Representação das Curvas TG e DTG.



Fonte: Adaptado de MOTHÉ e AZEVEDO, 2002.

Segundo Chaudhary *et al.* (2014), a análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica que se baseia na medição da diferença de temperatura entre um composto e um material de referência, submetidos a uma programação controlada de temperatura. No decorrer do aquecimento as temperaturas do composto e do material referencial são iguais até que haja alguma modificação física ou química no composto. Assim, a curva DTA é registrada em função da temperatura ou do tempo na abscissa.

2.5.3 Adsorção de nitrogênio a -196°C

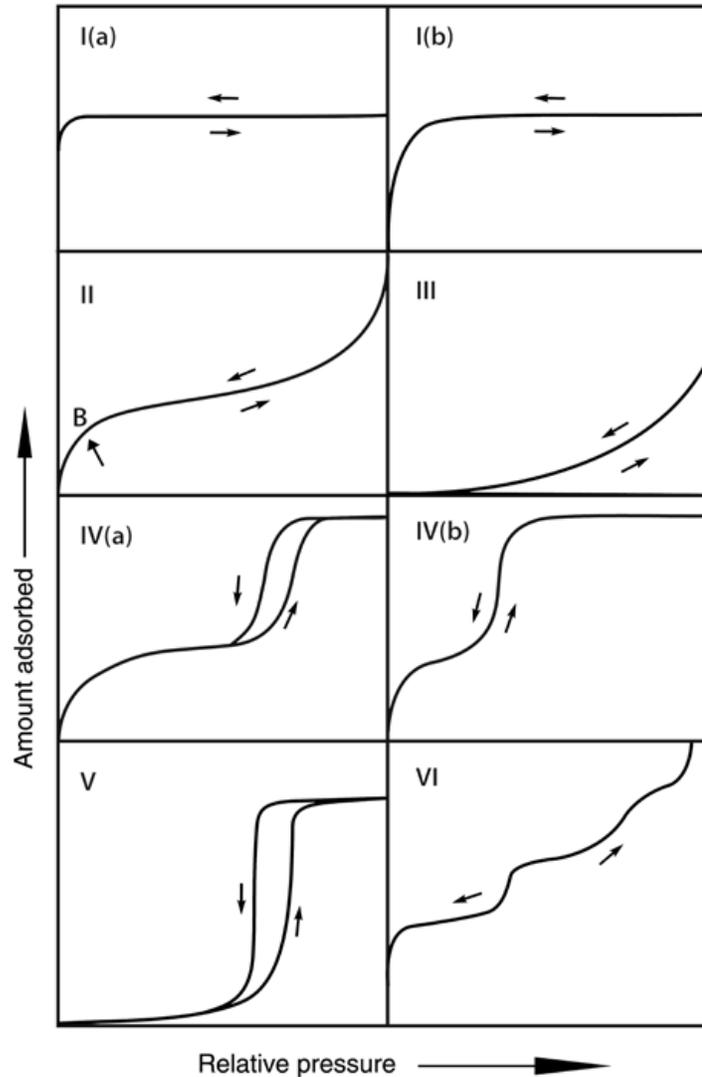
A técnica de adsorção de nitrogênio à temperatura de -196 °C com o adequado tratamento da isoterma resultante permite determinar a morfologia e propriedades texturais materiais porosos, que descreve a forma geométrica e a estrutura dos poros, incluindo a área superficial específica, o tamanho e o volume dos poros. As determinações do diâmetro e do volume poroso, com auxílio do fenômeno de adsorção de nitrogênio, são alcançadas a partir das pressões relativas (p/p_0 , onde p é a pressão de equilíbrio e p_0 é a pressão de vapor de saturação na temperatura de adsorção) correspondentes ao ciclo de histerese, que surgem nas curvas de adsorção-dessorção para os sólidos porosos e que correspondem, respectivamente, à condensação e evaporação de líquido nos poros. O formato da isoterma é de acordo com o tipo de porosidade do sólido, e são diferentes as formas conhecidas, mas todas são variações de

seis tipos principais. Os cinco primeiros tipos de isotermas foram inicialmente sugeridos por Brunauer em 1938, sendo o sexto tipo sugerido posteriormente nas recomendações da IUPAC de 1985 (SING *et al.*, 1985; FIGUEIREDO e RIBEIRO, 2004). Ao longo dos últimos anos, foram identificados diversos novos tipos característicos de isotermas que mostraram estar restritamente associadas à particulares estruturas de poros. Thommes *et al.* (2015) propuseram uma atualização das classificações originais da IUPAC de isotermas de fisissorção e loops de histerese associados (Figuras 29 e 30).

As isotermas do tipo I ocorrem em sólidos com superfícies externas relativamente pequenas e caracterizam sistemas que apresentam microporos. Uma isoterma tipo I, côncava em relação ao eixo p/p_0 , é resultante do preenchimento de microporos em p/p_0 muito baixo, devido a interações adsorventes-adsorvivas associadas a microporos estreitos, onde a quantidade adsorvida se aproxima de um valor limite e é controlada pelo volume de microporos acessível, e não pela área da superfície interna. As isotermas tipo II e III são características de materiais não porosos ou macroporosos (diâmetro superior a 50 nm), onde o ponto de inflexão (ponto B) da isoterma tipo II indica à adsorção irrestrita monocamada-multicamada até p/p_0 alto, enquanto em uma isotérmica tipo III, não há formação de monocamada identificável e as interações adsorvente-adsorbato são relativamente fracas. As isotermas do tipo IV são atribuídas a adsorventes mesoporosos e o comportamento de adsorção em mesoporos é determinado pelas interações adsorventes e também pelas interações entre as moléculas no estado condensado. Nesse caso, a adsorção inicial monocamada-multicamada nas paredes do mesoporo possui o mesmo comportamento de uma isoterma tipo II, onde na adsorção monocamada todas as moléculas adsorvidas estão em contato com a camada superficial do adsorvente e na adsorção multicamada o espaço de adsorção acomoda mais de uma camada de moléculas. Porém, nos mesoporos, a adsorção multicamada é seguida pela condensação capilar dos poros, o que atribui a essas isotermas uma característica típica de um platô de saturação final. Para isotermas tipo IV(a), a condensação capilar é acompanhada por histerese, que ocorrem para poros maiores que 4 nm. Já as isotermas tipo IV(b) ocorrem em adsorventes com mesoporos de largura menor, assim como, também são presentes em mesoporos cônicos e cilíndricos que são fechados na extremidade cônica. A forma das isotermas do tipo V na faixa menor de p/p_0 se assemelha com a do tipo III, característica atribuída as interações adsorvente-adsorbato relativamente fracas, e em p/p_0 mais alto, a forma da isoterma está atribuída ao preenchimento dos poros. A isotérmica reversível tipo VI é representativa da adsorção

camada por camada em uma superfície não porosa altamente uniforme (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989; THOMMES *et al.*, 2015) (Figura 29).

Figura 29 - Classificação das isotermas de adsorção e dessorção.

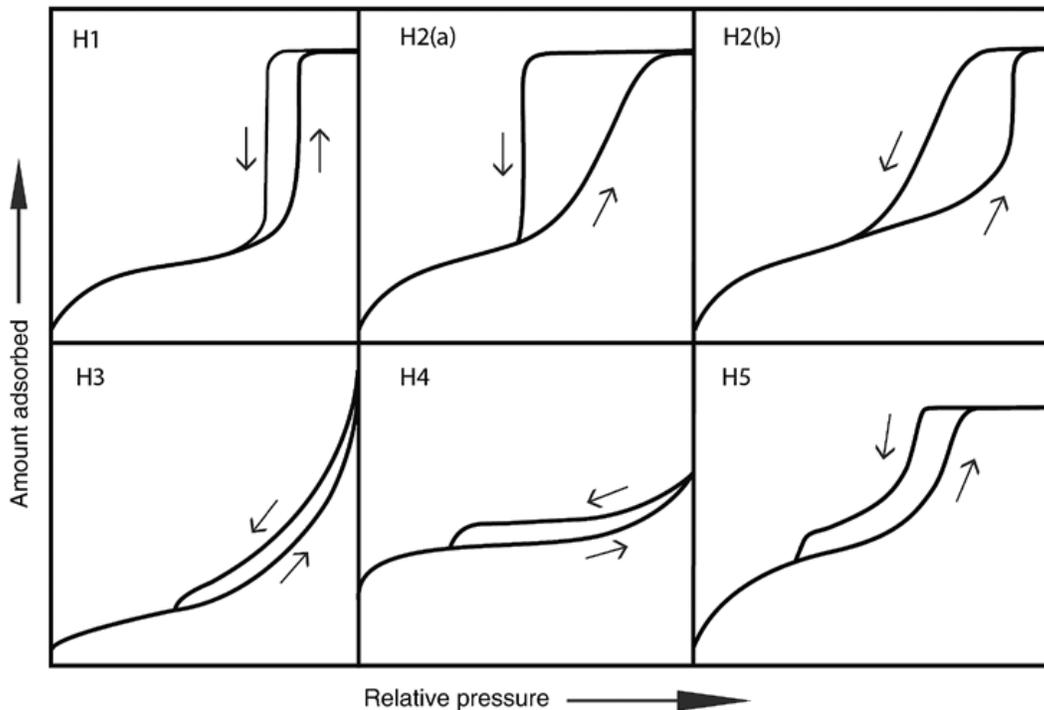


Fonte: THOMMES *et al.*, 2015.

Como mencionado acima, a ausência de histerese não significa a falta de porosidade, já que alguns formatos de poros podem levar a processos iguais de adsorção e dessorção. A histerese é resultado da diferença de mecanismos de condensação e evaporação do gás adsorvido, e este processo ocorre em diferentes valores de pressão relativa, e sua forma é verificada, sobretudo pela geometria dos poros. De modo geral, as histereses são classificadas em quatro tipos segundo a IUPAC (SING *et al.*, 1985), no entanto, outras formas diferentes de loops de histerese foram relatadas (Figura 30) desde

os tipos H1, H2(a), H3 e H4 identificados na classificação original da IUPAC de 1985 (THOMMES *et al.*, 2015).

Figura 30 - Perfil das histereses de adsorção e dessorção de nitrogênio.



Fonte: THOMMES *et al.*, 2015.

A histerese do tipo H1 é encontrada em materiais cujos poros são regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com as extremidades abertas, é encontrado em materiais que exibem mesoporos uniformes, como, por exemplo, em sílicas modeladas (MCM-41, MCM-48, SBA-15). O tipo H2 é atribuído a estruturas de poros mais complexas, formado pela composição de poros cilíndricos abertos e fechados com estrangulações, resultando numa morfologia irregular do tipo “garrafa”. O ramo de dessorção muito íngreme nessas histereses é uma característica dos loops H2(a), que pode ser atribuído ao bloqueio de poros em uma faixa estreita de pescoços de poros tipo “garrafa” ou à evaporação induzida por cavitação e podem ocorrer, por exemplo, em alguns materiais mesoporosos ordenados (SBA-16 e KIT-5). Da mesma forma, o loop tipo H2(b) está associado ao bloqueio de poros, mas a distribuição de tamanho das larguras do pescoço é muito maior e foram observados em certas sílicas mesoporosas ordenadas após tratamento hidrotérmico. Na histerese H3 os poros apresentam formatos agregados não rígidos de partículas semelhantes a placas, como, por exemplo, em

algumas argilas. O tipo H4 apresenta uma adsorção mais pronunciada em baixo p/p_0 que está associada ao preenchimento de microporos, logo, esses loops são frequentemente encontrados em cristais agregados de zeólitos, alguns zeólitos mesoporosos e carbonos micromesoporosos. Embora o loop tipo H5 seja menos comum, ele está associado a certas estruturas de poros contendo mesoporos abertos e parcialmente bloqueados, como sílicas de modelo hexagonal conectadas (SING *et al.*, 1985; THOMMES *et al.*, 2015) (Figura 30).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentados os reagentes e as metodologias experimentais aplicadas para a realização deste trabalho.

3.1. REAGENTES

Na Tabela 1 estão descritas as características e a procedência dos reagentes empregados na síntese dos materiais de sílica mesoporosa.

Tabela 1 – Características e procedência dos reagentes empregados nas sínteses dos materiais mesoporosos.

Reagentes	Fórmula química	Função	Fabricante
Silicato de Sódio	Na_2SiO_3	Fonte de silício	Sigma Aldrich
Tetraetilortossilicato – TEOS	$\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$	Fonte de silício	Sigma Aldrich
Sacarose	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	Modelador de poros	Êxodo Científica
D-glicose	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	Modelador de poros	Êxodo Científica
Amido solúvel	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	Modelador de poros	Êxodo Científica
Celulose	$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$	Modelador de poros	Synth
CarboximetilCelulose	-	Modelador de poros	Synth
Lignina	-	Modelador de poros	Aldrich
Quitosana	$(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N})_n$	Modelador de poros	Aldrich
Ácido clorídrico	HCl	Ajuste de pH	Synth
Álcool Etílico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Solvente	Cinética
Água destilada	H_2O	Solvente	LSCat

Fonte: Autora, 2023.

3.2. SÍNTESE DOS MATERIAIS MESOPOROSOS

As estruturas mesoporosas foram sintetizadas de acordo da metodologia proposta por Zhao *et al.* (1998a), com adaptação. Inicialmente, foram preparadas usando o TEOS como fonte de sílica e substituindo, para cada amostra sintetizada, Pluronic P123 (copolímero tribloco não-iônico, EO20PO70EO20) pelas biomassas: Sacarose, D-glicose, Amido, Celulose, CarboximetilCelulose, Lignina e Quitosana. Também foi realizada a síntese de um material usando a mesma rota de síntese, porém, sem direcionador de estrutura, para estudar o efeito da presença dessas biomassas na síntese desses materiais. Sintetizando, ao todo, oito amostras com TEOS, sendo uma sem agente modelador e sete com o emprego de cada biomassa mencionada acima.

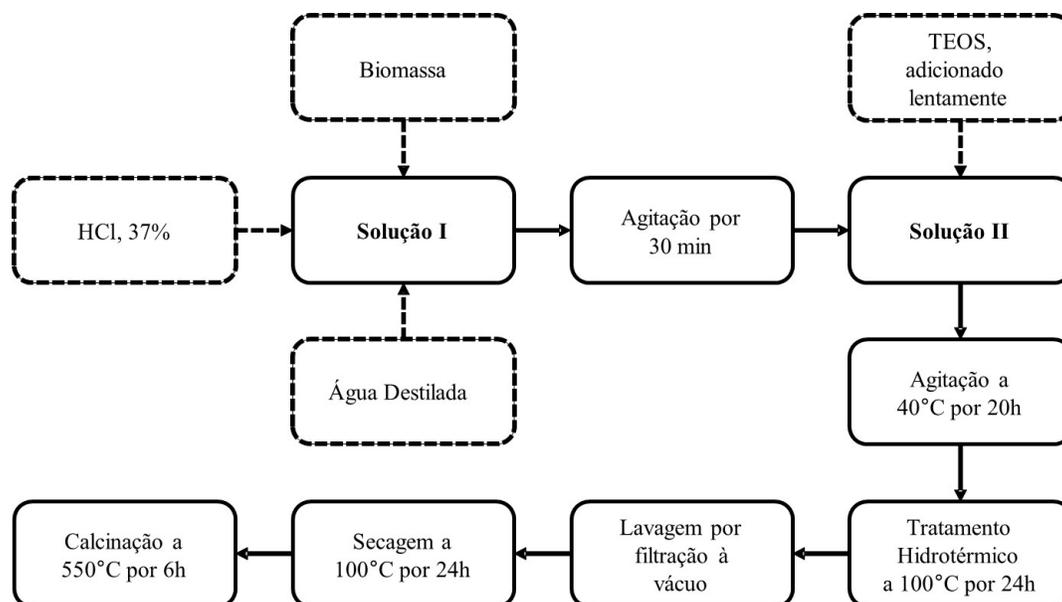
Diante dos resultados preliminares, que serão discutidos na seção 6.2, o trabalho foi conduzido de acordo com o efeito dessas fontes de biomassa no aprimoramento das propriedades texturais dessas estruturas. Portanto, foram realizadas as sínteses de estruturas de sílica mesoporosa, também através do método hidrotérmico sol-gel, em meio ácido, usando silicato de sódio (Na_2SiO_3) como fonte de sílica e substituindo o surfactante Pluronic P123 por sacarose e D-glicose como modelador de estrutura. Em seguida, foram sintetizadas amostras empregando a sacarose em diversas razões molares em relação à sílica (SiO_2) para estudar o efeito desse dissacarídeo na síntese dessas estruturas com silicato de sódio. Ao todo, foram 6 amostras preparadas por esse método, sendo uma sem modelador para estudar o efeito da presença desses açúcares na síntese desses materiais, duas com sacarose e D-glicose, respectivamente, e três com o emprego da sacarose em maiores razões molares em relação à sílica (SiO_2).

3.2.1. Gel de síntese com TEOS

O gel de síntese foi preparado usando a seguinte composição molar: 1,0 SiO_2 : 5,6 HCl : 174 H_2O : 4 EtOH. O procedimento de síntese (Figura 31) consistiu nos seguintes passos: (I) preparo de uma solução contendo 29,97 g de HCl e 153,36 g de água destilada, onde foi dissolvido 5,35 g de biomassa sob agitação por 30 min (solução I); (II) adicionou-se lentamente 11,31 g de TEOS a solução I, a mistura (solução II) foi mantida sob agitação à 40 °C por 20 h. Após este período, o gel resultante foi transferido para um recipiente de teflon, em autoclave, e conduzido à estufa a 100 °C por 24 h para tratamento hidrotérmico. Em todas as amostras, após o tratamento

hidrotérmico, o gel foi lavado por filtração à vácuo com água destilada até atingir pH neutro e seco em estufa a 100 °C por 24 h, resultando num sólido final. Posteriormente, foi realizada a calcinação a 550 °C (temperatura avaliada previamente por análise termogravimétrica) sob fluxo de ar sintético de 100 mL.min⁻¹ por 6 h com taxa de aquecimento de 1 °C.min⁻¹, para a remoção da biomassa.

Figura 31 – Fluxograma do procedimento de síntese das estruturas com TEOS e biomassa.



Fonte: Autora, 2023.

3.2.2. Gel de síntese com Silicato de sódio

O gel de síntese foi preparado usando as razões molares apresentadas na Tabela 2.

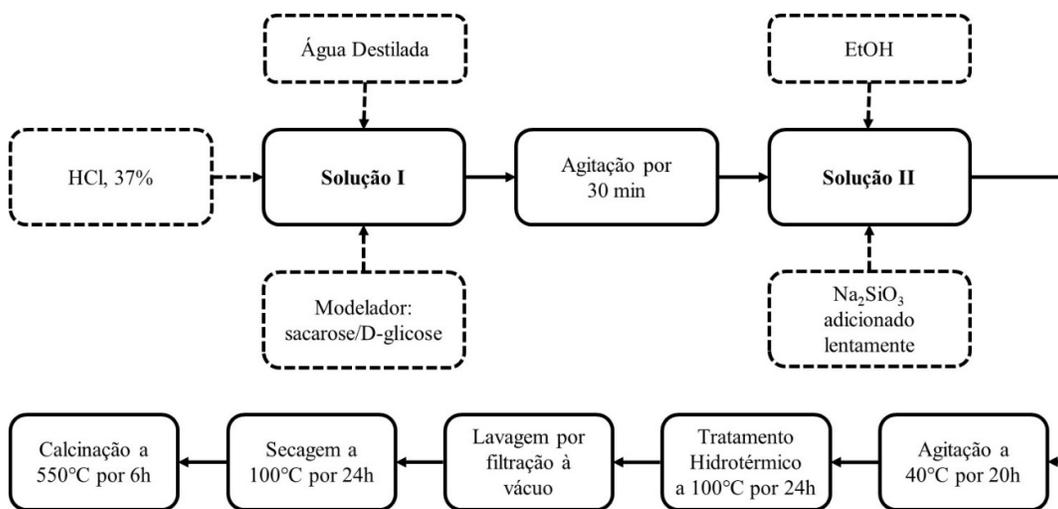
Tabela 2 – Características e procedência dos reagentes empregados nas sínteses dos materiais mesoporosos.

Modelador	Razões molares
Sacarose	0,3, 1,0, 2,0 e 3,0 C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ : 1,0 SiO ₂ : 0,39 Na ₂ O 5,6 HCl : 174 H ₂ O : 4 EtOH
D-glicose	0,3 C ₆ H ₁₂ O ₆ : 1,0 SiO ₂ : 0,39 Na ₂ O 5,6 HCl : 174 H ₂ O : 4 EtOH
BRANCO	1,0 SiO ₂ : 0,39 Na ₂ O 5,6 HCl : 174 H ₂ O : 4 EtOH

Fonte: Autora, 2023.

O procedimento de síntese (Figura 32) consistiu nos seguintes passos: (I) preparo de uma solução contendo HCl e água destilada, onde foi dissolvido o modelador, sob agitação por 30 min (solução I); (II) adicionou-se o álcool etílico e, em seguida, o silicato de sódio, que foi adicionado lentamente a solução I, essa mistura (solução II) foi mantida sob agitação à 40 °C por 20 h. Após este período, o gel resultante foi transferido para um recipiente de teflon, em autoclave, e conduzido à estufa a 100 °C por 24 h para tratamento hidrotérmico. Em todas as amostras, após o tratamento hidrotérmico, o gel foi lavado por filtração à vácuo com água destilada até atingir pH neutro e seco em estufa a 100 °C por 24 h, resultando num sólido final. Posteriormente, foi realizada a calcinação a 550 °C (temperatura avaliada previamente por análise termogravimétrica) sob fluxo de ar sintético de 100 mL.min⁻¹ por 6 h com taxa de aquecimento de 1 °C.min⁻¹, para a remoção do modelador de estrutura.

Figura 32 – Fluxograma do procedimento de síntese das estruturas com sacarose e silicato de sódio.



Fonte: Autora, 2023.

3.3. NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS

A nomenclatura dos materiais sintetizados é apresentada nas Tabela 3 e 4, onde os materiais foram nomeados de acordo com a fonte de sílica e o tipo de biomassa e a razão molar de sacarose e D-glicose em relação à sílica usada na preparação das amostras, respectivamente.

Tabela 3 – Código das amostras sintetizadas com TEOS e biomassa.

Código da amostra	Biomassa
T-BRANCO	–
T-SAC	Sacarose
T-GLI	D-glicose
T-AM	Amido
T-C	Celulose
T-CMC	CarboximetilCelulose
T-LIG	Lignina
T-QUI	Quitosana

Fonte: Autora, 2023.

Tabela 4 – Código das amostras sintetizadas com silicato de sódio e razão molar entre a sílica e a sacarose.

Código da amostra	Razão molar
Si-BRANCO	0 C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ / 0 C ₆ H ₁₂ O ₆ : 1,0 SiO ₂
Si-0,3GLI	0,3 C ₆ H ₁₂ O ₆ : 1,0 SiO ₂
Si-0,3SAC	0,3 C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ : 1,0 SiO ₂
Si-1SAC	1,0 C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ : 1,0 SiO ₂
Si-2SAC	2,0 C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ : 1,0 SiO ₂
Si-3SAC	3,0 C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ : 1,0 SiO ₂

Fonte: Autora, 2023.

3.4. CARACTERIZAÇÕES

A análise termogravimétrica (TG/DTG) e a Adsorção de N₂ a -196 °C foram as técnicas usadas para caracterizar as propriedades físico-químicas das amostras dos materiais mesoporosos sintetizados. A caracterização desses materiais foi realizada para investigar o ordenamento estrutural e a morfologia das partículas, bem como a estabilidade térmica e o processo de remoção do molde após a calcinação dos materiais.

3.4.1. Difractometria de raios X

As análises de DRX foram realizadas pelo método do pó utilizando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1542$ nm), filtro de Ni, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. A aquisição dos dados foi realizada no intervalo de 2θ entre $0,3$ e 10° , com velocidade de varredura de goniômetro de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ e passo de $0,02^\circ$. A determinação das distâncias interplanar foi realizada utilizando a Equação 5 (Equação de Bragg).

Na estrutura mesoporosa tipo SBA podem ser observados três picos de difração bem resolvidos, sendo o primeiro de maior intensidade (110), seguido de dois picos de menor intensidade, correspondentes aos planos (200) e (211) (WANG *et al.*, 2004). Essas reflexões são atribuídas a característica espacial cúbica ($\text{Im}\bar{3}m$) destas estruturas, e o parâmetro de estrutura desses materiais é determinado pela expressão apresentada pela Equação 6, sendo $d_{(110)}$ corresponde à distância interplanar (110) (MATOS *et al.*, 2002):

$$a_0 = \sqrt{2} \cdot d_{(110)} \quad (\text{Equação 6})$$

O tamanho de poros dos mesoporos foi calculado através da expressão (Equação 7) adequada para uma estrutura cúbica do tipo $\text{Im}\bar{3}m$:

$$W_d = a_0 \left(\frac{6}{v\pi} \frac{\rho V_p}{1 + \rho(V_p + V_{mi})} \right)^{1/3} \quad (\text{Equação 7})$$

onde a_0 é o parâmetro de célula unitária cúbica, v é o número de mesoporos esféricos por célula unitária ($v = 2$ para $\text{Im}\bar{3}m$) (MATOS *et al.*, 2002), ρ é a densidade das paredes de sílica ($2,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ para materiais silicosos), V_p é o volume mesoporoso e V_{mi} é o volume de microporos (descrito na seção de adsorção-dessorção de N_2) (MATOS *et al.*, 2002).

A espessura da parede pode ser calculada através da Equação 8 (RAVIKOVITCH e NEIMARK, 2001):

$$b_p = \frac{2 \cdot d_{(hkl)}}{\sqrt{3}} - D_{BJH} \quad (\text{Equação 8})$$

sendo D_{BJH} o diâmetro médio de poros (descrito na seção 3.4.3).

3.4.2. Análises termogravimétricas (TG/DTG)

As análises termogravimétricas foram realizadas numa termobalança Shimadzu DTG-60H, onde foram utilizados cadinhos de alumina e massas de amostra de aproximadamente 5 mg. Foi utilizada uma razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, na faixa de temperatura ambiente até 800°C , em atmosfera de ar sintético com vazão $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

3.4.3. Adsorção de nitrogênio a -196°C

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 foram medidas no equipamento Micromeritics ASAP 2020, a -196°C . As amostras anteriormente desgaseificadas por 12 horas, sob vácuo ($2\ \mu\text{m}$ de Hg) a 350°C , com o objetivo de remover qualquer espécie fisissorvida na superfície da amostra. A área superficial específica, A_{BET} , foi calculada pelo método BET, o volume mesoporoso, V_p , foi determinado pelo método *t*-plot e o diâmetro médio de poros, D_{BJH} , foi obtido a partir da curva da isoterma de adsorção pelo método BJH.

3.5. EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO DE CO_2

Os testes de adsorção de CO_2 foram realizados em uma balança termogravimétrica Cahn 2000 (Figura 33), a temperatura de 30°C , sob pressão atmosférica e utilizando um sistema de leito fixo. Antes dos testes de adsorção, as amostras de adsorventes foram previamente tratadas para a remoção de compostos voláteis e umidade, sob fluxo de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de argônio à 110°C por 1 hora. Após o pré-tratamento, os ensaios foram conduzidos sob fluxo de $10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CO_2 por 1 hora, aproximadamente 10 mg de amostra foi pesada no recipiente porta-amostra em cada experimento.

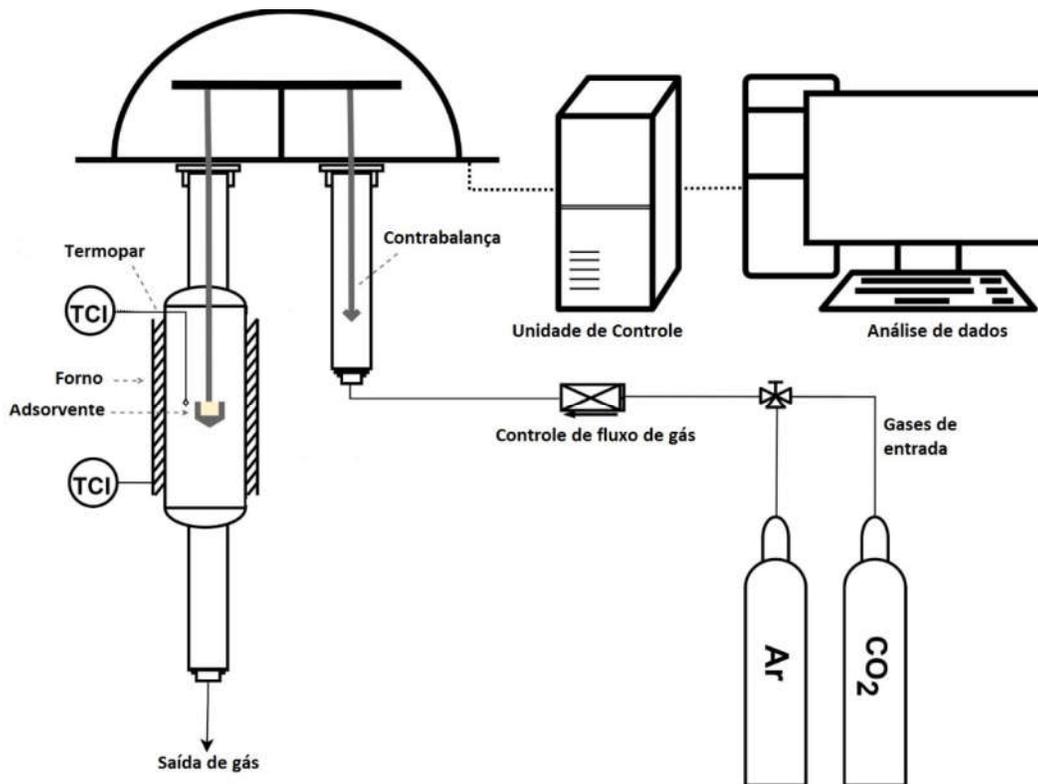
A quantificação do CO_2 adsorvido foi realizada utilizando método gravimétrico (NAKASHIMA, SHIMADA e INAGAKI, 1995). Este método é baseado na determinação direta para quantificação de dióxido de carbono adsorvido, a qual consiste na adsorção do gás adsorvente limpo seguido da determinação de sua massa a partir da massa ganha pelo adsorvente. A capacidade de adsorção de cada adsorvente foi determinada em massa de dióxido de carbono adsorvido por massa de adsorvente (Equação 9).

$$q = \frac{(m_f - m_i) \times 1000}{m_i} \quad (\text{Equação 9})$$

onde q é a capacidade de adsorção ($\text{mg}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$), m_i é a massa de adsorvente inicial (mg) e m_f é a massa de adsorvente final (mg), após 1 hora de adsorção de CO_2 .

A avaliação da estabilidade de adsorção de CO_2 dos adsorventes foi realizada através de seis ciclos de adsorção-dessorção a 30°C e pressão atmosférica. Posterior a cada ciclo, os adsorventes foram regenerados conforme tratamento descrito nesta seção, sob fluxo de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de argônio à 110°C por 1 hora. Todas as adsorções de CO_2 aplicadas neste trabalho foram realizadas em triplicata para garantir a precisão e confiabilidade dos dados obtidos experimentalmente.

Figura 33 – Esquema experimental da Balança Termogravimétrica Cahn D-200.



Fonte: Autora, 2023.

3.5.1. Estudo cinético

As curvas de equilíbrio experimentais foram correlacionadas com os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Equação 1), pseudo-segunda ordem (Equação 2), difusão intrapartícula (Equação 3) e Elovich (Equação 4) para investigar o comportamento de adsorção e, assim, otimizar as condições de adsorção (LAGERGREN, 1898; MCLINTOCK, 1967; HO e MACKAY, 1998; HO e MACKAY, 1999).

Os dados experimentais foram ajustados pelo método dos mínimos quadrados a partir da função de regressão não linear utilizando o programa *Statistica 64*, obtendo, assim, os parâmetros otimizados para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (PFO), pseudo-segunda ordem (PSO), difusão intrapartícula (DIP) e Elovich.

3.5.2. Avaliação Estatística

Diferentes ferramentas estatísticas foram utilizadas para avaliar o ajuste ótimo dos dados experimentais aos modelos cinéticos, como o coeficiente de correlação (R^2), o Erro Relativo Médio (ARE) e o Erro Quadrado Médio (MSE) que foram calculados de acordo com as Equações 10 a 12, respectivamente (PICCIN *et al.*, 2017):

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,exp} - y_{i,mod})^2}{\sum_{i=1}^n (y_{i,exp} - \overline{y_{i,exp}})^2} \quad (\text{Equação 10})$$

$$ARE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_{i,exp} - y_{i,mod}}{y_{i,mod}} \right| \quad (\text{Equação 11})$$

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_{i,exp} - y_{i,mod})^2 \quad (\text{Equação 12})$$

onde $y_{i,exp}$ é o valor experimental da variável i , $y_{i,mod}$ é o valor modelado, $\overline{y_{i,exp}}$ é o valor experimental médio e n é o número total de pontos de dados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS COM TEOS E BIOMASSAS

Os difratogramas das estruturas mesoporosas sintetizadas e calcinadas estão apresentadas na Figura 34, na região 2θ entre $0,5$ e 4° , para uma melhor visualização. Através desta análise é possível observar que os DRXs das amostras apresentaram dois picos, os quais podem ser indexados como as reflexões de Bragg (110), (200), típicas da estrutura cúbica tridimensional (grupo espacial $Im\bar{3}m$) da sílica mesoporosa do tipo SBA (WANG *et al.*, 2004). Esses materiais se apresentaram termicamente estáveis, pois, depois de calcinado, verificou-se a manutenção do perfil cúbico bem definido.

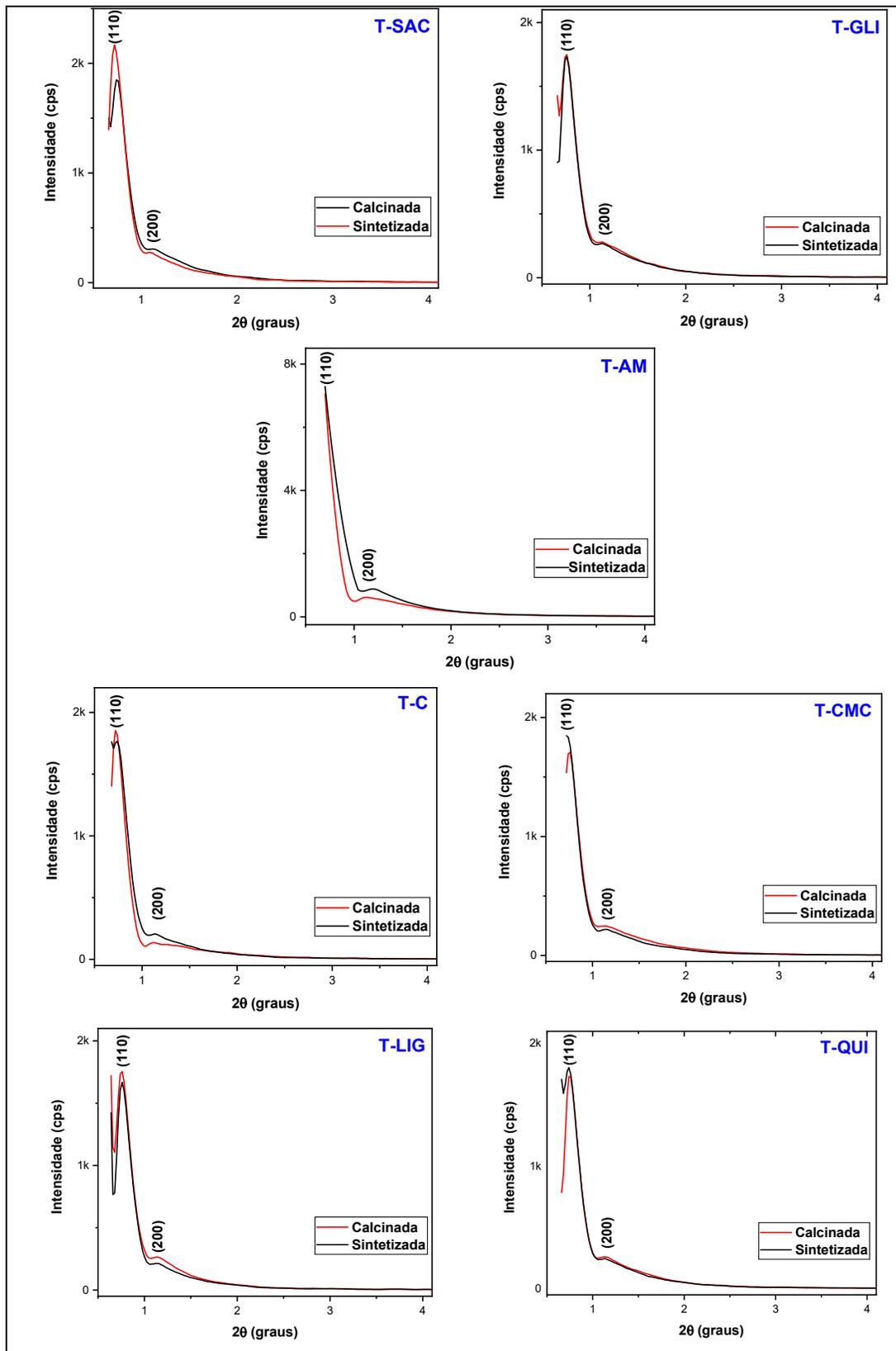
A Tabela 5 apresenta as características estruturais das amostras calcinadas. As amostras apresentaram parâmetro de estrutura mesoporosa $a_0 = 16-17$ nm, distância interplanar $d_{(110)} = 12$ nm, espessura da parede $b_p = 8-10$ nm e tamanho de poros $W_d = 14-15$ nm, confirmando que as estruturas são similares a materiais SBA-16 (simetria $Im\bar{3}m$ bicontínua de corpo cúbico centrado), pois tais parâmetros são semelhantes aos encontrados na literatura (ANDRADE *et al.*, 2012; GRUDZIEN, GRABICKA E JARONIEC, 2007; WANG *et al.*, 2004).

Tabela 5 – Características estruturais das amostras calcinadas.

Amostra	d (110) (nm)	a_0 (nm)	b_p (nm)	W_d (nm)
T-SAC	12	17	10	15
T-GLI	12	16	8	14
T-AM	12	17	10	15
T-C	12	17	10	14
T-CMC	12	16	10	14
T-LIG	12	16	8	14
T-QUI	12	16	9	14

Fonte: Autora, 2023.

Figura 34 – Difratomogramas das amostras sintetizadas e calcinadas.



Fonte: Autora, 2023.

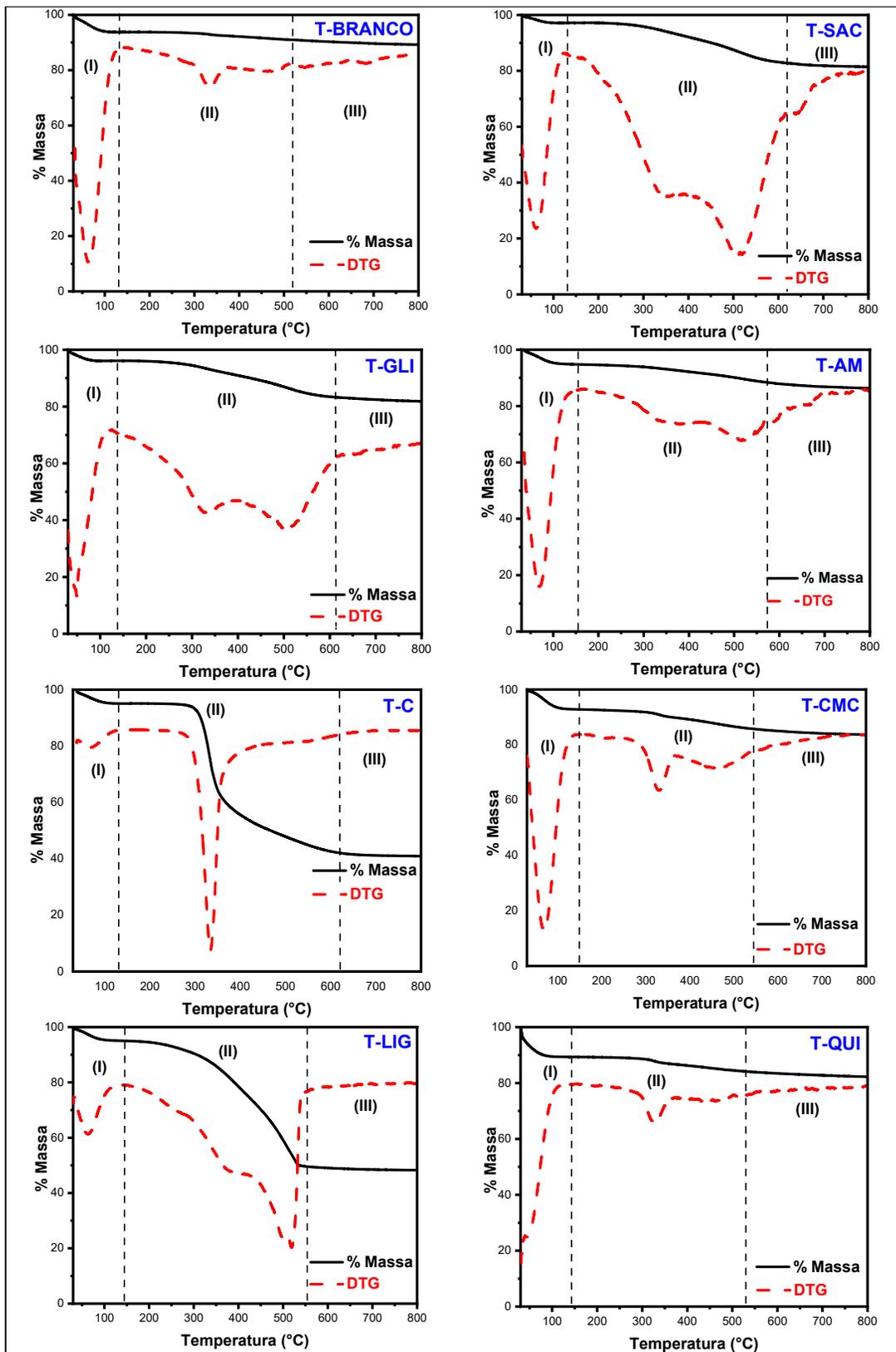
4.2. ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TG/DTG)

As curvas termogravimétricas de todas as amostras sintetizadas estão apresentadas na Figura 35 e 36, onde foram atribuídas três etapas para melhor visualização das perdas de massa. Para ambas as amostras e de acordo com Kleitz, Schmidt e Schuth (2003), a primeira etapa é atribuída à remoção da água fisissorvida; a segunda etapa se deve principalmente à remoção do molde orgânico, que envolve a decomposição da cadeia de carbono com reações de oxidação, seguida da remoção de dióxido de carbono, água e espécies carbonáceas residuais; e a terceira etapa é atribuída a decomposição dos resquícios dos compostos orgânicos, tão como, referente à perda de água devido a condensação de grupos silanol adjacentes (Si-OH) para formar ligações de siloxano (LA-SALVIA *et al.*, 2017).

4.2.1. TG/DTG das amostras sintetizadas com TEOS e biomassas

Na Figura 35, a curva DTG apresentou picos mais intensos para as biomassas sacarose, D-glicose e lignina na região da decomposição entre 350 e 550 °C, indicando uma forte interação destes compostos com as paredes das estruturas de sílica sintetizadas. A amostra sintetizada apenas com TEOS, T-BRANCO, apresentou um pequeno pico na curva DTG na segunda faixa de temperatura, indicando que a perda de massa está associada à remoção da água fisissorvida. A Tabela 6 descreve todas as etapas de perda de massa e as faixas de temperatura para as amostras sintetizadas com TEOS e as biomassas.

Figura 35 – Curvas de TG/DTG das amostras sintetizadas com TEOS e biomassas.



Fonte: Autora, 2023.

Tabela 6 – Porcentagem da perda de massa para as curvas termogravimétricas das amostras sintetizadas com TEOS e biomassas.

Amostra	Perda de Massa %			Total (%)
	$\Delta T1$ (°C)	$\Delta T2$ (°C)	$\Delta T3$ (°C)	
	30 – 150	150 – 620	620 – 800	
T-BRANCO	6	3	2	11
T-SAC	3	14	1	18
T-GLI	4	13	1	16
T-AM	5	6	2	13
T-C	5	53	1	59
T-CMC	7	7	2	16
T-LIG	5	45	1	51
T-QUI	11	5	2	18

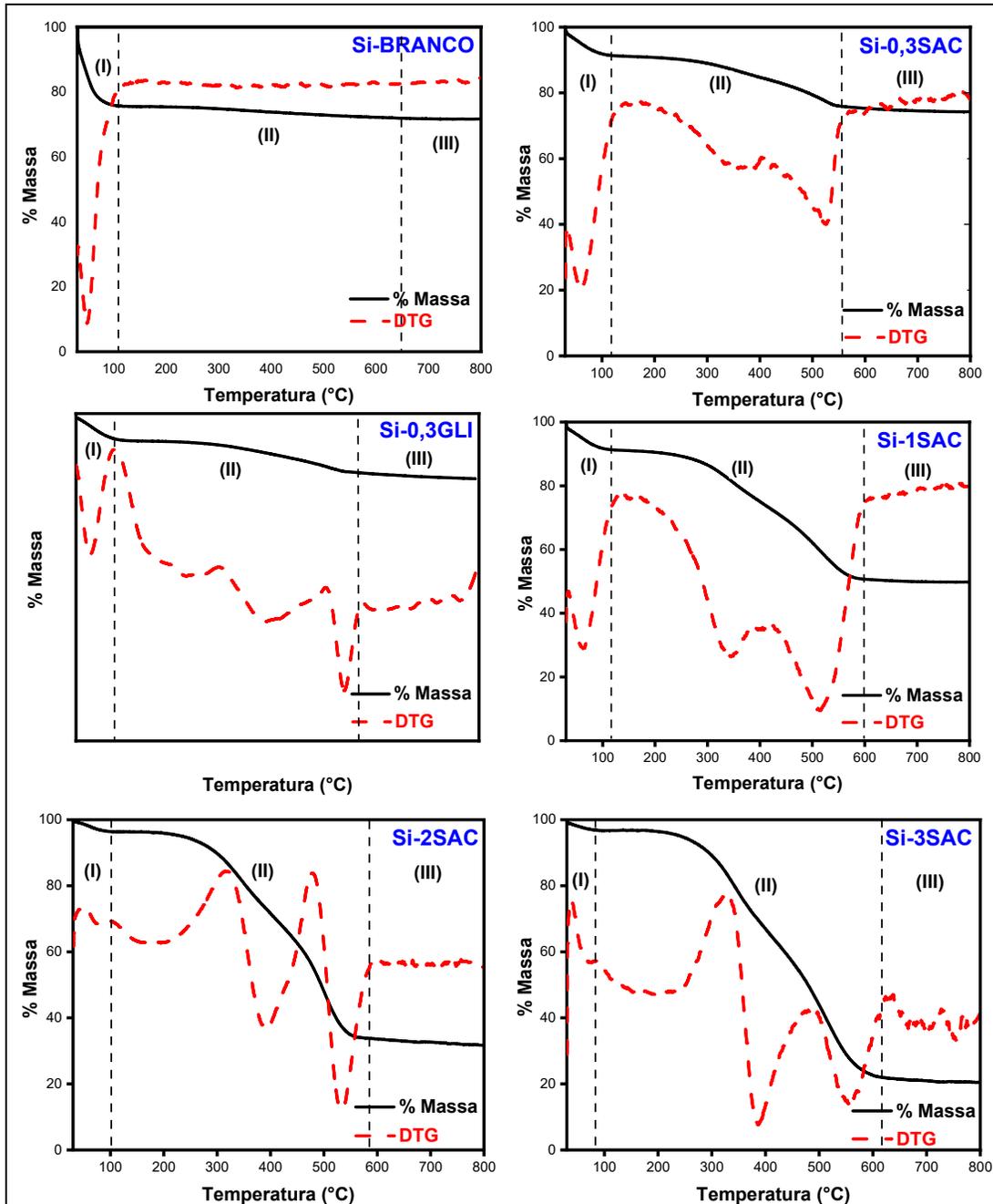
Fonte: Autora, 2023.

4.2.2. TG/DTG das amostras sintetizadas com silicato de sódio e sacarose ou D-glicose

Na Figura 36, é possível observar picos intensos na região de decomposição (II), tanto para a sacarose (Si-0,3SAC), quanto para a D-glicose (Si-0,3GLI), demonstrando a presença desses compostos orgânicos no material. Contudo, a curva DTG apresentou picos mais intensos para as maiores composições de sacarose na região da decomposição e na faixa de temperatura entre 350 e 550 °C. Chen *et al.* (2012), relatou que o primeiro pico da curva DTG para a sacarose ocorre em cerca de 220 °C e a taxa máxima de perda de massa ocorre em torno de 280 °C, logo, infere-se uma forte interação deste composto com as paredes das estruturas sintetizadas com silicato de sódio. A Tabela 6 descreve todas as etapas de perda e as faixas de temperatura para as amostras sintetizadas com silicato de sódio e sacarose ou D-glicose. A amostra de sílica pura, Si-BRANCO apresentou um pequeno pico na curva DTG, nem significante perda de massa na segunda faixa de temperatura, indicando que a perda de massa está associada à remoção da água fisissorvida. Dado que houve uma crescente na quantidade de perda de massa dos materiais com sacarose conforme o aumento da sua composição,

foi possível demonstrar que a presença de sacarose nas estruturas corroborou com o planejado no processo de síntese.

Figura 36 – Curvas de TG/DTG das amostras sintetizadas sacarose ou D-glicose.



Fonte: Autora, 2023.

Tabela 7 – Porcentagem da perda de massa para as curvas termogravimétricas das amostras sintetizadas com silicato de sódio e sacarose ou D-glicose.

Amostra	Perda de Massa %			Total (%)
	$\Delta T1$ (°C)	$\Delta T2$ (°C)	$\Delta T3$ (°C)	
	30 – 120	120 – 600	600 – 800	
Si-BRANCO	24,31	5,26	–	29,56
Si-0,3GLI	7,07	11,16	1,85	20,07
Si-0,3SAC	8,64	17,60	1,39	27,63
Si-1SAC	8,65	44,52	1,77	54,95
Si-2SAC	3,62	65,16	5,55	74,33
Si-3SAC	3,29	77,28	6,94	87,51

Fonte: Autora, 2023.

4.3. ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO A -196 °C

4.3.1. Adsorção de N₂ das amostras sintetizadas com TEOS e biomassas

As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ das amostras sintetizadas com TEOS e as fontes de biomassa (Figura 37) correspondem as do tipo IV(a), segundo a classificação da IUPAC (THOMMES *et al.*, 2015), que são típicas das peneiras moleculares mesoporosas. Na parte inicial das isotermas, a baixas pressões relativas ($P/P_0 < 0,2$), a adsorção de N₂ aumenta lentamente, sendo atribuída à adsorção monocamada-multicamadas nas paredes dos poros. As isotermas de todas as amostras demonstraram um aumento acentuado na quantidade de N₂ adsorvido em $0,5 < P/P_0 < 0,9$, que corresponde a etapa de condensação capilar de nitrogênio dentro dos poros (Kruk e Jaroniec, 2001). Ambas as curvas exibem loop de histerese do tipo H2, que tem forma triangular e um ramo de dessorção íngreme. Este efeito está associado a pequenas aberturas dos poros, que são do tipo garrafa, característicos de estruturas cúbicas (KRUK e JARONIEC, 2001; ZHAO *et al.*, 1998c). Na Figura 35 também podemos observar a distribuição de tamanho de poros para cada amostra, onde as amostras T-CMC e T-BRANCO apresentaram valores na faixa de 2 a 14 nm; as amostras T-AM e T-C na faixa de 2 a 15 nm; a amostra T-QUI, na faixa de 2 a 16 nm; e as amostras T-SAC, T-GLI e T-LIG apresentaram uma distribuição de tamanho de poros um pouco mais ampla na faixa de 2 a 19 nm.

A Tabela 8 sumariza as propriedades texturais obtidas por adsorção de N₂ a -196 °C das amostras calcinadas, onde podemos observar que as amostras sintetizadas com as biomassas obtiveram uma significativa melhora nas propriedades texturais em comparação com a amostra em branco, principalmente no volume e diâmetro de poros.

Tabela 8 – Propriedades texturais obtidas por adsorção-dessorção de N₂ das amostras sintetizadas com TEOS e biomassas.

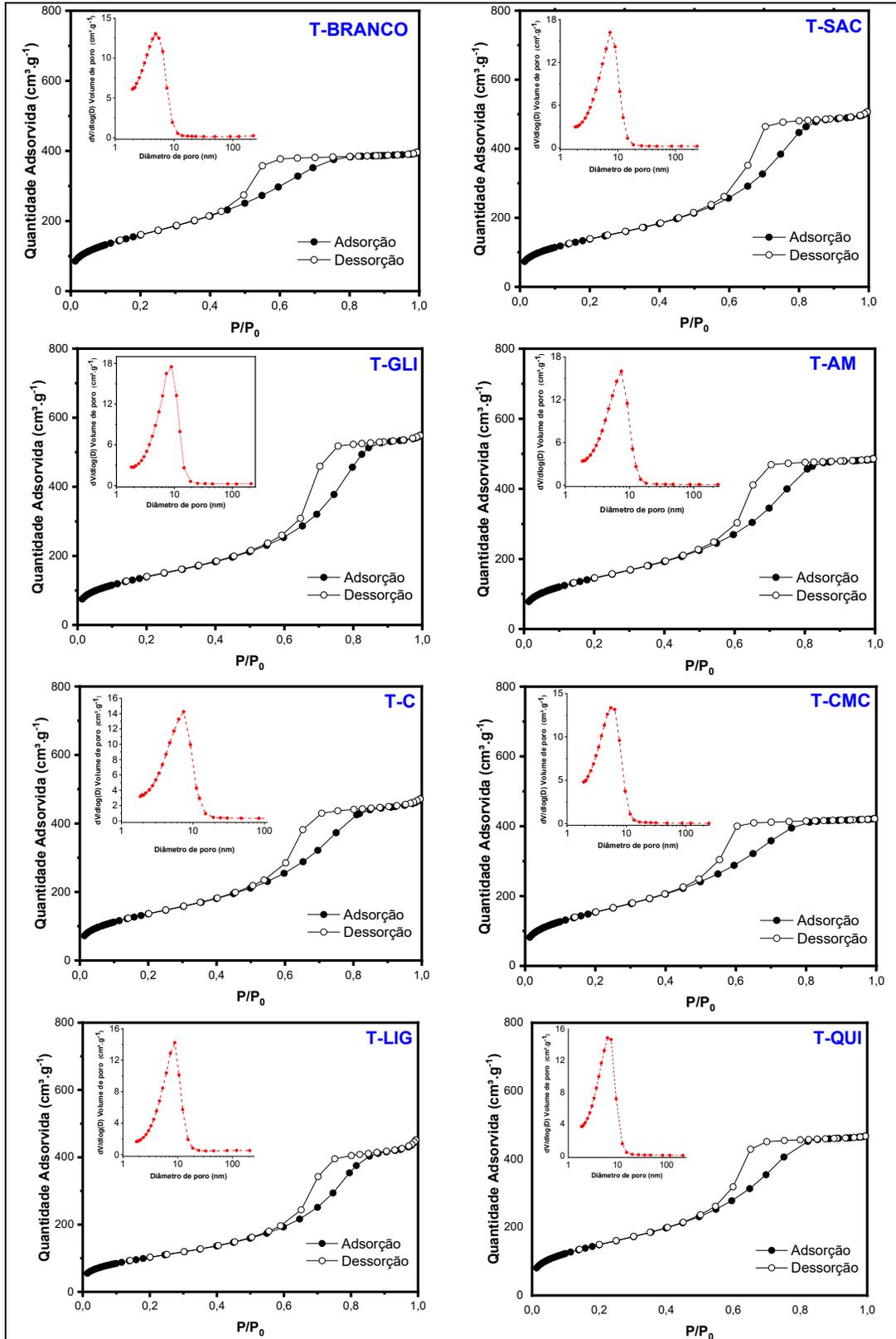
Amostra	A _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _p (cm ³ .g ⁻¹)	D _{BJH} (nm)
T-BRANCO	558	0,60	4
T-SAC	483	0,77	6
T-GLI	487	0,83	6
T-AM	507	0,75	5
T-C	473	0,71	5
T-CMC	534	0,65	4
T-LIG	357	0,67	6
T-QUI	519	0,72	5

Fonte: Autora, 2023.

A próxima etapa desse trabalho consistiu na síntese de novos materiais mesoporosos usando as fontes de biomassa, substituindo a fonte de sílica pelo silicato de sódio, pois, a síntese desses materiais com o alcóxido de silício ainda tem um alto custo devido à complexidade no processamento de obtenção do tetraetilortosilicato (RAHMAT *et al.*, 2016). Onde, a partir desses resultados preliminares, o trabalho foi conduzido de acordo com o efeito dessas fontes de biomassa no aprimoramento das propriedades texturais dessas estruturas.

Os resultados das propriedades texturais dos materiais sintetizados com TEOS, demonstraram que as amostras sintetizadas com sacarose e D-glicose apresentaram áreas superficiais próximas a do material sintetizado apenas com TEOS (T-BRANCO) e maior aprimoramento do volume e diâmetro de poros. Além disso, as análises termogravimétricas desses materiais indicaram uma forte interação desses orgânicos com a estrutura de sílica mesoporosa. E, portanto, foram realizadas as sínteses de estruturas de sílica mesoporosa, também através do método hidrotérmico sol-gel, em meio ácido, usando silicato de sódio (Na₂SiO₃) como fonte de sílica e substituindo o surfactante Pluronic P123 por sacarose e D-glicose como modeladores de estrutura.

Figura 37 – Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 e a distribuição de tamanho de poros das amostras sintetizadas com TEOS e biomassas.



Fonte: Autora, 2023.

4.3.2. Adsorção de N₂ das amostras sintetizadas com silicato de sódio e sacarose ou D-Glicose

A amostra sintetizada com D-Glicose, Si-0,3GLI, apresentou isoterma de adsorção-dessorção de N₂ em pressões relativas muito baixas (Figura 39), bem como, obteve resultados das propriedades texturais bem inferiores do que os resultados para a amostra sintetizada apenas com silicato de sódio, Si-BRANCO (Tabela 9), demonstrando que esse monossacarídeo não atuou como agente modelador, nem forneceu uma influência positiva sobre as propriedades finais do material de sílica obtido por essa rota de síntese. Em contrapartida, a amostra sintetizada com sacarose na mesma razão molar, Si-0,3SAC, demonstrou um aprimoramento nas propriedades texturais, indicando uma influência desse dissacarídeo nesses materiais de sílica. Dessa forma, a sacarose se mostrou um promissor agente modelador, além do mais, dentre as fontes de biomassa empregadas, esse dissacarídeo é o mais disponível de todos os carboidratos de baixo peso molecular, é produzido em larga escala industrial, é barato, puro, estável e quimicamente reativo (QUENEAU *et al.*, 2007). Ainda, de acordo com Barczak *et al.* (2012), a sacarose é um dos precursores de carbono mais frequentemente usados na síntese de materiais mesoporosos, pois fornece materiais estruturalmente ordenados melhorados e resultados mais reprodutíveis.

Assim, diante desses argumentos e resultados, foram sintetizadas amostras empregando a sacarose em diversas razões molares em relação à sílica (SiO₂), para estudar o efeito desse dissacarídeo na síntese dessas estruturas com silicato de sódio.

As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ da amostra sem modelador e das amostras sintetizadas com sacarose (Figura 39) correspondem as do tipo IV(a) e IV(b), segundo a classificação da IUPAC (THOMMES *et al.*, 2015), que são típicas das peneiras moleculares mesoporosas. Na parte inicial das isotermas, a baixas pressões relativas ($P/P_0 < 0,2$), a adsorção de N₂ aumenta lentamente, sendo atribuída à adsorção monocamada-multicamadas nas paredes dos poros. As isotermas de todas as amostras demonstraram um aumento acentuado na quantidade de N₂ adsorvido em $0,5 < P/P_0 < 0,9$, que corresponde a etapa de condensação capilar de nitrogênio dentro dos poros (KRUK E JARONIEC, 2001).

Para as amostras Si-BRANCO e Si-0,3SAC podemos ver mais claramente que as curvas exibem isotermas do tipo IV(a) com loop de histerese do tipo H2, que tem forma triangular e um ramo de dessorção íngreme. Este efeito está associado a poros com

pequenas aberturas, que são tipo garrafa, característicos de estruturas cúbicas (KRUK e JARONIEC, 2001; ZHAO *et al.*, 1998c). Enquanto, as curvas das amostras Si-1SAC, Si-2SAC e Si-3SAC indicam que há nessas estruturas redes de poros mais complexas, também tipo garrafa com pescoços ainda menores, onde a evaporação do adsorvato de uma cavidade pode ocorrer por mecanismo de bloqueio de poros (SCHLUMBERGER e THOMMES, 2021). De acordo com Schlumberger e Thommes (2021), a ocorrência de loops de histerese está associada à condensação de poros, em geral, o poro já está preenchido com condensado líquido no início do processo de dessorção, que está associado à transição de equilíbrio líquido-vapor. No entanto, além da condensação atrasada durante a adsorção, redes de poros mais complexas, mostram um atraso na mudança de transição de fase líquido-vapor durante a dessorção, pois a cavidade mais estreita do poro permanece preenchida até que evapore a uma pressão relativa mais baixa, podendo ser observada, portanto, uma isoterma do tipo IV(b).

Ainda na figura 39, podemos observar a distribuição de tamanho de poros para cada amostra, onde Si-BRANCO e Si-0,3SAC apresentaram valores similares na faixa de 2 a 17 nm, já a amostra Si-1SAC apresentou valores na faixa de 1 a 16 nm, enquanto Si-2SAC e Si-3SAC apresentaram valores similares na faixa de 3 a 12 nm.

A Tabela 9 sumariza as propriedades texturais obtidas por adsorção de N_2 a -196 °C das amostras sintetizadas com sacarose. As amostras sintetizadas com sacarose demonstraram valores de parâmetros texturais superiores em comparação aos relatados por Rahmat *et al.* (2016), que preparou sílica mesoporosa ordenada SBA-15 usando silicato de sódio (Na_2SiO_3) como fonte de sílica, copolímero Pluronic P123 como agente direcionador de estrutura e obteve área de superfície de $54 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, volume de poros de $0,043 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e diâmetro médio de poros BJH $4,2402 \text{ nm}$, para as condições de síntese semelhantes, demonstrando, portanto, ótimas condições para a obtenção das estruturas mesoporosas sintetizadas com silicato de sódio e sacarose neste trabalho.

O efeito da presença da sacarose como molde nas propriedades texturais dos materiais sintetizados com silicato de sódio pode ser observado na Figura 38, através da relação entre a razão molar da sacarose empregada na síntese e o aumento percentual da área superficial das amostras com silicato de sódio e sacarose em comparação com o branco. Obtendo um aumento de cerca de 52% na área superficial para a amostra Si-3SAC em comparação com a amostra Si-BRANCO. Portanto, indicando que ocorreu uma modificação na estrutura de sílica conforme o acréscimo da composição desse

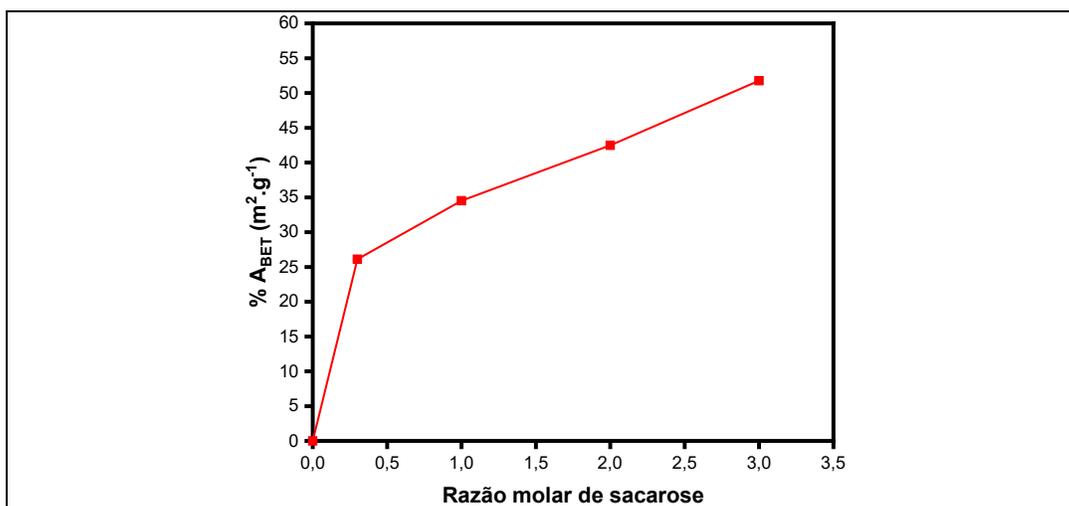
dissacarídeo, resultando, conseqüentemente, no aumento de área superficial, assim como também do tamanho de poros.

Tabela 9 – Propriedades texturais obtidas por adsorção-dessorção de N₂ das amostras sintetizadas com silicato de sódio e sacarose ou D-glicose.

Amostra	A _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _p (cm ³ .g ⁻¹)	D _{BJH} (nm)
Si-BRANCO	226	0,37	6
Si-0,3SAC	285	0,47	6
Si-0,3GLI	31	0,11	19
Si-1SAC	304	0,39	6
Si-2SAC	322	0,37	7
Si-3SAC	343	0,43	9

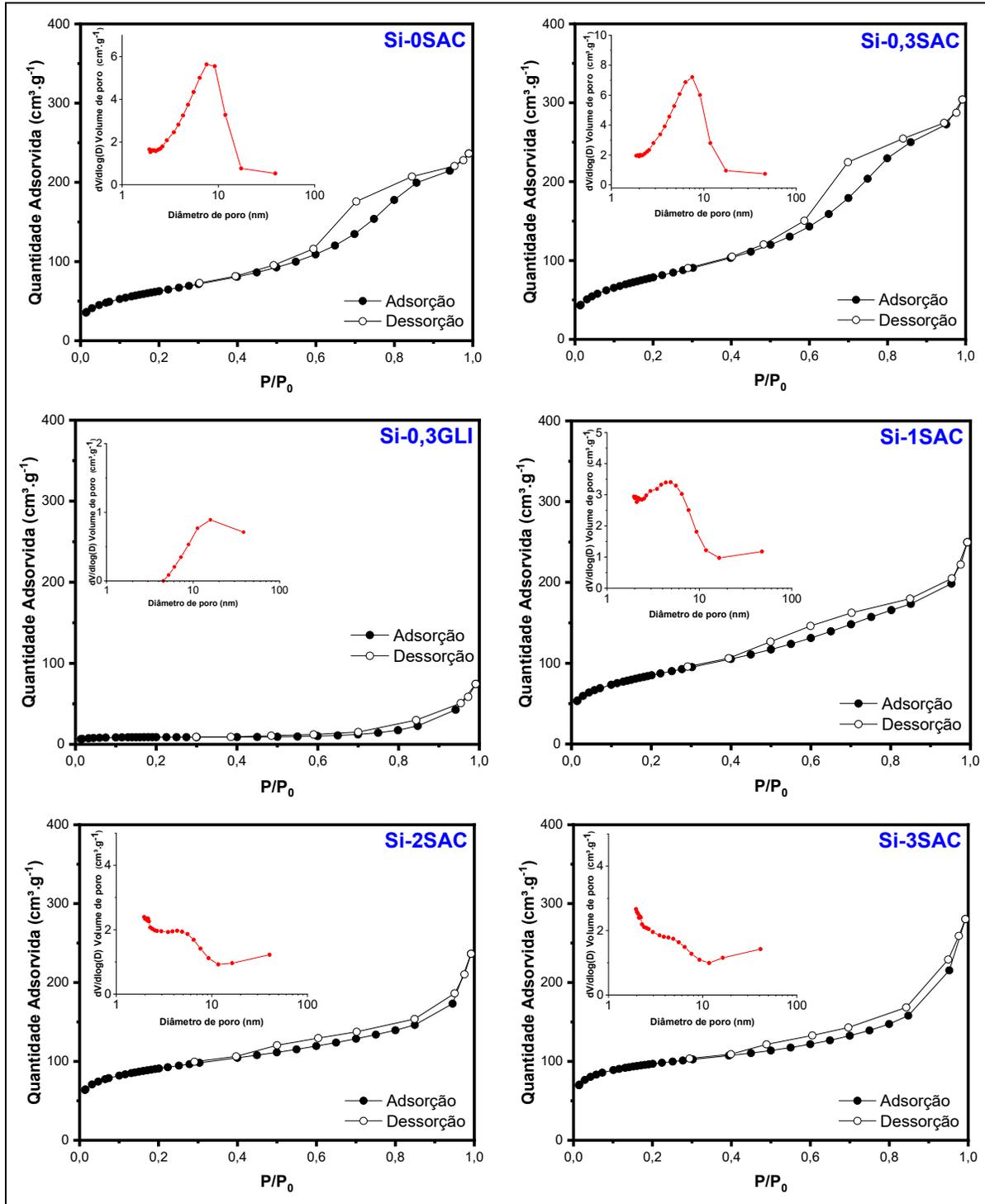
Fonte: Autora, 2023.

Figura 38 – Efeito da razão molar da sacarose na área superficial das amostras sintetizadas com silicato de sódio e sacarose.



Fonte: Autora, 2023.

Figura 39 – Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ e distribuição de tamanho de poros das amostras sintetizadas com silicato de sódio e sacarose ou D-glicose.



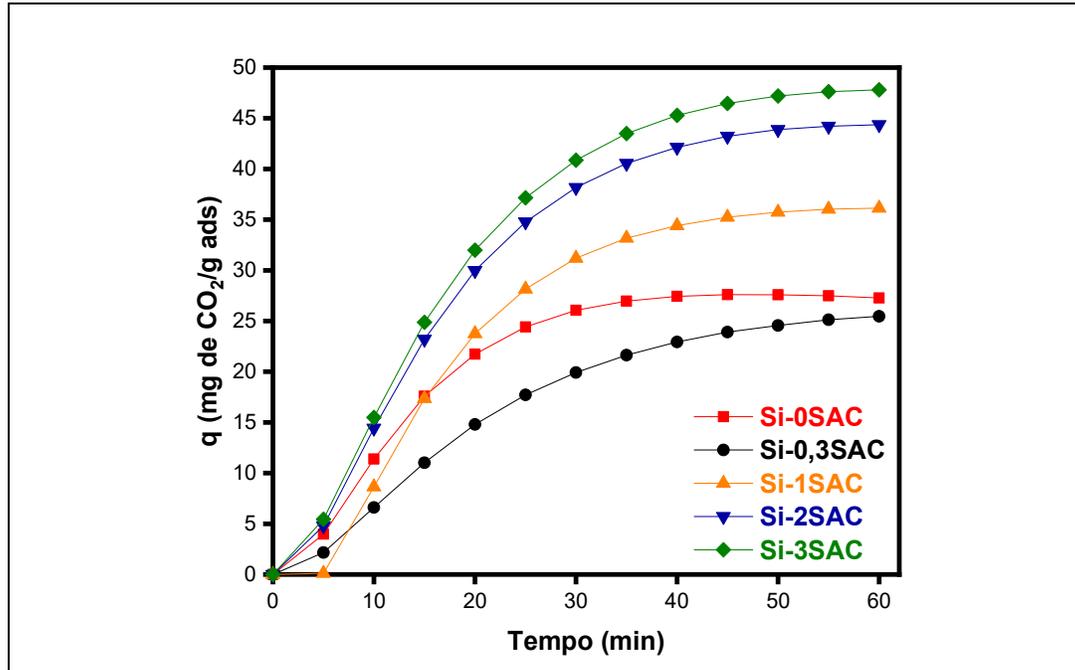
Fonte: Autora, 2023.

4.4. DESEMPENHO DE ADSORÇÃO EM CO₂ E ESTUDO CINÉTICO

Foram realizados ensaios de adsorção de dióxido de carbono (CO₂) e avaliada a cinética de adsorção, a 30 °C e sob pressão atmosférica, em todas as amostras sintetizadas com silicato de sódio e sacarose em suas diversas composições. A capacidade de adsorção de CO₂ (q) dos adsorventes preparados foi determinada em massa de dióxido de carbono adsorvido por massa de adsorvente ao final de 1 hora de adsorção de CO₂.

A Figura 40 apresenta os resultados da capacidade de adsorção das amostras calcinadas. Pode-se observar que houve um aumento na quantidade de CO₂ adsorvido à medida que aumentou a composição de sacarose durante a síntese dessas estruturas. Em ambas as curvas de adsorção é possível observar uma alta taxa de adsorção de CO₂ nos primeiros 30 min, quando o gradiente de concentração entre as fases gasosa e sólida é maior. Contudo, nas amostras de Si-1SAC, Si-2SACe Si-3SAC as curvas se apresentaram mais íngremes nos primeiros 30 min, esta característica sugere uma alta afinidade entre o adsorvato e os sólidos adsorventes. Após 30 min, ambos os adsorventes atingiram o equilíbrio, porém, diferente da amostra de sílica pura, que atingiu a saturação completa em torno de 40 min, as amostras sintetizadas com sacarose continuaram adsorvendo. Esses resultados sugerem o rápido carregamento de CO₂ nos canais mesoporosos da estrutura Si-BRANCO, enquanto as propriedades texturais melhoradas dos materiais Si-1SAC, Si-2SACe Si-3SAC permitiram o aumento na cobertura e adsorção de CO₂. No material Si-0,3SAC, apesar deste ter apresentado uma quantidade de CO₂ adsorvida um pouco menor que o material de sílica pura, o comportamento da curva também sugere uma afinidade melhorada entre o adsorvente e o adsorvato e que a quantidade de sacarose empregada na síntese foi insuficiente para um significativa melhora na textura deste material. Na Tabela 10 é possível ver claramente que o aumento da quantidade de CO₂ adsorvido pela amostra é diretamente proporcional a área superficial e o tamanho de poros. Portanto, a presença da sacarose na síntese desses materiais melhorou as características texturais e, conseqüentemente, o aumento da capacidade de adsorção desses sólidos adsorventes.

Figura 40 – Isotermas de adsorção de CO₂ das amostras sintetizadas com silicato de sódio e sacarose.



Fonte: Autora, 2023.

Tabela 10 – Propriedades texturais e quantidade de CO₂ adsorvida nas amostras sintetizadas com silicato de sódio e sacarose.

Amostra	A _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _p (cm ³ .g ⁻¹)	D _{BJH} (nm)	q (mg.g ⁻¹)
Si-BRANCO	226	0,37	6	27,28
Si-0,3SAC	285	0,47	6	25,46
Si-1SAC	304	0,39	6	36,14
Si-2SAC	322	0,37	7	44,37
Si-3SAC	343	0,43	9	47,81

Fonte: Autora, 2023.

Na Figura 41, é possível visualizar os dados experimentais sobre a capacidade de adsorção de CO₂, a 30 °C e sob pressão atmosférica, que foram ajustados aos modelos de pseudoprimeira ordem (PFO), pseudosegunda ordem (PSO), difusão intrapartícula (DIP) e cinética de Elovich para avaliar o mecanismo e a natureza das etapas que regem o processo de adsorção de CO₂ nas estruturas estudadas. Na tabela 6 estão descritos os valores dos parâmetros cinéticos e estatísticos. Os modelos cinéticos apresentaram boa correlação com as curvas de adsorção, apresentando R² maior que 0,90, contudo, a

avaliação quantitativa destes modelos requer uma comparação com mais parâmetros estatísticos, como ARE e MSE (Tabela 11). A partir dos resultados destes parâmetros, foi possível verificar qual dos modelos cinéticos os dados experimentais de adsorção dos materiais melhor se ajustaram. Enquanto para o material de sílica pura, Si-BRANCO, a sequência foi: PFO < Elovich < PSO < DIP, para todos os materiais sintetizados com a sacarose, Si-0,3SAC, Si-1SAC, Si-2SAC e Si-3SAC, os dados experimentais melhor se ajustaram a seguinte sequência: Elovich > PFO > PSO > DIP.

O melhor ajuste fornecido pelo modelo cinético PFO em sistemas gás-sólido indica que a taxa de adsorção do adsorvato é controlada por difusão através da interface (superfície do adsorvente) e independente da concentração de adsorvato (HO e MACKAY, 1999; GUO e WANG, 2019; SAHOO e PRELOT, 2020). E o mecanismo de adsorção para este modelo cinético apresenta as seguintes etapas: (1) estágio inicial rápido e limitado pela difusão do adsorvato através da interface gás-sólido; (2) estágio lento limitado pela difusão do adsorvato em pequenos poros ou por adsorção lenta e (3) equilíbrio final (LOGANATHAN *et al.*, 2014; SIMONIN, 2016). A amostra do material de sílica pura, Si-BRANCO, apresentou para o modelo de pseudo-primeira ordem valores de ARE e MSE menores que os demais modelos e este mecanismo de adsorção corrobora com as discussões feitas anteriormente sobre o comportamento da curva de adsorção de CO₂ deste material.

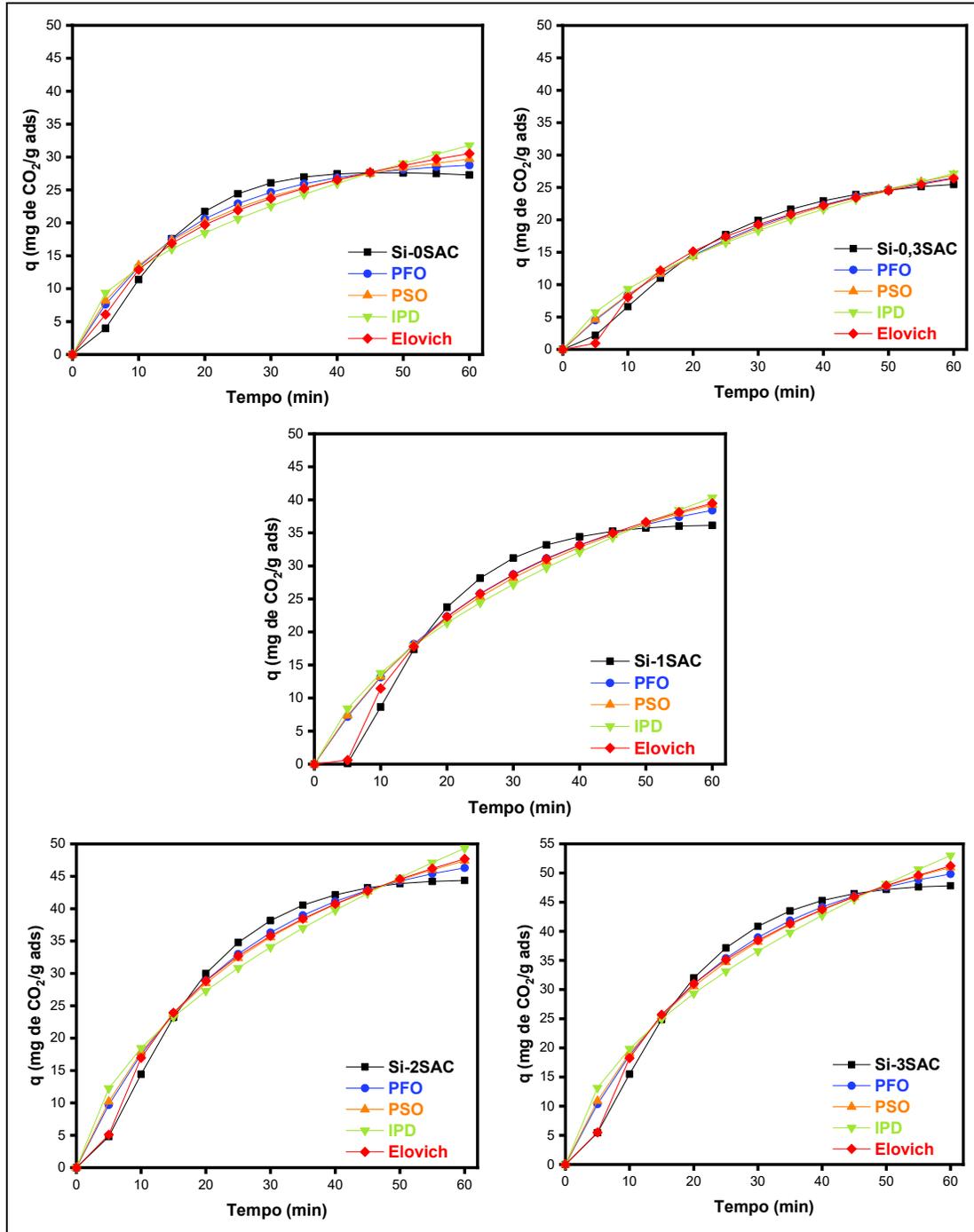
Já o melhor ajuste ao modelo de Elovich sugere uma heterogeneidade energética para os sítios superficiais de adsorção e mudanças significativas de energia de ativação, este modelo é geralmente usado para determinar a cinética de quimissorção de gases em sólidos heterogêneos (HO, 2006; ROMERO, MORENO-PIRAJÁN, e GUTIERREZ, 2018). O mecanismo de adsorção descrito pelo modelo cinético de Elovich geralmente ocorre em três estágios: (1) difusão do adsorvato na fase de interface; (2) ativação de superfície, que corresponde à etapa limitante da reação e (3) rápida desativação (BAGHDADI, 2017). Os materiais sintetizados com a sacarose apresentaram para o modelo cinético de Elovich valores de ARE e MSE menores que os demais modelos estudados, indicando que a quimissorção é uma etapa limitante da velocidade do processo de adsorção de CO₂ desses materiais. Além disso, esse mecanismo de adsorção está de acordo com o comportamento da absorção de CO₂ descritos anteriormente nos materiais sintetizados com a sacarose.

Os parâmetros cinéticos do modelo de Elovich, como a constante de desorção (β) e a constante da taxa de adsorção inicial (α), foram analisados. E conforme mostrado

na Tabela 11, foram encontrados valores de β menores para as amostras sintetizadas com sacarose em comparação com o material de sílica pura, o que indica uma forte interação entre os grupos reativos na superfície dos materiais sintetizados com sacarose e as moléculas de adsorvato, que obtiveram, conseqüentemente, uma maior capacidade de adsorção (BAGHDADI, 2017). Os valores para constante α mostraram que a taxa de adsorção inicial está diretamente relacionada à capacidade adsorptiva dos materiais estudados, que, conforme mencionado anteriormente, a melhora na capacidade de adsorção de CO₂ foi atribuída às propriedades dos materiais sintetizados com sacarose (ROMERO, MORENO-PIRAJÁN, e GUTIERREZ, 2018).

A difusão intrapartícula estará envolvida no processo de adsorção, quando os gráficos de q_t em função de $t^{0.5}$ apresentarem linhas retas, onde as constantes de taxa k_{it} e C (mg/g) são avaliadas a partir da inclinação. O valor de C (Tabela 11) está relacionado à camada limite, quanto maior o valor de C , maior o efeito da camada limite sobre a adsorção. Logo, os valores negativos de C para os materiais, Si-0,3SAC, Si-1SAC, Si-2SAC e Si-3SAC indicam que não houve resistência de transferência de massa no interior dos poros (SAHOO e PRELOT, 2020; OBRADOVIC, 2020). No entanto, assim como o modelo cinético de pseudosegunda ordem, a difusão intrapartícula, apresentou valores de ARE e MSE maiores e, portanto, os mecanismos descritos por esses modelos não controlam o processo de adsorção de CO₂.

Figura 41 – Dados cinéticos experimentais ajustados aos modelos cinéticos de adsorção de CO₂ das amostras sintetizadas.



Fonte: Autora, 2023.

Tabela 11 – Parâmetros cinéticos de adsorção de CO₂ das amostras sintetizadas.

Modelo Cinético	Parâmetro	Adsorvente				
		Si-BRANCO	Si-0,3SAC	Si-1SAC	Si-2SAC	Si-3SAC
PFO	$q_e(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	29,59	31,32	43,35	50,12	54,05
	$k_1(\text{min}^{-1})$	0,0596	0,0311	0,0362	0,0429	0,0425
	R^2	0,98	0,99	0,96	0,98	0,98
	ARE	10,96	12,83	467,07	11,88	10,82
	MSE	2,10	1,01	7,52	3,88	4,04
PSO	$q_e(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	38,99	31,61	64,69	70,94	76,56
	$K_2(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\text{min}^{-1})$	0,0014	0,0018	0,0004	0,0005	0,0004
	R^2	0,96	0,98	0,95	0,99	0,99
	ARE	13,66	14,11	480,88	13,81	12,70
	MSE	3,57	1,34	9,02	5,83	6,16
DIP	$K_{it}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{min}^{-0,5})$	4,060034	3,88806	5,79310	6,73099	7,23280
	C	0,30	-2,95	-4,53	-2,81	-3,03
	R^2	0,90	0,96	0,91	0,94	0,94
	ARE	19,37	19,98	550,97	19,28	18,07
	MSE	8,62	2,60	13,30	12,62	13,68
Elovich	$\alpha(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{min}^{-1})$	3,65	2,24	3,25	4,61	4,96
	$\beta(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1})$	0,10	0,10	0,06	0,06	0,05
	R^2	0,93	0,998	0,97	0,98	0,98
	ARE	10,20	8,42	38,50	5,04	4,52
	MSE	3,35	0,60	3,47	3,10	3,28

Fonte: Autora, 2023.

A Tabela 12 apresenta uma comparação da capacidade de adsorção de CO₂ dos materiais aqui estudados com outros trabalhos envolvendo adsorventes mesoporosos. As amostras sintetizadas com sacarose apresentaram maiores capacidades de adsorção que as demais estruturas de sílica mesoporosa modeladas com surfactantes convencionais encontradas na literatura. Esses resultados demonstraram a eficiência da sacarose como modelador de estrutura na obtenção de mesoestruturas de sílica com propriedades físico-químicas aprimoradas, o que permitiu alto desempenho na captura de dióxido de carbono.

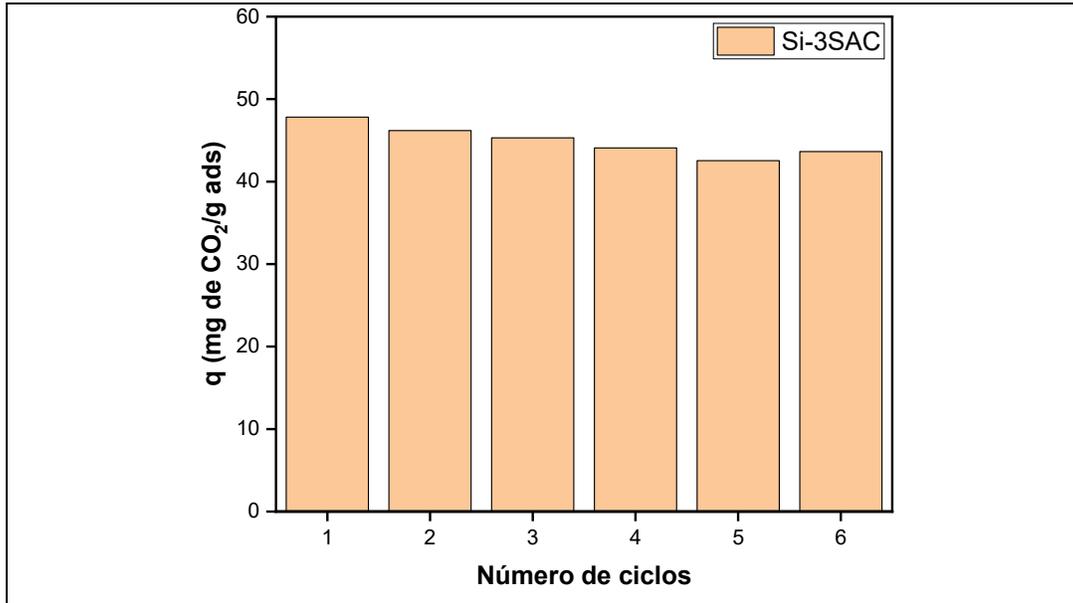
Tabela 12 – Comparação da capacidade de adsorção de CO₂ de sílicas mesoporosas.

Amostra	Modelador*	Fonte de Sílica	Temperatura (°C)	Capacidade de Adsorção (mg.g ⁻¹)	Referência
		TEOS	30	24,65	KISHOR e GHOSHAL, 2015
MCM-41	CTAB	TEOS	Ambiente	27,72	MUCHAN, SAIWAN e NITHITANAKUL, 2020
		TEOS	25	34,77	OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2022
		TEOS	30	32,57	KISHOR e GHOSHAL, 2015
SBA-15	P123	TEOS	Ambiente	31,25	MUCHAN, SAIWAN e NITHITANAKUL, 2020
		TEOS	25	36,09	OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2022
		TEOS	30	28,17	KISHOR e GHOSHAL, 2015
KIT-6	P123	TEOS	Ambiente	22,88	MUCHAN, SAIWAN e NITHITANAKUL, 2020
Si-0,3SAC	Sacarose	Silicato de Sódio	30	25,46	Este trabalho
Si-1SAC	Sacarose	Silicato de Sódio	30	36,14	Este trabalho
Si-2SAC	Sacarose	Silicato de Sódio	30	44,37	Este trabalho
Si-3SAC	Sacarose	Silicato de Sódio	30	47,81	Este trabalho

*Abreviação: TEOS = tetraetilortosilicato, P123 = copolímero tribloco Pluronic, CTAB = brometo de cetiltrimetilamônio.

Fonte: Autora, 2023.

Figura 42 – Ciclos de adsorção-dessorção de CO₂ a 30 °C e pressão atmosférica na amostra Si-3SAC.



Fonte: Autora, 2023.

Para avaliar a estabilidade de adsorção de CO₂ dessas estruturas mesoporosas sintetizadas, foram realizados seis ciclos de adsorção-dessorção (Figura 42) no material de melhor capacidade de adsorção, o Si-3SAC. Onde os resultados apresentaram excelente estabilidade dos adsorventes, com uma variação menor que 10 % na capacidade de adsorção-dessorção.

5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Nesta seção, são apresentadas as conclusões do presente trabalho e as recomendações para a continuidade desta pesquisa em trabalhos futuros.

5.1. CONCLUSÕES

Os resultados das propriedades texturais dos materiais sintetizados com TEOS, demonstraram que as amostras sintetizadas com sacarose e D-glicose apresentaram áreas superficiais próximas a do material sintetizado apenas com TEOS (T-BRANCO) e um aprimoramento do volume e diâmetro de poros.

Dessa forma, foram realizadas as sínteses de estruturas de sílica mesoporosa usando silicato de sódio (Na_2SiO_3) como fonte de sílica e sacarose e D-glicose como modelador de estrutura. No entanto, a amostra sintetizada com D-Glicose, Si-0,3GLI, apresentou isoterma de adsorção-dessorção de N_2 em pressões relativas muito baixas, bem como, obteve resultados das propriedades texturais bem inferiores aos resultados para a amostra sintetizada apenas com silicato de sódio, Si-BRANCO, demonstrando que esse monossacarídeo não atuou como agente modelador, nem forneceu uma influência positiva sobre as propriedades finais do material de sílica obtido por essa rota de síntese.

Nas isotermas de adsorção-dessorção de N_2 , foi observado para as amostras Si-BRANCO e Si-0,3SAC a obtenção de isotermas do tipo IV(a) com loop de histerese do tipo H2, efeito associado a poros tipo garrafa com pequenas aberturas. Enquanto, as curvas das amostras Si-1SAC, Si-2SAC e Si-3SAC indicaram isoterma do tipo IV(b) e, portanto, há nessas estruturas redes de poros mais complexas, também tipo garrafa, mas com pescoços ainda menores. Os diâmetros médios de poros pelo método BJH apresentaram valores na faixa de 2 a 17 nm para as amostras Si-BRANCO e Si-0,3SAC, 2 a 16 nm para a amostra Si-1SAC e valores na faixa de 3 a 12 nm para as amostras Si-2SAC e Si-3SAC. Através do método de BET, foram observadas áreas superficiais e de volume de poros maiores com o descrito na literatura para amostras sintetizadas com silicato de sódio e sacarose. As amostras obtiveram resultados de área superficial entre 226 e 343 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e de diâmetros de poros BJH entre 6 e 9 nm, esses resultados

indicaram que o aumento da composição de sacarose na síntese contribuiu para melhores resultados nas propriedades texturais e estruturais desses materiais.

Os resultados obtidos nos ensaios de adsorção demonstraram que houve um aumento na quantidade de CO₂ adsorvido à medida que aumentou a composição de sacarose na síntese dessas estruturas. Em ambas as curvas de adsorção é possível observar uma alta taxa de adsorção de CO₂ nos primeiros 30 min. Contudo, nas amostras de Si-1SAC, Si-2SACe Si-3SAC as curvas se apresentaram mais íngremes nos primeiros 30 min, esta característica sugere uma alta afinidade entre o adsorvato e os sólidos adsorventes. Após 30 min, ambos os adsorventes atingiram o equilíbrio, porém, diferente da amostra Si-BRANCO, as amostras sintetizadas com sacarose continuaram adsorvendo. Esses resultados sugerem o rápido carregamento de CO₂ nos canais dos mesoporosos da estrutura Si-BRANCO, enquanto as propriedades texturais melhoradas dos materiais Si-1SAC, Si-2SACe Si-3SAC permitiram o aumento na cobertura e adsorção de CO₂. Os adsorventes Si-2SAC e Si-3SAC apresentaram as melhores capacidades de adsorção, 44,37 e 47,81 mg.g⁻¹, respectivamente, atingindo capacidade de adsorção superior a outras estruturas de sílica mesoporosa relatadas na literatura. Os resultados obtidos nos ensaios de adsorção mostraram que as estruturas sintetizadas com a sacarose se correlacionaram melhor com o modelo cinético de Elovich, indicando que a quimissorção é uma etapa limitante da velocidade do processo de adsorção de CO₂ nesses materiais.

Esses resultados demonstraram a eficiência da sacarose como modelador de estrutura na obtenção de mesoestruturas de sílica com propriedades físico-químicas aprimoradas, o que permitiu alto desempenho na captura de dióxido de carbono. Para avaliar a estabilidade de adsorção de CO₂ dessas estruturas mesoporosas sintetizadas, foram realizados seis ciclos de adsorção-dessorção no adsorvente Si-3SAC, onde os resultados demonstraram excelente estabilidade dos adsorventes, com uma variação menor que 10 % na capacidade de adsorção-dessorção. Logo, esses resultados demonstraram que, além desses materiais possuírem altas capacidades de adsorção para o dióxido de carbono, eles apresentaram excelente desempenho de estabilidade, o que é de grande interesse para futuras aplicações industriais.

5.2. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar síntese com teores maiores de sacarose para estudar o efeito dessas concentrações e verificar a concentração máxima que fornece o aprimoramento das propriedades texturais desses materiais;
- Estudar o efeito do tempo de permanência em estufa e a influência da temperatura na síntese desses materiais durante a etapa do tratamento hidrotérmico;
- Avaliar o efeito da calcinação em diferentes temperaturas sobre as propriedades texturais desses materiais;
- Estudar a capacidade de adsorção de CO₂ desses materiais adsorventes nas temperaturas 10, 20, 40 e 50 °C.

REFERÊNCIAS

- AKINJOKUN, A. I.; OJUMU, T. V.; OGUNFOWOKAN, A. O. Biomass, Abundant Resources for Synthesis of Mesoporous Silica Material. **Microporous and Mesoporous Materials**, p.103-117, 2016.
- AL-ABSI, A. A.; DOMIN, A.; MOHAMEDALI, M.; BENNEKER, A. M.; MAHINPEY, N. CO₂ capture using in-situ polymerized amines into pore-expanded-SBA-15: Performance evaluation, kinetics, and adsorption isotherms. **Fuel**, v. 333, p. 1-13, 2023.
- ALMEIDA, A. S. S. **Síntese de Sílicas Mesoporosas Contendo Nanopartículas de TiO₂ e Adsorção de Bases Quinoidais**. Tese. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa. Lisboa, 2011 (Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica).
- AMBILI, V. K. **Studies on Catalysis by Ordered Mesoporous SBA-15 Materials Modified with Transition Metal**. Tese. Department of Applied Chemistry, Cochin University of Science and Technology. Cochin, 2011 (Doctor of Philosophy in Chemistry).
- ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z. Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena? **Journal of Molecular Liquids**, v. 218, p. 174-185, 2016.
- ANDRADE, G. F.; SOARES, D. C. F.; ALMEIDA, R. K. de S.; SOUSA, E. M. B. Mesoporous Silica SBA-16 Functionalized with Alkoxysilane Groups: Preparation, Characterization, and Release Profile Study. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, p. 1-10, 2012.
- AZEVEDO, V. V. C.; CHAVES, S. A.; BEZERRA, D. C.; LIA FOOK, M. V.; COSTA, A. C. F. M. Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2.3, p. 27-34, 2007.
- AZMI, A. A.; AZIZ, M. A. A. Mesoporous adsorbent for CO₂ capture application under mild condition: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, p. 1-13, 2019.
- BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005.
- BARRER, R.M.; BROOK, D.W. Molecular diffusion in chabazite, mordenite, and levynite. **Trans. Faraday Soc.**, v. 49, p. 1049–1059, 1953.
- BARCZAK, M.; OSZUST-CIENIUCH, M.; BOROWSKI, P.; FEKNER, ZIE BA, Z.; E. SBA-15 silicas containing sucrose: Chemical, structural, and thermal studies. **J Therm Anal Calorim**, v. 108, p. 1093-1099, 2012.

BASSETT, J.; DENNEY, R. C.; JEFFERY, G. H.; MENDHAM, J. **Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis**, 4^a ed., London and New York: Longman, 1978, p. 849, 852, 853.

BERTOFT, E. Understanding Starch Structure: Recent Progress. **Agronomy**, v. 7, n. 3, p. 56, 2017.

BHAVE, A.; TAYLOR, R. H. S.; FENNELL, P.; LIVINGSTON, W. R.; SHAH, N.; MAC DOWELL, N.; DENNIS, J.; KRAFT, M.; POURKASHANIAN, M.; INSA, M.; JONES, J.; BURDETT, N.; BAUEN, A.; BEAL, C.; SMALLBONE, A.; AKROYD, J. Screening and techno-economic assessment of biomass-based power generation with CCS technologies to meet 2050 CO₂ targets, **Applied energy**, v. 190, p. 481-489, 2017.

BAGHDADI, M. UT (University of Tehran) isotherm as a novel and useful adsorption isotherm for investigation of adsorptive removal of pollutants. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 2, p. 1906-1919, 2017.

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T-W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 114, p. 10834-10843, 1992.

BHATTACHARYYA, S.; LELONG, G.; SABOUNGI, M.-L. Recent progress in the synthesis and selected applications of MCM-41: a short review. **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 1:3, p. 375-395, 2007.

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descriptions of crystalline structures of zeolites. **Quim. Nova**, v. 30, n. 1, p. 178-188, 2007.

BRECK, D. W.; EVERSOLE, W. G.; MILTON, R. M.; REED, T. B.; THOMAS, T. L. Crystalline Zeolites. I. The Properties of a New Synthetic Zeolite, Type A. **Journal of the American Chemical Society**, v. 78, n. 23, p. 5963-5972, 1956.

BRECK, D. W. Crystalline Molecular Sieves. *Journal of Chemical Education*, v. 41(12), p. 678-689, 1964.

CASTRO, H. F. de. **Papel e Celulose**. Apostila 4. Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

CEPEA – CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA. **Sugar output may increase in 2023/24**, Piracicaba, SP, 2023. Disponível em: <https://www.cepea.esalq.usp.br/en/brazilian-agribusiness-news/sugar-output-may-increase-in-2023-24>. Acesso em: 10 mar. 2023.

CEREDA, M. P. et al. Propriedades gerais do amido. São Paulo: Fundação Cargill. Série: Culturas de tuberosas amiláceas latino-americanas, v. 1, 2001.

- CESARINO, I.; ARAÚJO, P.; DOMINGUES JÚNIOR, A. P.; MAZZAFERA, P. An overview of lignin metabolism and its effect on biomass recalcitrance. **Brazilian Journal of Botany**, v. 35, n. 4, p. 303-311, 2012.
- CHAUDHARY, R. G.; JUNEJA, H. D.; PAGADALA, R.; GANDHARE, N. V.; GHARPURE, M. P. Synthesis, characterization and thermal degradation behaviour of some coordination polymers by using TG–DTG and DTA techniques. **Journal of Saudi Chemical Society**, 2014.
- CHAWLA, S. P.; KANATT, S. R.; SHARMA, A. K. Chitosan. Polysaccharides, p. 219-246, 2015.
- CHEN, H.; DOU, B.; SONG, Y.; XU, Y.; ZHANG, Y.; WANG, C.; ZHANG, X.; TAN, C. Pyrolysis characteristics of sucrose biomass in a tubular reactor and a thermogravimetric analysis. **Fuel**, v. 95, p. 425-430, 2012.
- CHIOLA, V.; RITSKO, J. E.; VANDERPOOL, C. D. **Process for producing low-bulk density silica**. Titular: Sylvania Electric Products Inc., United States, 3556725. Depósito: 26 de fevereiro de 1969. Concessão: 19 de janeiro de 1971.
- CHOI, S.; DRESE, J. H.; JONES, C. W. Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources. **Chem. Sus. Chem.**, v. 2, p. 796 – 854, 2009.
- CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar**, Brasília, DF, v. 8, n. 4, 2022.
- DALESSANDRO, D. M.; SMIT, B.; LONG, J. R. Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials. **Angew. Chem. Int.**, v. 49, p. 6058 – 6082, 2010.
- DAVIS, M.E.; SALDARRIAGA, C.; MONTES, C.; GARCES, J.; CROWDER, C. A molecular sieve with eighteen-membered rings. **Nature**, v. 331, p. 698-702, 1988.
- EL KADIB, A.; BOUSMINA, M. Chitosan Bio-Based Organic-Inorganic Hybrid Aerogel Microspheres. **Chemistry - A European Journal**, v. 18, n. 27, p. 8264–8277, 2012.
- ERFANI JAZI, M.; NARAYANAN, G.; AGHABOZORGI, F.; FARAJIDIZAJI, B.; AGHAEI, A.; KAMYABI, M. A.; NAVARATHNA, C. M.; MLSNA, T. E. Structure, chemistry and physicochemistry of lignin for material functionalization. **SN Applied Sciences**, v. 1, n. 9, 2019.
- ESTERMANN, M.; MCCUSKER, L.B.; BAERLOCHER, CH.; MERROUCHE, A.; KESSLER, H. A synthetic gallophosphate molecular sieves with a 20-tetrahedral-atom pore opening. **Nature**, v. 352, p.320-323, 1991.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Berlin; New York: De Gruyter, 1989.

- FERREIRA, V. F.; ROCHA, D. R.; SILVA, F. de C. da. Potencialidades e Oportunidades na Química da Sacarose e Outros Açúcares. **Quim. Nova**, v. 32, n. 3, p. 623-638, 2009.
- FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogénea**, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2007.
- FUSCO, S.; BORZACCHIELLO, A.; NETTI, P. A. Perspectives on: PEO-PPO-PEO Triblock Copolymers and their Biomedical Applications. **Journal of Bioactive and Compatible Polymers**, v. 21, p. 149-164, 2006.
- FRIEDLINGSTEIN, P. *et al.* Global Carbon Budget 2022. **Earth Syst. Sci. Data**, v. 14, p. 4811-4900, 2022.
- GATTI, G.; COSTENARO, D.; VITTONI, C.; PAUL, G.; CROCELLÀ, V.; MANGANO, E.; BRANDANI, S.; BORDIGA, S.; COSSI M.; MARCHESE, L.; BISIO, C. CO₂ adsorption on different organo-modified SBA-15 silicas: a multidisciplinary study on the effects of basic surface groups. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 19, p. 14114-14128, 2017.
- GOBIN, O. C. **SBA-16 Materials: Synthesis, Diffusion and Sorption Properties**. Tese. Departement de Génie Chimique, Laval University. Quebec, 2006.
- GRUDZIEN, R. M.; GRABICKA, B. E.; JARONIEC, M. Adsorption studies of thermal stability of SBA-16 mesoporous sílica. **Appl. Surf. Sci.**, v.253, p. 5660-5665, 2007.
- GUO, X.; WANG, J. A general kinetic model for adsorption: Theoretical analysis and modeling. **Journal of Molecular Liquids**, v. 288, p. 1-27, 2019.
- HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. B136, p. 681-689, 2006.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Trans IChemE**, v. 76, p. 332-340, 1998.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v.34, p. 451-465, 1999.
- HOFFMANN, F.; CORNELIUS, M.; MORELL, J.; FROBA, M. Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 46, p. 3216-3251, 2006.
- HUANG, H. Y.; YANG, R. T.; CHINN, D.; MUNSON, C. L. Amine-Grafted MCM-48 and Silica Xerogel as Superior Sorbents for Acidic Gas Removal from Natural Gas. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 42, p. 2427-2433, 2003.

HUO, Q.; MARGOLESE, D. I.; CIESLA, U.; DEMUTH, D. G.; FENG, P.; GIER, T. E.; SIEGER, P.; FIROUZI, A.; CHMELKA, B. F.; SCHUTH, F.; STUCKY, G. D. Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into Nanocomposite Biphase Arrays. **Chem. Mater.**, v. 6, p. 1176-1191, 1994.

IEA – International Energy Agency, **CO₂ Capture and Utilisation**, Paris, 2022.
Disponível em: <https://www.iea.org/reports/co2-capture-and-utilisation>, Acessado em: 15/03/2022.

INAGAKI, S.; FUKUSHIMA, Y.; KURODA, K. Synthesis of highly ordered mesoporous materials from a layered polysilicate. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v. 8, p. 680-682, 1993.

JANG, D.; PARK, S-J. Influence of nickel oxide on carbon dioxide adsorption behaviors of activated carbons. **Fuel**, v. 102, p. 439-444, 2012.

JONES, R.H.; THOMAS, J.M.; CHEN, J.; XU, R.; HUO, Q.; LI, S.; MA, Z.; CHIPPINDALE, A.M. Structure of an unusual aluminium phosphate (Al₅P₆O₂₄H₂·2N(C₂H₅)₃H⁺·2H₂O) JDF-20 with large elliptical apertures. **J. Solid State Chem.**, v. 102, p. 204–208, 1993.

KLEITZ, F.; SCHMIDT, W.; SCHUTH, F. Calcination behavior of different surfactant-templated mesostructured silica materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 65, p. 1–29, 2003.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J.; VARTULI, J. C.; BECK, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, v. 359, p. 710-712, 1992.

KRUK, M.; JARONIEC, M. Gas Adsorption Characterization of Ordered Organic-Inorganic Nanocomposite Materials. **Chem. Mater**, v. 13, p. 3169-3183, 2001.

KISHOR, R.; GHOSHAL, A. K. N1-(3-trimethoxysilylpropyl) diethylenetriamine Grafted KIT-6 for CO₂/N₂ Selective Separation. **Royal Society of Chemistry Advances**, 2015.

KWAK, N-S.; LEE, J. H.; LEE, I. Y.; JANG, K. R.; SHIM, J-G. A study of the CO₂ capture pilot plant by amine absorption. **Energy**, v. 47, p. 41-46, 2012.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Sven Vetensk Handl**, v. 24, p. 1–39, 1898.

LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. de. Quitosana: biopolímero funcional com potencial industrial biomédico. **Quim. Nova**, v. 32, n. 3, p. 672-678, 2009.

LA-SALVIA, N.; LOVÓN-QUINTANA, J. J.; LOVÓN, A. S. P.; VALENÇA, G. P. Influence of Aluminum Addition in the Framework of MCM-41 Mesoporous Molecular Sieve Synthesized by Non-Hydrothermal Method in an Alkali-Free System. **Materials Research**, v. 20, n. 6, p. 1461-1469, 2017.

LEUNG, D.Y.; CARAMANNA, G.; MAROTO-VALER, M.M. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage Technologies, **Renew. Sustain. Energy**, v. 39, p. 426–443, 2014.

LEE, D.-W.; BAE, J.-S.; PARK, S. J.; RA, H. W.; HONG, J.-C.; CHOI, Y.-C. Blending effect of sucrose and surfactant templating agents on silica mesostructure. **Materials Letters**, v. 65(23-24), p. 3519–3521, 2011.

LEE, Z. H.; LEE, K. T.; BHATIA, S.; MOHAMED, A. R. Post-combustion carbon dioxide capture: Evolution towards utilization of nanomaterials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16(5), p. 2599-2609, 2012.

LINSSEN, T.; CASSIERS, K.; COOL, P.; VANSANT, E.F. MESOPOROUS TEMPLATED SILICATES: an overview of their synthesis, catalytic activation and evaluation of the stability. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 103, p. 121–147, 2003.

LIU, Z.; TENG, Y; ZHANG, K.; CAO, Y.; PAN, W. CO₂ adsorption properties and thermal stability of different amine-impregnated MCM-41 materials. **J. Fuel Chem. Technol.**, v. 41, p. 469-476, 2013.

LOGANATHAN, S.; TIKMANI, M.; EDUBILLI, S.; MISHRA, A.; GHOSHAL, A. K. CO₂ adsorption kinetics on mesoporous silica under wide range of pressure and temperature. **Chemical Engineering Journal**, v. 256, p. 1-8, 2014.

MACHADO, G. de O. **Preparação e caracterização de CMC e CMC graftizada**. 2000. 101 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo.

MARTINS, H. Madeira como fonte de energia. In: Penedo, W.R. Uso da madeira para fins energéticos. Belo Horizonte: CETEC, p. 11-26, 1980.

MATHEW, V. P.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K.; THOMAS, S. Starch-Based Bionanocomposites: Processing and Properties. **John Wiley & Sons, Inc. Published**, 2014.

MCLINTOCK I. S. The Elovich equation in chemisorption kinetics. **Nature**, v. 216, p. 1204-1205, 1967.

MEHMOOD, A.; GHAFAR, H.; YAQOUB, S.; GOHAR, U. F.; AHMAD, B. Mesoporous Silica Nanoparticles: A Review. **Journal of Developing Drugs**, v. 06(02), p. 1-14, 2017.

MOAZZEM, S.; RASUL, M.G.; KHAN, M.M.K. A Review on Technologies for Reducing CO₂ Emission from Coal Fired Power Plants. **Thermal Power Plants**, chapter 11, 2012.

- MOODY, W.; RICHARDS, G. N. Thermolysis of sucrose in the presence of alcohols. A novel method for the synthesis of d-fructofuranosides, **Carbohydrate Research**, v. 97 (20), p. 247-255, 1981.
- MORAIS, S. A. L. de; NASCIMENTO, E. A. do; MELO, D. C. de. Análise da madeira de *Pinus oocarpa* parte I: estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**, v. 29, n. 3, p. 461-470, 2005.
- MOTTA, V.T. Bioquímica Básica. Laboratório Autolab LTDA, p. 104-124, 2005.
- MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**, Editora, São Paulo, p. 300 2002.
- MUCHAN, P.; SAIWAN, C.; NITHITANAKUL, M. Investigation of adsorption/desorption performance by aminopropyltriethoxysilane grafted onto different mesoporous silica for post-combustion CO₂ capture. **Clean Energy**, v. 4, n. 2, p. 120-131, 2020.
- NAIK, B.; GHOSH, N. N. A Review on Chemical Methodologies for Preparation of Mesoporous Silica and Alumina Based Materials. **Recent Patents on Nanotechnology**, v. 3, p. 213-224, 2009.
- NAKASHIMA, M.; SHIMADA, S.; INAGAKI, M. On the adsorption of CO₂ by molecular sieve carbons Volumetric and gravimetric studies. *Carbon*, v. 33, p. 1301-1306, 1995.
- NARAYAN, R.; NAYAK, U.; RAICHUR, A.; GARG, S. Mesoporous Silica Nanoparticles: A Comprehensive Review on Synthesis and Recent Advances. **Pharmaceutics**, v. 10(3), n. 118, p. 1-49, 2018.
- NASCIMENTO, A. R. do; FIGUEREDO, G. P. de; COSTA, T. R. da; MELO, M. A. de F.; MELO, D. M. de A.; SOUZA, M. J. B. de. Thermodynamics of CO₂ adsorption on mesoporous materials impregnated with nickel. **Cerâmica**, v. 63(368), p. 524-529, 2017.
- OBRADOVIC, B. Guidelines for general adsorption kinetics modeling. **Hemijaska Industrija**, v. 74, n.1, p. 65-70, 2020.
- OLAJIRE, A. A. CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications. **A review. Energy**, v. 35, p. 2610-2628, 2010.
- OLIVEIRA, D. E. F.; CHAGAS, J. A. O.; LIMA, A. L. DE; MOTA, C. J. A. CO₂ Capture over MCM-41 and SBA-15 Mesoporous Silicas Impregnated with Chitosan. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 61, n. 29, p. 10522-10530 2022.

- PAGAR, O. B.; NAGARE, H. S.; CHINE, Y. M.; AUTADE, R. R.; NARODE, P. R.; SANKLECHA, V. M. Mesoporous Silica: A Review. **International Journal of Pharmaceutics & Drug Analysis**, V. 6 (1), p. 1-12, 2018.
- PEDRONI, V.; SCHULZ, P. C.; GSCHAIDER DE FERREIRA, M. E.; MORINI, M. A. A chitosan-templated monolithic siliceous mesoporous-macroporous material. **Colloid & Polymer Science**, v. 278(10), p. 964–971, 2000.
- PICCIN, J. S., CADAVAL, T. R. S.; DE PINTO, L. A. A.; DOTTO, G. L. Adsorption isotherms in liquid phase: experimental, modeling, and interpretations. In: BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D.; REYNEL-ÁVILA, H (org.). **Adsorption processes for water treatment and purification**. Springer International Publishing, 2017. p. 19–51.
- PIERRE, A. C. **Introduction to Sol-Gel Processing**. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1998.
- PLAZA, M. G.; PEVIDA, C.; PIS, J. J.; RUBIERA, F. Evaluation of the cyclic capacity of low-cost carbon adsorbents for post-combustion CO₂ capture. **Energy Procedia**, v. 4, p. 1228–1234, 2011.
- POLARZ, S. Ordered Mesoporous Materials. **Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 8, p. 239-258, 2004.
- PURVES, C. B.; HUDSON, C. S. The Analysis of Gamma-Methylfructoside Mixtures by Means of Invertase. IV. Behavior of Sucrose in Methyl Alcohol Containing Hydrogen Chloride. **Journal of the American Chemical Society**, v. 56(9), p. 1973-1977, 1934.
- RAHMAT, N.; ABDULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R. A Review: Mesoporous Santa Barbara Amorphous-15, Types, Synthesis and Its Applications towards Biorefinery Production. **American Journal of Applied Sciences**, v. 7, n. 12, p. 1579-1586, 2010.
- RAHMAT, N.; HAMZAH, F.; SAHIRON, N.; MAZLAN, M.; ZAHARI, M. M. Sodium silicate as source of silica for synthesis of mesoporous SBA-15. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 133, p. 1-9, 2016.
- REED, T. B.; BRECK, D. W. Crystalline Zeolites. II. Crystal Structure of Synthetic Zeolite, Type A. **Journal of the American Chemical Society**, v. 78, n. 23, p. 5972-5977, 1956.
- RIAHI, K.; KRIEGLER, E.; JOHNSON, N.; BERTRAM, C.; DEN ELZEN, M., EOM, J.; SCHAEFFER, M.; EDMONDS, J.; ISAAC, M.; KREY, V.; LONGDEN, T.; LUDERER, G.; MÉJEAN, A.; MCCOLLUM, D. L.; MIMA, S.; TURTON, H.; VAN VUUREN, D. P.; WADA, K.; BOSETTI, V.; CAPROS, P.; CRIQUI, P.; HAMDI-CHERIF, M.; KAINUMA, M.; EDENHOFER, O. Locked into Copenhagen pledges - Implications of short-term emission targets for the cost and feasibility of long-term climate goals. **Technological Forecasting & Social Change**, v. 90, p. 8-23, 2015.

- ROMERO, J. R. G.; MORENO-PIRAJÁN, J. C.; GUTIERREZ, L. G. Kinetic and Equilibrium Study of the Adsorption of CO₂ in Ultramicropores of Resorcinol-Formaldehyde Aerogels Obtained in Acidic and Basic Medium. **C-Jornal of Carbon Research**, v. 4, n.4, p. 52-70, 2018.
- ROUQUEROL, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C. W.; EVERETT, D. H., HAYNES, J. M.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J. D. F.; SING, K. S. W. AND UNGER, K. K. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, n. 8, p. 1739-1758, 1994.
- RUBIN, E. S.; RAO, A. B. A Technical, Economic and Environmental Assessment of Amine-based CO₂ Capture Technology for Power Plant Greenhouse Gas Control. **Environ. Sci. Technol.**, v. 36, n. 20, p. 4467-4475, 2002.
- SAHOO, T. R.; PRELOT, B. Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater. *In*: BONELLI, B.; FREYRIA, F. S.; ROSSETTI, I.; SETHI, R. **Micro and Nano Technologies, Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants**, Elsevier, 2020. p. 161-222.
- SANTOS, T. C.; RONCONI, C. M. Captura de CO₂ em Materiais Híbridos. **Rev. Virtual Quim.**, v. 6, n. 1, p. 112-130, 2014.
- SAYARI, A.; LIU, P.; KRUK, M.; JARONIEC, M. Characterization of Large-Pore MCM-41 Molecular Sieves Obtained via Hydrothermal Restructuring. **Chemistry of Materials**, v. 9, n.11, p. 2499-2506, 1997.
- SCHLUMBERGER, C.; THOMMES, M. Characterization of Hierarchically Ordered Porous Materials by Physisorption and Mercury Porosimetry – A Tutorial Review. **Adv. Mater. Interfaces**, v. 8, p. 1-25, 2021.
- SCHENCK, F. W. Glucose and Glucose-Containing Syrups. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, v. 17, p. 45-66, 2006.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Princípios de Análise Instrumental. 5 ed. Porto Alegre, Bookman, 2002.
- MORAIS, S. A. L. DE; NASCIMENTO, E. A. DO; MELO, D. C. DE. Análise da madeira de Pinus oocarpa parte I: Estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **R. Árvore**, v. 29, n. 3, p. 461-470, 2005.
- SILVA, D. P. S.; SILVA, D. C. M.; RIBEIRO, T. R. S.; SOLANO, J. R. S.; SILVA, B. J. B.; ALTINO, S. A.; SILVA, A. O. S. Mesoporous aluminas synthesis using carboxylic acids to enhance performance in CO₂ adsorption, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 6, p. 1-12, 2022.
- SILVA, R. O.; FREITAS FILHO, J. R.; FREITAS, J. C. R. D-Glicose, uma Biomolécula Fascinante: História, Propriedades, Produção e Aplicação. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 4, p. 875-891, 2018.

- SIMONIN, J. P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. **Chem. Eng. Technol.**, v. 300, p. 254-263, 2016.
- SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of. **Surface Area and Porosity**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.
- SIRIWARDANE, R. V.; SHEN, M-S.; FISHER, E. P. Adsorption of CO₂ on Zeolites at Moderate Temperatures. **Energy & Fuels**, v. 19, p. 1153-1159, 2005.
- SON, W. J.; CHOI, J. S.; AHN, W. S. Adsorptive removal of carbon dioxide using polyethyleneimine-loaded mesoporous silica materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.113, p. 31-40, 2008.
- SONG, C. Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing. **Catalysis Today**, v. 115, p. 2-32, 2006.
- SONGOLZADEH, M.; RAVANCHI, M. T.; SOLEIMANI, M. Carbon Dioxide Capture and Storage: A General Review on Adsorbents. **International Journal of Chemical and Molecular Engineering**, v. 6, p. 900-907, 2012.
- SUBAGYONOA, R. R. D. J. N.; CHAFFEE, A. L. CO₂ adsorption on SBA-15: A molecular modelling. **IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science**, v. 144, p. 1-8, 2018.
- SUMIDA, K.; ROGOW, D. L.; MASON, J. A.; MCDONALD, T. M.; BLOCH, E. D.; HERM, Z. R.; BAE, T.-H.; LONG, J. R. Carbon Dioxide Capture in Metal–Organic Frameworks, **Chemical Reviews**, v. 112, n.2, p. 724–781, 2012.
- THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; REINOSO, F. R.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure Appl. Chem.**, v. 87, p. 9-10, 2015.
- VORONOVA, M. I.; SUROV, O. V.; KRAEV, A. S.; ISAEVA, D. A.; MITYUKHINA, I. S.; ZAKHAROV, A. G. Template synthesis of mesoporous silicas with the use of nanocrystalline cellulose. **Colloid Journal**, v. 79, n. 1, p. 18-25, 2017.
- WANG, L.; FAN, J.; TIAN, B.; YANG, H.; YU, C.; TU, B.; ZHAO, D. Synthesis and characterization of small pore thick-walled SBA-16 templated by oligomeric surfactant with ultra-long hydrophilic chains. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 67, n. 2-3, p. 135-141, 2004.
- WANG, M.; LAWAL, A.; STEPHENSON, P.; SIDDEERS, J.; RAMSHAW, C. Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: a state-of-the-art review, **Chem. Eng. Res. Des.**, v. 89, p. 1609-1624, 2011.

- WEI, Y., Xu, J.; DONG, H.; DONG, J. H.; QIU, K.; JANSEN-VARNUM, S. A. Preparation and Physisorption Characterization of α -Glucose-Templated Mesoporous Silica Sol–Gel Materials. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 8, p. 2023-2029, 1999.
- WILSON, K.; LEE, A. F. Catalyst design for biorefining. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 374, n. 2061, 2016.
- WILSON, S.T.; LOK, B.M.; MESSINA, C.A.; CANNAN, T.R.; FLANIGEN, E.M. Aluminophosphate molecular sieves: A new class of microporous crystalline inorganic solids. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 104, p. 1146-1147, 1982.
- YANAGISAWA, T.; SHIMIZU, T.; KURODA, K.; KATO, C. The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to mesoporous materials. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, v. 63, p. 988-992, 1990.
- ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. **Science**, v. 279, p. 548-552, 1998a.
- ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 120, p. 6024-6036, 1998b.
- ZHAO, D.; YANG, P.; MELOSH, N.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Continuous Mesoporous Silica Films with Highly Ordered Large Pore Structures. **Advanced Materials**, v. 10, n.16, p. 1380-1385, 1998c.
- ZHAO, X.S.; LU, G.Q.; MILLAR, G.J. Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 35, p. 2075-2090, 1996.