



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



RAISA AMORIM SACRAMENTO

**SÍNTESE DE MATERIAIS MESOPOROSOS IMPREGNADOS COM  
ZIRCÔNIA E AMINAS PARA ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub>**

MACEIÓ

2019

RAISA AMORIM SACRAMENTO

**SÍNTESE DE MATERIAIS MESOPOROSOS IMPREGNADOS COM  
ZIRCÔNIA E AMINAS PARA ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub>**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas, como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

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

MACEIÓ

2019

**Catlogação na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho

S123s Sacramento, Raisa Amorim.

Síntese de materiais mesoporosos impregnados com zircônia e aminas para adsorção de CO<sub>2</sub> / Raisa Amorim Sacramento. – 2019.

108 f. : il.

Orientador: Antonio Osimar Sousa da Silva.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Maceió, 2019.

Bibliografia: f. 102-108.

1. Sílica - Porosidade. 2. Dióxido de zircônio. 3. Polietilenimina. 4. Dióxido de carbono - Adsorção. I. Título.

CDU: 661.183

Raisa Amorim Sacramento

**“Síntese de Materiais Mesoporosos Impregnados com Zircônia  
e Aminas para Adsorção de CO<sub>2</sub>”**

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

Aprovada em: Maceió, 01 de Março de 2019.

**BANCA EXAMINADORA**

*Antônio Osimar S. Silva*

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

*Lucas Meili*

Prof. Dr. Lucas Meili (PPGEQ/UFAL)

*Felipe Thiago Caldeira de Souza*

Prof. Dr. Felipe Thiago Caldeira de Souza (IFAL)



A minha filha Luna Giovana, que a partir da sua existência me lancei a questionar realidades e buscar sempre um novo mundo de possibilidades.

## **AGRADECIMENTOS**

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

Aos meus pais e irmão 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

Novas tecnologias para captura e separação de CO<sub>2</sub> se fazem necessárias para reduzir a emissão desse gás de maior impacto no efeito estufa. Diversos estudos têm se voltado para a aplicação de matérias de sílica mesoporosa em processos de adsorção. O objetivo do presente trabalho foi a síntese de diversos materiais de sílica mesoporosa, através de diferentes tipos de surfactantes e na funcionalização dessas estruturas com grupos básicos para adsorção de CO<sub>2</sub>. Os materiais foram impregnados com dióxido de zircônio (ZrO<sub>2</sub>), polietilenimina (PEI) e (3-Aminopropil)trimetoxissilano (APTS) por um método pós-síntese através do processo de contato, nas proporções de 10%, 30% e 50% (m/m). E caracterizados por difratometria de raios X (DRX), análises termogravimétricas (TG/DTG), adsorção de nitrogênio a -196°C, espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os adsorventes preparados foram submetidos à avaliação da capacidade de adsorção do dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) através do método termogravimétrico. As estruturas de sílica mesoporosas altamente ordenadas SBA-15, SBA-16 e outras estruturas do tipo SBA, utilizando diferentes surfactantes, como Igepal CO630, BrijO20 e Brij93, foram sintetizadas. Os diâmetros médios de poros pelo método BJH apresentaram valores na faixa de 5 a 10 nm para a amostra SBA-15 (SBA-P123), 2 a 20 nm para a amostra tipo SBA-16 (SBA-F127 e SBA-Brij93) e valores na faixa de 2 a 4 nm para as amostras SBA-Igepal e SBA-BrijO20. As amostras SBA-Igepal e SBA-BrijO20 obtiveram os melhores resultados de área superficial, 1074 e 1075 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, respectivamente. Os resultados obtidos nos ensaios de adsorção demonstraram que houve uma redução na quantidade de CO<sub>2</sub> adsorvido à medida que o teor de dióxido de zircônio impregnado aumenta, devido ao bloqueio dos poros das estruturas pelo ZrO<sub>2</sub>. Para as amostras impregnadas com PEI houve a tendência de quanto maior o teor da amina, maior a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> do material, porém para as amostras sintetizadas com Igepal CO630 e com BrijO20 houve um comportamento distinto, possivelmente esse comportamento se deve a obstrução dos poros destes materiais pelo orgânico, uma vez que estes materiais, apesar de possuírem as maiores áreas superficiais, apresentaram os menores valores de tamanho de poros. Os materiais impregnados com o aminossilano apresentaram o mesmo comportamento de adsorção das amostras impregnadas com a polietilenimina e a amostra de SBA-15 impregnada com 50% de APTS obteve o melhor resultado com uma capacidade de adsorção de 58 mgCO<sub>2</sub>·g<sup>-1</sup>ads, correspondendo a um acréscimo de 87% na adsorção de CO<sub>2</sub> quando comparado a amostra de SBA-15 pura.

**Palavras-chave:** materiais de sílica mesoporosa; dióxido de zircônio; polietilenimina, (3-Aminopropil)trimetoxissilano; adsorção de CO<sub>2</sub>.

## ABSTRACT

New technologies for CO<sub>2</sub> capturing and separating are considered necessary to reduce the emission of gas with greater impact without greenhouse effect. Several studies have focused on an application of mesoporous silica materials in adsorption processes. The aim of the present work was the synthesis of several mesoporous silica materials, through different types of surfactants and in the functionalization of these structures with basic groups for CO<sub>2</sub> adsorption. The materials were impregnated with zirconium dioxide (ZrO<sub>2</sub>), polyethyleneimine (PEI) and (3-Aminopropyl) trimethoxysilane (APTS) by a post-synthesis method through the contact process, in proportions of 10%, 30% and 50% wt. They were characterized by X-ray diffractometry (XRD), thermogravimetric analysis (TG / DTG), nitrogen adsorption at -196 ° C, absorption spectroscopy in the infrared region with Fourier transform (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM). The adsorbents prepared were subjected to an assessment of the adsorption capacity of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) by the thermogravimetric method. The highly ordered mesoporous silica structures SBA-15, SBA-16 and other SBA-like structures using different surfactants, such as Igepal CO630, BrijO20 and Brij93, were synthesized. The average pore diameters by the BJH method measuring 5 to 10 nm for a SBA-15 (SBA-P123) sample, 2 to 20 nm for a SBA-16 (SBA-F127 and SBA-Brij93) sample and values ranging from 2 to 4 nm for the SBA-Igepal and SBA-BrijO20 samples. The SBA-Igepal and SBA-BrijO20 samples obtained the best surface area results, 1074 and 1075 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, respectively. The results obtained in the adsorption tests showed that there was a reduction in the amount of CO<sub>2</sub> adsorbed as the impregnated zirconium dioxide content increases due to the blocking of the pores of the structures by ZrO<sub>2</sub>. For the samples impregnated with PEI, there was a tendency for the higher the amine content, the greater the CO<sub>2</sub> adsorption capacity of the material, but for the samples synthesized with Igepal CO630 and BrijO20 there was a distinct behavior, possibly due to obstruction of the pores of these materials by the organic, since these materials, despite having the largest surface areas, presented the smallest pore size values. The materials impregnated with the aminosilane had the same adsorption behavior of the samples impregnated with the polyethyleneimine and the SBA-15 sample impregnated with 50% APTS obtained the best adsorption capacity of 58 mgCO<sub>2</sub>·g<sup>-1</sup>ads, corresponding to an increase of 87% in CO<sub>2</sub> adsorption when compared to the pure SBA-15 sample.

**Keywords:** mesoporous silica materials; zirconium dioxide; polyethylenimine; (3-Aminopropyl)trimethoxysilane; CO<sub>2</sub> adsorption.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquematização dos principais processos de captura e separação de CO <sub>2</sub> . ...	22
Figura 2 - Representação das principais tecnologias utilizadas para captura e separação de CO <sub>2</sub> . .....	23
Figura 3 - Quatro fases principais da família M41S. ....	32
Figura 4 - Octâmero orgânico molecular. ....	33
Figura 5 - Grupos silício-oxigênio relevantes para processo sol-gel. ....	34
Figura 6 - Reações de hidrólise e condensação em meio ácido. ....	35
Figura 7 - Reações de hidrólise e condensação em meio básico. ....	35
Figura 8 - Ilustração da molécula anfifílica CTABr: (A) Extremidade hidrofóbica (apolar) e (B) extremidade hidrofílica (polar). ....	37
Figura 9 - Possíveis caminhos mecanísticos para a formação do MCM-41. ....	39
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 <sup>+</sup> I <sup>-</sup> , (b) S <sup>-</sup> I <sup>+</sup> , (c) S <sup>+</sup> X <sup>-</sup> I <sup>+</sup> e (d) S <sup>-</sup> M <sup>+</sup> I <sup>-</sup> ; e através de pontes de pontes de hidrogênio: (e) S <sup>0</sup> I <sup>0</sup> , (f) S <sup>0</sup> (XI) <sup>0</sup> . ....	40
Figura 11 - Representação da estrutura porosa hexagonal SBA-15 a partir da análise de microscopia de transmissão. ....	41
Figura 12 - Estrutura molecular dos copolímeros tribloco. ....	42
Figura 13 - Difratoograma típico da sílica mesoporosa SBA-15 (a) sintetizada com o copolímero tribloco Pluronic P123 (EO <sub>20</sub> PO <sub>70</sub> EO <sub>20</sub> ) e (b) pós-calcinação. ....	42
Figura 14 - Representação da estrutura porosa cúbica dos materiais SBA-16. ....	43
Figura 15 - Difratoograma típico da sílica mesoporosa SBA-16 (a) sintetizada com o copolímero tribloco Pluronic F127 (EO <sub>106</sub> PO <sub>70</sub> EO <sub>106</sub> ) e (b) pós-calcinação. ....	44
Figura 16 - Esquematização das reações entre o CO <sub>2</sub> e aminas primárias ou secundárias. ....	47
Figura 17 - Classes de adsorventes de acordo com a funcionalização das aminas. ....	48
Figura 18 - Esquema representativo para a formulação da lei de Bragg. ....	52
Figura 19 - Termogravimetria isotérmica (a), semi-isotérmica (b) e dinâmica (c). ....	53
Figura 20 - Representação das Curvas TG e DTG. ....	54
Figura 21 - Classificação das isotermas de adsorção e dessorção segundo a IUPAC. ...	56
Figura 22 - Perfil das histereses de adsorção e dessorção de nitrogênio. ....	56
Figura 23 - Tipos de vibrações moleculares, o X indica o movimento para dentro e para fora do plano do desenho. ....	58

Figura 24 - Fluxograma do procedimento de síntese das estruturas tipo SBA. ....	61
Figura 25 - Fluxograma do procedimento de impregnação do ZrO <sub>2</sub> sob os suportes mesoporosos. ....	62
Figura 26 - Fluxograma do procedimento de impregnação do PEI sob os suportes mesoporosos. ....	64
Figura 27 - Fluxograma do procedimento de impregnação do APTS sob os suportes mesoporosos. ....	65
Figura 28 - Difratomogramas das amostras de SBA sintetizadas e calcinadas. ....	71
Figura 29 - Difratomogramas dos suportes de SBA puros e impregnados com ZrO <sub>2</sub> nas proporções 10%, 30% e 50% (m/m). ....	73
Figura 30 - Curvas de TG/DTG das amostras de SBA. ....	75
Figura 31 - (a) TG e (b) DTG das amostras de SBA-P123 calcinada e funcionalizadas com 10, 30 e 50% (m/m) de PEI. ....	76
Figura 32 - (a) TG e (b) DTG das amostras de SBA-F127 calcinada e funcionalizadas com 10, 30 e 50% (m/m) de PEI. ....	77
Figura 33 - (a) TG e (b) DTG das amostras de SBA-Igepal calcinada e funcionalizadas com 10, 30 e 50% (m/m) de PEI. ....	77
Figura 34 - (a) TG e (b) DTG das amostras de SBA-BrijO20 calcinada e funcionalizadas com 10, 30 e 50% (m/m) de PEI. ....	78
Figura 35 - (a) TG e (b) DTG das amostras de SBA-Brij93 calcinada e funcionalizadas com 10, 30 e 50% (m/m) de PEI. ....	78
Figura 36 - (a) TG e (b) DTG das amostras de SBA-P123 calcinada e funcionalizadas com 10, 30 e 50% (m/m) de APTS. ....	80
Figura 37 - (a) TG e (b) DTG das amostras de SBA-F127 calcinada e funcionalizadas com 10, 30 e 50% (m/m) de APTS. ....	80
Figura 38 - (a) TG e (b) DTG das amostras de SBA-Igepal calcinada e funcionalizadas com 10, 30 e 50% (m/m) de APTS. ....	81
Figura 39 - (a) TG e (b) DTG das amostras de SBA-BrijO20 calcinada e funcionalizadas com 10, 30 e 50% (m/m) de APTS. ....	81
Figura 40 - (a) TG e (b) DTG das amostras de SBA-Brij93 calcinada e funcionalizadas com 10, 30 e 50% (m/m) de APTS. ....	82
Figura 41 - Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> e a distribuição de tamanho de poros das amostras de SBA. ....	84

Figura 42 - Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> das amostras de (a) SBA-P123, (b) SBA-F127, (c) SBA-Igepal, (d) SBA-BrijO20, (e) SBA-Brij93, calcinadas e impregnadas com ZrO <sub>2</sub> nas proporções 10, 30 e 50% (m/m), e (f) ZrO <sub>2</sub> puro. ....	85
Figura 43 - Espectros de absorção na região do infravermelho das estruturas de SBA. ....	88
Figura 44 - MEV das amostras de (a) SBA-P123, (b) Z-SBA-P123 (50), (c) P-SBA-P123 (50), (d) A-SBA-P123 (50) com ampliação 5000x.....	89
Figura 45 - MEV das amostras de (a) SBA-Igepal, (b) Z-SBA-Igepal (50), (c) P-SBA-Igepal (50), (d) A-SBA-Igepal (50) com ampliação 600x. ....	90
Figura 46 - MEV das amostras de (a) SBA-Brij93, (b) Z-SBA-Brij93 (50), (c) P-SBA-Brij93 (50), (d) A-SBA-Brij93 (50) com ampliação 7000x.....	91
Figura 47 - Capacidades de adsorção de CO <sub>2</sub> , a 30 °C e sob pressão atmosférica, das amostras de SBA calcinadas e impregnadas com ZrO <sub>2</sub> . ....	93
Figura 48 - Capacidades de adsorção de CO <sub>2</sub> , a 30 °C e sob pressão atmosférica, das amostras de SBA calcinadas e impregnadas com PEI. ....	96
Figura 49 - Capacidades de adsorção de CO <sub>2</sub> , a 30 °C e sob pressão atmosférica, das amostras de SBA calcinadas e impregnadas com APTS. ....	98

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação entre as diferentes tecnologias de captura de CO <sub>2</sub> .....	27
Tabela 2 - Estruturas de aminas, silanos, monômeros e polímeros usados para funcionalização de suportes.....	49
Tabela 3 - Características e procedência dos reagentes empregados nas sínteses dos materiais mesoporosos. ....	59
Tabela 4 - Quantidades de PEI, SBA e metanol usados para a preparação de adsorventes. ....	63
Tabela 5 - Quantidades de APTS, SBA e Tolueno usados para a preparação de adsorventes. ....	64
Tabela 6 - Código das amostras sintetizadas e direcionador orgânico. ....	66
Tabela 7 - Código das amostras impregnadas e tipo de base ativa.....	66
Tabela 8 - Características estruturais das amostras de SBA calcinadas. ....	72
Tabela 9 - Porcentagem da perda de massa para as curvas termogravimétricas das amostras de SBA sintetizadas.....	74
Tabela 10 - Porcentagem da perda de massa para as curvas termogravimétricas das amostras de SBA impregnadas com PEI.....	79
Tabela 11 - Porcentagem da perda de massa para as curvas termogravimétricas das amostras de SBA impregnadas com APTS.....	82
Tabela 12 - Propriedades texturais obtidas por adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> das amostras de SBA calcinadas e impregnadas com ZrO <sub>2</sub> nas proporções 10, 30 e 50% e do ZrO <sub>2</sub> puro. ....	87
Tabela 13 - Características texturais e capacidades de adsorção de CO <sub>2</sub> das amostras de SBA calcinadas e impregnadas com ZrO <sub>2</sub> . ....	94
Tabela 14 - Características texturais e capacidades de adsorção de CO <sub>2</sub> das amostras de SBA calcinadas e impregnadas com PEI. ....	95
Tabela 15 - Características texturais e capacidades de adsorção de CO <sub>2</sub> das amostras de SBA calcinadas e impregnadas com APTS.....	97
Tabela 16 - Capacidades de adsorção para alguns adsorventes encontrados na literatura. ....	99

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Brunnauer, Emmet e Teller
CCS	Captura e armazenamento de carbono (do inglês: <i>Carbon Capture and Storage</i> )
CMC	Concentração Micelar Crítica
CTAB/CTABr	Brometo de cetiltrimetilamônio
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> )
EOR	Recuperação de óleo melhorada (do inglês: <i>Enhanced Oil Recovery</i> )
FT-IR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (do inglês: <i>Fourier Transform Infrared spectroscopy</i> )
HDS	Hidrodessulfuração
IV	Infravermelho
IEP	Determinação ponto isoelétrico (do inglês: <i>Isoelectric point</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> )
MCM	Tipo de estrutura mesoporosa (do inglês: <i>Mobil Composition of Matter</i> )
MEA	Monoetanolamina
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MOF's	Estruturas metalorgânicas (do inglês: <i>Metal Organic Frameworks</i> )
PEI	Polietilenimina
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> )
RHA	Cinzas de casca de arroz (do inglês: <i>Rice Husk Ash</i> )
SS-NMR	Ressonância magnética nuclear no estado sólido (do inglês: <i>Solid-</i>

*state Nuclear Magnetic spectroscopy)*

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> )
ZSM	Tipo de estrutura microporosa (do inglês: <i>Zeolite Socony Mobil</i> )

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	16
<b>1 OBJETIVOS</b> .....	19
1.1 OBJETIVO GERAL .....	19
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	19
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	20
2.1 DIÓXIDO DE CARBONO .....	20
2.2 CAPTURA E SEPARAÇÃO DO CO <sub>2</sub> .....	22
<b>2.2.1 Processo de Absorção</b> .....	24
<b>2.2.2 Processo de Adsorção</b> .....	25
2.3 MATERIAIS ADSORVENTES.....	28
<b>2.3.1 Carbonos ativados</b> .....	28
<b>2.3.2 Zeólitas</b> .....	29
<b>2.3.3 MOF's</b> .....	30
<b>2.3.4 Materiais Mesoporosos</b> .....	31
2.4 MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE MATERIAIS MESOPOROSOS .....	44
<b>2.4.1 Dióxido de Zircônio</b> .....	45
<b>2.4.2 Aminas</b> .....	46
2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	51
<b>2.5.1 Difractometria de raios X (DRX)</b> .....	51
<b>2.5.2 Análise termogravimétrica (TG/DTG)</b> .....	52
<b>2.5.3 Adsorção de nitrogênio a -196°C</b> .....	55
<b>2.5.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)</b> .....	57
<b>2.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura</b> .....	58
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	59
3.1 REAGENTES .....	59
3.2 SÍNTESE DOS MATERIAIS MESOPOROSOS .....	60
3.3 IMPREGNAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	61
<b>3.3.1 Impregnação com Dióxido de Zircônio (ZrO<sub>2</sub>)</b> .....	61
<b>3.3.2 Impregnação com Aminas</b> .....	63
3.4 NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS.....	65
3.5 CARACTERIZAÇÕES.....	67

<b>3.5.1 Difratomia de raios X</b> .....	67
<b>3.5.2 Análises termogravimétricas (TG/DTG)</b> .....	68
<b>3.5.3 Adsorção de nitrogênio a -196°C</b> .....	68
<b>3.5.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)</b> .....	68
<b>3.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b> .....	69
<b>3.6 TESTES DE ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub></b> .....	69
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	70
<b>4.1 DIFRATOMIA DE RAIOS X</b> .....	70
<b>4.2 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TG/DTG)</b> .....	74
<b>4.3 ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO A -196 °C</b> .....	83
<b>4.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)</b> .....	88
<b>4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)</b> .....	89
<b>4.6 TESTES DE ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub></b> .....	92
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	100
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	102

## INTRODUÇÃO

O aquecimento global é amplamente associado ao aumento da concentração de gases de efeito estufa na atmosfera. O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) é considerado o gás do efeito estufa com maior impacto nas alterações climáticas. A concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera no início da era industrial (1750) era de aproximadamente 277 partes por milhão (ppm), atualmente se encontra na atmosfera com uma concentração em torno de 400 ppm. O projeto *Global Carbon Budget*, englobado por cientistas de diversas partes do mundo, apresentou em seu relatório de 2017 que 82% das emissões globais de CO<sub>2</sub> no último meio século foram por combustíveis fósseis e pela indústria. Nos anos 2000 a taxa média de crescimento dessas emissões era de 3,3% ao ano, diminuindo para 1,8% ao ano na última década (2007 a 2016), sendo que entre 2014 e 2016 a taxa média foi para 0,4% ao ano (LE QUÉRÉ *et al.*, 2018). Quanto maior as emissões de CO<sub>2</sub> 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).

As emissões de CO<sub>2</sub> na atmosfera podem ser reduzidas utilizando fontes de energia renováveis, como hidrelétrica, solar, biomassa, eólica, geotérmica, entre outras. Porém, a transição dos combustíveis fósseis para as fontes limpas de energia ainda está em curso e a dependência dos mesmos para o transporte e produção de energia persistirá por algum tempo (*International Energy Agency*, 2013; SONG, 2006).

O CO<sub>2</sub> não é apenas um gás do efeito estufa, mas também 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 CO<sub>2</sub> 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). Na tecnologia CCS (*Carbon Capture and Storage*), o CO<sub>2</sub> 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).

Atualmente, existem três principais tecnologias de captura de CO<sub>2</sub> de correntes gasosas, a pós-combustão, a pré-combustão e a oxi-combustão, baseadas em diferentes

processos físico-químicos, incluindo absorção, adsorção, membranas e criogenia. A escolha da tecnologia adequada depende das características do fluxo de gás de combustão, além do custo e eficiência para a separação e captura do CO<sub>2</sub> (RUBIN e RAO, 2001).

A baixa pressão parcial do CO<sub>2</sub> no gás de combustão dificulta sua separação. A absorção química com solução aquosa de aminas é uma tecnologia consolidada, porém a regeneração desses solventes, que precisam ser diluídos para evitar problemas de corrosão, consome muita energia. A adsorção é uma tecnologia de separação bem desenvolvida com baixo custo da captura do CO<sub>2</sub> em comparação com a lavagem de amina (PLAZA et al., 2011). O processo de adsorção ocorre em um determinado sistema de adsorvente-adsorvato e depende da existência de forças atrativas na superfície do adsorvente, da área superficial, da temperatura e pressão de adsorção (BANSAL e GOYAL, 2005).

Apesar de a adsorção ser considerada uma opção mais vantajosa, alguns fatores limitam a aplicação de materiais sólidos adsorventes nos processos de captura e separação do CO<sub>2</sub>, como a baixa seletividade, a fraca interação e problemas com umidade (alto consumo de energia para a regeneração do adsorvente) (DALESSANDRO, SMIT e LONG, 2010). Para contornar essas limitações, muitas atividades de pesquisa vêm sendo realizadas para melhorar o processo de adsorção do CO<sub>2</sub>, como o preparo e a aplicação de adsorventes de sílica mesoporosa, modificando a química da superfície desses materiais (OLAJIRE, 2010).

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). Porém, a superfície destes materiais mesoporosos é constituída essencialmente por sílica (SiO<sub>2</sub>) amorfa, que possuem caráter neutro, e poucos sítios ácidos, limitando sua aplicação como catalisador ou suporte. O dióxido de carbono é um ácido de Lewis, pois recebe elétrons das bases de Lewis (JANG e PARK, 2012). Assim, as estruturas de sílica mesoporosa podem melhorar as suas propriedades básicas através da modificação da sua superfície com a presença de grupos básicos, tais como grupos aminas e óxidos metálicos (JANG *et al.*, 2009; LIU *et al.*, 2013; HATTORIE e ONO, 2015; BENITO *et al.*, 2015).

O dióxido de zircônio pode ser uma promissora base ativa, devido às suas propriedades de superfície ácida e básica, e a sua alta estabilidade térmica. A zircônia altamente dispersa em sílica é especialmente atraente, pois combina as propriedades químicas do  $ZrO_2$  com a estabilidade mecânica favorável de um suporte de  $SiO_2$  (BAEZA, RAMOS e RUIZ, 1998; MEIJERS *et al.*, 1991).

Muitos estudos atualmente estão focados na funcionalização das superfícies de estruturas mesoporosas com moléculas orgânicas contendo grupos amino. As aminas fornecem aos materiais mesoporosos interações químicas fortes o suficiente para a adsorção de moléculas de  $CO_2$  e a fácil regeneração desses adsorventes sólidos (SANZ *et al.*, 2010).

Neste contexto, o presente trabalho teve como enfoque a obtenção de diversas estruturas mesoporosas do tipo SBA (*Santa Barbara Amorphous*). Estes materiais foram preparados pelo método hidrotérmico sol-gel em meio ácido, com diferentes tipos de surfactantes, logo, apresentaram diferentes naturezas texturais e morfológicas, como o SBA-15 que apresenta uma estrutura hexagonal com um sistema de poros unidimensionais, enquanto o SBA-16 apresenta uma estrutura cúbica com um sistema de poros tridimensionais. O que torna esse trabalho estratégico na avaliação da síntese de diversos materiais com diferentes propriedades texturais, na impregnação destes materiais com dióxido de zircônio ( $ZrO_2$ ), polietilenimina (PEI) e (3-Aminopropil)trimetoxissilano (APTS), estudando a influência de vários teores destes grupos básicos nos adsorventes, como também na avaliação da capacidade de adsorção de  $CO_2$  destes materiais.

## 1 OBJETIVOS

### 1.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar a capacidade de adsorção do CO<sub>2</sub> em materiais de sílica mesoporosa tipo SBA sintetizados com diferentes tipos de surfactantes e impregnados com dióxido de zircônio (ZrO<sub>2</sub>), polietilenimina (PEI) e (3-Aminopropil)trimetoxissilano (APTS) nas proporções 10, 30 e 50% (m/m).

### 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar as sílicas mesoporosas tipo SBA a partir do método hidrotérmico sol-gel, em meio ácido, com diferentes tipos de surfactantes (Brij 93, Brij O20 e Igepal CO-630);
- Caracterizar os materiais sintetizados através da difratometria de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG/DTG), adsorção de nitrogênio a -196°C; espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Modificar quimicamente a área superficial destes materiais impregnando com ZrO<sub>2</sub>, PEI e APTS nas proporções 10, 30 e 50% (m/m);
- Analisar a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> dos materiais sem impregnação e com impregnação de ZrO<sub>2</sub>, PEI e APTS;
- Estudar a influência dos teores de ZrO<sub>2</sub>, PEI e APTS na adsorção de CO<sub>2</sub> e nas propriedades texturais dos adsorventes.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 DIÓXIDO DE CARBONO

O dióxido de carbono é um gás incolor e inodoro. A molécula de CO<sub>2</sub> é linear com uma dupla ligação entre os átomos de carbono e oxigênio (O=C=O). O CO<sub>2</sub> está presente na natureza e é essencial para a fotossíntese. A oxidação completa ou combustão de qualquer matéria orgânica à base de carbono produz CO<sub>2</sub>. A partir do século 20, com a revolução industrial, houve um crescimento explosivo no consumo de energia baseada na combustão de compostos de carbono, que são denominados pelos combustíveis fósseis: carvão mineral, petróleo e gás natural. Fazendo com que o CO<sub>2</sub> deixasse de ser considerado inofensivo (SONG, 2006). O processo de combustão desses combustíveis fósseis gera, conseqüentemente, o aumento da concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera. Segundo Le Quéré *et al.* (2018), no início da era industrial, em 1750, a concentração de CO<sub>2</sub> era de aproximadamente 277 ppm, atualmente se encontra na atmosfera com uma concentração de 0,04% (400 ppm). O aumento das emissões globais de CO<sub>2</sub> 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 abaixo de 2 °C neste século em comparação com os níveis pré-industriais, o que corresponde a uma concentração de CO<sub>2</sub> de aproximadamente 450 ppm para a manutenção da mudança de temperatura (RIAHI *et al.*, 2015).

Para reduzir significativamente as emissões de CO<sub>2</sub> relacionadas à energia, é necessária a utilização de fontes de energia renováveis, por exemplo, energia hidrelétrica, solar, biomassa, eólica, geotérmica, entre outras. Aumentar a eficiência energética na produção de energia tem um impacto importante na redução de CO<sub>2</sub> (*International Energy Agency*, 2013; SONG, 2006). O CO<sub>2</sub> não é apenas um gás do efeito estufa, mas também é 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. Portanto, a captura e o armazenamento de CO<sub>2</sub> torna-se uma importante tecnologia para a redução da emissão desse gás poluente (SONG, 2006).

Algumas das fontes concentradas para captura de CO<sub>2</sub> são encontradas nos gases de combustão de usinas termoeletricas a carvão e a gás natural, efluentes da unidade de

oxidação parcial em usinas petroquímicas, efluentes de unidades de gaseificação e unidades de mudança de gás em plantas de hidrogênio e amônia (SONG, 2006).

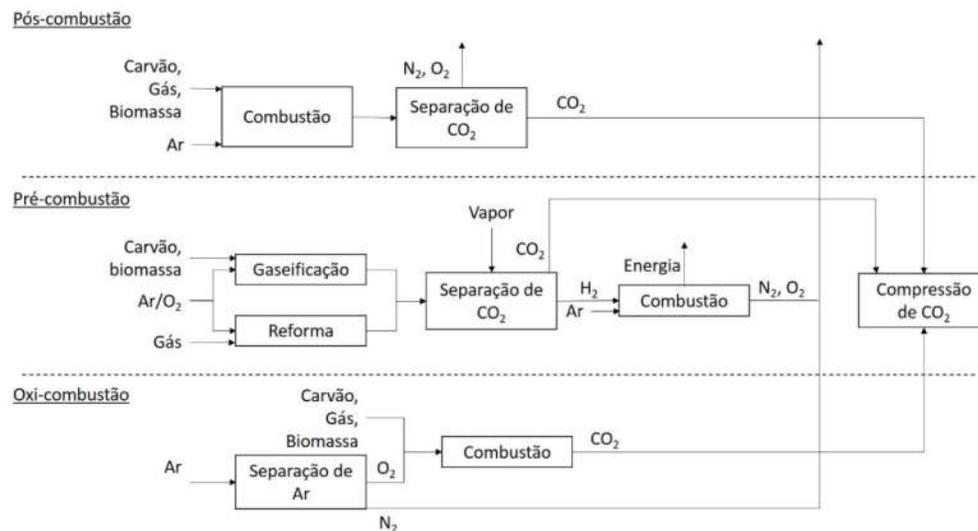
De acordo com Song (2006), muitos processos para utilização do CO<sub>2</sub> podem ser projetados, mas produtos químicos e materiais que utilizam grandes demandas de dióxido de carbono no mercado são relativamente limitados. Um processo industrial existente é a síntese de ureia, que tem aplicação industrial como fertilizante e como monômero para polímeros termoendurecíveis. Aplicações em expansão de polímeros à base de ureia podem criar mais demanda de CO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> para a síntese de ureia. O uso do dióxido de carbono tem sido proposto como uma alternativa ou complemento possível ao armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>, que também poderia aumentar a demanda do CO<sub>2</sub> capturado. O dióxido de carbono possui muitas aplicações conhecidas, embora a maioria deles permaneça em pequena escala. Entre 80 e 120 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> são vendidos comercialmente a cada ano para uma ampla variedade de aplicações. Dentre elas, está a utilização na descafeinação do café, na carbonatação de bebidas, na fabricação de fertilizantes, como solventes químicos e refrigerantes. Algumas dessas aplicações, como refrigerantes e solventes, exigem pequenas quantidades, menos de 1 milhão de tonelada de CO<sub>2</sub> por ano, enquanto o setor de bebidas utiliza 8 milhões de tonelada por ano. O maior uso é para recuperação avançada de petróleo, que consome mais de 60 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> por ano (*International Energy Agency*, 2013).

A aplicação química do CO<sub>2</sub>, que requer uma demanda abundante de carbono, permanece limitada, pois o mesmo não é reativo e geralmente requer grandes quantidades de energia para romper suas ligações químicas. Esta é a mesma propriedade que faz com que seja um gás inerte e seguro para o armazenamento em subsolo. A pesquisa sobre catalisadores que podem reduzir a energia necessária para a conversão de CO<sub>2</sub> é uma área que vem sendo estudada. Porém, o único desafio não é a escala, uma vez que o CO<sub>2</sub> quando utilizado na maioria dos processos comerciais existentes não permanece isolado da atmosfera e não ajuda na mitigação das mudanças climáticas. O carbono usado nos fertilizantes de ureia, por exemplo, retorna à atmosfera durante o ciclo de vida de uma planta. Por outro lado, existem aplicações que podem manter o dióxido de carbono isolado da atmosfera, como a carbonatação de resíduos de bauxita na indústria de alumínio e operações onde o CO<sub>2</sub> é empregado como fluido de injeção em mecanismos avançados de recuperação de óleo (*Enhanced Oil Recovery - EOR*), esses processos aplicam a captura e armazenamento de carbono (*Carbon Capture and Storage - CCS*) (*International Energy Agency*, 2013; SONG, 2006).

## 2.2 CAPTURA E SEPARAÇÃO DO CO<sub>2</sub>

Na tecnologia CCS, o CO<sub>2</sub> 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). Assim, a tecnologia CCS compreende três etapas: captura, transporte e armazenamento do CO<sub>2</sub>, apresentadas na Figura 1.

**Figura 1 - Esquematisação dos principais processos de captura e separação de CO<sub>2</sub>.**



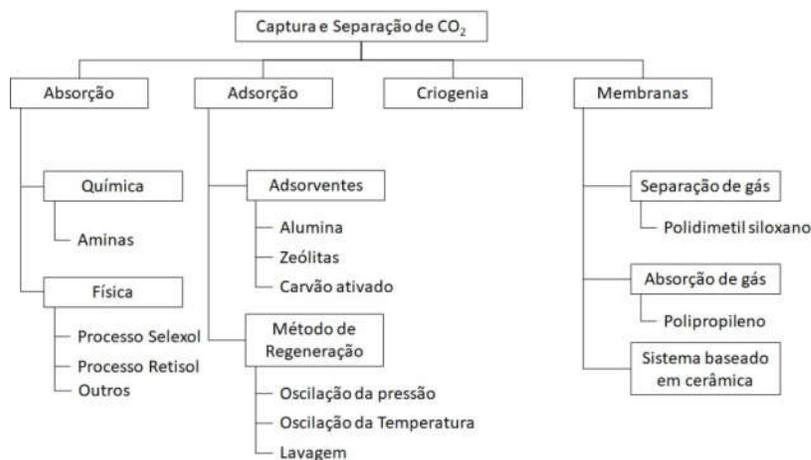
Fonte: KANNICHE *et al.*, 2010.

De acordo com Moazzem, Rasul e Khan (2012), existem três caminhos principais de captura e separação de CO<sub>2</sub>: pré-combustão, pós-combustão e oxi-combustão. O processo de pré-combustão, que é atualmente usada em refinarias de petróleo e usinas de energia, consiste na remoção do CO<sub>2</sub> 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, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. O CO reage com água, produzindo CO<sub>2</sub> e, em seguida, o CO<sub>2</sub> é separado do H<sub>2</sub>, e este é queimado para produzir energia. O CO<sub>2</sub> capturado é comprimido para transporte e armazenamento. Na oxi-combustão a queima do combustível fóssil é realizada com O<sub>2</sub> com alto grau de pureza (> 95%) em vez de ar. Produzindo um gás de combustão consistindo principalmente de CO<sub>2</sub> altamente concentrado e H<sub>2</sub>O. O CO<sub>2</sub> é separado da água por

meio de resfriamento e compressão, sendo então comprimido e armazenado. Este processo oxi-combustível pode capturar até 100% de CO<sub>2</sub> do gás de combustão, porém, a desvantagem desta tecnologia é que a produção de O<sub>2</sub> puro necessita de grande quantidade de energia. A captura de CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> é baixa (cerca de 15%) e a captura requer a separação do CO<sub>2</sub> de um fluxo de gás de alto volume contendo predominantemente N<sub>2</sub> (cerca de 78%) e uma quantidade pequena de gases como H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub>. Logo, a separação ocorre basicamente entre CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, sendo realizada através de materiais com alta seletividade ao CO<sub>2</sub> em baixas pressões. A tecnologia de captura de CO<sub>2</sub> pós-combustão possui vários métodos disponíveis, sendo o mais comum à absorção química com solventes de amina (DALESSANDRO, SMIT e LONG, 2010; MOAZZEM, RASUL e KHAN, 2012).

Existem, atualmente, diversas tecnologias para captura e separação de CO<sub>2</sub> de correntes gasosas (Figura 2), são baseados em diferentes processos físico-químicos, incluindo absorção, adsorção, membranas e criogenia. A escolha da tecnologia adequada depende das características do fluxo de gás de combustão (RUBIN e RAO, 2001). A pressão parcial é uma variável importante na captura do CO<sub>2</sub> para a seleção do método de separação, pois quanto menor a pressão parcial do CO<sub>2</sub> de um fluxo de gás mais rigorosas são as condições para o processo de separação (AYDIN, KARAKURT e AYDINER, 2010).

**Figura 2 - Representação das principais tecnologias utilizadas para captura e separação de CO<sub>2</sub>.**



Fonte: RUBIN e RAO, 2001.

Segundo Santos e Ronconi (2014), o método de separação por membranas ocorre por diferença de pressão, onde a membrana atua como uma barreira física facilitando a passagem do CO<sub>2</sub> e dificultando a de outros gases. A seletividade da membrana ao CO<sub>2</sub> é dada 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. 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> são empregadas soluções aquosas de aminas primárias, secundárias e terciárias. Sendo este o método mais utilizado em usinas termelétricas e em refinarias de petróleo. A técnica de absorção apesar de ser amplamente usada como um importante absorvente na captura e separação de CO<sub>2</sub> por causa da reação rápida, baixo custo do solvente e estabilidade térmica. No entanto, uma das desvantagens dos processos de absorção à base de amina é que eles requerem grandes quantidades de energia na etapa de regeneração da amina (KWAK *et al.*, 2012). Portanto, novos materiais necessitam ser desenvolvidos para superar essas limitações. A adsorção de CO<sub>2</sub> em materiais sólidos porosos é uma alternativa às aminas líquidas. Para que um determinado sólido seja considerado um bom adsorvente em condições de pré ou pós-combustão, ele deve apresentar elevada resistência térmica, alta área superficial e tolerância à umidade. Os materiais mais empregados como adsorventes de CO<sub>2</sub> são as zeólitas, redes metalorgânicas (*Metal Organic Frameworks* - MOF's), os carbonos ativados e as sílicas mesoporosas, como MCM-41, MCM-48, SBA-15 e SBA-16 (LIU *et al.*, 2013).

### 2.2.1 Processo de Absorção

A absorção é a metodologia com maior aplicação nos processos de remoção de CO<sub>2</sub> nas indústrias, como por exemplo, a indústria petroquímica na produção de gás natural, onde esta tecnologia já é comercializada há 60 anos e é considerada a mais consolidada. A indústria de gás natural usa o monoetanolamina (MEA) para absorver o

CO<sub>2</sub> do gás natural. Outros exemplos incluem a remoção de CO<sub>2</sub> da corrente de gás circulante na fabricação de amônia ou fabricação de óxido de etileno (EBNER e RITTER, 2009; OLAJIRE, 2010). No processo de absorção química usando aminas MEA, gases de exaustão passam através de um absorvedor onde o CO<sub>2</sub> se liga à solução MEA, e então o MEA rico em CO<sub>2</sub> é bombeado para um decapante para regeneração do solvente e separação de CO<sub>2</sub> do MEA. Nos processos de absorção química, ocorre à formação de uma ligação química entre os solventes gasosos e alcalinos gasosos e, por esse motivo, são processos cineticamente mais rápidos (MOAZZEM, RASUL e KHAN, 2012). Porém, de absorção química com MEA possui algumas desvantagens para a separação de CO<sub>2</sub> dos gases de combustão, como baixa capacidade de carga de dióxido de carbono (g CO<sub>2</sub> absorvido/g absorvente), elevada taxa de corrosão do equipamento, degradação da amina por SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, HCl, HF e O<sub>2</sub> no gás de combustão, o que implica numa alta taxa de composição do absorvente; e o alto consumo de energia para a regeneração do absorvente (OLAJIRE, 2010).

O processo de absorção física ainda está nos estágios iniciais de desenvolvimento e é aplicado, principalmente, para altas concentrações de CO<sub>2</sub> (maiores que 15%) e altas pressões parciais. Na absorção física são empregados os solventes Retisol, Purisol, Selexol e Flúor, e menos energia é necessária para a regeneração do solvente no processo de absorção física em comparação com a absorção química (MOAZZEM, RASUL e KHAN, 2012).

### **2.2.2 Processo de Adsorção**

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. O tipo de adsorção que ocorre em um determinado sistema de adsorvente-adsorbato depende da natureza de ambos, da área superficial e da reatividade da superfície e da temperatura e pressão de adsorção (BANSAL e GOYAL, 2005).

Os adsorventes químicos são constituídos principalmente por um metal. Os compostos metálicos são usados para adsorção de CO<sub>2</sub> de duas formas: óxidos metálicos e sais metálicos. Foram estudadas diversas estruturas adsorventes de metais, como óxidos metálicos (CaO, MgO), óxidos metálicos de lítio (Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>), sais metálicos de compostos alcalinos (silicato de lítio, zirconato de lítio), entre outros (SONGOLZADEH, RAVANCHI e SOLEIMANI, 2012).

Apenas alguns tipos de adsorventes e processos de adsorção física estão sendo usados comercialmente para separação de CO<sub>2</sub> de um fluxo de gás por adsorção seletiva em meios sólidos, incluindo peneiras moleculares de zeólitas, peneiras moleculares de titanossilicatos e carbonos ativados (EBNER e RITTER, 2009). Algumas técnicas aplicam como adsorventes materiais microporosos e mesoporosos, como adsorventes à base de carbono, como peneiras moleculares de carvão ativado e carbono, zeólitas e materiais mesoporosos quimicamente modificados, óxidos metálicos, entre outros (DALESSANDRO, SMIT e LONG, 2010). A adsorção engloba a captura de CO<sub>2</sub> de uma corrente de gás para o adsorvente, seguida pela regeneração (dessorção), que pode ser 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).

Os principais fatores que limitam a aplicação de materiais sólidos nos processos de captura e separação são a baixa seletividade ao CO<sub>2</sub>, a fraca interação e problemas com umidade dos materiais sólidos (alto consumo de energia para a regeneração do adsorvente) (DALESSANDRO, SMIT e LONG, 2010). Para contornar essas limitações, muitas atividades de pesquisa vêm sendo realizadas para melhorar o processo de adsorção de CO<sub>2</sub>, como a utilização de outros materiais sólidos, especialmente as sílicas mesoporosas, e a modificação química da superfície da peneira molecular (OLAJIRE, 2010). São adsorventes baseados em suportes inorgânicos de alta área superficial impregnados com componentes de base ativa, melhorando a interação entre a superfície básica e as moléculas ácidas de CO<sub>2</sub>, e conseqüentemente, a seletividade e capacidade de adsorção do CO<sub>2</sub>.

Acima foram citadas algumas das várias tecnologias de captura de CO<sub>2</sub> disponíveis para mitigar as emissões deste gás, como absorção, adsorção, membranas e separação criogênica. Contudo, antes da implementação de qualquer tecnologia CCS numa indústria devem ser considerados custo adicional e consumo de energia. Essas

tecnologias mencionadas foram comparadas com suas vantagens e desvantagens na Tabela 1.

**Tabela 1 - Comparação entre as diferentes tecnologias de captura de CO<sub>2</sub>.**

<b>Tecnologia</b>	<b>Vantagem</b>	<b>Desvantagem</b>
Absorção Química	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tecnicamente madura;</li> <li>• Adequada para baixa concentração de fluxo de gás;</li> <li>• O solvente pode ser regenerado;</li> <li>• Pureza do fluxo de CO<sub>2</sub> até 95%.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• É necessário alto consumo de energia para a regeneração de solvente e também alto custo de capital associado à seção do absorvedor e <i>stripper</i>;</li> <li>• É necessária uma grande quantidade de solvente para capturar CO<sub>2</sub>;</li> <li>• De 20% a 30% da energia total de saída de uma usina é utilizada para o processo de captura de CO<sub>2</sub> através da absorção química;</li> <li>• A capacidade de absorção do solvente é limitada.</li> </ul>
Absorção Física	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Equipamento usado no processo é tecnicamente maduro;</li> <li>• Menos energia é necessária para regenerar o solvente em comparação com a absorção química;</li> <li>• O gás de combustão contendo NO<sub>x</sub>, O<sub>2</sub> e CO pode passar pelo processo de absorção física, uma vez que não degradam o solvente devido à sua baixa solubilidade no solvente físico.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• O solvente físico é caro;</li> <li>• Adequada apenas para correntes de gás de alta pressão;</li> <li>• Alto custo de capital devido ao absorvedor, <i>stripper</i> e solvente.</li> </ul>
Membrana	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Adequada para correntes de gás de alta pressão com baixas concentrações.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tecnicamente imatura;</li> <li>• Alto custo de equipamento devido a compressores, carcaça de membrana, filtros de membrana;</li> <li>• Alto custo de energia devido a elevada diferença de pressão entre as duas fases.</li> </ul>

Continua

<b>Tecnologia</b>	<b>Vantagem</b>	<b>Desvantagem</b>
Adsorção	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tecnologia bem desenvolvida;</li> <li>• Adequada para fluxos de baixa concentração;</li> <li>• Menor custo em relação lavagem com amina.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alto consumo de energia e alto custo de capital para leito adsorvedor e adsorventes;</li> <li>• Baixa eficiência.</li> </ul>
Criogenia	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mais adequada para fluxos de gás binários;</li> <li>• O produto CO<sub>2</sub> está pronto para transporte, pois o CO<sub>2</sub> é separado na forma líquida, portanto, não há necessidade de compressão antes do transporte;</li> <li>• Separação da pureza do fluxo de CO<sub>2</sub> relativamente alta.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elevados custos com energia e equipamentos devido as unidades de refrigeração e destilação;</li> <li>• Eficiência pode ser afetada pela presença de outros componentes no fluxo de gás de combustão;</li> <li>• Vestígios de outros gases de combustão (como metano ou vapor de água) devem ser removidos antes da separação criogênica.</li> </ul>

Fonte: PLAZA *et al.*, 2011; MOAZZEM, RASUL e KHAN, 2012.

## 2.3 MATERIAIS ADSORVENTES

### 2.3.1 Carbons ativados

Os carvões ativados têm micro e mesoporosidades bem desenvolvidas que são aplicadas em diversos processos industriais e tecnológicos. O carbono ativado é preparado a partir de materiais à base de carbono, como o carvão, coque de breu, madeira ou fontes de biomassa. A preparação dessas estruturas envolve duas etapas principais, a primeira consiste na carbonização da matéria-prima carbonácea a altas temperaturas (cerca de 800 °C) em uma atmosfera inerte e a segunda consiste na ativação do produto carbonizado. Todos os materiais à base de carbono podem ser transformados em carvão ativado, mas com propriedades diferentes, pois dependem da natureza da matéria-prima utilizada, da natureza do agente ativador e das condições dos processos de carbonização e ativação. Os carbonos ativados possuem uma estrutura microcristalina com poros distribuídos aleatoriamente de vários tamanhos e formas, e grande superfície interna, que em alguns casos pode chegar a 2.500 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. A composição elementar de um carbono ativado típico é de 88% C, 0,5% H, 0,5% N,

1,0% S e 6 a 7% O, onde o teor de oxigênio pode variar dependendo do tipo de matéria-prima de origem e das condições do processo de ativação (BANSAL e GOYAL, 2005).

O comportamento de adsorção de um carbono ativado 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. Os carbonos ativados com a mesma área superficial, mas preparados por diferentes métodos ou com tratamentos de ativação diferentes, apresentam propriedades de adsorção bem diferentes. A estrutura química da superfície dos carbonos ativados depende da presença de heteroátomos, como oxigênio, nitrogênio e enxofre. Logo, através da modificação da estrutura química da superfície pela incorporação desses heteroátomos, que existem na forma de grupos funcionais orgânicos ácidos, básicos ou neutros, que pode melhorar a interação adsorvente-adsorvato. O processo de adsorção para captura de CO<sub>2</sub> empregando a tecnologia de carbonos ativados, que é baseada na adsorção física, pode ter sua capacidade aumentada pela introdução de grupos funcionais de nitrogênio em sua estrutura, que provoca um aumento no número de grupos básicos (OLAJIRE, 2010).

### 2.3.2 Zeólitas

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos porosos construídos com uma matriz periódica de tetraedros do tipo  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  e  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ , têm sido amplamente utilizadas em aplicações de separação, principalmente devido à sua capacidade única de peneiramento molecular. A descoberta da primeira zeólita mineral stilbita, foi em 1756 na Suécia, pelo mineralista *Alex Cronstedt*, no entanto, somente em 1926 as características de adsorção foram atribuídas as zeólitas (em especial a chabazita), devido aos pequenos poros de cerca de 5 Å de diâmetro, que possibilitam a inserção de pequenas moléculas excluindo as maiores, funcionando, assim, como uma peneira molecular. A primeira zeólita sintética, a mordenita, surgiu no final da década de 40 e, posteriormente, surgiram a produção comercial das zeólitas A, X e Y. Nas décadas de 80 e 90 houve um grande avanço com o desenvolvimento de espécies com microporos polimórficos baseados em aluminofosfatos e metalosílica. Diferentes estruturas de zeólitas com propriedades

específicas podem ser obtidas ajustando-se variáveis que participam do processo de síntese, como temperatura, pressão, concentração, tempo, pH, fontes de alumínio, silício e contraíons catiônicos. Como, por exemplo, o tipo de cátion presente, que pode direcionar a estrutura a ser formada, atuando como um agente de modelagem (*template agent*). A partir da aplicação dos agentes de direcionadores orgânicos de estrutura durante o processo de síntese, novas zeólitas da família das ZSM (*Zeolite Socony Mobil*) passaram a ser produzidas (BRAGA e MORGON, 2007).

De acordo com Choi, Drese e Jones (2009), a presença de átomos de alumínio nestes materiais de peneira molecular baseados em silicatos introduz cargas estruturais negativas que são compensadas com troca iônica no espaço poroso (cátions alcalinos), conferindo características estruturais nas zeólitas que permitem adsorver moléculas gasosas ácidas, tais como CO<sub>2</sub>. No entanto, a partir de um estudo comparando as capacidades de adsorção de CO<sub>2</sub> em várias zeólitas comerciais (4A, 5A, 13X, APG-II e WE-G 592), Siriwardane, Shen e Fisher (2005) relatou que as maiores capacidades de adsorção foram observadas na zeólita 13X, o material com maior diâmetro e volume de poros entre os estudados, assim, mostrando que as propriedades de adsorção do CO<sub>2</sub> nas zeólitas também são influenciadas pelas características porosas da estrutura. Logo, estes resultados sugerem que tanto a composição química, como a estrutura de poros devem ser consideradas no desenvolvimento de adsorventes à base de zeólita com propriedades favoráveis para a adsorção de CO<sub>2</sub>.

Entre os materiais sólidos usados para a captura por adsorção física de CO<sub>2</sub> mais citados na literatura estão as zeólitas. Elas são empregadas na separação de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, através da adsorção por oscilação de pressão (PSA), para a produção comercial de H<sub>2</sub> em refinarias. Porém, esse material apresenta capacidade de adsorção bastante reduzida pela presença de umidade no fluxo de gás, logo, o emprego de elevadas temperaturas de regeneração (acima de 300 °C) é necessário, conseqüentemente, tornando o processo oneroso. Além disso, o processo de fisissorção nas zeólitas possui uma interação fraca entre adsorvente e adsorvato, restringindo sua aplicação na separação seletiva de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> em processos de pós-combustão (DALESSANDRO, SMIT e LONG, 2010).

### 2.3.3 MOF's

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).

Choi, Drese e Jones (2009) relatou que a natureza ácida do CO<sub>2</sub> facilita a sua adsorção em sítios básicos de alguns óxidos metálicos. Este grupo de materiais inclui óxidos de metais alcalinos (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O) e óxidos de metais alcalino-terrosos (CaO, MgO). Contudo, as estruturas orgânicas de metal apresentam estabilidade química e térmica menor que a das zeólitas e outros sólidos inorgânicos porosos devido às fracas ligações de coordenação que ligam os componentes metal e ligante. Muitas dessas estruturas são sensíveis ao ar e à umidade. Sendo, portanto, a estabilidade térmica um fator crítico para esse adsorvente quando aplicado nos processos de captura de CO<sub>2</sub> pós-combustão, onde a umidade está presente no fluxo de gás. As propriedades mecânicas das estruturas orgânicas de metal também é um aspecto relevante para aplicações de captura de CO<sub>2</sub>, dado que os materiais devem ser mecanicamente estáveis para permitir um empacotamento denso do leito adsorvente sem perda da estrutura da rede. Sob uma elevada pressão mecânica, pequenas perturbações nessas características estruturais ou químicas podem ter um efeito considerável no desempenho geral do sistema de captura de CO<sub>2</sub> (SUMIDA *et al.*, 2012).

#### **2.3.4 Materiais Mesoporosos**

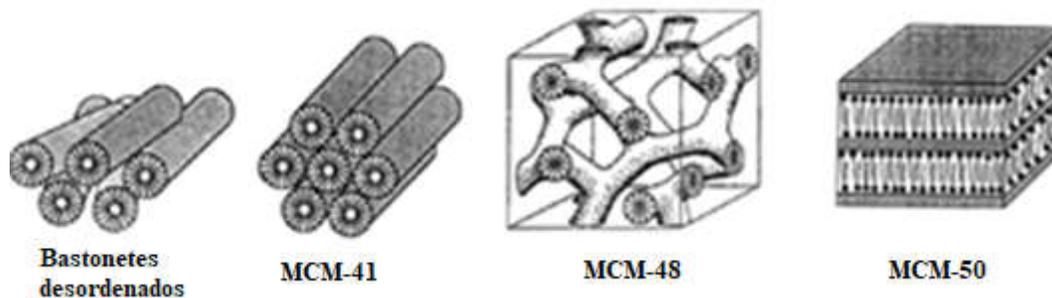
Os materiais mesoporosos têm se destacado por apresentarem mesoestrutura altamente ordenada, elevada área superficial e considerável estabilidade térmica e hidrotérmica, que permite a difusão e adsorção de moléculas maiores para aplicações mais amplas do que a microestrutura das zeólitas que limita apenas a separação e a catálise química fina (RAHMAT, ABDULLAH e MOHAMED, 2010).

Em 1992, pesquisadores da *Mobil Oil Corporation* desenvolveram a família das sílicas mesoporosas M41S, com elevada área superficial (>700 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) e volume de poros (BECK *et al.*, 1992; KRESGE *et al.*, 1992). De acordo com a *International Union*

of *Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), os materiais porosos podem ser classificados conforme o diâmetro dos poros como microporosos (< 2 nm), mesoporosos (2 a 50 nm) ou macroporosos (> 50 nm).

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), como mostrado na Figura 3. 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 consiste numa fase ordenada possuindo um arranjo hexagonal de poros unidirecionais e não interconectados (grupo espacial  $p6mm$ ). O MCM-48 consiste em uma fase cúbica formada por um sistema de poros tridimensionais (grupo espacial  $Ia3d$ ) e o MCM-50 consiste em uma fase lamelar estabilizada de alto fator de empacotamento (grupo espacial  $p2$ ) (BHATTACHARYYA, LELONG e SABOUNGI, 2006; HOFFMANN *et al.*, 2006).

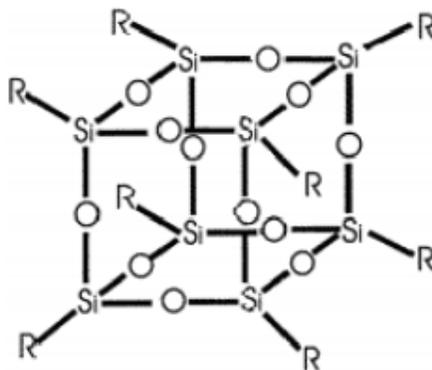
**Figura 3 - Quatro fases principais da família M41S.**



Fonte: BHATTACHARYYA, LELONG e SABOUNGI *et al.*, 2006.

A Figura 4 apresenta o octâmero orgânico molecular que consiste em uma fase de espécies de sílica termicamente instáveis.

**Figura 4 - Octâmero orgânico molecular.**



Fonte: BHATTACHARYYA, LELONG e SABOUNGI *et al.*, 2006.

Em 1998, o grupo de *Stucky* introduziu os materiais de Santa Bárbara Amorfo (SBA), sendo o SBA-15 o mais conhecido dessa família. A síntese de materiais SBA-15 por Zhao *et al.* em 1998 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 possui elevado diâmetro médio de poros (AMBILI, 2011).

#### 2.3.4.1 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), ortosilicato 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.*, 2006; NAIK e GHOSH, 2009). Zhao *et al.* (1998a) sintetizou o SBA-15 usando o copolímero tribloco Pluronic P123 como surfactante, TEOS como fonte de sílica e ácido clorídrico.

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.

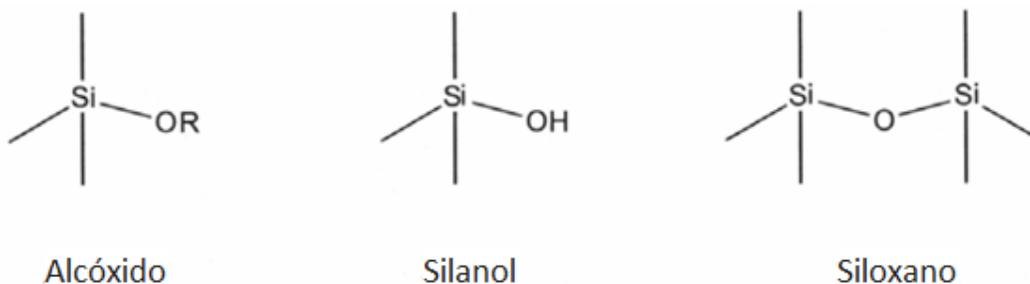
Um gel consiste de uma rede tridimensional contínua. Em um gel coloidal consiste na aglomeração de partículas coloidais. No caso de gel polimérico, a rede é construída a partir da ligação de cadeias poliméricas. Já o sol consiste numa solução de partículas coloidais que não são dissolvidas, mas que não 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).

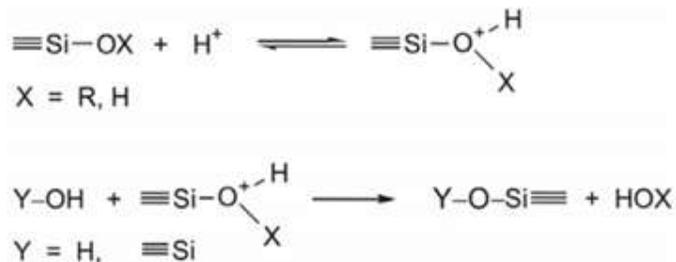
**Figura 5 - Grupos silício-oxigênio relevantes para processo sol-gel.**



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<sup>-</sup> ou Si-O<sup>-</sup>, que são formadas por dissociação de água ou silanolato (Si-OH). As reações, mostradas na Figura 7, ocorrem por substituição nucleofílica bimolecular (S<sub>N</sub>2), onde OH<sup>-</sup> substitui OR<sup>-</sup> (hidrólise) ou Si-OH substitui OH<sup>-</sup> ou OR<sup>-</sup> (condensação).

**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

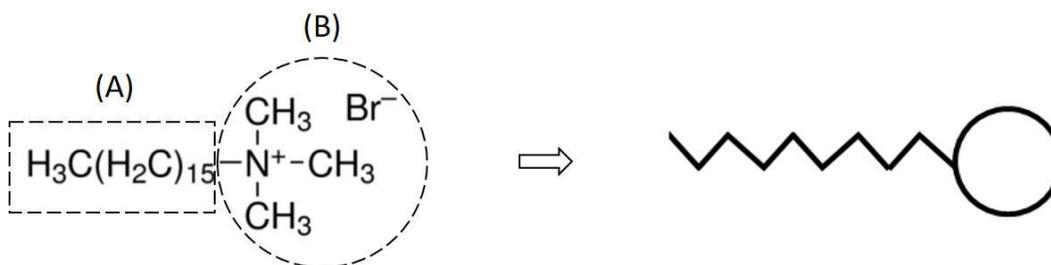
estrutura porosa. Esta etapa influencia diretamente nas propriedades texturais do material obtido, tais como: área específica, volume poroso e distribuição do tamanho de poros. Normalmente, a calcinação é realizada em atmosfera dinâmica de nitrogênio, oxigênio ou ar, a temperatura elevada com taxas de aquecimento lentas por um período prolongado, para dar porosidade e resistência mecânica ao material.

#### 2.3.4.2 Mecanismos de formação de estrutura mesoporosa

Existem vários mecanismos propostos para explicar a formação de materiais mesoporosos. 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).

Todos esses mecanismos sugerem que os surfactantes atuam como o molde que leva à formação da estrutura porosa final. Os surfactantes são copolímeros 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, 2018.

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 à 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).

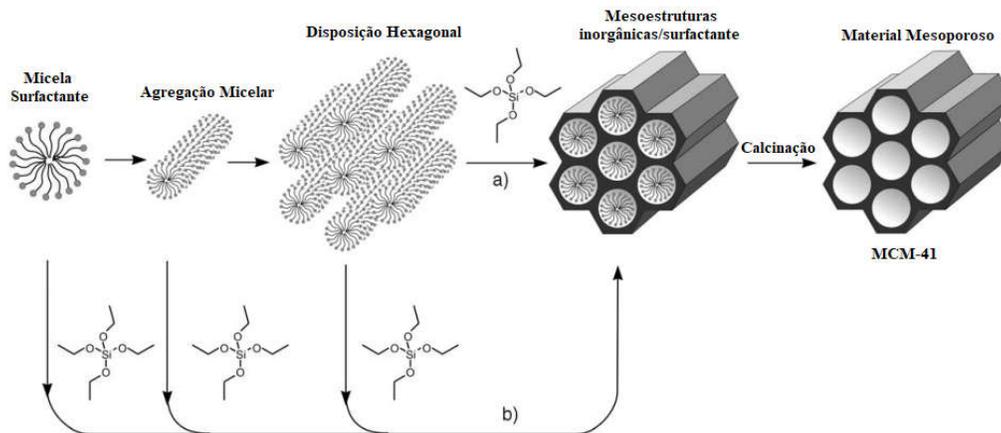
Kresge e Beck *et al.* (1992) propuseram o mecanismo de direcionamento por cristal líquido (*Liquid Crystal Template* - LCT) para a síntese de materiais M41S. Onde esses surfactantes, na forma de uma fase líquido-cristalina liotrópica (mistura de moléculas anfifílicas e solventes), conduzem à montagem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

A Figura 9 mostra os dois diferentes caminhos que explicam os possíveis mecanismos de formação desses materiais mesoporosos (HOFFMANN *et al.*, 2006; NAIK e GHOSH, 2009):

- a) Neste caminho o surfactante em solução, à alta concentração e sob as condições prevalecentes (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.
- b) 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 mecanísticos para a formação do MCM-41.**

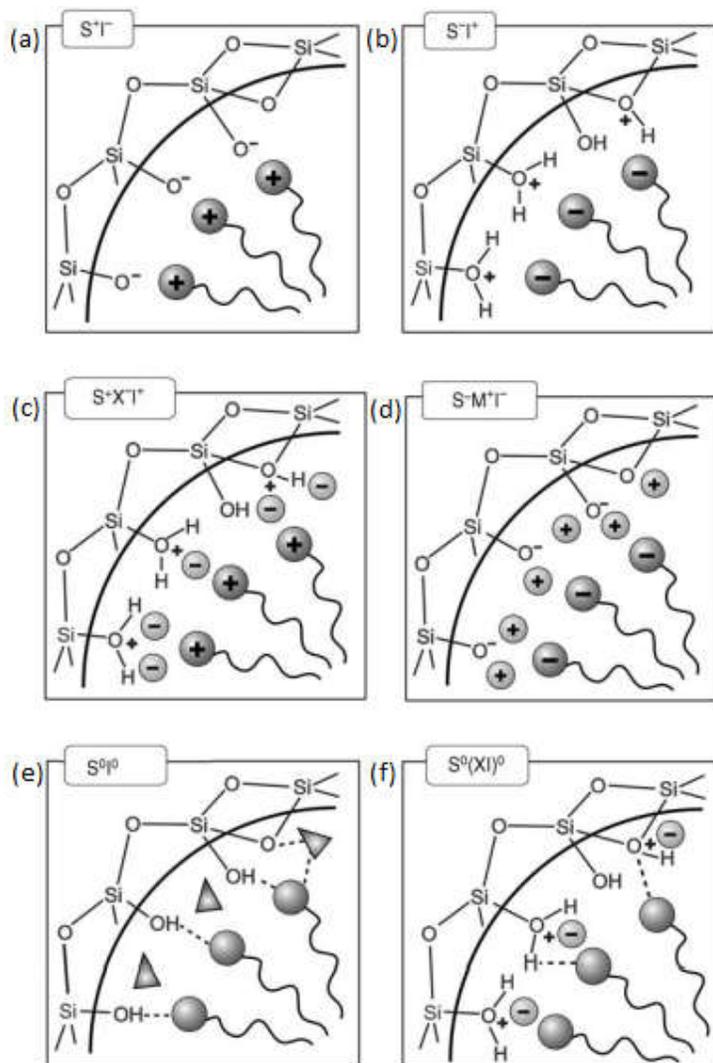


Fonte: HOFFMAN *et al.*, 2006.

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)  $S^0I^0$ , (f)  $S^0(XI)^0$ .**



Fonte: HOFFMAN *et al.*, 2006.

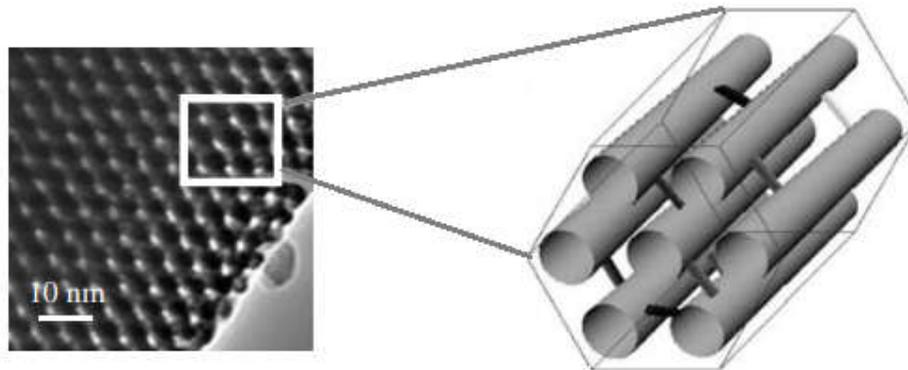
### 2.3.4.3 SBA-15

Em 1998, na Universidade da Califórnia – Santa Bárbara, Estados Unidos, Zhao *et al.* (1998a) desenvolveram a família de materiais mesoporosos SBA (Santa Bárbara

Amorfo), altamente ordenados, com 2 a 30 nm de tamanho de poros, sintetizados 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 690-1040 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e tamanhos de poros de 4,6 a 30 nm (ZHAO *et al.*, 1998a).

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 11). 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).

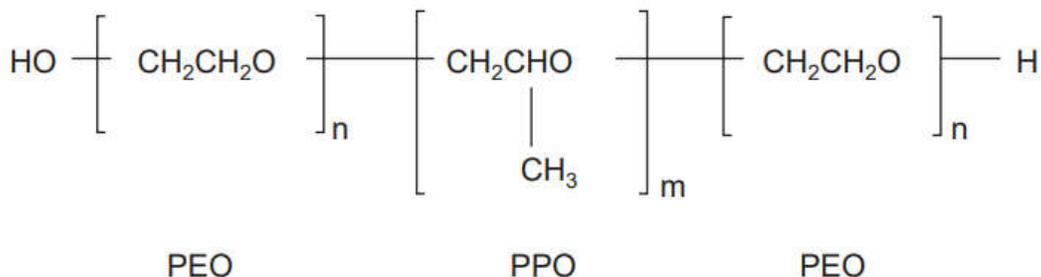
**Figura 11 - Representação da estrutura porosa hexagonal SBA-15 a partir da análise de microscopia de transmissão.**



Fonte: WILSON e LEE, 2016.

O SBA-15 é sintetizado em meio ácido usando o copolímero tribloco não-iônico Pluronic P123 (EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>-EO<sub>20</sub>), como surfactante. Os copolímeros do tipo tribloco (PEO-PPO-PEO) (Figura 12), 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.*, 1998b).

**Figura 12 - Estrutura molecular dos copolímeros tribloco.**

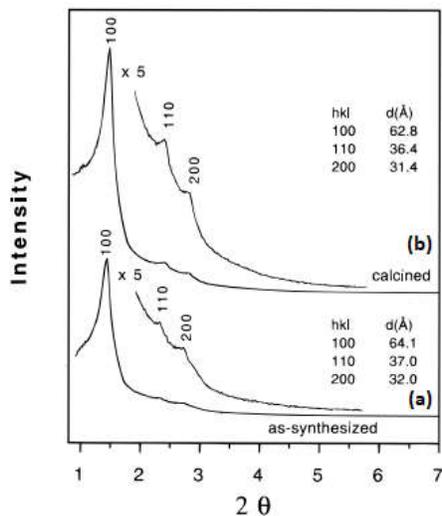


Fonte: FUSCO, BORZACCHIELLO e NETTI, 2006.

A rota de síntese para estes materiais consiste na solubilização de surfactantes não-iônicos de poli(óxido de alquilenos) em meio ácido, onde íons hidrônio são associados aos átomos de oxigênio de alquilenos ( $\text{S}^0\text{H}^+$ ). Na presença de precursores de sílica na forma de espécies catiônicas ( $\text{X}^+\text{I}^-$ ), as cadeias de surfactantes associam-se às espécies de sílica catiônica através de interações eletrostáticas fracas (ligações de hidrogênio) na forma ( $\text{S}^0\text{H}^+$ ) ( $\text{X}^+\text{I}^-$ ) (ZHAO *et al.*, 1998a; NAIK e GHOSH, 2009).

A Figura 13 apresenta o padrão de DRX para sílicas mesoporosas do tipo SBA-15 sintetizadas com o copolímero tribloco Pluronic P123 ( $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ ), onde, em valores de  $2\theta$  entre 1 e  $8^\circ$ , mostra três picos em (100), (110) e (200), que são característicos de estruturas que possuem um ordenamento hexagonal  $p6mm$  (ZHAO *et al.*, 1998a).

**Figura 13 - Difratoograma típico da sílica mesoporosa SBA-15 (a) sintetizada com o copolímero tribloco Pluronic P123 ( $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ ) e (b) pós-calcinação.**



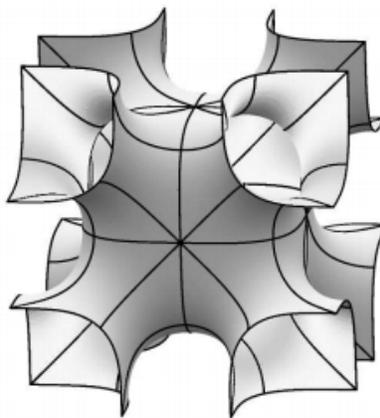
Fonte: ZHAO *et al.*, 1998a.

#### 2.3.4.4 SBA-16

O SBA-16 é outro material mesoporoso da família SBA desenvolvido por Zhao *et al.* (1998a). Aplicando a mesma rota sintética ((S<sup>0</sup>H<sup>+</sup>)(X<sup>-</sup>I<sup>+</sup>)) do SBA-15, essa mesoestrutura cúbica foi sintetizada, em meio ácido, utilizando como surfactante o copolímero tribloco Pluronic F127 (EO<sub>106</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>106</sub>).

O SBA-16 é uma sílica mesoporosa cúbica (*Im3m*) que possui uma estrutura de gaiolas esféricas (Figura 14) com um grande parâmetro celular (17,6 nm), um tamanho de poro de 5,4 nm, um volume de poro de 0,45 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> e uma área superficial BET de 740 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. 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).

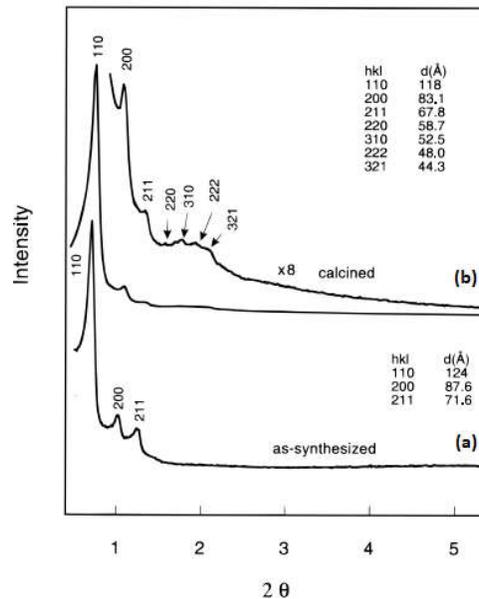
**Figura 14 - Representação da estrutura porosa cúbica dos materiais SBA-16.**



Fonte: GOBIN, 2006.

De acordo com a Figura 15, o padrão DRX da estrutura mesoporosa cúbica SBA-16 possui duas fortes reflexões entre  $2\theta = 1^\circ$  e  $1,4^\circ$ , e várias reflexões menos intensas entre  $2\theta = 1,4^\circ$  e  $2,4^\circ$ . As reflexões correspondentes a uma estrutura cúbica (*Im3m*) do SBA-16 são indexadas como (110), (200), (211), (220), (310), (222), (321) (ZHAO *et al.*, 1998b).

**Figura 15 - Difratoograma típico da sílica mesoporosa SBA-16 (a) sintetizada com o copolímero tribloco Pluronic F127 (EO<sub>106</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>106</sub>) e (b) pós-calcinação.**



Fonte: ZHAO *et al.*, 1998b.

## 2.4 MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE MATERIAIS MESOPOROSOS

O processo de adsorção utilizando estruturas de sílica mesoporosa pode ser um eficiente método para a captura e separação de CO<sub>2</sub> 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). Contudo, a superfície destes materiais mesoporosos é constituída essencialmente por SiO<sub>2</sub> amorfa, que possuem caráter neutro, e poucos sítios ácidos, limitando sua aplicação como catalisador ou suporte. Por isso, vários estudos têm se baseado na modificação da superfície das sílicas mesoporosas com o objetivo de melhorar a interação entre a superfície e as moléculas ácidas de CO<sub>2</sub> (BENITO *et al.*, 2015). O dióxido de carbono é um ácido de Lewis, pois recebe elétrons das bases de Lewis (JANG e PARK, 2012). Assim, de acordo com a natureza do CO<sub>2</sub>, as estruturas de sílica mesoporosa podem melhorar as suas propriedades básicas através da modificação da sua superfície com a presença de grupos básicos, tais como grupos aminas e óxidos metálicos, podendo apresentar, portanto, melhores resultados na captura de CO<sub>2</sub> (JANG *et al.*, 2009; LIU *et al.*, 2013; HATTORIE e ONO, 2015; BENITO *et al.*, 2015).

### 2.4.1 Dióxido de Zircônio

O dióxido de zircônio ( $ZrO_2$ ), ou zircônia, existe em muitas formas cristalográficas e amorfas, dependendo do método de preparação e das condições de calcinação. A zircônia pode ser obtida na forma de um material mesoporoso com alta área superficial ( $90 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) através da decomposição térmica do sulfato de zircônio a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Já a decomposição de  $Zr(NO_3)_4$  a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  na presença de  $H_3PO_4$  forma uma zircônia amorfa, altamente ácida, com uma área superficial específica de  $290 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (NAWROCKI *et al.*, 1993).

O dióxido de zircônio é conhecido por ser o único óxido de metal puro que possui quatro propriedades químicas diferentes na sua superfície: ácida, básica, oxidante e redutora. Sendo, portanto, considerado um catalisador versátil com aplicação em várias reações, como a hidrogenação, desidrogenação, craqueamento e a formação de alquenos de alcoóis. O dióxido de zircônio atraiu o interesse dos pesquisadores para atividades catalíticas, onde pode ser usado como suporte do catalisador (purificação de gases), devido às suas propriedades de superfície ácida e básica, e a sua alta estabilidade térmica. A zircônia altamente dispersa em sílica é especialmente atraente, pois combina as propriedades químicas do  $ZrO_2$  com a estabilidade mecânica favorável de um suporte de  $SiO_2$ . Neste sentido, estudos de materiais a base de dióxido de zircônio têm sido realizados (BAEZA, RAMOS e RUIZ, 1998; MEIJERS *et al.*, 1991).

Jones *et al.* (1997) em seu estudo correlacionou o teor de zircônio e a acidez total. Preparando sílica mesoporosa do tipo MCM-41 contendo zircônio, Si/Zr-MCM-41, usando as razões molares Si/Zr de 5, 25 e 50. Foi observado que as amostras contendo o zircônio são mais resistentes, sendo o tamanho médio dos poros reduzido em 12–17%, e que mesmo após a calcinação ( $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) todos os materiais retêm seu caráter mesoporoso e uma alta área superficial. Espectroscopia de infravermelho mostraram que as amostras calcinadas após a adsorção de piridina apresentaram um número crescente de sítios ácidos de Lewis com o aumento na quantidade de Zr na sílica mesoporosa MCM-41. A acidez total foi determinada pela dessorção de  $NH_3$  à temperatura programada, seguindo a mesma tendência com o aumento da razão da razão molar Si/Zr, onde a amostra de razão molar Si/Zr de 5 é consideravelmente mais ácida que os aluminossilicatos MCM-41. A confirmação do caráter ácido das amostras contendo zircônio foi demonstrada por sua atividade na decomposição do álcool isopropílico. Enquanto o MCM-41 pura sílica não foi ativo nesta reação, as amostras de

Si/Zr calcinadas apresentam uma maior atividade catalítica e uma seletividade de 99% para a produção de propeno.

Materiais de ZrO<sub>2</sub>-SBA-15 com diferentes frações de ZrO<sub>2</sub> (12,5; 25; 37,5 e 50% em peso) foram preparados por Gutiérrez *et al.* (2009) através da impregnação da sílica SBA-15 com solução de n-propóxido de zircônio (IV) e caracterizada por adsorção de N<sub>2</sub> a -196 °C, determinação de ponto isoelétrico (IEP) e DRX. Foi observado que cerca de 70-90% da superfície de suporte disponível foi coberta com espécies de ZrO<sub>2</sub> depositadas, levando a uma alta superfície de zircônia, significativamente maior do que as áreas do tradicional suporte de ZrO<sub>2</sub>. Os materiais de ZrO<sub>2</sub>-SBA-15 foram usados como suporte de catalisadores de molibdênio (Mo) e foram testados em hidrodessulfuração de 4,6-dimetildibenzotiofeno (HDS). As características e as atividades catalíticas dos catalisadores de Mo suportados em materiais de ZrO<sub>2</sub>-SBA-15 com 25-50% em peso de ZrO<sub>2</sub> foram similares àquelas do catalisador Mo suportado em ZrO<sub>2</sub> puro. Assim, o estudo mostrou pela primeira vez que os materiais preparados de ZrO<sub>2</sub>-SBA-15 combinam propriedades químicas da zircônia, atrativas para muitas aplicações catalíticas, com excelentes características texturais da SBA-15.

#### 2.4.2 Aminas

A absorção por soluções aquosas de aminas é a tecnologia atual que é amplamente utilizada para a captura de CO<sub>2</sub> pós-combustão e, portanto, um adsorvente sólido com composição análoga à espécie usada em processos de absorção é uma escolha lógica. (CHOI, DRESE e JONES, 2009).

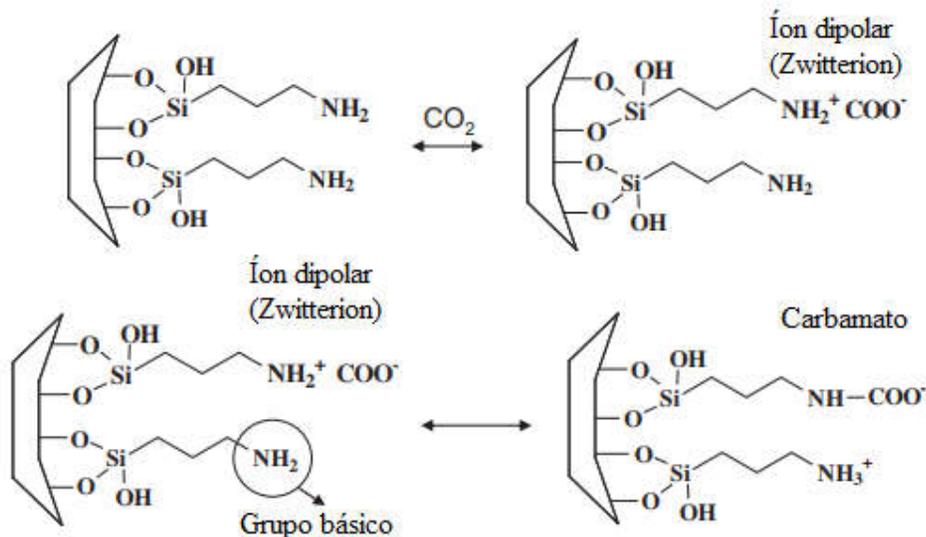
De acordo com Choi, Drese e Jones (2009), o uso de adsorventes de amina suportados pode ter várias vantagens em relação ao processo de absorção, como a redução do custo da energia necessária para aquecer a água na solução aquosa de amina durante a etapa de remoção do CO<sub>2</sub> e de regeneração da amina, além da menor degradação devido à evaporação e menos problemas com corrosão. O consumo de energia na dessorção de CO<sub>2</sub> para o processo de adsorção sólida possui um custo menor que a remoção de CO<sub>2</sub> para o processo de absorção com amina aquosa, considerando a capacidade de calor de um suporte sólido de sílica (SiO<sub>2</sub>) de 0,8 kJkg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> e a de um solvente a 30% em peso de monoetanolamina (MEA) de 4 kJkg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> (KHATRI *et al.*, 2005).

Devido a essas vantagens adsorventes sólidos à base de amina para captura de CO<sub>2</sub> têm sido amplamente estudados. Geralmente, os materiais mesoporosos são

preferidos devido às suas elevadas áreas superficiais, tamanho e volume de poros grandes. Os suportes devem ter boa afinidade com as moléculas de amina, e as sílicas mesoporosas (SBA-15, MCM-41, etc.) são as mais estudadas, devido a química do silanol (WANG *et al.*, 2011).

Em 1968, Caplow relatou o mecanismo de interação do  $\text{CO}_2$  com amina primária, através da formação de um *zwitterion* (íon dipolar). As aminas primárias ou secundárias podem reagir diretamente com o  $\text{CO}_2$  para produzir carbamatos, onde o par de elétrons livres na amina ataca o carbono do  $\text{CO}_2$  para formar o intermediário *zwitterion*, seguida pela desprotonação da base livre (Figura 16). Esta base pode ser  $\text{H}_2\text{O}$ , outra amina ou grupos hidroxila de silanóis (CHOI, DRESE e JONES, 2009).

**Figura 16 - Esquemática das reações entre o  $\text{CO}_2$  e aminas primárias ou secundárias.**

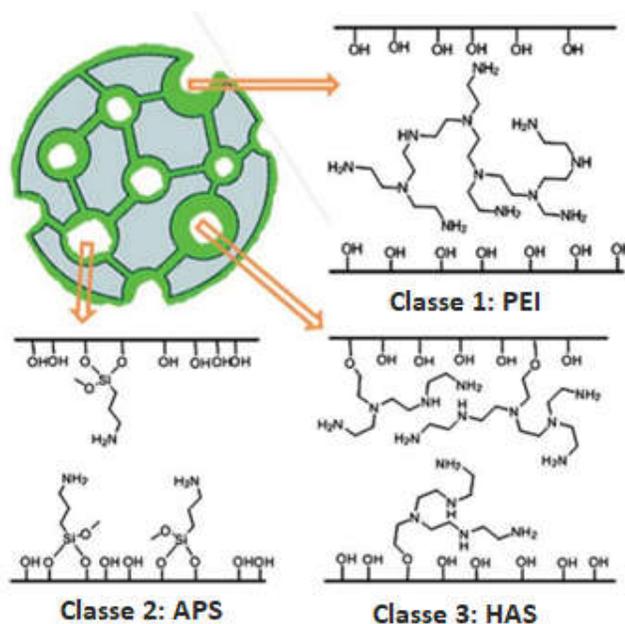


Fonte: Adaptado de SANZ *et al.*, 2010.

Os adsorventes orgânico-inorgânicos são preparados por imobilização de aminas em materiais de suporte e, de acordo com a funcionalização das aminas nesses materiais, os adsorventes foram classificados em três categorias (Figura 17). Os adsorventes de Classe I (método de impregnação) são materiais onde as moléculas de amina são ligadas fisicamente ao suporte de sílica, através da força de *van der Waals*. Os adsorventes de Classe II (método de enxerto) são materiais onde as moléculas de amina se ligam covalentemente à superfície das sílicas mesoporosas interagindo com grupos hidroxila. Já os adsorventes de classe III são materiais sintetizados por reações de polimerização *in situ* de monômeros de amina. O método de impregnação é mais

viável devido a procedimentos de preparo mais convenientes e menor consumo de energia, e em sílicas mesoporosas pode fornecer altas quantidades de carga de aminas, resultando em uma alta capacidade de adsorção de  $\text{CO}_2$  (CHOI, DRESE e JONES, 2009; LIU *et al.*, 2013; YOO, 2015).

**Figura 17 - Classes de adsorventes de acordo com a funcionalização das aminas.**

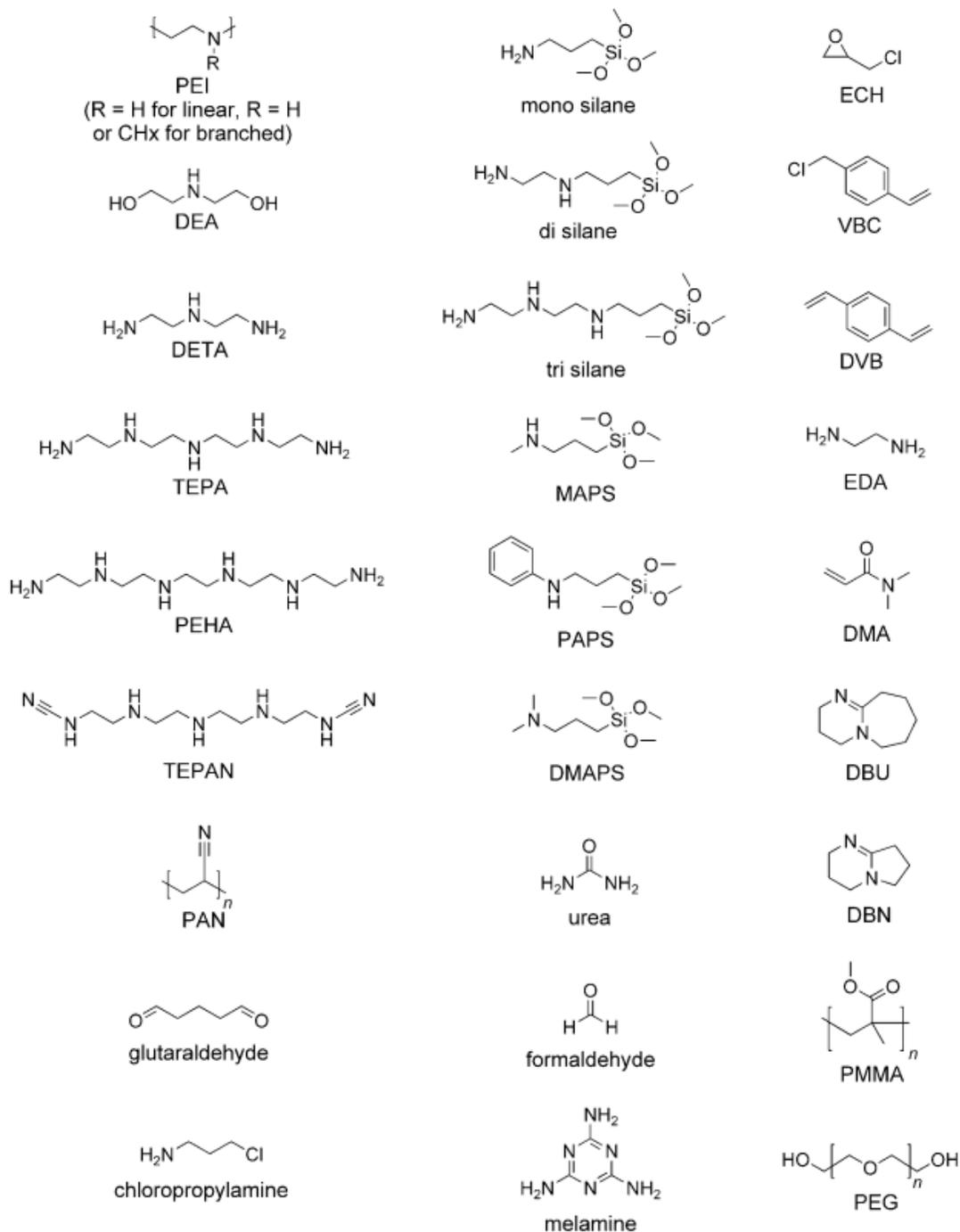


Fonte: YOO, 2015.

Vários tipos de aminas (Tabela 2) têm sido estudados para funcionalização de suportes de sílicas para captura de  $\text{CO}_2$ . Choi, Drese e Jones (2009) relataram que a escolha do composto de amina é baseada no princípio de maximização da capacidade de captura de  $\text{CO}_2$  por peso total de adsorvente. As aminas estudadas até o momento variam de monoaminas simples a aminopolímeros, sendo a polietilenimina (PEI) a mais usada. A molécula de PEI pode ser tanto um aminopolímero ramificado (*branched*) contendo uma mistura de aminas primárias, secundárias, e terciárias ou um aminopolímero linear de aminas secundárias com terminações de amina primária, o que a torna bastante versátil, pois o  $\text{CO}_2$  interage através de diferentes mecanismos a depender dos grupos amina em sua estrutura. Além do mais, estudos diversos fazem uso das moléculas de PEI ramificadas de baixo peso molecular para impregnação dos materiais de sílica para captura de  $\text{CO}_2$ , devido às cadeias de polímero mais longas

provavelmente bloquearem a entrada dos poros e impedirem a completa penetração de CO<sub>2</sub> nos poros (CHOI, DRESE e JONES, 2009).

**Tabela 2 - Estruturas de aminas, silanos, monômeros e polímeros usados para funcionalização de suportes.**



Fonte: CHOI, DRESE e JONES, 2009.

Xu *et al.* (2002) prepararam uma peneira molecular mesoporosa do tipo MCM-41 modificada com polietilenimina (PEI) para captura de CO<sub>2</sub>. Neste estudo, foi observado que com o aumento de carga de PEI houve uma diminuição da área superficial, do volume e do diâmetro de poros do MCM-41. No entanto, ao impregnar o PEI nos canais de poros do MCM-41, a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> foi significativamente aumentada, onde a impregnação de 50% em peso de PEI resultou na capacidade de adsorção do MCM-41 de 215 mg de CO<sub>2</sub> por g de PEI a 75 °C, cerca de 24 vezes a quantidade do MCM-41 e até 2 vezes a do PEI puro.

Na literatura também é relatado estudos no preparo de adsorventes sólidos de sílica mesoporosa impregnadas com aminosilanos. Huang *et al.* (2003), desenvolveram materiais adsorventes modificando a superfície de sílicas mesoporosas com (3-aminopropil) trietoxissilano (APTS), para a remoção de gases ácidos (CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S) de misturas de gás natural. O estudo mostrou que o MCM-48 modificado é capaz de adsorver seletivamente CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S de correntes de gás natural, devido às interações químicas entre os grupos básicos de amina e os gases ácidos. Que o excelente desempenho na adsorção dos gases ácidos está relacionado às grandes quantidades de grupos amina na superfície, resultantes da elevada área de superfície e grandes quantidades de OH do material de sílica mesoporosa.

No trabalho de SON, CHOI e AHN (2008), foram preparados materiais de sílica mesoporosa com diferentes propriedades texturais (MCM-41, MCM-48, KIT-6, SBA-15 e SBA-16) e impregnamos com PEI para investigar a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub>. Os suportes puros sintetizados apresentaram tamanho de poros variando na ordem decrescente de KIT-6 (6,0 nm) > SBA-15 > SBA-16 > MCM-48 > MCM-41 (2,8 nm). Foi observado que as capacidades de adsorção de CO<sub>2</sub> 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.

Diversos estudos na literatura relatam o uso da sílica mesoporosa SBA-15 como suporte de espécies de amina para adsorção de CO<sub>2</sub>. Gatti *et al.* (2017), considerou, em comparação com outros materiais mesoporosos, o SBA-15 um dos substratos mais adequados para a captura de CO<sub>2</sub>, devido ao seu grande diâmetro e volume de poros. Em seu recente trabalho, foram preparados materiais de SBA-15 funcionalizados com alta carga de três silanos orgânicos diferentes: 3-aminopropiltrióxissilano (APTS), 3-(2-aminoetil) aminopropiltrimetoxissilano (EAPTS) e 3-[2-(2-aminoetil) aminoetil]

aminopropiltrimetoxissilano (PAPTS). Concluindo em seu estudo, através de análises de espectroscopia FT-IR e SS-NMR, que as interações entre o CO<sub>2</sub> e o grupo básico das amostras de sílica funcionalizadas formaram espécies de carbamato, e que o aumento do número de grupos amino, aumenta a reatividade em relação ao CO<sub>2</sub>.

De modo geral, as estruturas mesoporosas modificadas são adsorventes baseados em suportes inorgânicos de alta área superficial cobertos com componentes de base ativa, melhorando a interação entre a superfície básica e as moléculas ácidas de CO<sub>2</sub>, e consequentemente, a seletividade e capacidade de adsorção do CO<sub>2</sub> (SHAFEEYAN *et al.*, 2010). Diversos estudos abordam a modificação de superfície para agregar funcionalidades às propriedades dos materiais de sílica mesoporosa. Neste trabalho, materiais diversos de sílica mesoporosa do tipo SBA foram sintetizados e funcionalizados com dióxido de zircônio (ZrO<sub>2</sub>) e com moléculas de aminas do tipo polietilenomina (PEI) e (3-aminopropil)trimetoxissilano (APTS) utilizando o método pós-síntese de impregnação, com o objetivo de melhorar as características atrativas desses materiais e estudar as capacidades de adsorção de CO<sub>2</sub> para adsorventes com diferentes propriedades estruturais e texturais.

## 2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### 2.5.1 Difractometria de raios X (DRX)

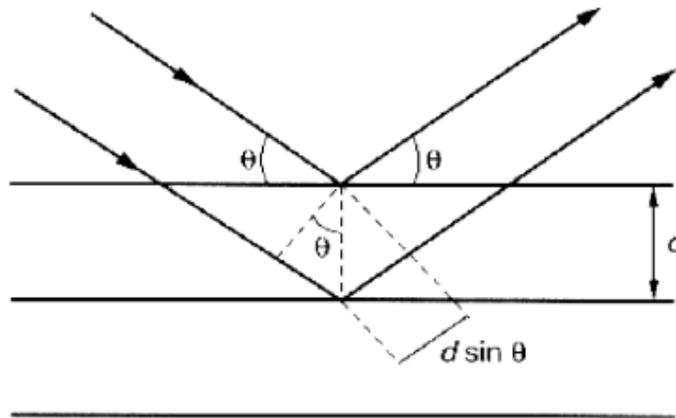
A difratometria de raios X é a técnica mais importante na determinação do tipo de estrutura e da pureza de fase (ROLAND e KLEINSCHMIDT, 2005). Em 1895, William Röntgen descobriu os raios X, os quais foram definidos como radiações eletromagnéticas cujo comprimento de onda varia de 0,1 a 100 Å. A técnica de difratometria de raios X baseia-se no uso dessas radiações de forma controlada em um equipamento denominado difratômetro, para se obter informações sobre as propriedades de um determinado material (GOMES *et al.*, 1985). Dentre as suas aplicações, podemos citar: determinação da estrutura cristalina e grau de cristalinidade, identificação e análise quantitativa de fases, determinação de parâmetros da cela unitária e determinação da textura e tamanho de cristalitos.

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 18) e um grande número de cristais estão orientados em todas as direções possíveis de tal modo que a condição de Bragg (Equação 1) para reflexão de cada possível distância interplanar é obedecida (SKOOG, HOLLER e NIEMAN, 2002).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (\text{Equação 1})$$

**Figura 18 - Esquema representativo para a formulação da lei de Bragg.**



Fonte: SKOOG, HOLLER e NIEMAN, 2002.

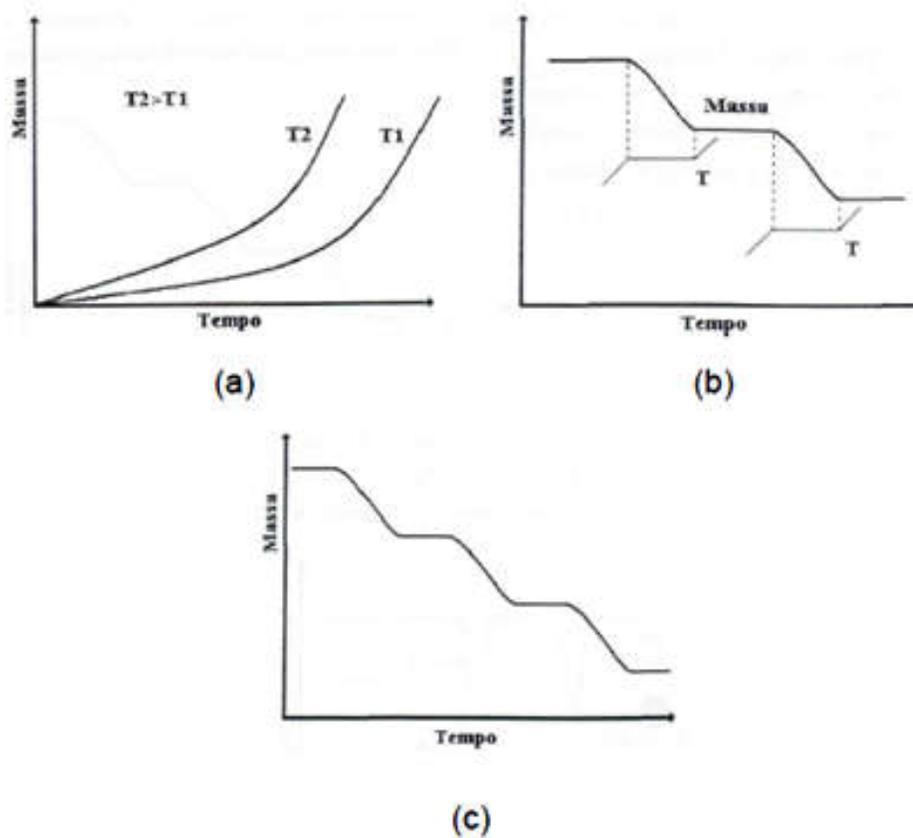
Na expressão da Lei de Bragg  $n$  representa o número inteiro de comprimentos de onda,  $\theta$  é o ângulo de Bragg,  $d$  a distância entre os planos inter-reticulares e  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente (SKOOG, HOLLER e NIEMAN, 2008).

### 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 19):

- i. Ensaio isotérmico - quando a amostra é submetida a uma temperatura ( $T$ ) constante durante certo intervalo de tempo ( $t$ );
- ii. Ensaio semi-isotérmico - 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;
- iii. Ensaio dinâmico - quando a amostra é submetida a uma variação de temperatura, segundo uma determinada velocidade de aquecimento.

Figura 19 - Termogravimetria isotérmica (a), semi-isotérmica (b) e dinâmica (c).



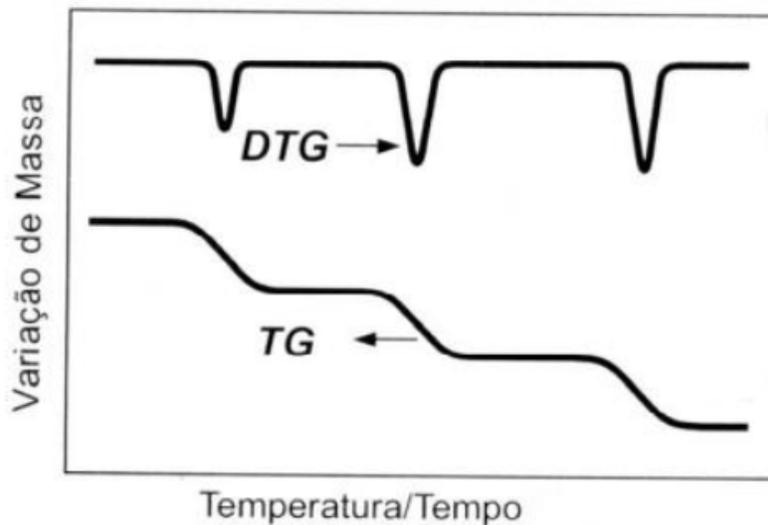
Fonte: Adaptado de MOTHÉ E AZEVEDO, 2002.

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, etc.) como a oxidação ou desidratação (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 20. 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 20 - Representação das Curvas TG e DTG.**



Fonte: Adaptado de MOTHÉ e AZEVEDO, 2002.

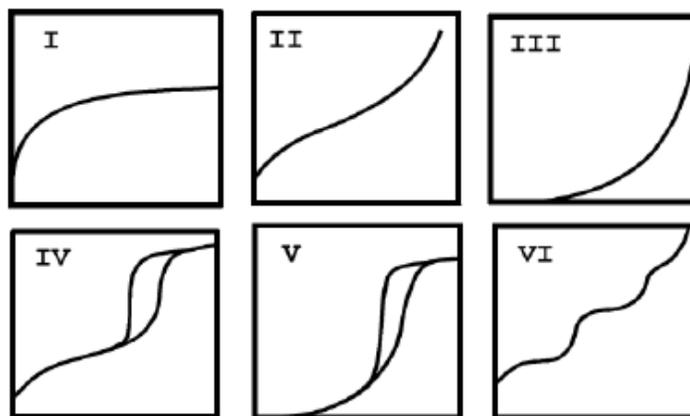
Segundo Chaudhary *et al.* (2014), a análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica que se baseia na medição da diferença de temperatura entre um composto e um material de referência, submetidos a uma programação controlada de temperatura. No decorrer do aquecimento as temperaturas do composto e do 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, e mV na ordenada.

### 2.5.3 Adsorção de nitrogênio a -196°C

A técnica de adsorção de nitrogênio à temperatura de - 196 °C permite determinar as propriedades texturais dos catalisadores. O adequado tratamento da isoterma resultante permite calcular diferentes parâmetros dos catalisadores, tais como: superfície específica, superfície externa, volume de poros, etc. As determinações do diâmetro e do volume poroso, com auxílio do fenômeno de adsorção de nitrogênio, são alcançadas a partir das pressões relativas 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 (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 2004).

As isotermas do tipo I ocorrem, quando a adsorção é restringida a poucas camadas moleculares, e caracterizam sistemas que apresentam microporos, onde os poros extrapolam um pouco o diâmetro do adsorvente. A do tipo II e IV são os tipos mais encontrados em medidas de adsorção e ocorrem em sistemas não porosos, ou com poros no intervalo de mesoporos, ou macroporoso (diâmetro superior a 50 nm), onde o ponto de inflexão da isoterma corresponde à formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material. Um brusco aumento do volume de gás adsorvido para pequenos valores de  $P/P_0$ , na isoterma do tipo IV, indica a presença de microporos associados à mesoporos (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989). As isotermas do tipo III e V acontecem quando o calor de adsorção entre as moléculas adsorventes é menor do que o calor de liquefação, visto isso, as moléculas desse gás têm tem mais afinidade umas com as outras do que com a superfície do sólido, prejudicando a análise de área superficial e da porosidade (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989) (Figura 21).

**Figura 21 - Classificação das isotermas de adsorção e dessorção segundo a IUPAC.**

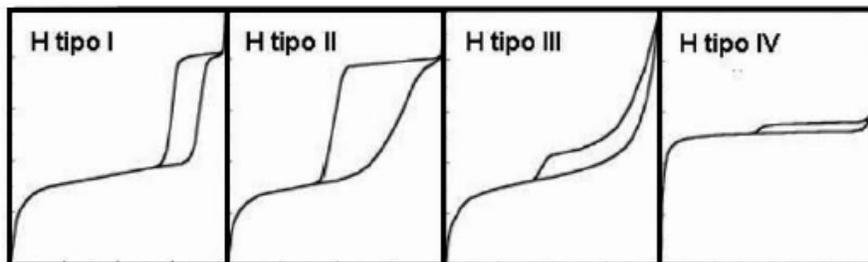


Fonte: SING *et al.*, 1985.

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.

A histerese do tipo H1 é encontrada em materiais cujos poros são regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com as extremidades abertas. O tipo H2 é formado pela composição de poros cilíndricos, abertos e fechados com estrangulações, resultando numa morfologia irregular do tipo “garrafa”. Na histerese H3 os poros apresentam formatos de cunhas, cones e/ou placas paralelas. O tipo H4 ocorre em sólidos cujo raio do poro ( $r_p$ ) é menor que 1,3 nm, ou seja, com dimensões da molécula do adsorvato, a morfologia dos poros não é definida (SING *et al.*, 1985) (Figura 22).

**Figura 22 - Perfil das histereses de adsorção e dessorção de nitrogênio.**



Fonte: SING *et al.*, 1985.

#### 2.5.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR), é uma técnica facilmente utilizada, pela possibilidade de usar a amostra em estado sólido amorfo ou cristalino, soluções aquosas, solventes orgânicos, filmes, pastilhas de brometo de potássio (KBr) e membranas (FORATO *et. al.*, 2010).

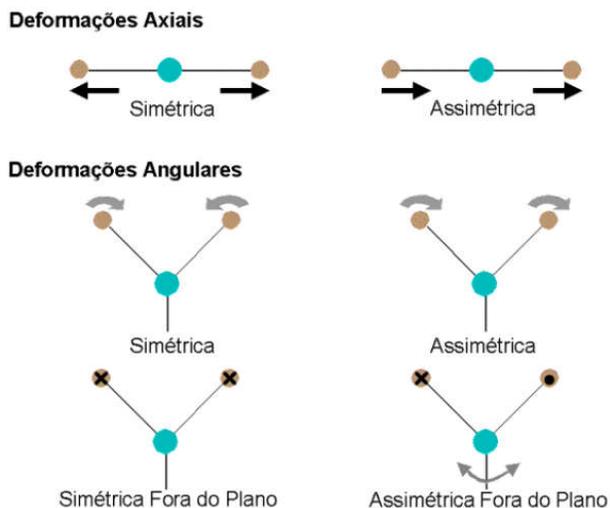
A região espectral do infravermelho (IV) compreende a radiação com número de onda ( $\nu$ ) que varia de cerca de 12.800 a  $10^{-1}$ . O espectro IV é usualmente subdividido em três regiões, denominadas de IV – próximo, IV - médio, IV - distante, de acordo com os tipos de aplicações e de instrumentação.

A radiação infravermelha localiza-se no espectro eletromagnético entre as regiões do visível e das microondas, onde a faixa de maior interesse se encontra na região de 4000 a  $400\text{ cm}^{-1}$  (SILVERSTEIN, 2007), que corresponde à vibração das ligações nas moléculas.

Durante as vibrações, as ligações covalentes se comportam como se fossem pequenas molas unindo os átomos. Essas vibrações são quantizadas e, quando ocorrem, os compostos presentes no material absorvem energia IV em certas regiões do espectro, onde as ligações acabam sofrendo várias deformações, e ao retornarem ao estado original, liberam energia, que é detectada pelo espectrômetro (LIMA, 2011).

As vibrações são classificadas em duas categorias, descritas como estiramentos (deformações axiais) e deformações angulares. As vibrações de estiramento envolvem uma mudança contínua na distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos, aumentando e diminuindo alternadamente, podendo ser de dois tipos: estiramento simétricos ( $\nu_s$ ) que provoca um movimento harmônico da distância interatômica e o estiramento assimétrico ( $\nu_{as}$ ) que provoca movimento desarmônico da distância interatômica. As vibrações de deformação angular são caracterizadas pela mudança do ângulo entre duas ligações e podem acontecer no plano ou fora do plano da molécula (SKOOG; HOLLER e NIEMAN, 2002), como ilustra a Figura 23.

**Figura 23 - Tipos de vibrações moleculares, o X indica o movimento para dentro e para fora do plano do desenho.**



Fonte: LIMA, 2011.

### 2.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que permite a observação e caracterização de materiais orgânicos e inorgânicos em escala nano a micrométrica. Essa técnica permite obter imagens tridimensionais das superfícies de uma ampla faixa de materiais. A área a ser analisada é irradiada com um feixe de elétrons finamente focado, que pode ser varrido através da superfície da amostra, ou se manter estático para obter a análise em uma única posição (GOLDSTEIN *et al.*, 2003). A técnica descrita é muito importante e a mais adequada para caracterização da morfologia do material.

### 3 METODOLOGIA

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

#### 3.1 REAGENTES

As características e a procedência dos reagentes, empregados na síntese e na funcionalização dos materiais de sílica mesoporosa, são descritas na Tabela 3.

**Tabela 3 - Características e procedência dos reagentes empregados nas sínteses dos materiais mesoporosos.**

Reagentes	Fórmula química	Função	Fabricante	Pureza
Tetraetilortosilicato – TEOS	$\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$	Fonte de silício	Sigma Aldrich	100%
Pluronic P123	$\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$	Copolímero	Sigma Aldrich	100%
Pluronic F127	$\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$	Copolímero	Sigma Aldrich	100%
Brij 93	$\text{C}_{18}\text{H}_{35}(\text{OCH}_2\text{OCH}_2)_n\text{OH}$ n ~ 2	Copolímero	Sigma Aldrich	100%
Brij O20	$\text{C}_{18}\text{H}_{35}(\text{OCH}_2\text{OCH}_2)_n\text{OH}$ n ~ 20	Copolímero	Sigma Aldrich	100%
IGEPAL CO-630	$(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{-C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ n = 9-10	Copolímero	Sigma Aldrich	100%
Ácido clorídrico	HCl	Ajuste de pH	Synth	37%
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Solvente	Anidrol	99,5%
Água destilada	$\text{H}_2\text{O}$	Solvente	LSCat	---
Propóxido de zircônio (IV)	$\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$	Base ativa	Sigma Aldrich	70%
Polietilenimina – PEI	$\text{H}(\text{NHCH}_2\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$	Base ativa	Sigma Aldrich	100%
(3-Aminopropil) trimetoxissilano – APTS	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Base ativa	Sigma Aldrich	97%
Isopropanol	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	Solvente	Anidrol	100%
Metanol	$\text{CH}_3\text{OH}$	Solvente	Dinâmica	96%
Toluol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	Solvente	Synth	98,80%

Fonte: Autora, 2018.

### 3.2 SÍNTESE DOS MATERIAIS MESOPOROSOS

A estrutura SBA-15 foi preparada de acordo com adaptação da metodologia proposta por Zhao *et al.* (1998a), utilizando o copolímero de tribloco P123. O gel de síntese foi preparado usando a seguinte composição molar: 1,0 SiO<sub>2</sub> : 0,017 P123 : 5,6 HCl : 174 H<sub>2</sub>O. O procedimento de síntese consistiu nos seguintes passos: (I) preparo de uma solução contendo 59,94 g de HCl e 306,72 g de água destilada, onde foi dissolvido 10,71 g de P123 sob agitação por 30 min (solução I); (II) adicionou-se lentamente 22,63 g de TEOS a solução I. A mistura foi mantida sob agitação à 40 °C por 20 h. Após este período, o material foi conduzido à estufa a 100 °C por 24 h.

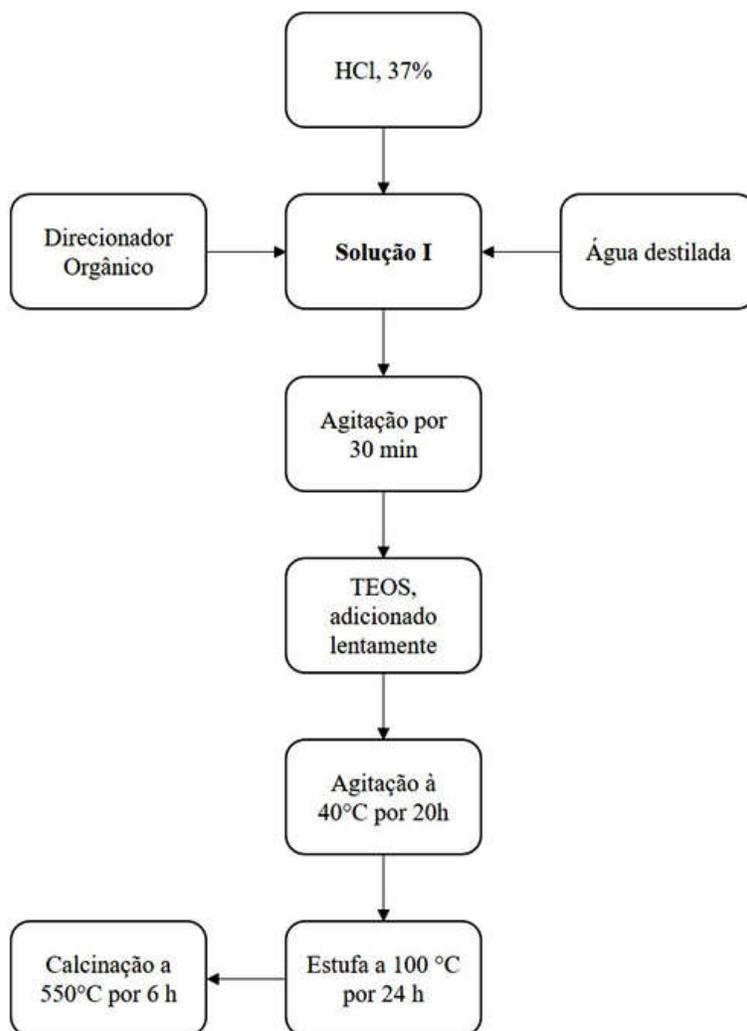
A estrutura mesoporosa SBA-16 foi sintetizada com procedimento semelhante ao da SBA-15, porém utilizando o copolímero tribloco F127 e seguindo a proporção molar: 1,0 SiO<sub>2</sub> : 0,008 F127 : 5,6 HCl : 174 H<sub>2</sub>O.

As demais estruturas mesoporosas foram sintetizadas usando os outros surfactantes não-iônicos, Brij 93, Brij O20 e Igepal CO-630, seguindo a metodologia descrita anteriormente, modificando apenas o direcionador orgânico.

O fluxograma apresentado na Figura 24 resume o procedimento de síntese das estruturas mesoporosas do tipo SBA.

Em todas as amostras, após o período de cristalização, o sólido final resultante foi recuperado por filtração à vácuo, lavado com água destilada até pH neutro e seco em estufa a 80 °C por 24 h. Posteriormente, foi realizada a calcinação a 550 °C (temperatura avaliada previamente por análise termogravimétrica) sob fluxo de ar sintético de 100 mL.min<sup>-1</sup> por 6 h com taxa de aquecimento de 1 °C.min<sup>-1</sup>, para a remoção do direcionador orgânico.

Figura 24 - Fluxograma do procedimento de síntese das estruturas tipo SBA.



Fonte: Autora, 2018.

### 3.3 IMPREGNAÇÃO DAS AMOSTRAS

#### 3.3.1 Impregnação com Dióxido de Zircônio (ZrO<sub>2</sub>)

As estruturas mesoporosas modificadas com diferentes teores de dióxido de zircônio (ZrO<sub>2</sub>) foram preparadas por impregnação pós-síntese, através do processo de contato úmido de uma solução de propóxido de zircônio (IV) em isopropanol, baseado no procedimento relatado por Gutiérrez *et al.* (2006). As amostras das estruturas de sílica mesoporosas calcinadas tiveram suas superfícies cobertas com ZrO<sub>2</sub> nas proporções 10%, 30% e 50% (m/m).

A massa necessária de propóxido de zircônio (IV) (peso molecular 327,57), foi calculada de acordo com as frações de dióxido de zircônio escolhidas e em função da massa da amostra de sílica a ser utilizada (Equação 2a e 2b).

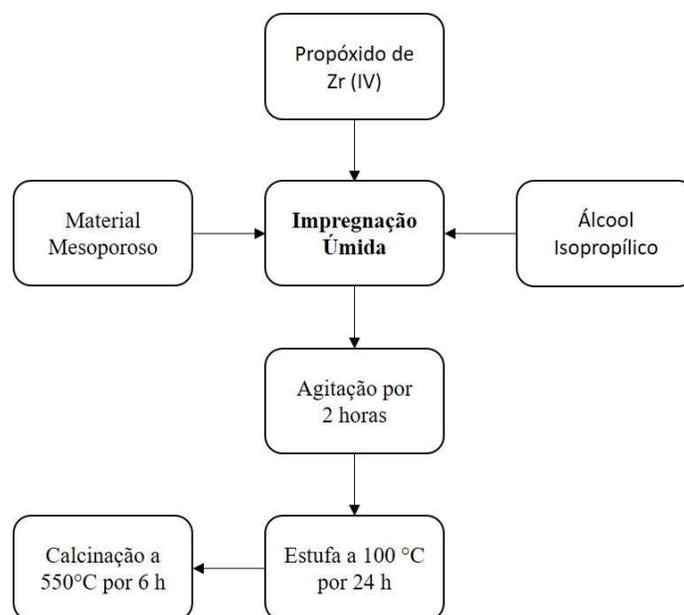
$$m_{ZrO_2} = m_{SBA} \cdot \frac{X_{ZrO_2}}{1 - X_{ZrO_2}} \quad (\text{Equação 2a})$$

$$m_{Zr(n-PrO)_4} = m_{ZrO_2} \cdot \frac{M_{Zr(n-PrO)_4}}{M_{ZrO_2}} \quad (\text{Equação 2b})$$

onde,  $m_{ZrO_2}$  é a massa do dióxido de zircônio,  $m_{SBA}$  é a massa da amostra de sílica,  $X_{ZrO_2}$  é a fração do dióxido de zircônio,  $m_{Zr(n-PrO)_4}$  é a massa do propóxido de zircônio (IV),  $M_{Zr(n-PrO)_4}$  e  $M_{ZrO_2}$  é massa molar do propóxido de zircônio (IV) e do dióxido de zircônio, respectivamente.

O procedimento de impregnação consistiu no preparo de uma solução de propóxido de zircônio (IV) dissolvido em álcool isopropílico, seguida da dissolução do material mesoporoso, sob agitação por 2 horas à temperatura ambiente. Em seguida, a mistura foi levada para secagem em estufa a 100 °C por 24 h. Após este período, o sólido impregnado foi calcinado a 550 °C sob fluxo de ar sinteco de 100 mL.min<sup>-1</sup> por 6 h com taxa de aquecimento de 1 °C.min<sup>-1</sup>. A calcinação é necessária para decomposição do sal de partida do zircônio em óxido sobre a superfície do suporte mesoporoso. O procedimento de impregnação está ilustrado na Figura 25.

**Figura 25 - Fluxograma do procedimento de impregnação do ZrO<sub>2</sub> sob os suportes mesoporosos.**



Fonte: Autora, 2018.

### 3.3.2 Impregnação com Aminas

O método mais viável para imobilizar aminas em material de sílica é o método de impregnação pós-síntese por via úmida. Esse procedimento consiste na suspensão da estrutura de sílica em uma solução contendo a amina e um solvente volátil, fazendo com que a amina se difunda pelos poros por diferença de concentração e, em alguns casos, por afinidade química. E em seguida o solvente é removido por evaporação (CHOI *et al.*, 2009).

A funcionalização dos suportes de sílica com a Polietilenimina (PEI) foi baseada no procedimento relatado por Sanz *et al.* (2010). As amostras das estruturas de sílica mesoporosas calcinadas tiveram suas superfícies impregnadas com Polietilenimina ramificada (peso molecular 800,  $\rho = 1,05$  g/mL) nas proporções 10%, 30% e 50% (m/m). As quantidades necessárias do suporte de sílica (SBA) e da Polietilenimina (PEI), para obter 200 mg de material adsorvente, foram calculadas em função das frações de PEI. O solvente empregado nesse preparo foi o metanol e a massa de metanol foi calculada pela relação 8:1 de suporte de SBA para cada amostra (Tabela 4).

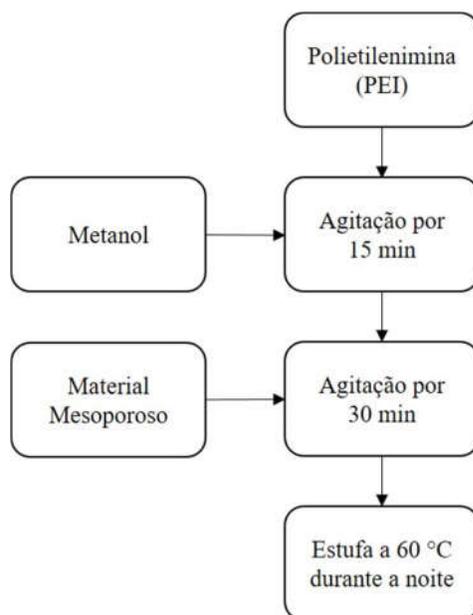
**Tabela 4 - Quantidades de PEI, SBA e metanol usados para a preparação de adsorventes.**

Fração de PEI (%)	PEI (mg)	SBA (mg)	Metanol (mg)
10	20	180	1.440
30	60	140	1.120
50	100	100	800

Fonte: Autora, 2018.

O procedimento de impregnação do PEI (Figura 26) consistiu no preparo de uma solução contendo a quantidade correspondente de PEI dissolvida em metanol, agitou-se durante 15 min até a completa dissolução, e em seguida adicionou-se a quantidade necessária do material mesoporoso do tipo SBA calcinado a essa solução, mantendo sob agitação por 30 minutos à temperatura ambiente. A mistura resultante foi, então, levada para secagem em estufa à 60 °C por 16 h, obtendo o adsorvente sólido final após este período.

**Figura 26 - Fluxograma do procedimento de impregnação do PEI sob os suportes mesoporosos.**



Fonte: Autora, 2018.

Para a funcionalização dos suportes de sílica mesoporosa com o (3-Aminopropil)trimetoxissilano (APTS, peso molecular  $179,29 \text{ g.mol}^{-1}$ ) foi utilizado o procedimento adotado por Gatti *et al.* (2017) com adaptações. As estruturas de sílica calcinadas também tiveram suas superfícies impregnadas com o APTS nas proporções 10%, 30% e 50% (m/m). E da mesma forma que na funcionalização com PEI, as quantidades necessárias do suporte de sílica (SBA) e do APTS, para obter 200 mg de material adsorvente, foram calculadas em função das frações do aminossilano. Porém, o solvente empregado nesse preparo foi o toluol anidro e a quantidade utilizada foi em torno de 2 mL para cada amostra (Tabela 5).

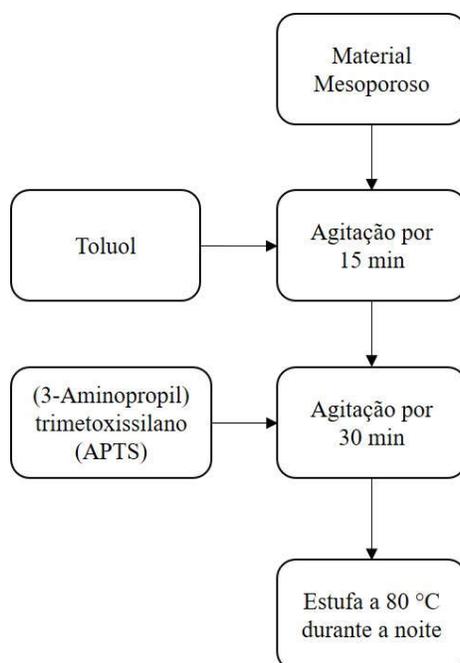
**Tabela 5 - Quantidades de APTS, SBA e Tolueno usados para a preparação de adsorventes.**

Fração de APTS (%)	APTS (mg)	SBA (mg)	Toluol (mL)
10	20	180	2
30	60	140	2
50	100	100	2

Fonte: Autora, 2018.

O procedimento de impregnação do APTS (Figura 27) consistiu na dispersão da quantidade do material mesoporoso do tipo SBA calcinado em cerca de 2 mL de toluol anidro antes da adição do silano orgânico, agitou-se durante 15 min até a completa dispersão, e em seguida adicionou-se a quantidade correspondente do (3-Aminopropil)trimetoxissilano a essa suspensão, mantendo sob agitação magnética por 30 minutos à temperatura ambiente. A mistura resultante foi, então, levada para secagem em estufa à 80 °C por 16 h, obtendo o adsorvente sólido final após este período.

**Figura 27 - Fluxograma do procedimento de impregnação do APTS sob os suportes mesoporosos.**



Fonte: Autora, 2018.

### 3.4 NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS

A nomenclatura das amostras sintetizadas dos materiais mesoporosos é apresentada na Tabela 6.

**Tabela 6 - Código das amostras sintetizadas e direcionador orgânico.**

<b>Código da amostra</b>	<b>Direcionador orgânico</b>
SBA-P123	Pluronic P123
SBA-F127	Pluronic F127
SBA-Igepal	Igepal-CO630
SBA-BrijO20	Brij-O-20
SBA-Brij93	Brij-93

Fonte: Autora, 2018.

As amostras de sílica mesoporosa sintetizadas após serem impregnadas com dióxido de zircônio ( $ZrO_2$ ) e com moléculas de aminas do tipo polietilenimina (PEI) e (3-Aminopropil)trimetoxissilano (APTS) foram denominadas de acordo com o tipo e a porcentagem em peso (10, 30 e 50%) da base ativa no material final (Tabela 7).

**Tabela 7 - Código das amostras impregnadas e tipo de base ativa.**

<b>Código da amostra</b>	<b>Base ativa</b>
Z-SBA-P123 (10); Z-SBA-P123 (30); Z-SBA-P123 (50)	Dióxido de zircônio ( $ZrO_2$ )
Z-SBA-F127 (10); Z-SBA-F127 (30); Z-SBA-F127 (50)	
Z-SBA-Igepal (10); Z-SBA-Igepal (30); Z-SBA-Igepal (50)	
Z-SBA-BrijO20 (10); Z-SBA-BrijO20 (30); Z-SBA-BrijO20 (50)	
Z-SBA-Brij93 (10); Z-SBA-Brij93 (30); Z-SBA-Brij93 (50)	
P-SBA-P123 (10); P-SBA-P123 (30); P-SBA-P123 (50)	Polietilenomina (PEI)
P-SBA-F127 (10); P-SBA-F127 (30); P-SBA-F127 (50)	
P-SBA-Igepal (10); P-SBA-Igepal (30); P-SBA-Igepal (50)	
P-SBA-BrijO20 (10); P-SBA-BrijO20 (30); P-SBA-BrijO20 (50)	
P-SBA-Brij93 (10); P-SBA-Brij93 (30); P-SBA-Brij93 (50)	
A-SBA-P123 (10); A-SBA-P123 (30); A-SBA-P123 (50)	(3-Aminopropil) trimetoxissilano (APTS)
A-SBA-F127 (10); A-SBA-F127 (30); A-SBA-F127 (50)	
A-SBA-Igepal (10); A-SBA-Igepal (30); A-SBA-Igepal (50)	
A-SBA-BrijO20 (10); A-SBA-BrijO20 (30); A-SBA-BrijO20 (50)	
A-SBA-Brij93 (10); A-SBA-Brij93 (30); A-SBA-Brij93 (50)	

Fonte: Autora, 2018.

### 3.5 CARACTERIZAÇÕES

Os materiais foram caracterizados por: difratometria de raios X (DRX), análises termogravimétricas (TG/DTG), adsorção de nitrogênio a  $-196^{\circ}\text{C}$ , espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

#### 3.5.1 Difratometria de raios X

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

A estrutura mesoporosa SBA-15 apresenta padrões bem definidos de difração de raios X. Onde são observadas três reflexões, sendo a primeira de maior intensidade (100), seguido de dois picos de menor intensidade, correspondentes aos planos (110) e (200) (Zhao *et al.*, 1998a). Essas reflexões são referentes ao arranjo hexagonal dos canais destas estruturas, e o parâmetro de estrutura desses materiais é determinado pela expressão apresentada pela Equação 3, sendo  $d_{(100)}$  corresponde à distância interplanar (100), apresentando relação com o diâmetro de poros e a espessura da parede.

$$a_0 = \frac{2 \cdot d_{(100)}}{\sqrt{3}} \quad (\text{Equação 3})$$

O tamanho dos poros dos mesoporos (Equação 4) foi calculado através de parâmetros obtidos a partir das distâncias interplanar ( $d_{(hkl)}$ ) e da adsorção-dessorção de nitrogênio, pela seguinte equação:

$$W_d = c \cdot d_{(hkl)} \cdot \sqrt{\frac{\rho \cdot V_p}{1 + \rho \cdot V_p}} \quad (\text{Equação 4})$$

onde  $c = 1,155$  é a constante dependente da geometria do poro assumida para o modelo hexagonal,  $V_p$  é o volume mesoporoso (descrito na seção 3.5.3) e  $\rho$  é a densidade da

parede do poro, cerca de  $2,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  para materiais silicosos (LEE *et al.*, 2007). A espessura da parede pode ser calculada através da Equação 5:

$$b_p = \frac{2 \cdot d_{(hkl)}}{\sqrt{3}} - D_{BJH} \quad (\text{Equação 5})$$

sendo,  $D_{BJH}$  o diâmetro médio de poros (descrito na seção 3.5.3).

### 3.5.2 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  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , na faixa de temperatura ambiente até  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , em atmosfera de ar sintético com vazão de  $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

### 3.5.3 Adsorção de nitrogênio a $-196^\circ\text{C}$

As isotermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  foram medidas no equipamento Micromeritics ASAP 2020, a  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ . As amostras anteriormente degaseificadas por 12 horas, sob vácuo ( $2 \text{ } \mu\text{m}$  de Hg) a  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ , com o objetivo de remover qualquer espécie fisissorvida na superfície da amostra. A área superficial específica,  $A_{\text{BET}}$ , foi calculada pelo método BET, o volume mesoporoso,  $V_p$ , foi determinado pelo método *t-plot* e o diâmetro médio de poros,  $D_{\text{BJH}}$ , foi obtido a partir da curva da isoterma de adsorção pelo método BJH.

### 3.5.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros de absorção foram obtidos pela técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier de  $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ , com a finalidade de se obter informações estruturais das amostras do tipo SBA em estudo. As amostras serão diluídas em brometo de potássio (KBr), homogeneizadas e prensadas hidraulicamente com  $10 \text{ ton} \cdot \text{cm}^{-2}$  para obtenção das pastilhas, e analisadas num espectrômetro VARIAN 660-IR.

### 3.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos materiais foi determinada utilizando microscopia eletrônica de varredura, com auxílio de um microscópio Shimadzu, modelo Superscan SSX-550. Onde foi depositada uma porção de cada amostra sobre uma fita de carbono aderida a um porta-amostra. Para garantir a obtenção de uma melhor resolução das imagens, foi realizado um procedimento de preparo das amostras para análise, que consistiu na metalização das amostras utilizando um metalizador da Sanyu Electron modelo Quick Coater SC-701, durante 5 minutos com alvo de platina e 5 minutos com alvo de ouro usando uma corrente de 10 mA.

### 3.6 TESTES DE ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub>

Os testes de adsorção de CO<sub>2</sub> foram realizados em uma balança termogravimétrica Cahn 2000, 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 mL.min<sup>-1</sup> de argônio à 110 °C por 1 hora. Após o pré-tratamento, os ensaios foram conduzidos sob fluxo de 10 mL.min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub> por 1 hora, aproximadamente 10 mg de amostra foi pesada no recipiente porta-amostra em cada experimento. A quantificação do CO<sub>2</sub> 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 6).

$$q = \frac{(m_f - m_i) \times 1000}{m_i} \quad \text{(Equação 6)}$$

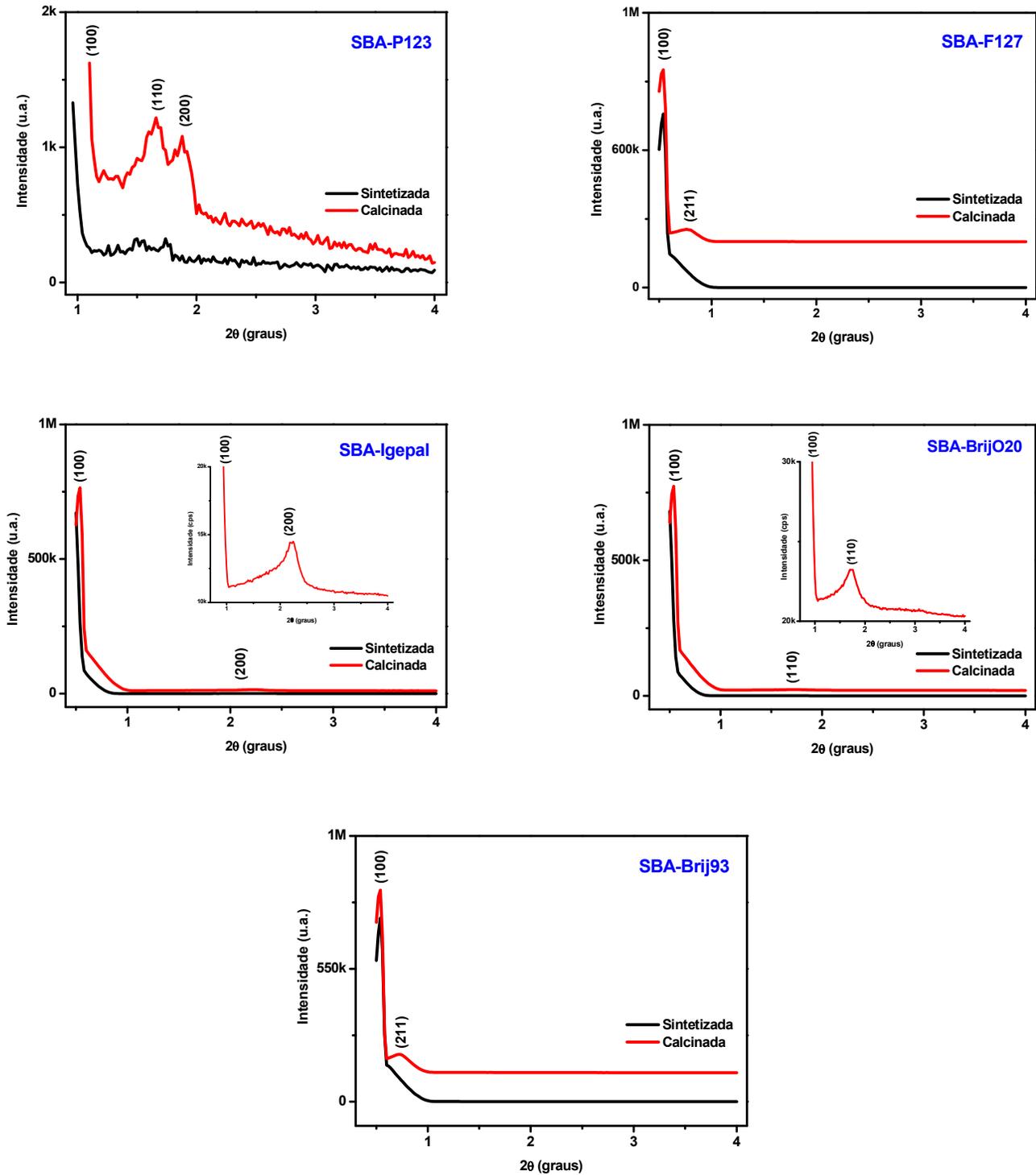
onde q é a capacidade de adsorção (mgCO<sub>2</sub>/g<sub>adsorvente</sub>), m<sub>i</sub> é a massa de adsorvente inicial e m<sub>f</sub> é a massa de adsorvente final, após 1 hora de adsorção de CO<sub>2</sub>.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A Figura 28 apresenta os difratogramas das estruturas mesoporosas sintetizadas e calcinadas, onde os mesmos são apresentados na região  $2\theta$  entre  $0,5$  e  $4^\circ$ , para uma melhor visualização. Pode-se observar que o DRX da amostra SBA-P123 demonstrou três picos, os quais podem ser indexados como as reflexões de Bragg (100), (110), e (200), típicas da estrutura hexagonal ( $p6mm$ ) da sílica mesoporosa SBA-15. Este material se apresentou termicamente estável, pois, depois de calcinado verificou-se a manutenção do perfil hexagonal bem definido. Os difratogramas das amostras SBA-F127 e SBA-Brij93 demonstraram, somente, a presença de dois picos referentes aos planos (100) e (211), o mesmo descrito por Grudzien, Grabicka e Jaroniec, (2007), que estudaram a síntese do SBA-16 nas temperaturas de  $80$ ,  $90$  e  $100^\circ\text{C}$  (adotada neste trabalho), onde relatam que com o aumento da temperatura de síntese a qualidade da resolução dos perfis de DRX dos materiais diminui e uma menor intensidade dos picos foi notada devido a uma menor dispersão e ordenação das partículas, mas discriminam que as estruturas possuem simetria  $Im3m$  bicontínua de corpo cúbico centrado, confirmando assim a estrutura do SBA-16. O DRX da amostra SBA-Igepal apresentou dois picos na região  $2\theta$  entre  $0,5$  e  $2,2^\circ$  referentes aos planos (100) e (200), já o da amostra SBA-BrijO20 apresentou dois picos entre  $0,5$  e  $1,7^\circ$ , referente aos planos (100) e (110), indicando a formação, para ambos os casos, de materiais mesoporosos silicosos com estrutura hexagonal ( $p6m$ ) bidimensional, ou como no caso das amostras de SBA-16, devido a temperatura estudada ser elevada, pode ter suprimido algum outro pico dos perfis de DRX que indicasse a formação de outra estrutura mesoporosa do tipo SBA, pois de acordo com Zhao *et al.* (1998b), geralmente, estes copolímeros em bloco favorecem a formação de materiais mesoporosos silicosos do tipo SBA com estrutura hexagonal.

Figura 28 - Difractogramas das amostras de SBA sintetizadas e calcinadas.



Fonte: Autora, 2018.

A Tabela 8 apresenta as características estruturais das amostras sintetizadas. A amostra SBA-P123 apresentou distância interplanar  $d_{(100)} = 10$  nm, parâmetro de estrutura mesoporosa  $a_0 = 13$  nm, espessura da parede  $b_p = 7$  nm e tamanho de poros  $W_d = 4$  nm, valores próximos ao limite superior descritos para estrutura SBA-15 na literatura (ERDEM *et al.*, 2013). As amostras SBA-F127 e SBA-Brij93, apresentaram resultados similares para  $d_{(100)} = 13$  nm,  $a_0 = 17$  nm,  $b_p = 12$  e 10 nm e  $W_d = 5$  e 6 nm, respectivamente, sendo coerente com os valores para SBA-16, descritos por Zhengkai *et al.* (2016). As amostras que foram sintetizadas com Igepal-CO630 e Brij-O-20 apresentaram valores semelhantes entre si e SBA-P123, com  $d_{(100)} = 9$  nm,  $a_0 = 11$  e 12 nm,  $b_p = 8$  e 7 nm e  $W_d = 3$  e 4 nm para SBA-Igepal e SBA-BrijO20, respectivamente, sendo mais um indicativo destas serem pertencentes a classe das estruturas mesoporosas do tipo SBA.

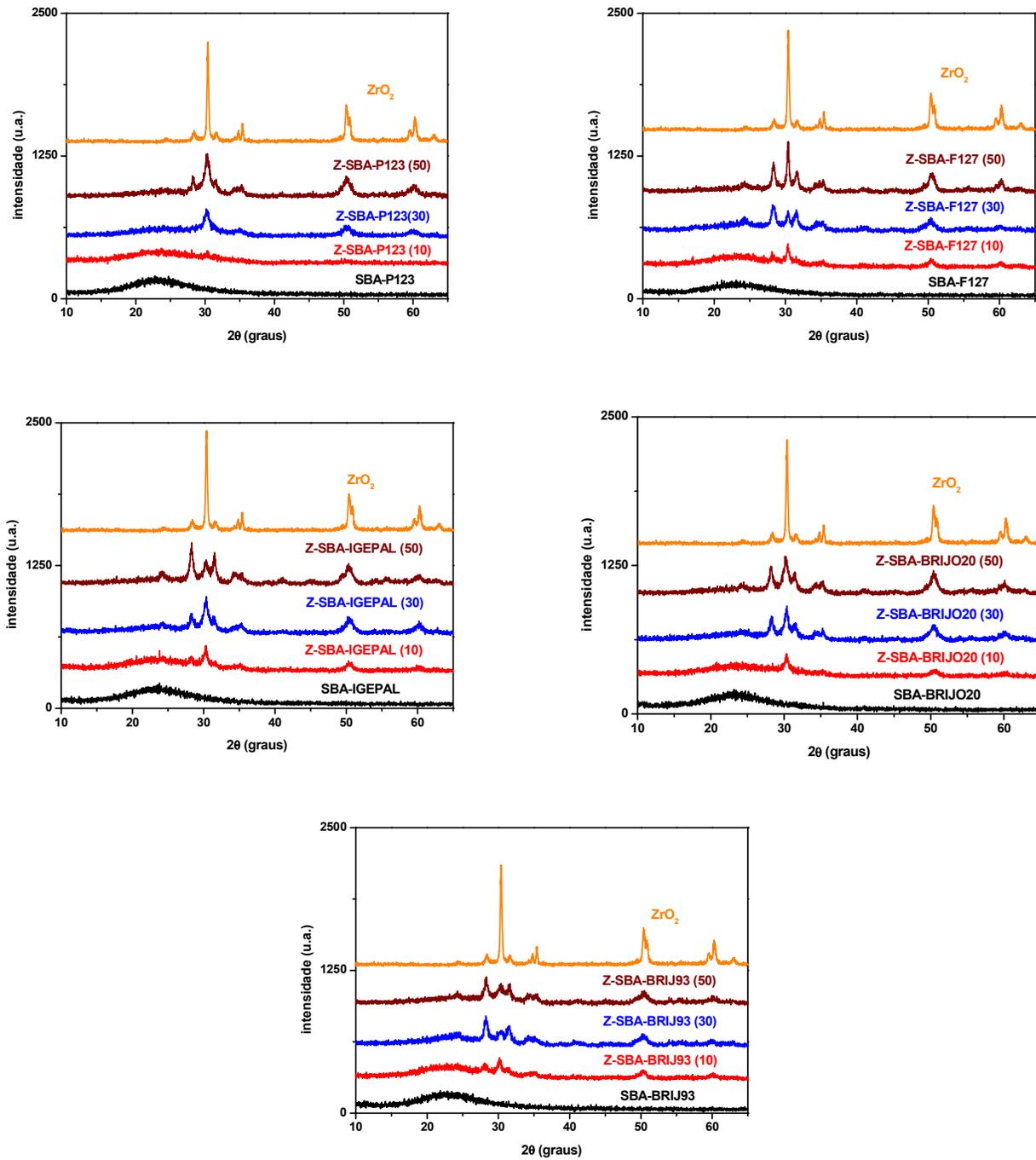
**Tabela 8 - Características estruturais das amostras de SBA calcinadas.**

Amostra	d (hkl) (nm)	$a_0$ (nm)	$b_p$ (nm)	$W_d$ (nm)
SBA-P123	10	13	7	4
SBA-F127	13	17	12	5
SBA-Igepal	9	11	8	3
SBA-BrijO20	9	12	7	4
SBA-Brij93	13	17	10	6

Fonte: Autora, 2018.

A Figura 29 mostra os difratogramas de raio X para as amostras Z-SBA-P123, Z-SBA-F127, Z-SBA-Igepal, Z-SBA-BrijO20 e Z-SBA-Brij93, cobertas com  $ZrO_2$  nas proporções 10%, 30% e 50% (m/m). Após serem modificadas, as estruturas mesoporosas com menor proporção de  $ZrO_2$  apresentaram poucos picos de difração e, portanto, uma menor quantidade de formação de cristais de zircônia. Em maiores teores de impregnação, é possível observar claramente a formação das fases cristalinas de  $ZrO_2$ , detectada através da biblioteca do *International Center for Diffractional Data* (ICDD), onde foram identificados picos na região  $2\theta$  entre 10 e 65° que indicam a formação das fases cristalinas de  $ZrO_2$  monoclinico (cartão JCPDS 37-1484) e tetragonal (cartão JCPDS 14-0534). Confirmando que após a calcinação dos materiais impregnados, o propóxido de zircônio IV foi transformado em dióxido de zircônio.

Figura 29 - Difratogramas dos suportes de SBA puros e impregnados com  $ZrO_2$  nas proporções 10%, 30% e 50% (m/m).



Fonte: Autora, 2018.

## 4.2 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TG/DTG)

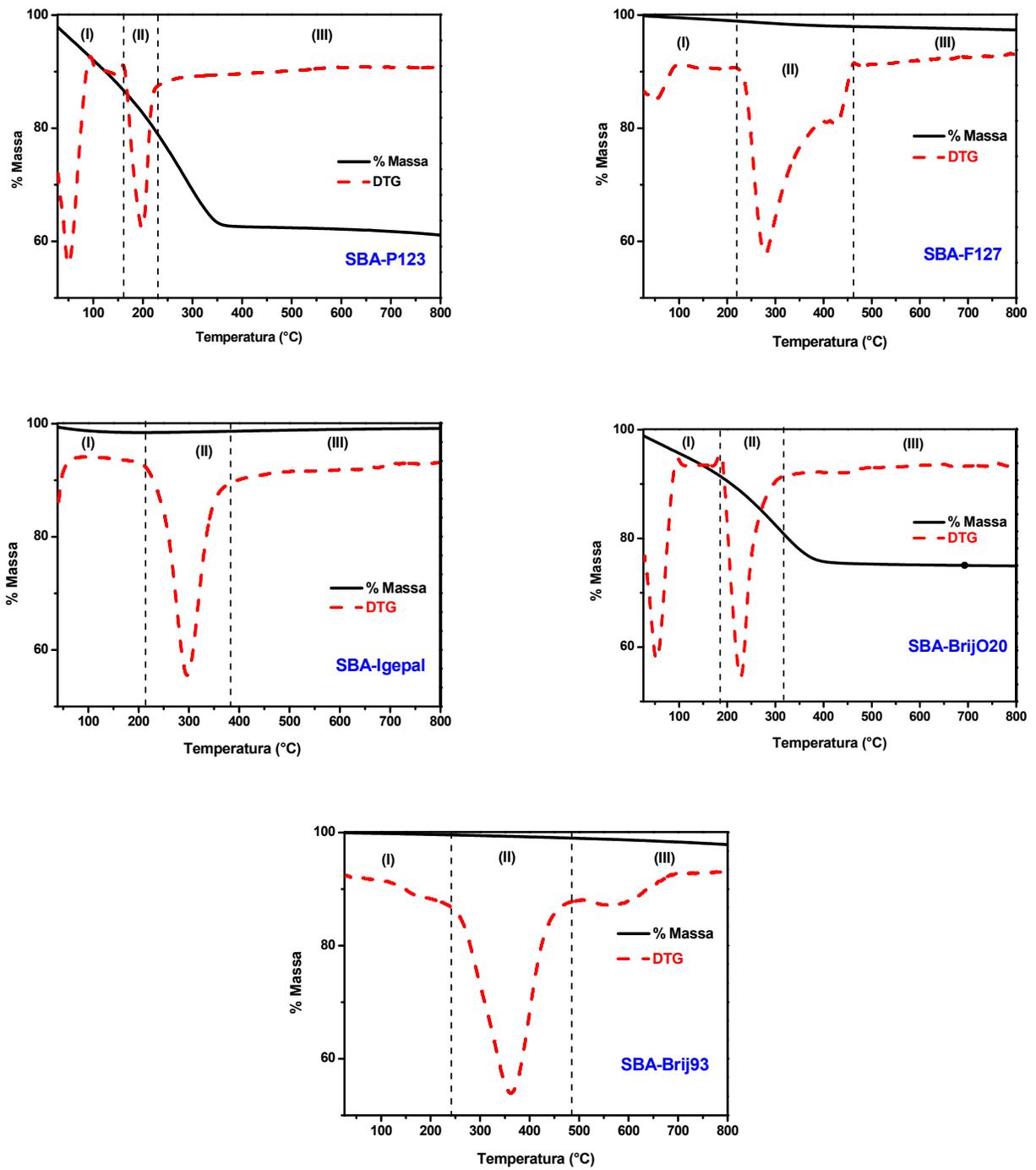
As curvas termogravimétricas das amostras de SBA são mostradas na Figura 30, onde apresentaram tipicamente três perdas de massa nas mesmas faixas de temperaturas indicadas por Xiao *et al.* (2006). O primeiro evento é atribuído à perda de água adsorvida na superfície externa e a remoção da água ocluída nos mesoporos. O segundo evento se deve principalmente à decomposição das espécies orgânicas do surfactante. E o terceiro evento é atribuído à 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 ou a eliminação de grupos etoxi residuais devido a hidrólise de TEOS (LA-SALVIA *et al.*, 2017). O perfil DTG demonstra picos intensos na região da decomposição dos surfactantes orgânicos, demonstrando uma forte interação destes compostos com as paredes da estrutura SBA. A tabela 9 descreve todas as etapas de perda e as faixas de temperatura.

**Tabela 9 - Porcentagem da perda de massa para as curvas termogravimétricas das amostras de SBA sintetizadas.**

Amostra	Perda de Massa %		
	$\Delta T1$ (°C)	$\Delta T2$ (°C)	$\Delta T3$ (°C)
	Ambiente – 243	243 – 490	490 – 800
SBA-P123	35	22	15
SBA-F127	3	15	2
SBA-Igepal	0,5	37	11
SBA-BrijO20	20	26	13
SBA-Brij93	6	41	9

Fonte: Autora, 2018.

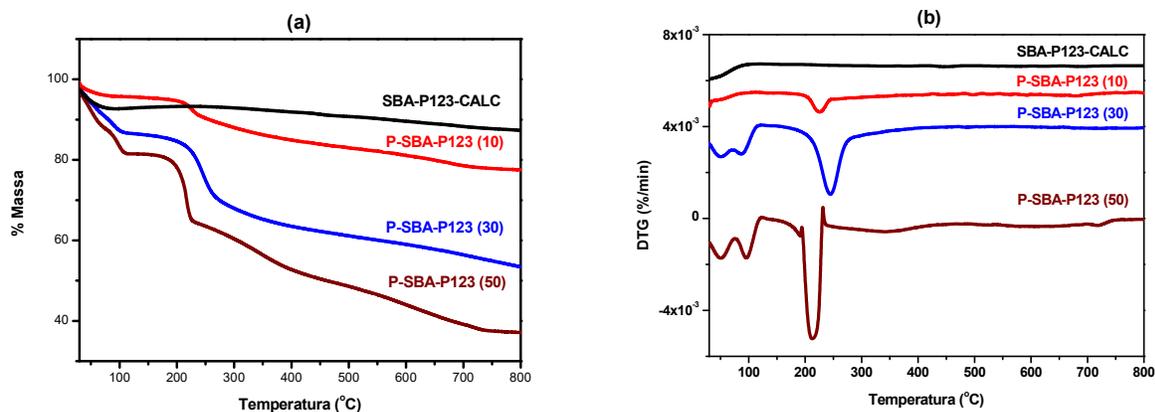
Figura 30 - Curvas de TG/DTG das amostras de SBA.



Fonte: Autora, 2018.

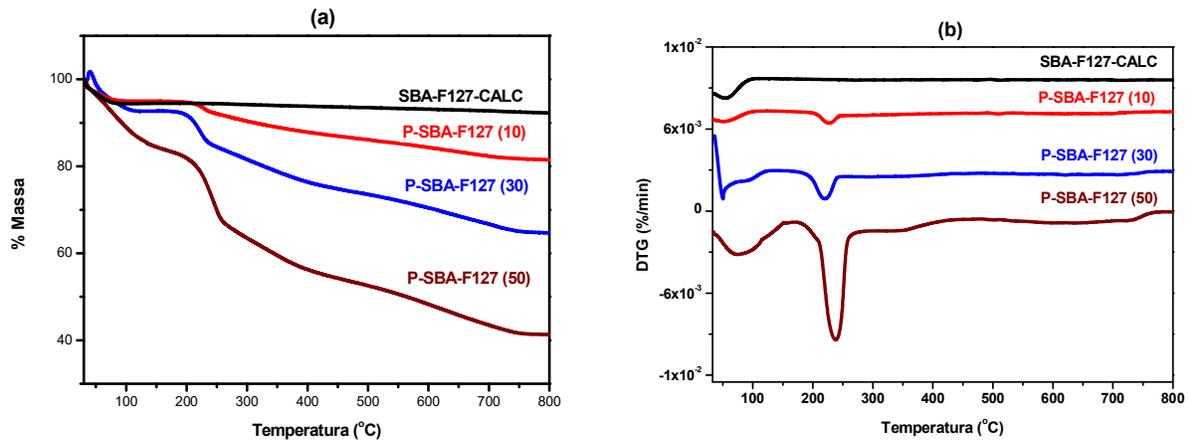
As propriedades térmicas das amostras de SBA calcinadas e impregnadas com polietilenomina (PEI) nas proporções 10, 30 e 50% (m/m) foram medidas por TG. As Figuras 31 a 35 mostram as curvas TG e os resultados correspondentes da análise térmica diferencial gravimétrica (DTG). De acordo com Xu *et al.* (2002), PEI puro apresenta tipicamente três fases de perda de massa e começa a se decompor na temperatura acima de 150 °C. Para amostras impregnadas com 10% PEI são observadas duas perdas de massa, a primeira perda de massa está atribuída à água fisissorvida e a segunda à decomposição das amins encontradas na superfície e nos poros da estrutura. As estruturas contendo 30% de PEI apresentaram três etapas de perda de massa, a primeira está relacionada com a água fisissorvida, a segunda à perda de água estrutural e decomposição das amins encontradas na superfície da estrutura e a terceira etapa à decomposição das amins ocluídas nos poros das estruturas. Para as amostras impregnadas com 50% PEI também foram observadas três etapas de perda de massa, a primeira está associada com a água fisissorvida, a segunda à perda de água estrutural e decomposição das amins encontradas na superfície da estrutura e a terceira etapa às amins dentro dos poros (Tabela 10). Com os resultados das análises de TG e DTG foi possível identificar a quantidade de amina funcionalizada nos suportes de SBA para cada teor de polietilenomina (PEI) planejado no processo de impregnação. Além disso, esses resultados mostraram que os adsorventes preparados com PEI são termicamente estáveis dentro de uma faixa de temperatura aceitável, pois neste estudo a faixa de temperatura usada para adsorção-dessorção de CO<sub>2</sub> é de 30 a 110 °C.

**Figura 31 - (a) TG e (b) DTG das amostras de SBA-P123 calcinada e funcionalizadas com 10, 30 e 50% (m/m) de PEI.**



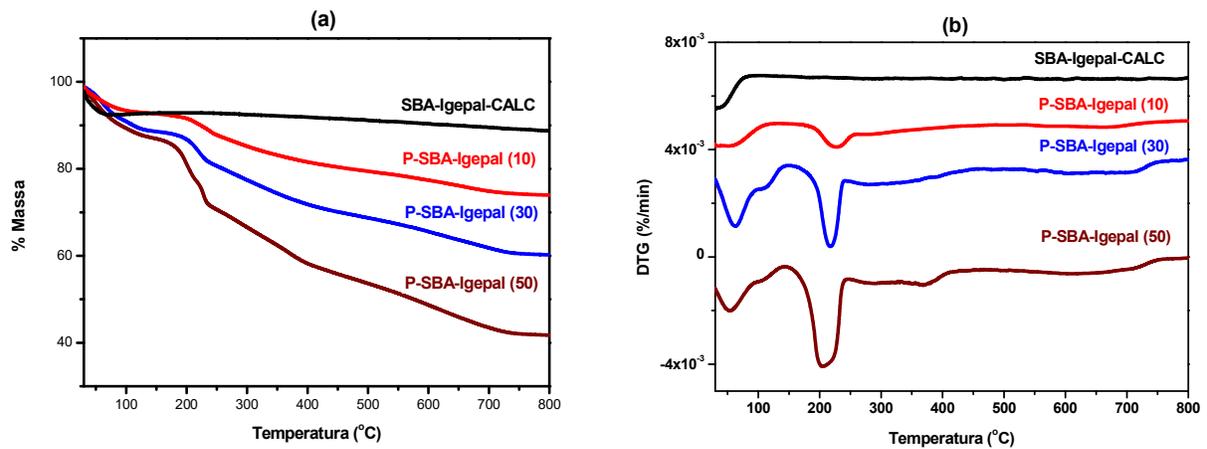
Fonte: Autora, 2018.

Figura 32 - (a) TG e (b) DTG das amostras de SBA-F127 calcinada e funcionalizadas com 10, 30 e 50% (m/m) de PEI.



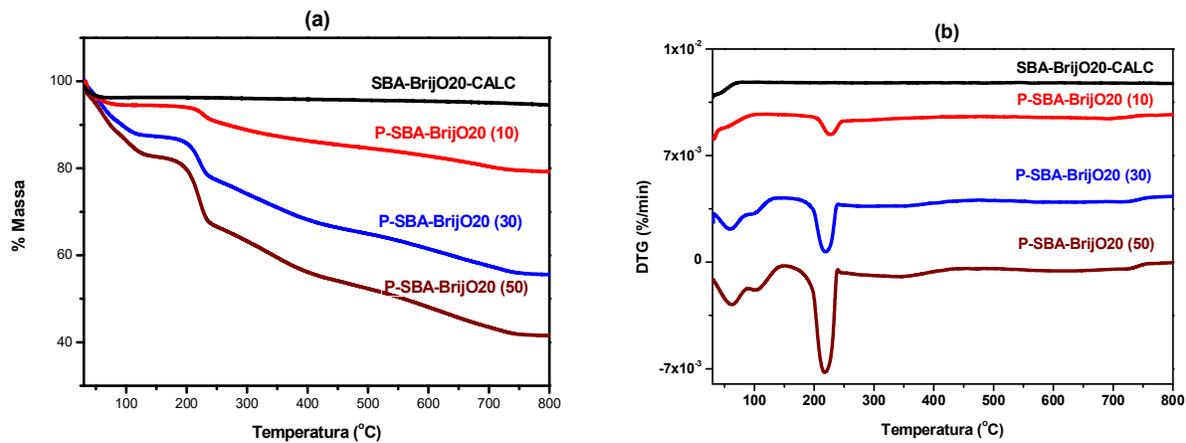
Fonte: Autora, 2018.

Figura 33 - (a) TG e (b) DTG das amostras de SBA-Igepal calcinada e funcionalizadas com 10, 30 e 50% (m/m) de PEI.



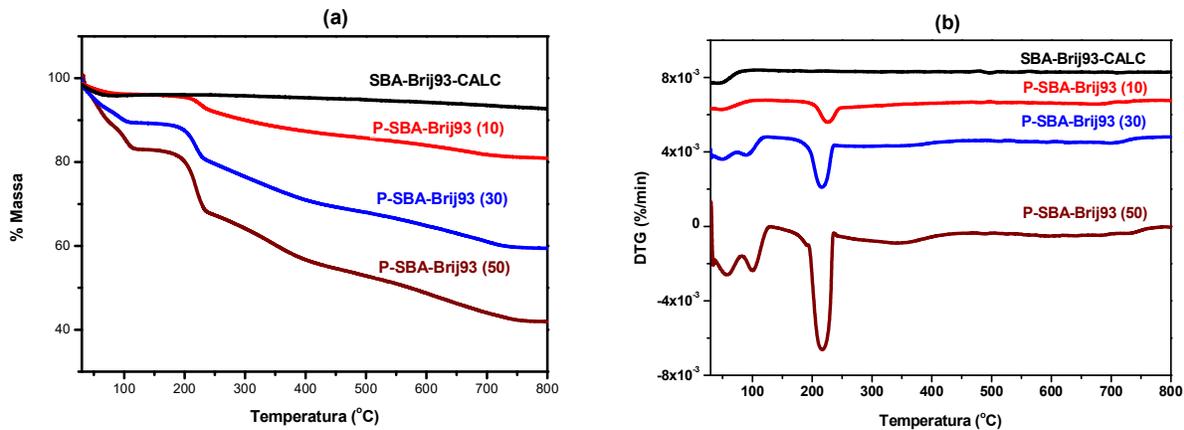
Fonte: Autora, 2018.

Figura 34 - (a) TG e (b) DTG das amostras de SBA-BrijO20 calcinada e funcionalizadas com 10, 30 e 50% (m/m) de PEI.



Fonte: Autora, 2018.

Figura 35 - (a) TG e (b) DTG das amostras de SBA-Brij93 calcinada e funcionalizadas com 10, 30 e 50% (m/m) de PEI.



Fonte: Autora, 2018.

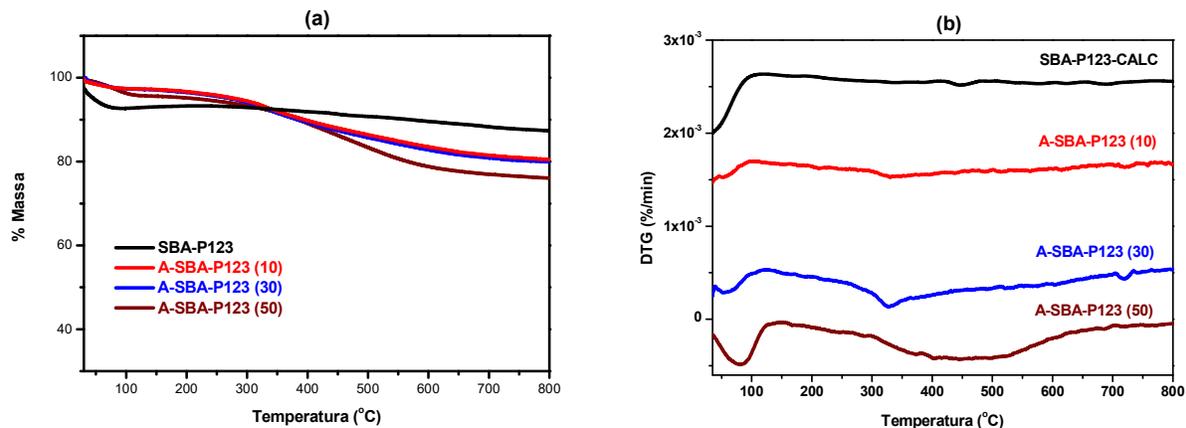
**Tabela 10 - Porcentagem da perda de massa para as curvas termogravimétricas das amostras de SBA impregnadas com PEI.**

Amostra	Perda de Massa %		
	$\Delta T1$ (°C)	$\Delta T2$ (°C)	$\Delta T3$ (°C)
	Ambiente – 135	135 – 465	-
P-SBA-P123 (10)	5	11	-
P-SBA-F127 (10)	5	8	-
P-SBA-Igepal (10)	7	13	-
P-SBA-BrijO20 (10)	5	9	-
P-SBA-Brij93 (10)	4	10	-
	Ambiente – 100	100 – 150	150 – 480
P-SBA-P123 (30)	8	4	26
P-SBA-F127 (30)	6	3	17
P-SBA-Igepal (30)	9	2	20
P-SBA-BrijO20 (30)	11	3	21
P-SBA-Brij93 (30)	7	4	20
	Ambiente – 115	115 – 165	165 – 480
P-SBA-P123 (50)	12	7	31
P-SBA-F127 (50)	13	4	31
P-SBA-Igepal (50)	10	3	32
P-SBA-BrijO20 (50)	12	5	30
P-SBA-Brij93 (50)	12	6	29

Fonte: Autora, 2018.

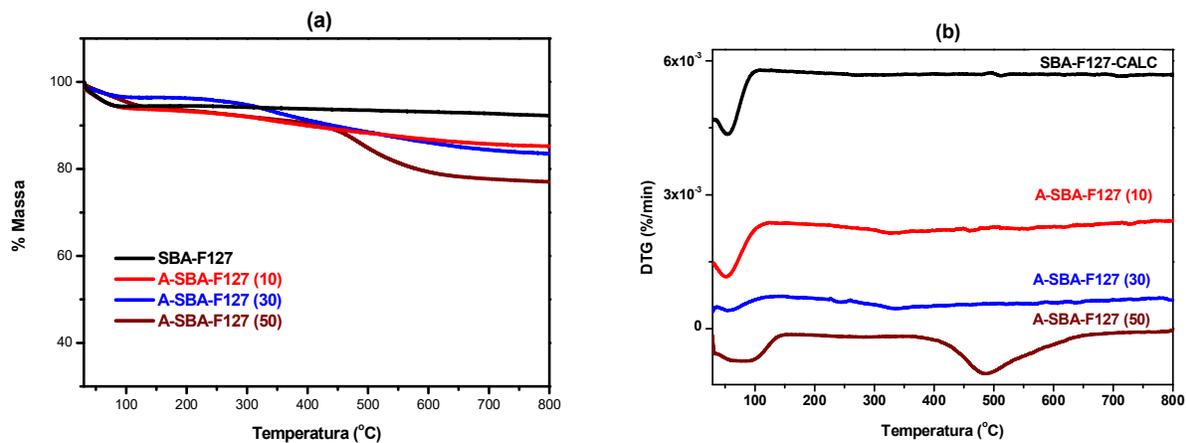
As curvas TG e os resultados correspondentes da análise térmica diferencial gravimétrica (DTG) das amostras de SBA calcinadas e impregnadas com (3-Aminopropil)trimetoxissilano (APTS) nas proporções 10, 30 e 50% (m/m) são apresentadas nas Figuras 36 a 40, onde ocorreram etapas de perda de massa. A Tabela 11 mostra as perdas de massa para as amostras impregnadas com APTS de acordo com a faixa de temperatura de cada evento. Onde a primeira perda de massa é atribuída à água fisissorvida, e a segunda à decomposição das aminas encontradas na superfície e nos poros da estrutura. Com os resultados das análises de TG e DTG foi possível investigar a quantidade de amina que foi funcionalizada nos suportes para cada teor de APTS impregnado. Ainda, esses resultados mostraram que os adsorventes preparados com APTS são termicamente estáveis, a decomposição da amina inicia em torno de 124, 138 e 153 °C para as amostras com 10, 30 e 50 % de APTS, respectivamente.

Figura 36 - (a) TG e (b) DTG das amostras de SBA-P123 calcinada e funcionalizadas com 10, 30 e 50% (m/m) de APTS.



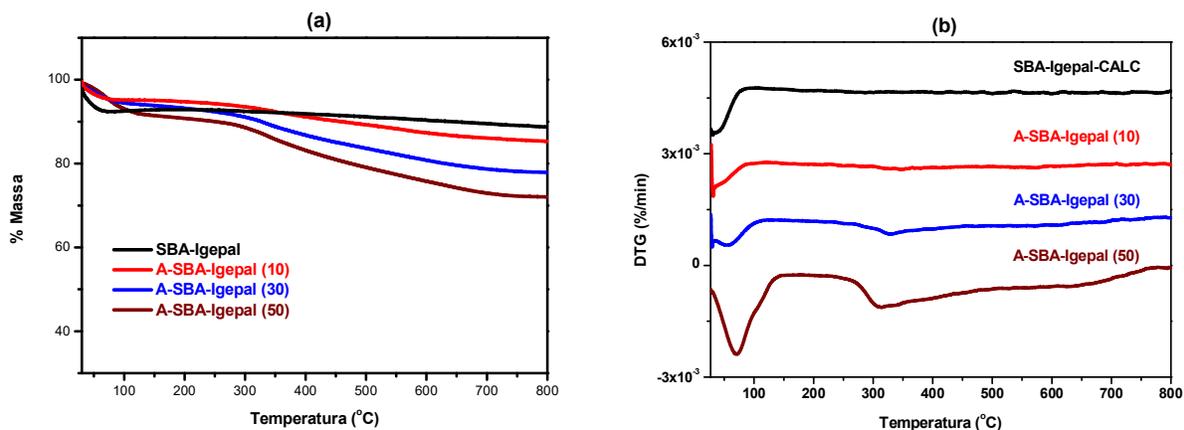
Fonte: Autora, 2018.

Figura 37 - (a) TG e (b) DTG das amostras de SBA-F127 calcinada e funcionalizadas com 10, 30 e 50% (m/m) de APTS.



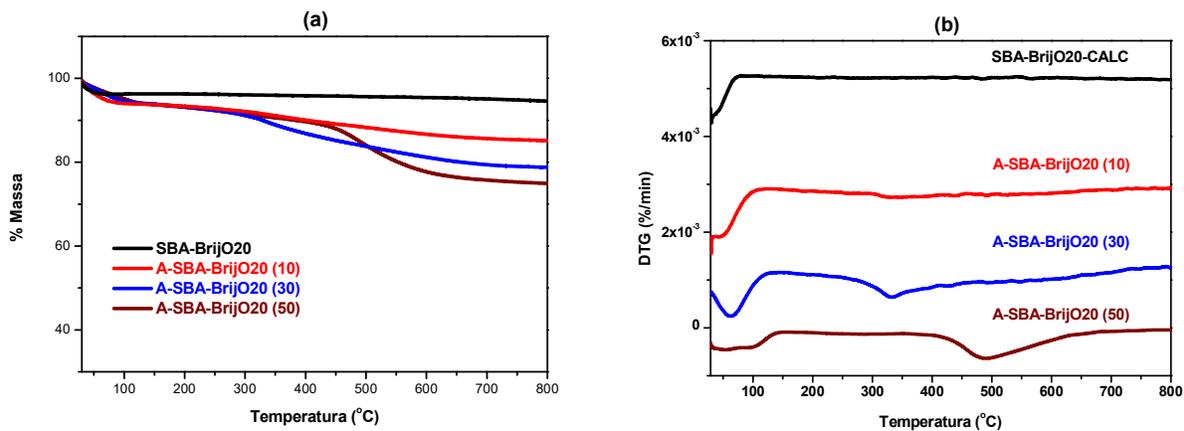
Fonte: Autora, 2018.

**Figura 38 - (a) TG e (b) DTG das amostras de SBA-Igepal calcinada e funcionalizadas com 10, 30 e 50% (m/m) de APTS.**



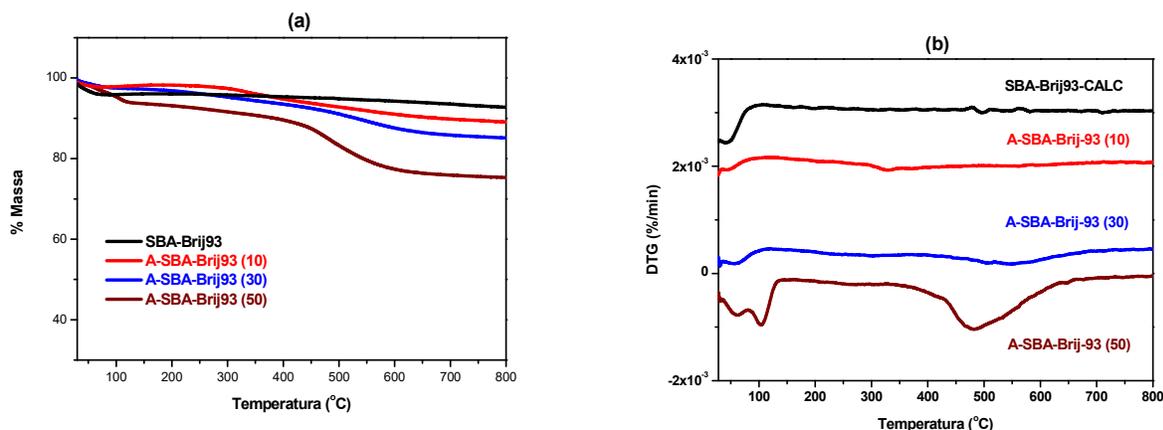
Fonte: Autora, 2018.

**Figura 39 - (a) TG e (b) DTG das amostras de SBA-BrijO20 calcinada e funcionalizadas com 10, 30 e 50% (m/m) de APTS.**



Fonte: Autora, 2018.

Figura 40 - (a) TG e (b) DTG das amostras de SBA-Brij93 calcinada e funcionalizadas com 10, 30 e 50% (m/m) de APTS.



Fonte: Autora, 2018.

Tabela 11 - Porcentagem da perda de massa para as curvas termogravimétricas das amostras de SBA impregnadas com APTS.

Amostra	Perda de massa %	
	$\Delta T1$ (°C)	$\Delta T2$ (°C)
	Ambiente – 124	124 – 582
A-SBA-P123 (10)	4	9
A-SBA-F127 (10)	6	7
A-SBA-Igepal (10)	5	7
A-SBA-BrijO20 (10)	7	6
A-SBA-Brij93 (10)	2	7
	Ambiente – 138	138 – 692
A-SBA-P123 (30)	3	12
A-SBA-F127 (30)	4	8
A-SBA-Igepal (30)	6	12
A-SBA-BrijO20 (30)	6	10
A-SBA-Brij93 (30)	3	12
	Ambiente – 153	153 – 760
A-SBA-P123 (50)	4	18
A-SBA-F127 (50)	6	17
A-SBA-Igepal (50)	9	19
A-SBA-BrijO20 (50)	6	19
A-SBA-Brij93 (50)	6	18

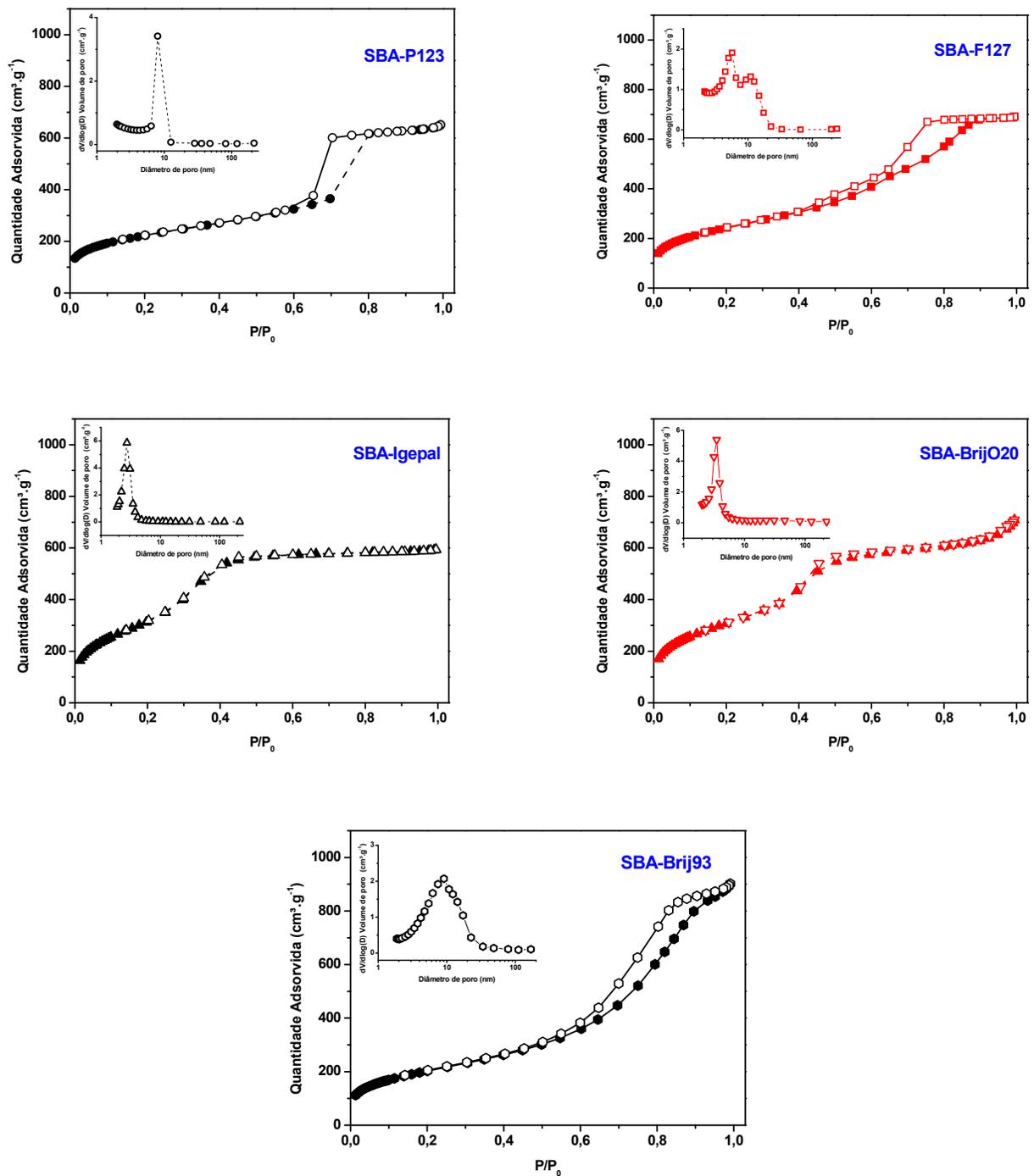
Fonte: Autora, 2018.

#### 4.3 ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO A -196 °C

As isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  e a correspondente distribuição de tamanho de poros das amostras de SBA calcinadas são mostradas nas Figuras 41. Todas as amostras apresentaram isotermas do Tipo IV, segundo a classificação da IUPAC, características de materiais mesoporosos (CHANDRASEKAR *et al.*, 2008). As isotermas das amostras SBA-P123, SBA-F127 e SBA-Brij93 demonstraram uma etapa de condensação capilar íngreme que ocorreu a uma pressão relativa ( $P/P_0$ ) variando de 0,5 a 0,9. A histerese que aparece na faixa multicamadas das isotermas de fisissorção indica condensação capilar em estruturas mesoporosas. A curva exibe loops de histerese H1; dois ramos são quase verticais e quase paralelos. De acordo com a classificação da IUPAC (SING *et al.*, 1985), este tipo é associado a materiais porosos constituídos por aglomerados ou compactos de partículas semelhantes a hastes aproximadamente uniformes em matriz bastante regular. A amostra SBA-P123 apresentou uma distribuição de tamanho de poros entre 5 a 10 nm, já as amostras SBA-F127 e SBA-Brij93 apresentaram uma distribuição mais ampla na faixa de 2 a 20 nm. As isotermas SBA-Igepal e SBA-BrijO20 mostram uma etapa de condensação capilar menos íngreme em uma faixa  $P/P_0$  menor, de 0,3 a 0,7, indicando baixa pressão necessária para a condensação capilar devido à formação de pequenos poros. Ambas as amostras apresentaram distribuição de tamanho de poros semelhantes na faixa de 2 a 4 nm. Além disso, o loop de histerese pertence ao tipo H2, indica que empilhamento dos poros formam cavidades em forma de fenda que são geralmente induzidos pela morfologia irregular da sílica mesoporosa.

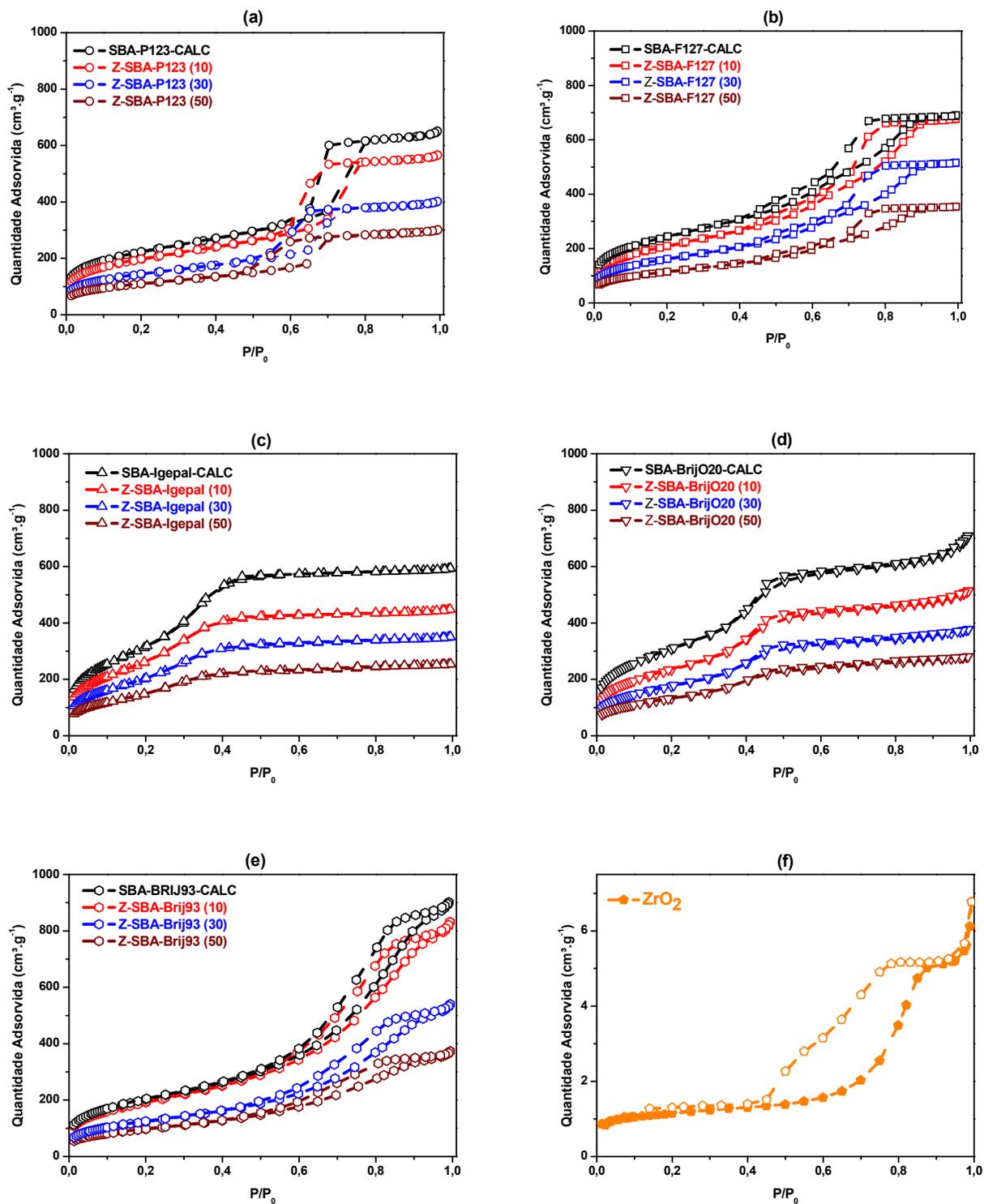
A Figura 42 apresenta as isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  das amostras de SBA calcinadas e impregnadas com dióxido de zircônio ( $ZrO_2$ ) nas proporções 10, 30 e 50% (m/m) e do  $ZrO_2$  puro. Em todos os teores de impregnação de  $ZrO_2$  as amostras de SBA apresentaram isotermas do Tipo IV, indicando que não ocorreu alteração na estrutura, apenas a modificação nas propriedades texturais dos materiais. As isotermas das amostras de SBA impregnadas se desviam a medida que os teores de  $ZrO_2$  são elevados, o que confirma que houve a formação de uma camada de  $ZrO_2$  no interior dos mesoporos.

**Figura 41 - Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> e a distribuição de tamanho de poros das amostras de SBA.**



Fonte: Autora, 2018.

Figura 42 - Isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  das amostras de (a) SBA-P123, (b) SBA-F127, (c) SBA-Igepal, (d) SBA-BrijO20, (e) SBA-Brij93, calcinadas e impregnadas com  $ZrO_2$  nas proporções 10, 30 e 50% (m/m), e (f)  $ZrO_2$  puro.



Fonte: Autora, 2018.

A Tabela 12 sumariza as propriedades texturais obtidas por adsorção de  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  das amostras de SBA calcinadas e impregnadas com dióxido de zircônio nas proporções 10, 30 e 50% (m/m) e do  $ZrO_2$  puro. A amostra SBA-P123 demonstrou valores de parâmetros texturais superiores em comparação aos relatados por Wang, Ge e Bao (2015), com  $A_{BET} = 795\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $V_p = 0,99\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$  e  $D_{BJH} = 6\text{ nm}$ , demonstrando ótimas condições para a obtenção da estrutura mesoporosa SBA-15. Os valores dos parâmetros texturais descritos por Feliczak-Guzik *et al.* (2016) para estrutura SBA-16, indicam que os valores obtidos de  $A_{BET} = 858$  e  $711\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $V_p = 1,06$  e  $1,35\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$  e  $D_{BJH} = 5$  e  $7\text{ nm}$ , para as amostras SBA-F127 e SBA-Brij93, respectivamente, estão condizentes com a literatura. As amostras SBA-Igepal e SBA-BrijO20 foram as que obtiveram os melhores resultados de área superficial das estruturas tipo SBA, indicando possivelmente uma influência do tamanho da cadeia dos copolímeros. Ainda na Tabela 9, podemos observar que os materiais de SBA impregnados com zircônia apresentaram áreas superficiais e volumes de poros reduzidos, mas tamanhos de poros ligeiramente diferentes, quase inalterados. Esses resultados indicam que o aumento do teor de zircônia ocasionou um decréscimo nas características texturais dos materiais e, portanto, confirmando a incorporação de  $ZrO_2$  na superfície das estruturas. No entanto, tamanho de poros inalterados, com áreas superficiais e volumes de poros reduzidos, sugerem que ocorreu o preenchimento dos poros menores e a cobertura da superfície ondulada do material, mas que não houve uma considerável quantidade de zircônia depositada no interior dos mesoporos (GUTIERRÉZ *et al.*, 2009; SAKWA-NOVAK *et al.*, 2015).

**Tabela 12 - Propriedades texturais obtidas por adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> das amostras de SBA calcinadas e impregnadas com ZrO<sub>2</sub> nas proporções 10, 30 e 50% e do ZrO<sub>2</sub> puro.**

Amostra	ZrO <sub>2</sub> (%)	A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	D <sub>BJH</sub> (nm)	Decréscimo A <sub>BET</sub> (%)	Decréscimo V <sub>p</sub> (%)
SBA-P123	0	795	0,99	5,88	-	-
Z-SBA-P123 (10)	10	700	0,86	5,72	12	13
Z-SBA-P123 (30)	30	508	0,62	5,39	36	37
Z-SBA-P123 (50)	50	389	0,46	5,21	51	54
SBA-F127	0	858	1,06	5,29	-	-
Z-SBA-F127 (10)	10	732	1,04	5,70	15	2
Z-SBA-F127 (30)	30	566	0,79	5,62	34	25
Z-SBA-F127 (50)	50	400	0,55	5,53	53	48
SBA-Igepal	0	1074	0,91	2,76	-	-
Z-SBA-Igepal (10)	10	882	0,69	2,76	18	24
Z-SBA-Igepal (30)	30	681	0,54	2,82	37	41
Z-SBA-Igepal (50)	50	494	0,39	2,84	54	57
SBA-BrijO20	0	1075	1,04	3,78	-	-
Z-SBA-BrijO20 (10)	10	818	0,77	3,61	24	26
Z-SBA-BrijO20 (30)	30	614	0,57	3,55	43	45
Z-SBA-BrijO20 (50)	50	459	0,43	3,53	57	59
SBA-Brij93	0	711	1,35	7,02	-	-
Z-SBA-Brij93 (10)	10	671	1,23	6,80	6	9
Z-SBA-Brij93 (30)	30	434	0,80	6,79	39	41
Z-SBA-Brij93 (50)	50	339	0,55	6,12	52	59
ZrO <sub>2</sub> Puro	100	4,29	0,01	11,96	-	-

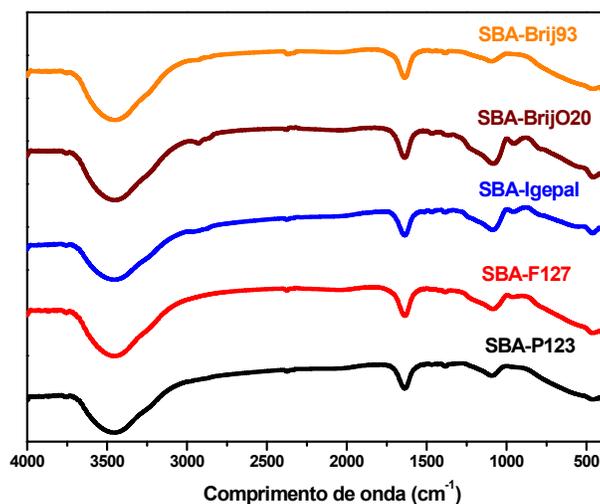
Fonte: Autora, 2018.

#### 4.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

A Figura 43 mostra o espectro de absorção na região do infravermelho na faixa de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  das estruturas de SBA na forma não carregada. A presença de uma faixa de frequência de 1069  $\text{cm}^{-1}$  correspondente ao alongamento assimétrico atribuído aos grupos Si-O-Si que é observada em todos os espectros de materiais do tipo SBA. As bandas vibracionais a 460 e 802  $\text{cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento simétrico de Si-O-Si dos materiais. Uma banda de absorção a 956  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento dos grupos silanol (Si-OH) presentes no interior dos mesoporos. As bandas na faixa de 1330-1500  $\text{cm}^{-1}$ , e as bandas em torno de 2868 e 2933  $\text{cm}^{-1}$ , referem-se às deformações dos copolímeros e aos trechos simétricos e assimétricos entre as ligações C-H dos grupos  $\text{CH}_2$ , respectivamente. Uma banda vibracional de 1229  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente aos trechos assimétricos da ligação Si-O dos materiais, foi observada (RAHMAN *et al.*, 2016; SHETE e JOSHI, 2015).

A presença de bandas em 3456  $\text{cm}^{-1}$  em relação aos grupos hidroxila internos e externos interagindo com moléculas de água por pontes de hidrogênio foi observada em todos os materiais estudados e em 1644  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída às vibrações angulares das moléculas de água adsorvidas na superfície os materiais.

**Figura 43 - Espectros de absorção na região do infravermelho das estruturas de SBA.**

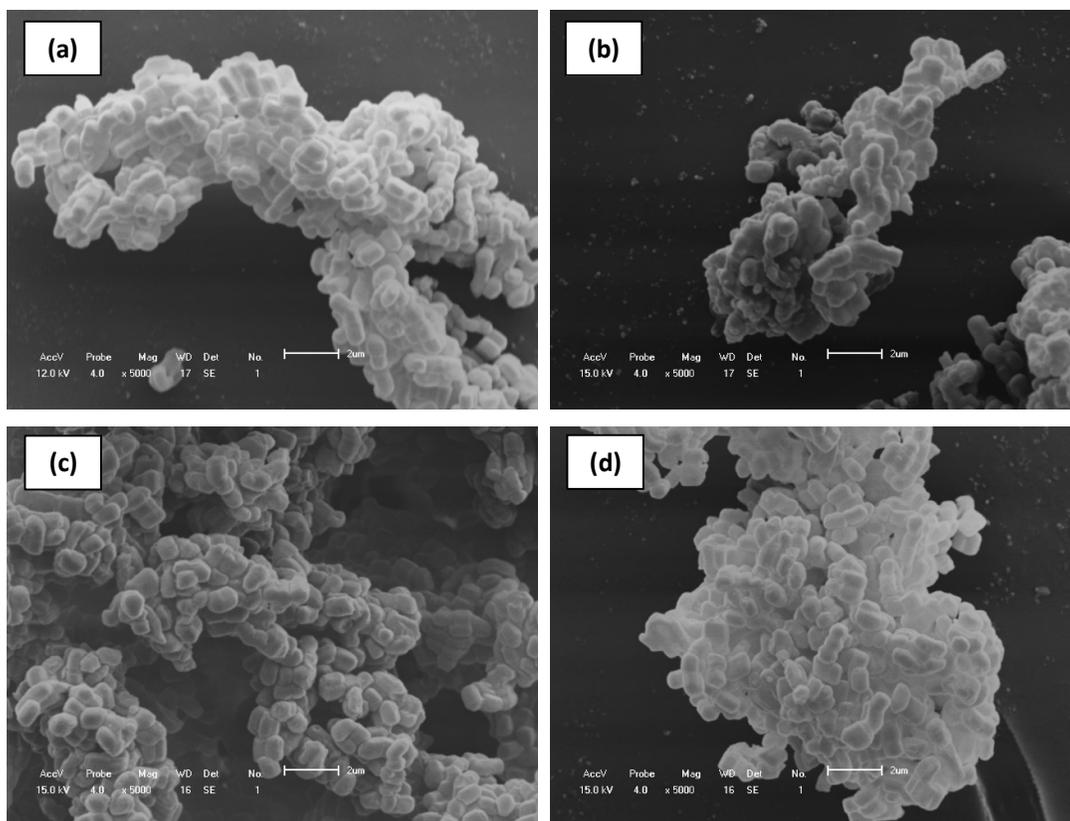


Fonte: Autora, 2018.

#### 4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Com o objetivo de observar a morfologia dos materiais adsorventes sintetizados e impregnados com 50% em peso de  $ZrO_2$ , PEI e APTS, foram realizadas as micrografias das amostras de SBA-P123, Z-SBA-P123 (50), P-SBA-P123 (50), A-SBA-P123 (50), SBA-Igepal, Z-SBA-Igepal (50), P-SBA-Igepal (50), A-SBA-Igepal (50), SBA-Brij93, Z-SBA-Brij93 (50), P-SBA-Brij93 (50) e A-SBA-Brij93 (50). As Figuras 44, 45 e 46 apresentam as imagens de microscopia eletrônica de varredura das respectivas amostras.

**Figura 44 - MEV das amostras de (a) SBA-P123, (b) Z-SBA-P123 (50), (c) P-SBA-P123 (50), (d) A-SBA-P123 (50) com ampliação 5000x.**

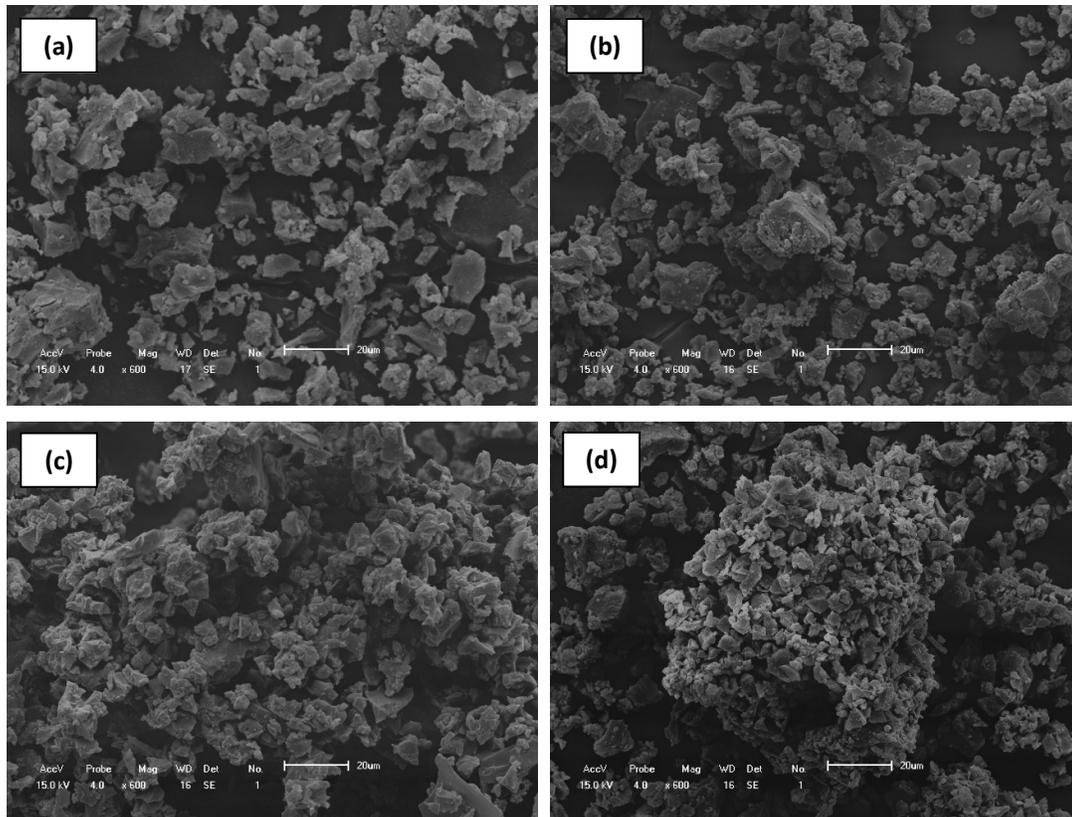


Fonte: Autora, 2018.

Para uma ampliação de 5000 vezes observa-se, através da Figura 44, que a morfologia das amostras SBA-P123, Z-SBA-P123 (50), P-SBA-P123 (50), A-SBA-P123 (50) se mostraram semelhantes entre si e do tipo vermicular na forma de tubos cilíndricos consistindo de agregados tipo corda, conforme a literatura (ZHAO et al., 1998a). As micrografias das amostras impregnadas demonstraram que não houve

alteração na morfologia da estrutura, no entanto, para a amostra de SBA-P123 com 50% de  $ZrO_2$  pode-se observar a presença de rugosidades na superfície do material, enquanto para as micrografias das amostras de P-SBA-P123 (50) e A-SBA-P123 (50) observa-se que as partículas se distribuem de forma mais aglomerada.

**Figura 45 - MEV das amostras de (a) SBA-Igepal, (b) Z-SBA-Igepal (50), (c) P-SBA-Igepal (50), (d) A-SBA-Igepal (50) com ampliação 600x.**

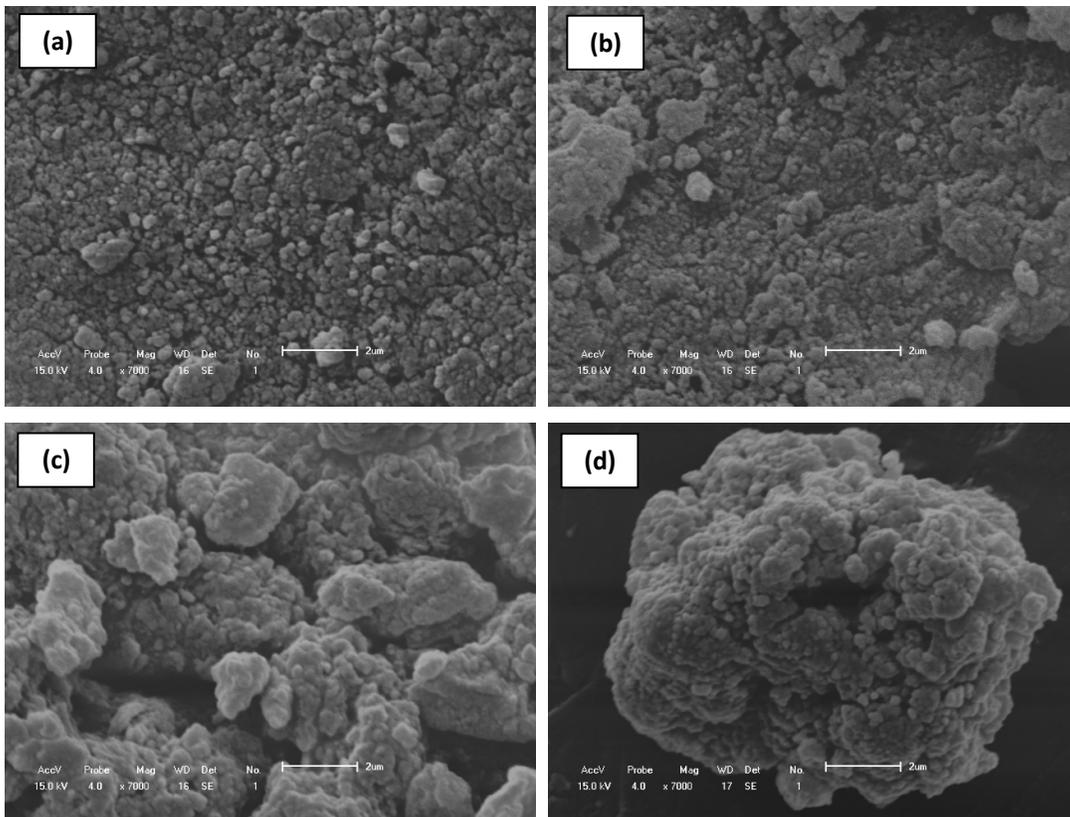


Fonte: Autora, 2018.

A Figura 45 mostra as imagens de MEV para as estruturas sintetizadas com o direcionador orgânico Igepal-CO630, calcinada e impregnadas com 50% de  $ZrO_2$ , PEI e APTS, respectivamente. Percebe-se que as amostras apresentaram partículas com forma e tamanho irregulares, indicando a formação de uma fase amorfa, possivelmente devido a uma condensação mais rápida da sílica durante o processo de síntese (STEVENSON *et al.*, 2006). No entanto, mesmo que a micrografia da estrutura não tenha apresentado um formato visivelmente típico de uma estrutura hexagonal, as demais caracterizações indicaram a formação de um material de sílica mesoporosa com estrutura hexagonal ( $p6m$ ) bidimensional. Para uma ampliação de 600 vezes observa-se claramente a

presença de rugosidades na amostra de Z-SBA-Igepal (50), indicando a presença de  $ZrO_2$  na superfície do material, enquanto para as micrografias das amostras de P-SBA-Igepal (50) e A-SBA-Igepal (50) observa-se que as partículas se distribuem de forma mais aglomerada.

**Figura 46 - MEV das amostras de (a) SBA-Brij93, (b) Z-SBA-Brij93 (50), (c) P-SBA-Brij93 (50), (d) A-SBA-Brij93 (50) com ampliação 7000x.**



Fonte: Autora, 2018.

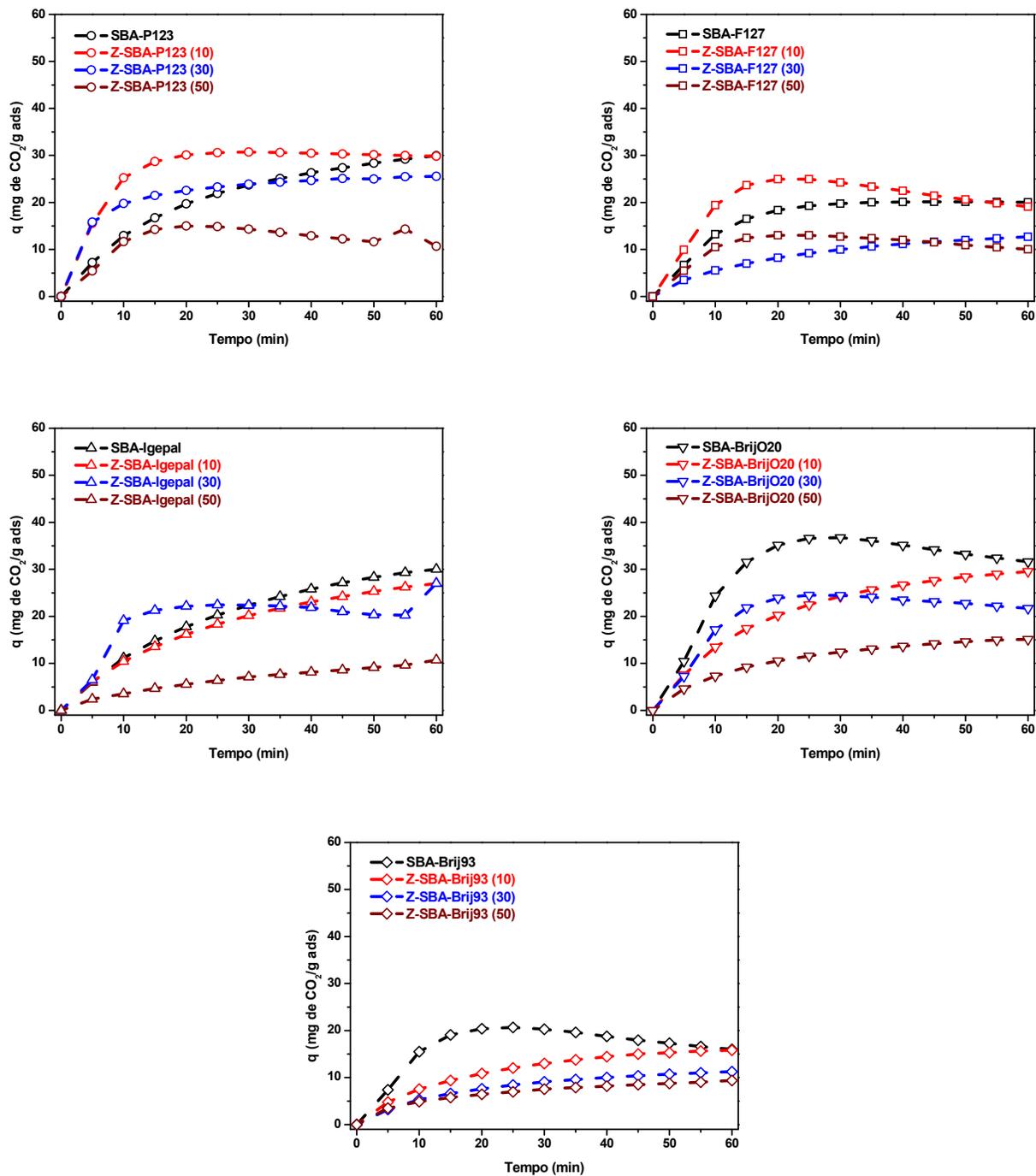
Na Figura 46 estão as imagens de MEV para as amostras de SBA-Brij93 calcinada e impregnadas com 50% de  $ZrO_2$ , PEI e APTS, respectivamente. Observa-se que a morfologia das amostras se apresentaram em forma de partículas arredondadas, irregulares e agregadas aleatoriamente, de acordo com a literatura e semelhante a estrutura cúbica do SBA-16 (STEVENSON *et al.*, 2006, HU *et al.*, 2012). Da mesma forma para a amostra de SBA-Brij93 impregnada com 50% de  $ZrO_2$  pode-se observar a presença de rugosidades na superfície do material, enquanto para as micrografias das amostras de P-SBA-Brij93 (50) e A-SBA-Brij93 (50) observa-se que as partículas se distribuem de forma mais aglomerada.

#### 4.6 TESTES DE ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub>

Foram realizados ensaios de adsorção de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) em uma balança termogravimétrica, a 30 °C e sob pressão atmosférica das amostras de SBA calcinadas e das amostras de SBA impregnadas com dióxido de zircônio (ZrO<sub>2</sub>), polietilenomina (PEI) e (3-Aminopropil)trimetoxissilano (APTS) nas proporções 10, 30 e 50% (m/m). A capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> (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 CO<sub>2</sub>.

A Figura 47 apresenta os resultados da capacidade de adsorção das amostras de SBA calcinadas e impregnadas com ZrO<sub>2</sub>. Pode-se observar que houve uma redução na quantidade de CO<sub>2</sub> adsorvido à medida que aumenta o teor de dióxido de zircônio impregnado. Na Tabela 13 podemos ver claramente que a redução da área superficial e do volume de poros é diretamente proporcional a quantidade de CO<sub>2</sub> adsorvido pela amostra. Portanto, o aumento da quantidade de dióxido de zircônio ocasiona o acúmulo de ZrO<sub>2</sub> e o bloqueio dos poros das estruturas e, conseqüentemente, a diminuição da capacidade de adsorção dos suportes.

Figura 47 - Capacidades de adsorção de CO<sub>2</sub>, a 30 °C e sob pressão atmosférica, das amostras de SBA calcinadas e impregnadas com ZrO<sub>2</sub>.



Fonte: Autora, 2018.

**Tabela 13 - Características texturais e capacidades de adsorção de CO<sub>2</sub> das amostras de SBA calcinadas e impregnadas com ZrO<sub>2</sub>.**

Amostra	ZrO <sub>2</sub> (%)	A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	q (mg CO <sub>2</sub> .g <sup>-1</sup> ads)
SBA-P123	0	795	0,99	31
Z-SBA-P123 (10)	10	700	0,86	31
Z-SBA-P123 (30)	30	508	0,62	19
Z-SBA-P123 (50)	50	389	0,46	11
SBA-F127	0	858	1,06	20
Z-SBA-F127 (10)	10	732	1,04	19
Z-SBA-F127 (30)	30	566	0,79	13
Z-SBA-F127 (50)	50	400	0,55	10
SBA-Igepal	0	1074	0,91	31
Z-SBA-Igepal (10)	10	882	0,69	28
Z-SBA-Igepal (30)	30	681	0,54	21
Z-SBA-Igepal (50)	50	494	0,39	11
SBA-BrijO20	0	1075	1,04	33
Z-SBA-BrijO20 (10)	10	818	0,77	30
Z-SBA-BrijO20 (30)	30	614	0,57	22
Z-SBA-BrijO20 (50)	50	459	0,43	15
SBA-Brij93	0	711	1,35	16
Z-SBA-Brij93 (10)	10	671	1,23	16
Z-SBA-Brij93 (30)	30	434	0,80	11
Z-SBA-Brij93 (50)	50	339	0,55	9

Fonte: Autora, 2018.

As capacidades de adsorção das amostras de SBA calcinadas e impregnadas com PEI são mostradas na Figura 48. Podemos observar nos gráficos que as amostras de P-SBA-P123, P-SBA-F127e P-SBA-Brij93 exibiram maiores capacidades de adsorção de CO<sub>2</sub> do que as respectivas amostras de SBA puras. Além do mais, quanto maior o teor de PEI, essas amostras apresentaram maior quantidade de CO<sub>2</sub> adsorvido. A amostra de P-SBA-P123 com 50% de PEI obteve uma capacidade de adsorção de 54 mg de CO<sub>2</sub> por g de material adsorvente, enquanto a amostra de SBA-P123 pura obteve 31 mg CO<sub>2</sub>.g<sup>-1</sup>ads, que corresponde a um acréscimo de 74% na adsorção de CO<sub>2</sub>. Já as amostras de P-SBA-F127e P-SBA-Brij93 com 50% de PEI obtiveram capacidades de

adsorção de 31 e 42 mg CO<sub>2</sub>.g<sup>-1</sup> ads para 20 e 16 mg CO<sub>2</sub>.g<sup>-1</sup> ads das amostras de SBA-F127 e SBA-Brij93, correspondendo a um acréscimo de 55% e 163%, respectivamente. No entanto, nos resultados das amostras de P-SBA-Igepal e P-SBA-BrijO20 podemos observar comportamentos distintos para a adsorção de CO<sub>2</sub>. Quanto maior o teor de PEI impregnado na estrutura do SBA-Igepal, menor a quantidade de CO<sub>2</sub> adsorvido, enquanto para o SBA-BrijO20 houve um aumento na adsorção de CO<sub>2</sub> em relação ao teor de PEI, porém os resultados foram menores que a quantidade de CO<sub>2</sub> adsorvido na amostra de SBA-BrijO20 pura. Possivelmente esse comportamento se deve a obstrução dos poros destes materiais pelo orgânico, uma vez que o SBA-Igepal e o SBA-BrijO20 possuem os menores diâmetros de poros em relação aos demais suportes, 2,76 e 3,78, respectivamente, e Son *et al.* (2008) demonstraram que o diâmetro dos poros do material de suporte é a principal variável no controle da cinética de adsorção.

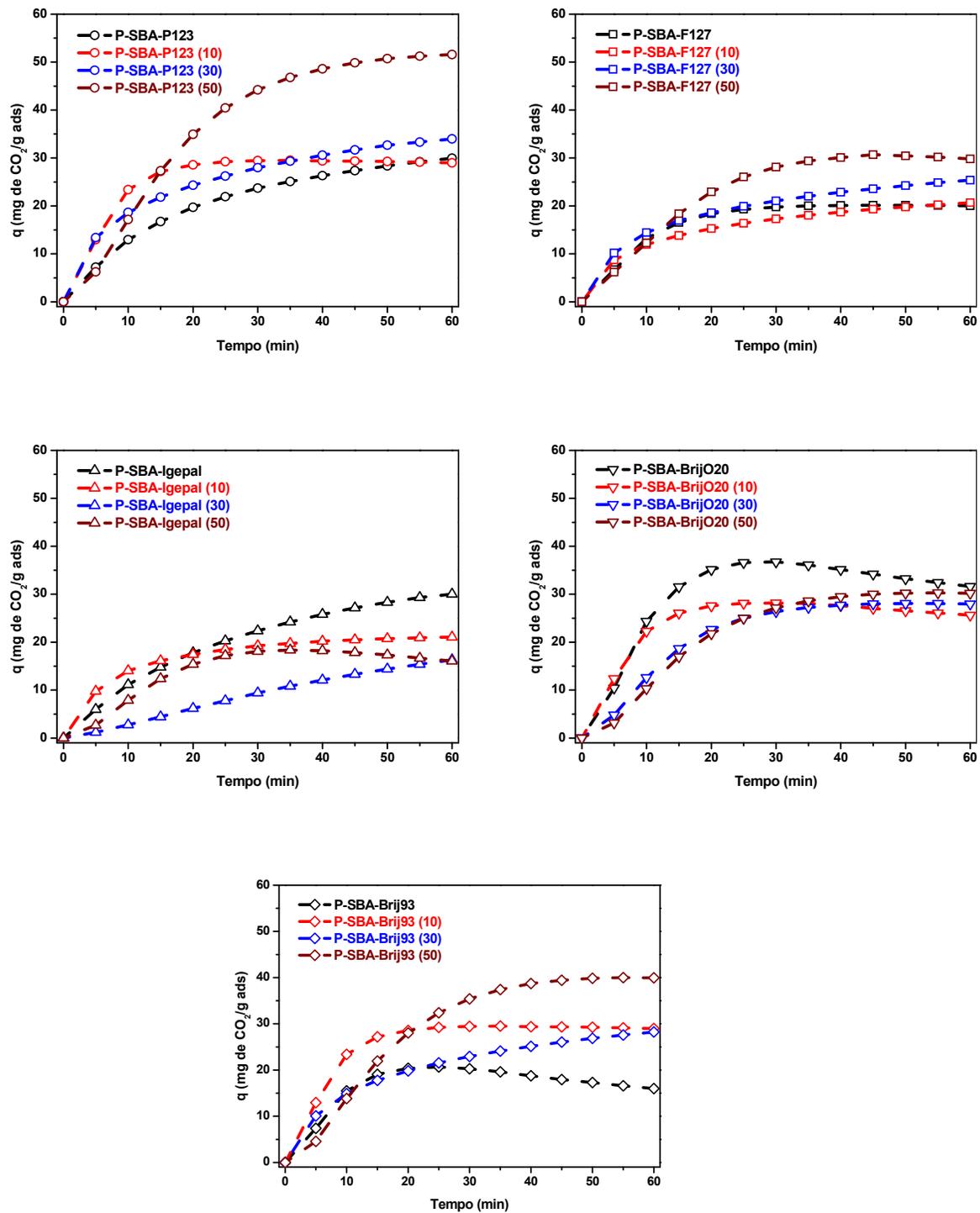
A Tabela 14 representa um comparativo da capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> a 30 °C e sob pressão atmosférica das amostras de SBA calcinadas e das amostras de SBA impregnadas com polietilenimina (PEI).

**Tabela 14 - Características texturais e capacidades de adsorção de CO<sub>2</sub> das amostras de SBA calcinadas e impregnadas com PEI.**

Amostra	A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	D <sub>BJH</sub> (nm)	q (mg CO <sub>2</sub> .g <sup>-1</sup> ads)			
			Branco	10% PEI	30% PEI	50% PEI
SBA-P123	795	5,88	31	30	35	54
SBA-F127	858	5,29	20	21	26	31
SBA-Igepal	1074	2,76	31	22	17	16
SBA-BrijO20	1075	3,78	33	26	29	31
SBA-Brij93	711	7,02	16	27	29	42

Fonte: Autora, 2018.

Figura 48 - Capacidades de adsorção de CO<sub>2</sub>, a 30 °C e sob pressão atmosférica, das amostras de SBA calcinadas e impregnadas com PEI.



Fonte: Autora, 2018.

Podemos observar na Figura 49 as capacidades de adsorção das amostras de SBA calcinadas e impregnadas com (3-Aminopropil)trimetoxissilano (APTS). As estruturas impregnadas com APTS tiveram o comportamento da capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> semelhante as estruturas impregnadas com PEI. Igualmente, as amostras de SBA-P123, SBA-F127e SBA-Brij93 impregnadas com APTS exibiram maiores capacidades de adsorção de CO<sub>2</sub> do que as respectivas amostras de SBA puras. Onde, quanto maior o teor de APTS, maior quantidade de CO<sub>2</sub> adsorvido. A amostra de A-SBA-P123 com 50% de APTS obteve o melhor resultado com uma capacidade de adsorção de 58 mg de CO<sub>2</sub> por g de material adsorvente, correspondendo a um acréscimo de 87% na adsorção de CO<sub>2</sub> em relação a amostra de SBA-P123 pura (31 mg CO<sub>2</sub>.g<sup>-1</sup>ads). E as amostras de A-SBA-F127e A-SBA-Brij93 com 50% de APTS obtiveram capacidades de adsorção de 32 e 29 mg CO<sub>2</sub>.g<sup>-1</sup> ads para 20 e 16 mg CO<sub>2</sub>.g<sup>-1</sup> ads das amostras de SBA-F127 e SBA-Brij93 puras, correspondendo a um acréscimo de 60% e 81%, respectivamente. Podemos também observar comportamentos distintos para a adsorção de CO<sub>2</sub> nos resultados das amostras de A-SBA-Igepal e A-SBA-BrijO20. Quanto maior o teor de APTS impregnado nessas estruturas, menor a quantidade de CO<sub>2</sub> adsorvido. Em ambas as estruturas, a impregnação com o maior teor de APTS (50%) ocasionou uma quantidade de CO<sub>2</sub> adsorvido inferior ao da amostra de SBA pura correspondente. Da mesma forma, a explicação possível para esse comportamento se deve a obstrução dos poros destes materiais pelo orgânico.

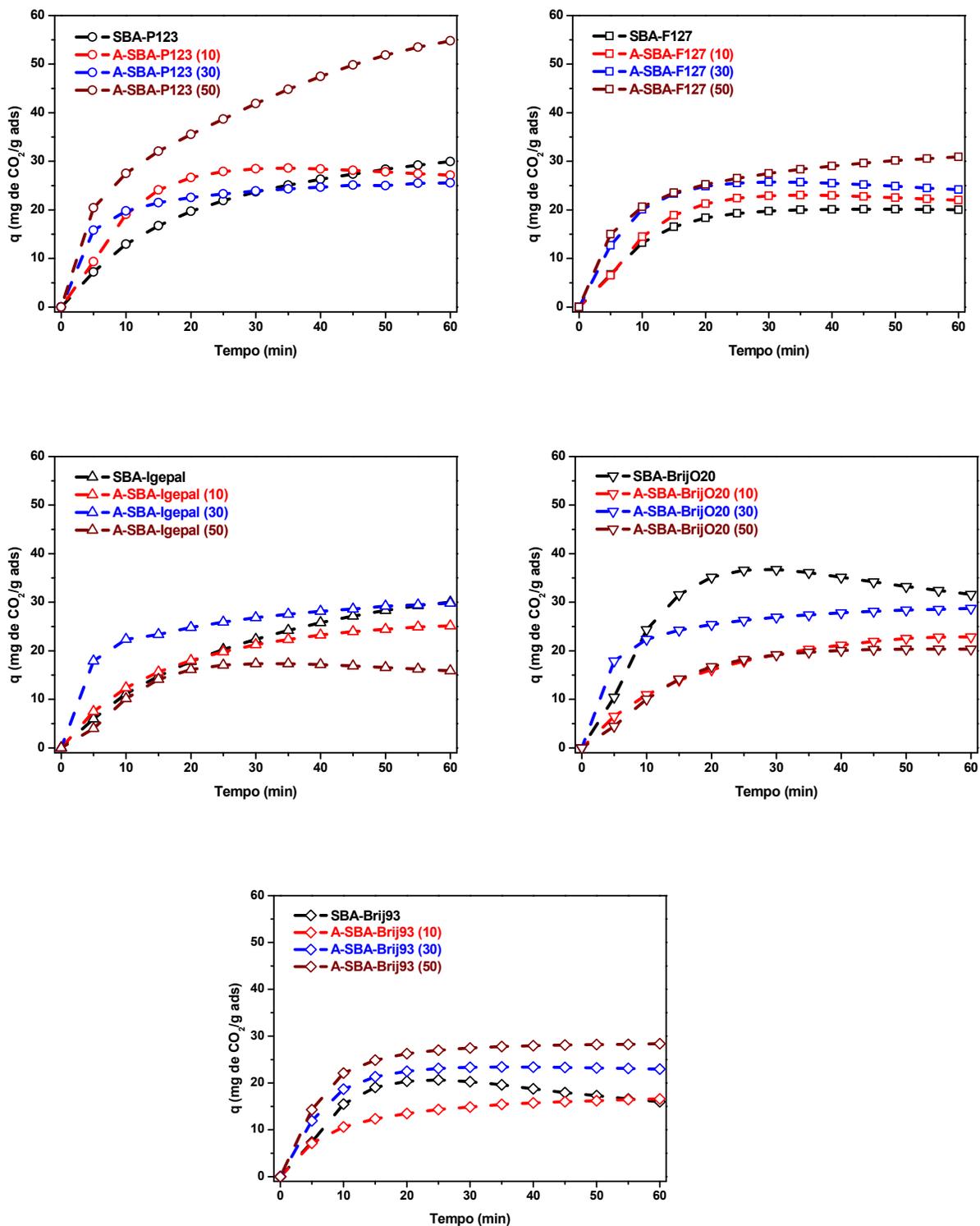
O comparativo da capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub>, a 30 °C e sob pressão atmosférica, das amostras de SBA calcinadas e das amostras de SBA impregnadas com APTS está representado na Tabela 15.

**Tabela 15 - Características texturais e capacidades de adsorção de CO<sub>2</sub> das amostras de SBA calcinadas e impregnadas com APTS.**

Amostra	A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	D <sub>BJH</sub> (nm)	q (mg CO <sub>2</sub> .g <sup>-1</sup> ads)			
			Branco	10% APTS	30% APTS	50% APTS
SBA-P123	795	5,88	31	28	28	58
SBA-F127	858	5,29	20	23	25	32
SBA-Igepal	1074	2,76	31	26	31	16
SBA-BrijO20	1075	3,78	33	23	30	21
SBA-Brij93	711	7,02	16	17	24	29

Fonte: Autora, 2018.

Figura 49 - Capacidades de adsorção de CO<sub>2</sub>, a 30 °C e sob pressão atmosférica, das amostras de SBA calcinadas e impregnadas com APTS.



Fonte: Autora, 2018.

Comparando os resultados de capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> obtidos neste trabalho com alguns dados da literatura, observa-se que os materiais P-SBA-P123 (50), A-SBA-P123 (50), P-SBA-Brij93 (50) e A-SBA-Brij93 (50) apresentaram valores próximos, e em alguns casos até mesmo acima, aos adsorventes modificados e relatados na literatura.

**Tabela 16 - Capacidades de adsorção para alguns adsorventes encontrados na literatura.**

<b>Amostra</b>	<b>T (°C)</b>	<b>q (mg CO<sub>2</sub>.g<sup>-1</sup> ads)</b>	<b>Referência</b>
MCM-41-PEI-50	50	44	XU <i>et al.</i> , 2002
APTS-MCM-48 (RHA)	25	28,2	JANG <i>et al.</i> , 2009
SBA-15-PEI (50)	25	36,7	SANZ <i>et al.</i> , 2010
P-SBA-15	30	29,92	GATTI <i>et al.</i> , 2017
P-SBA-P123 (50)	30	54	Este Trabalho
P-SBA-Brij93 (50)	30	42	Este Trabalho
A-SBA-P123 (50)	30	58	Este Trabalho
A-SBA-Brij93 (50)	30	29	Este Trabalho

Fonte: Autora, 2018.

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram apresentados os resultados experimentais sobre as sínteses e a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> das estruturas do tipo SBA sem e com impregnação de dióxido de zircônio (ZrO<sub>2</sub>), polietilenimina (PEI) e (3-Aminopropil)trimetoxissilano (APTS), através da difratometria de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG/DTG), adsorção de nitrogênio a -196°C, espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e análise termogravimétrica de adsorção de CO<sub>2</sub>.

Os difratogramas demonstraram a efetividade na obtenção de estruturas de sílica mesoporosas altamente ordenadas, tais como as estruturas SBA-15, SBA-16 e outras estruturas do tipo SBA, utilizando diferentes copolímeros em bloco, como surfactantes/agente direcionador de estrutura.

As análises termogravimétricas demonstraram que todas as amostras apresentaram entre dois e três eventos de perda de massa em função do aumento da temperatura, onde o primeiro evento é atribuído à perda de água adsorvida, o segundo se deve principalmente à decomposição dos compostos orgânicos ou aminas impregnadas na superfície e no interior dos poros da estrutura e o terceiro devido à resquírios dos orgânicos ainda presentes na estrutura e a condensação de grupos silanóis ou aminas impregnadas no interior dos poros da estrutura. Com os resultados das análises de TG e DTG das amostras de SBA impregnadas com PEI e APTS, foi possível identificar a quantidade de amina funcionalizada nos suportes sólidos para cada teor de amina planejado no processo de impregnação. Além disso, esses resultados mostraram que tanto os adsorventes preparados com PEI como os adsorventes preparados com o silano são termicamente estáveis.

Através das isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>, foi observada a obtenção de isotermas do tipo IV, aos quais são atribuídas a materiais mesoporosos. Os diâmetros médios de poros foram estimados através das curvas de distribuição de poros obtidas pelo método BJH e apresentaram valores na faixa de 5 a 10 nm para a amostra SBA-15 (SBA- P123), 2 a 20 nm para a amostra tipo SBA-16 (SBA-F127 e SBA-Brij93) e valores na faixa de 2 a 4 nm para as amostras SBA-Igepal e SBA-BrijO20. Através do método de BET foram encontradas as áreas superficiais das estruturas sintetizadas, que apresentaram valores coerentes com o descrito na literatura, sendo que as amostras SBA-Igepal e SBA-BrijO20 obtiveram os melhores resultados de área superficial, 1074

e  $1075 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , respectivamente, indicando possivelmente uma influência do tamanho da cadeia dos copolímeros.

As amostras de SBA impregnadas com zircônia apresentaram áreas superficiais e volumes de poros reduzidos, mas tamanhos de poros ligeiramente diferentes, quase inalterados. Esses resultados indicam que o aumento do teor de zircônia ocasionou um decréscimo nas características texturais dos materiais e, portanto, confirmando a incorporação de  $\text{ZrO}_2$  na superfície das estruturas. No entanto, tamanho de poros inalterados, com áreas superficiais e volumes de poros reduzidos, sugerem que ocorreu o preenchimento dos poros menores e a cobertura da superfície ondulada do material, mas que não houve uma considerável quantidade de zircônia depositada no interior dos mesoporos.

Através da análise de MEV foi possível observar a morfologia dos materiais adsorventes sintetizados e impregnados com 50% em peso de  $\text{ZrO}_2$ , PEI e APTS. As micrografias das amostras impregnadas demonstraram que não houve alteração na morfologia da estrutura, no entanto, para as amostras com  $\text{ZrO}_2$  observou-se a presença de rugosidades nas superfícies dos materiais, enquanto para as micrografias das amostras com APTS e com o PEI observou-se que as partículas se distribuíram de forma mais aglomerada.

Os resultados obtidos nos ensaios de adsorção demonstraram que houve uma redução na quantidade de  $\text{CO}_2$  adsorvido à medida que o teor de dióxido de zircônio impregnado aumenta, devido ao bloqueio dos poros das estruturas pelo  $\text{ZrO}_2$ . Para as amostras de SBA impregnadas com PEI houve a tendência de quanto maior o teor da amina, maior a capacidade de adsorção de  $\text{CO}_2$  do material, porém para as amostras de P-SBA-Igepal e P-SBA-BrijO20 houve um comportamento distinto, possivelmente esse comportamento se deve a obstrução dos poros destes materiais pelo orgânico, uma vez que estes materiais, apesar de possuírem as maiores áreas superficiais, apresentaram os menores valores de tamanho de poros. Os materiais impregnados com o aminossilano apresentaram o mesmo comportamento de adsorção das amostras impregnadas com a polietilenimina e a amostra A-SBA-P123 com 50% de APTS obteve o melhor resultado com uma capacidade de adsorção de 58 mg de  $\text{CO}_2$  por g de material adsorvente, correspondendo a um acréscimo de 87% na adsorção de  $\text{CO}_2$  em relação a amostra de SBA-P123 pura ( $31 \text{ mg CO}_2 \cdot \text{g}^{-1} \text{ ads}$ ) nas mesmas condições,  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  e pressão atmosférica.

## REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, A. S. S. **Síntese de Sílicas Mesoporosas Contendo Nanopartículas de TiO<sub>2</sub> 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).
- AYDIN, G.; KARAKURT, I.; AYDINER, K. Evaluation of geologic storage options of CO<sub>2</sub>: Applicability, cost, storage capacity and safety. **Energy Policy**, v. 38, p. 5072-5080, 2010.
- BAEZA, B. B.; RAMOS, I. R.; RUIZ, A. G. Interaction of Carbon Dioxide with the Surface of Zirconia Polymorphs. **Langmuir**, v. 14, p. 3556-3564, 1998.
- BANSAL, R. C.; GOYAL, M. Activated Carbon Adsorption. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005.
- BASSETT, J.; DENNEY, R. C.; JEFFERY, G. H.; MENDHAM, J. **Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis**, 4<sup>a</sup> ed., London and New York: Longman, 1978, p. 849, 852, 853.
- 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.
- BENITO, H. E.; ALAMILLA, R. G; ENRÍQUEZ, J. M. H; DELGADO, F. P.; GUTIÉRREZ, D. L.; GARCÍA, P. Porous Silicates Modified with Zirconium Oxide and Sulfate Ions for Alcohol Dehydration Reactions. **Advances in Materials Science and Engineering**. V. 2015, 2015.
- 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. Descrições Estruturais Cristalinas de Zeólitos. **Quim. Nova**, v. 30, p. 178-188, 2007.
- CAPLOW, M. Kinetics of carbamate formation and breakdown. **Journal of American Chemical Society**, v. 90:24, p. 6795-6803, 1968.

- 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.
- CHANDRASEKAR, G.; YOU, K. S.; AHN, J. W.; AHN, W. S. Synthesis of hexagonal and cubic mesoporous silica using power plant bottomash. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 111, p. 455–462, 2008.
- 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.
- DALESSANDRO, D. M.; SMIT, B.; LONG, J. R. Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials. *Angew. Chem. Int.*, v. 49, p. 6058 – 6082, 2010.
- EBNER, A. D.; RITTER, J. A. State-of-the-art Adsorption and Membrane Separation Processes for Carbon Dioxide Production from Carbon Dioxide Emitting Industries. **Separation Science and Technology**, v. 44:6, p. 1273-1421, 2009.
- ERDEM, B.; ERDEM, S.; ÖKSÜZOĞLU, R. M.; ÇITAK, A. High-surface-area SBA-15-SO<sub>3</sub>H with enhanced catalytic activity by addition of poly(ethylene glycol). **J. Porous Mater.**, v. 20, p. 1041-1049, 2013.
- FELICZAK-GUZYK, A.; JADACH, B.; PIOTROWSKA, H.; MURIAS, M.; LULEK, J.; NOWAK, I. Synthesis and characterization of SBA-16 type mesoporous materials containing amine groups. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 220, p. 231-238, 2016.
- FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogénea**, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2007.
- FORATO, L. A.; FILHO, L. B.; OSIRO, D.; BICUDO, T. C. **A Espectroscopia na região do infravermelho e algumas aplicações**. Embrapa Instrumentação - Documentos 51, 1<sup>a</sup> Ed. São Carlos, SP, 2010.
- 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.
- GATTI, G.; COSTENARO, D.; VITTONI, C.; PAUL, G.; CROCELLÀ, V.; MANGANO, E.; BRANDANI, S.; BORDIGA, S.; COSSI M.; MARCHESE, L.; BISIO, C. CO<sub>2</sub> 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.
- GOMES, C. B.; FORMOSO, M. L. L.; TRESCASES, J. J.; DUTRA, C. V. **Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia**. 1ed., São Paulo, Edgar Blucher, 1985.
- GOLDSTEIN, J., NEWBURY, D.E., JOY, D.C., LYMAN, C.E., ECHLIN, P., LIFSHIN, E., SAWYER, L., MICHAEL, J.R. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. 3 ed., United States of America, Springer, 2003.
- 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.
- GUTIÉRREZ, O. Y.; AYALA, E.; PUENTE, I.; KLIMOVA, T. APPLICATION OF NEW ZRO<sub>2</sub>-SBA-15 MATERIALS AS CATALYTIC SUPPORTS: STUDY OF INTRINSIC ACTIVITY OF MO CATALYSTS IN DEEP HDS. **Chemical Engineering Communications**, v. 196:10, p. 1163-1177, 2009.
- HATTORI, H.; ONO, Y. **Solid Acid Catalysis: From Fundamentals to Applications**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2015.
- 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.
- HU, Y.; ZHI, Z.; ZHAO, Q.; WU, C.; ZHAO, P.; JIANG, H.; JIANG, T.; WANG, S. 3D cubic mesoporous silica microsphere as a carrier for poorly soluble drug carvedilol. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 147, p. 94–101, 2012.
- 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, v. 1176-1191, 1994.
- INTERNACIONAL ENERGY AGENCY. **The Technology Roadmap, Carbon capture and storage**, Paris, 2013.
- JANG, H. T.; PARK, Y.; KO, Y. S.; LEE, J. Y.; MARGANDAN, B. Highly siliceous MCM-48 from rice husk ash for CO<sub>2</sub> adsorption. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 3, p. 545–549, 2009.
- 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, D. J.; JIMÉNEZ-JIMÉNEZ, J.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; MAIRELES-TORRES, P.; OLIVERA-PASTOR, P.; RODRIGUEZ-CASTELLÓN, E.; ROZIÈRE, J. Surface characterisation of zirconium-doped mesoporous silica. **Chem. Commun.**, p. 431-432, 1997.

KANNICHE, M.; GROS-BONNIVARD, R.; JAUD, P.; VALLE-MARCOS, J.; AMANN, J-M.; BOUALLOU, C. Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO<sub>2</sub> capture. **Applied Thermal Engineering**, v. 30, p. 53-62, 2010.

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.

KWAK, N-S.; LEE, J. H.; LEE, I. Y.; JANG, K. R.; SHIM, J-G. A study of the CO<sub>2</sub> capture pilot plant by amine absorption. **Energy**, v. 47, p. 41-46, 2012.

LA-SALVIA, N.; LOVÓN-QUINTANA, J. J.; LOVÓNA, 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.

LE QUÉRÉ, C. et al. Global Carbon Budget 2017. **Earth Syst. Sci. Data**, v. 10, p. 405-448, 2018.

LEE, C. K.; LIU, S. S.; JUANG, L. C.; WANG, C. C.; LIN, K. S.; LYU, M. D. Application of MCM-41 for dyes removal from wastewater. **J. Hazard. Mater.**, v. 147, p. 997, 2007.

LIMA, R. O. **Pirólise térmica e catalítica de resíduos de vácuo gerados no refino de petróleo**. 2011. 147 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

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. CO<sub>2</sub> adsorption properties and thermal stability of different amine-impregnated MCM-41 materials. **J. Fuel Chem. Technol.**, v. 41, p. 469-476, 2013.

MEIJERS, A. C. Q. M.; DE JONG, A. M.; VAN GRUIJTHUIJSEN, L. M. P.; NIEMANTSVERDIET, J. W. Preparation of zirconium oxide on silica and characterization by X-ray photoelectron spectroscopy, secondary ion mass spectrometry, temperature programmed oxidation and infra-red spectroscopy. **Applied Catalysis**, v. 70, p. 53-71, 1991.

MOAZZEM, S.; RASUL, M.G.; KHAN, M.M.K. A Review on Technologies for Reducing CO<sub>2</sub> Emission from Coal Fired Power Plants. **Thermal Power Plants**, chapter 11, 2012.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**, Editora, São Paulo, p. 300 2002.

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.

NAWROCKI, J. Chemistry of zirconia and its use in chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 657, p. 229-282, 1993.

NAKASHIMA, M.; SHIMADA, S.; INAGAKI, M. On the adsorption of CO<sub>2</sub> by molecular sieve carbons Volumetric and gravimetric studies. **Carbon**, v. 33, p. 1301-1306, 1995.

OLAJIRE, A. A. CO<sub>2</sub> capture and separation technologies for end-of-pipe applications – A review. **Energy**, v. 35, p. 2610-2628, 2010.

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 CO<sub>2</sub> capture. **Energy Procedia**, v. 4, p. 1228–1234, 2011.

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 (12), p. 1579-1586, 2010.

RAHMAN, N. B. A.; RASID, H. M.; HASSAN, H. M.; JALIL, M. N.; Synthesis and characterization of mesoporous sílica MCM-41 and SBA-15 from power plant bottom ash, Malaysian. **Journal of Analytical Sciences**, v. 20, p. 539-545, 2016.

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.

ROLAND, E.; KLEINSCHIMDT, P. **Zeolites - ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**, v. 1, Wiley-VCH on-line Library, 2005.

RUBIN, E. S.; RAO, A. B. A Technical, Economic and Environmental Assessment of Amine-based CO<sub>2</sub> Capture Technology for Power Plant Greenhouse Gas Control. **Environ. Sci. Technol.**, v. 36 (20), p. 4467–4475, 2002.

SAKWA-NOVAK, M. A.; HOLEWINSKI, A.; HOYT, C. B.; YOO, C.-J.; CHAI, S.-H.; DAI, S.; JONES, C. W. Probing the Role of Zr Addition versus Textural Properties in Enhancement of CO<sub>2</sub> Adsorption Performance in Silica/PEI Composite Sorbents. **Langmuir**, v. 31 (34), p. 9356–9365, 2015.

SANTOS, T. C.; RONCONI, C. M. Captura de CO<sub>2</sub> em Materiais Híbridos. *Rev. Virtual Quim.*, v. 6 (1), p. 112-130, 2014.

SANZ, R.; CALLEJA, G.; ARENCIBIA, A.; SANZ-PÉREZ, E. S. CO<sub>2</sub> adsorption on branched polyethyleneimine-impregnated mesoporous silica SBA-15. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 5323–5328, 2010.

SHAFEEYAN, M. S.; DAUD, W. M. A. W.; HOUSHMAND, A.; SHAMIRI, A. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 89, p. 143–151, 2010.

SHETE, S. B.; JOSHI, U. D. Synthesis and characterization of high quality mesoporous material SBA-16 with ultrasonication. **Journal of Applied Physics**, v.7, p. 50-53, 2015.

SILVERSTEIN, R. M. **Identificação Espetrométrica de Compostos Orgânicos**. 7 Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. p. 490.

SIRIWARDANE, R. V.; SHEN, M-S.; FISHER, E. P. Adsorption of CO<sub>2</sub> on Zeolites at Moderate Temperatures. **Energy & Fuels**, v. 19, p. 1153-1159, 2005.

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.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5 ed. Porto Alegre, Bookman, 2002.

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 CO<sub>2</sub> 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.

STEVENS, W. J. J.; LEBEAU, K.; MERTENS, M.; VAN TENDELOO, G.; COOL, P.; VANSANT, E. F. Investigation of the Morphology of the Mesoporous SBA-16 and SBA-15 **Materials. J. Phys. Chem. B**, v. 110, p. 9183–9187, 2006.

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. **Chem. Rev.**, v. 112, p. 724–781, 2012.

WANG, J.; GE, H.; BAO, W. Synthesis and characteristics of SBA-15 with thick pore wall and high hydrothermal stability. **Materials Letters**, v. 145, p. 312–315, 2015.

WANG, W.; SHAN, W.; RU, H.; WU, N. A facile and versatile partitioned cooperative self-assembly process to prepare SBA-15's with larger mesopores, high microporosity and tunable particle sizes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 32, pp.12059 – 12067, 2011.

WILSON, K.; LEE, A. F. Catalyst design for biorefining. **Phil. Trans. R. Soc. A**, v. 374, q. 2061.

XIAO, L.; LI, J.; JIN H.; XU, R. Removal of organic templates from mesoporous SBA-15 at room temperature using UV/dilute H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 96, p. 413, 2006.

XU, X.; SONG, C.; ANDRESEN, J. M.; MILLER, B. G.; SCARONI, A. W. Novel Polyethylenimine-Modified Mesoporous Molecular Sieve of MCM-41 Type as High-Capacity Adsorbent for CO<sub>2</sub> Capture. **Energy & Fuels**, v. 16, p. 1463-1469, 2002.

YOO, C-J. **Direct CO<sub>2</sub> Capture From Ambient Air with Amine Functionalized Silica and Cellulose Materials**. Tese. School of Chemical and Biomolecular Engineering, Georgia Institute of Technology. Georgia, 2015 (Master of Science in Paper Science Engineering).

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, 1998a.

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, 1998b.

ZHENGKAI, C.; PENG, D.; AIJUN, D.; RONG, G.; ZHEN, Z.; HONG, L.; ZHANG, P. Z.; CHUNMING, X.; ZHENTAO, C. Synthesis of Mesoporous Materials SBA-16 with Different Morphologies and Their Application in Dibenzothiophene Hydrodesulfurization. **Chemical Engineering Science**, v. 155, p. 141-152, 2016.