



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



DAVID CLEBSON DE MELO SILVA

**Adsorção de CO<sub>2</sub> em peneiras moleculares mesoporosas a base de óxido de alumínio.**

MACEIÓ

2020

DAVID CLEBSON DE MELO SILVA

**Adsorção de CO<sub>2</sub> em peneiras moleculares mesoporosas a base de óxido de alumínio.**

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

Orientador: Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Soraya Lira Alencar

MACEIÓ

2020

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

S586a Silva, David Clebson de Melo.  
Adsorção de CO<sub>2</sub> em peneiras moleculares mesoporosas a base de óxido de alumínio  
/ David Clebson de Melo Silva. – 2020.  
69 f. : il. color.

Orientador: Antonio Osimar Sousa da Silva.  
Co-orientadora: Soraya Lira Alencar.  
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas.  
Centro de Tecnologia. Maceió, 2020.

Bibliografia: f. 60-67.  
Apêndice: f. 68-69.

1. Dióxido de carbono - Adsorção. 2. Peneira molecular mesoporosa. 3. Óxido de alumínio. I. Título.

CDU: 66.074.33

David Clebson de Melo Silva

**Adsorção de CO<sub>2</sub> em peneiras moleculares mesoporosas a  
base de óxido de alumínio**

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

Aprovada em: Maceió, 24 de Julho de 2020.

**BANCA EXAMINADORA**

*Antonio Osimar S. Silva*

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

*Soraya Lira Alencar*

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Soraya Lira Alencar (Coorientadora - CTEC/UFAL)

*Maritza Montoya Urbina*

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maritza Montoya Urbina (PPGEQ/UFAL)

*Lucas Meili*

Prof. Dr. Lucas Meili (PPGEQ/UFAL)

*Antonio Souza de Araujo*

Prof. Dr. Antônio Souza de Araujo (UFRN)

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus, pelo dom da vida e do conhecimento que me foi dado.

À mais uma etapa da minha vida, dedico esta conquista aos meus pais Claudio José da Silva e Cídia Maria de Melo Silva. Muito obrigado pelo apoio e paciência que tem tido comigo por todos esses anos. Tudo que tenho feito também é por vocês!

Ao meu orientador Prof. Dr. Antonio Osimar, que me orienta nessa jornada de pesquisa desde a graduação, em 2012. E também a minha coorientadora, Profa. Dra. Soraya Alencar, que me ajuda sempre que preciso.

Aos meus amigos e colegas do Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat), pela amizade e colaboração nessa empreitada. Um obrigado especial para Thaís Regina, Julyane Rocha, Diogo Pimentel e Pedro Fernandes.

Aos meus amigos de fora da universidade que me acompanham desde antes do ingresso nisso tudo, e também aqueles que surgiram durante essa caminhada, muito obrigado por entenderem os vários momentos de ausência necessários para dedicar tempo às atividades curriculares.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a finalização desse trabalho. Muito obrigado!

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor,  
mas lutei para que o melhor fosse feito.  
Não sou o que deveria ser,  
mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

Marthin Luther King

## RESUMO

Devido a demanda em diminuir as concentrações excessivas de gás carbônico no ambiente, várias tecnologias têm sido estudadas e desenvolvidas para este fim. Atualmente, o uso de peneiras moleculares tem sido utilizado e otimizado, devido a eficiência de captura do CO<sub>2</sub> e facilidade de recuperação do material evitando perdas. As peneiras moleculares mesoporosas se destacam, pois, sua estrutura permite o acesso das moléculas ao interior dos poros com facilidade, uma vez que possuem área superficial e volume de poros elevados, e é estável termicamente. Este trabalho teve como objetivo utilizar peneiras moleculares, a base de óxidos de alumínio, para adsorção de CO<sub>2</sub>. Foi avaliado a temperatura de tratamento da síntese (60, 90, 120, 150 e 180 °C) e o uso dois agentes direcionadores diferentes: o ácido caprílico e o ácido esteárico. Essa diferença no agente direcionador provocou mudança nas propriedades texturais do material. Os materiais foram caracterizados por adsorção de nitrogênio a -196°C, análises termogravimétricas (TGA/DTA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), dessorção de CO<sub>2</sub> à temperatura programada (TPD-CO<sub>2</sub>). Os adsorventes preparados foram submetidos à avaliação da capacidade de adsorção do dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) através do método termogravimétrico. Todas as amostras obtiveram resultados próximo em relação a área superficial ( $305 \pm 13 \text{ m}^2/\text{g}$ ), havendo uma tendência de aumento proporcional do diâmetro de poro à medida que houve o aumento da temperatura de tratamento da síntese. As análises termogravimétricas mostraram que houve a saída do composto orgânico e que, quanto maior a temperatura de tratamento térmico na síntese, maior a temperatura de remoção do tensoativo indicada/observada pelas curvas termogravimétricas. As micrografias de varredura mostram que há uma maior aglomeração das partículas quando há o aumento da temperatura de síntese. As amostras sintetizadas com ácido caprílico tiveram a quantidade de sítios básicos por grama de adsorvente reduzidos, enquanto que as sintetizadas com ácido esteárico aumentaram, à medida que se elevou a temperatura de tratamento. Os resultados obtidos nos ensaios de adsorção de CO<sub>2</sub> demonstraram que quanto maior a temperatura de tratamento térmico na síntese, maior a capacidade de adsorção, chegando a 24,6 e 26,79 mg<sub>CO2</sub>/g<sub>ads</sub> para as amostras sintetizadas com ácido caprílico e ácido esteárico ambas tratadas a 180 °C, respectivamente, cujo valor corresponde a um aumento de 237 e 414%, respectivamente, em relação com as mesmas amostras tratadas a 60 °C.

Palavras-chaves: Gás carbônico; Adsorção; Peneiras moleculares; Mesoporo, Óxido de alumínio.

## ABSTRACT

Due to the demand to reduce excessive concentrations of carbon dioxide in the environment, several technologies have been studied and developed for this purpose. Currently, the use of molecular sieves has been used and optimized, due to the efficiency of CO<sub>2</sub> capture and the easy recovery of the material, avoiding losses. The mesoporous molecular sieves stand out, because their structure allows the access of the molecules to the interior of the pores with ease, since they have high surface area and volume of pores, and are thermally stable. This work aimed to use molecular sieves, based on aluminum oxides, for CO<sub>2</sub> adsorption. The synthesis treatment temperature (60, 90, 120, 150 and 180 °C) was evaluated and the use of two different directing agents: caprylic acid and stearic acid. This difference in the driving agent caused a change in the textural properties of the material. The materials were characterized by nitrogen adsorption at -196 °C, thermogravimetric analysis (TGA/DTA), scanning electron microscopy (SEM), CO<sub>2</sub> desorption at the programmed temperature (TPD-CO<sub>2</sub>). The prepared adsorbents were subjected to the evaluation of the carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) adsorption capacity using the thermogravimetric method. All samples obtained results close to the surface area (305 ± 13 m<sup>2</sup>/g), with a trend of proportional increase in the pore diameter as the synthesis treatment temperature increased. Thermogravimetric analyzes showed that the organic compound left and that the higher the temperature of the heat treatment in the synthesis, the higher the temperature of removal of the surfactant indicated/observed by the thermogravimetric curves. The scanning micrographs show that there is a greater agglomeration of the particles when the synthesis temperature increases. Samples synthesized with caprylic acid had the number of basic sites per gram of adsorbent reduced, while those synthesized with stearic acid increased, as the treatment temperature increased. The results obtained in the CO<sub>2</sub> adsorption tests showed that the higher the heat treatment temperature in the synthesis, the greater the adsorption capacity, reaching 24.6 and 26.79 mg<sub>CO2</sub>/g<sub>ads</sub> for samples synthesized with caprylic acid and stearic acid both treated at 180 °C, respectively, whose value corresponds to an increase of 237 and 414%, respectively, in relation to the same samples treated at 60 °C.

Keywords: Carbon dioxide; Adsorption; Molecular sieves; Mesopore, Aluminum oxide.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Emissão de gases do efeito estufa em Gt/ano .....	18
Figura 2 – Processos de emissão de CO <sub>2</sub> em três cenários distintos: pós-combustão, pré-combustão e oxi-combustão .....	21
Figura 3 – Diferentes tecnologias de captura, armazenamento e utilização do CO <sub>2</sub> .....	22
Figura 4 – Esquema ilustrativo de quatro técnicas de separação de gases .....	23
Figura 5 – Isotermas de adsorção de distintos comportamentos .....	27
Figura 6 – Estrutura de rede das zeólitas .....	29
Figura 7 – Mesofases típicas da família M41S .....	31
Figura 8 – Possíveis mecanismos para a formação do MCM-41 .....	33
Figura 9 – Esquema simplificado das etapas que levam a produção de materiais mesoporosos por meio dos modelos <i>soft-</i> e <i>hard-templating</i> .....	33
Figura 10 – Classificação das isotermas de adsorção e dessorção segundo a IUPAC .....	36
Figura 11 – Perfil das histereses de adsorção e dessorção de nitrogênio .....	37
Figura 12 – Representação das curvas de TG e DTG .....	38
Figura 13 – Fluxograma de síntese das amostras .....	41
Figura 14 – Isoterma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> a -196 °C das amostras de óxido de alumínio mesoporosos sintetizadas com ácido caprílico em diversas temperaturas .....	46
Figura 15 – Isoterma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> a -196 °C das amostras de óxido de alumínio mesoporosos sintetizadas com ácido esteárico em diversas temperaturas .....	46
Figura 16 – Curvas de perda de massa e de derivada de perda de massa das amostras sintetizadas. (a) CAP60; (b) CAP90; (c) CAP120; (d) CAP150; (e) CAP180; (f) EST60; (g) EST90; (h) EST120; (i) EST150 e (j) EST180 .....	48
Figura 17 – Micrografias de varredura das amostras sintetizadas, com ampliação de 8000x ( <i>inset</i> ampliação de 18000x). (a) CAP60; (b) CAP90; (c) CAP120; (d) CAP150; (e) CAP180; (f) EST60; (g) EST90; (h) EST120; (i) EST150 e (j) EST180 .....	50
Figura 18 – Curvas de TPD-CO <sub>2</sub> das amostras sintetizadas com ácido caprílico .....	52
Figura 19 – Curvas de TPD-CO <sub>2</sub> das amostras sintetizadas com ácido esteárico .....	53
Figura 20 – Curvas de adsorção de CO <sub>2</sub> das amostras sintetizadas com ácido caprílico em diferentes temperaturas .....	54
Figura 21 – Curvas de adsorção de CO <sub>2</sub> das amostras sintetizadas com ácido esteárico em diferentes temperaturas .....	55

Figura A1. Avaliação dos métodos empregados nas caracterizações das amostras: TPD-  
CO<sub>2</sub>, Adsorção de CO<sub>2</sub> e Adsorção de N<sub>2</sub> para as amostras sintetizadas com ácido  
caprílico. (a) Área superficial, (b) Diâmetro do poro e (c) Volume do poro ..... 68

Figura A2. Avaliação dos métodos empregados nas caracterizações das amostras: TPD-  
CO<sub>2</sub>, Adsorção de CO<sub>2</sub> e Adsorção de N<sub>2</sub> para as amostras sintetizadas com ácido  
esteárico. (a) Área superficial, (b) Diâmetro do poro e (c) Volume do poro ..... 69

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Quantitativo de gases de efeito estufa afetados pela ação humana .....	17
Tabela 2 – Características e procedência dos reagentes empregados na preparação das amostras sintetizadas .....	40
Tabela 3 – Nomenclatura das amostras sintetizadas .....	41
Tabela 4 – Propriedades texturais das amostras de alumina sintetizadas .....	45
Tabela 5 – Quantificação das perdas de massa das amostras sintetizadas .....	47
Tabela 6 – Resultados das caracterizações de basicidade relacionadas ao CO <sub>2</sub> adsorvido por TPD-CO <sub>2</sub> .....	52
Tabela 7 – Capacidades de adsorção para alguns adsorventes encontrados na literatura ..	56

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Ácido caprílico
ADE	Agente direcionador de estrutura
AE	Ácido esteárico
BECCS	Bioenergy with carbon dioxide capture and storage
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CaO	Óxido de cálcio
CCS	Carbon capture and storage
CH <sub>4</sub>	Metano
CMC	Concentração micelar crítica
CO	Monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
DRX	Difratometria de raios X
EtOH	Etanol
GEE	Gases de efeito estufa
H <sub>2</sub> S	Sulfeto de hidrogênio
IEA	International Energy Agency
i-PropAl	Isopropóxido de alumínio
i-PropOH	Isopropanol
i-PropTi	Isopropóxido de titânio
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MUT	Mudanças no uso da terra
N <sub>2</sub>	Nitrogênio
N <sub>2</sub> O	Óxido nitroso
NP	Nanopartícula
PropZr	Propóxido de zircônia
TGA	Análise termogravimétrica
TPD	Dessorção a temperatura programada

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
<b>2.</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>16</b>
<b>2.1.</b>	<b>Objetivo geral .....</b>	<b>16</b>
<b>2.2.</b>	<b>Objetivos específicos .....</b>	<b>16</b>
<b>3.</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>17</b>
<b>3.1.</b>	<b>Emissão de CO<sub>2</sub> no ambiente .....</b>	<b>17</b>
3.1.1.	Emissão de CO <sub>2</sub> na produção de materiais de construção .....	18
3.1.2.	Emissão de CO <sub>2</sub> no solo devido a queima da cana de açúcar .....	19
<b>3.2.</b>	<b>Formas de captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> .....</b>	<b>19</b>
<b>3.3.</b>	<b>Processos físico-químicos utilizados na captura de CO<sub>2</sub> .....</b>	<b>23</b>
3.3.1.	Absorção .....	24
3.3.2.	Membranas.....	24
3.3.3.	Criogenia.....	25
3.3.4.	Adsorção .....	25
<b>3.4.</b>	<b>Materiais adsorventes .....</b>	<b>28</b>
3.4.1.	Carvão ativado .....	28
3.4.2.	Zeólitas.....	28
3.4.3.	Estruturas mesoporosas.....	30
3.4.3.1.	Síntese de materiais mesoporosos.....	31
3.4.3.2.	Alumina.....	34
<b>3.5.</b>	<b>Técnicas de caracterização.....</b>	<b>35</b>
3.5.1.	Adsorção de nitrogênio .....	35
3.5.2.	Análise termogravimétrica (TGA/DTA).....	37
3.5.3.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	38
3.5.4.	Dessorção de CO <sub>2</sub> à temperatura programada (TPD-CO <sub>2</sub> ).....	39
<b>4.</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>40</b>
<b>4.1.</b>	<b>Reagentes utilizados.....</b>	<b>40</b>
<b>4.2.</b>	<b>Síntese das amostras .....</b>	<b>40</b>
<b>4.3.</b>	<b>Calcinação das amostras .....</b>	<b>42</b>
<b>4.4.</b>	<b>Caracterizações físico-químicas.....</b>	<b>42</b>
4.4.1.	Adsorção de nitrogênio .....	42
4.4.2.	Análise termogravimétrica (TGA/DTA).....	42
4.4.3.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	42

4.4.4.	Dessorção de CO <sub>2</sub> à temperatura programada (TPD-CO <sub>2</sub> ).....	43
4.4.5.	Adsorção de CO <sub>2</sub> .....	43
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>44</b>
<b>5.1.</b>	<b>Adsorção de nitrogênio .....</b>	<b>44</b>
<b>5.2.</b>	<b>Análises termogravimétricas.....</b>	<b>47</b>
<b>5.3.</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura .....</b>	<b>49</b>
<b>5.4.</b>	<b>Dessorção de CO<sub>2</sub> à temperatura programada (TPD-CO<sub>2</sub>).....</b>	<b>51</b>
<b>5.5.</b>	<b>Adsorção de CO<sub>2</sub> .....</b>	<b>54</b>
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>57</b>
<b>7.</b>	<b>TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>59</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>60</b>
	<b>APÊNDICE A – Avaliação dos métodos empregados nas caracterizações das amostras</b>	<b>68</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), fundamental na sustentação da vida na terra, quando em excesso, é um dos principais gases de efeito estufa (GEE) que acarreta o aquecimento global e as mudanças climáticas. Esses excessos são resultado de atividades humanas como queima de carvão, emissão de veículos automotores, desmatamento e descargas industriais (GUNATHILAKE et al., 2016).

Entre 1990 e 2016, o Brasil emitiu um total de 62 bilhões de  $\text{tCO}_2$  (toneladas de  $\text{CO}_2$ ), sendo quase 62% desse total gerados por mudanças de uso da terra (MUT). O desmatamento é a principal fonte de emissão do setor de MUT (94% do total do setor para o período 1990-2016). Em 2016, o setor emitiu 1,17 bilhão de  $\text{tCO}_2$ , o que representa 51% das emissões brutas brasileiras para o ano e um aumento em 23% em relação a 2015 (0,97  $\text{tCO}_2$ ) (BRANDÃO JR. et al., 2018). Assim, um controle adequado da concentração atmosférica de  $\text{CO}_2$  é uma questão em desenvolvimento para reduzir a concentração excessiva de  $\text{CO}_2$  na atmosfera.

A técnica de adsorção de  $\text{CO}_2$  em sólidos é muito promissora. De Canck et al. (2013) afirma que este método de utilização de adsorventes sólidos oferece algumas vantagens importantes. O trabalho com sólidos é mais simples, a captação de  $\text{CO}_2$  é alta e líquidos contendo amina são evitados, estes causam a problemática da corrosão. Além disso, o gás capturado pode ser removido do sólido, que pode ser reaproveitado, reduzindo o custo operacional.

Peneiras moleculares mesoporosas, como as aluminas, por possuírem área superficial alta, diâmetro de poro ajustado e possibilidade de alterar as propriedades superficiais, de acordo com a escolha do procedimento de síntese (MÁRQUEZ-ALVAREZ et al., 2008), são muito utilizadas em processos catalíticos e de adsorção. Levando em consideração as propriedades físico-químicas favoráveis e a facilidade de síntese, as aluminas mesoporosas têm sido consideradas um material promissor para catálise industrial e purificação ambiental (SHEN et al., 2015).

Geralmente, as aluminas sintetizadas pelo método de precipitação, apresentam uma área superficial que varia entre 50 e 300  $\text{m}^2/\text{g}$  (ČEJKA, 2003) e o tamanho do poro pode provocar um efeito significativo na atividade, devido a difusão no interior do poro ser um fator importante na cinética da reação (SONG et al., 1991). Por isso há a necessidade de modificar e otimizar o

procedimento de síntese para que os mesoporos sejam mais organizados fazendo com que o material alcance uma alta área superficial.

Um procedimento de síntese de aluminas mesoporosas ocorre na quebra de um alcóxido de alumínio, empregando um ou mais agentes direcionadores de estrutura (ADE's) e estes são classificados como aniônico, catiônico ou neutro, podendo isto ocorrer em meio aquoso ou orgânico. Todos estes parâmetros promovem a síntese de aluminas mesoporosas com área superficial relativamente alta (SONG et al., 1991; MÁRQUEZ-ALVAREZ et al., 2008).

A variação das fontes do metal, do agente direcionador de estrutura e do procedimento de síntese, irá proporcionar relativa diferença na área superficial do material, entre outros parâmetros (PARK et al., 2007; MAJHI et al., 2010). De acordo com Vaudry et al. (1996) quando se utiliza isopropóxido de alumínio e ácido láurico como agente direcionador de estrutura, há a formação de material mesoporoso e este, quando calcinado, apresentou uma área de 710 m<sup>2</sup>/g e diâmetro de poro de 1,9 nm. Por outro lado, tri-sec-butóxido de alumínio e estearato de magnésio como ADE resultou em um material também mesoporoso, mas com área superficial próxima a 300 m<sup>2</sup>/g e tamanho de poro de 3,5 nm (KIM et al., 2003).

Com a problemática ambiental no que tange a emissão de poluentes, este trabalho propõe sintetizar materiais mesoporos a base de óxidos de alumínio para adsorção de CO<sub>2</sub>. Fazendo, também uma comparação na utilização de ácidos caprílico e esteárico como agentes direcionadores de estruturas, uma vez que na literatura há pouca discussão sobre estes, em relação a sua influência nas propriedades texturais e na capacidade de adsorção.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo geral**

O presente trabalho tem como objetivo, a utilização de peneiras moleculares mesoporosas a base de óxidos de alumina, sintetizadas com diferentes agentes direcionadores, para adsorção de CO<sub>2</sub>.

### **2.2. Objetivos específicos**

- Sintetizar amostras de óxidos de alumínio mesoporosos, utilizando agentes direcionadores orgânicos: ácido caprílico e ácido esteárico;
- Verificar a influência da temperatura de tratamento de síntese: 60, 90, 120, 150 e 180 °C;
- Caracterizar as amostras por Adsorção de Nitrogênio, Termogravimetria e Microscopia Eletrônica de Varredura, afim de verificar a efetividade da formação dos mesoporos, avaliar a estabilidade térmica e comprovar a eficácia do método de síntese;
- Verificar a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> através da quantificação de sítios básicos por meio de experimentos de Dessorção a Temperatura Programada de CO<sub>2</sub> (TPD-CO<sub>2</sub>);
- Verificar a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> através do método gravimétrico.

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1. Emissão de CO<sub>2</sub> no ambiente

O carbono presente na atmosfera existe principalmente na forma de CO<sub>2</sub> e o aumento de sua concentração está ligado ao aumento na combustão de combustíveis fósseis. Os principais GEE são: o dióxido de carbono, o metano, o óxido nitroso. Também são GEE indiretos: monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis (MATTOS, 2001; FANTI, 2015).

As medições ordenadas diretas da concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera começaram em meados do século XX, pouco tempo depois o mesmo aconteceu para outros gases como o metano. No entanto, dados medidos a partir de amostras de gelo revelaram uma mudança na concentração para alguns gases de efeito estufa (IPCC, 2001). Esses dados revelam a influência humana na concentração desses gases na atmosfera através do tempo, conforme mostrado na Tabela 1.

**Tabela 1. Quantitativo de gases de efeito estufa afetados pela ação humana.**

	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O
<b>Concentração Pré-Industrial</b>	~ 280 ppm	~ 700 ppb	~ 270 ppb
<b>Concentração em 1998</b>	365 ppm	1745 ppb	314 ppb
<b>Taxa de alteração na concentração<sup>b</sup></b>	1,5 ppm/ano <sup>a</sup>	7,0 ppb/ano <sup>a</sup>	0,8 ppb/ano
<b>Tempo de permanência na atmosfera</b>	5 a 200 anos <sup>c</sup>	12 anos	114 anos

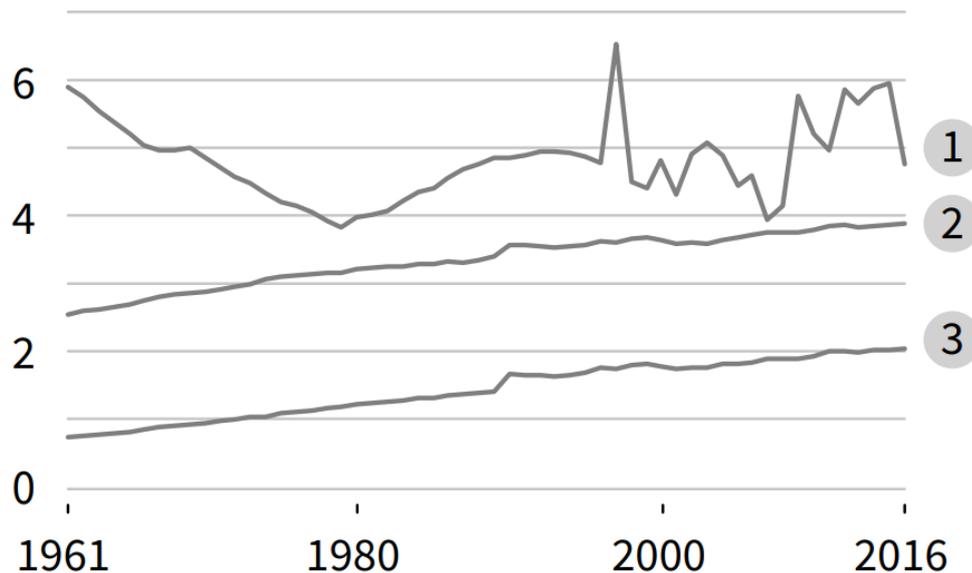
FONTE: (IPCC, 2001, adaptado). <sup>a</sup> Taxa variou entre 0,9 ppb/ano e 2,8 para CO<sub>2</sub> e entre 0 e 13 ppb/ano para o CH<sub>4</sub> entre 1990 e 1999. <sup>b</sup> Taxa calculada entre 1990 e 1999. <sup>c</sup> Não há tempo de vida definido para o CO<sub>2</sub> devido a diferentes taxas usadas por diferentes processos de remoção.

Entre os anos de 1750 e 2000 estimou-se que 282 bilhões de toneladas de carbono foram lançadas na atmosfera através da queima de combustíveis fósseis, o que representa 64% de todo o CO<sub>2</sub> emitido para o período (SEINFELD; PANDIS, 2006). De toda a emissão, cerca de 43% permaneceu na atmosfera. Os demais 57% foram transferidos para os oceanos e para a biosfera.

Outras atividades como agricultura, silvicultura e outras formas de uso da terra foram responsáveis por cerca de 13% do CO<sub>2</sub>, 44% do metano (CH<sub>4</sub>) e 82% das emissões de óxido

nitroso (N<sub>2</sub>O) das atividades humanas em todo o mundo entre 2007 e 2016, representando 23% (12,0 ± 3,0 GtCO<sub>2</sub>/ano) do total de emissões líquidas de GEE causadas pelo homem, apresentados na Figura 1. A resposta natural da terra às mudanças ambientais induzidas pelo homem causou uma redução líquida de cerca de 11,2 GtCO<sub>2</sub>/ano, o que é equivalente a 29% das emissões totais de CO<sub>2</sub>. Porém, essa diminuição é incerta devido às mudanças climáticas. Se as emissões associadas às atividades de pré e pós-produção no sistema alimentar global forem incluídas, estima-se que as emissões estejam em torno de 21 a 37% do total das emissões antropogênicas líquidas de GEE (IPCC, 2019).

**Figura 1.** Emissão de gases do efeito estufa em Gt/ano.



FONTE: (IPCC, 2019) (1) Emissão de CO<sub>2</sub> proveniente de silvicultura e outros usos de terra; (2) Emissão em peso de metano proveniente da agricultura; (3) Emissão de N<sub>2</sub>O proveniente da agricultura.

### 3.1.1. Emissão de CO<sub>2</sub> na produção de materiais de construção

De acordo com Freitas (2009), a indústria da construção e fabricação dos materiais, é conhecida como grande consumidora de recursos naturais e energia, o que provoca a geração de resíduos sólidos e líquidos, que serão dispostos no ar, água ou solo. Essas disposições promovem desequilíbrio e contribuem para o aparecimento de diversos problemas ambientais, como chuva ácida, efeito estufa e aquecimento global (PIGA; MANSANO, 2015).

O Óxido de Cálcio (CaO), comercialmente conhecido como cal virgem, está entre os dez produtos de origem mineral mais consumido, além de ser um dos materiais de construção mais antigos do mundo. A produção do CaO se dá através da decomposição térmica de rochas calcárias em diversos tipos de fornos, a uma temperatura média de 900 °C, conforme representado pela Equação 1 (CUNHA, 2015).



Se considerarmos apenas as transformações químicas, para cada tonelada de cal virgem produzida, é necessária 1,75 tonelada de calcário, liberando cerca de 770 kg de CO<sub>2</sub> na atmosfera. Segundo Soares (2007), essas emissões de dióxido de carbono, ocorrem nos processos de extração e calcinação da matéria prima.

### 3.1.2. Emissão de CO<sub>2</sub> no solo devido a queima da cana de açúcar

A cana-de-açúcar é uma cultura de destaque no cenário brasileiro, isso se deve à sua grande capacidade de produção de energia por meio da sua biomassa e pelo uso do etanol, em substituição aos combustíveis fósseis. Porém, o ciclo de cultivo da cana-de-açúcar tem sido estudado, devido aos impactos causados no solo e na atmosfera desde o plantio até a sua conversão em produtos finais. A queima do canavial antes da colheita é uma prática frequente no Brasil, devido a facilidade no corte manual, porém, esse processo tem sido discutido em relação aos seus efeitos na qualidade do solo e do meio ambiente (TAVARES, 2014).

De acordo com Lima et al. (2006), a queima da cana-de-açúcar para seu despalhamento antes da colheita, é responsável por cerca de 98% das emissões de gases provenientes da queima de resíduos agrícolas no Brasil. Macedo et al. (2004) detectaram que para cada tonelada de cana queimada na colheita, são emitidos 4 kg de material particulado e 28 kg de carbono orgânico e para cada tonelada de colmo restam 145 kg de matéria seca, destes, 101 kg são de palha.

## 3.2. Formas de captura e armazenamento de CO<sub>2</sub>

Budinis (2020) e o relatório da *International Energy Agency* (IEA) (2015) são claros ao afirmar que a solução de geoengenharia de captura e armazenamento de carbono - CCS (sigla em inglês para *carbon capture and storage*) é a única tecnologia que pode reduzir significativamente as emissões provenientes de combustíveis fósseis. Sem esse método, os

objetivos a longo prazo para desacelerar o problema do aquecimento global talvez não sejam obtidos.

Essa tecnologia consiste, basicamente, em três partes: captura, transporte e armazenamento. O sistema retira CO<sub>2</sub> diretamente do ar ou até antes de entrar em contato com o ar, ou seja, antes da emissão sair da chaminé de uma indústria, por exemplo. Primeiro é necessário separar o CO<sub>2</sub> dos outros gases e convertê-lo para forma líquida por processos físico-químicos. Assim, ele pode ser conduzido através de tubulações e armazenado em compartimentos subterrâneos. (IEA, 2015).

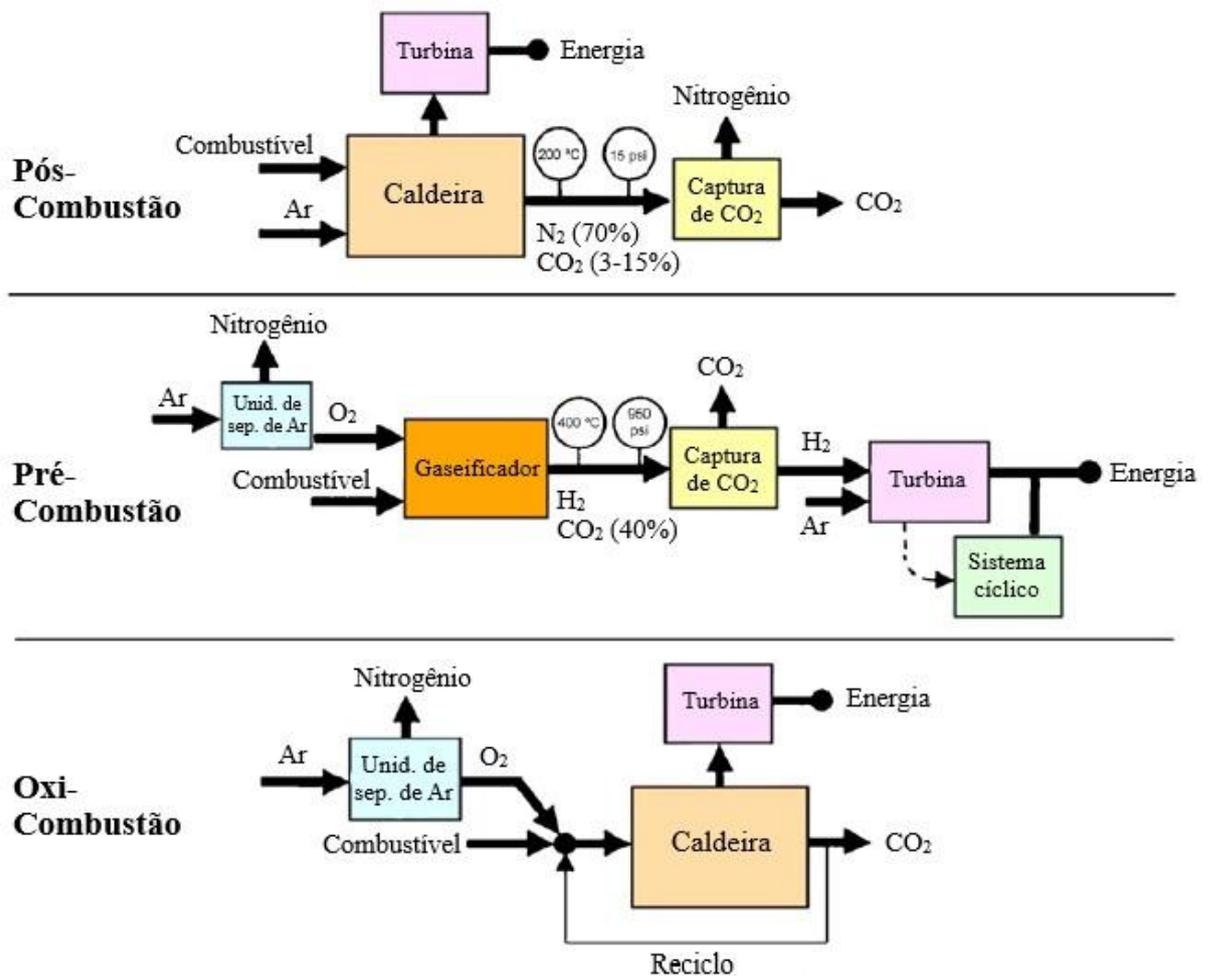
Além de reduzir emissões de geração de energia, a tecnologia CCS também tem muita eficiência se aplicada em grandes fontes poluidoras, como indústrias de aço e ferro, cimento, refinarias, entre outros. O CCS é capaz de reduzir em 13% a concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera, necessária para evitar o aumento da temperatura global em 2 °C previsto para 2050. Por outro lado, as energias renováveis deverão contribuir para a diminuição em 30% de CO<sub>2</sub> atmosférico (IEA, 2015).

Outra técnica que pode neutralizar o carbono, é o uso da biomassa combinada com o CCS, chamada de BECCS (*bioenergy with carbon dioxide capture and storage*). A biomassa utilizada para biocombustíveis é derivada das plantas em que seu crescimento já há a captura de CO<sub>2</sub>. Mas este é novamente produzido e lançado na atmosfera quando convertido em energia, mesmo que em quantidades menores que os combustíveis fósseis. Todavia, se este CO<sub>2</sub> for capturado e conduzido para um local de estoque permanente, como o subsolo, isso irá provocar em uma remoção negativa de CO<sub>2</sub>, ou seja, será capturada uma quantidade maior do que é emitido. Os empecilhos encontrados para essa técnica são a disponibilidade de terra para a plantação da biomassa, um cultivo sustentável e a capacidade de armazenamento (IPCC, 2014).

Os métodos de captura e armazenamento de carbono descritos se mostram vantajosos, pois possuem grande potencial de contribuição para reduzir o aquecimento global, além de proporcionar benefícios econômicos. O CSS pode ser aplicado em cenários para compensar emissões residuais onde a mitigação é mais cara. Deve-se levar em consideração que, como toda tecnologia, o CCS possui vantagens e desvantagens que precisam ser consideradas na escolha de projetos de neutralização de carbono. O CCS está disponível no mercado e é uma opção que pode levar a produção de carbono-negativo, estabilizando o ciclo natural do carbono com o tempo (IPCC, 2014).

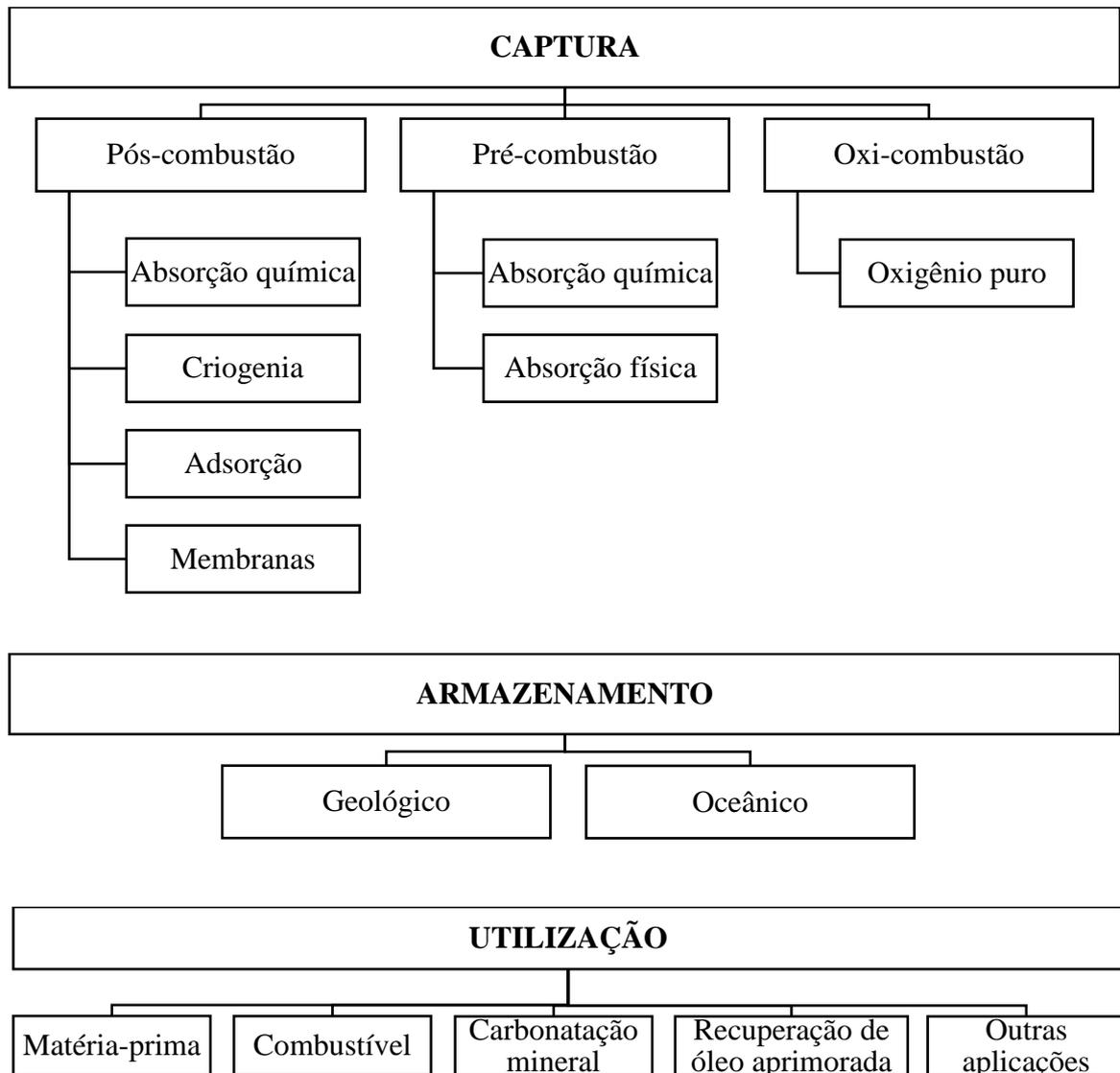
Os processos de combustão para geração de energia estão diferenciados em três cenários: pós-combustão, pré-combustão e oxi-combustão, com distintas condições, que podem ser observadas nas Figuras 2 e 3.

**Figura 2.** Processos de emissão de CO<sub>2</sub> em três cenários distintos: pós-combustão, pré-combustão e oxi-combustão.



FONTE: (FIGUEROA et al., 2008, adaptado).

**Figura 3.** Diferentes tecnologias de captura, armazenamento e utilização do CO<sub>2</sub>.



FONTE: (CUÉLLAR-FRANCA; AZAPAGIC, 2015, adaptado).

A pós-combustão, caso mais comum na geração de vapor d'água e de energia termoelétrica, utiliza o ar atmosférico como gás comburente para queima do combustível e produção de energia, com emissão de N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, além de vapor d'água, que pode ser removido por condensação. Na pré-combustão ocorre a conversão prévia de combustíveis em gases de síntese (CO + H<sub>2</sub>), com conseqüente separação da pequena quantidade de CO<sub>2</sub> formado. No entanto, esta via implica na alteração da matriz energética mundial de combustíveis baseados em carbono para hidrogênio, tendo como produto final da combustão somente a água. Por fim, a oxi-combustão compreende o processo em que a combustão para a produção de energia ocorre

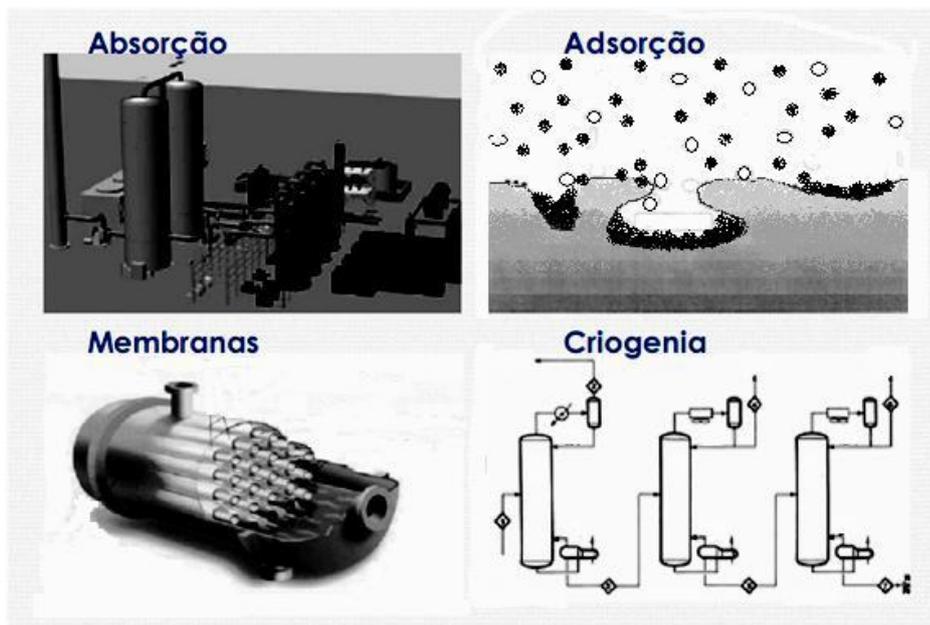
em atmosfera com excesso de oxigênio, que é obtido do ar, após uma separação do nitrogênio e dos outros gases. Quando não há nitrogênio, os produtos de combustão são apenas  $\text{CO}_2$  e vapor de água, que podem ser prontamente separados por condensação (KANNICHE et al., 2010).

Na pós-combustão, os gases gerados (basicamente  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$ ) devem ser separados. A grande dificuldade para esta separação está na baixa concentração de  $\text{CO}_2$ , cerca de 10%, e nas temperaturas relativamente altas, que dificultam a fisissorção como tecnologia de captura. Há ainda um quarto aspecto, que diz respeito ao  $\text{CO}_2$  gerados em processos industriais como subproduto ou agente contaminante. É o caso do  $\text{CO}_2$  presente em excesso em muitas reservas de gás natural, além daquele produzido em processos industriais como a produção da amônia, fermentações alcoólicas, entre outros (CONINCK et al., 2009).

### 3.3. Processos físico-químicos utilizados na captura de $\text{CO}_2$

As principais tecnologias com potencial de aplicações à captura de  $\text{CO}_2$  são absorção, adsorção, membranas e criogenia e encontram-se ilustradas na Figura 4.

**Figura 4.** Esquema ilustrativo de quatro técnicas de separação de gases



FONTE: (BEZERRA, 2010).

### 3.3.1. Absorção

A absorção é uma técnica usual, já utilizada em processos industriais para captura de CO<sub>2</sub> (principalmente na produção de amônia). O processo convencional utiliza uma coluna de absorção por onde passa o gás de queima, que é então absorvido por solventes orgânicos, normalmente aminas. A partir daí, há a separação do CO<sub>2</sub> que ficará absorvido a medida que os demais gases saem da coluna de absorção livres de CO<sub>2</sub> (EBNER; RITTER, 2009). A técnica de absorção representa a maioria dos processos de captura de CO<sub>2</sub>, mais ainda nas indústrias petroquímicas. É bastante eficiente em processos que exijam elevado grau de pureza, uma vez que os solventes de amina apresentam boa reatividade e alta seletividade.

Apesar disso, exige um grande consumo de energético por utilizar materiais com baixo tempo de vida útil, além de dificuldades frequentes na operação, como a formação de espuma (THITAKAMOL et al., 2009), elevada volatilidade, degradação oxidativa e corrosividade elevada (KOTHANDARAMAN, 2010). Além disso, o processo de captura de CO<sub>2</sub> utilizando solventes líquidos depende diretamente do desempenho dos absorventes que, para as aminas, perde a eficiência quando é degradada e não conseguirá absorver o CO<sub>2</sub>. Esta degradação é influenciada pela temperatura, concentração da amina, carga de CO<sub>2</sub> e presença de oxigênio (ZHANG et al., 2011).

### 3.3.2. Membranas

A tecnologia de separação por membranas é bastante estudada, já que desde 1980 são comercializadas unidades de membranas de separação para gases em processos industriais, tais como separação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S (SHEKHAWAT et al., 2003; EBNER; RITTER, 2009). A separação por membranas se baseia em diferentes tamanhos e pesos moleculares dos gases em mistura, bem como nas diferentes propriedades e interações químicas intra e intermoleculares. As membranas podem ser compostas de diferentes materiais, como carbono, aminas e principalmente polímeros (SHEKHAWAT et al., 2003; BASU et al., 2004; SANDRU et al., 2010). Para a molécula de CO<sub>2</sub>, de 0,33 nm de diâmetro, esta técnica tem capacidade de separá-la de outros gases leves (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) de maiores diâmetros. Além disso, em determinados materiais, seu peso molecular e sua polaridade facilitam sua difusão e seletividade (EBNER; RITTER, 2009).

Diferentemente da técnica de absorção, a separação por membranas não necessita de agentes de separação, ou agentes que envolvam mudanças de fases, portanto os custos com

regeneração e mudança de fase não interferem. Além disso, os processos com membranas apresentam baixa necessidade de manutenção (EBNER; RITTER, 2009). As primeiras unidades de separação por membranas em grande escala utilizavam acetato de celulose na remoção de CO<sub>2</sub> do gás natural. Em seguida fez-se uso de poliamidas, poliaramidas e, mais recentemente, os polímeros vítreos. Como desvantagem, a predisposição a hidrocarbonetos pesados provoca danos, muitas vezes irreversíveis, inutilizando a membrana (EBNER; RITTER, 2009; SANDRU et al., 2010).

### 3.3.3. Criogenia

A criogenia separa gases de diferentes pressões de vapor por meio da redução da temperatura. Os processos com criogenia apresentam a vantagem de não utilizar nenhum material químico, adsorvente ou elevadas pressões, evitando etapas de pré e pós-tratamento (STEFANI, DE et al., 2003; TUINIER et al., 2010). Por outro lado, este processo apresenta dificuldades quanto ao entupimento de colunas e tubulações ou perda expressiva de pressão durante os ciclos de captura (TUINIER et al., 2010).

Um dos principais problemas não resolvidos nas indústrias de separação de ar é o conhecimento preciso da taxa de deposição sólida de contaminantes do ar na unidade de criogenia. Se os contaminantes do ar – hidrocarbonetos e dióxido de carbono – tiverem um alto ponto de fusão em relação à temperatura do oxigênio líquido, eles poderão solidificar e causar tampões durante o processo de separação do ar. Esse tem sido o principal motivo de sérios problemas de segurança em muitas plantas em todo o mundo, especialmente quando os depósitos sólidos são inflamáveis (STEFANI, DE et al., 2003; TUINIER et al., 2010). Contudo, estudos recentes têm buscado solucionar esta problemática (TUINIER et al., 2010).

### 3.3.4. Adsorção

A adsorção é um processo físico-químico no qual alguns componentes de uma fase fluida (gás ou líquido) são transferidos (adsorvidos) para a superfície de um sólido (adsorvente). O conceito de adsorvente aplica-se, comumente, a um sólido que mantém o soluto na sua superfície pela ação de forças físicas, e a substância adsorvida é denominada adsorvato (ROUQUEROL et al., 2014). O processo ocorre de forma espontânea do ponto de vista termodinâmico, pois quando o fluido se encontra adsorvido, suas moléculas possuem menor energia interna em relação ao momento em que se encontravam no fluido livre. No momento

da transição (da fase fluida para a fase adsorvida), nota-se a liberação de energia na forma de calor.

De acordo com a intensidade e a natureza das forças entre o adsorvente e o adsorvato, o fenômeno pode ser classificado em adsorção física (fisissorção) ou química (quimissorção). No processo de adsorção física, as moléculas fixam-se na superfície do adsorvente devido a forças físicas de Van der Waals podendo formar várias camadas. Estas interações, apesar de ter um longo alcance, são fracas. A energia gerada quando uma partícula é fisicamente adsorvida é da mesma ordem da entalpia de condensação. Como não ocorre quebra ou formação de ligação e a natureza química do adsorvato é inalterada, diz-se que é uma adsorção não específica (ORTIZ, 2000). Na adsorção química, as moléculas do fluido adsorvido interagem com o adsorvente por meio de ligações químicas, formando um composto químico de superfície por meio de ligações químicas, ou complexo de adsorção. As ligações formadas podem ser iônicas, covalentes ou uma mistura das duas (MCCASH, 2001).

Para se estudar o processo de adsorção, deve-se utilizar técnicas experimentais que analisam o estado de equilíbrio através da variação de pressão no fluido livre (método volumétrico ou manométrico) ou do aumento de peso do adsorvente (método gravimétrico). Ao variar a pressão do gás e medir a quantidade adsorvida respectiva volumétrica ou gravimetricamente, é possível construir um gráfico que apresente o equilíbrio de fases a uma dada temperatura, que é a isoterma de adsorção. As isotermas de adsorção são a principal base de comparação entre diferentes materiais adsorventes e para o dimensionamento dos equipamentos industriais que efetuarão a separação em grande escala.

As isotermas de adsorção mais encontradas são mostradas na Figura 5 e podem apresentar cinco formas características. Todas as isotermas apresentam comportamento linear em baixas pressões (quando  $P \rightarrow 0$ ), permanecendo com este comportamento em pressões elevadas apenas a isoterma do tipo linear, podendo assim ser representada pela lei de Henry (Equação 2).

$$q = K * P \quad (\text{Eq. 2})$$

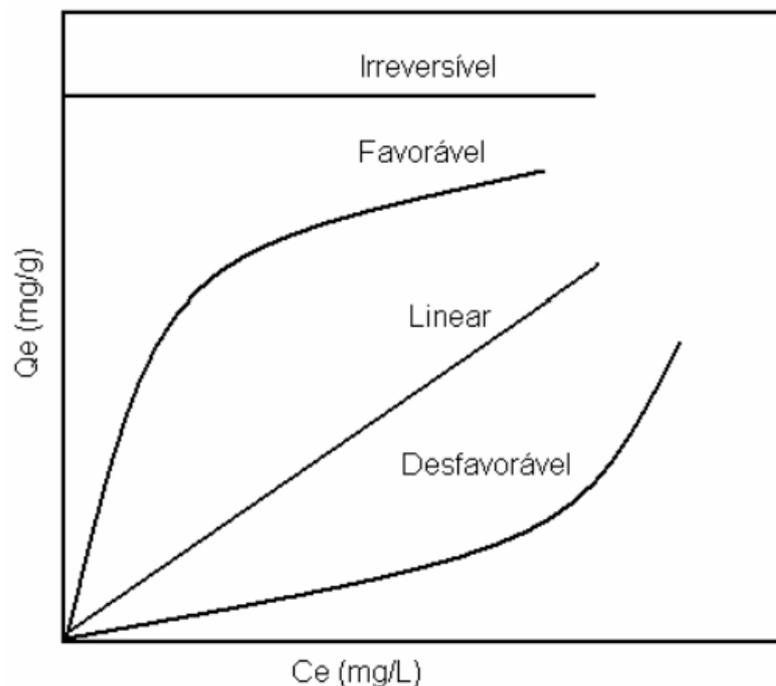
Onde  $q$  é a quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente;  $P$  é a pressão do sistema e  $K$  é a constante de equilíbrio de Henry. As isotermas do tipo desfavorável são caracterizadas por poucas interações físicas e químicas do adsorvato com o adsorvente, pois apenas em elevadas concentrações da fase fluida é observado um aumento significativo na concentração na fase sólida (ou fase adsorvida). As isotermas do tipo favorável e fortemente

favorável são características de adsorventes utilizados em processos de separação de gás. Sua concentração na fase sólida eleva-se significativamente para pequenas variações em sua concentração na fase fluida. A isoterma favorável é típica de carbonos ativados microporosos e isotermas do tipo fortemente favorável são típicas de materiais cristalinos, como zeólitas. Estas isotermas podem ser simuladas por modelos termodinâmicos, como o de Langmuir (Equação 3).

$$\frac{q}{q_m} = \frac{b * P}{1 + b * P} \quad (\text{Eq. 3})$$

Em que  $q$  é a quantidade adsorvida numa dada pressão e temperatura,  $q_m$  é a quantidade máxima adsorvida,  $b$  é a constante de equilíbrio de Langmuir e  $P$  é o valor de pressão. A isoterma do tipo irreversível apresenta uma imediata elevação na concentração na fase sólida, para qualquer que seja a concentração na fase fluida, mantendo-se constante. Ela é irreversível porque mesmo com a redução da concentração na fase fluida não é observada a dessorção. Na prática, a regeneração de adsorventes com este comportamento é conduzida com elevação da temperatura ao mesmo tempo que a pressão é reduzida. A adsorção de vapor d'água em adsorventes hidrofílicos apresenta este formato típico.

**Figura 5.** Isotermas de adsorção de distintos comportamentos.



### 3.4. Materiais adsorventes

#### 3.4.1. Carvão ativado

O carvão ativado é um material poroso e tem uma grande variedade de utilização como: adsorvente, catalisador, suporte para catalisador, entre outras (KUMAGAI et al., 2010).

Sua estrutura é formada por um conjunto irregular de camadas de carbono onde os espaços entre as camadas compõem a porosidade do material. Esta composição evita a formação de grafite, mesmo quando o carvão é aquecido a 300 °C. E é exatamente esta característica que fornece a sua propriedade adsorvente mais importante, isto é, a presença de uma estrutura desenvolvida e, ao mesmo tempo, acessível para diversos adsorvatos. Em geral, tem sido relatado que o tamanho dos poros corroboram numa maior capacidade de adsorção, que estão correlacionados com as dimensões das moléculas do adsorvato: a adsorção de pequenas moléculas está diretamente ligado ao volume micro poroso e a adsorção de grandes moléculas, com o volume meso e macroporosos (KRUPA; CANNON, 1996).

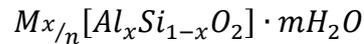
A principal característica do carvão ativado é a de conter uma alta superfície específica, a qual depende da sua alta microporosidade. A superfície específica do carvão varia entre 600 e 1500 m<sup>2</sup>/g, podendo alcançar valores ainda maiores (YANG et al., 2018).

Al-Degs et al. (2008) relataram que carvões ativados são largamente utilizados em adsorção de compostos orgânicos, purificação de água e ar e sistemas de recuperações de solventes. Também possuem aplicação na remoção de metais pesados e substâncias geradores de sabor e odor, além de remoção de corantes de soluções aquosas (ATTIA et al., 2008). O carvão ativado ainda é muito utilizado como adsorvente em indústrias alimentícias, farmacêuticas, químicas e na medicina.

#### 3.4.2. Zeólitas

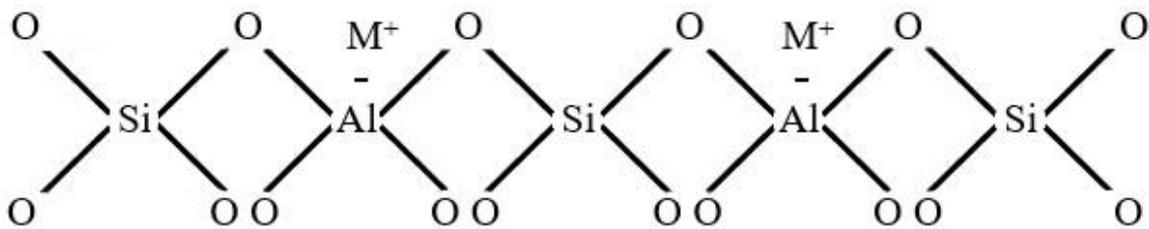
Zeólitas são aluminossilicatos microporosos com uma estrutura cristalina tridimensional que forma poros de tamanho uniforme. Por causa da capacidade das zeólitas de adsorverem seletivamente moléculas com tamanho menor que o dos seus poros, elas são chamadas peneiras moleculares (JACOBS et al., 2001). A estrutura das zeólitas é formada por tetraedros (TO<sub>4</sub>, T = Al ou Si) com átomos de oxigênio ligando os vértices (Figura 6). Estes tetraedros de SiO<sub>4</sub> são eletricamente neutros, mas os de AlO<sub>4</sub> são carregados negativamente, necessitando da presença de cátions de compensação de metais alcalinos ou alcalinos-terrosos para manter a

eletroneutralidade da estrutura zeolítica (AUERBACH et al., 2003). A composição química de uma zeólita pode ser representada pela fórmula



sendo M um cátion de compensação e n a sua valência. As propriedades físicas e químicas das zeólitas permitem que sejam utilizadas como adsorventes, catalisadores e trocadores de íons (JACOBS et al., 2001).

**Figura 6.** Estrutura de rede das zeólitas.



FONTE: (Autor, 2020).

De acordo com Luna e Schuchardt (2001), zeólitas têm sido aplicadas como adsorventes para purificação e secagem de gases (natural, industriais) e líquidos, como catalisadores no refino de petróleo, na petroquímica, na síntese de produtos orgânicos cujas moléculas possuem diâmetro cinético abaixo de 1 nm. Zeólitas com macroporos podem ser utilizadas em processos que envolvam moléculas mais volumosas, principalmente em produtos farmacêuticos e na química fina.

Como peneiras moleculares, as zeólitas têm sido utilizadas para purificação, como secagem de gás natural, remoção de CO<sub>2</sub>, e ainda como combatente da poluição auxiliando a remoção de compostos NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub>. Podem ainda auxiliar nos processos de separação, como xilenos, olefinas e oxigênio a partir do ar. Mais especificamente destacam-se o tratamento de águas residuais e de efluentes nucleares, ração animal e condicionamento de solos (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

### 3.4.3. Estruturas mesoporosas

Peneiras moleculares são sólidos porosos que possuem elevada capacidade de adsorção e troca iônica. O termo “peneira molecular” foi introduzido por McBain em 1932, para definir sólidos que atuavam como verdadeiras “peneiras” em nível molecular, sendo capazes de separar os componentes de uma mistura com base em diferenças de tamanho e forma das moléculas. Até então, apenas duas classes de peneiras moleculares eram conhecidas: as zeólitas e os carvões, sendo ambos microporosos.

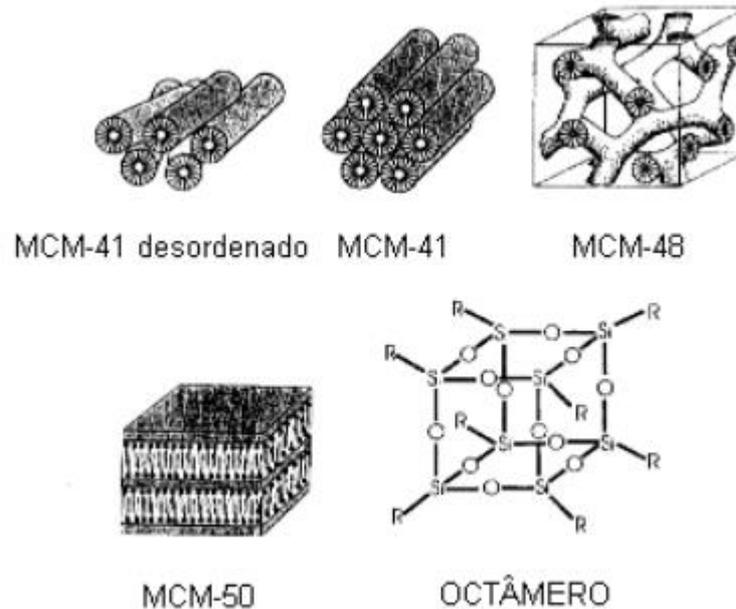
Para classificar os materiais porosos a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), utiliza a definição quanto ao diâmetro de poros ( $D_p$ ):

- Peneiras moleculares microporosas:  $D_p \leq 2$  nm;
- Peneiras moleculares mesoporosas:  $2$  nm  $< D_p \leq 50$  nm;
- Peneiras moleculares macroporosas:  $D_p > 50$  nm.

Em 1992, uma grande barreira foi quebrada na síntese de materiais estruturados. O grupo da *Mobil Oil Co.* desenvolveu a família de materiais chamada M41S. Os elementos desta família foram chamados de MCM-41, MCM-48 e MCM-50 (KRESGE et al., 1992; BECK et al., 1992), caracterizada por serem materiais mesoporosos com tamanho e formato de poros bem definidos, na faixa de 1,6 a 10 nm.

O MCM-41 possui fase ordenada em uma matriz hexagonal formada por canais uniformes e unidimensionais. Já o MCM-48 consiste em uma fase cúbica formada por um sistema de poros tridimensionais e, por fim, o MCM-50, em uma fase lamelar estabilizada de alto fator de empacotamento. As outras fases consistem do MCM-41 desordenados, apresentando sistema particular de poros bem definido para cada nanotubo, porém a ausência de regularidade em termos de padrão hexagonal e o octâmero cúbico que constitui uma fase de espécies de sílica com caráter instável. A Figura 7 ilustra as mesofases típicas da família M41S (KRESGE et al., 1992; BECK et al., 1992).

**Figura 7.** Mesofases típicas da família M41S.



FONTE: (AUVRAY et al., 1989).

#### 3.4.3.1. Síntese de materiais mesoporosos

Existem vários mecanismos que propõem a explicação da formação de materiais mesoporosos. O processo de modelagem da estrutura mesoporosa 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 ao redor dela. A cavidade criada após a remoção do molde corresponde aos poros, que deve preservar as características morfológicas e estereoquímicas da estrutura central (KLEITZ et al., 2003).

Todos esses mecanismos sugerem que os agentes que atuam como molde (mais conhecidos como surfactantes), leva à formação da estrutura porosa final. Esses agentes são copolímeros anfifílicos, ou seja, são moléculas formadas por duas regiões distintas dentro da mesma molécula, uma extremidade hidrofílica (polar) e outra extremidade hidrofóbica (apolar). Essa característica faz com que as moléculas em solução se organizem minimizando o contato com as extremidades incompatíveis (AMBILI, 2011).

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

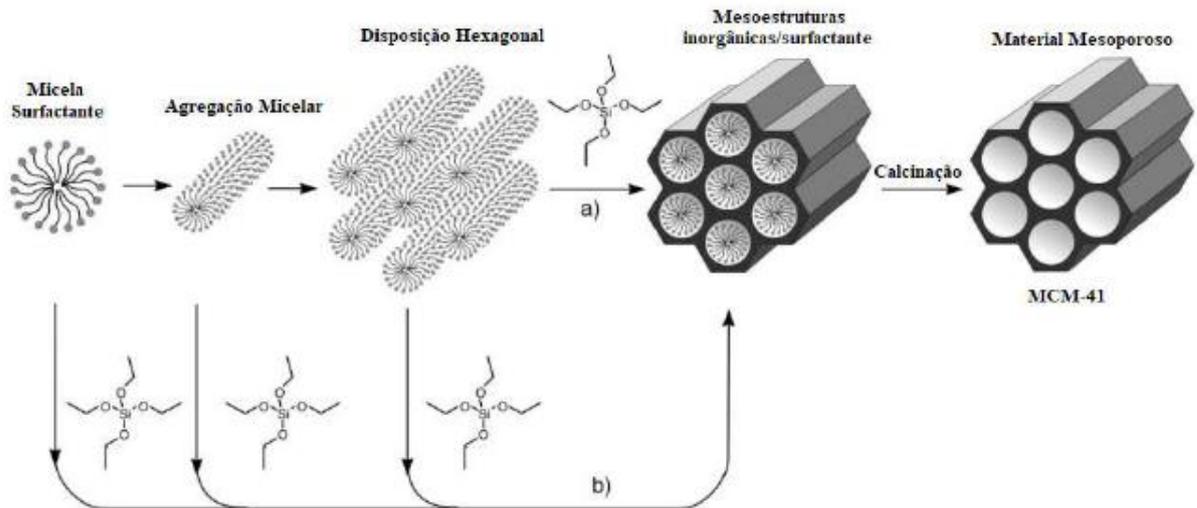
carga positiva); os surfactantes aniônicos são compostos orgânicos que se dissociam em água formando ânions com radical de hidrocarbonetos de cadeia longa (o grupo hidrofílico carrega uma carga negativa); os surfactantes anfóteros são substâncias que, em solução básica, se atuam como surfactantes aniônicos e em solução ácida se comportam como surfactantes catiônicos; e os surfactantes não-iônicos são substâncias incapazes de se dissociarem e formar íons (BHATTACHARYYA et al., 2006).

Os surfactantes em meio aquoso são capazes de orientar a estrutura dependendo de sua concentração. Em baixas concentrações, 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 logo 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; GHOSH, 2009).

Kresge et al. (1992) e Beck et al. (1992) sugeriram o mecanismo de direcionamento por cristal líquido (Liquid Crystal Template - LCT) para a síntese de materiais M41S. No qual esses surfactantes, na forma de uma fase líquido-cristalina liotrópica (mistura de moléculas anfifílicas e solventes), direcionam a montagem de uma mesoestrutura ordenada durante a condensação dos precursores de sílica sob condições básicas (HOFFMANN et al., 2006). A Figura 8 ilustra as duas propostas diferentes de caminhos que explicam os possíveis mecanismos de formação de materiais mesoporosos (HOFFMANN et al., 2006; NAIK; GHOSH, 2009):

- a) Neste caminho, o surfactante em solução, à alta concentração e sob as condições ajustadas (temperatura e pH), forma uma fase líquido-cristalina liotrópica (mesofase) sem a necessidade da presença de precursores inorgânicos. A fonte de sílica é inserida na superfície dos agregados de surfactante. A polimerização dos precursores inorgânicos induz a formação da mesoestrutura orgânica-inorgânica. Finalmente, a remoção do surfactante é realizada através da calcinação, gerando uma estrutura aberta e mesoporosa;
- b) Neste caso, o precursor inorgânico influencia a formação fase de cristal líquido com os arranjos 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 8.** Possíveis mecanismos para a formação do MCM-41.



FONTE: (HOFFMANN et al., 2006, adaptado).

Zhang et al. (2012) afirma que a síntese de óxidos de alumínio mesoporosos é semelhante à preparação de sílica mesoporosa ordenada, e que existem principalmente duas vias para sintetizar o material, um é o método *soft-templating* e o outro *hard-templating* (Figura 9).

**Figura 9.** Esquema simplificado das etapas que levam a produção de materiais mesoporosos por meio dos modelos *soft- e hard-templating*.



FONTE: (BONELLI et al., 2017, adaptado).

O método *soft-templating* geralmente passa por um processo de montagem dos precursores (sílica, óxidos metálicos, polímeros, etc.) e modelos de surfactantes. Desde o sucesso na síntese de sílica mesoporosa ordenada, há uma tendência de estender essa metodologia para a transição do óxido metálico análogos. No entanto, não é fácil controlar a reatividade dos precursores de óxidos de metais de transição como os dos silicatos, porque são altamente sensíveis à água ou mesmo à umidade e tendem a hidrolisar rapidamente e formar precipitados densos antes para montar com os modelos de surfactante (ZHANG et al., 2012).

A abordagem do método *hard-templating* é geralmente preparar materiais mesoporosos em um espaço confinado, no qual o crescimento do precursor é restrito à superfície, gaiolas, canais ou substrato de um “modelo rígido”. Este método tem sido amplamente empregado na síntese de carbonos mesoporosos, metais e óxidos metálicos, etc. As nanopartículas, cristais coloidais e materiais mesoporosos têm sido utilizados como molde rígido (ZHANG et al., 2012).

Além de aumentar a superfície específica, a porosidade facilita alguns fenômenos físico-químicos, como adsorção e difusão de espécies químicas, especialmente na presença de mesoporos ( $D_p = 2,0\text{--}50\text{ nm}$ ). Por outro lado, os microporos ( $D_p \leq 2,0\text{ nm}$ ) podem ter um efeito prejudicial na difusão de moléculas maiores (BONELLI et al., 2017).

#### 3.4.3.2. Alumina

Até agora, muitas tecnologias avançadas foram desenvolvidas para preparar o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com bom desempenho. O método de síntese mais comum consiste em adicionar alguns surfactantes como moldes na preparação (método sol-gel). Park et al. (2007) primeiro tentou usar líquido iônico para preparar  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com  $470\text{ m}^2/\text{g}$  na área de superfície,  $1,46\text{ cm}^3/\text{g}$  em volume de poros e  $9,9\text{ nm}$  em diâmetro de poros após calcinar o precursor sob  $550\text{ }^\circ\text{C}$ . Majhi et al. (2010) adotaram o método de estimulação por ultrassom para obter  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  em tamanho nano ( $256\text{ m}^2/\text{g}$ ,  $6,06\text{ nm}$  e  $0,388\text{ cm}^3/\text{g}$ ).

A alumina tem sido amplamente utilizada para processos de catálise e adsorção. Está provado por vários estudos, que lidam com os espectros infravermelhos de  $\text{CO}_2$  adsorvido na alumina, que existem locais de adsorção física e química para o  $\text{CO}_2$  na superfície. Mas apenas pesquisas limitadas foram relatadas sobre alumina de transição ou aluminas ativadas como adsorventes de  $\text{CO}_2$ , como as listadas a seguir.

- Rosynek (1975) estudou a adsorção de CO<sub>2</sub> em alumina comercial;
- Mao e Vannice (1994) estudaram a propriedade de adsorção de CO<sub>2</sub> da alumina;
- Li et al. (2009) estudaram o equilíbrio de adsorção binária de CO<sub>2</sub> e vapor de água em alumina ativada.

Óxido de metal alcalino e alumina modificada com sais também foram estudados como agentes de captura de CO<sub>2</sub>, como os trabalhos descritos abaixo.

- Horiuchi et al. (1998) modificaram  $\gamma$ -alumina adicionando óxidos metálicos básicos e estudou seu desempenho de adsorção de CO<sub>2</sub> em temperaturas elevadas;
- Zou et al. (2000) estudou a adsorção de CO<sub>2</sub> em aluminas básicas comerciais contendo 5% de Na;
- Okunev et al. (2000) estudaram a sorção de CO<sub>2</sub> de gases úmidos sobre K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> impregnado em alumina porosa.

Essas aluminas geralmente exibem áreas de superfície inferiores a 350-400 m<sup>2</sup>/g, e possuem amplas distribuições de tamanho de poros (ČEJKA, 2003).

Por outro lado, não houve investigação da adsorção de CO<sub>2</sub> pela alumina mesoporosa. Comparado com as aluminas de transição ou ativadas testadas para adsorção de CO<sub>2</sub> até o momento, a alumina mesoporosa possui área de superfície significativamente maior e distribuição de tamanho de poro muito menor na região do mesoporo. Portanto, são esperados maiores locais de adsorção de CO<sub>2</sub> no material mesoporoso, o que pode levar a um desempenho aprimorado de adsorção. Além disso, o grande volume de poros e a distribuição estreita do tamanho dos poros na também permite introduzir uma grande quantidade de agente de captura de CO<sub>2</sub> do tipo amina em seus mesoporos de maneira bem dispersa, o que pode funcionar como um absorvente de CO<sub>2</sub> do tipo híbrido eficaz (CHEN; AHN, 2011).

### **3.5. Técnicas de caracterização**

#### **3.5.1. Adsorção de nitrogênio**

Brunauer, Emmett e Teller, em 1938, elaboraram um método para encontrar a área superficial específica, fundamentado na adsorção física, que foi chamado de método BET. O método de BET (Braunauer, Emmet e Teller) determina o volume adsorvido a partir das isotermas de adsorção. Neste método as medições necessárias são levadas a cabo com o

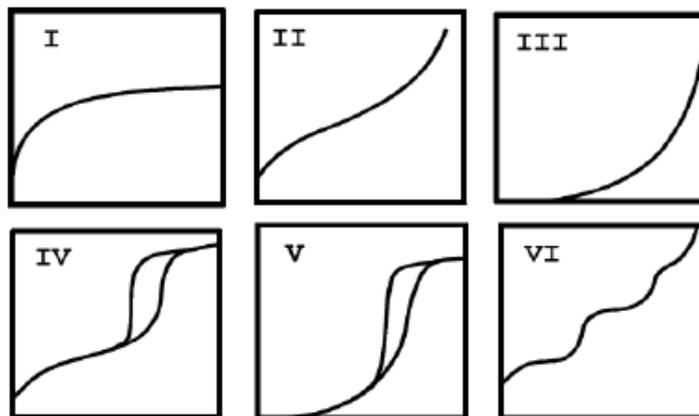
catalisador encerrado numa câmara (enfreada num banho de nitrogênio líquido) onde se admite a entrada de quantidades conhecidas de nitrogênio gasoso (CIOLA, 1981).

A quantidade de gás adsorvido por um sólido é proporcional à massa da amostra, conforme a Equação 1, denominada de Isoterma de Adsorção e representa uma relação entre a quantidade de gás adsorvido e a pressão de equilíbrio à temperatura constante.

$$n = f(P)T, \text{ gás, sólido}$$

Conforme a IUPAC, existem seis tipos de isotermas (Figura 10) caracterizando a maioria dos sólidos (SING, 1985), concordante com a faixa de tamanho dos poros: microporosos, diâmetros de poros menores que 2 nm; mesoporosos, entre 2 e 50 nm; macroporosos, maiores que 50 nm. Destas seis isotermas, quatro são pertinentes aos catalisadores (I, II, IV e VI), e especificamente as isotermas do tipo II e IV são características dos catalisadores mesoporosos (CIOLA, 1981; SOUZA, 2001).

**Figura 10.** Classificação das isotermas de adsorção e dessorção segundo a IUPAC.



FONTE:(SING, 1985).

As isotermas do tipo I ocorrem, quando a adsorção é restringida a poucas camadas moleculares, e caracterizam sistemas que apresentam microporos, onde os poros excedem um pouco o diâmetro do adsorvente. As 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 macroporosos, 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

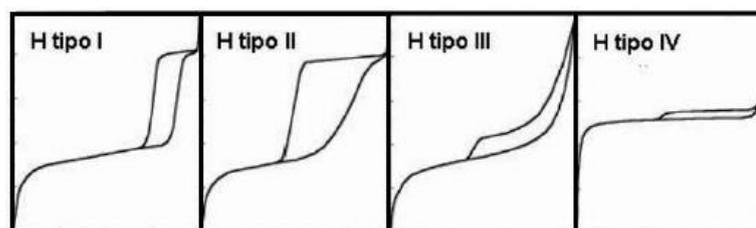
gás adsorvido para pequenos valores de  $P/P_0$ , na isoterma do tipo IV, indica a presença de microporos associados à mesoporos (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989)

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; RIBEIRO, 1989).

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 exibem formatos de cunhas, cones e/ou placas paralelas. O tipo H4 ocorre em sólidos cujo raio do poro é menor que 1,3 nm, ou seja, com dimensões da molécula do adsorvato, a morfologia dos poros não é definida (SING, 1982).

**Figura 11.** Perfil das histereses de adsorção e dessorção de nitrogênio.



FONTE: (SING, 1982).

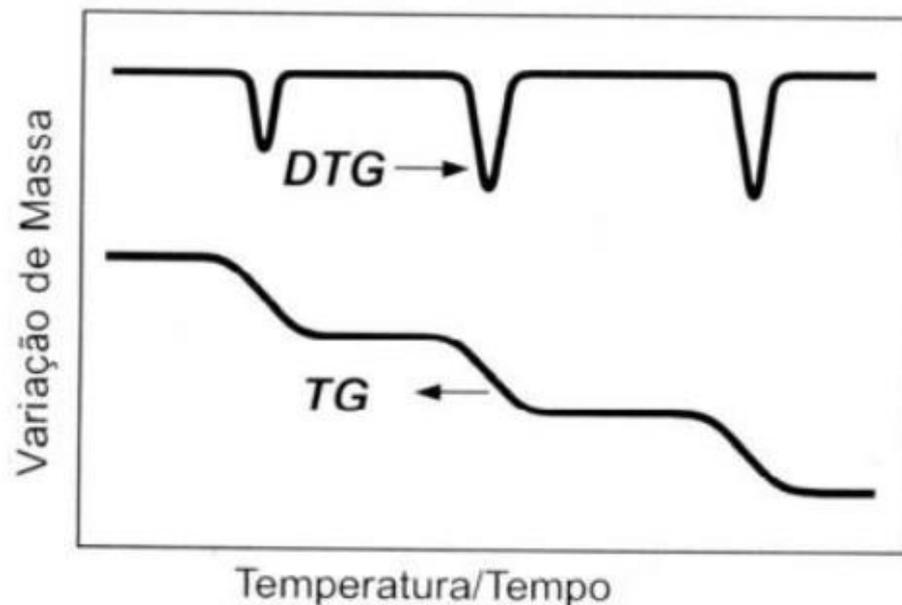
### 3.5.2. Análise termogravimétrica (TGA/DTA)

A análise termogravimétrica (TGA) e análise termodiferencial (DTA) podem ser empregadas para o estudo do grau de hidratação e do teor de orgânicos (CORRÊA et al., 1996).

A análise termogravimétrica (TGA) é a técnica termoanalítica que acompanha a variação da massa da amostra, em função da programação de temperatura. Já a análise

termodiferencial (DTA), nada mais é que o arranjo matemático, no qual a derivada da variação de massa em relação ao tempo ( $dm/dt$ ) é registrada em função da temperatura ou tempo, conforme Figura 12. A mesma foi desenvolvida com o intuito de melhorar a visualização e avaliação dos eventos existentes na curva TGA (ver Figura 12). Cada pico da curva DTA corresponde ao respectivo evento da curva TGA, onde a área do pico é proporcional a massa perdida pela amostra (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

**Figura 12.** Representação das curvas TG e DTG.



FONTE: (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009, adaptado).

### 3.5.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Microscopia eletrônica de varredura é uma análise microestrutural que permite observar a morfologia da estrutura formada. Devido à maneira com que as imagens são criadas, imagens de MEV tem uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a estrutura superficial de uma dada amostra. 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 (SKOOG et al., 2009). A técnica descrita é muito importante e a mais adequada para caracterização da morfologia do material.

#### 3.5.4. Dessorção de CO<sub>2</sub> à temperatura programada (TPD-CO<sub>2</sub>)

Dessorção é um fenômeno que ocorre a liberação de partículas adsorvidas por uma substância para o meio. Quando a adsorção de partículas ocorre, elas permanecem na superfície por tempo indeterminado desde que a temperatura seja baixa, porém, quando ocorre um aquecimento, a probabilidade de ocorrer a dessorção aumenta (BARRETO, 2011).

As técnicas de dessorção térmica têm como um dos objetivos encontrar a temperatura na qual esse fenômeno ocorrerá, e para que isso ocorra é necessário um aumento gradual na temperatura. Outro objetivo é quantificar a superfície ácida ou básica de sólidos (BARRETO, 2011)

Para a quantificação de superfícies básicas é utilizada a técnica TPD-CO<sub>2</sub>, nessa técnica, a amostra previamente tratada, é submetida a mudanças de temperatura com taxa constante, sob o fluxo de um gás inerte (PAIVA JUNIOR, 2006).

A primeira etapa da análise consiste na remoção de compostos indesejáveis previamente adsorvidos no catalisador (BARRETO, 2011). A segunda parte é conhecida como adsorção, onde a amostra é submetida a um fluxo do adsorvato. Em seguida, o material não adsorvido é retirado da amostra através da passagem de um gás inerte. A termodessorção é a última fase do método. Nesta, o processo de aquecimento é iniciado e o termograma registrado (PAIVA JUNIOR, 2006).

O gás carbônico é utilizado como adsorvato devido a sua pequena dimensão, o que favorece o acesso aos poros e é empregado com o objetivo de quantificar superfícies básicas (BARRETO, 2011).

## 4. METODOLOGIA

No presente capítulo serão apresentados os materiais utilizados no desenvolvimento experimental deste trabalho, bem como a metodologia empregada nas várias etapas do mesmo.

### 4.1. Reagentes utilizados

Os reagentes utilizados neste trabalho estão dispostos na Tabela 2, juntamente com o seu grau de pureza e sua procedência.

**Tabela 2. Características e procedência dos reagentes empregados na preparação das amostras sintetizadas.**

Reagentes	Características	Fórmula química
Isopropóxido de alumínio	Sigma-Aldrich, 95% de teor de pureza	C <sub>9</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> Al
Etanol	Sigma Aldrich, 99,5%	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O
Isopropanol	Dinâmica – Química Contemporânea, 99,5%	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O
Ácido caprílico	Synth, puro	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>
Ácido esteárico	Synth, puro	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>
Água destilada		H <sub>2</sub> O

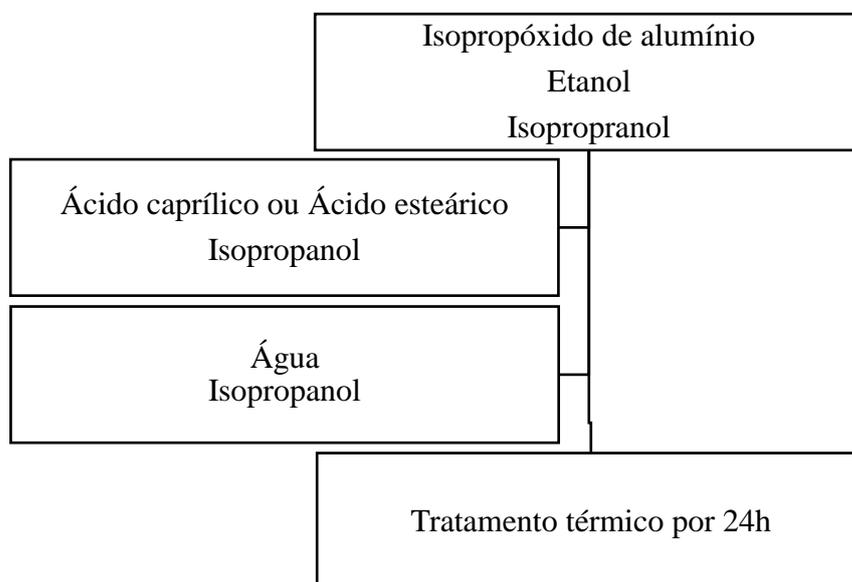
FONTE: Autor, 2020.

### 4.2. Síntese das amostras

As amostras foram sintetizadas conforme apresentado por Berger et al. (2012) e esquematizado na Figura 13. O isopropóxido de alumínio foi dissolvido em uma mistura de etanol-isopropanol a 60 °C, na razão molar 1 Al(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> : 3 EtOH : 8 i-PropOH (solução 1). Separadamente, o ácido caprílico ou esteárico foi dissolvido em isopropanol, em quantidade de álcool suficiente para completa solubilização do ácido, e adicionado à solução 1. A reação de hidrólise foi realizada a 60 °C, sob agitação, adicionando gota-a-gota uma mistura de água-isopropanol e que correspondeu a uma razão molar 1 Al(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> : 3,1 H<sub>2</sub>O: 31 i-PropOH. A

solução final foi submetida a tratamento térmico, em vases de teflon revestidos por aço inoxidável por 24 horas. Após o tratamento, o sólido foi separado por centrifugação e seco em estufa a 100 °C por 24 horas.

**Figura 13.** Fluxograma de síntese das amostras.



FONTE: Autor, 2020.

Para identificação das amostras, foi adotado o parâmetro de direcionador utilizado e a temperatura de tratamento térmico, conforme disposto na Tabela 3.

**Tabela 3.** Nomenclatura das amostras sintetizadas

Direcionador	Temperatura de tratamento (°C)	Nome da amostra
Ácido Caprílico	60	CAP60
	90	CAP90
	120	CAP120
	150	CAP150
	180	CAP180
Ácido Esteárico	60	EST60
	90	EST90
	120	EST120
	150	EST150
	180	EST180

FONTE: Autor, 2020.

### 4.3. Calcinação das amostras

As amostras, antes das análises de adsorção de N<sub>2</sub>, microscopia eletrônica de varredura, dessorção de CO<sub>2</sub> a temperatura programada e adsorção de CO<sub>2</sub> pelo método gravimétrico, passaram por um tratamento térmico para remoção do agente direcionador. Assim, estas foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 1 °C/min, sob fluxo de ar, da temperatura ambiente até atingir 500 °C, na qual permaneceram nessa temperatura por 4 horas.

### 4.4. Caracterizações físico-químicas

#### 4.4.1. Adsorção de nitrogênio

As medidas de adsorção e dessorção de nitrogênio para obtenção da área superficial, volume mesoporoso e tamanho dos poros das amostras calcinadas, foram realizadas num equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020, a -196 °C e anteriormente desgaseificadas por 12 horas, sob vácuo (2 µm de mercúrio) a 100 °C, com o objetivo de remover qualquer espécie fisissorvida na superfície da amostra. A área superficial, o volume dos mesoporos e o tamanho dos poros foram determinados pelo método BET, pela adsorção de N<sub>2</sub> em P/P<sub>0</sub>=0,97 e pela largura média dos poros na adsorção, respectivamente.

#### 4.4.2. Análise termogravimétrica (TGA/DTA)

As análises termogravimétricas foram realizadas numa termobalança Shimadzu, modelo DTG-60H, onde foram utilizados cadinhos de alumina e massas de amostra de aproximadamente 7 mg. Foi utilizado uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, na faixa de temperatura ambiente até 800 °C, em atmosfera de ar sintético com vazão de 50 mL/min.

#### 4.4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas num microscópio eletrônico Shimadzu, modelo SSX-550 Superscan. O procedimento de preparo das amostras para análise consistiu na suspensão de uma pequena quantidade do material em acetona para melhorar a dispersão dos cristais em ultrassom por 30 min, seguida da deposição de uma gota desta suspensão sobre uma fita de carbono aderida ao porta amostra. Para se obter uma melhor resolução das imagens, uma fina camada de ouro foi depositada sobre a amostra utilizando um metalizador Sanyu Electron, modelo Quick Coater SC-701, por 6 min.

#### 4.4.4. Dessorção de CO<sub>2</sub> à temperatura programada (TPD-CO<sub>2</sub>)

O TPD-CO<sub>2</sub> foi realizado conforme as etapas a seguir:

- Tratamento – secagem das amostras (~200 mg), sob fluxo de He (30 mL/min) a 150 °C, numa taxa de aquecimento de 10 °C/min, a partir da temperatura ambiente, permanecendo a 150 °C por 30 min. Sendo, em seguida, resfriado até atingir a temperatura ambiente;
- Adsorção – realizou-se a adsorção sob o fluxo de 30 mL/min de CO<sub>2</sub> puro por 30 min na temperatura e pressão ambiente;
- Limpeza – foi necessária a remoção do CO<sub>2</sub> fisissorvido, mantendo-se o fluxo de 30 mL/min de He por 15 min.
- Dessorção com o aumento linear da temperatura – finalizou-se então o procedimento com o aumento linear da temperatura desde a temperatura ambiente até 800 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

#### 4.4.5. Adsorção de CO<sub>2</sub>

Os testes de adsorção de CO<sub>2</sub> foram realizados em uma balança termogravimétrica Cahn D-200, 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 de argônio à 110 °C por 1 hora. Após o pré-tratamento, os ensaios foram conduzidos sob fluxo de 10 mL/min de CO<sub>2</sub> por 1 hora em aproximadamente 10 mg de amostra para cada experimento. A quantificação do CO<sub>2</sub> adsorvido será realizada utilizando método gravimétrico (NAKASHIMA et al., 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 deverá ser determinada em massa de dióxido de carbono adsorvido por massa de adsorvente (Equação 4), onde  $q$  é a capacidade de adsorção (mg de CO<sub>2</sub>/g<sub>adsorvente</sub>),  $m_i$  é a massa de adsorvente inicial e  $m_f$  é a massa de adsorvente final, após 1 hora de adsorção de CO<sub>2</sub>.

$$q = \frac{(m_f - m_i) \times 1000}{m_i} \quad (\text{Eq. 4})$$

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

No presente capítulo, são apresentados e discutidos todos os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho, através das técnicas de caracterização seguindo a ordem em que foram apresentadas no item 4.4.

### 5.1. Adsorção de nitrogênio

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio da alumina mesoporosa sintetizada com ácido caprílico e ácido esteárico em diferentes temperaturas de tratamento (Figuras 13 e 14, *inset*) apresentaram loop de histerese característico como resultado da condensação capilar, indicando mesoporosidade (BERGER et al., 2012). Estas são do tipo IV, de acordo com a IUPAC, apresentando poros no intervalo de mesoporos. As isotermas em todas as amostras apresentaram uma etapa de condensação capilar íngreme que ocorreu a uma pressão relativa ( $P/P_0$ ) variando de 0,4 a 1,0. 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, 1982), este tipo é associado a materiais porosos constituídos por aglomerados ou compactos de partículas semelhantes a hastes aproximadamente uniformes em matriz bastante regular.

Todas as amostras exibiram áreas superficiais semelhantes após calcinação, em média  $305 \pm 13 \text{ m}^2/\text{g}$ , e volumes de poros sem alterações que justificassem a temperatura em que foram submetidas durante a síntese. Por outro lado, houve uma tendência de aumento do diâmetro de poro com o aumento da temperatura de tratamento da síntese (Tabela 3). Isso se deu por que, à medida em que houve o aumento da temperatura, o surfactante interagiu mais fortemente com os precursores, fazendo com que esses se encontrassem mais internos (ou presos) no interior da estrutura. E, quando foram removidos por calcinação, destruíram parte da estrutura para que pudessem ser eliminados, uma vez que, conforme observado no gráfico de distribuição de poros, verifica-se a existência de poros acima de 20 nm.

**Tabela 4. Propriedades texturais das amostras de alumina sintetizadas.**

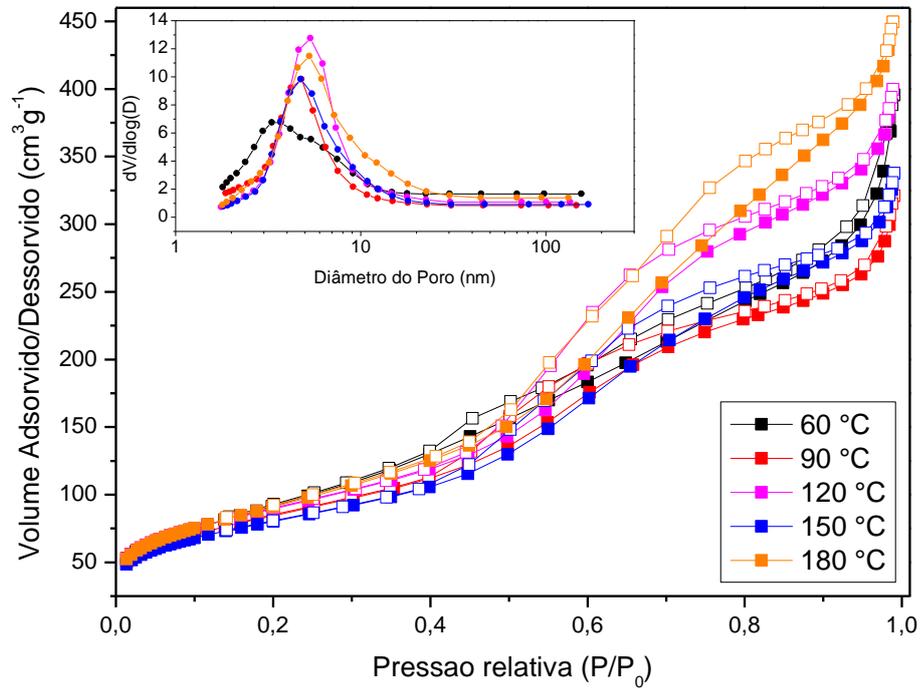
<b>AMOSTRA</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Diâmetro do Poro (nm)</b>	<b>Volume do Poro (cm<sup>3</sup>/g)</b>
CAP60	310	6,44	0,63
CAP90	293	5,84	0,51
CAP120	311	7,08	0,63
CAP150	281	6,64	0,54
CAP180	312	8,04	0,71
EST60	322	6,40	0,64
EST90	291	5,66	0,50
EST120	308	6,51	0,58
EST150	300	5,97	0,53
EST180	319	7,58	0,68

FONTE: (Autor, 2020).

As amostras CAP90, CAP120, CAP150, apresentaram distribuição de poros unimodal relativamente estreita na faixa de 2 a 10 nm, com maior abundância de poros na faixa de diâmetro de 3 a 8 nm. As amostras CAP60 e CAP180, por sua vez, apresentam distribuição de poros unimodal relativamente mais ampla, na faixa de 2 a 15 e 3 a 25 nm, respectivamente. Isso demonstra que a estrutura não apresenta volumes uniformes de poros para a faixa de diâmetro de poros apresentada.

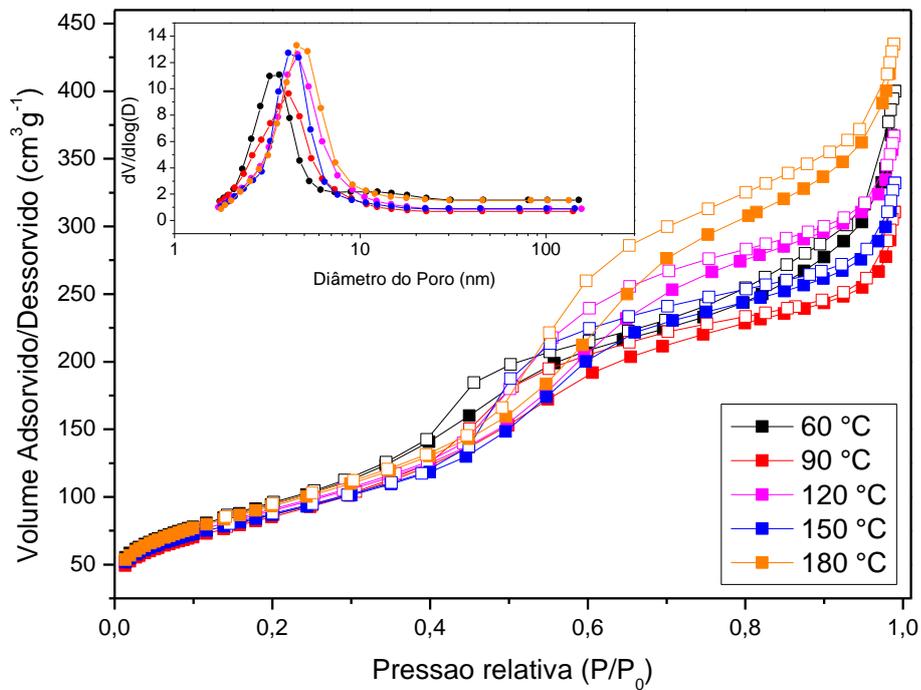
As amostras EST120, EST150 e EST180, apresentaram distribuição de poros unimodal relativamente estreita na faixa de 2 a 10 nm, com maior predominância de poros na faixa de diâmetro de 4-5 nm. A amostra EST90 também apresentou distribuição de poros unimodal, porém com pico mais largo, na faixa de 2 a 8 nm. A amostra EST60 apresentou distribuição de poros unimodal, com pico centrado 3 nm

**Figura 14.** Isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a -196 °C das amostras de óxido de alumínio mesoporoso sintetizadas com ácido caprílico em diversas temperaturas.



FONTE: (Autor, 2020).

**Figura 15.** Isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a -196 °C das amostras de óxido de alumínio mesoporoso sintetizadas com ácido esteárico em diversas temperaturas.



FONTE: (Autor, 2020).

## 5.2. Análises termogravimétricas

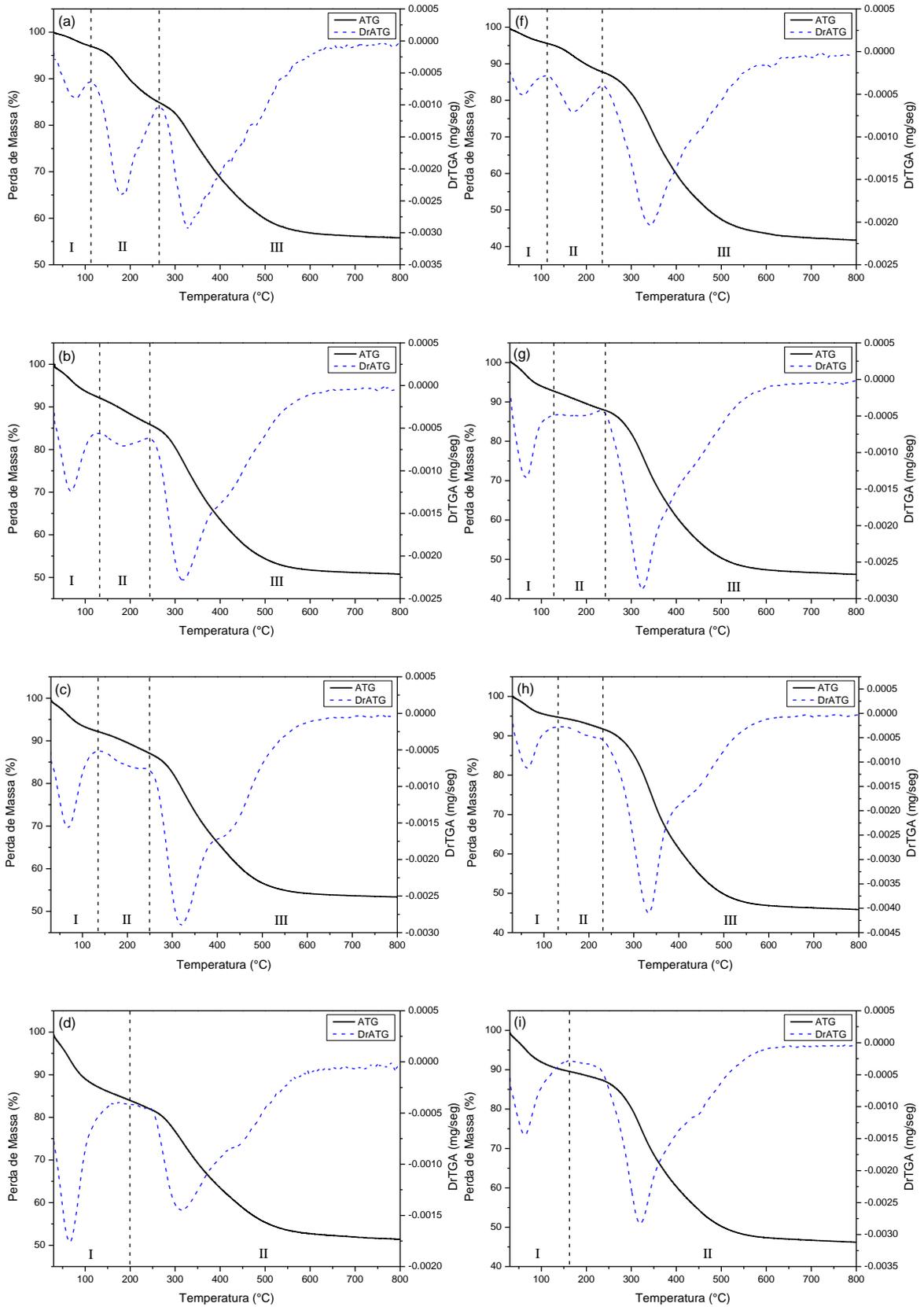
As curvas termogravimétricas das amostras são mostradas na Figura 15, onde apresentaram normalmente três perdas de massa nas mesmas faixas de temperaturas indicadas por Berger et al. (2012). O primeiro evento é atribuído à perda de água adsorvida na superfície externa e a remoção da água ocluída nos mesoporos. O segundo e terceiro eventos se devem principalmente à decomposição das espécies orgânicas do surfactante. O segundo evento está relacionado ao surfactante mais externo, àquele ligado mais fracamente à estrutura mesoporosa. Por fim, o terceiro evento está diretamente ligado a parte do surfactante ligado mais fortemente e que se decompõe com o aumento da temperatura, sendo totalmente eliminado em cerca de 600 °C. O perfil DTG demonstra picos invertidos intensos na região da decomposição dos surfactantes orgânicos, demonstrando uma forte interação destes compostos com as paredes da estrutura. A Tabela 4 descreve todas as etapas de perda de massa.

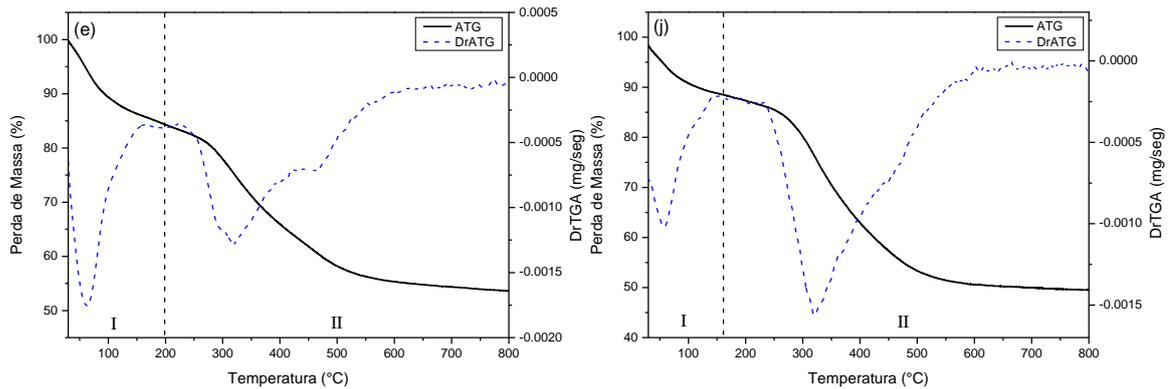
**Tabela 5. Quantificação das perdas de massa das amostras sintetizadas.**

AMOSTRA	Perda de Massa (%)			
	Evento I	Evento II	Evento III	Total
CAP60	3,00	12,01	29,15	44,16
CAP90	7,85	6,30	34,85	49,00
CAP120	7,83	4,95	33,77	46,77
CAP150	15,86	32,86	-	48,72
CAP180	15,63	30,85	-	46,48
EST60	4,25	7,80	46,03	58,08
EST90	7,24	4,84	41,81	53,89
EST120	5,14	3,09	45,73	53,96
EST150	10,51	43,38	-	53,89
EST180	11,42	39,04	-	50,46

FONTE: Autor, 2020.

**Figura 16.** Curvas de perda de massa e de derivada de perda de massa das amostras sintetizadas. (a) CAP60; (b) CAP90; (c) CAP120; (d) CAP150; (e) CAP180; (f) EST60; (g) EST90; (h) EST120; (i) EST150 e (j) EST180.





FONTE: Autor, 2020.

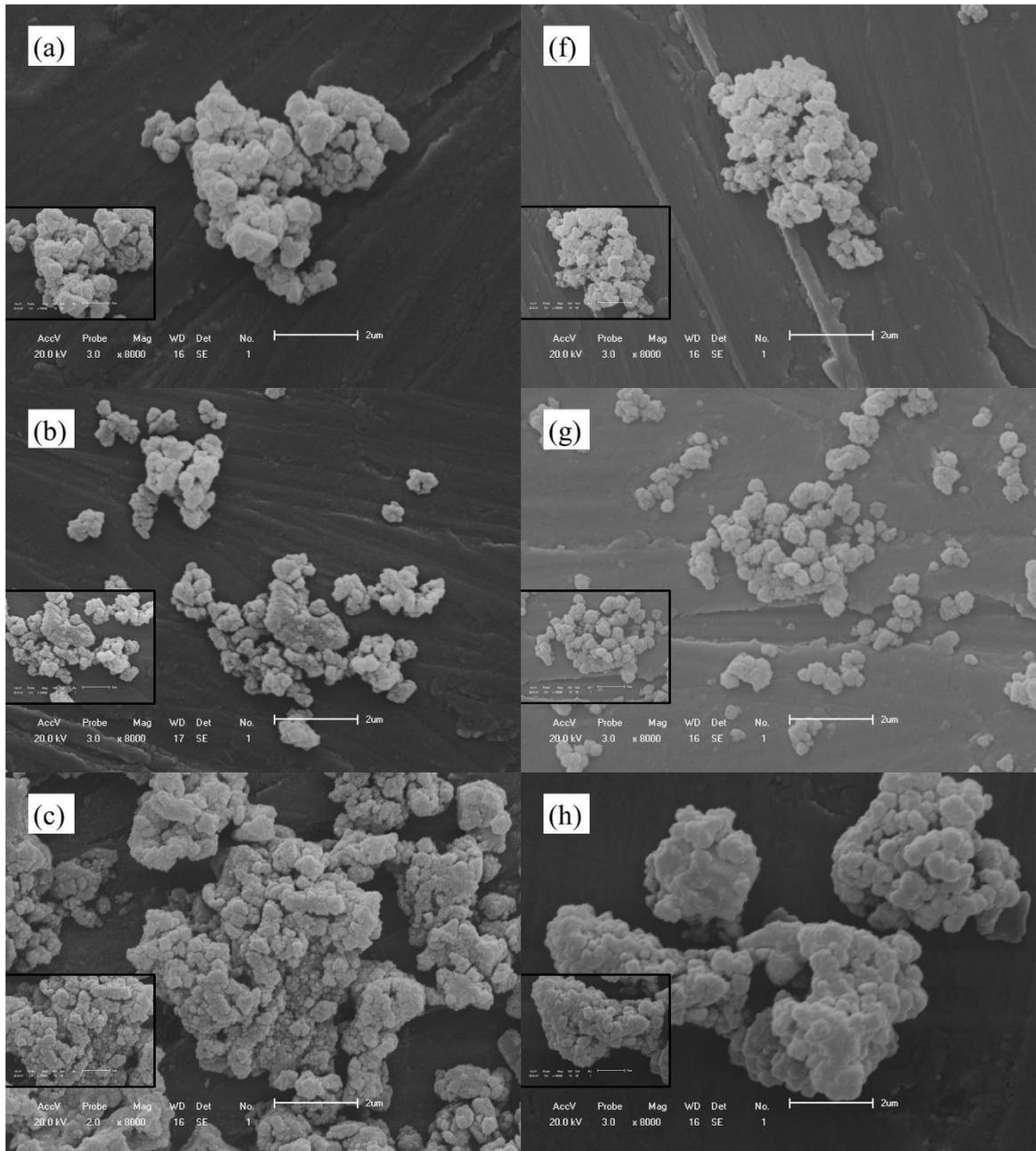
As curvas de TG/DTG indicam que, com o aumento da temperatura de tratamento em autoclave para síntese das amostras, há uma maior dificuldade de remoção do surfactante. Observa-se que as amostras CAP60, CAP90, CAP120, EST60, EST90 e EST120, apresentam decréscimo de perda de massa no evento II, ao mesmo em que há um aumento desta perda no evento III. Uma vez que o aumento da temperatura de tratamento faz com que o material orgânico tenha forte interação com a estrutura e necessita de temperaturas mais elevadas para ser decomposto e, em seguida, eliminado.

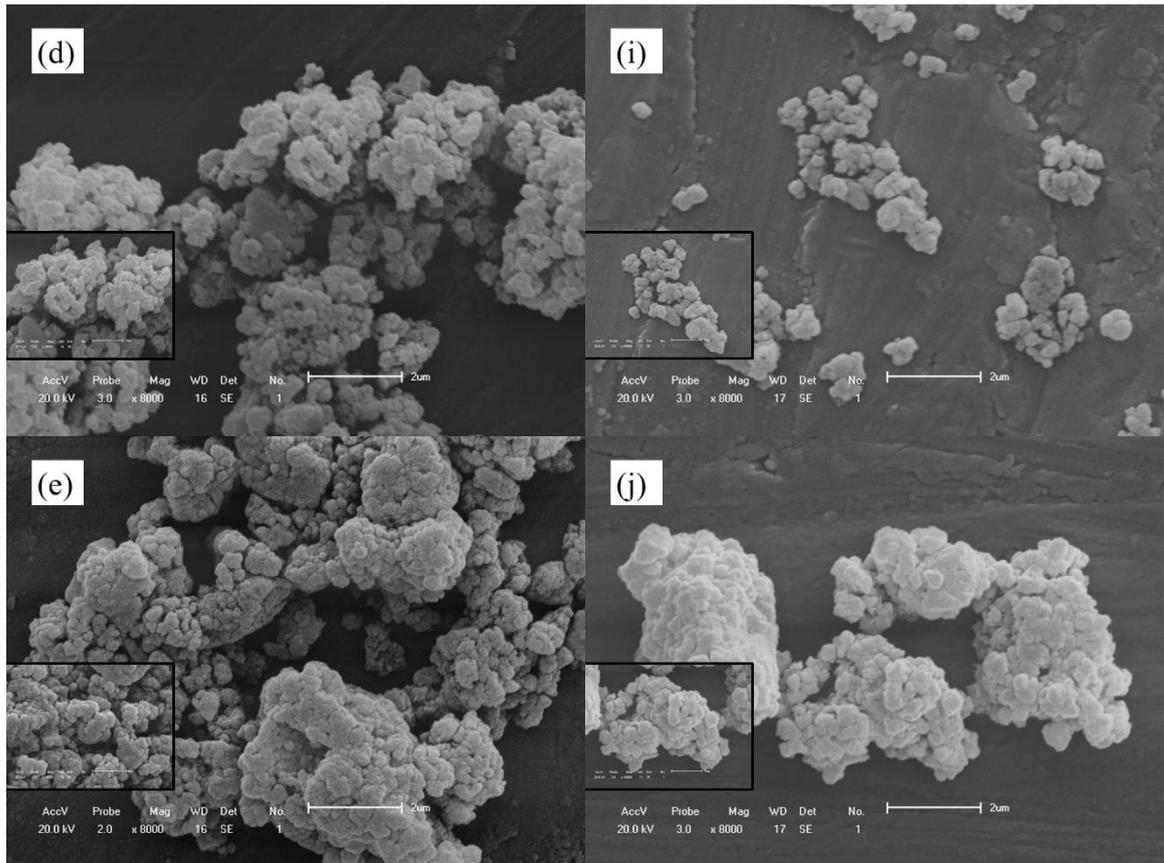
### 5.3. Microscopia eletrônica de varredura

Com o objetivo de observar a morfologia dos materiais adsorventes, foram realizadas as micrografias de todas as amostras. A Figura 16 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura das respectivas amostras.

As aluminas preparadas na presença de ácido caprílico e ácido esteárico formaram aglomerados semiesféricos não uniformes interconectados e o tratamento térmico de síntese, não afetou a forma das partículas. No entanto, o aumento da temperatura de tratamento resultou em um maior grau de agregação das partículas, sendo possível ser visualizado a medida que os aglomerados se tornam mais densos e mais difíceis de serem separados (BERGER et al., 2012), tendo em vista que, neste tipo de análise, deseja-se que a amostra esteja o mais dispersa possível no solvente.

**Figura 17.** Micrografias de varredura das amostras sintetizadas, com ampliação de 8000x (*inset* ampliação de 18000x). (a) CAP60; (b) CAP90; (c) CAP120; (d) CAP150; (e) CAP180; (f) EST60; (g) EST90; (h) EST120; (i) EST150 e (j) EST180.





FONTE: (Autor, 2020).

#### 5.4. Dessorção de CO<sub>2</sub> à temperatura programada (TPD-CO<sub>2</sub>)

As características básicas dos adsorventes foram determinadas por TPD-CO<sub>2</sub>. A basicidade dos materiais é um dos fatores importantes nesse estudo, pois é usado como fundamento na afirmação ou negativa de existência da afinidade entre o gás adsorvido e o material a ele exposto. Em temperaturas baixas, ocorre a dessorção do CO<sub>2</sub>, a partir dos sítios básicos mais fracos e, à medida que a temperatura aumenta, a dessorção se dá a partir dos sítios básicos mais fortes.

Na Tabela 5 são apresentados os valores da densidade dos sítios básicos das amostras, obtido através da integração de cada curva. A densidade de sítios básicos totais foi obtida pela razão da quantidade total de sítios básicos em  $\mu\text{mol/g}$  pela área superficial da respectiva amostra. Todas as curvas do TPD-CO<sub>2</sub> são apresentadas nas Figuras 17 e 18.

Pode ser observado na Figura 17, que não há alteração significativa na quantidade de sítios básicos fracos, através da variação da temperatura de síntese. Analisando esse mesmo parâmetro para os sítios médios e fortes, observa-se que houve a diminuição gradativa na área

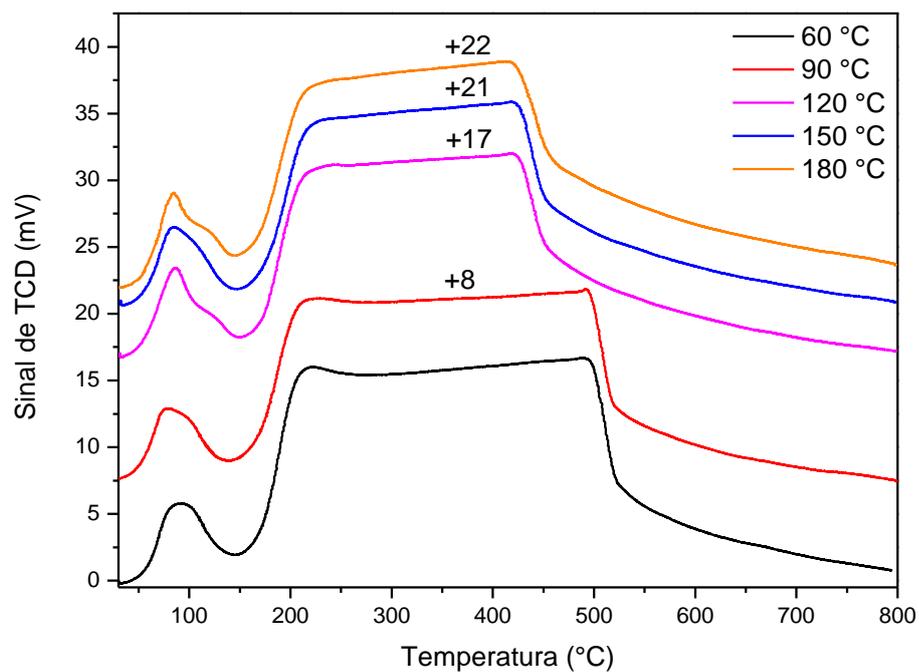
sob a curva, resultando em uma adsorção menor de CO<sub>2</sub> nessas amostras e, por sua vez, redução na quantidade destes sítios.

**Tabela 6. Resultados das caracterizações de basicidade relacionadas ao CO<sub>2</sub> adsorvido por TPD-CO<sub>2</sub>.**

Amostra	Sítios básicos totais ( $\mu\text{mol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{ads}}$ )	Densidade de sítios básicos ( $\mu\text{mol}_{\text{CO}_2}/\text{m}^2$ )	q ( $\text{mg}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{ads}}$ )
CAP60	89	0,29	3,92
CAP90	83	0,28	3,64
CAP120	82	0,26	3,61
CAP150	69	0,25	3,05
CAP180	80	0,25	3,50
EST60	64	0,20	2,80
EST90	68	0,24	3,01
EST120	76	0,25	3,35
EST150	80	0,27	3,52
EST180	86	0,27	3,81

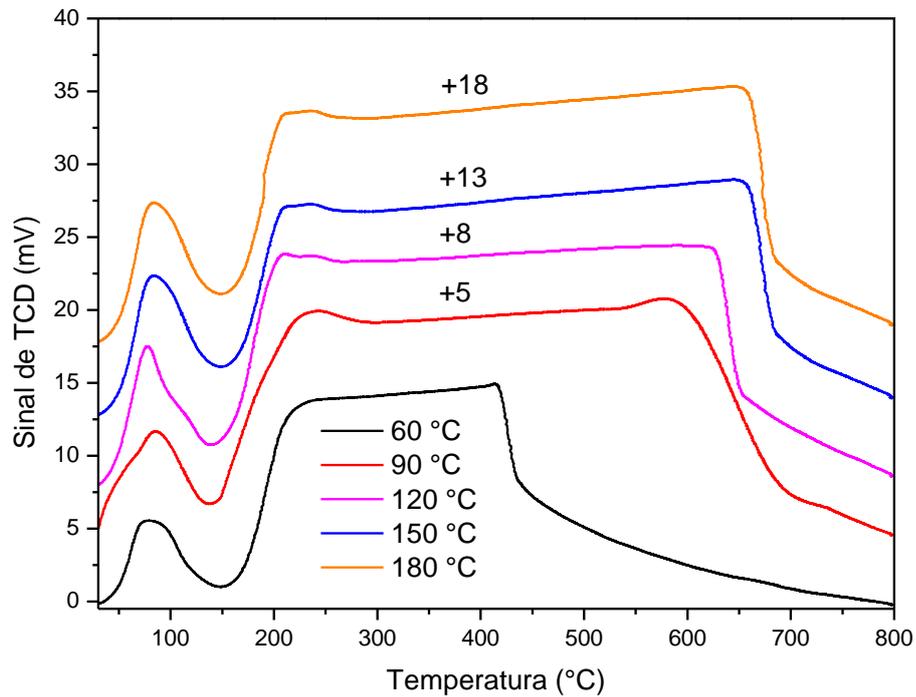
FONTE: (Autor, 2020).

**Figura 18.** Curvas de TPD-CO<sub>2</sub> das amostras sintetizadas com ácido caprílico.



FONTE: (Autor, 2020).

**Figura 19.** Curvas de TPD-CO<sub>2</sub> das amostras sintetizadas com ácido esteárico.



FONTE (Autor, 2020).

Por outro lado, na Figura 18, as amostras sintetizadas com ácido esteárico resultaram no oposto. Os sítios fracos, médios e fortes aumentaram gradativamente com o aumento da temperatura de tratamento de síntese, havendo aumento na área sob a curva, resultando em maiores valores de CO<sub>2</sub> adsorvido por grama de amostra.

As amostras CAP60, CAP 180, EST150 e EST180 foram as que melhor adsorveu CO<sub>2</sub> neste tipo de análise, apresentando os maiores valores de densidade de sítios e de capacidade de adsorção (q). Dessa forma, as amostras sintetizadas apresentam, da maior para a menor, contribuição de sítios básicos na seguinte ordem: CAP60 > CAP90 > EST180 > EST150 > CAP120 > CAP180 > EST120 > CAP150 > EST90 > EST60.

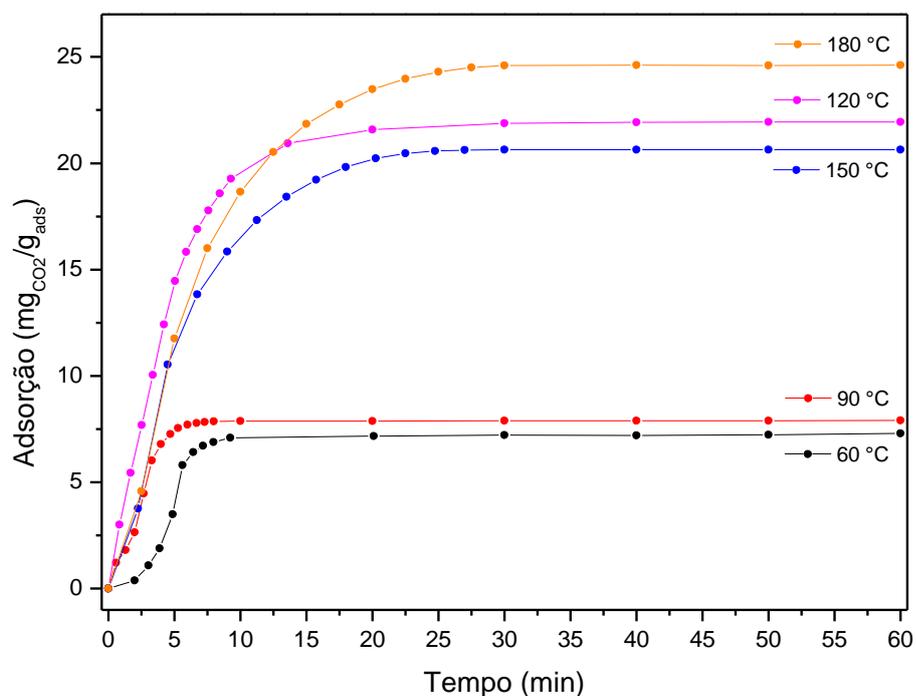
Em todas as análises, era esperado que houvesse um segundo pico de dessorção. No entanto, ocorreu a formação de um “platô” (Figuras 17 e 18). Isso se deu pela grande quantidade de massa de cada amostra utilizada na análise, que, por ser pouco densa, ocupou um volume significativo no reator e dificultou a passagem do gás de arraste juntamente com o CO<sub>2</sub> para ser quantificado pelo detector. Vale ressaltar que, conforme discutido no tópico anterior, as amostras apresentaram estrutura cada vez mais densa, o que também dificulta a difusão dos gases presos no interior da mesma.

### 5.5. Adsorção de CO<sub>2</sub>

Foram realizados ensaios de adsorção de CO<sub>2</sub> em uma balança termogravimétrica, a temperatura ambiente e sob pressão atmosférica das amostras sintetizadas. 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 19 apresenta os resultados da capacidade de adsorção das amostras sintetizadas com ácido caprílico calcinadas. Pode-se observar que houve um aumento significativo e diretamente proporcional na quantidade de CO<sub>2</sub> adsorvido, chegando a  $24,60 \text{ mg}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{ads}}$  para a amostra CAP180, à medida em que houve o aumento da temperatura de tratamento da síntese, mesmo tendo a amostra CAP150 estando um pouco abaixo do esperado. Na Figura 20, para as amostras sintetizadas com ácido esteárico, apresentaram resultados semelhantes às amostras anteriormente discutidas, com capacidade de adsorção chegando a  $26,79 \text{ mg}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{ads}}$  para a amostra EST180. E, para ambas figuras, é observado que a temperatura de tratamento de síntese é fundamental para que o material seja mais eficiente em sua capacidade de adsorção, o que provocou um aumento de 237 e 414% para as amostras CAP180 e EST180, respectivamente, em relação as mesmas amostras tratadas a 60 °C.

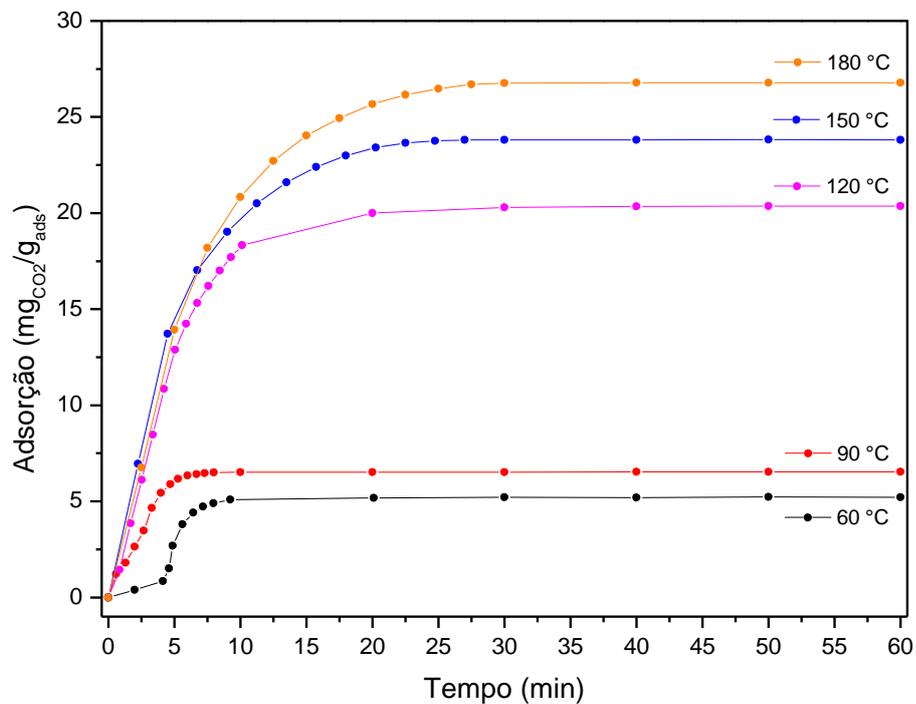
**Figura 20.** Curvas de adsorção de CO<sub>2</sub> das amostras sintetizadas com ácido caprílico em diferentes temperaturas.



FONTE: (Autor, 2020).

Esse aumento na capacidade de adsorção, está relacionado à tendência de aumento do diâmetro de poro de cada amostra (Figuras A1b e A2b, ver Apêndice A) que promoveu a entrada do gás nos poros mais facilmente. Todas elas apresentaram valores de área superficial muito próximos (Figuras A1a e A2a), e os valores de volume de poro (Figuras A1c e A2c) não tem tanta influência já que o volume da molécula de CO<sub>2</sub> é inferior aos valores apresentados pelas amostras. Logo, quando há o aumento da temperatura de síntese, a estrutura do material se torna mais aglomerada (compactada), fazendo com que as moléculas de CO<sub>2</sub> adsorvido fiquem mais retidas, resultando numa maior capacidade de adsorção.

**Figura 21.** Curvas de adsorção de CO<sub>2</sub> das amostras sintetizadas com ácido esteárico em diferentes temperaturas.



FONTE: (Autor, 2020).

Comparando os resultados de capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> obtidos neste trabalho com alguns dados da literatura, observa-se que todos os materiais relatados nesta, quando puros, apresentaram valores inferiores, com exceção a alumina ativada estudada por Li et. al (2009). De acordo com a Tabela 7, é observado que alguns adsorventes são impregnados com substâncias, como por exemplo o 3-aminopropiltriétoxissilano (APTS), que possui afinidade com o CO<sub>2</sub>, a fim de garantir maior de capacidade de adsorção. Mesmo com essa impregnação

de substâncias, as amostras puras CAP180 e EST180 atingiram, em média, a mesma capacidade de adsorção.

**Tabela 7. Capacidades de adsorção para alguns adsorventes encontrados na literatura.**

<b>Amostra</b>	<b>T (°C)</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>q (mg<sub>CO<sub>2</sub></sub>/g<sub>ads</sub>)</b>	<b>Referência</b>
MCM-48	25	1024	1,45	(JANG et al., 2009)
MCM-48-APTS	25	102	28,12	(JANG et al., 2009)
SBA-15	30	720	6,20	(GATTI et al., 2017)
SBA-15-PAPTS	30	236	22,40	(GATTI et al., 2017)
Alumina ativada	30	367	44,01	(LI et al., 2009)
CAP60	30	310	7,30	Este trabalho
CAP90	30	293	7,91	Este trabalho
CAP120	30	311	21,94	Este trabalho
CAP150	30	281	20,63	Este trabalho
CAP180	30	312	24,61	Este trabalho
EST60	30	322	5,21	Este trabalho
EST90	30	291	6,54	Este trabalho
EST120	30	308	20,36	Este trabalho
EST150	30	300	23,81	Este trabalho
EST180	30	319	26,79	Este trabalho

FONTE: (Autor, 2020).

## 6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram apresentados os resultados experimentais sobre as sínteses e a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> das estruturas do tipo óxido de alumínio mesoporoso, através adsorção de nitrogênio a -196 °C, análises termogravimétricas (TGA/DTA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), dessorção de CO<sub>2</sub> à temperatura programada (TPD-CO<sub>2</sub>) e análise termogravimétrica de adsorção de CO<sub>2</sub>.

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 2 a 10 nm para as amostras CAP90, CAP120, CAP150, EST120, EST150, EST180, 2 a 15 para a amostra CAP60, 3 a 25 para CAP180, 2 a 8 nm para a amostra EST90 e pico centrado em 3 nm para a amostra EST60. Houve um aumento proporcional do diâmetro de poro em relação a temperatura do tratamento de síntese, devido a maior interação do surfactante com a estrutura e maior aglomeração desta.

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. A quantidade de eventos reduziu com o aumento da temperatura de tratamento de síntese, uma vez que o composto orgânico teve que ser decomposto em partículas menores, ainda no interior da estrutura, para que pudesse ser eliminado. Além disso, esses resultados mostram que o material utilizado como adsorvente é termicamente estável.

Através da análise de MEV foi possível observar a morfologia dos materiais adsorventes sintetizados. As micrografias das amostras demonstraram que não houve alteração na morfologia da estrutura, no entanto, observou-se que o aumento da temperatura de síntese provocou uma distribuição de partículas de forma mais aglomerada.

As análises de TPD-CO<sub>2</sub> demonstraram na efetiva existência de sítios básicos nas amostras capazes de adsorver o gás. Nas amostras sintetizadas com ácido caprílico houve a diminuição sítios básicos com o aumento da temperatura de tratamento, o que influenciou diretamente a quantidade de CO<sub>2</sub> adsorvido pelas amostras nesta análise. Em contrapartida, nas amostras sintetizadas com ácido esteárico, o número de sítios básicos aumentou e, conseqüentemente, houve o aumento da capacidade de adsorção.

Nas análises de adsorção de CO<sub>2</sub>, pode-se observar que todas as amostras adsorveram o gás; que houve o aumento proporcional de adsorção em relação ao aumento da temperatura de tratamento na síntese; e que todas as amostras apresentaram adsorção física em maior quantidade em relação à química. Todas as amostras sintetizadas obtiveram capacidade de adsorção superior àquelas relatadas na literatura, levando em consideração que não houve influência de nenhuma outra substância impregnada na estrutura capaz de auxiliar positivamente na captura do gás. Para as amostras que receberam tratamento térmico a 180 °C, as capacidades de adsorção são equivalentes (24,61 e 26,79 mg<sub>CO2</sub>/gads para CAP180 e EST180, respectivamente) as das amostras relatadas na literatura que tiveram auxílio de substâncias que possuem afinidade em capturar CO<sub>2</sub>, demonstrando assim, a otimização na utilização do material adsorvente utilizando menos etapas na preparação.

## 7. TRABALHOS FUTUROS

Em trabalhos futuros, pretende-se utilizar a mesma metodologia que foi apresentada nesta dissertação, para avaliar a capacidade de adsorção de diversos óxidos mesoporosos, como os de alumínio, titânio, zircônio, lantânio e a mistura desses metais em diferentes proporções molares no processo de síntese.

Deverá, também, ser avaliada a utilização de agentes direcionadores de fórmulas moleculares distintas para a síntese do óxido mesoporoso, incluindo, também a mistura destes, para verificar a influência nas propriedades físico-químicas.

## REFERÊNCIAS

- ALDEGS, Y. et al. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. **Dyes and Pigments**, v. 77, n. 1, p. 16–23, 2008.
- AMBILI, V. K. **Studies on catalysis by ordered mesoporous SBA-15 materials modified with transition metals**. 2011. Tese (Doutorado em Química) - Cochin University of Science and Technology, Cochin, 2011.
- ATTIA, A. A.; GIRGIS, B. S.; FATHY, N. A. Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation: Batch and column studies. **Dyes and Pigments**, v. 76, n. 1, p. 282–289, 2008.
- AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. **Handbook of zeolite science and technology**. New York: Marcel Dekker, 2003.
- AUVRAY, X. et al. A. X-ray diffraction study of mesophases of cetyltrimethylammonium bromide in water, formamide, and glycerol. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 93, n. 21, p. 7458–7464, 1989.
- BARRETO, A. M. F. **Implementação da técnica de dessorção térmica programada (TPD) usando espectrometria de massa quadrupolo**. 2011. 76 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Física) - Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Lisboa, Lisboa, 2011.
- BASU, A. et al. A review of separation of gases using membrane systems. **Petroleum Science and Technology**, v. 22, n. 9–10, p. 1343–1368, 2004.
- BECK, J. S. et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 27, p. 10834–10843, 1992.
- BERGER, D.; TRAISTARU, G. A.; MATEI, C. Influence of different templates on the morphology of mesoporous aluminas. **Central European Journal of Chemistry**, v. 10, n. 5, p. 1688–1695, 2012.
- BEZERRA, D. P. **Captura de CO<sub>2</sub> – Estudo do equilíbrio de adsorção por técnica gravimétrica com adsorventes comerciais e modificados**. 2010. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2010.

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, n. 3, p. 375–395, 2006.

BONELLI, B.; ESPOSITO, S.; FREYRIA, F. S. Mesoporous titania: synthesis, properties and comparison with non-porous titania. In: JANUS, M. **Titanium Dioxide**. 1. ed. London: InTech, 2017. p.119–142.

BRANDÃO JR. et al. **Emissões do setor de mudança de uso da terra**: documento de Análise. Belém: Imazon, 2018.

BUDINIS, S. Going carbon negative: what are the technology options?, **IEA**. 31 jan. 2020. Disponível em: <<https://www.iea.org/commentaries/going-carbon-negative-what-are-the-technology-options>>. Acesso em: 1/3/2020.

CANCK, E. et al. Periodic mesoporous organosilicas functionalized with a wide variety of amines for CO<sub>2</sub> adsorption. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 24, p. 9792–9799, 2013.

ČEJKA, J. Organized mesoporous alumina: synthesis, structure and potential in catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 254, n. 2, p. 327–338, 2003.

CHEN, C.; AHN, W. S. CO<sub>2</sub> capture using mesoporous alumina prepared by a sol-gel process. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 2, p. 646–651, 2011.

CIOLA, R. **Fundamentos de Catálise**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1981.

CONINCK, H.; STEPHENS, J. C.; METZ, B. Global learning on carbon capture and storage: a call for strong international cooperation on CCS demonstration. **Energy Policy**, v. 37, n. 6, p. 2161–2165, 2009.

CORRÊA, M. L. S.; WALLAU, M.; SCHUCHARDT, U. Zeólitas do tipo AIPO: síntese, caracterização e propriedades catalíticas. **Química Nova**, v. 19, n. 1, p. 43–50, 1996.

CUÉLLAR-FRANCA, R. M.; AZAPAGIC, A. Carbon capture, storage and utilisation technologies: a critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v. 9, p. 82–102, 2015.

CUNHA, M. V. H. **Novo material a partir da composição dos resíduos da fabricação de revestimento cerâmico e da produção da cal**. 2015. 54 f. Dissertação (Mestrado em

Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2015.

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, n. 6, p. 1273–1421, 2009.

FANTI, O. D. **Terceiro inventário brasileiro de emissões e remoções antrópicas de gases de efeito estufa**. Brasília: Ministério da Ciência e Tecnologia, 2015.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogénea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.

FIGUEROA, J. D. et al. Advances in CO<sub>2</sub> capture technology-The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 2, n. 1, p. 9–20, 2008.

FREITAS, I. M. **Os resíduos de construção civil no município de Araraquara São Paulo**. 2009. 86 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente) - Centro Universitário de Araraquara, Araraquara, SP, 2009.

GATTI, G. et al. CO<sub>2</sub> adsorption on different organo-modified SBA-15 silicas: a multidisciplinary study on the effects of basic surface groups. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 21, p. 14114–14128, 2017.

GUNATHILAKE, C.; GANGODA, M.; JARONIEC, M. Mesoporous alumina with amidoxime groups for CO<sub>2</sub> sorption at ambient and elevated temperatures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 19, p. 5598–5607, 2016.

HOFFMANN, F. et al. Silica-based mesoporous organic–inorganic hybrid materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 20, p. 3216–3251, 2006.

HORIUCHI, T. et al. Effect of added basic metal oxides on CO<sub>2</sub> adsorption on alumina at elevated temperatures. **Applied Catalysis A: General**, v. 167, n. 2, p. 195–202, 1998.

IEA. **Carbon capture and storage: the solution for deep emissions reductions**. France: IEA Publications, 2015.

IPCC. **Climate change 2001: the scientific basis**. Cambridge: Cambridge University Press, 2001.

IPCC. **Climate change 2014: synthesis report**. Geneva: IPCC, 2014.

- IPCC. **Climate change and land**. Geneva: IPCC, 2019.
- JACOBS, P. A. et al. **Introduction to zeolite science and practice**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier Science, 2001.
- JANG, H. T. et al. Highly siliceous MCM-48 from rice husk ash for CO<sub>2</sub> adsorption. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 3, n. 5, p. 545–549, 2009.
- KANNICHE, M. et al. Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO<sub>2</sub> capture. **Applied Thermal Engineering**, v. 30, n. 1, p. 53–62, 2010.
- KIM, C. et al. Synthesis of mesoporous alumina by using a cost-effective template. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 20, n. 6, p. 1142–1144, 2003.
- KLEITZ, F.; SCHMIDT, W.; SCHÜTH, F. Calcination behavior of different surfactant-templated mesostructured silica materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 65, n. 1, p. 1–29, 2003.
- KOTHANDARAMAN, A. **Carbon dioxide capture by chemical absorption: a solvent comparison study**. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Instituto de Tecnologia de Massachusetts, Massachusetts, 2010.
- KRESGE, C. T. et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, v. 359, n. 6397, p. 710–712, 1992.
- KRUPA, N. E.; CANNON, F. S. GAC: pore structure versus dye adsorption. **Journal - American Water Works Association**, v. 88, n. 6, p. 94–108, 1996.
- KUMAGAI, S. et al. Molded micro- and mesoporous carbon/silica composite from rice husk and beet sugar. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 2, p. 270–277, 2010.
- LI, G.; XIAO, P.; WEBLEY, P. Binary adsorption equilibrium of carbon dioxide and water vapor on activated alumina. **Langmuir**, v. 25, n. 18, p. 10666–10675, 2009.
- LIMA, M. A. et al. **Emissão de gases de efeito estufa na queima de resíduos agrícolas**. Brasília: Ministério da Ciência e Tecnologia, 2006.
- LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 885–892, 2001.
- MACEDO, I. C.; LEAL, M. R. L. V.; SILVA, J. E. A. R. **Balanco das emissões de gases do efeito estufa na produção e no uso do etanol no Brasil**. São Paulo: Secretaria do Meio

Ambiente, 2004.

MAJHI, A.; PUGAZHENTHI, G.; SHUKLA, A. Comparative study of ultrasound stimulation and conventional heating methods on the preparation of nanosized  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 10, p. 4710–4719, 2010.

MAO, C.-F.; VANNICE, M. A. SNM. High surface area  $\alpha$ -alumina. **Applied Catalysis A: General**, v. 111, n. 2, p. 151–173, 1994.

MÁRQUEZ-ALVAREZ, C. et al. Synthesis, characterization and catalytic applications of organized mesoporous aluminas. **Catalysis Reviews - Science and Engineering**, v. 50, n. 2, p. 222–286, 2008.

MATTOS, L. B. R. **A importância do setor de transportes na emissão de gases do efeito estufa - o caso do município do Rio de Janeiro**. 2001. 179 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Planejamento Energético) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2001.

MCCASH, E. M. **Surface chemistry**. New York: Oxford University Press, 2001.

MOREIRA, S. A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo**. 2008. 151 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil-Saneamento Ambiental) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2008.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: Artliber, 2009.

NAIK, B.; GHOSH, N. A Review on chemical methodologies for preparation of mesoporous silica and alumina based materials. **Recent Patents on Nanotechnology**, v. 3, n. 3, p. 213–224, 2009.

NAKASHIMA, M. et al. On the adsorption of CO<sub>2</sub> by molecular sieve carbons-volumetric and gravimetric studies. **Carbon**, v. 33, n. 9, p. 1301–1306, 1995.

OKUNEV, A. G. et al. Sorption of carbon dioxide from wet gases by K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-in-porous matrix: influence of the matrix nature. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 71, n. 2, p. 355–362, 2000.

ORTIZ, N. **Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup>, em solução**. 2000. Tese (Doutorado em Ciências na Área de

Tecnologia Nuclear) - Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2000.

PAIVA JUNIOR, J. B. **Um estudo das propriedades superficiais de MoO<sub>3</sub>/VO<sub>x</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mediante a reação de decomposição do isopropanol.** 2006. 124 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, SP, 2006.

PARK, H. S. et al. Facile route to synthesize large-mesoporous  $\gamma$ -alumina by room temperature ionic liquids. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 3, p. 535–542, 2007.

PIGA, T. R.; MANSANO, S. R. V. Environmental sustainability and history: a critical analysis. **Perspectivas Contemporâneas**, v. 10, n. 2, p. 174–195, 2015.

ROSYNEK, M. P. Isotherms and energetics of carbon dioxide adsorption on  $\gamma$ -alumina at 100–300°. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 79, n. 13, p. 1280–1284, 1975.

ROUQUEROL, J. et al. **Adsorption by powders and porous solids.** 2. ed. Oxford: Academic Press, 2014.

SANDRU, M.; HAUKEBØ, S. H.; HÄGG, M. B. Composite hollow fiber membranes for CO<sub>2</sub> capture. **Journal of Membrane Science**, v. 346, n. 1, p. 172–186, 2010.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change.** 2. ed. New Jersey: Wiley-Interscience, 2006.

SHEKHAWAT, D.; LUEBKE, D. R.; PENNLINE, H. W. A Review of carbon dioxide selective membranes: a topical report, **Office of Scientific and Technical Information.** 1º de dez. 2003. Disponível em: <<https://www.osti.gov/servlets/purl/819990>> Acesso em: 02 fev. 2020.

SHEN, J. et al. Dendrimer-based preparation of mesoporous alumina nanofibers by electrospinning and their application in dye adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 48–55, 2015.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional). **Pure and Applied Chemistry**, v. 54, n. 11, p. 2201–2218, 1982.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied**

**Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R.; HOLLER, F. J. **Princípios de análise instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

SOARES, B. D. **Estudo da produção de óxido de cálcio por calcinação do calcário: caracterização dos sólidos, decomposição térmica e otimização paramétrica**. 2007. 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2007.

SONG, C.; NIHONMATSU, T.; NOMURA, M. Effect of pore structure of Ni–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in hydrocracking of coal derived and oil sand derived asphaltenes. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 30, n. 8, p. 1726–1734, 1991.

SOUZA, M. J. B. **Beneficiamento da fração C5+ do Pólo de Guimarães a partir de reações de craqueamento catalítico sobre zeólitas ácidas**. 2001. 164 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2001.

STEFANI, V.; BABA-AHMED, A.; RICHON, D. Experimental determination of carbon dioxide and nitrous oxide co-solubility in liquid oxygen. **Fluid Phase Equilibria**, v. 207, n. 1–2, p. 131–142, 2003.

TAVARES, R. L. M. **Emissão de CO<sub>2</sub> e tributos físicos, químicos e microbiológicos do solo em sistemas de manejo de cana-de-açúcar**. 2014. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2014.

THITAKAMOL, B.; VEAWAB, A.; AROONWILAS, A. Foaming in amine-based CO<sub>2</sub> capture process: experiment, modeling and simulation. **Energy Procedia**, v. 1, n. 1, p. 1381–1386, 2009.

TUINIER, M. J. et al. Cryogenic CO<sub>2</sub> capture using dynamically operated packed beds. **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. 1, p. 114–119, 2010.

VAUDRY, F.; KHODABANDEH, S.; DAVIS, M. E. Synthesis of pure alumina mesoporous materials. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 7, p. 1451–1464, 1996.

YANG, K. et al. Adsorption and correlations of selected aromatic compounds on a KOH-activated carbon with large surface area. **Science of The Total Environment**, v. 618, p. 1677–1684, 2018.

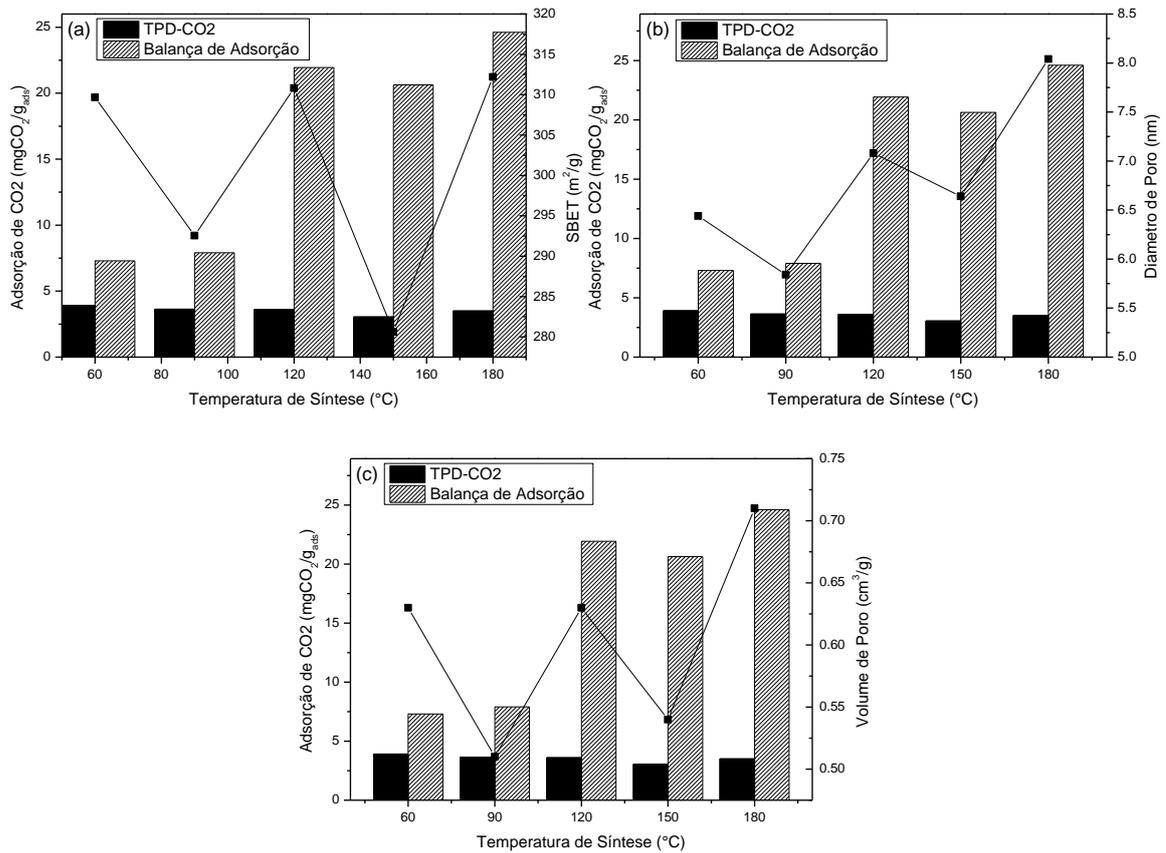
YONG, Z.; MATA, V.; RODRIGUES, A. E. Adsorption of carbon dioxide on basic alumina at high temperatures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 45, n. 6, p. 1093–1095, 2000.

ZHANG, J. et al. Carbon dioxide absorption into biphasic amine solvent with solvent loss reduction. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, n. 8, p. 1190–1196, 2011.

ZHANG, R. et al. Mesoporous titania: from synthesis to application. **Nano Today**, v. 7, n. 4, p. 344–366, 2012.

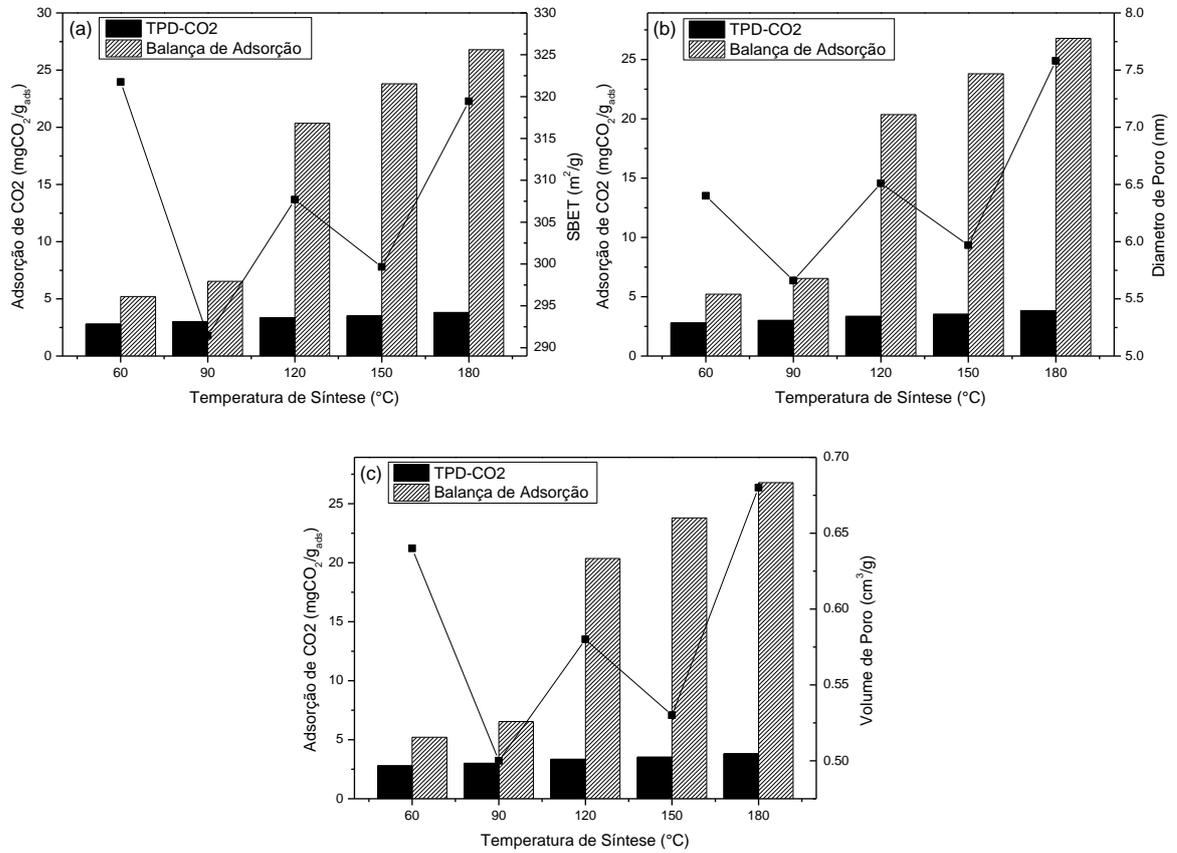
## APÊNDICE A – AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS EMPREGADOS NAS CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS

**Figura A1.** Avaliação dos métodos empregados nas caracterizações das amostras: TPD-CO<sub>2</sub>, Adsorção de CO<sub>2</sub> e Adsorção de N<sub>2</sub> para as amostras sintetizadas com ácido caprílico. (a) Área superficial, (b) Diâmetro do poro e (c) Volume do poro.



FONTE: (Autor, 2020).

**Figura A2.** Avaliação dos métodos empregados nas caracterizações das amostras: TPD-CO<sub>2</sub>, Adsorção de CO<sub>2</sub> e Adsorção de N<sub>2</sub> para as amostras sintetizadas com ácido esteárico. (a) Área superficial, (b) Diâmetro do poro e (c) Volume do poro.



FONTE: (Autor, 2020).