



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CENTRO DE TECNOLOGIA - CTEC
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA



DIOGO PIMENTEL DE SÁ DA SILVA

**MODIFICAÇÃO DE PENEIRAS MOLECULARES DO TIPO MCM-41 POR
DEPOSIÇÃO DE CARBONO E LAVAGEM ÁCIDA APLICADAS NA ADSORÇÃO
DE CO₂**

Maceió – AL

2021

DIOGO PIMENTEL DE SÁ DA SILVA

**MODIFICAÇÃO DE PENEIRAS MOLECULARES DO TIPO MCM-41 POR
DEPOSIÇÃO DE CARBONO E LAVAGEM ÁCIDA APLICADAS NA
ADSORÇÃO DE CO₂**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa
da Silva

Coorientador: Msc. Bruno José Barros da
Silva

Maceió – AL

2021

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

S586m Silva, Diogo Pimentel de Sá da.
Modificação de peneiras moleculares do tipo MCM-41 por deposição de carbono e lavagem ácida aplicadas na adsorção de CO₂ / Diogo Pimentel de Sá da Silva. – 2021.
87 f. : il., figs. e tabs. color.

Orientador: Antonio Osimar Sousa da Silva.
Coorientador: Bruno José Barros da Silva.
Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química)
– Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2021.

Bibliografia: f. 78-87.

1. MCM-41. 2. Deposição de carbono. 3. Lavagem ácida. 4. Tratamento pós-síntese. 5. Adsorção de CO₂. I. Título.

CDU: 54



DIOGO PIMENTEL DE SÁ DA SILVA

MODIFICAÇÃO DE PENEIRAS MOLECULARES DO TIPO MCM-41 POR DEPOSIÇÃO DE CARBONO E LAVAGEM ÁCIDA APLICADAS NA ADSORÇÃO DE CO₂

BANCA EXAMINADORA

Antonio Osimar S. Silva.

Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva

Bruno José Barros da Silva

Msc. Bruno José Barros da Silva

Soraya Lira Alencar

Prof^a. Dr^a. Soraya Lira Alencar

Thaís Regina S. Ribeiro

Msc. Thaís Regina Silva Ribeiro

AGRADECIMENTOS

À Deus e todos os seres de luz que me guiaram durante toda a minha jornada para a realização desse trabalho e, desde a minha existência nesse plano terrestre.

À toda minha família, em especial a minha mãe Virgínia Maria, a minha tia Christina Maria e ao meu pai Dionízio Rocha, por todo apoio, dedicação, suporte e amor que me deram a vida toda.

Ao meu orientador Prof^o. Dr^o. Antonio Osimar e meu coorientador Msc. Bruno José por me incentivarem a entrar no mundo da catálise e pela paciência, apoio e orientação.

Aos meus colegas do Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat) por toda ajuda, incentivo, suporte, amizade e colaboração na realização das análises deste trabalho, especialmente a Julyane Rocha, Thaís Ribeiro, David Silva, Elisa Sena e Laís Renise.

Aos meus amigos da grupo Titanic agradeço o companheirismo, incentivo, suporte, amizade e as manhãs, tardes e noite (quicá madrugadas) de estudo e por estarem comigo em todos os momentos, bons e ruins, especialmente a Andreza Perdigão, Mariany Barros e o Alef Tenório.

Aos meus amigos do Cabaré da Dona Gigi pra me aturarem diariamente, e olhe que não sou fácil, pela paciência, incentivo, companheirismo e amizade, especialmente a Loice Meira, Anderson Selton e Victória Costa. Agradeço também ao Lucas Carvalho pelo “contrato social”, incentivo, amizade, companheirismo, ajuda com revisões ortográficas e diagramações, muito obrigado.

Às minhas amigas de intercâmbio, Maria José e Lybia Coelho, por tornarem essa experiência incrível, construtiva e enriquecedora, além de todo apoio, amizade e incentivo.

Ao Felipe Pereira, companheiro de congresso que se tornou um grande amigo ao qual fizemos diversas parcerias em trabalhos acadêmicos e artigos, obrigado pela amizade e incentivo.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho e para a minha formação enquanto profissional e pessoal.

RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo avaliar a modificação de materiais mesoporosos do tipo MCM-41 através da deposição de carbono e lavagem ácida para utilização como adsorvente na captura de CO₂. A fim de obter estruturas com diferentes propriedades texturais (diâmetro de poros, área específica, volume de poros, dentre outros), duas rotas de síntese foram utilizadas: a primeira de sílica pura (Si-MCM-41) e a segunda contendo alumínio (Al-MCM-41), obtidas através de síntese hidrotérmica em autoclaves sob pressão autógena a 150 °C por 24 h. O tratamento pós-síntese ocorreu em duas etapas: deposição de carbono utilizando glicose comercial e, em seguida, lavagem ácida com uma solução de ácido fluorídrico de 0,2 M a 65 °C por 2 h. As amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X, espectroscopia de raios X por dispersão em energia, adsorção-dessorção de nitrogênio, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, dessorção de CO₂ à temperatura programada, análises térmicas e microscopia eletrônica de varredura. Os testes de adsorção de CO₂ foram realizados em uma balança termogravimétrica a 40 °C sob pressão atmosférica. Os resultados obtidos demonstraram que a deposição de carbono levou a uma redução significativa nos valores de área superficial e volume de poros para as amostras MCM-41, devido a depósitos de espécies carbonáceas bloqueando parte dos mesoporos. Após a lavagem ácida, parte desses depósitos foram removidos, bem como a ocorrência de lixiviação estrutural de átomos de silício. Dessa forma, o tratamento pós-síntese permitiu a geração de estruturas com um sistema de bimodal de poros (micro-mesoporos), proporcionando um aumento substancial na capacidade de adsorção de CO₂ em comparação com os materiais mesoporosos sintetizados (aproximadamente 66% para Si-MCM-41 e 44% para Al-MCM-41), representando uma melhoria significativa no desempenho desses adsorventes no processo de captura de CO₂.

Palavras-Chave: MCM-41; Deposição de carbono; Tratamento pós-síntese; Lavagem ácida; Adsorção de CO₂.

ABSTRACT

The present work aimed to evaluate the modification of mesoporous materials of the MCM-41 type through carbon deposition and acid washing for use as an adsorbent in the capture of CO₂. In order to obtain structures with different textural properties (pore diameter, specific area, pore volume, among others), two synthesis routes were used: the first of pure silica (Si-MCM-41) and the second containing aluminum (Al-MCM-41), obtained through hydrothermal synthesis in autoclaves under autogenous pressure at 150 °C for 24 h. The post-synthesis treatment took place in two stages: carbon deposition using commercial glucose and then acid washing with a 0.2 M hydrofluoric acid solution at 65 °C for 2 h. The samples were characterized by X-ray diffractometry, energy dispersion X-ray spectroscopy, nitrogen adsorption-desorption, Fourier transform infrared spectroscopy, CO₂ desorption at programmed temperature, thermal analysis and scanning electron microscopy. The CO₂ adsorption tests were performed on a thermogravimetric scale at 40 °C under atmospheric pressure. The results obtained showed that the carbon deposition led to a significant reduction in the values of surface area and pore volume for the MCM-41 samples, due to deposits of carbonaceous species blocking part of the mesoporous. After the acid wash, part of these deposits were removed, as well as the occurrence of structural leaching of silicon atoms. Thus, the post-synthesis treatment allowed the generation of structures with a pore bimodal system (micro-mesopores), providing a substantial increase in the CO₂ adsorption capacity compared to the synthesized mesoporous materials (approximately 66% for Si-MCM-41 and 44% for Al-MCM-41), representing a significant improvement in the performance of these adsorbents in the CO₂ capture process.

Key-words: MCM-41; Carbon deposition; Post-synthesis treatment; Acid wash; CO₂ adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – (a) fórmula molecular, (b) região de densidade eletrônica e (c) geometria molecular do CO ₂	18
Figura 2 – Esquema simplificado do ciclo do carbono.	20
Figura 3 – Representação gráfica do processo de aquecimento global.	22
Figura 4 – Tecnologias para captura de CO ₂ : pós-combustão, pré-combustão e oxi-combustão.	24
Figura 5 – Fluxograma das tecnologias utilizadas na separação do CO ₂	25
Figura 6 – Esquema de separação de gases por destilação criogênica.	26
Figura 7 – Esquema de separação de CO ₂ por uma membrana seletiva.	27
Figura 8 – Representação do processo de separação de CO ₂ por absorção química utilizando MEA.	28
Figura 9 – Ilustração do fenômeno de adsorção física.	30
Figura 10 – (a) Moléculas lineares são adsorvidas pela peneira molecular, mas o volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração nos poros em (b).	32
Figura 11 – Estrutura de rede das zeólitas.	33
Figura 12 – Estruturas das peneiras moleculares mesoporosas da família M41S.	34
Figura 13 – Difratoograma de raios X comparativo da MCM-41 com estrutura hexagonal (I) desordenada e (II) ordenada.	35
Figura 14 – Representação de uma molécula de surfactante em formação com uma micela de geometria esférica.	36
Figura 15 – Mecanismos (1) LCT e (2) rota cooperativa para formação da MCM-41.	37
Figura 16 – Nanopartículas de Pt com suporte de alumina coberta com carbono derivada de MOF's como catalisador para hidrogenação enantiosseletiva.	41
Figura 17 – (A) Padrões de DRX de (a) γ -Al ₂ O ₃ e (b-f) sacarose/ γ -Al ₂ O ₃ com uma carga de sacarose de (b) 0,30, (c) 0,40, (d) 0,50, (e) 0,60 e (f) 0,80 g. (B) Carga residual de sacarose cristalina versus a concentração total de sacarose.	42
Figura 18 – Representação esquemática do processo de lavagem ácida.	44
Figura 19 – MEV das amostras (a) ZSM-5 e das amostras mesoporosas de ZSM-5 tratadas com (b) 0,2 M, (c) 0,5 M e (d) 1,0 M de soluções de HNO ₃	46
Figura 20 – Fluxograma de preparação do gel de síntese da Si-MCM-41.	48
Figura 21 – Fluxograma de preparação do gel de síntese da Al-MCM-41.	49

Figura 22 – Fluxograma para deposição de carbono nas sílicas mesoporosas sintetizadas.	50
Figura 23 – Fluxograma para lavagem ácida nas sílicas mesoporosas carbonizadas.....	51
Figura 24 – Balança termogravimétrica Cahn D-200.....	55
Figura 25 – Difractogramas das amostras Si-MCM-41 sintetizada e calcinada.	56
Figura 26 – Difractogramas das amostras Al-MCM-41 sintetizada e calcinada.....	57
Figura 27 – Difractogramas das amostras Si-MCM-41-CC e Si-MCM-41-LA.	58
Figura 28 – Difractogramas das amostras Al-MCM-41-CC e Al-MCM-41-LA.....	58
Figura 29 – Padrões de DRX das amostras Si-MCM-41 e Al-MCM-41 modificadas por deposição de carbono e glicose comercial.....	59
Figura 30 – Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ das amostras Si-MCM-41 calcinada, depositado carbono e tratada com ácido.....	61
Figura 31 – Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ das amostras Al-MCM-41 calcinada, depositado carbono e tratada com ácido.....	62
Figura 32 – Curvas de distribuição de poros BJH para as amostras (a) Si-MCM-41 e (b) Al-MCM-41 calcinadas e modificadas por deposição de carbono e lavagem ácida.	63
Figura 33 – Espectros de FTIR de amostras Si-MCM-41: (a) sintetizada, (b) calcinada, (c) depositado carbono e (d) tratada com ácido.	64
Figura 34 – Espectros de FTIR de amostras Al-MCM-41: (a) sintetizada, (b) calcinada, (c) depositado carbono e (d) tratada com ácido.	65
Figura 35 – Curvas TG/DTG das amostras: (a) Si-MCM-41 e (b) Al-MCM-41 sintetizadas.	67
Figura 36 – Curvas TG/DTG das amostras após a deposição de carbono e da glicose comercial: (a) Si-MCM-41-CC, (b) Al-MCM-41-CC e (c) glicose comercial pura.	68
Figura 37 – Curvas TG/DTG das amostras após a lavagem ácida: (a) Si-MCM-41-LA e (b) Al-MCM-41-LA.....	68
Figura 38 – Conversão e ajuste cinético pelo Modelo Flynn-Wall Ozawa: (a), (b) Si-MCM-41-CC – R ² = 0,93-1, (c), (d) Al-MCM-41-CC – R ² = 0,90-1.....	70
Figura 39 – Micrografias das amostras: (a) Si-MCM-41-calcinada, (b) Si-MCM-41-CC, (c) Si-MCM-41-LA, (d) Al-MCM-41-calcinada, (e) Al-MCM-41-CC e (f) Al-MCM-41-LA.....	71
Figura 40 – Perfis de TPD-CO ₂ das amostras calcinadas e modificadas (a) Si-MCM-41 e (b) Al-MCM-41.....	72
Figura 41 – Isotermas de adsorção de CO ₂ das amostras (a) Si-MCM-41 e (b) Al-MCM-41 (calcinadas e modificadas) a 40 °C e pressão atmosférica.	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características e procedências dos reagentes químicos.....	47
Tabela 2 – Propriedades estruturais das peneiras moleculares do tipo MCM-41 (sintetizadas e modificadas) obtidas através das análises de raios-X.....	60
Tabela 3 – Propriedades texturais das amostras MCM-41 calcinadas e modificadas.	63
Tabela 4 – Resumo das frequências vibracionais e suas atribuições obtidas através do FTIR.	66
Tabela 5 – Densidade total de sítios básicos e quantidade de CO ₂ adsorvido.....	73

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

a_0	Parâmetro de rede do arranjo hexagonal
A_{BET}	Área superficial obtida pelo método BET
A_{Exter}	Área externa
Al	Alumínio
Al_2O_3	Óxido de alumínio, também denominado de alumina
Al-MCM-41	Sílica mesoporosa contendo alumínio
Al-MCM-41-CC	Sílica mesoporosa Al-MCM-41 coberta por carbono
Al-MCM-41-LA	Sílica mesoporosa Al-MCM-41 após lavagem ácida
A_{Micro}	Área de microporos
BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Etanol
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	Glicose
$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Al}$	Isopropóxido de alumínio
CCA	<i>Carbon-covered alumina</i>
CCl_2F_2	Diclorodifluorometano
CCS	<i>Carbon capture and storage</i>
CH_4	Metano
CO	Monóxido de carbono
CO_2	Dióxido de carbono
CTMABr	Brometo de cetiltrimetilamônio
$d_{(100)}$	Distância interplanar para o plano (1 0 0)
D_{poro}	Diâmetro de poro
DRX	Difratometria de raios X
DTG	Análise termogravimétrica diferencial
E_a	Energia de ativação
EDX	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
EFAI	<i>Extra-framework-aluminium</i>
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
GEE	Gases do efeito estufa
H_2	Hidrogênio molecular
H_2SO_4	Ácido sulfúrico

HDS	Tiofeno hidrodessulfurizado
HF	Ácido fluorídrico
HFC-32	Difluorometano
HNO ₃	Ácido nítrico
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LCT	<i>Liquid Crystal Template</i>
M41S	<i>Mobil 41 Synthesis</i>
MEA	Monoetanolamina
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MOF	<i>Metal-organic frameworks</i>
N ₂	Nitrogênio molecular
N ₂ O	Óxido nitroso
Na ₂ SiO ₃	Metassilicato de sódio
NO ₂	Dióxido de nitrogênio
NO _x	Óxido de nitrogênio
O ₂	Oxigênio molecular
Pd	Paládio
PEI	Polietilenoimina
Pt	Platina
Si	Silício
Si-MCM-41	Sílica mesoporosa hexagonal
Si-MCM-41-CC	Sílica mesoporosa Si-MCM-41 coberta por carbono
Si-MCM-41-LA	Sílica mesoporosa Si-MCM-41 após lavagem ácida
SiO ₂	Dióxido de silício, também denominado como sílica
SO ₂	Dióxido de enxofre
TG	Análise termogravimétrica
TPD-CO ₂	Dessorção à temperatura programada de CO ₂
V _{Micro}	Volume de microporos
V _{poro}	Volume de poro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	GERAL	17
2.2	ESPECÍFICOS	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO DIÓXIDO DE CARBONO E SUAS APLICAÇÕES	18
3.2	AQUECIMENTO GLOBAL E AÇÕES DE MITIGAÇÃO	19
3.3	TECNOLOGIAS PARA CAPTURA DE CO ₂	23
3.4	METODOLOGIAS PARA SEPARAÇÃO DE CO ₂	25
3.4.1	Criogenia	26
3.4.2	Membranas	27
3.4.3	Absorção física e química	28
3.4.4	Adsorção física e química	29
3.5	MATERIAIS MESOPOROSOS	32
3.5.1	MCM-41	34
3.5.2	Síntese e mecanismo de síntese da MCM-41	35
3.6	MODIFICAÇÃO DOS MATERIAIS MESOPOROSOS	38
3.6.1	Deposição de carbono	39
3.6.2	Lavagem ácida	43
4	METODOLOGIA	47
4.1	REAGENTES QUÍMICOS	47
4.2	SÍNTESES DOS MATERIAIS MESOPOROSOS	47
4.2.1	Si-MCM-41	47
4.2.2	Al-MCM-41	48
4.3	DEPOSIÇÃO DE CARBONO E LAVAGEM ÁCIDA	49
4.4	CARACTERIZAÇÕES	51
4.4.1	Difratometria de raios X (DRX)	51
4.4.2	Espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDX)	52
4.4.3	Adsorção-dessorção de nitrogênio	52
4.4.4	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	53

4.4.5	Análises Térmicas (TG/DTG)	53
4.4.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	53
4.4.7	Dessorção de CO₂ à temperatura programada (TPD-CO₂)	54
4.5	MEDIDAS DE ADSORÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO	54
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
5.1	CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DOS ADSORVENTES	56
5.1.1	Difratometria de raios-x e espectroscopia de raios-x por dispersão em energia	56
5.1.2	Adsorção-dessorção de nitrogênio	61
5.1.3	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	64
5.1.4	Análises térmicas	66
5.1.5	Microscopia eletrônica de varredura	70
5.1.6	TPD-CO₂	71
5.2	MEDIDAS DE ADSORÇÃO DE CO₂	73
6	CONCLUSÕES	76
7	PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	78
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

1 INTRODUÇÃO

O dióxido de carbono (CO_2) é um composto essencial para o processo de fotossíntese e, apesar deste efeito indispensável, atualmente existe o consenso de que este gás é o maior responsável pelo efeito estufa (UNVEREN *et al.*, 2017). Devido às atividades humanas, como a queima de combustíveis fósseis e o desmatamento, a concentração de CO_2 na atmosfera aumentou demasiadamente desde a revolução industrial. Portanto, diversos processos têm sido estudados e desenvolvidos a fim de melhorar a captura, separação e armazenamento desse gás (SONG, 2006).

Dentre os processos de separação de CO_2 , destaca-se a absorção química com aminas líquidas, mas este apresenta algumas desvantagens como alta viscosidade e degradação do solvente, necessidade de elevada energia de regeneração e corrosão do equipamento (LI *et al.*, 2013). Por outro lado, a adsorção gás-sólido seletiva é uma abordagem mais econômica, pois permite fácil manuseio dos adsorventes sem causar danos ao meio ambiente e recuperação do material adsorvente (LIU *et al.*, 2013).

Estudos para a obtenção de adsorventes mais eficientes têm levado ao desenvolvimento de diversos materiais, para aplicações onde pode ocorrer adsorção física e química. Dentre os vários adsorventes produzidos estão os materiais mesoporosos inorgânicos à base de sílica, como as estruturas do tipo MCM-41, MCM-48 e SBA-15. O interesse por esses sólidos está em suas estruturas versáteis, pois possuem sistemas de poros uni ou tridimensionais com diâmetros variando de 20 a 100 Å, além de áreas superficiais específicas de até $1.500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (YILDIZ *et al.*, 2019).

A capacidade de adsorção desses adsorventes mesoporosos pode ser otimizada através da inserção de grupos amino na superfície e pela incorporação de heteroátomos na estrutura destes materiais à base de sílica (KUWAHARA *et al.*, 2012). Esses métodos têm como principais desvantagens o alto custo e a geração de resíduos contendo aminas. Contudo, diversos estudos têm sido realizados com a perspectiva de modificar estes materiais mesoporosos por meio do depósito de carbono em sua superfície para aplicação em diferentes processos de adsorção, de forma que esta metodologia possa ser apresentada como uma rota alternativa de captura de CO_2 (LIN *et al.*, 2005).

A lavagem com soluções ácidas tem sido utilizada nos últimos anos como tratamento pós-síntese de materiais microporosos, principalmente com alto teor de sílica, a fim de se obter elevado volume de mesoporos sem ocorrer a degradação da estrutura microporosa, e

concomitantemente, com a preservação das propriedades ácidas do material (LI *et al.*, 2016). Dessa forma, pretende-se através da lavagem ácida como alternativa para a geração de estruturas com sistemas hierárquicos de poros (micro-mesoporosos), possibilitando um incremento da capacidade adsortiva em relação aos materiais mesoporosos precursores.

Nesse contexto, o presente trabalho propõe avaliar a modificação de materiais mesoporosos do tipo MCM-41 através da deposição de carbono utilizando glicose como fonte de carbono e lavagem ácida empregando ácido fluorídrico para utilização como adsorvente na captura de CO₂.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Avaliar a modificação de materiais mesoporosos do tipo MCM-41 através da deposição de carbono e lavagem ácida para utilização como adsorventes na captura de CO₂.

2.2 ESPECÍFICOS

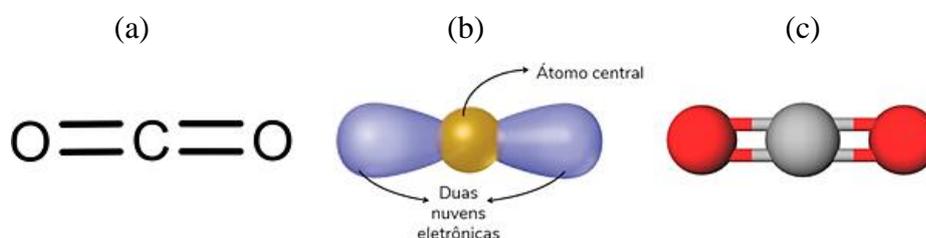
- ✓ Sintetizar via método hidrotérmico dois materiais mesoporosos do tipo MCM-41: o primeiro de sílica pura (Si-MCM-41) e o segundo contendo alumínio (Al-MCM-41);
- ✓ Modificar os materiais mesoporosos através da deposição de carbono utilizando glicose como fonte de carbono e, em seguida, realizar lavagem utilizando uma solução de ácido fluorídrico (HF) de 0.2 M a 65 °C por 2 h;
- ✓ Caracterizar as amostras por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX), adsorção-dessorção de nitrogênio, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), dessorção de CO₂ à temperatura programada (TPD-CO₂), análises térmicas (TG/DTG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- ✓ Realizar medidas de adsorção de CO₂ a 40 °C sob pressão atmosférica, e avaliar o efeito da modificação das sílicas mesoporosas sobre a capacidade de adsorção de CO₂.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO DIÓXIDO DE CARBONO E SUAS APLICAÇÕES

O dióxido de carbono, também conhecido comercialmente como gás carbônico, é uma substância composta por dois elementos, carbono e oxigênio, e sua fórmula molecular é CO_2 ao qual foi descoberta em 1754 pelo escocês Joseph Black. O dióxido de carbono apresenta uma geometria linear com caráter apolar (momento dipolo igual zero), em condições ambiente apresenta-se no estado gasoso devido às interações intermoleculares serem muito fracas. Possui um odor ligeiramente irritante, é incolor e mais denso que o ar (PATNAIK, 2003). A Figura 1 apresenta a fórmula molecular, região de densidade eletrônica e geometria molecular do CO_2 .

Figura 1 – (a) fórmula molecular, (b) região de densidade eletrônica e (c) geometria molecular do CO_2 .



Fonte: Adaptado de PATNAIK, 2003.

A utilização do CO_2 está inserida numa ampla faixa de aplicações no cotidiano dos seres humanos, encontram-se na área industrial em processos de carbonatação de bebidas (refrigerantes, cervejas ou águas minerais), inertização em operações de soldagem, na área médica o CO_2 torna-se indispensável para transportar tecidos e órgãos a baixas temperaturas (o que torna o êxito de um implante). Outros usos do CO_2 incluem (IPCC, 2014):

- ✓ Fabricação de ureia como fertilizante;
- ✓ Sínteses químicas e controle da temperatura de reatores, além disso, empregado para neutralizar efluentes alcalinos;
- ✓ Fabricação de carbonatos inorgânicos, monômeros orgânicos e policarbonatos;

- ✓ Metanol é fabricado usando um processo químico o qual faz uso de CO₂ em combinação com outros materiais;
- ✓ Fabricação de poliuretanos;
- ✓ Fornecer uma atmosfera inerte, para sínteses químicas, extração de fluido supercrítico, para acidificação de rejeitos aquosos e para transporte de produtos a baixas temperaturas (-78 °C);
- ✓ Fluido criogênico em operações de controle de temperatura na distribuição de frios.

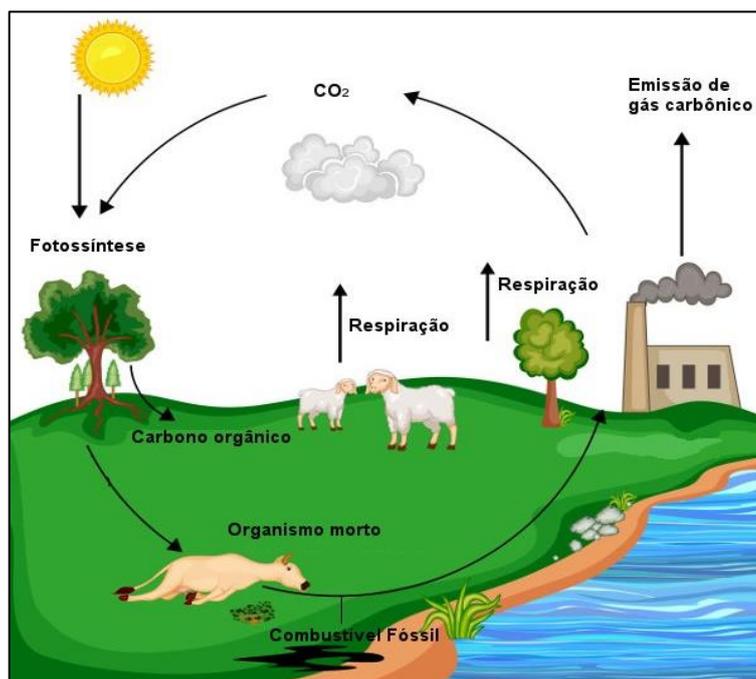
3.2 AQUECIMENTO GLOBAL E AÇÕES DE MITIGAÇÃO

Os gases do efeito estufa (GEE's) são compostos capazes de absorver radiação infravermelha refletida ou emitida pela superfície da Terra. Os principais GEE's são o dióxido de carbono (CO₂), o metano (CH₄) e o óxido nitroso (N₂O). Esses gases são de fundamental importância para a manutenção da vida no planeta Terra, pois sem eles seria estimada uma temperatura média de 33 °C menor do que as observadas atualmente. Desse modo, seria impossível a manutenção da vida como ela é conhecida (IPCC, 2014).

A concentração de GEE's na atmosfera pode ser alterada por causas naturais como erupções vulcânicas e queimadas. Contudo, desde a Revolução Industrial e a exploração de combustíveis fósseis, a emissão de GEE's, principalmente proveniente da ação humana, tem aumentado continuamente. Dentre os GEE's, o CO₂ é o mais significativo em termos de quantidade emitida, cerca de 76%, contra 16% de CH₄ e 6,2% de N₂O e 2% de outros gases (IPCC, 2014).

O CO₂ é um dos principais componentes da composição da Terra que existe com destaque no núcleo, crosta e também na atmosfera. A Figura 2 mostra um esquema do ciclo do carbono em integração com a Terra e a atmosfera. Nesse processo, o carbono pode ser dissolvido em água, reagido com outras substâncias, solidificado em rochas carbonatadas ou existente livremente na atmosfera. Este ciclo estabeleceu seu equilíbrio ao longo de milhões de anos até a era da Revolução Industrial. Desde então, estima-se que, a taxa de liberação de CO₂ variou entre 0,9 e 2,8 partes por milhão por ano (ppm/ano) entre o período de 1910 e 2015 (RAFIEE *et al.*, 2018).

Figura 2 – Esquema simplificado do ciclo do carbono.

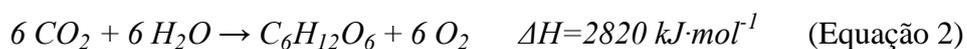


Fonte: Adaptado de LASHAKI, KHIAMI e SAYARI, 2019.

Seres vivos não vegetais na terra ou na água liberam CO₂ para a atmosfera através do processo de respiração (Equação 1). Até a industrialização (antes de 1740), a decomposição desses seres acontecerá, por exemplo, sob os oceanos (formação de combustíveis fósseis) ou na superfície terrestre (na presença de oxigênio) para formar CO₂ através da mesma cinética de respiração (KAUFMAN e FRANZ, 2000).



O CO₂ emitido pela respiração ou processos de decomposição foi sendo parcialmente absorvido nos oceanos através da biogeoquímica marinha ou imerso por plantas e convertido em carboidratos através do fenômeno da fotossíntese. No processo de fotossíntese (Equação 2), água e CO₂ são consumidos por meio de plantas, algas e cianobactérias para produzir carboidratos como produto principal e oxigênio como um subproduto onde ambos são vitais para outros seres vivos como fonte de alimento e respiração, respectivamente (KAUFMAN e FRANZ, 2000).



No período da Revolução Industrial, entre 1740 e 1860, a humanidade começou a extrair o combustível fóssil proveniente da decomposição dos seres vivos animais e vegetais ao longo de milhares ou milhões de anos. Essa extração foi associada a duas formas de liberação de CO₂. Na primeira, moléculas de CO₂ livre eram liberadas para a atmosfera durante o processo de extração (devido à falta de valorização energético) e, na segunda, na forma de átomos de carbono bloqueados em combustíveis de cadeia longa que liberam, eventualmente, o gás CO₂ como um subproduto da combustão (RAFIEE *et al.*, 2018).

Historicamente, nunca houve preocupação com a emissão excessiva de CO₂. No entanto, *Svante Arrhenius* foi a primeira pessoa que previu, em 1880, que as emissões de CO₂ provenientes da queima de combustíveis fósseis eram grandes o suficiente para causar o aquecimento global (MASLIN, 2008). Essa teoria, entretanto, recebeu numerosos críticos os quais foram posteriormente provados por Guy Stewart Callendar, em 1938, que verificou as previsões de Arrhenius por observações do aumento da temperatura do clima em sua teoria do Efeito Callendar (FLEMING, 2013).

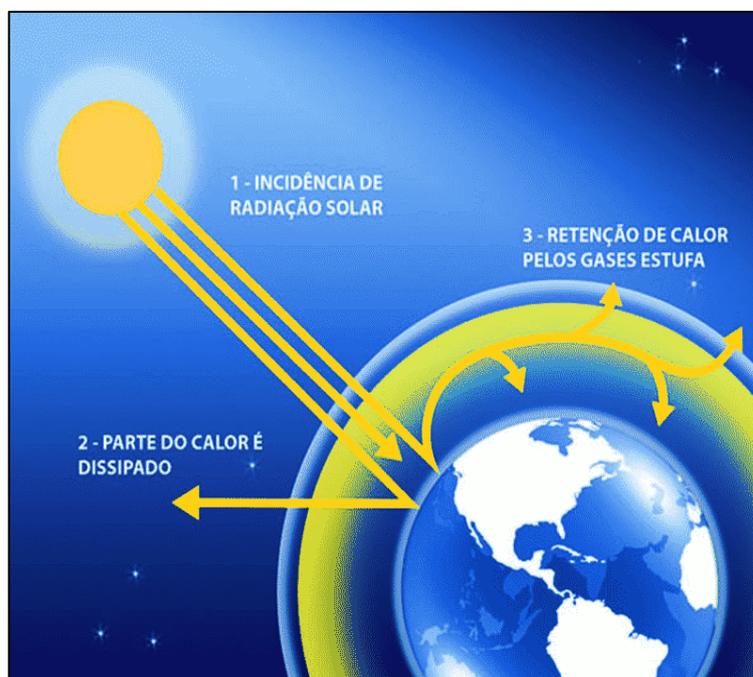
De acordo com o 5º Relatório de Avaliação do Clima publicado pelo Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (do inglês *Intergovernmental Panel on Climate Change – IPCC*), os combustíveis fósseis respondem por cerca de três quartos do aumento das emissões antropogênicas de CO₂, enquanto o restante é atribuído a mudanças no uso da terra, como desmatamento (IPCC, 2005). Essas emissões são consideradas como tendo causado um desequilíbrio na termodinâmica da Terra e sua atmosfera. As consequências termodinâmicas das emissões antropogênicas de GEE's podem ser categorizadas em duas classes, isto é, absorção nos oceanos e acúmulo na atmosfera.

A absorção de dióxido de carbono pelos oceanos aparentemente atua como um “sumidouro” natural para a mitigação de GEE's antropogênicos. No entanto, isso pode ter causado uma rápida acidificação dos oceanos e, conseqüentemente, afetou a biogeoquímica marinha (RAFIEE *et al.*, 2018). De acordo com Turley *et al.* (2006), o impacto final ainda é incerto, mas há evidências de que o impacto sobre algumas espécies marinhas está crescendo rapidamente, com a mortes de espécies, extinção de biotas marinhas e acidificação de lagos e rios.

Por outro lado, o acúmulo de CO₂ na atmosfera é atribuída ao aquecimento global devido à sua capacidade de absorver e emitir radiação infravermelha (Figura 3). Assim, inibir as emissões de CO₂ é visto como imperativo, e os governos reconhecem isso como um objetivo fundamental para conter as condições de eventos meteorológicas extremas, tais

como: temperaturas mais elevadas, aumento do nível do mar, agravamento de secas e inundações, dentre outros (HOUSE *et al.*, 2009).

Figura 3 – Representação gráfica do processo de aquecimento global.



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

Embora a melhor rota alternativa na solução do problema das emissões dos GEE's incide na utilização de fontes renováveis de energia, a maioria dessas fontes energéticas são menos competitivas que os combustíveis fósseis (especialmente gás natural) em termos de viabilidade econômica e confiabilidade técnica. Dessa forma, vários estudos estão confirmando que alcançar a meta de 100% de sistemas de energia renovável não é viável em curto e médio prazo, desse modo, os combustíveis fósseis continuarão a preponderar por um longo período (HOUSE *et al.*, 2009; RAFIEE *et al.*, 2018).

Em contrapartida, a tecnologia de captura e armazenamento de carbono (do inglês *carbon capture and storage* – CCS) têm sido vista como uma ponte para a descarbonização futura de energia (POPONI *et al.*, 2016). No entanto, após três décadas de pesquisa, esta tecnologia também está enfrentando barreiras já que os custos de projeto e operação ainda são altos e inviáveis para o nicho de aplicações aos quais são esperadas, como a recuperação avançada de óleo-gás. Contudo, a criação de um mercado consumidor e um fluxo de receita para o CO₂ puro recuperado podem fornecer uma melhor alternativa para a opção de sequestro de CO₂ e, assim, melhorar a viabilidade econômica desta abordagem na mitigação

das mudanças climáticas (AARON e TSOURIS, 2005; ROCHELLE, 2009).

Portanto, espera-se que o processo CCS possibilite uma economia no consumo de combustível, melhoraria na integração dos processos, redução na emissão de GEE's e, ainda, na síntese de novos materiais e compósitos. Desse modo, o desenvolvimento de processos para melhorar a captura, separação e armazenamento de CO₂ desempenham um papel fundamental na redução da emissão deste composto na atmosfera. Compreender as principais tecnologias para captura e separação do CO₂ são temas a serem estudados e discutidos nos tópicos a seguir.

3.3 TECNOLOGIAS PARA CAPTURA DE CO₂

Embora o CO₂ possa ser capturado do ar atmosférico, o principal interesse industrial está na captura de CO₂ de tecnologias baseadas em combustíveis fósseis. Dessa forma, atualmente, existem três principais tecnologias de captura de CO₂ de correntes gasosas provenientes da queima de combustíveis fósseis: a pós-combustão, a pré-combustão e a oxi-combustão (Figura 4). A escolha da tecnologia adequada depende das características do fluxo de gás de combustão, além do custo e eficiência para a separação e captura do CO₂ (RUBIN e RAO, 2002).

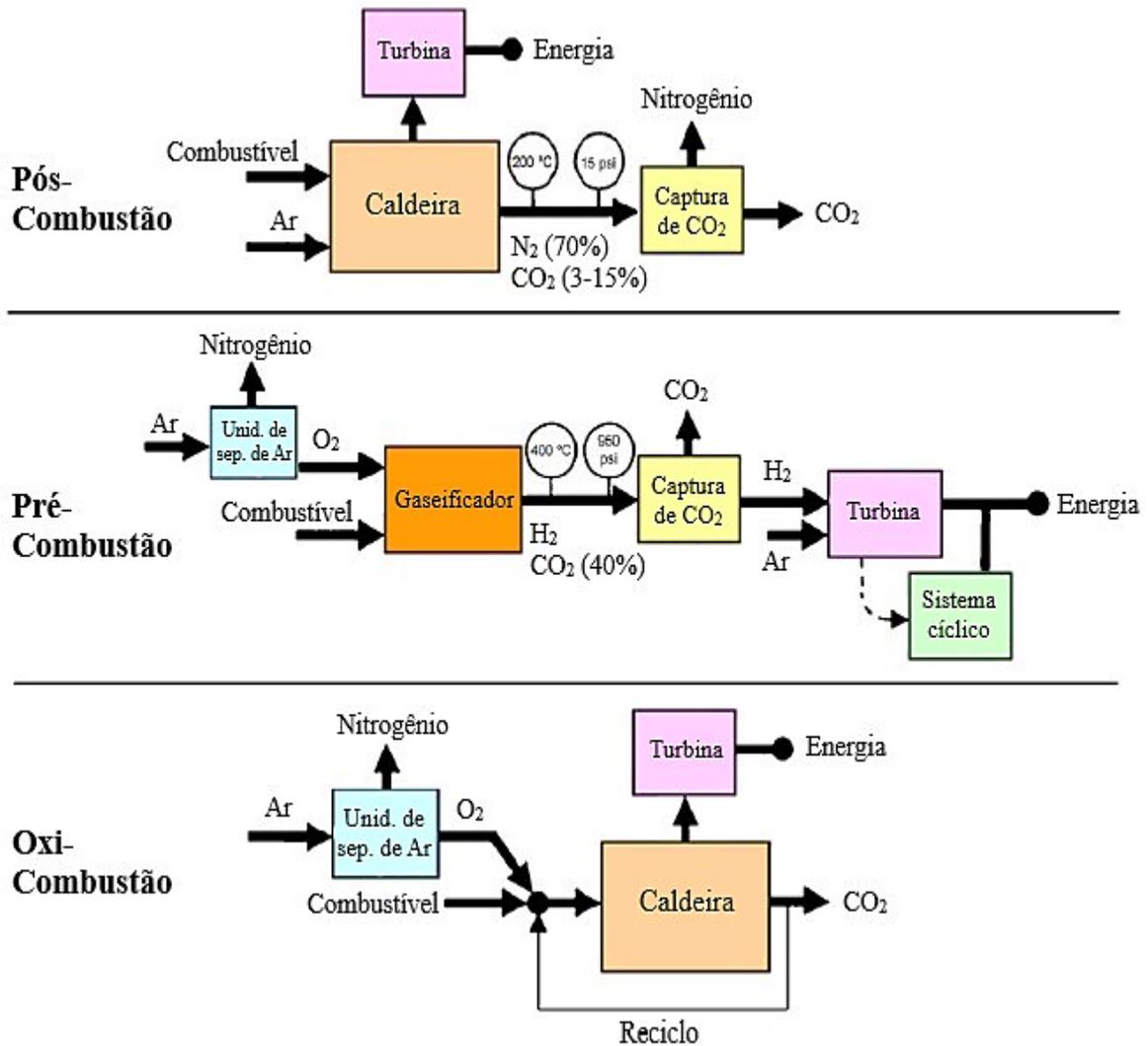
A implantação dos processos de pós-combustão começou na década de 1970, não com a preocupação de minimização do efeito do aquecimento global, mas como um potencial de fonte econômica de CO₂, principalmente para operações de recuperação de petróleo. Por esse motivo, esse método é o mais acessível para implementação e reforma de plantas já existentes, enquanto os métodos de pré-combustão e oxi-combustão ainda estão em fase de desenvolvimento (SREEDHAR *et al.*, 2017).

O processo de pós-combustão, é o caso mais comum na geração de vapor d'água e de energia em usinas termoelétricas. Nesse método, ocorre a captura de CO₂ dos gases de combustão produzidos pela queima em ar atmosférico de combustíveis fósseis e biomassa. O CO₂ é separado a partir de produtos de combustão contendo, em menor concentração, oxigênio residual, vapor d'água, óxido de nitrogênio (NO_x), dióxido de enxofre (SO₂) e alto teor de nitrogênio (N₂) (IPPC, 2005).

A pressão parcial do CO₂ na pós-combustão é baixa devido à baixa concentração de CO₂ na composição do gás de queima, bem como à baixa pressão do produto de combustão. Portanto, a separação é basicamente entre CO₂ e N₂ e deve ser feito empregando-se materiais

com alta seletividade ao CO_2 em baixas pressões. Por fim, a recuperação do material contendo CO_2 é feito por aquecimento ou a vácuo (HERZOG, DRAKE e ADAMS, 1997; IPPC, 2005).

Figura 4 – Tecnologias para captura de CO_2 : pós-combustão, pré-combustão e oxi-combustão.



Fonte: Adaptado de FIGUEROA *et al.*, 2008.

A tecnologia para captura por pré-combustão é amplamente aplicada na fabricação de fertilizantes e na produção de hidrogênio. Nesse método, o combustível é convertido, sobre altas pressões e temperaturas, em fluxos de gases que contém monóxido de carbono (CO), CO_2 e H_2 (essa mistura de gases é denominado gás de síntese). Em seguida, o gás de síntese reage com vapor d'água formando CO_2 e H_2 (FERON e HENDRIKS, 2005).

No processo de pré-combustão, o CO_2 é separado em altas pressões e a recuperação do material contendo este gás é feito deixando-o em pressão atmosférica e, assim, o CO_2 é

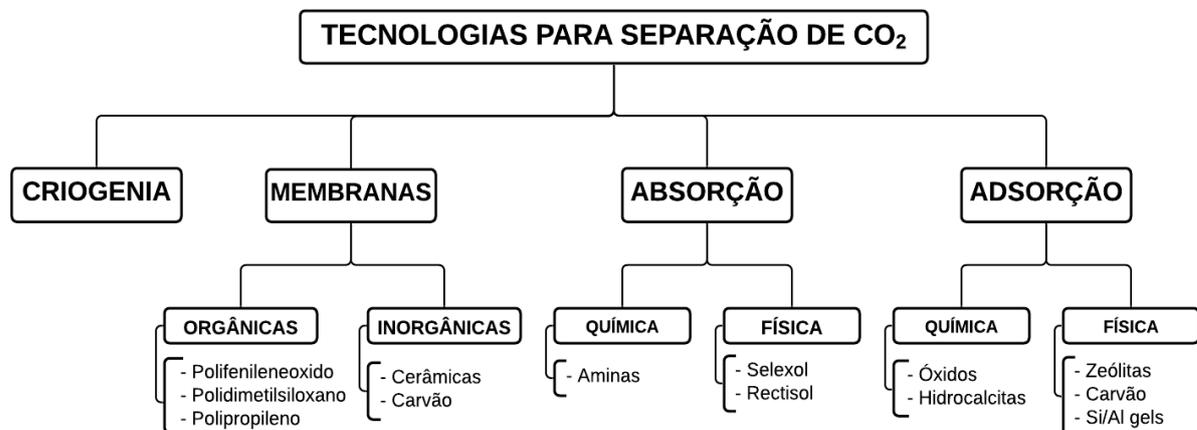
facilmente liberado. Vale salientar que, devido à maior diferença de polaridade e momento quadrupolar entre as moléculas de CO₂ e H₂, a separação torna-se mais fácil do que a separação CO₂/N₂ (D'ALESSANDRO, SMIT e LONG, 2010). Dessa forma, apesar das etapas iniciais de conversão de combustíveis serem mais dispendiosas e tecnicamente elaboradas, as concentrações mais elevadas de CO₂ no fluxo e a pressão mais elevada torna a separação de CO₂, pelo método de pré-combustão, mais fácil do que a separação através do método de pós-combustão (IPCC, 2005).

O método de oxi-combustão compreende o processo na qual a combustão para a produção de energia ou combustível ocorre em atmosfera com excesso de oxigênio. Quando não há nitrogênio na mistura de gases para queima, os produtos de combustão são apenas CO₂ (≈ 80%) e vapor d'água. Apesar desse método apresentar bons resultados com elevadas concentrações de CO₂, o gasto energético para obtenção de O₂ puro (concentração acima de 95%) do ar atmosférico ainda é bastante oneroso o que torna, em curto e médio prazo, a aplicação desse processo inviável (KANNICHE *et al.*, 2010).

3.4 METODOLOGIAS PARA SEPARAÇÃO DE CO₂

Após o CO₂ ser capturado através dos processos de pós-combustão, pré-combustão ou oxi-combustão, conforme descrito anteriormente, é necessário separá-lo dos demais gases. A Figura 5 apresenta um fluxograma na qual estão dispostas as tecnologias para separação de CO₂ bem como os materiais ou reagentes, que em geral, são utilizados para cada processo.

Figura 5 – Fluxograma das tecnologias utilizadas na separação do CO₂.



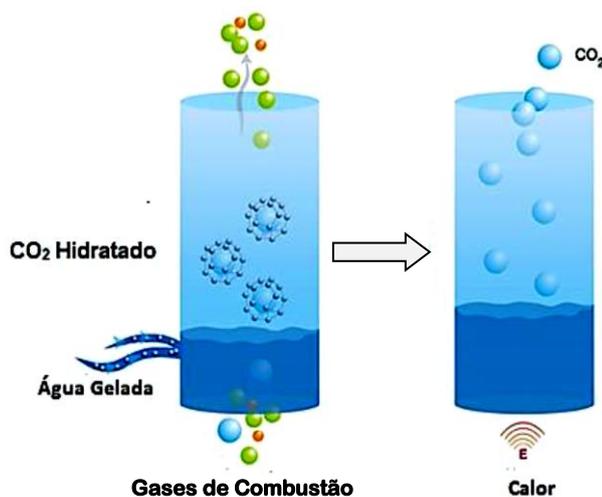
Fonte: Autor, 2021.

A literatura é rica em uma extensa revisão bibliográfica que englobam essas tecnologias e seus parâmetros associados (YU, HUANG e TAN, 2012; LI *et al.*, 2013; KOYTSOUMPA, BERGINS e KAKARAS, 2018), por isso, se pretende nos tópicos a seguir fornecer uma breve revisão bibliográfica a respeito dos processos de captura de CO₂, com ênfase na abordagem de adsorção ao qual é a aplicação desse trabalho.

3.4.1 Criogenia

Na destilação criogênica, o fluxo de gás contendo produtos de combustão (H₂O, NO_x, SO₂, N₂ e CO₂) é resfriado em temperaturas inferiores a -73,3 °C para que o CO₂ seja condensado e separado, isso acontece, pois, cada um dos produtos de combustão possui ponto de vaporização específico. Alternativamente, o CO₂ pode ser resfriado na presença de água para que formem hidratados de CO₂ (Figura 6). Contudo, em ambos os processos, o CO₂ é liberado por aquecimento (BURT *et al.*, 2009).

Figura 6 – Esquema de separação de gases por destilação criogênica.



Fonte: Adaptado de SILVA, 2009.

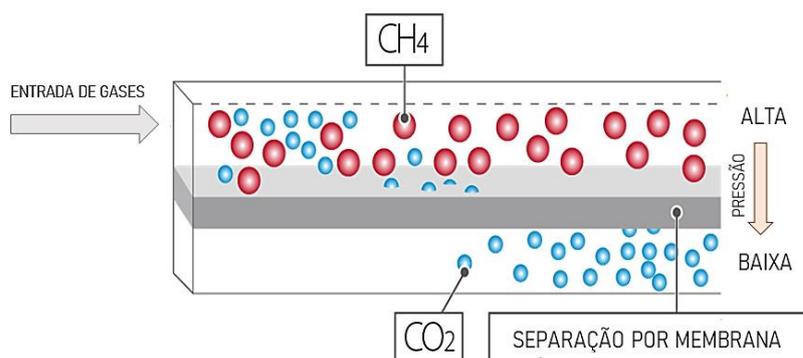
Os processos com criogenia apresentam a vantagem de não utilizar nenhum reagente químico, adsorvente ou elevadas pressões, evitando etapas de pré e pós-tratamento (TUINIER *et al.*, 2010). Por outro lado, este processo apresenta dificuldades quanto à obstrução de colunas e tubulações ou perda expressiva de pressão durante os ciclos de captura, além de elevadas perdas de energia despendida para o resfriamento (ZANGENEH, SAHEBDELFAH e RAVANCHI, 2011).

3.4.2 Membranas

As membranas são barreiras físicas semipermeáveis constituídas de materiais orgânicos (acetato de celulose, poli-amidas, poli-imidas e polissulfonas) ou inorgânicos (cerâmicas, carbono, óxidos metálicos e peneiras moleculares) (BELAISSAOUI e FAVRE, 2014). 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. Por isso, a configuração apropriada da membrana é de extrema importância, uma vez que as propriedades dessa, como por exemplo seletividade, permeabilidade, porosidade e tamanho dos poros, vão mudar e, conseqüentemente, alterar a eficiência do processo de separação (SREDHAR *et al.*, 2017).

A Figura 7 apresenta o princípio de funcionamento das membranas. Nesse sistema é introduzido um fluxo de gás a altas pressões – que contém CO_2 e CH_4 – gerando um gradiente de pressão parcial entre os dois lados da membrana, o qual cria uma força peso que desloca o CO_2 através da membrana para o lado de menor pressão. Caso a membrana seja um filme denso, como os polímeros, o transporte segue o modelo solução-difusão. Sendo porosa, moléculas com diâmetro menor que os poros da membrana conseguem permear por ela (KHALILPOUR *et al.*, 2015).

Figura 7 – Esquema de separação de CO_2 por uma membrana seletiva.



Fonte: Autor, 2021.

A grande vantagem desse processo é que não envolve o uso de solventes para separação ou mudança de fases dos gases. Por outro lado, a separação por diferença de pressão requer um alto custo energético. Além disso, o tempo de vida útil das membranas é curto, pois perdem a eficiência (permeabilidade) com o uso (EBNER e RITTER, 2009).

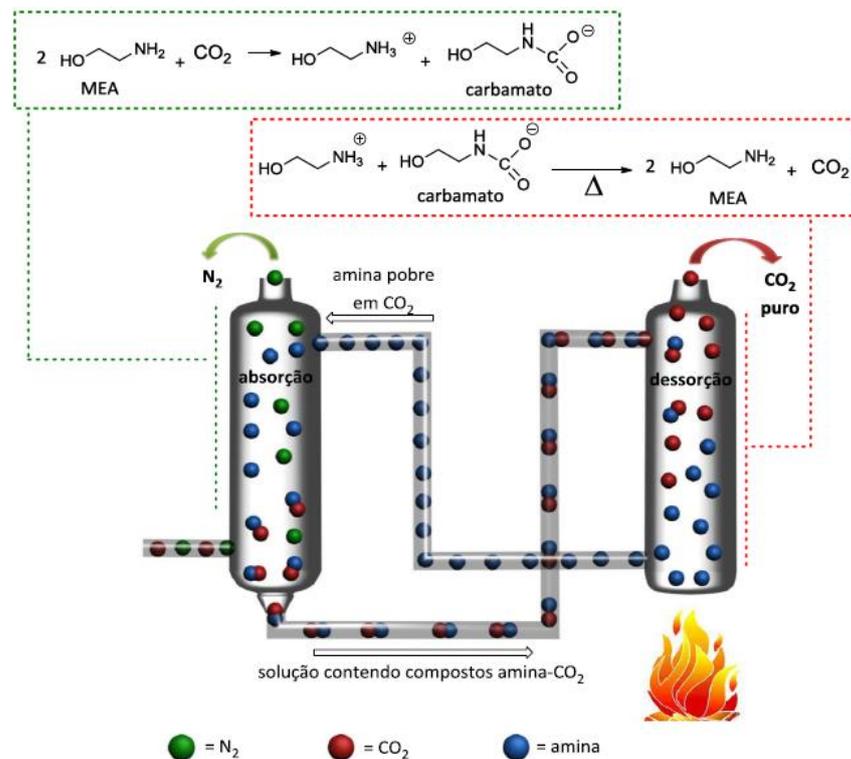
3.4.3 Absorção física e química

A absorção consiste na aplicação de um solvente líquido que possui afinidade com certos componentes de uma corrente gasosa, de modo a separá-los. Este processo pode ser físico ou químico (SILVIA, 2015).

Na separação do CO₂ por absorção química são empregadas soluções aquosas de aminas primárias, secundárias e terciárias tais como: monoetanolamina (MEA), diglicolamina (DGA), 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP), dietanolamina (DEA), diisopropanolamina (DIPA), N-metiletanolamina (MMEA), metildietanolamina (MDEA) e trietanolamina (TEA) (KWAK *et al.*, 2012)

A absorção química utilizando aminas é um processo cíclico em que são utilizadas duas torres, uma de absorção e outra de dessorção, como apresentado na Figura 8. Na torre de absorção, o CO₂ reage rapidamente com aminas primárias ou secundárias formando carbamatos. As reações são reversíveis e tanto o CO₂ como as aminas são recuperados por aquecimento na torre de dessorção. É o método mais utilizado em usinas termelétricas e em refinarias de petróleo (ROCHELLE, 2009; RONCONI e SANTOS, 2014).

Figura 8 – Representação do processo de separação de CO₂ por absorção química utilizando MEA.



Fonte: Adaptado de RONCONI e SANTOS, 2014.

Apesar da técnica de absorção ser a mais eficiente para captura e separação de CO₂, existe várias desvantagens, como por exemplo, a degradação das aminas, o alto consumo de energia para sua regeneração, corrosão dos tanques de captura e formação de sais termicamente estáveis. Esses sais são formados pela reação das aminas com impurezas como SO₂ e NO₂ presentes no fluxo de gás. A degradação das aminas e formação desses sais acarreta em uma menor eficiência de captura. Além disso, devido a elevada toxicidade desse solvente, ele põe em risco a saúde dos trabalhadores e podem causar graves problemas ambientais caso o descarte final não seja realizado da forma correta (RONCONI e SANTOS, 2014).

No caso da absorção física, a remoção do CO₂ ocorre por solubilidade no solvente líquido aplicado. Esta solubilidade, por sua vez, segue a Lei de Henry, que diz que a solubilidade de um gás dissolvido em um líquido é diretamente proporcional à pressão parcial do gás acima do líquido. Desta forma, o uso da absorção física é favorecido em sistemas com alta concentração de gás ácido (rico em CO₂) na corrente de gás (SOUSA, 2017).

A absorção física ocorre em uma torre de absorção, que promoverá o contato entre o solvente líquido e a corrente gasosa. O poder de separação do solvente líquido é favorecido sob altas pressões, motivo pelo qual é necessário comprimir a corrente gasosa antes de sua entrada na torre. A regeneração do solvente rico em CO₂ ocorre através da redução da pressão em um vaso *flash*, por exemplo. De acordo com Mofarahi *et al.* (2008), apesar deste sistema de remoção de CO₂ ser simples, ele requer um gasto considerável de energia, mas em menor custo se comparado à absorção química. Logo, existe a necessidade de se desenvolver novos materiais que superem essas limitações.

3.4.4 Adsorção física e química

A adsorção é uma operação de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorvato ou adsorbato; e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, de adsorvente ou adsorbente (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Os processos de separação por adsorção estão baseados em três mecanismos distintos: o mecanismo estérico, os mecanismos de equilíbrio e os mecanismos cinéticos. Para o

mecanismo estérico, os poros do material adsorvente possuem dimensões características, as quais permitem que determinadas moléculas possam entrar, excluindo as demais. Para os mecanismos de equilíbrio, têm-se as habilidades dos diferentes sólidos para acomodar diferentes espécies de adsorvatos, que são adsorvidos, preferencialmente, a outros compostos. O mecanismo cinético está baseado nas diferentes difusividades das diversas espécies nos poros adsorventes (DO, 1998; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

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 mono ou multicamadas. 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 (abaixo de 10 kcal/mol). Como não ocorre quebra ou formação de ligação e a natureza química do adsorvato é inalterada, diz-se que é uma adsorção reversível e não específica (ORTIZ, 2000).

A Figura 9 apresenta o fenômeno de adsorção física que ocorre entre um adsorvente poroso e uma corrente de gás contendo CO_2 , na qual de forma seletiva o CO_2 é adsorvido e os demais gases são removidos. Por fim, a dessorção ou regeneração do adsorvente é feita com o aumento da temperatura ou redução da pressão.

Figura 9 – Ilustração do fenômeno de adsorção física.



Fonte: Adaptado de SILVA, 2009.

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 os dois tipos simultaneamente (MCCASH, 2001). Neste caso, o calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza dos calores de reações químicas (acima de 20 kcal/mol), que torna a adsorção lenta e irreversível. A adsorção química é altamente específica e nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato. Deve-se ressaltar que nem todas as moléculas presentes no fluido podem ser adsorvidas quimicamente, somente aquelas capazes de se ligar ao sítio ativo (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. É um processo que depende de vários fatores tais como: natureza do adsorvente, do adsorvato e das condições operacionais. As características do adsorvente incluem: área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorvato depende da polaridade, do tamanho da molécula, da solubilidade e da acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem, principalmente, temperatura, pH e natureza do solvente (COONEY, 1999).

Dentre os materiais sólidos mais citados na literatura para a captura física de CO₂ estão as zeólitas. As estruturas zeolíticas são amplamente empregadas em catálise e em separação de H₂/CO₂ (em pressões de 2 bar) para a produção comercial de H₂ em refinarias. Contudo, em processos de separação, a umidade no fluxo de gás prejudica suas propriedades adsorventes e, conseqüentemente, aumenta a temperatura necessária para recuperar o material (superiores a 300 °C), tornando o processo oneroso. Além disso, a interação das zeólitas com o gás é fraca (fisissorção), restringindo sua aplicação na separação seletiva de CO₂/N₂ em processos de pós-combustão (RONCONI e SANTOS, 2014).

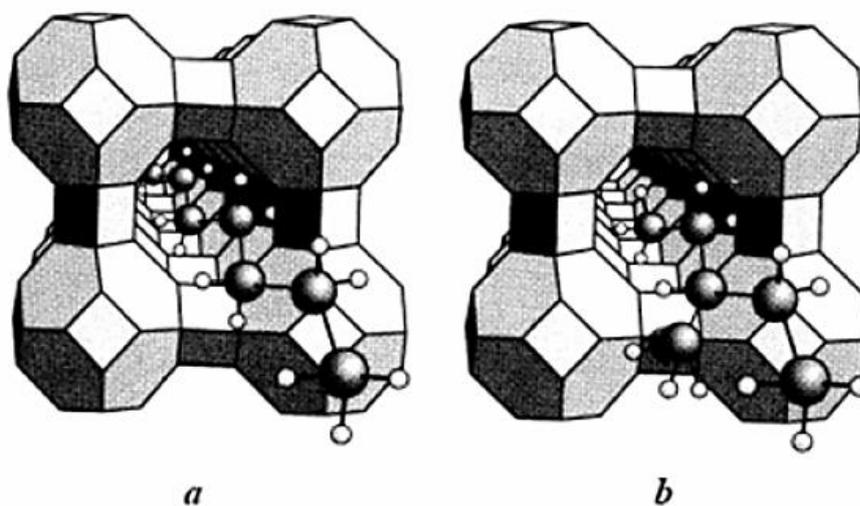
Diante do exposto, fica evidente que apesar da adsorção ser considerada uma opção mais vantajosa, dentre os processos de separações existentes, há alguns fatores que limitam a aplicação de materiais sólidos adsorventes nos processos de captura e separação do CO₂, como a baixa seletividade, a fraca interação, elevado gasto de energia para regeneração dos adsorventes e problemas com umidade dos materiais sólidos (D'ALESSANDRO, SMIT e LONG, 2010). Para contornar essas limitações, muitas atividades de pesquisa vêm sendo realizadas para melhorar o processo de adsorção do CO₂, como o preparo e a aplicação de

adsorventes de sílica mesoporosa, modificando a química da superfície desses materiais (RAO *et al.*, 2018; LIU *et al.*, 2013). Desse modo, nos tópicos a seguir serão discutidas as principais características das peneiras moleculares mesoporosas; com ênfase na MCM-41, e a funcionalização da sua superfície para que se tornem sólidos mais seletivos a molécula de CO₂.

3.5 MATERIAIS MESOPOROSOS

Por volta de 1932, McBain foi o primeiro a descrever o termo de “peneiras moleculares”, conceituando-o como sólidos porosos que possuem capacidade de difusão seletiva de moléculas em seu espaço intracristalino. Segundo ele, essa propriedade se deve à existência de canais e cavidades de dimensões bem definidas em suas estruturas cristalinas ao qual permitem que sólidos porosos sejam capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permite sua entrada, ou não, nos poros, como ilustra a Figura 10 (RIBEIRO, 2016).

Figura 10 – (a) Moléculas lineares são adsorvidas pela peneira molecular, mas o volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração nos poros em (b).



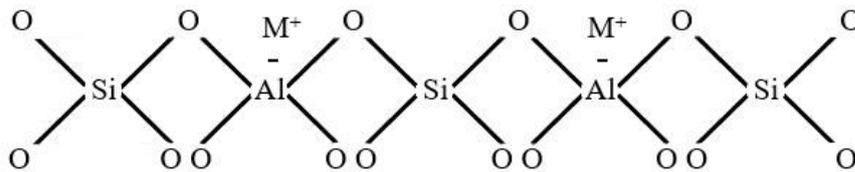
Fonte: LUNA e SCHUCHARDT, 2001.

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC*) as peneiras moleculares podem ser classificadas em três categorias, dependendo do tamanho do diâmetro de poro (D_{Poros}): (i) materiais microporosos, com tamanhos de poros abaixo de 2 nm, (ii) materiais

mesoporosos, com tamanho de poros intermediários entre 2 e 50 nm e (iii) materiais macroporosos, com tamanhos de poros que excedem 50 nm (IUPAC, 1978).

Na classe dos materiais microporosos destacam-se as zeólitas, que são polímeros inorgânicos complexos e cristalinos, de origem natural ou sintética, que estão baseadas num arranjo tridimensional constituída por tetraedros TO_4 (T= Si ou Al) interconectados através de um átomo de oxigênio em comum (Figura 11) (ENGLERT e RUBIO, 2005). Nessa configuração, as cargas negativas dos tetraedros de AlO_4 são compensadas por cátions alcalinos e/ou alcalinos terrosos, formando uma estrutura com canais, permitindo a troca iônica e uma hidratação reversível (SHINZATO, 2007).

Figura 11 – Estrutura de rede das zeólitas.



Fonte: SILVA, 2020.

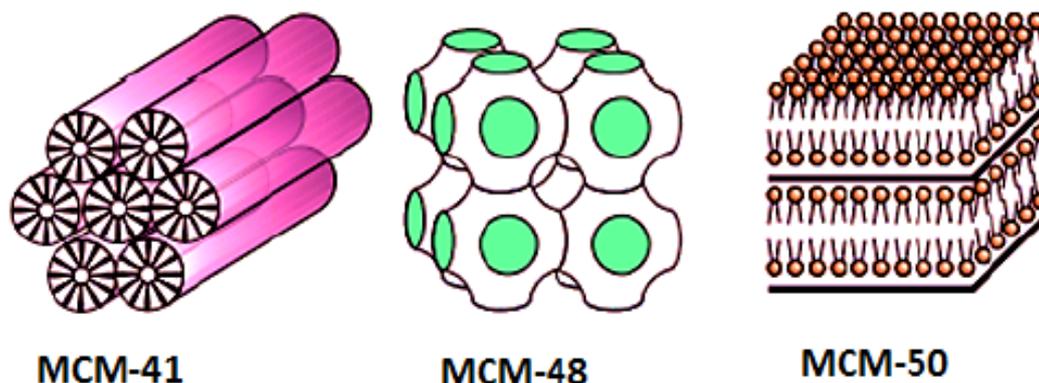
Devido às propriedades das zeólitas, como arranjo cristalino, elevada área superficial, acidez, capacidade de troca iônica e seletividade, estas são utilizadas em uma variedade de aplicações como: processos de separação de gás, catálise, adsorventes e trocadores iônicos de alta seletividade (CHEN *et al.*, 2018). Apesar da grande aplicabilidade dos materiais microporosos em processos catalíticos, as pequenas dimensões dos seus poros limitam suas aplicações a moléculas menores (< 1 nm) e impõe uma limitação difusional (LI *et al.*, 2014).

Na tentativa de obter materiais com maior difusividade e poros maiores, em 1992, pesquisadores da *Mobil Oil Corporation* introduziram agregados micelares como agentes direcionadores estruturais e desenvolveram os primeiros materiais a base de sílica contendo uma uniformidade de mesoporos, os quais nomearam de família M41S (do inglês *Mobil 41 Synthesis*) (BECK *et al.*, 1992).

A família M41S apresenta três mesoestruturas (Figura 12) bem definidas: MCM-41 que possui um arranjo espacial hexagonal e sistema unidirecional de poros cilíndricos, MCM-48 com arranjo espacial tridimensional de simetria cúbica e MCM-50 apresentando uma estrutura lamelar e sistema de poros bidimensionais (HOFFMANN *et al.*, 2006). Os arranjos altamente ordenados dos poros e as suas formas dependem das condições de síntese, como por

exemplo: pH do meio reacional, temperatura e do agente direcionador de estrutura empregado (BECK *et al.*, 1992).

Figura 12 – Estruturas das peneiras moleculares mesoporosas da família M41S.



Fonte: MASCARENHAS, OLIVEIRA e PASTORE, 2001.

Devido à instabilidade da peneira molecular mesoporosa MCM-50, a qual sofre um colapso estrutural quando submetida a um tratamento térmico para remoção do surfactante, e a dificuldade de reprodução de síntese da MCM-48, que se dá em condições muito específicas no sistema binário surfactante-água, a MCM-41 tem despertado maior interesse comercial e no meio científico, sendo a mesoestrutura mais utilizada da família M41S (SILVA *et al.*, 2015).

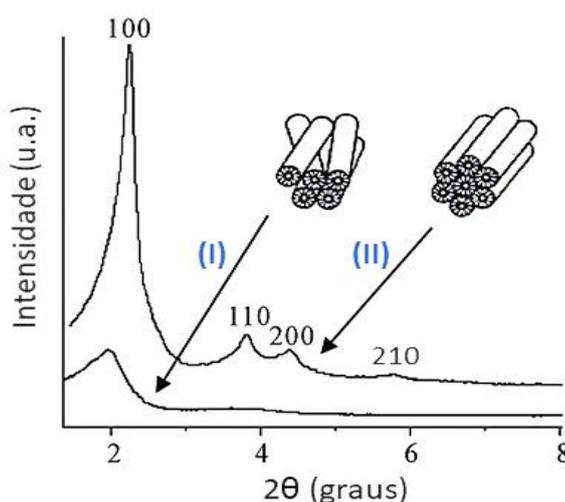
3.5.1 MCM-41

A MCM-41 (do inglês *Mobil Composition of Matter number 41*) possui uma estrutura bem definida e uma estreita distribuição de tamanho de poros (1,5 a 10 nm), a qual possibilita o ajuste do tamanho de seus poros através da inserção de diferentes surfactantes (*templates*), grande volume de poros (superior a 1 cm³), elevada área superficial (entre 700 a 1500 m²·g⁻¹), alta densidade de grupos silanóis internos (40 a 60%), alta estabilidade térmica, hidrotérmica, mecânica e acidez de Lewis (XU *et al.*, 2016). Nesse contexto, a MCM-41 tem se destacado na área catálise (como catalisadores ou suportes), adsorção, separação e purificação de gás-líquido, em componentes ópticos, sensores, células solares, remediação de poluentes gasosos e líquidos, fotocatalise, células de combustível e baterias (PAL e BHAUMIK, 2013).

Apesar de ser uma estrutura amorfa, em virtude de seus canais hexagonais, a unidade básica estrutural da MCM-41 pode ser identificada através do seu difratograma de raios X

(Figura 13), quando os canais se apresentam bem organizados, em um acoplamento com ótima simetria, produz um difratograma com reflexões nítidas e bem definidas, como apresenta o caminho (II) na Figura 13, que podem ser indexados ao plano principal (1 0 0) e secundários (1 1 0), (2 0 0) e (2 1 0). Contudo, quando a estrutura hexagonal não se encontra bem organizada, obtém-se, conseqüentemente, um difratograma com menor definição, onde o plano principal (1 0 0) apresenta-se menos intenso e mais alargado, sem que seja observado a presença de picos secundários, como mostra o caminho (I) da Figura 13 (SCHWANKE, LOPES e CASTELL, 2013; SILVA *et al.*, 2015; XU *et al.*, 2016).

Figura 13 – Difratograma de raios X comparativo da MCM-41 com estrutura hexagonal (I) desordenada e (II) ordenada.



Fonte: Adaptado de SCHWANKE, LOPES e CASTELL, 2013.

3.5.2 Síntese e mecanismo de síntese da MCM-41

A síntese da MCM-41 é tradicionalmente realizada pelo método hidrotérmico, que requer altas temperaturas (entre 100-150 °C) e longos períodos de tempo (24-96 h) (KRESGE *et al.*, 1992; SCHWANKE, 2012) e, geralmente, envolve o uso de:

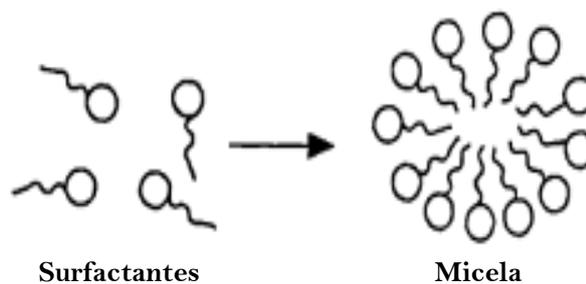
- (i) Fonte de silício, cuja função é servir como unidade de construção das paredes do material mesoporoso e que confere estabilidade mecânica e térmica. Podem ser: ortosilicato de tetraetila, silicato de sódio, sílica pirolizada, sílica coloidal e silicato de tetraetilamônio (MEYNEN, COOL e VANSANT, 2009).
- (ii) Agente mineralizante (fonte de OH⁻), visa à completa oxidação (mineralização) da fonte de sílica, tornando-a solúvel e capaz de se associar com as moléculas do

direcionador de estrutura, formando assim mesofases. Podem ser bases orgânicas ou inorgânicas, tais como: hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH), hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de amônio (NH₄OH) (ROTH e VARTULLI, 2005).

(iii) Direcionador de estrutura, também denominado de surfactante, são moléculas que funcionam como um molde a qual dará origem à estrutura mesoporosa final. A fonte de surfactante comumente empregado é o cetiltrimetilamônio (CTMA), nas suas formas de cloreto, brometo ou hidróxido (SCHWANKE, 2012).

O surfactante é um copolímero anfifílico, isto é, são moléculas que tem em sua estrutura uma extremidade polar hidrofílica e outra apolar hidrofóbica (Figura 14). Quando sob diferentes temperaturas e concentrações, as moléculas anfifílicas podem se agrupar de diferentes formas, resultando em micelas de geometrias esféricas, cilíndricas ou lamelares, que servirão de molde (do inglês *template*) para as espécies de sílica solúveis a envolverem, dando origem às diferentes mesoestruturas da família M41S (NAIK e GHOSH, 2009).

Figura 14 – Representação de uma molécula de surfactante em formação com uma micela de geometria esférica.

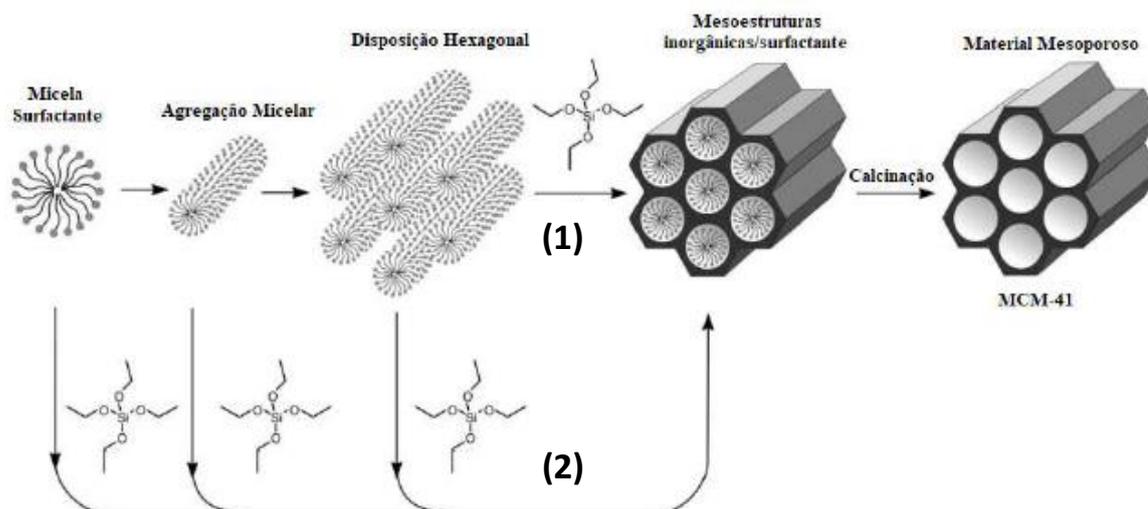


Autor: Autor, 2021.

Pesquisadores da *Mobil Oil Corporation* foram os primeiros a sugerirem o mecanismo de formação da mesoestrutura da MCM-41, conhecido como direcionamento por cristal líquido (do inglês *Liquid Crystal Template – LCT*) (KRESGE *et al.* 1992; BECK *et al.*, 1992). Nesse processo, numa primeira etapa, a adição do surfactante à água, em temperatura ambiente, provoca a formação de micelas em geometria esférica. Em seguida, com o aumento da concentração do surfactante que, em condições ótimas de pH e temperatura, ocorre a formação de micelas em formato de bastões, após isso, ocorre o ordenamento hexagonal dos bastões, produzindo uma estrutura cristalina líquida liotrópica (mesofásica) de forma hexagonal. A etapa posterior é seguida pela incorporação de uma fonte de silício em volta da

estrutura formada pelo surfactante em solução (HOFFMAN *et al.*, 2006). Finalmente, a remoção do surfactante é realizada através da calcinação, formando a estrutura mesoporosa hexagonal da MCM-41, conforme é apresentado no caminho (1) da Figura 15.

Figura 15 – Mecanismos (1) LCT e (2) rota cooperativa para formação da MCM-41.



Fonte: Adaptado de HOFFMANN *et al.*, 2006.

O mecanismo LTC tem contra si dois aspectos muito relevantes: no primeiro, as concentrações de surfactante em que se sintetizam os materiais MCM-41, por exemplo, são muito menores do que as concentrações mínimas necessárias para existirem micelas cilíndricas em solução. O segundo, o elevado pH onde a síntese desses materiais é conduzida, tipicamente os silicatos ou aluminossilicatos não polimerizariam nessas condições. Assim, o mecanismo LCT falha ao explicar esses dois aspectos, o porquê das peneiras moleculares MCM-41 serem obtidas em concentrações muito reduzidas de surfactante e em condições muito alcalinas (SILVA, 2009).

Stucky e colaboradores (1994) propuseram o mecanismo cooperativo que não considera a formação da estrutura hexagonal cristalina na primeira etapa, pois após estudos os autores não observaram inicialmente essa estrutura nos géis de síntese e mesmo assim ocorreu a formação da MCM-41. Segundo essa proposta, a formação da estrutura cristalina líquida seria energeticamente desfavorável devido a repulsões eletrostáticas. Essas repulsões diminuiriam após a formação de uma monocamada de sílica em torno das micelas em forma de bastões, o que permitiria assim, em uma fase posterior à condensação dos íons silanóis e a agregação em estruturas de empacotamento hexagonal, como mostra o caminho (2) da Figura 15.

O mecanismo cooperativo é o mais aceito entre a comunidade científica do que o iniciado por LTC, principalmente porque não está restrito a concentrações específicas de surfactante, além do que as soluções de silicato são sistemas complexos de espécies oligoméricas e ânions poliméricos, cuja composição e concentração podem influenciar a fase de cristal-líquido do direcionador (PEREIRA, 2010).

3.6 MODIFICAÇÃO DOS MATERIAIS MESOPOROSOS

Apesar dos materiais mesoporosos apresentarem excelentes propriedades texturais e funcionalidades, como abordado anteriormente, a superfície desses materiais é constituída essencialmente por sílica (SiO_2) amorfa, que possui caráter neutro e pouca densidade de sítios básicos, limitando sua aplicação como adsorvente, catalisador ou suporte. O CO_2 é um ácido de Lewis, dessa forma, as estruturas de sílica mesoporosas podem melhorar as suas propriedades básicas através da modificação de sua superfície com a presença de grupos básicos, tais como grupos aminas e óxidos metálicos (LIU *et al.*, 2013).

As modificações dos materiais mesoporosos podem ser efetuados por diversos métodos, dentre os quais, os métodos indiretos (também conhecidos como pós-síntese), tais como, impregnação aquosa e troca iônica do direcionador, e ainda, os métodos diretos que podem ser hidrotérmicos ou não hidrotérmicos. A impregnação é o método mais utilizado por ser mais simples (RONCONI e SANTOS, 2014).

Xu *et al.* (2002) foram os primeiros pesquisadores a relatar a modificação com materiais mesoporosos impregnados com aminas, fizeram uso da polietilenoimina (PEI), para adsorção de CO_2 . Mostraram que a capacidade de adsorção de CO_2 da MCM-41 impregnada com PEI melhorou com o aumento da concentração da amina, onde o valor mais alto da capacidade de adsorção corresponde a $3,02 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ a $75 \text{ }^\circ\text{C}$ para a amostra MCM-41 com 75% de PEI. Quando a captura de CO_2 foi realizada somente com PEI, a capacidade de adsorção foi menor e o tempo de dessorção maior em relação ao material MCM-41-PEI. O desempenho superior da MCM-41-PEI foi atribuído à melhor dispersão do polímero nos poros da MCM-41.

Rao *et al.* (2018) também modificaram a MCM-41 com diferentes percentuais (40, 50 e 60%) de PEI e 3-aminopropiltriétoxissilano (APTS). A capacidade máxima de adsorção de CO_2 obtida foi de $3,53 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ (50% PEI-MCM-41) e $2,41 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ (50% APTS - MCM-41), a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e 1 atm, que foram 4,7 e 3,2, vezes maior do que a MCM-41 pura, respectivamente.

Zelenak *et al.* (2008) estudaram a captura de CO₂ em atmosfera anidra em MCM-41, SBA-12 e SBA-15 funcionalizadas com o grupo aminopropil (AP) pelo método pós-síntese. Os materiais foram nomeados MCM-41/AP, SBA-12/AP e SBA-15/AP. A quantidade de CO₂ adsorvida foi 0,57 mmol·g⁻¹ na MCM-41/AP, 1,04 mmol·g⁻¹ na SBA-12/AP e 1,54 mmol·g⁻¹ na SBA-15/AP. O melhor desempenho para SBA-15/AP foi explicado considerando que este material apresentou maior densidade de grupos amino em sua superfície (2,4 mmol·nm⁻²) frente à MCM-41/AP (1,1 mmol·nm⁻²) e SBA-12/AP (1,2 mmol·nm⁻²). Porém, não era esperada uma captura tão elevada para a SBA-12/AP quando comparada à MCM-41/AP, pois ambos os materiais tinham densidades de grupos amino semelhantes. Os autores sugeriram que o material MCM-41/AP por ter um diâmetro menor, deixou o CO₂ menos acessível aos grupos amino mais internos, resultando em uma menor capacidade de captura.

A influência do tamanho de poros também foi observada por Harlick e Sayari (2006) que modificaram as sílicas MCM-41 e MCM-41 de poro expandido (PE-MCM-41) com o grupo N-(3-trimetoxisililpropil)dietilenetriamina (TRI), originando os materiais TRI-MCM-41 e TRI-PE-MCM-41. A quantidade máxima de CO₂ adsorvida foi de 5,69 mmol·g⁻¹ e 5,89 mmol·g⁻¹ para a amostra TRI-MCM-41 e TRI-PE-MCM-41, respectivamente. O desempenho superior da TRI-PE-MCM-41 foi atribuído ao diâmetro e volume de poros maiores quando comparado a TRI-MCM-41.

Diante do exposto, fica evidente que apesar da diversidade e elevada capacidade de adsorção com a impregnação de materiais mesoporosos contendo aminas, esses apresentam inúmeras desvantagens, tais como: o alto custo, a geração de resíduos contendo aminas, elevado consumo de energia e problemas de corrosão (UNVEREN *et al.*, 2017). No sentido de contornar as limitações impostas por esse método, diversos estudos têm sido realizados com intuito de modificar a superfície desses materiais mesoporos por meio da deposição de carbono, para aplicação em diferentes processos adsortivos e catalíticos.

3.6.1 Deposição de carbono

Carbono e alumina são provavelmente os dois suportes mais estudados na literatura para sistemas catalíticos e adsortivos. Mesmo assim, ambos têm desvantagens (LIN *et al.*, 2005). A maioria dos materiais de carbono ou são microporosos ou têm propriedades mecânicas fracas. Alumina, sob certas condições, também tem suas próprias desvantagens, como sua baixa acidez, poucos sítios ativos e forte interação com metais. Para superar essas limitações, uma nova abordagem foi desenvolvida em que suportes de alumina foram

recobertos por carbono (do inglês *carbon-covered alumina* – CCA) antes da deposição de metal. Desta forma, espera-se que o carbono cujas propriedades favoráveis de superfície sejam combinadas com a textura ideal e características mecânicas do suporte de alumina (SHEKAR *et al.*, 2003).

Boorman e Chong (1993) investigaram pela primeira vez a metodologia CCA, os quais foram modificados através da pirólise de fluorohidrocarboneto em um suporte de γ -alumina. Os pesquisadores concluíram que, embora o fluoreto introduzido via pirólise denote uma superfície ácida ao suporte, esta demonstrou menor seletividade em comparação a alumina precursora na reação de hidroprocessamento de tiofeno hidrodessulfurizado (HDS). No entanto, os catalisadores com suporte de CCA demonstraram menor taxa de desativação por deposição de coque.

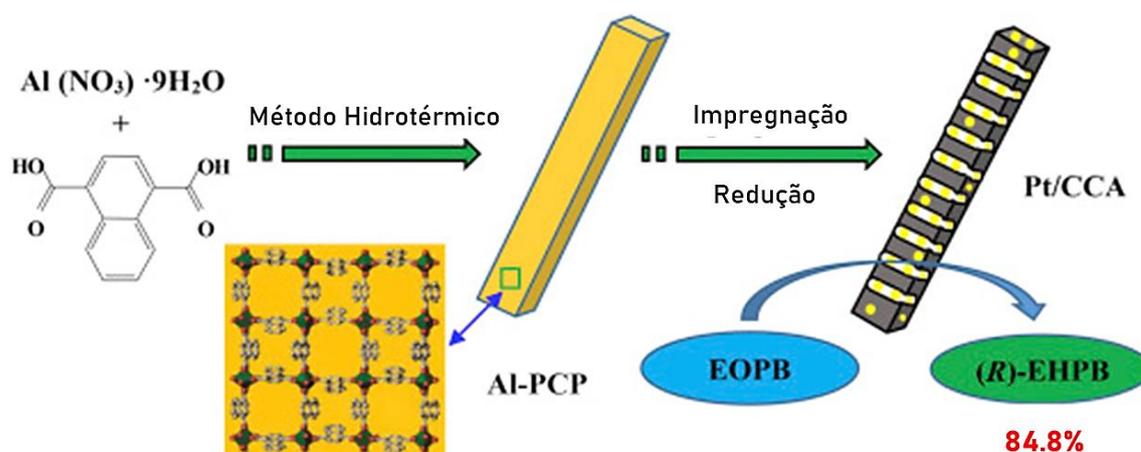
Shekar e colaboradores (2003) modificaram a γ -alumina pela metodologia CCA e a alumina recoberta de carbono resultante foi utilizada na preparação de catalisadores com diferentes concentrações de paládio (Pd). As atividades catalíticas desses catalisadores foram testadas para a hidrogenólise seletiva de diclorodifluorometano (CCl_2F_2) em difluorometano (HFC-32). Os resultados demonstraram que alguma quantidade de alumina descoberta com carbono é convertida em hidróxidos de cálcio. Os autores não conseguiram prever a quantidade e nem justificar a ocorrência desse fenômeno. No entanto, a alta seletividade para HFC-32 (aproximadamente 95%) no catalisador com 4% em massa de Pd suportado em γ -alumina-CCA a uma temperatura de reação de 220 °C é atribuída a excelente cobertura de carbono na γ -alumina.

Dando seguimento a essa linha de pesquisa, Shekar, Murthy e Rao (2003) prepararam o catalisador metálico de Pd depositado em alumina recoberta com carbono fluorado (Pd/FCCA). Os materiais sintetizados foram empregados na hidrodescloração de CCl_2F_2 . Os catalisadores preparados exibiram maior atividade de hidrodescloração de CCl_2F_2 e seletividade ao HFC-32 (aproximadamente 93%) em comparação com Pd suportado em alumina recoberta com carbono (Pd/CCA), Pd/C e Pd/ Al_2O_3 sob as mesmas condições de reação. A formação de fluoreto de alumínio (AlF_3) e cobertura de carbono na Al_2O_3 durante a preparação do FCCA resultou na minimização da interação suporte-componente ativo e também na estabilização do suporte.

Zhang e colaboradores (2017) realizaram uma nova abordagem na síntese de nanopartículas de platina (Pt) com suporte de CCA derivada de redes organometálicas (do inglês *metal-organic frameworks* – MOF's), a base de Al (Al-PCP), como catalisador para

hidrogenação enantiosseletiva (Figura 16). Os resultados revelaram que os catalisadores de nanopartículas de Pt/CCA mantiveram a mesoestrutura com alta dispersão de Pt e possuíram uma estrutura CCA. Além disso, após reduzido a 800 °C, Pt/CCA-800 proporcionou um maior excesso enantiomérico (84,8%) após modificação quiral com cinconidina e pôde ser reciclado por mais de 8 vezes sem perda de atividade ou enantiosseletividade em hidrogenação assimétrica de 2-oxo-4-fenilbutirato de etilo.

Figura 16 – Nanopartículas de Pt com suporte de alumina coberta com carbono derivada de MOF's como catalisador para hidrogenação enantiosseletiva.



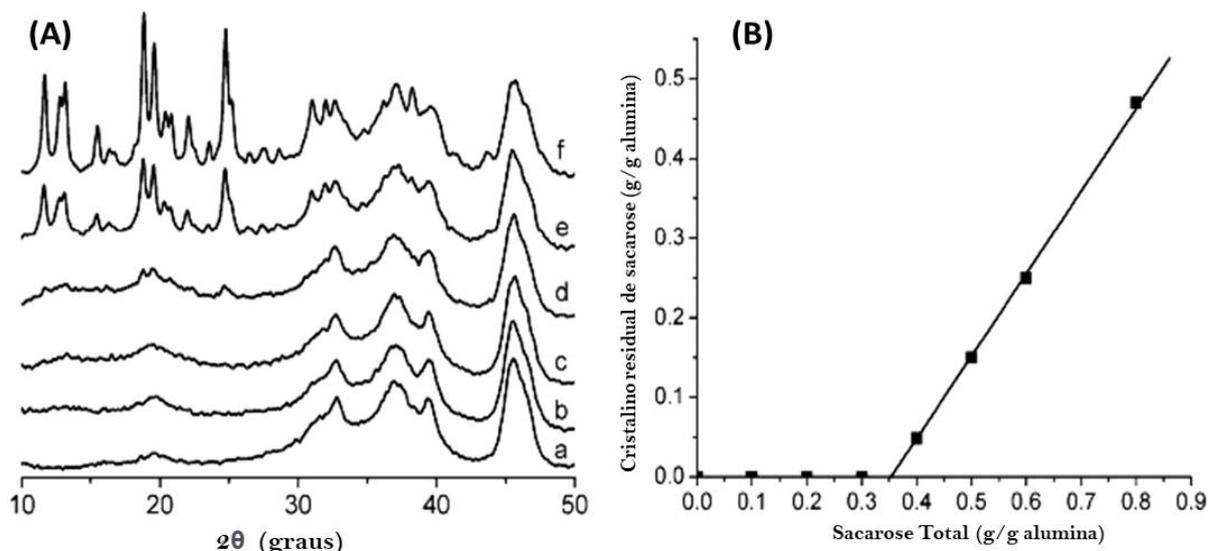
Fonte: Adaptado de ZHANG *et al.*, 2017.

A crescente demanda por soluções de processos com menor impacto ambiental nortearam diversas pesquisas a desenvolver a metodologia CCA utilizando compostos orgânicos, por exemplo, glicose e sacarose como fonte de carbono, a qual possui baixa ou nenhuma toxicidade, elevada taxa de biodegradabilidade, baixo custo e por ser obtida de fontes renováveis.

Lin *et al.* (2005) investigaram o processo CCA através da carbonização de sacarose na superfície da alumina comercial para adsorção do corante rodamina B (RB) em meio aquoso. A espectroscopia Raman UV-VIS indicou que as espécies de carbono formadas eram provavelmente olefinas conjugadas ou hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, que podem ser considerados subunidades moleculares de um plano gráfico. Os autores concluíram com os resultados de difração de raios X (Figura 17 (A)) que não há sacarose cristalina nos precursores com baixas cargas de sacarose, enquanto que os precursores com maiores cargas de sacarose ($\geq 0,50$ g de sacarose/g de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) exibem picos da sacarose cristalina com a intensidade dos picos aumentando proporcionalmente a concentração de sacarose. A Figura

17 (B) mostra o conteúdo do cristalino residual como uma função da concentração de sacarose. O limite deduzido é ser cerca de 0,35 g de sacarose/g de alumina para a capacidade de dispersão da sacarose na alumina (LIN *et al.*, 2005).

Figura 17 – (A) Padrões de DRX de (a) γ -Al₂O₃ e (b-f) sacarose/ γ -Al₂O₃ com uma carga de sacarose de (b) 0,30, (c) 0,40, (d) 0,50, (e) 0,60 e (f) 0,80 g. (B) Carga residual de sacarose cristalina versus a concentração total de sacarose.



Fonte: Adaptado de LIN *et al.*, 2005.

As isotermas de adsorção de N₂ e os resultados de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy* – XPS) indicaram que o carbono foi uniformemente disperso na superfície da alumina formando uma monocamada. Isotermas de adsorção do corante RB sugeriu que a capacidade de adsorção deste na alumina aumentou drasticamente para a amostra com carbono uniformemente disperso. Assim, os autores concluíram que a CCA apresentou propriedades texturais de alumina, e o carbono altamente disperso nos poros permite o uso eficaz dos sítios ativos de adsorção do carbono (LIN *et al.*, 2005).

Continuando o trabalho de investigação e aprofundamento da metodologia CCA utilizando compostos orgânicos (glicose e sacarose), Wang e colaboradores (2008) estudaram o comportamento de dispersão de glicose e sacarose a qual foram sistematicamente comparadas usando três tipos de alumina com diferentes texturas e um tipo de sílica gel, como suportes. A capacidade de dispersão dos sacarídeos foi determinada por análise de fase quantitativa de difração de raios X (DRX) e confirmado por resultados de TG/DTA e FTIR.

Os autores verificaram que tanto a sacarose quanto a glicose são dispersos nas

superfícies de alumina e sílica como uma monocamada quando sua carga é mantida sob a capacidade limite de dispersão. No entanto, com maior quantidade de sacarídeo, glicose e sacarose são dispersos de forma diferente. É provável que quando a quantidade de glicose é maior que a sua camada de dispersão, o excesso de glicose, não forme a fase cristalina (de início), mas comece a se depositar nos poros do suporte, em estado amorfo. Portanto, a glicose cristalina só aparecerá até que os poros dos suportes estejam completamente preenchidos (Wang *et al.*, 2008).

Fica evidente até aqui que os resultados apresentados por Lin *et al.* (2005) e Wang *et al.* (2008) provam apenas que nenhuma glicose ou sacarose cristalina exista nas amostras, mas ainda não está claro na literatura se esses materiais carbonáceos se dispersam como uma monocamada ou agregam-se aleatoriamente nos poros dos suportes.

Nascimento, Silva e Meili (2018) avaliaram a deposição de carbono por pirólise da sacarose em dois materiais mesoporosos, a MCM-41 e SBA-15, para remoção do corante Rodamina B de efluentes industriais. Concluíram que baixas concentrações ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) de soluções de rodamina B fornecem melhores resultados sobre a capacidade adsortiva de 91,95% para a MCM-41-CC e 79,92% para a SBA-15-CC. Os autores justificam que, a atração eletrostática gerada entre o corante RB e os materiais modificados com carbono resultaram em maiores adsorções, se comparado com os materiais precursores.

De modo geral, este efeito sinérgico torna a metodologia CCA superior à alumina pura e carbono puro e, portanto, torna-se promissora em aplicações nas áreas da catálise e adsorção. A novidade fundamental desse tipo de adsorvente encontra-se nas suas funções duplas como um adsorvente inorgânico polar (por exemplo, Al_2O_3 , SiO_2 , zeólitas) e um adsorvente de carbono não polar. Isto permite a este material adsorver tanto substâncias orgânicas quanto inorgânicas (LIN *et al.*, 2005). Atualmente existe pouca informação descrita na literatura sobre a utilização de sílica mesoporosas modificadas por deposição de carbono como agente adsorvente, e nenhuma com aplicação na área de adsorção de CO_2 .

3.6.2 Lavagem ácida

Os materiais microporosos (como as zeólitas) são amplamente aplicados em atividades industriais – como processos de separação de gás, catálise, adsorventes e trocadores iônicos – no entanto sua aplicabilidade em atividades catalíticas é restringida por limitações de difusão de moléculas volumosas. Essas restrições podem ser minimizadas com a formação controlada

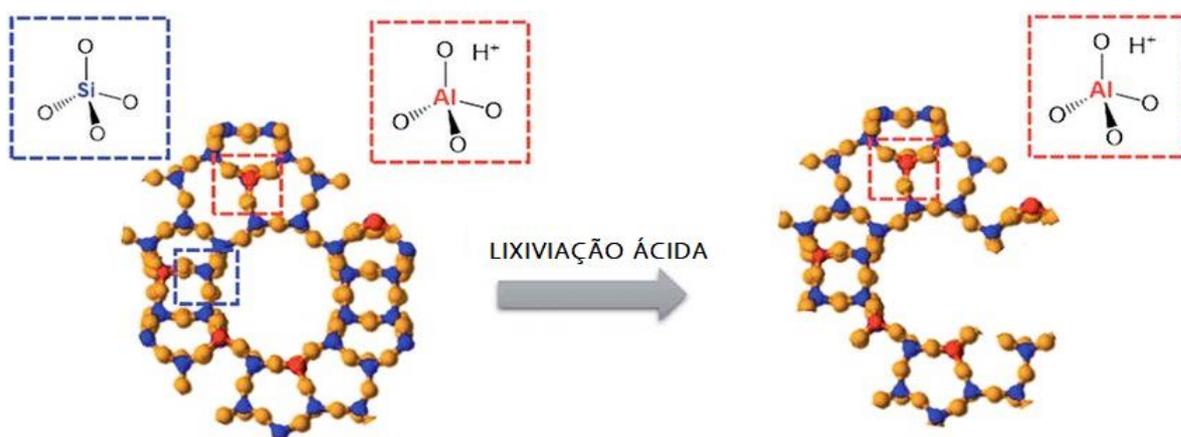
de um sistema hierárquico de poros (GRECCO, RANGEL e URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013).

A formação de sistemas hierárquicos de poros, isso é, a criação de materiais micro e mesoporosos combinados, estabelecem as vantagens das zeólitas microporosas convencionais, que apresentam funções catalíticas ácidas, seletividades de forma e estabilidade térmica por causa da sua estrutura cristalina, com os materiais mesoporosos que apresentam transporte de massa eficiente e elevado volume de poros (CHENG *et al.*, 2012).

Na literatura, diversas metodologias foram desenvolvidas a fim de gerar materiais micro-mesoporosos. Alguns estudos abordam a introdução de mesoporos durante a síntese (WU *et al.*, 2013), enquanto outros relatam a modificação através do tratamento pós-síntese, por vapor, lavagem ácida ou tratamento alcalino (AGUDELO *et al.*, 2015).

Através da lavagem ácida, átomos de silício são removidos da estrutura do material (Figura 18), resultando na destruição parcial dos microporos e levando ao aparecimento de estruturas mesoporosos. Em condições ótimas de temperatura, acidez e tempo de tratamento, essa metodologia pode levar a geração de um material hierárquico sem causar destruição (colapso) da estrutura cristalina microporosa, preservando as propriedades ácidas do material (AL-NAYILI, YAKABI e HAMMOND, 2016).

Figura 18 – Representação esquemática do processo de lavagem ácida.



Z

Fonte: Adaptado de AL-NAYILI, YAKABI e HAMMOND, 2016.

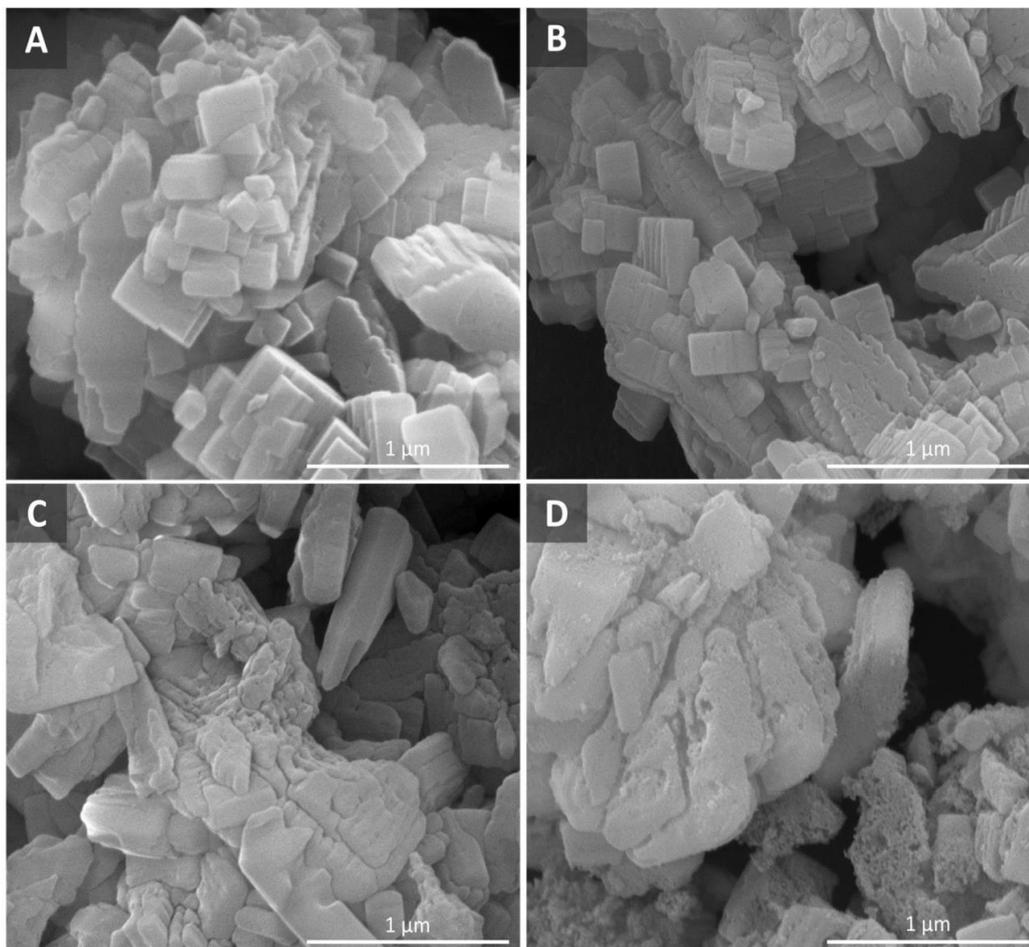
Xiao e colaboradores (2011) realizaram a esterificação do glicerol com isobuteno para sintetizar éteres di-terc-butil glicerol (DTBG) e éter tri-terc-butil glicerol (TTBG) em zeólitas HY tratadas com ácido. Em comparação com a HY comercial, tanto a atividade quanto a seletividade para os éteres desejados foram duplicadas após tratamento ácido. A 70 °C com

1% em massa de carga de catalisador, a conversão de glicerol e as seletividades para DTBG e TTBG após 7 h foram de 85% e 58%, respectivamente, em uma HY lavada com ácido cítrico. Desempenho semelhante também foi alcançado usando soluções de ácido nítrico. Embora a lavagem com ácido tenha resultado em uma redução dos sítios ácidos, a cristalinidade da zeólita foi preservada. Além do aumento da força do ácido, foram observados o aumento da área de superfície e do volume dos poros a partir da geração de mesoporos, que provavelmente seriam os principais fatores para o aprimoramento do desempenho catalítico, facilitando a transferência de massa.

Li e colaboradores (2016) avaliaram a influência da lavagem ácida nas propriedades estruturais e catalíticas da zeólita Y utilizando ácido fluorsilícico (AF). Os autores verificaram que todas as amostras apresentavam sistemas híbridos micro-mesoporos uniformes. No entanto, as características de acidez dessas matérias mudaram significativamente. Foi encontrado que a acidez de Brønsted aumentou com o procedimento de lavagem ácida em menor tempo (< 1 h). Se a lavagem com ácido for realizada na mesma amostra por muito tempo (> 2 h), a acidez de Lewis começa a diminuir e a razão dos sítios Brønsted/Lewis aumenta, o que provavelmente foi o resultado da remoção de espécies de alumínio extra-rede (do inglês *extra-framework-aluminium* – EFAl) tetraedricamente coordenadas formadas durante a lavagem ácida. Este estudo mostrou que a acessibilidade melhorada dos sítios ativos e da cristalinidade da zeólita Y foram ambos responsáveis pelo aumento da atividade catalítica e o tratamento apropriado com lavagem ácida compreende uma abordagem para o ajuste das propriedades catalíticas da zeólita Y.

Hoff e colaboradores (2017) estudaram o efeito da lavagem ácida na estrutura, acidez e desempenho catalítico da zeólita ZSM-5 obtido através da pirólise rápida do carvalho vermelho. A caracterização dos catalisadores obtidos indicou que as condições de lavagem moderada não afetam significativamente a composição elementar, estrutura cristalográfica, microporosidade e distribuição de átomos de alumínio na estrutura e locais extra-estrutura (Figura 19). No entanto, o número de sítios de ácido de Brønsted acessíveis aumentou em aproximadamente 50% como resultado do aumento da mesoporosidade. O desempenho catalítico da zeólita ZSM-5 após a lavagem ácida demonstrou um aumento no rendimento de produtos sólidos, o bio-carvão, (27,9%) em comparação com a zeólita original (23,9%), sem afetar a distribuição do produto líquido, o bio-óleo, em aproximadamente 67,4%.

Figura 19 – MEV das amostras (a) ZSM-5 e das amostras mesoporosas de ZSM-5 tratadas com (b) 0,2 M, (c) 0,5 M e (d) 1,0 M de soluções de HNO₃.



Fonte: HOFF *et al.*, 2017.

Diante do exposto, existe uma literatura extensa que aborda a utilização dos métodos de lavagem ácida em materiais zeolíticos (microporosos) na geração de materiais hierarquizados, mas nenhuns desses trabalhos estudam esse método pós-síntese em materiais mesoporosos modificados com carbono. Dessa forma, pretende-se nesse trabalho utilizar a metodologia através da lavagem ácida em materiais mesoporosos modificadas através da deposição de carbono como alternativa para a geração de estruturas com sistemas hierárquicos de poros (micro-mesoporosos), permitindo que haja um incremento na capacidade adsortiva em comparação aos materiais mesoporosos precursores.

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 QUÍMICOS

Os reagentes químicos utilizados nas sínteses dos materiais mesoporosos estão dispostos na Tabela 1, juntamente com o seu grau de pureza, sua procedência e fórmula química ou simbologia.

Tabela 1 - Características e procedências dos reagentes químicos.

Reagentes	Fabricante	Pureza	Fórmula Química
Isopropóxido de alumínio	Sigma-Aldrich	98%	$C_9H_{21}O_3Al$
Etanol	Lafare	99%	C_2H_6O
Brometo de cetiltrimetilamônio	Sigma-Aldrich	98%	CTMABr
Metassilicato de sódio	Alfa Aesar	99%	Na_2SiO_3
Ácido sulfúrico	Sigma-Aldrich	99%	H_2SO_4
Água destilada	-	-	H_2O

Fonte: Autor, 2021.

4.2 SÍNTESES DOS MATERIAIS MESOPOROSOS

4.2.1 Si-MCM-41

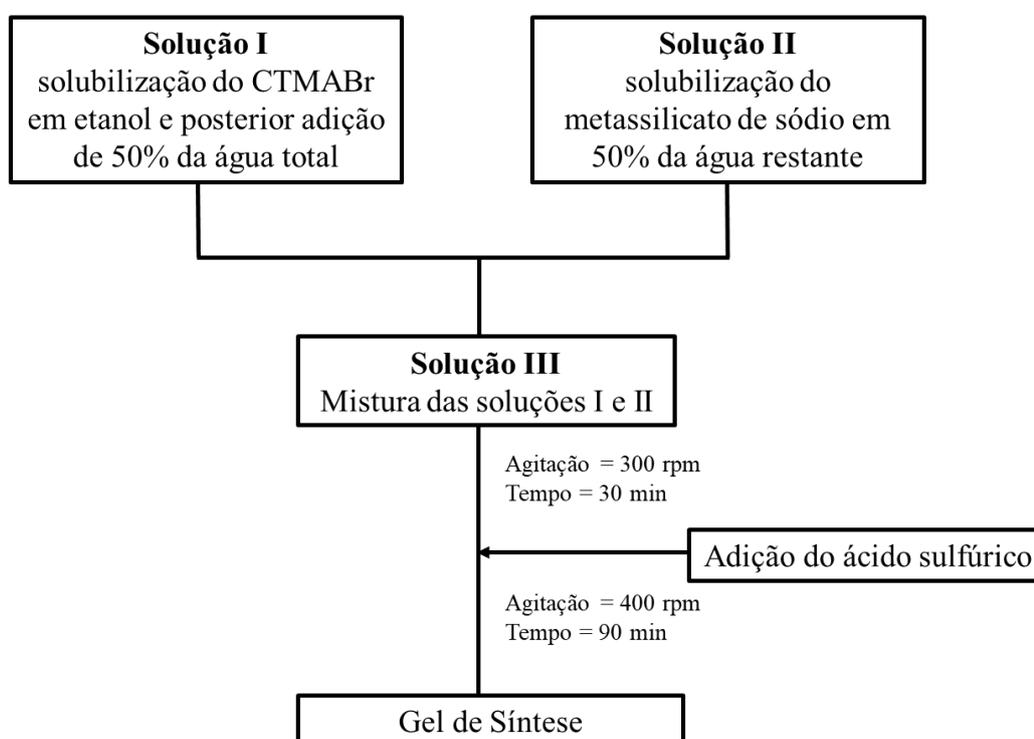
A composição e a preparação da mistura reacional foram baseadas no trabalho de Nascimento, Silva e Meili (2018) e conforme esquematizado na Figura 20. Os reagentes foram misturados de forma a obter a seguinte composição molar: 3,3 C_2H_6O : 0,2 CTMABr : 1,0 SiO_2 : 1,0 Na_2O : 0,9 H_2SO_4 : 143,0 H_2O , consistindo nas seguintes etapas:

- (i) Solução I: dissolução do CTMABr em etanol e posterior adição de 50% da água total necessária para a síntese;
- (ii) Solução II: diluição do metassilicato de sódio em 50% da água restante;

- (iii) Solução III: as soluções I e II foram misturados, seguida de agitação mecânica a aproximadamente 300 rpm, durante 30 min;
- (iv) Diluição do ácido sulfúrico (gota a gota) a solução remanescente, seguida de agitação mecânica a aproximadamente 400 rpm, durante 90 min;

O gel de síntese resultante foi disposto em vasos de teflon revestidos com autoclaves de aço inoxidável, e posteriormente, aquecidos em estufa a 150 °C por 24 h. Os sólidos foram recuperados por filtração a vácuo, lavados com água destilada até pH neutro e secos em estufa a 80 °C por 24 h. Por fim, a amostra foi calcinada sob fluxo de 100 mL·min⁻¹ de ar sintético e taxa de aquecimento de 2 °C·min⁻¹ a 550 °C por 6 h.

Figura 20 – Fluxograma de preparação do gel de síntese da Si-MCM-41.



Fonte: Autor, 2021.

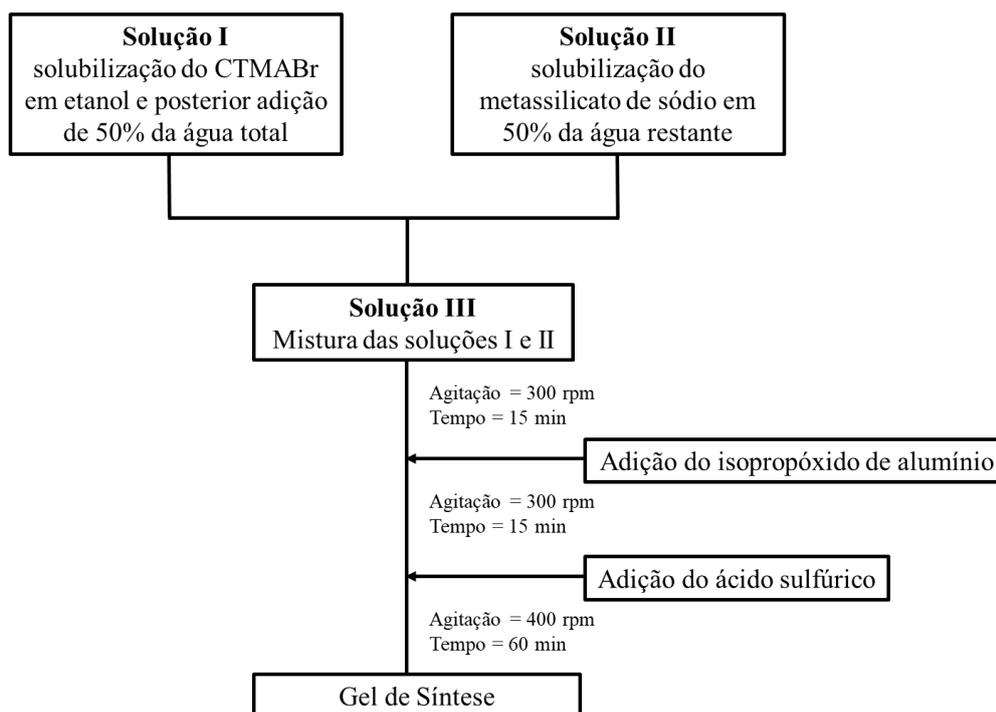
4.2.2 Al-MCM-41

A composição e o procedimento de preparo da mistura foram baseados no estudo de Silva *et al.* (2015) e conforme esquematizado na Figura 21. A composição da mistura reacional foi a seguinte: 3,3 C₂H₆O : 0,2 CTMABr : 1,0 SiO₂ : 0,03 Al₂O₃ : 1,0 Na₂O : 0,9H₂SO₄ : 143 H₂O, consistindo nas seguintes etapas:

- (i) Solução I: dissolução do CTMABr em etanol e posterior adição de 50% da água total necessária para a síntese;
- (ii) Solução II: diluição do metassilicato de sódio em 50% da água restante;
- (iii) Solução III: as soluções I e II foram misturados, seguida de agitação mecânica a aproximadamente 300 rpm, durante 15 min;
- (iv) Adição subsequente de isopropóxido de alumínio, seguida de agitação mecânica a aproximadamente 300 rpm, durante 15 min;
- (v) Diluição do ácido sulfúrico (gota a gota) a solução remanescente, seguida de agitação mecânica a aproximadamente 400 rpm, durante 60 min;

O tratamento hidrotérmico, separação, lavagem, secagem e calcinação dos sólidos foram realizadas sob as mesmas condições descritas para amostra Si-MCM-41.

Figura 21 – Fluxograma de preparação do gel de síntese da Al-MCM-41.



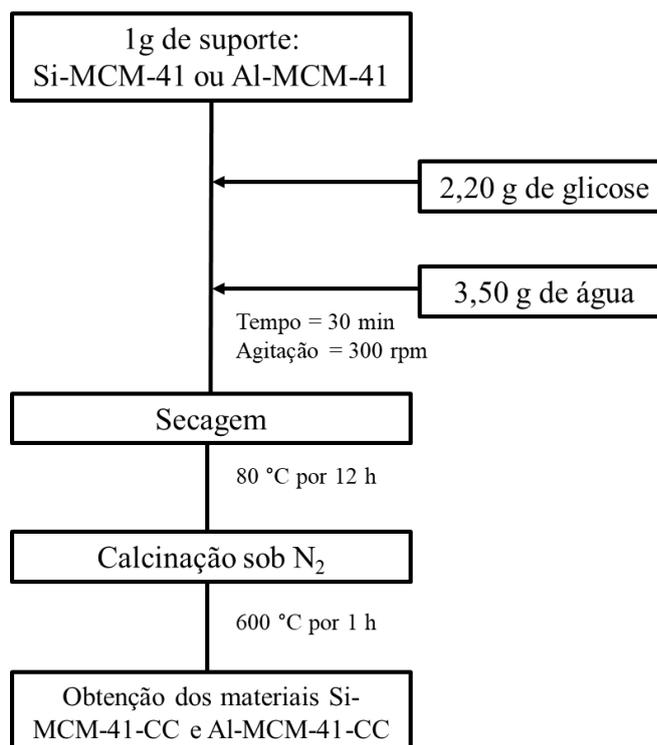
Fonte: Autor, 2021.

4.3 DEPOSIÇÃO DE CARBONO E LAVAGEM ÁCIDA

A Glicose comercial (Êxodo Científica, 99%) foi utilizada como fonte de carbono e o procedimento de deposição foi baseado em Wang *et al.* (2008) e conforme esquematizado na Figura 22. A razão mássica adotada foi de 1 g de suporte : 2,2 g de glicose : 3,5 g de água,

assim, uma solução contendo suporte + glicose + água foi preparada sob agitação de 300 rpm, durante 30 min, e posteriormente, seca em estufa a 80 °C por 12 h. Por fim, os sólidos obtidos foram calcinados sob fluxo de nitrogênio de 30 mL·min⁻¹ e taxa de aquecimento de 2 °C ·min⁻¹ a 600 °C por 1 h. Os materiais obtidos foram identificados como Si-MCM-41-CC, para a sílica mesoporosa Si-MCM-41 coberta por carbono e para o material contendo alumínio coberto por carbono, Al-MCM-41-CC.

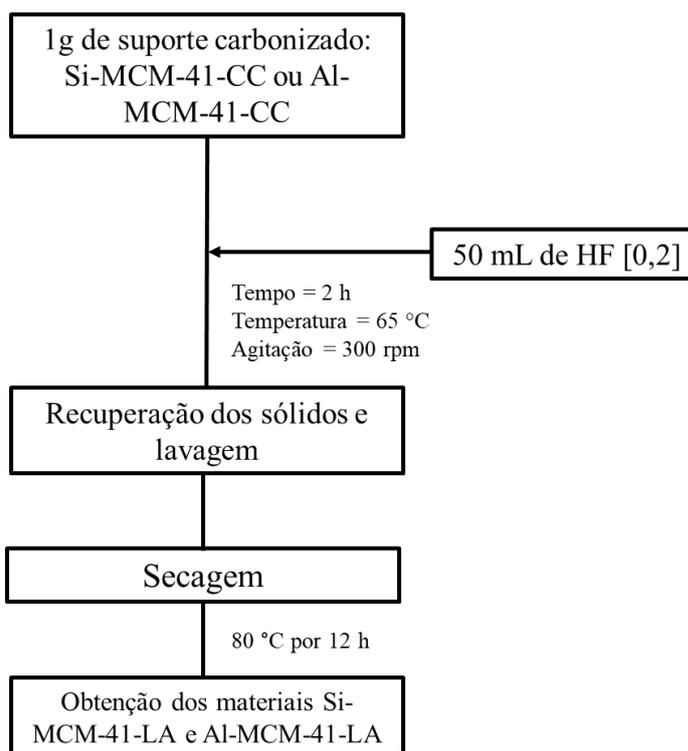
Figura 22 – Fluxograma para deposição de carbono nas sílicas mesoporosas sintetizadas.



Fonte: Autor, 2021.

Após a etapa de deposição de carbono, as amostras Si-MCM-41-CC e Al-MCM-41-CC passaram pelo tratamento pós-síntese de lavagem ácida utilizando uma solução de ácido fluorídrico (HF) (Sigma-Aldrich, 99%) de 0,2 M a 65 °C durante 2 h sob agitação de 300 rpm (LI *et al.*, 2016). Em todos os experimentos, foi utilizada a proporção de 1 g de suporte com depósito de carbono para 50 mL de solução ácida (Figura 23). Após o período de tratamento, os sólidos foram recuperados por centrifugação, lavados com água destilada até pH neutro e secos em estufa a 80 °C por 12 h. Os materiais obtidos foram identificados como Si-MCM-41-LA, para a sílica mesoporosa Si-MCM-41 após lavagem, ácida e para o material contendo alumínio após lavagem ácida, Al-MCM-41-LA.

Figura 23 – Fluxograma para lavagem ácida nas sílicas mesoporosas carbonizadas.



Fonte: Autor, 2021.

4.4 CARACTERIZAÇÕES

4.4.1 Difratomia de raios X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos utilizando o difratômetro da Shimadzu, modelo XRD-6000, com uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), filtro de níquel (Ni), voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. Para todas as amostras, a aquisição dos dados foi realizada no intervalo de 2θ entre $1-10^\circ$ com velocidade de varredura de goniômetro de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ e passo de $0,02^\circ$. Contudo, também foram realizadas análises de DRX, na faixa de 2θ entre $3-40^\circ$, nas amostras Si-MCM-41-CC, Al-MCM-41-CC e sacarose comercial pura para verificar se a metodologia e concentração para a deposição de glicose foi eficiente na formação de uma monocamada de carbono, isso é, sem que haja formação de glicose cristalina presente nas sílicas mesoporosas. De posse dos dados dos difratogramas de raios X foi possível calcular a distância interplanar para o plano (1 0 0) ($d_{(100)}$) (Equação 3) e o parâmetro de rede do arranjo hexagonal (a_0) (Equação 4), obtido através plano de reflexão (1 0 0).

$$d_{(100)} = \frac{\lambda_{CuK\alpha}}{2\sin\theta} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde a fonte de radiação $CuK\alpha$ ($\lambda_{CuK\alpha}$) é 1,542 Å e θ é o ângulo de incidência.

$$a_0 = \frac{2d_{(100)}}{\sqrt{3}} \quad (\text{Equação 4})$$

4.4.2 Espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDX)

A identificação e quantificação da composição química elementar dos materiais foi realizada utilizando um espectrômetro de raios X por energia dispersiva Shimadzu EDX – 7000, ao qual analisa a faixa de elementos químicos que vai do sódio ($_{11}Na$) ao urânio ($_{92}U$), com tubos de raios X com alvo de ródio (Rh). O equipamento detecta linhas de energia $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$ e $L\beta$ de cada elemento químico presente nas amostras (que esteja na faixa do Na ao U), no caso específico desse trabalho, apenas as linhas de energia correspondentes ao Si e ao Al foram selecionadas uma vez que o carbono está fora da faixa de detecção do equipamento ($_{6}C$). Para obtenção dos espectros, as amostras foram colocadas em recipientes cobertos com filme de polipropileno (parcialmente lacrado), onde os mapeamentos foram realizados sob vácuo, tempo de 1500 s e colimador de 10 mm.

4.4.3 Adsorção-dessorção de nitrogênio

As medidas de adsorção e dessorção de nitrogênio para obtenção da área superficial, diâmetro de poros e volume de poros das amostras calcinadas foram realizadas num equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020 a -196 °C e anteriormente desgaseificadas por 12 h, sob vácuo (2 μ m de mercúrio) a 350 °C, com o objetivo de remover qualquer espécie fisissorvida na superfície da amostra. As isotermas de adsorção-dessorção foram obtidas numa faixa de pressão de P/P_0 de 0,01 até 0,99.

A área superficial específica (A_{BET}) foi calculada pelo método BET (iniciais dos pesquisadores Brunauer, Emmett e Teller). A área superficial externa (A_{Ext}), área microporosa (A_{Micro}) e volumes microporoso (V_{micro}) foram determinados pelo método *t-plot*. O volume total de poros (V_{Poros}) foi calculado pelo método BET *single-point* em $P/P_0 = 0,1$. Por fim, a distribuição de tamanho dos poros foi obtida a partir do ramo de adsorção da isoterma pelo

método BJH.

4.4.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de transmitância foram obtidos num espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier da Shimadzu modelo IRTrace-100, na região do infravermelho médio na faixa de 400 – 4000 cm^{-1} . Para o preparado das pastilhas, as amostras foram diluídas em brometo de potássio (KBr) (agente dispersante) numa concentração de aproximadamente 1%, em seguida, homogeneizadas em um almofariz e então analisadas.

4.4.5 Análises Térmicas (TG/DTG)

As análises térmicas (TG/DTG) foram realizadas em uma termobalança da Shimadzu modelo DTG-60H, com taxa de aquecimento 5, 10 e 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob atmosfera de ar sintético com uma vazão de 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, da temperatura ambiente até 800 $^{\circ}\text{C}$. Para cada experimento foram utilizadas aproximadamente 10 mg de amostra acondicionadas em cadinhos de alumina.

A energia de ativação (E_a) em diferentes valores de conversão, para o processo de degradação da glicose impregnada sob a superfície das estruturas MCM-41, foi determinada pelo método Flynn-Wall-Ozawa utilizando o software Origin 2019b (OZAWA, 1965; OZAWA, 1966; FLYNN e WALL, 1966):

$$\frac{d(\log \beta)}{d(1/T)} = -0,4567 \cdot \frac{E_a}{R} \quad (\text{Equação 5})$$

onde β é a taxa de aquecimento, R é a constante de gás ideal e T é a temperatura absoluta para a mesma conversão em cada taxa de aquecimento.

4.4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas num microscópio eletrônico Shimadzu, modelo Superscan SSX-550. O procedimento de preparo das amostras para análise consistiu na suspensão de uma pequena quantidade do material em 1 mL de acetona durante 30 min no banho ultrassônico para melhorar a dispersão dos cristais, em

seguida, deposição de uma gota desta suspensão sobre uma fita de carbono aderido ao porta amostra. Para 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, com corrente de 10 mA por 6 min.

4.4.7 Dessorção de CO₂ à temperatura programada (TPD-CO₂)

Os experimentos de dessorção de CO₂ à temperatura programada foram realizados em unidade SAMP3 da Termolab, utilizando hélio (He) como gás de referência e CO₂ como molécula sonda. As amostras (aproximadamente 200 mg) foram inicialmente tratadas a 400 °C sob fluxo de He a uma taxa de 30 mL·min⁻¹ por 1 h, em seguida, resfriadas até atingir temperatura ambiente e submetidas a adsorção de CO₂ sob fluxo de 10 mL·min⁻¹ por 45 min, seguido pela exposição a corrente de hélio de 30 mL·min⁻¹ por 1 h. As curvas de dessorção foram obtidas na faixa de temperatura de 50 °C a 400 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ e vazão de hélio de 30 mL·min⁻¹.

4.5 MEDIDAS DE ADSORÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO

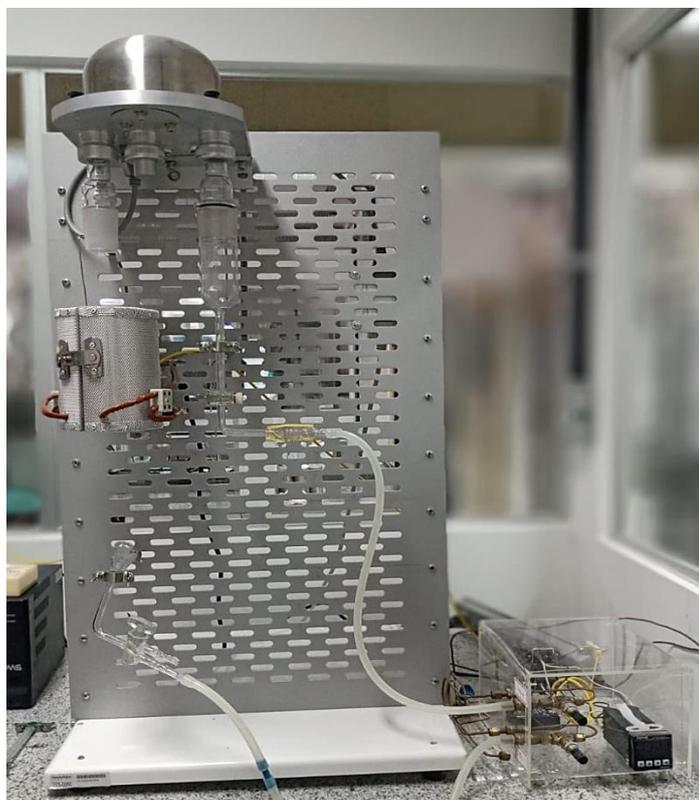
As medidas de adsorção de CO₂ foram realizadas em uma balança termogravimétrica Cahn D-200 (Figura 24), a temperatura de 40 °C sob pressão atmosférica, num sistema de leito fixo. Antes dos testes de adsorção, as amostras foram tratadas para remoção de compostos voláteis e umidade, sob fluxo de argônio de 50 mL·min⁻¹ a 110 °C por 1 h. Após o pré-tratamento, as medidas de adsorção foram conduzidas sob fluxo de CO₂ de 10 mL·min⁻¹ por 1 h. Aproximadamente 10 mg de amostra foram utilizadas em cada análise. Todos os testes de adsorção ocorreram em triplicata com intuito de acuracidade das medidas, sendo adotados os valores médios.

A quantidade de CO₂ adsorvida foi determinada através do método gravimétrico (PEDROSA *et al.*, 2006). Esse método é baseado na quantificação direta de CO₂ adsorvido, a qual consiste na adsorção do gás adsorvente, seguido da determinação de sua massa a partir da massa adquirida pelo adsorvente. Logo, a capacidade de adsorção de cada adsorvente foi determinada através da Equação 6:

$$q = \left(\frac{n_f - n_i}{n_i} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 6})$$

onde q é a capacidade de adsorção ($\text{mmol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$), n_i é o número de mols inicial de adsorvente em mmols e n_f é o número de mols final de adsorvente em mmols.

Figura 24 – Balança termogravimétrica Cahn D-200.



Fonte: Autor, 2021.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

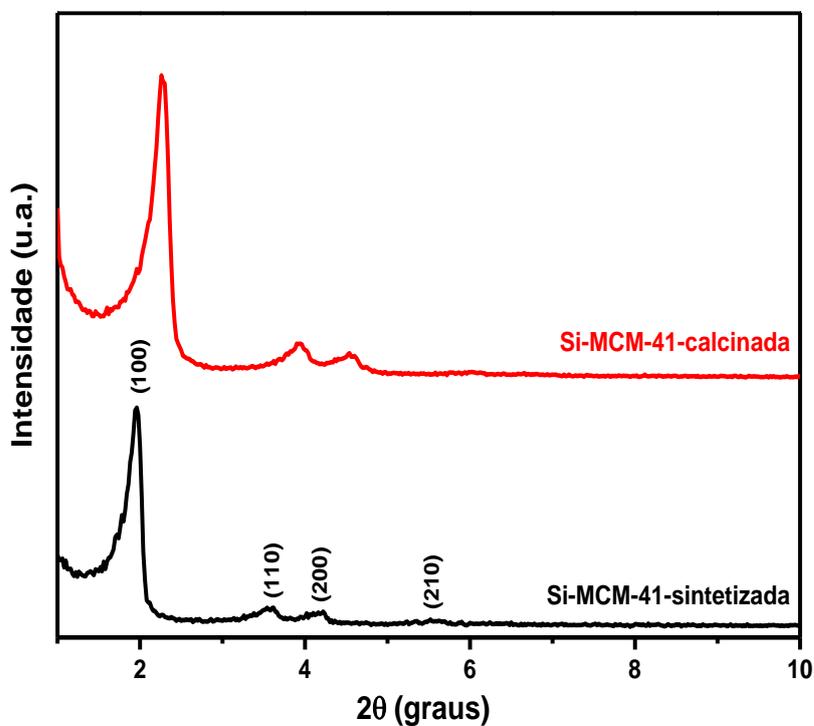
No presente capítulo são apresentados e discutidos todos os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho. Para uma melhor compreensão esse foi dividido em duas seções: na primeira são discutidas as técnicas de caracterização (DRX, EDX, TG/DTG, FTIR, adsorção/dessorção de N₂, TPD-CO₂ e MEV) que foram realizadas nos materiais sintetizados e modificados e, em seguida, na segunda parte, é discutida a aplicação com a adsorção de CO₂.

5.1 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DOS ADSORVENTES

5.1.1 Difratometria de raios-x e espectroscopia de raios-x por dispersão em energia

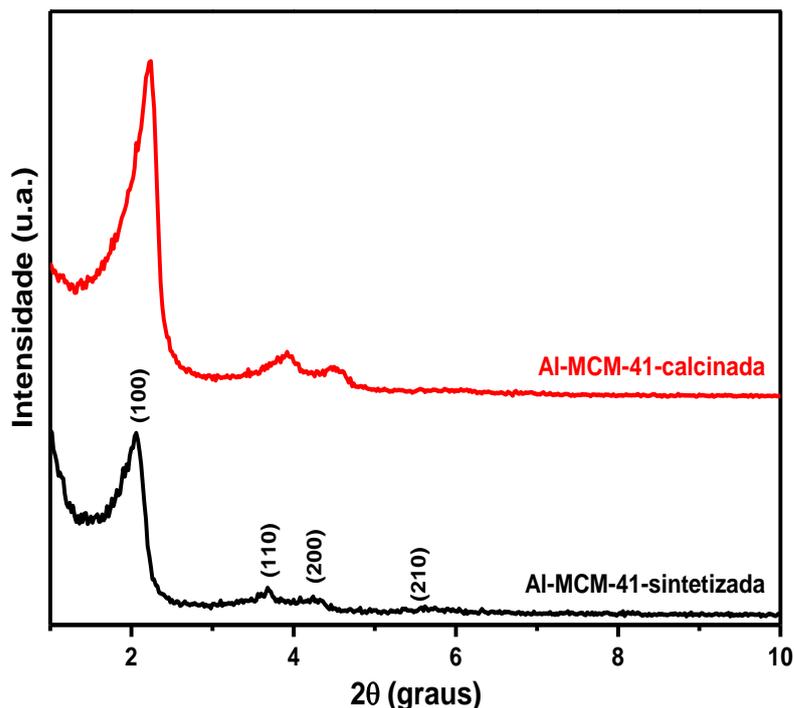
As Figuras 25 e 26 apresentam os padrões de difração de raios X das amostras Si-MCM-41 e Al-MCM-41 sintetizadas e calcinadas, respectivamente.

Figura 25 – Difratomogramas das amostras Si-MCM-41 sintetizada e calcinada.



Fonte: Autor, 2021.

Figura 26 – Difratogramas das amostras Al-MCM-41 sintetizada e calcinada.



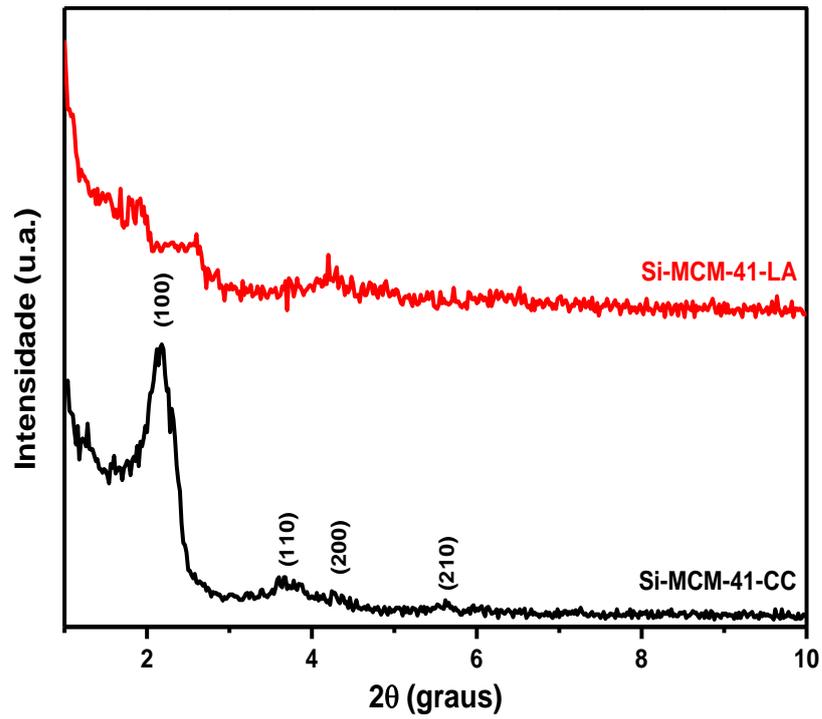
Fonte: Autor, 2021.

As amostras Si-MCM-41 e Al-MCM-41 sintetizadas exibem quatro picos de difração bem definidos, que podem ser indexados aos planos (1 0 0), (1 1 0), (2 0 0) e (2 1 0), característicos da sílica mesoporosa MCM-41 hexagonalmente ordenada com grupo espacial $P6mm$ (BECK *et al.*, 1992). Ao qual o primeiro pico, centrado em torno de 2θ igual a 2° , é atribuído à linha de reflexão do plano (1 0 0) e resulta da homogeneidade de distâncias interplanares. Os demais picos, de menor intensidade, são atribuídos às reflexões dos planos (1 1 0), (2 0 0) e (2 1 0) e, representam a formação de materiais com estrutura hexagonal bem ordenada (KOSTOVA *et al.*, 2007).

A peneira molecular Al-MCM-41 sintetizada na presença de alumínio mostrou picos de difração mais amplos e menos intensos, indicando uma matriz hexagonal menos ordenada em comparação com a Si-MCM-41 ao qual apresentou picos mais intensos e estreitos. Após a calcinação, os picos mudaram para valores 2θ mais altos e apresentando somente os três primeiros mais evidentes, devido à contração do tamanho dos poros ocasionada pela remoção do direcionador orgânico (CTMA-Br) (BRAHMI *et al.*, 2016).

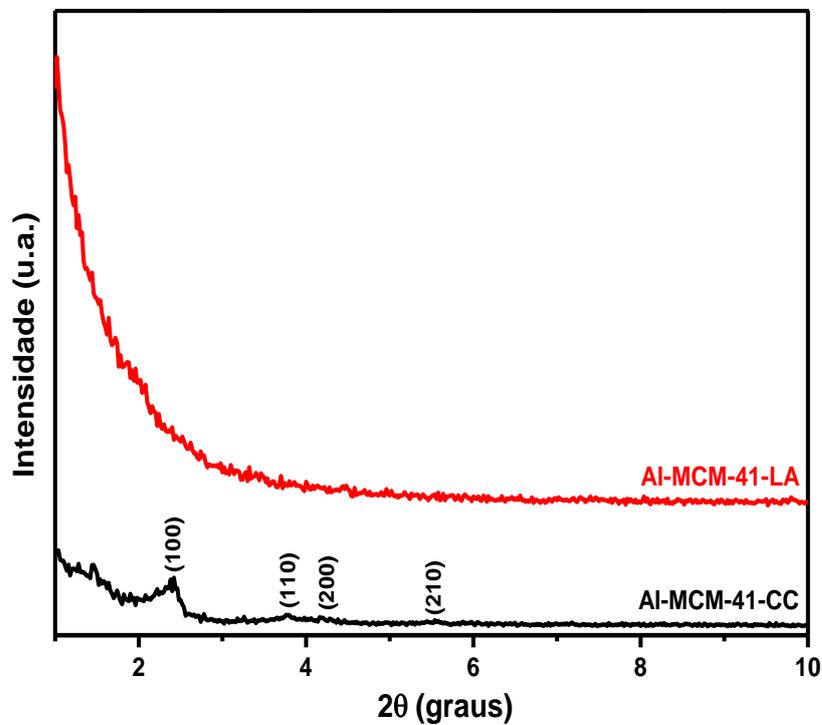
As Figuras 27 e 28 dispõem os difratogramas de raios X das amostras Si-MCM-41 e Al-MCM-41 modificadas por deposição de carbono e lavagem ácida, respectivamente.

Figura 27 – Difratomogramas das amostras Si-MCM-41-CC e Si-MCM-41-LA.



Fonte: Autor, 2021.

Figura 28 – Difratomogramas das amostras Al-MCM-41-CC e Al-MCM-41-LA.

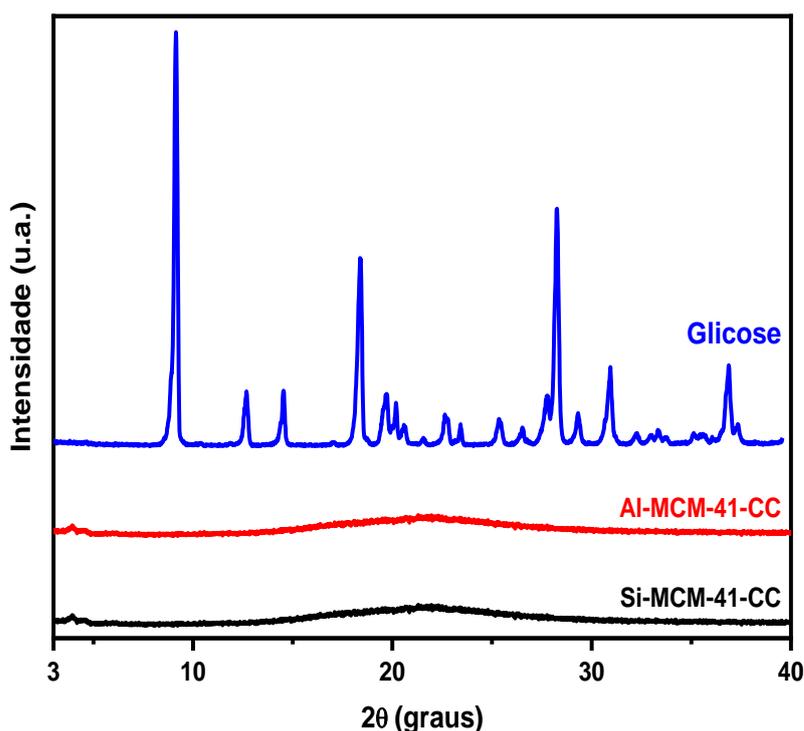


Fonte: Autor, 2021.

Os padrões de difração de raios X das amostras modificadas por deposição de carbono (Si-MCM-41-CC e Al-MCM-41-CC) demonstraram que a estrutura hexagonal da sílica mesoporosa MCM-41 foi mantida apesar de certa desordem, o que é evidenciado pela diminuição da intensidade dos picos e pelo alargamento desses (NASCIMENTO, SILVA e MEILI, 2018). Em contraste, os difratogramas das amostras Si-MCM-41-LA e Al-MCM-41-LA após a lavagem ácida, demonstraram perda da ordenação hexagonal dos materiais causada após lixiviação dos átomos de silício.

O comparativo dos padrões de DRX das amostras de MCM-41 após a deposição de carbono e da glicose comercial (JCPDS n° 09-0623) é ilustrado na Figura 29, os quais denotam a inexistência de picos característicos da glicose nas estruturas MCM-41, indicando uma distribuição uniforme do material sacarídeo sob a superfície das amostras de MCM-41.

Figura 29 – Padrões de DRX das amostras Si-MCM-41 e Al-MCM-41 modificadas por deposição de carbono e glicose comercial.



Fonte: Autor, 2021.

A Tabela 2 apresenta os valores de distância interplanar ($d_{(100)}$) e do parâmetro de célula unitária (a_0) dos materiais sintetizados e modificados. Comparando as amostras Si-MCM-41 e Al-MCM-41 sintetizadas, pode-se ver que a introdução do alumínio na rede resultou em um pequeno aumento de $d_{(100)}$ e a_0 , devido à diferença de tamanho entre os íons

de Al^{+3} (raio = 53 pm) e Si^{+4} (raio = 40 pm), causando uma expansão no retículo cristalino e estreitamento do tamanho dos poros, bem como uma diminuição na intensidade dos picos de difração (BRAHMI *et al.*, 2016; VASCHETTO *et al.*, 2014). Além disso, verifica-se que após a calcinação ambos os parâmetros estruturais aumentaram em comparação aos materiais sintetizados, devido à remoção do direcionador orgânico e a condensação dos grupos silanóis nas paredes dos poros (TAIB, ENDUD e KATUN, 2011).

Para os materiais modificados por deposição de carbono (Si-MCM-41-CC e Al-MCM-41-CC), os parâmetros $d_{(100)}$ e a_0 diminuíram em relação às amostras Si-MCM-41 e Al-MCM-41 calcinadas, pois houve certa desordem no ordenamento hexagonal da estrutura MCM-41 após o processo de carbonização, mas a estrutura mesoporosa foi preservada (LIN *et al.*, 2005). Como discutido anteriormente, após a lavagem ácida, as amostras Si-MCM-41-LA e Al-MCM-41-LA apresentaram perda da ordenação hexagonal e, por isso, não foi possível calcular os parâmetros $d_{(100)}$ e a_0 .

Tabela 2 – Propriedades estruturais das peneiras moleculares do tipo MCM-41 (sintetizadas e modificadas) obtidas através das análises de raios-X.

Amostra	2θ (graus)	$d_{(100)}^a$ (nm)	a_0^b (nm)
Si-MCM-41-sintetizada	2,25	3,94	4,55
Si-MCM-41-calcinada	2	4,42	5,10
Si-MCM-41-CC	2,15	4,11	4,74
Al-MCM-41-sintetizada	2,25	4,02	4,64
Al-MCM-41-calcinada	2	4,51	5,20
Al-MCM-41-CC	2,12	4,71	4,81

^aDistância Interplanar.

^bParâmetro de célula unitária calculado como $a_0=2d_{(100)}/\sqrt{3}$.

Fonte: Autor, 2021.

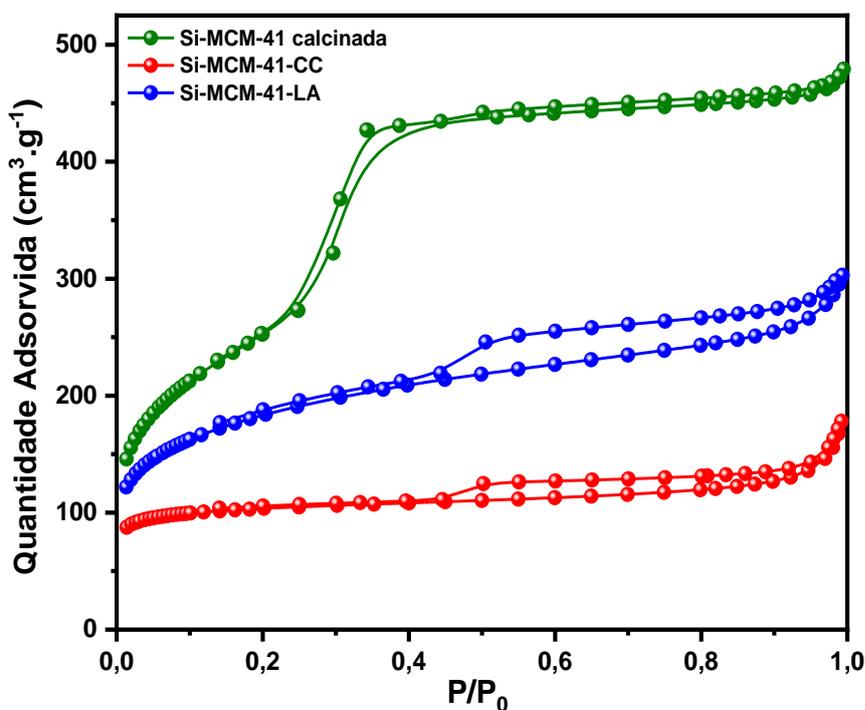
As análises de EDX foram realizadas para identificação a inserção dos átomos de alumínio na rede estrutural da amostra e quantificação da composição química elementar dos materiais. Contudo, devido às limitações do equipamento não foi possível identificar os átomos de carbono presentes nas amostras modificadas por disposição de carbono e lavagem ácida ao qual era o objetivo ao realizar essa técnica. Por outro lado, os resultados das medidas de EDX revelaram que a Al-MCM-41-sintetizada apresentou uma razão Si/Al = 17,34, indicando uma inserção parcial de átomos de alumínio na estrutura.

5.1.2 Adsorção-dessorção de nitrogênio

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 das amostras Si-MCM-41 e Al-MCM-41 calcinados, modificadas por deposição de carbono e lavagem ácida são apresentadas nas Figuras 30 e 31, respectivamente. Os materiais Si-MCM-41 e Al-MCM-41 calcinados apresentaram perfis de isoterma do tipo IV, segundo classificação proposta pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry* – IUPAC). As curvas de adsorção exibem três estágios bem definidos:

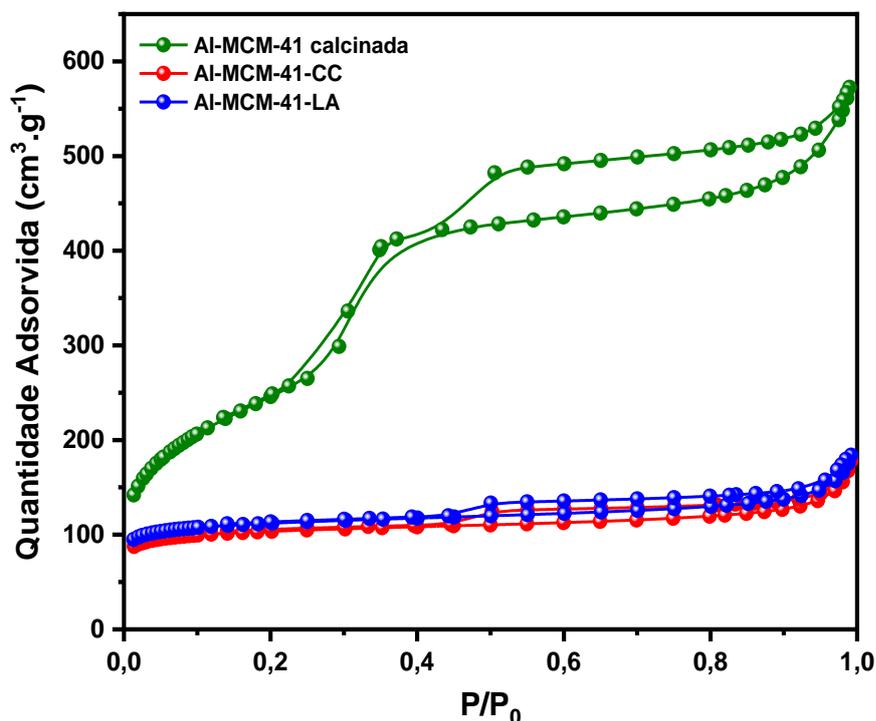
- (i) Ligeiro aumento na captação de N_2 observada em baixas pressões relativas ($P/P_0 < 0,25$), formando mono e multicamadas nas paredes dos poros;
- (ii) Inflexão em pressões relativas intermediárias ($0,25 < P/P_0 < 0,40$), que está relacionado à ocorrência de condensação capilar-anel dentro dos pequenos mesoporos;
- (iii) Platô com uma pequena inclinação em pressões relativas mais altas ($P/P_0 > 0,4$), correspondente a multicamadas de N_2 adsorvido na superfície externa dos sólidos (CHEN e WANG, 2002).

Figura 30 – Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 das amostras Si-MCM-41 calcinada, depositado carbono e tratada com ácido.



Fonte: Autor, 2021.

Figura 31 – Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ das amostras Al-MCM-41 calcinada, depositado carbono e tratada com ácido.



Fonte: Autor, 2021.

Além disso, é observado nos materiais Si-MCM-41 e Al-MCM-41 calcinados a presença de um loop de histerese do tipo HI em pressões relativas entre 0,4 e 0,9, sendo típico de materiais com formato cilíndrico e tamanho de poros uniformes (CHEN e WANG, 2002).

As amostras modificadas por deposição de carbono e lavagem ácida exibem perfis de isoterma tipo I em pressões relativas inferiores a 0,45, estando relacionada à presença de microporos, e apresentam ainda perfis tipo IV com condensação capilar na faixa de $P/P_0 = 0,5-1,0$, indicando a presença de mesoporosos. As isotermas apresentam um loop de histerese do tipo HIII, típico de estruturas de partículas agregadas com diferentes geometrias, mas com tamanhos uniformes (NA *et al.*, 2013).

As propriedades texturais obtidas através da adsorção-dessorção de nitrogênio estão listadas na Tabela 3. A amostra Si-MCM-41-calcinada apresentou maior valor de área superficial ($S_{BET} = 885 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) mas menores valores de diâmetro de poro ($D_{Poros} = 3,20 \text{ nm}$) e volume de poro ($V_{Poros} = 0,72 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$), em comparação com a amostra Al-MCM-41-calcinada ($S_{BET} = 853 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, $D_{Poros} = 3,90 \text{ nm}$ e $V_{Poros} = 0,83 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$). Isso seria uma indicação de que as moléculas de N₂ adsorvem mais fortemente em superfícies de MCM-41 contendo sílica do que aquelas compostas por alumínio. Porém, esse resultado pode ter acontecido devido a

mudanças na estrutura tridimensional da MCM-41 com a introdução de íons de Al (LA-SALVIA *et al.*, 2017).

Os materiais modificados pela deposição de carbono e lavagem ácida mostraram uma redução significativa na área superficial (S_{BET}) e valores de volume de poros (V_{Poros}) em comparação com as amostras calcinadas. Isso possivelmente ocorreu, devido a depósitos de carbono bloqueando parte dos mesoporos, e após a lavagem ácida parte destes depósitos foram degradados juntamente com a lixiviação estrutural de átomos de Si, resultando na geração de microporos e uma estrutura com sistema bimodal de poros (micro-mesoporos).

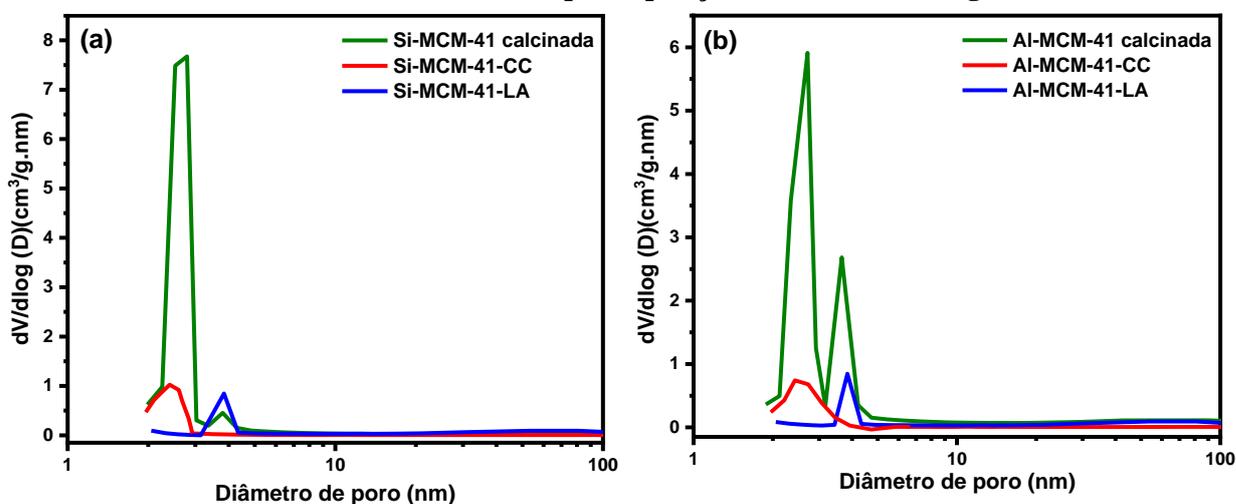
Tabela 3 – Propriedades texturais das amostras MCM-41 calcinadas e modificadas.

Amostra	A_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	A_{Micro} ($m^2.g^{-1}$)	A_{Ext} ($m^2.g^{-1}$)	D_{poro} (nm)	V_{Poros} ($cm^3.g^{-1}$)	V_{Micro} ($cm^3.g^{-1}$)
Si-MCM-41-calcinada	885	-	-	3,20	0,72	-
Si-MCM-41-CC	356	257	99	1,80	0,16	0,10
Si-MCM-41-LA	663	224	439	2,60	0,43	0,09
Al-MCM-41-calcinada	853	-	-	3,90	0,83	-
Al-MCM-41-CC	392	310	82	2,30	0,23	0,12
Al-MCM-41-CC-LA	411	320	91	2,30	0,24	0,13

Fonte: Autor, 2021.

As curvas de distribuição de tamanhos de poros BJH para as peneiras moleculares do tipo MCM-41 calcinadas e modificadas são apresentadas na Figura 32.

Figura 32 – Curvas de distribuição de poros BJH para as amostras (a) Si-MCM-41 e (b) Al-MCM-41 calcinadas e modificadas por deposição de carbono e lavagem ácida.



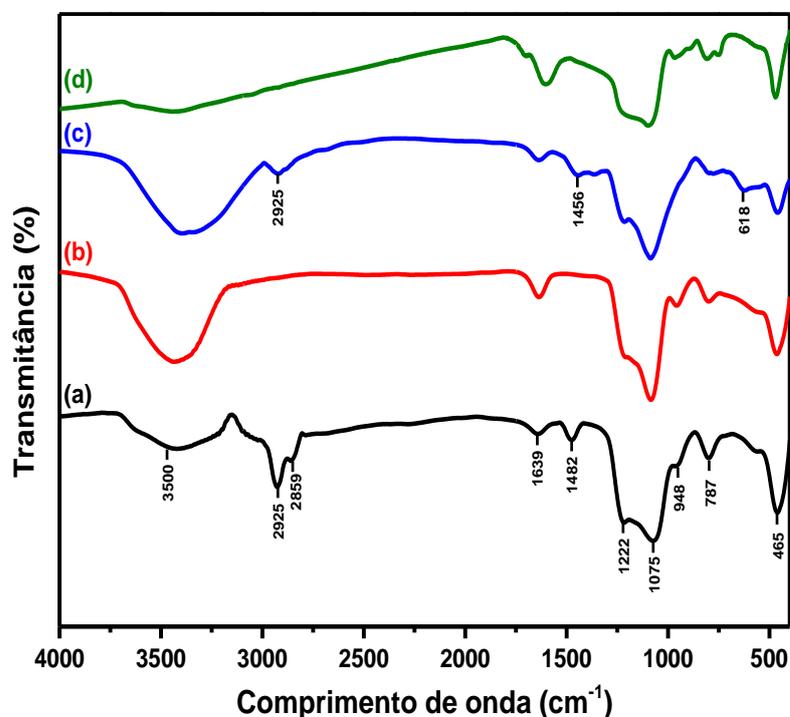
Fonte: Autor, 2021.

Os resultados apresentados nas curvas de distribuição de poros BJH demonstram que os materiais calcinados Si-MCM-41 e Al-MCM-41 têm perfis de distribuição semelhantes com dois picos entre 1 e 4 nm. Após a deposição de carbono, há uma redução significativa do primeiro pico e o desaparecimento do segundo, isso indica que carbonização da glicose nas superfícies dos materiais provocou um bloqueio parcial dos mesoporos. Em contrapartida, após a lavagem ácida, houve uma redução da mesoporosidade, com o desaparecimento do primeiro pico e uma diminuição da intensidade do segundo pico, possivelmente devido à geração de microporosidade nos materiais e/ou bloqueio parcial dos mesoporos por resíduos carbonáceos remanescentes.

5.1.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

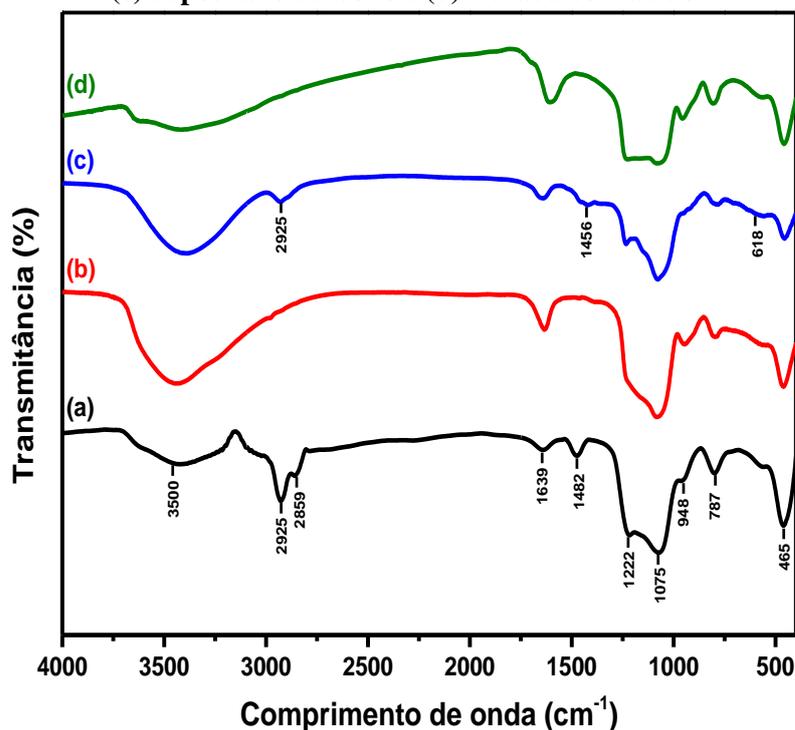
Os espectros de FTIR para os materiais Si-MCM-41 e Al-MCM-41 sintetizados e modificados estão ilustrados nas Figuras 33 e 34, respectivamente.

Figura 33 – Espectros de FTIR de amostras Si-MCM-41: (a) sintetizada, (b) calcinada, (c) depositado carbono e (d) tratada com ácido.



Fonte: Autor, 2021.

Figura 34 – Espectros de FTIR de amostras Al-MCM-41: (a) sintetizada, (b) calcinada, (c) depositado carbono e (d) tratada com ácido.



Fonte: Autor, 2021.

Para todas as amostras, as bandas observadas em 1222 e 1075 cm^{-1} são características do estiramento assimétrico Si–O–Si. Observa-se ainda, a formação de um “ombro” na banda 948 cm^{-1} indicando uma mudança na vizinhança do grupo Si–OH devido ao aparecimento de uma nova faixa de vibração Si–O–Si que se manifesta na mesma posição. As bandas em 787 e 465 cm^{-1} ocorrem devido ao estiramento simétrico Si–O–Si e a inflexão Si–O–Si, respectivamente. A banda em torno de 3500 cm^{-1} está relacionada a vibrações da hidroxila no grupo silanol situado na superfície dos canais da MCM-41 e moléculas de água adsorvida no material, indicando a hidrofilicidade da estrutura MCM-41. Além disso, a banda observada em 1639 cm^{-1} está relacionada ao estiramento de moléculas de água, uma vez que a MCM-41 tende a adsorver umidade (SILVA *et al.*, 2015).

Para as amostras Si-MCM-41 e Al-MCM-41 sintetizadas, as bandas em 2925 e 2859 cm^{-1} se referem ao modo de estiramento das ligações CH dos grupos $\nu\text{CH}(-\text{CH}_3)$ e $\nu\text{CH}(-\text{CH}_2)$, respectivamente, e a banda em 1482 cm^{-1} está associado à deformação dos grupos $\delta\text{CH}(-\text{CH}_3)$ e $\delta\text{CH}(-\text{CH}_2)$. Contudo, nos materiais calcinados, as bandas em torno de 1482, 2859 e 2925 cm^{-1} desapareceram, indicando que o direcionador orgânico foi completamente removido após o tratamento térmico (calcinação) (TAIB, ENDUD e KATUN,

2011).

Após a deposição de glicose, ambas as amostras Si-MCM-41-CC e Al-MCM-41-CC apresentaram bandas em 618 e 1456 cm^{-1} se referindo às vibrações dos grupos C–O e C–C, e em 2925 cm^{-1} , atribuído às vibrações dos grupos CH (IBRAHIM *et al.*, 2006). A lavagem ácida levou ao desaparecimento das bandas em torno de 618, 1456 e 2926 cm^{-1} , indicando a lixiviação parcial do filme de carbono depositado na superfície das estruturas do tipo MCM-41.

A Tabela 4 apresenta um resumo das frequências vibracionais e suas respectivas atribuições às quais foram observadas nos materiais sintetizados, calcinados e modificados (deposição de carbono e lavagem ácida).

Tabela 4 – Resumo das frequências vibracionais e suas atribuições obtidas através do FTIR.

Comprimento de onda (cm^{-1})	Atribuição
3500	Vibrações da hidroxila no grupo silanol $\nu\text{OH}(\text{Si}-\text{O}-\text{H})$
2925	Estiramento das ligações CH dos grupos $\nu\text{CH}(-\text{CH}_3)$
2859	Estiramento das ligações CH dos grupos $\nu\text{CH}(-\text{CH}_2)$
1639	Estiramento de moléculas de água adsorvida $\delta\text{OH}(\text{H}_2\text{O})$
1482	Deformação dos grupos $\delta\text{CH}(-\text{CH}_3)$ e $\delta\text{CH}(-\text{CH}_2)$
1456	Vibrações dos grupos C–C
1222	Estiramento assimétrico da ligação $\nu\text{as}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$
1075	Estiramento assimétrico da ligação $\nu\text{as}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$
948	Estiramento assimétrico da ligação $\nu\text{as}(\text{Si}-\text{OH})$
787	Estiramento simétrico da ligação $\nu\text{s}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$
618	Vibrações dos grupos C–O
465	Inflexão da ligação $\nu\text{s}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$

Fonte: Autor, 2021.

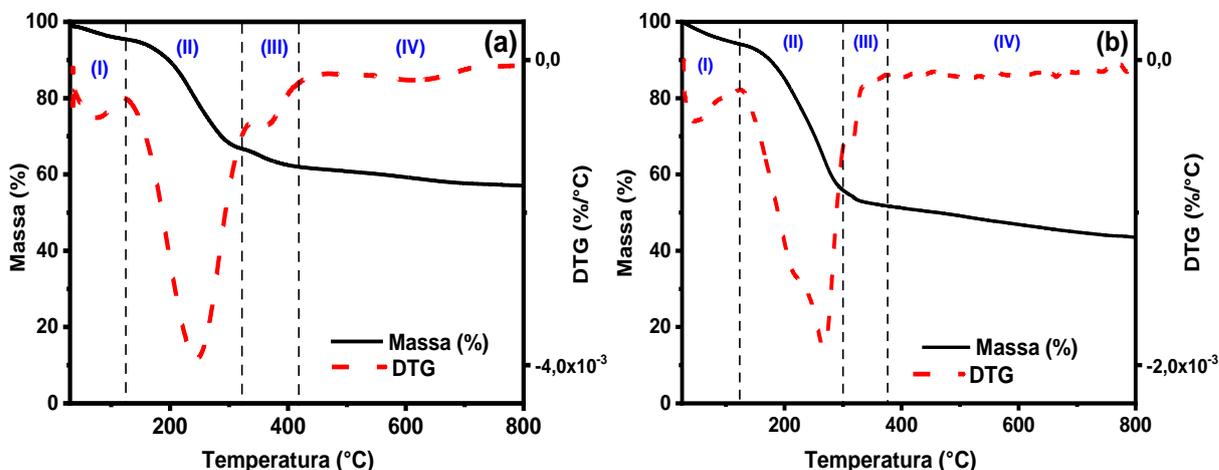
5.1.4 Análises térmicas

As curvas termogravimétricas TG/DTG para as amostras Si-MCM-41 e Al-MCM-41 sintetizadas são apresentadas na Figura 35. Esses perfis exibem basicamente quatro eventos principais de perda de massa (SOUZA *et al.*, 2004):

- (I) dessorção da água fisisorvida, na faixa de temperatura de 35 a 125 $^{\circ}\text{C}$;
- (II) decomposição do surfactante, entre 125 e 325 $^{\circ}\text{C}$;
- (III) condensação dos grupos silanol e decomposição do surfactante, de 325 a 425 $^{\circ}\text{C}$

(IV) condensação de grupos silanol residual (desidroxilação), entre 425 e 800 °C.

Figura 35 – Curvas TG/DTG das amostras: (a) Si-MCM-41 e (b) Al-MCM-41 sintetizadas.

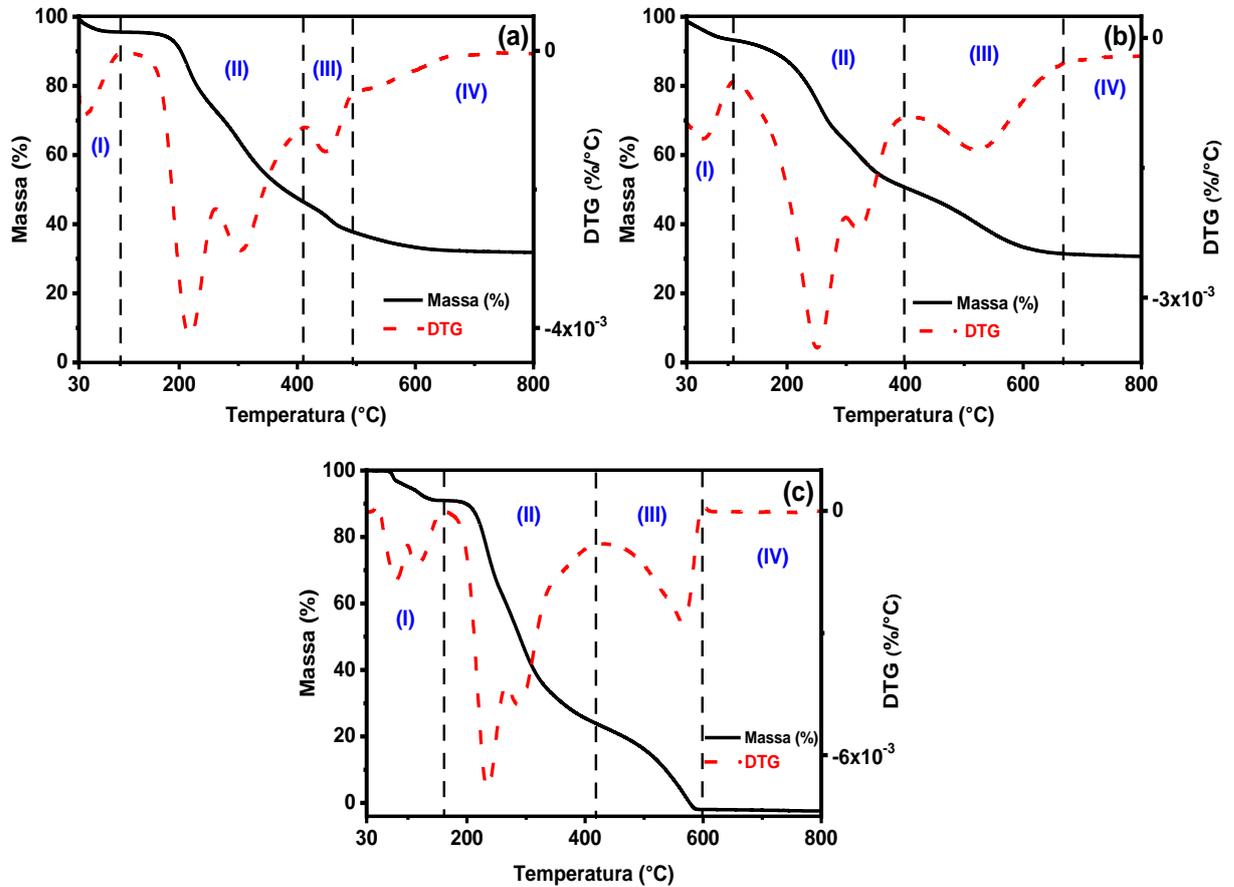


Fonte: Autor, 2021.

A Figura 36 apresenta as curvas TG/DTG das amostras Si-MCM-4-CC, Al-MCM-41-CC e glicose comercial pura. Perfis semelhantes de decomposição são observados entre os materiais recobertos com carbono e a glicose pura, com evidência de quatro estágios de reações bem distintos (ORSI, 1973):

- (I) se refere a remoção de moléculas de água fracamente adsorvidas a superfície dos materiais, na faixa de temperatura: 30-105 °C para Si-MCM-41-CC, 30-108 °C para Al-MCM-41-CC e 30-160 °C para glicose pura,
- (II) parte da glicose polimeriza-se com formação de oligo- e polissacarídeos, onde este processo é acompanhada pela formação de água que evapora, na faixa de temperatura: 105-409 °C para Si-MCM-41-CC, 108-397 °C para Al-MCM-41-CC e 160-417 °C para glicose pura,
- (III) a glicose residual se decompõe com a formação de oxo e outros compostos não identificados, incluindo um “material de coloração marrom”. O polissacarídeo associado e “material marrom” são decompostos, o primeiro se tornando insolúvel e o polissacarídeo também sendo convertido em “material marrom”, na faixa de temperatura: 409-494 °C para Si-MCM-41-CC, 397-668 °C para Al-MCM-41-CC e 417-600 °C para glicose pura,
- (IV) decomposição dos produtos formados pelas mais diversas substâncias, na faixa de temperatura: 494-800 °C para Si-MCM-41-CC, 668-800 °C para Al-MCM-41-CC e 600–800 °C para glicose pura.

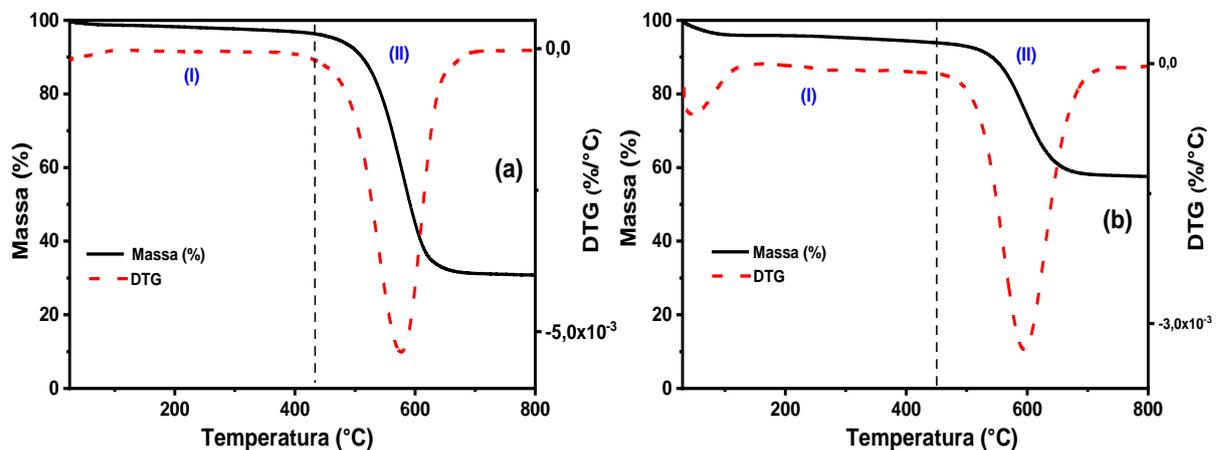
Figura 36 – Curvas TG/DTG das amostras após a deposição de carbono e da glicose comercial:
 (a) Si-MCM-41-CC, (b) Al-MCM-41-CC e (c) glicose comercial pura.



Fonte: Autor, 2021.

A Figura 37 dispõe as curvas TG/DTG das amostras (a) Si-MCM-41-LA e (b) Al-MCM-41-LA.

Figura 37 – Curvas TG/DTG das amostras após a lavagem ácida: (a) Si-MCM-41-LA e (b) Al-MCM-41-LA.



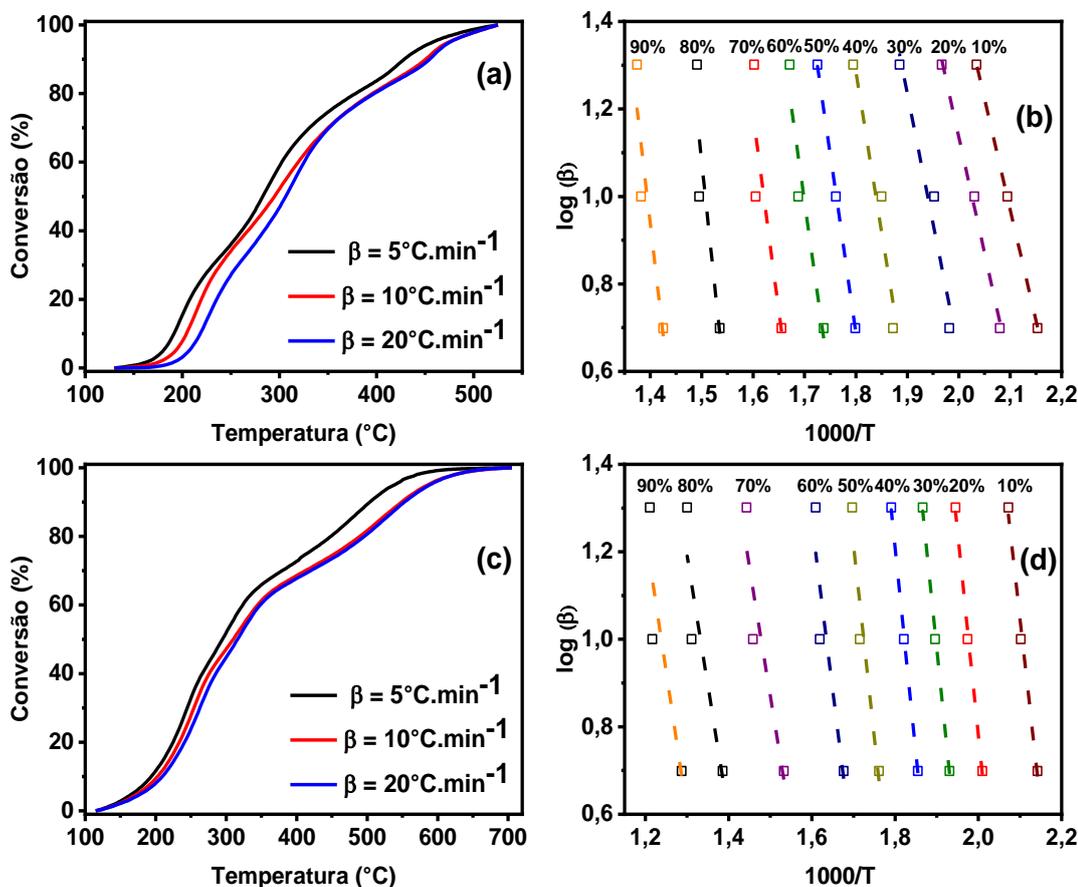
Fonte: Autor, 2021.

Os perfis dispostos na Figura 37 apresentam um comportamento semelhante denotados em dois eventos:

- (I) ocorre a evaporação da água fisicamente adsorvida e estrutural, a partir da temperatura ambiente até 425 °C,
- (II) a perda da massa ocorre devido à oxidação do carbono residual existente na superfície e dentro dos poros dos sólidos, na faixa de temperatura de 425 até 725 °C (NASCIMENTO, SILVA e MEILI, 2018; Wang *et al.* 2008).

Os dados de perda de massa dos estágios (II) e (III), obtidos a partir das curvas na Figura 36, foram convertidos em dados de conversões antes de serem submetidos ao ajuste cinético pelo Modelo Flynn-Wall-Ozawa. Considerando que a perda de massa total corresponde a 100% da conversão, portanto as perdas de massas em temperaturas inferiores foram normalizadas em relação à perda de massa total originando assim a curva de conversão. A Figura 38 apresenta um conjunto de curvas de conversão de degradação e os gráficos logarítmicos das taxas de aquecimento em relação aos respectivos valores das temperaturas absolutas que produzem curvas linearizadas, cujo inclinação é proporcional à energia de ativação (E_a). Os valores médios de E_a obtidos foram $E_a = 147 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para Si-MCM-41-CC e $E_a = 145 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para Al-MCM-41-CC, indicando uma interação semelhante entre a glicose e a superfície de ambos os materiais MCM-41.

Figura 38 – Conversão e ajuste cinético pelo Modelo Flynn-Wall Ozawa: (a), (b) Si-MCM-41-CC – $R^2 = 0,93-1$, (c), (d) Al-MCM-41-CC – $R^2 = 0,90-1$.

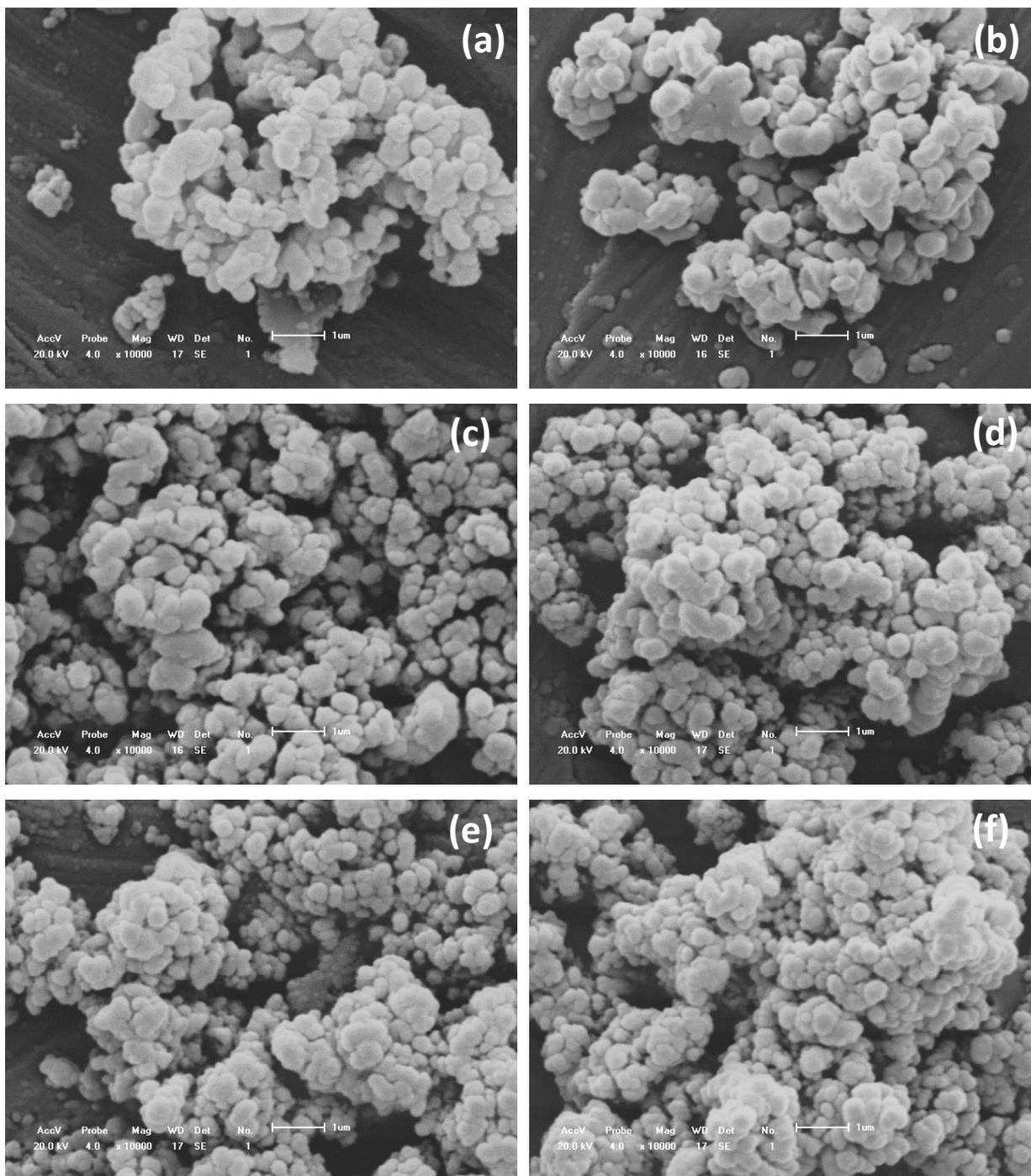


Fonte: Autor, 2021.

5.1.5 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 39 mostra as micrografias das amostras da MCM-41 calcinadas e modificadas. As morfologias das amostras Si-MCM-41-calcinada e Al-MCM-41-calcinada consistem em agregados de partículas esféricas e hexágonos imperfeitos menores que $1\ \mu\text{m}$. Após a deposição de glicose e carbonização (Si-MCM-CC e Al-MCM-41-CC), houve uma mudança nas características morfológicas desses materiais, com o surgimento de uma fase amorfa interpartículas, que foi parcialmente removido após a lavagem ácida (Si-MCM-LA e Al-MCM-41-LA), gerando estruturas agregadas com partículas irregulares, denotando um efeito direto do tratamento pós-síntese, não apenas na remoção da camada de carbono superficial, mas também na lixiviação estrutural de átomos de Si.

Figura 39 – Micrografias das amostras: (a) Si-MCM-41-calcinada, (b) Si-MCM-41-CC, (c) Si-MCM-41-LA, (d) Al-MCM-41-calcinada, (e) Al-MCM-41-CC e (f) Al-MCM-41-LA.



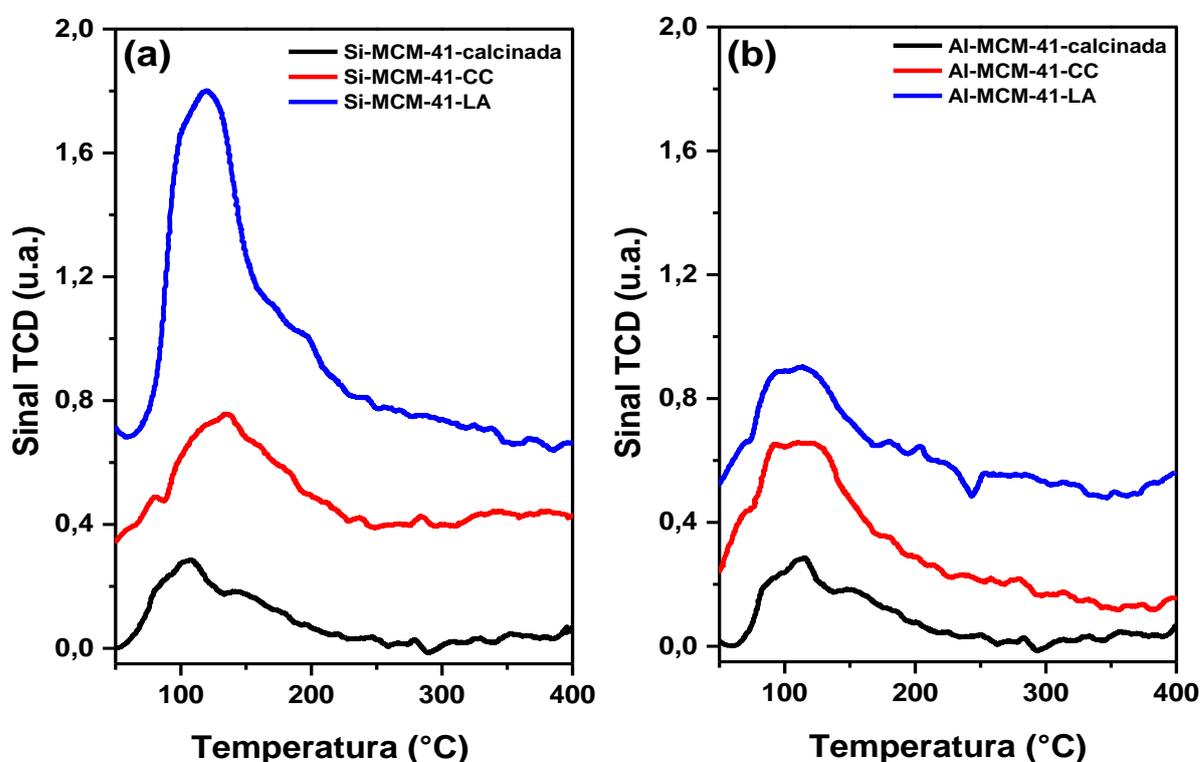
Fonte: Autor, 2021.

5.1.6 TPD-CO₂

A força de sítios básicos das amostras MCM-41 calcinadas e modificadas foram estudadas por TPD-CO₂ (Figura 40). Todos os perfis de dessorção apresentaram um único

evento, entre 50 a 250°C. Os materiais calcinados denotaram uma baixa intensidade, demonstrando uma menor força básica, o que é reflexo de uma baixa densidade de sítios básicos, e tão como, da fraca interação das moléculas de CO₂ com a sílica pura (APPATURI, SELVARAJ e HAMID, 2018). Contudo, ao promover as modificações pós-síntese nesses materiais (deposição de carbono e lavagem ácida), houve um aumento significativo na intensidade do pico de dessorção, o que indica em um incremento da força básica destes materiais.

Figura 40 – Perfis de TPD-CO₂ das amostras calcinadas e modificadas (a) Si-MCM-41 e (b) Al-MCM-41.



Fonte: Autor, 2021.

A Tabela 5 dispõe as densidades totais de sítios básicos e a quantidade de CO₂ adsorvido obtidas através da integral de área do evento de dessorção de CO₂. As amostras mesoporosas calcinadas apresentaram valores próximos de basicidade, essa pequena diferença se deve a presença dos átomos de alumínio na rede estrutural da Al-MCM-41-calcinada. Após a deposição de carbono verificou-se um pequeno aumento em relação às amostras calcinadas, possivelmente devido a uma maior afinidade das moléculas de CO₂ com os compostos carbonáceos em relação à sílica. Após a lavagem ácida, a densidade total de sítios básicos

aumentou em 316 % (1,00 para 3,16 $\mu\text{mol de CO}_2\cdot\text{g}^{-1}$) para a Si-MCM-41-LA e 227% (0,82-2,27 $\mu\text{mol de CO}_2\cdot\text{g}^{-1}$) para a Al-MCM-41-LA, indicando que provavelmente a lixiviação parcial de átomos de silício, e tão como a formação de camadas de carbono intraestrutural, promoveu o incremento da densidade de sítios básicos desses materiais. Dessa forma, as amostras sintetizadas e modificadas apresentam da maior para a menor, quantidade de CO_2 adsorvido: Si-MCM-41-LA > Al-MCM-41-LA > Si-MCM-41-CC > Al-MCM-41-CC > Al-MCM-41-calcinada > Si-MCM-41-calcinada. Esses resultados sugerem que os materiais modificados pela deposição de carbono e tratados com ácido adsorvem uma maior quantidade de CO_2 , corroborando com os resultados discutidos anteriormente.

Tabela 5 – Densidade total de sítios básicos e quantidade de CO_2 adsorvido.

Amostra	Sítios básicos totais ($\mu\text{mol}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{ads}}$)	q ($\text{mg}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{ads}}$)
Si-MCM-41-calcinada	1,00	0,04
Si-MCM-41-CC	1,63	0,07
Si-MCM-41-LA	3,16	0,14
Al-MCM-41-calcinada	0,82	0,04
Al-MCM-41-CC	1,10	0,05
Al-MCM-41-LA	2,27	0,10

Fonte: Autor, 2021.

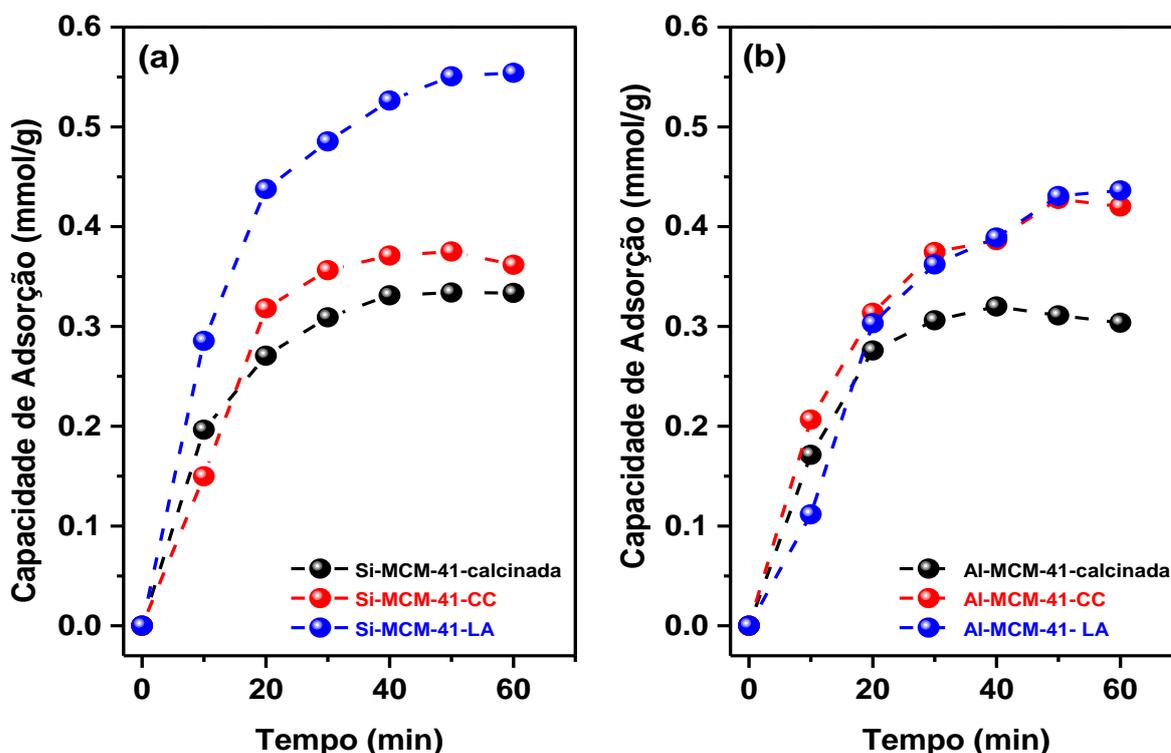
5.2 Medidas de adsorção de CO_2

As isotermas de adsorção de CO_2 para as amostras Si-MCM-41 e Al-MCM-41 calcinadas e modificadas são apresentadas na Figura 40 (a) e (b), respectivamente. As amostras calcinadas demonstraram capacidade de adsorção muito semelhante (Si-MCM-41-calcinada = 0,33 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ e Al-MCM-41-calcinada = 0,30 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), essa baixa capacidade de adsorção pode ser atribuída à fraca interação entre a superfície dos materiais e as moléculas de CO_2 , pois como a MCM-41 é constituída essencialmente por sílica amorfa, essa possui caráter neutro e pouca densidade de sítios básicos (MUCHAN, SAIWAN e NITHITANAKUL, 2020).

Santos e colaboradores (2015) mediram a capacidade de adsorção de CO_2 da MCM-41 ($S_{\text{BET}} = 856 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, $V_{\text{Poros}} = 0,95 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ e $D_{\text{Poros}} = 2,7 \text{ nm}$) a 1 bar e 30 °C, relatando uma capacidade de adsorção de 0,5 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$. Rao *et al.* (2018) descrevem que a MCM-41

($S_{\text{BET}} = 992 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $V_{\text{Poroso}} = 0,691 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) forneceu uma capacidade de adsorção de CO_2 de $0,75 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e 1 atm . Le, Lee e Park (2014) obtiveram um valor de capacidade de adsorção aproximada de $0,25 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e pressão atmosférica, para a MCM-41 ($S_{\text{BET}} = 985 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $V_{\text{Poroso}} = 0,707 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e $D_{\text{Poroso}} = 2,87 \text{ nm}$). A diferença nos valores de capacidade de adsorção de CO_2 relacionados nesse estudo e na literatura pode estar relacionada a variações nas propriedades texturais dos materiais (que afetam diretamente o transporte de moléculas de CO_2), acessibilidade e número de sítios básicos na estrutura. Além disso, a adsorção de CO_2 é um processo exotérmico que envolve dinâmica e fenômenos termodinâmicos, sendo favorecidos a menores temperaturas (WANG *et al.*, 2015).

Figura 41 – Isotermas de adsorção de CO_2 das amostras (a) Si-MCM-41 e (b) Al-MCM-41 (calcinaadas e modificadas) a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e pressão atmosférica.



Fonte: Autor, 2021.

A deposição de carbono nos materiais MCM-41 levou a diferentes desempenhos na adsorção de CO_2 . A amostra de sílica pura exibiu um pequeno aumento na capacidade de adsorção de CO_2 após a deposição de carbono, de $0,33 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ (Si-MCM-41-calcinada) para $0,36 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ (Si-MCM-41-CC), indicando uma baixa afinidade do adsorvato com a camada de carbono. Por outro lado, os sólidos contendo Al mostraram um aumento significativo na adsorção de CO_2 após a deposição de carbono, de $0,30 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ (Al-MCM-41-calcinada)

para $0,42 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ (Al-MCM-41-CC). Isso devido ao bloqueio de sítios ácidos gerados pelos átomos de Al, o que reduziu a repulsão entre a superfície do sólido e as moléculas de CO_2 e, portanto, aumentou a capacidade de adsorção.

Após a lavagem ácida, o comportamento oposto foi observado. A pequena mudança na capacidade de adsorção das amostras contendo Al entre as etapas de deposição de carbono e lavagem ácida, com Al-MCM-41-CC = $0,42 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ para Al-MCM-41-LA = $0,44 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$. Este fato é resultado da exposição dos sítios ácidos gerados pelo Al, após a lixiviação de parte das espécies carbonáceas, levando a uma diminuição na adsorção de CO_2 . Em contraste, o desempenho dos materiais de sílica pura aumentou significativamente entre essas etapas, com Si-MCM-41-CC = $0,36 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ para Si-MCM-41-LA = $0,55 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$. Esta diferença pode ser atribuída ao aumento significativo nos valores de área superficial externa e volume de poros para a amostra Si-MCM-41-LA (tratada com ácido).

As mudanças no comportamento de adsorção de CO_2 nos materiais MCM-41 tratados com ácido em comparação com as amostras calcinadas podem estar relacionadas com a formação de multicamadas no adsorvato, condensação capilar nos mesoporos e preenchimento de microporos. A capacidade de adsorção foi aumentada em 66% ($0,33$ para $0,55 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) para a Si-MCM-41-LA e 44% ($0,3$ para $0,44 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) para a Al-MCM-41-LA, representando uma melhoria significativa no desempenho dos adsorventes para captura de CO_2 .

A impregnação de aminas orgânicas em suportes mesoporosos promove um aumento na capacidade de adsorção, devido às interações ácido-base, afinidade entre o CO_2 e os grupos amino imobilizados na superfície externa e dentro dos poros do adsorvente (SANTOS *et al.*, 2015; RAO *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2015). No entanto, esses grupos orgânicos não são estáveis em elevadas temperaturas e começam a se decompor a partir de $200 \text{ }^\circ\text{C}$, limitando a aplicação de tais materiais mesoporosos como adsorventes recicláveis que requerem altas temperaturas de regeneração (SHEN, CHEN e KAWI, 2004). Nesse contexto, as estruturas micro-mesoporosas geradas através da deposição de carbono e lavagem ácida pode representar uma forma alternativa de produzir adsorventes com elevada estabilidade térmica e capacidade de adsorção de CO_2 , tornando-se adequados para aplicação em processos de separação cíclica de captura de dióxido de carbono.

6 CONCLUSÕES

- As análises de DRX demonstraram que as amostras sintetizadas apresentaram as propriedades características da mesoestrutura da MCM-41. A deposição de carbono levou a uma redução de ordenamento estrutural dos materiais, com a lavagem ácida promovendo a perda completa do arranjo hexagonal mesoporoso.
- As amostras calcinadas apresentaram perfis de isotermas do tipo IV, típicas de materiais com mesoporos cilíndricos bem definidos. As amostras modificadas por deposição de carbono e lavagem ácida exibiram perfis de isotermas dos tipos I e IV, as quais estão relacionadas a presença de microporos e mesoporos, respectivamente. O tratamento pós-síntese (deposição de carbono e lavagem ácida) promoveu a geração de estruturas com sistema bimodal de poros (micro-mesoporos).
- As bandas de transmitância características da mesoestrutura da MCM-41 foram observadas em todas as amostras. Após a deposição de carbono, foi constatado bandas associadas às ligações da glicose as matrizes de sílica. A lavagem ácida levou ao desaparecimento dessas bandas, indicando lixiviação parcial do filme de carbono depositado na superfície da MCM-41.
- As análises de TG/DTG demonstraram que os valores médios de E_a obtidos através do ajuste do Modelo cinético Flynn-Wall-Ozawa foram $E_a = 147 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para Si-MCM-41-CC e $E_a = 145 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para Al-MCM-41-CC, indicando uma interação semelhante entre a glicose e a superfície das amostras Si-MCM-41-CC e Al-MCM-41-CC.
- A amostras calcinadas apresentaram morfologia de agregados de partículas esféricas e hexágonos imperfeitos menores que $1 \mu\text{m}$. Após a deposição de carbono, houve o surgimento de uma fase amorfa interpartículas, que foi parcialmente removido após a lavagem ácida, gerando estruturas agregadas com partículas irregulares.
- Todas as amostras apresentaram os perfis de dessorção de CO_2 com um único evento, entre 50 a $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Os materiais calcinados denotaram uma baixa intensidade, demonstrando uma menor força básica, reflexo de uma baixa densidade de sítios

básicos e da fraca interação das moléculas de CO₂. As modificações pós-síntese promoveram um aumento da força básica, indicando um incremento da densidade de sítios básicos destes materiais.

- A deposição de carbono nos materiais MCM-41 levou a um pequeno aumento na capacidade de adsorção de CO₂ (0,33 para 0,36 mmol·g⁻¹ para Si-MCM-41 e 0,30 para 0,42 mmol·g⁻¹ para Al-MCM-41) indicando uma baixa afinidade do adsorvato com a camada de carbono e/ou a formação de depósitos carbonáceas bloqueando parte dos sítios básicos. Após a lavagem ácida, a porosidade secundária criada pelo tratamento pós-síntese proporcionou um aumento significativo na capacidade de adsorção de CO₂ em comparação as amostras precursoras (aproximadamente 66% para Si-MCM-41-LA e 44% para Al-MCM-41-LA), demonstrando a eficiência da metodologia empregada na melhoria do desempenho da MCM-41 como adsorvente promissor na adsorção de CO₂.

7 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Dentre os principais estudos para dar sequência a este trabalho pode-se destacar:

- Realização da modelagem cinética, termodinâmica e isotermas de adsorção de CO₂ com a finalidade de estudar os fenômenos de transferência de massa e de superfície aos quais estão envolvidos o adsorvente e o adsorvato;
- Estudar os ciclos de regeneração dos materiais para verificar a aplicabilidade comercial desses adsorventes;
- Estudar a interação das fases micro e mesoporosa através da técnica de RMN de ²⁹Si, RMN de ²⁷Al e RMN de ¹²C para as amostras modificadas por deposição de carbono e lavagem ácida;
- Avaliar diferentes proporções de glicose/suporte na formação de uma monocamada de carbono em materiais mesoporosos do tipo MCM-41;
- Estudar a aplicação de diferentes fontes de carbono utilizando a metodologia CCA, tais como: sacarose, galactose, frutose, lactose, maltose, amido e celulose.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AARON, D.; TSOURIS, C. Separation of CO₂ from flue gas: a review. **Separation science and technology**, v. 40, n. 1-3, p. 321-348, 2005.

AGUDELO, J.L.; HENSEN, E. J. M.; GIRALDO, S. A.; HOYOS, L. J. Influence of steamcalcination and acid leaching treatment on the VGO hydrocracking performance of faujasite zeolite. **Fuel Processing Technology**, v. 133, p. 89–96, 2015.

AL-NAYILI, A.; YAKABI, K; HAMMOND, C. Hierarchically porous BEA stannosilicates as unique catalysts for bulky ketone conversion and continuous operation. **Journal of Materials Chemistry A: Materials for energy and sustainability**, v. 00, p. 1–10, 2016.

APPATURI, J. N.; SELVARAJ, M.; HAMID, S. B. A. Synthesis of 3-(2-furylmethylene)-2, 4-pentanedione using DL-Alanine functionalized MCM-41 catalyst via Knoevenagel condensation reaction. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 260, p. 260-269, 2018.

BECK, J. S., VARTULI, J. C., ROTH, W. J., LEONOWICZ, M. E., KRESGE, C. T., SCHMITT, K. D., HIGGINS, J. B. 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.

BELAISSAOUI, B.; FAVRE, E. Membrane separation processes for post-combustion carbon dioxide capture: state of the art and critical overview. **Oil & Gas Science and Technology–Revue d'IFP Energies nouvelles**, v. 69, n. 6, p. 1005-1020, 2014.

BOORMAN, P. M.; CHONG, K. Preparation of carbon-covered alumina using fluorohydrocarbons: a new acidic support material. **Applied Catalysis A: General**, v. 95, n. 2, p. 197-210, 1993.

BRAHMI, L., ALI-DAHMANE, T., HAMACHA, R., HACINI, S. Catalytic performance of Al-MCM-41 catalyst for the allylation of aromatic aldehydes with allyltrimethylsilane: comparison with TiCl₄ as Lewis acid. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 423, p. 31-40, 2016.

BURT, C. G., CIMA, R. R., KOLTUN, W. A., LITTLEJOHN, C. E., RICCIARDI, R., TEMPLE, L. K., BAXTER, N. N. Developing a research agenda for the American Society of Colon and Rectal Surgeons: results of a delphi approach. **Diseases of the colon & rectum**, v. 52, n. 5, p. 898-905, 2009.

CHEN, H.; WANG, Y. Preparation of MCM-41 with high thermal stability and complementary textural porosity. **Ceramics International**, v. 28, n. 5, p. 541-547, 2002.

CHEN, Y., LI, C., CHEN, X., LIU, Y., LIANG, C. Synthesis of ZSM-23 zeolite with dual structure directing agents for hydroisomerization of n-hexadecane. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 268, p. 216-224, 2018.

CHENG, K., KANG, J., HUANG, S., YOU, Z., ZHANG, Q., DING, J., WANG, Y. Mesoporous beta zeolite-supported ruthenium nanoparticles for selective conversion of synthesis gas to C5–C11 isoparaffins. **Acs Catalysis**, v. 2, n. 3, p. 441-449, 2012.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: CRC Press, 1999.

D'ALESSANDRO, D. M., SMIT, B., LONG, J. R. Carbon dioxide capture: prospects for new materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 35, p. 6058-6082, 2010.

DO, D. D. **Adsorption analysis: equilibria and Kinetics**. London: Imperial College Press, 1998.

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.

ENGLERT, A. H.; RUBIO, J. Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite. **International Journal of Mineral Processing**, v. 75, n. 1-2, p. 21-29, 2005.

FERON, P. H. M.; HENDRIKS, C. A. CO₂ capture process principles and costs. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 60, n. 3, p. 451-459, 2005.

FIGUEROA, J. D., FOUT, T., PLASYNSKI, S., MCILVRIED, H., SRIVASTAVA, R. D. Advances in CO₂ capture technology—the US Department of Energy's Carbon Sequestration Program. **International journal of greenhouse gas control**, v. 2, n. 1, p. 9-20, 2008.

FLEMING, J. **The callendar effect: the life and work of Guy Stewart Callendar (1898-1964)**. Springer Science & Business Media, 2013.

FLYNN, J. H.; WALL, L. A. General treatment of the thermogravimetry of polymers. **Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry**, v. 70, n. 6, p. 487, 1966.

GRECCO, S. T. F.; RANGEL, M. C.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 131-142, 2013.

HARLICK, P. J. E.; SAYARI, A. Applications of pore-expanded mesoporous silicas. 3. Triamine silane grafting for enhanced CO₂ adsorption. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 9, p. 3248-3255, 2006.

HERZOG, H.; DRAKE, E.; ADAMS, E. CO₂ capture, reuse, and storage technologies for mitigating global climate change. **A white paper**, p. 1-70, 1997.

HOFF, T. C., GARDNER, D. W., THILAKARATNE, R., PROANO-AVILES, J., BROWN, R. C., TESSONNIER, J. P. Elucidating the effect of desilication on aluminum-rich ZSM-5 zeolite and its consequences on biomass catalytic fast pyrolysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 529, p. 68-78, 2017.

HOFFMANN, F., CORNELIUS, M., MORELL, J., FRÖBA, M. Silica-based mesoporous organic–inorganic hybrid materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 20, p. 3216-3251, 2006.

HOUSE, K. Z., HARVEY, C. F., AZIZ, M. J., SCHRAG, D. P. The energy penalty of post-combustion CO₂ capture & storage and its implications for retrofitting the US installed base. **Energy & Environmental Science**, v. 2, n. 2, p. 193-205, 2009.

IBRAHIM, M., ALAAM, M., EL-HAES, H., JALBOUT, A. F., LEON, A. D. Analysis of the structure and vibrational spectra of glucose and fructose. **Eletica quimica**, v. 31, n. 3, p. 15-21, 2006.

IPCC. **IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change** [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, p. 442, 2005.

IPCC: **Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change** [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. Geneva, Switzerland, p. 151, 2014.

IUPAC, Nomenclature. symbols, units and their usage in spectrochemical analysis II. **Spectrochim. Acta B**, v. 33, n. 6, p. 241, 1978.

KANNICHE, M., GROS-BONNIVARD, R., JAUD, P., VALLE-MARCOS, J., AMANN, J. M., BOUALLOU, C. Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO₂ capture. **Applied Thermal Engineering**, v. 30, n. 1, p. 53-62, 2010.

KAUFMAN, D. G.; FRANZ, C. M. **Biosphere 2000: protecting our global environment**. Kendall Hunt: Publishing Company, 2000.

KHALILPOUR, R., MUMFORD, K., ZHAI, H., ABBAS, A., STEVENS, G., RUBIN, E. S. Membrane-based carbon capture from flue gas: a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 103, p. 286-300, 2015.

KOSTOVA, N. G., KRALEVA, E., SPOJAKINA, A. A., GODOCIKOVA, E. B. P. Effect of preparation technique on the properties of Mo-containing Al-MCM-41. **Journal of materials science**, v. 42, n. 10, p. 3321-3325, 2007.

KOYTSOUMPA, E. I.; BERGINS, C.; KAKARAS, E. The CO₂ economy: Review of CO₂ capture and reuse technologies. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 132, p. 3-16, 2018.

KRESGE, C. T., LEONOWICZ, M. E., ROTH, W. J., VARTULI, J. C., BECK, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, v. 359, n. 6397, p. 710-712, 1992.

KUWAHARA, Y., KANG, D. Y., COPELAND, J. R., BOLLINI, P., SIEVERS, C., KAMEGAWA, T., JONES, C. W. Enhanced CO₂ adsorption over polymeric amines supported on heteroatom-incorporated SBA-15 silica: impact of heteroatom type and loading on sorbent structure and adsorption performance. **Chemistry—A European Journal**, v. 18, n. 52, p. 16649-16664, 2012.

KWAK, N. S., LEE, J. H., LEE, I. Y., JANG, K. R., SHIM, J. G. A study of the CO₂ capture pilot plant by amine absorption. **Energy**, v. 47, n. 1, p. 41-46, 2012.

LA-SALVIA, N., LOVÓN-QUINTANA, J. J., LOVÓN, A. S. P., VALENÇA, G. P. Influence of aluminum addition in the framework of MCM-41 mesoporous molecular sieve synthesized by non-hydrothermal method in an alkali-free system. **Materials Research**, v. 20, n. 6, p. 1461-1469, 2017.

LASHAKI, M. J., KHIAMI, S., SAYARI, A. Stability of amine-functionalized CO₂ adsorbents: a multifaceted puzzle. **Chemical Society Reviews**, v. 48, n. 12, p. 3320-3405, 2019.

LE, M. U. T., LEE, S. Y., PARK, S. J. Preparation and characterization of PEI-loaded MCM-41 for CO₂ capture. **International journal of hydrogen energy**, v. 39, n. 23, p. 12340-12346, 2014.

LI, B., DUAN, Y., LUEBKE, D., MORREALE, B. Advances in CO₂ capture technology: A patent review. **Applied Energy**, v. 102, p. 1439-1447, 2013.

LI, J., LOU, L. L., XU, C., LIU, S. Synthesis, characterization of Al-rich ZSM-12 zeolite and their catalytic performance in liquid-phase tert-butylation of phenol. **Catalysis Communications**, v. 50, p. 97-100, 2014.

LI, W., TU, C., ZHENG, J., LUO, Y., DA, Z. Influence of acid wash on the structural and catalytic properties of the hierarchical zeolite Y. **ChemistrySelect**, v. 1, n. 5, p. 934-939, 2016.

LIN, L., LIN, W., ZHU, Y. X., ZHAO, B. Y., XIE, Y. C., JIA, G. Q., LI, C. Uniformly carbon-covered alumina and its surface characteristics. **Langmuir**, v. 21, n. 11, p. 5040-5046, 2005.

LIU, Z. L., YANG, T. E., ZHANG, K., YAN, C. A. O., PAN, W. P. CO₂ adsorption properties and thermal stability of different amine-impregnated MCM-41 materials. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 41, n. 4, p. 469-475, 2013.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modifying zeolites for use in catalysis. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 885-892, 2001.

MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. Peneiras moleculares: Seleccionando as moléculas por seu tamanho. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**. Edição especial, 2001.

MASLIN, Mark. **Global warming: a very short introduction**. OUP Oxford, 2008.

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

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

MOFARAHI, M., KHOJASTEH, Y., KHALEDI, H., FARAHNAK, A. Design of CO₂ absorption plant for recovery of CO₂ from flue gases of gas turbine. **Energy**, v. 33, n. 8, p. 1311-1319, 2008.

MUCHAN, P.; SAIWAN, C.; NITHITANAKUL, M. Investigation of adsorption/desorption performance by aminopropyltriethoxysilane grafted onto different mesoporous silica for post-combustion CO₂ capture. **Clean Energy**, v. 4, n. 2, p. 120-131, 2020.

NA, J., LIU, G., ZHOU, T., DING, G., HU, S., WANG, L. Synthesis and catalytic performance of ZSM-5/MCM-41 zeolites with varying mesopore size by surfactant-directed recrystallization. **Catalysis letters**, v. 143, n. 3, p. 267-275, 2013.

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.

NASCIMENTO, R. C. S., SILVA, A. O. S., MEILI, L. Carbon-covered mesoporous silica and its application in Rhodamine B adsorption. **Environmental Technology**, v.39, n. 9, p. 1123-1132, 2018.

NASCIMENTO, R. F. D., LIMA, A. C. A. D., VIDAL, C. B., MELO, D. D. Q., RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2014.

ORSI, F. Kinetic studies on the thermal decomposition of glucose and fructose. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 5, p. 329–335, 1973.

ORTIZ, N. **Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} , em solução**. 2000. 176 f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) - Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2000.

OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. **Bulletin of the chemical society of Japan**, v. 38, n. 11, p. 1881-1886, 1965.

OZAWA, T. A new method of quantitative differential thermal analysis. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 39, n. 10, p. 2071-2085, 1966.

PAL, N.; BHAUMIK, A. Soft templating strategies for the synthesis of mesoporous materials: Inorganic, organic–inorganic hybrid and purely organic solids. **Advances in colloid and interface science**, v. 189, p. 21-41, 2013.

PATNAIK, P. **Handbook of Inorganic Chemicals**. New York: McGraw-Hill, 2003.

PEDROSA, A. M. G., SOUZA, M. J., MELO, D. M., ARAUJO, A. S. Cobalt and nickel supported on HY zeolite: Synthesis, characterization and catalytic properties. **Materials Research Bulletin**, v. 41, n. 6, p. 1105-1111, 2006.

PEREIRA, F. A. R. **Síntese, caracterização e avaliação catalítica do alumínio silicato mesoestruturado Al-MCM-41 na transesterificação de óleos vegetais**. 2010. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2010.

POPONI, D., BRYANT, T., BURNARD, K., CAZZOLA, P., DULAC, J., PALES, A. F., REMME, U. Energy Technology Perspectives 2016: Towards Sustainable Urban Energy Systems. **International Energy Agency**, 2016.

RAFIEE, A., KHALILPOUR, K. R., MILANI, D., PANAH, M. Trends in CO_2 conversion and utilization: A review from process systems perspective. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 6, n. 5, p. 5771-5794, 2018.

RAO, N., WANG, M., SHANG, Z., HOU, Y., FAN, G., LI, J. CO_2 adsorption by amine-functionalized MCM-41: a comparison between impregnation and grafting modification methods. **Energy & Fuels**, v. 32, n. 1, p. 670-677, 2018.

RIBEIRO, L. M. O. **Imobilização da enzima invertase em material mesoporoso SBA-15 com superfícies funcionalizadas por diferentes compostos orgânicos**. 2016. 107 f. Tese (Doutorado em Materiais) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, 2016.

ROCHELLE, G. T. Amine scrubbing for CO₂ capture. **Science**, v. 325, n. 5948, p. 1652-1654, 2009.

RONCONI, C. M.; SANTOS, T. C. Captura de CO₂ em materiais híbridos. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 1, p. 112-130, 2014.

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

RUBIN, E. S.; RAO, A. B. A Technical, Economic and Environmental Assessment of Amine-based CO₂ Capture Technology for Power Plant Greenhouse Gas Control. **Environ. Sci. Technol.**, v. 36, n. 20, p. 4467–4475, 2002.

SANTOS, T. C., BOURRELLY, S., LLEWELLYN, P. L., CARNEIRO, J. W. D. M., RONCONI, C. M. Adsorption of CO₂ on amine-functionalised MCM-41: experimental and theoretical studies. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 16, p. 11095-11102, 2015.

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

SCHWANKE, A. J., LOPES, C. W., CASTELL, S. B. Synthesis of mesoporous material from chrysotile-derived silica. **Materials Sciences and Applications**, v. 4, n. 8, p. 115-137, 2013.

SHEKAR, S. C., MURTHY, J. K., RAO, P. K., RAO, K. R. Selective hydrogenolysis of dichlorodifluoromethane on carbon covered alumina supported palladium catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 191, n. 1, p. 45-59, 2003.

SHEKAR, S. C., MURTHY, J. K., RAO, P. K. Pd supported on fluorinated carbon covered alumina (FCCA) a high-performance catalyst in the hydrodechlorination of dichlorodifluoromethane. **Catalysis Communications**, v. 4, n. 2, p. 39-44, 2003.

SHEN, S. C.; CHEN, X.; KAWI, S. CO₂ adsorption over Si-MCM-41 materials having basic sites created by postmodification with La₂O₃. **Langmuir**, v. 20, n. 21, p. 9130-9137, 2004.

SHINZATO, M. C. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: revisão crítica. **Revista do Instituto Geológico**, v. 27, n. 1-2, p. 65-78, 2007.

SILVA, A. E., RIBEIRO, L. M., SILVA, B. J., COSTA, T. P., MENEGUETTI, S. M., SILVA, A. O. Synthesis and characterization of mesoporous materials containing cerium, lanthanum and praseodymium by nonhydrothermal method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 75, n. 2, p. 413-423, 2015.

SILVA, D. C. M. **Adsorção de CO₂ em peneiras moleculares mesoporosas a base de óxido de alumínio**. 2020. 70 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, 2020.

SILVA, M. L. P. **Síntese e caracterização de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e Al-MCM-41 a partir de fontes alternativas de sílica e de alumínio**. 2009. 82 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2009.

SILVIA, S. C. G. S. **Síntese de materiais compósitos micro-mesoporosos visando a captura de CO₂**. 2015. 165 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Sergipe, Aracaju, SE, 2015.

SONG, C. Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing. **Catalysis today**, v. 115, n. 1-4, p. 2-32, 2006.

SOUSA, J. S. **Avaliação do uso de peneiras moleculares do tipo MCM-41 impregnadas com aminas para remoção de CO₂**. 2017. 81 f. Monografia (Curso de Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, PB, 2017.

SOUZA, M. J. B., SILVA, A. O. S., AQUINO, J. M., FERNANDES, V. J., ARAUJO, A. S. Kinetic study of template removal of MCM-41 nanostructured material. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 75, n. 2, p. 693-698, 2004.

SREEDHAR, I., VAIDHISWARAN, R., KAMANI, B. M., VENUGOPAL, A. Process and engineering trends in membrane-based carbon capture. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 68, p. 659-684, 2017.

STUCKY, G. D., HUO, Q., MARGOLESE, D. I., CIESLA, U., FENG, P., GIER, T. E., SIEGER, P. Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials. **Nature**, v. 368, n. 6469, p. 317-321, 1994.

TAIB, N. I., ENDUD, S., KATUN, M. N. Functionalization of mesoporous Si-MCM-41 by grafting with trimethylchlorosilane. **International Journal of Chemistry**, v. 3, n. 3, p. 2, 2011.

TUINIER, M. J., SINT-ANNALAND, M., KRAMER, G. J., KUIPERS, J. A. M. Cryogenic CO₂ capture using dynamically operated packed beds. **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. 1, p. 114-119, 2010.

TURLEY, C., BLACKFORD, J., WIDDICOMBE, S., LOWE, D., NIGHTINGALE, P. D., REES, A. P. Reviewing the impact of increased atmospheric CO₂ on oceanic pH and the marine ecosystem. **Avoiding dangerous climate change**, v. 8, p. 65-70, 2006.

UNVEREN, E. E., MONKUL, B. Ö., SARIOĞLAN, Ş., KARADEMİR, N., ALPER, E. Solid amine sorbents for CO₂ capture by chemical adsorption: A review. **Petroleum**, v. 3, n. 1, p. 37-50, 2017.

VASCHETTO, E. G., PECCHI, G. A., CASUSCELLI, S. G., EIMER, G. A. Nature of the active sites in Al-MCM-41 nano-structured catalysts for the selective rearrangement of cyclohexanone oxime toward ϵ -caprolactam. **Microporous and mesoporous materials**, v. 200, p. 110-116, 2014.

WANG, X., GUO, Q., ZHAO, J., CHEN, L. Mixed amine-modified MCM-41 sorbents for CO₂ capture. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 37, p. 90-98, 2015.

WANG, Y., LIN, L., ZHU, B. S., ZHU, Y. X., XIE, Y. C. Different dispersion behavior of glucose and sucrose on alumina and silica surfaces. **Applied surface science**, v. 254, n. 20, p. 6560-6567, 2008.

WU, L.; DEGIRMENCI, V.; MAGUSIN, P.C.M.M.; LOUSBERG, N. J.H.G.M.; HENSEN, E.J.M. Mesoporous SSZ-13 zeolite prepared by a dual-template method with improved performance in the methanol-to-olefins reaction. **Journal of Catalysis**, v. 298, p. 27-40, 2013.

XIAO, L., MAO, J., ZHOU, J., GUO, X., ZHANG, S. Enhanced performance of HY zeolites by acid wash for glycerol etherification with isobutene. **Applied Catalysis A: General**, v. 393, n. 1-2, p. 88-95, 2011.

XU, C., YIN, L., HUANG, B., LIU, H., CAI, M. An atom-efficient cross-coupling reaction of aryl iodides with triarylbiuthiums catalyzed by immobilization of palladium (II)-Schiff base complex in MCM-41. **Tetrahedron**, v. 72, n. 17, p. 2065-2071, 2016.

XU, X., SONG, C., ANDERSON, J. M., MILLER, G. B., SCARONI, A. W. Novel polyethylenimine-modified mesoporous molecular sieve of MCM-41 type as high-capacity adsorbent for CO₂ capture. **Energy & Fuels**, v. 16, n. 6, p. 1463-1469, 2002.

YILDIZ, M. G., DAVRAN, T., GÜNAY, M. E., YILDIRIM, R. CO₂ capture over amine-functionalized MCM-41 and SBA-15: exploratory analysis and decision tree classification of past data. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 31, p. 27-42, 2019.

YU, C. H., HUANG, C. H., TAN, C. S. A review of CO₂ capture by absorption and adsorption. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 12, n. 5, p. 745-769, 2012.

ZANGENEH, F. T.; SAHEBDELFAR, S.; RAVANCHI, M. T. Conversion of carbon dioxide to valuable petrochemicals: an approach to clean development mechanism. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 20, n. 3, p. 219-231, 2011.

ZELENAK, V., BADANIČOVÁ, M., HALAMOVA, D., ČEJKA, J., ZUKAL, A., MURAFKA, N., GOERIGK, G. Amine-modified ordered mesoporous silica: effect of pore size on carbon dioxide capture. **Chemical Engineering Journal**, v. 144, n. 2, p. 336-342, 2008.

ZHANG, X., TU, W., XIAO, M., LIU, Y., YE, J. MOFs-derived carbon covered alumina (CCA) supported Pt nanoparticles as catalyst for enantioselective hydrogenation. **Current Applied Physics**, v. 17, n. 10, p. 1347-1352, 2017.



TERMO DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIDADE DE DISSERTAÇÃO, TESE, TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO, ESPECIALIZAÇÃO OU MEMORIAL ACADÊMICO NO REPOSITÓRIO INSTITUCIONAL DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS (RIUFAL)

Na qualidade de titular dos direitos de autor da publicação, autorizo ao Repositório Institucional da Universidade Federal de Alagoas (RIUFAL) a disponibilizar, através do site <http://www.repositorio.ufal.br>, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei n. 9610/98, o texto integral da obra abaixo citada, conforme permissões assinaladas, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção de científica brasileira, a partir desta data.

1 Identificação do material bibliográfico

	Dissertação + Produto Educacional
	Dissertação
	Tese
X	Trabalho de Conclusão de Curso
	Especializações
	Memorial Acadêmico

2 Identificação da Dissertação, Tese, TCC, Especialização ou Memorial Acadêmico

Autor:	Diogo Pimentel de Sá da Silva		
Lattes	http://lattes.cnpq.br/3465259125832254		
Lattes Atualizado:	<input checked="" type="checkbox"/>	Sim	<input type="checkbox"/> Não
Orientador(a):	Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva		
Coorientador(a):	Msc. Bruno José Barros da Silva		

Membros da Banca:

1º Membro	Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva
2º Membro	Msc. Bruno José Barros da Silva
3º Membro	Profª. Drª. Soraya Lira Alencar
4º Membro	Msc. Thaís Regina Silva Ribeiro
5º Membro	

Data da Defesa:	29/01/2021
Titulação: Doutor / Mestre em:	Bacharel em Engenharia Química

Título da Dissertação, Tese, TCC, Especialização ou Memorial Acadêmico no idioma original:

Modificação de peneiras moleculares do tipo MCM-41 por deposição de carbono e lavagem ácida aplicadas na adsorção de CO ₂
--



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
REPOSITÓRIO INSTITUCIONAL
BIBLIOTECA CENTRAL



Palavras-chave no idioma original:

MCM-41; deposição de carbono; tratamento pós-síntese; lavagem ácida; adsorção de CO₂.

Título da Dissertação, Tese, TCC, Especialização ou Memorial Acadêmico em outro idioma (especifique):

Modification of molecular sieves of the MCM-41 type by carbon deposition and acid washing applied in CO₂ adsorption

Palavras-chave em outro idioma (especifique):

MCM-41; carbon deposition; post-synthesis treatment; acid wash; CO₂ adsorption

Programa de Defesa:

Área de conhecimento - CNPq:

Cinética Química e Catálise

3 Agência de Fomento:

4 Informação de acesso ao documento

Liberação para publicação	<input checked="" type="checkbox"/>	Total	<input type="checkbox"/>	Parcial
---------------------------	-------------------------------------	-------	--------------------------	---------

Em caso de liberação parcial, especifique os arquivos restritos:

A restrição (parcial ou total) poderá ser mantida por até um ano a partir da data de autorização da publicação. A extensão deste prazo requer justificativa junto ao RIUFAL. O resumo e os metadados (elementos referenciais) ficarão sempre disponibilizados.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
REPOSITÓRIO INSTITUCIONAL
BIBLIOTECA CENTRAL



5 Endereço do Autor para contato:

Logradouro:	Avenida Dr. Milton Hênio Netto de Gouveia	
Nº:288	Compl.: Bloco 4, Apartamento 201	CEP: 57083-410
Cidade: Maceió	Estado: Alagoas	
Tel.(s): (82) 99603-9021		
E-mail: diogopimentel.desa@gmail.com		
Data: 29/01/2021		

Diogo Pimentel de Sá da Silva

Assinatura do Autor

RIUFAL
Repositório Institucional da Ufal