



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

REVISÃO SOBRE SEQUESTRO DE CO₂ EM MATERIAIS MESOPOROSOS ESTRUTURADOS

João Pessoa

2020

RUAN DIONÍZIO SILVA

**REVISÃO SOBRE SEQUESTRO DE CO₂ EM MATERIAIS
MESOPOROSOS ESTRUTURADOS**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado a Universidade Federal da
Paraíba, Campus João Pessoa, como
parte dos requisitos para obtenção do
título de Bacharel em Engenharia
Química.

Orientador: Prof. Dr. Genaro Z. Clericuzi

João Pessoa

2020

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S586r Silva, Ruan Dionizio.

REVISÃO SOBRE SEQUESTRO DE CO2 EM MATERIAIS MESOPOROSOS
ESTRUTURADOS / Ruan Dionizio Silva. - João Pessoa,
2020.

40 f.

Orientação: Genaro Zenaide Clericuzi.
Monografia (Graduação) - UFPB/CT.

1. Adsorção, CO2, Materiais Mesoporosos. I. Clericuzi,
Genaro Zenaide. II. Título.

UFPB/BS/CT

CDU 54(043.2)

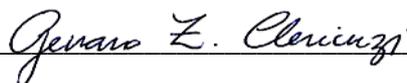
RUAN DIONÍZIO SILVA

**REVISÃO SOBRE SEQUESTRO DE CO₂ EM MATERIAIS
MESOPOROSOS ESTRUTURADOS**

Relatório Final de Trabalho Final de Curso apresentado à Coordenação do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal da Paraíba como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Trabalho aprovado em: 30 de novembro de 2020.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. GENARO ZENAIDE CLERICUZI - DEQ/CT/ UFPB)



Dr. FRANKLIN PESSOA AGUIAR - DEQ/CT/ UFPB



Quím. Industrial RAFAEL BATISTA DE AQUINO

RESUMO

Métodos eficientes e sustentáveis de captura de CO₂ estão sendo bastante almejados nas últimas décadas. Nesta revisão da literatura foram estudadas algumas peneiras moleculares mesoporosas que merecem destaque no sequestro de dióxido de carbono, bem como alguns fundamentos da adsorção.

Foram comparados os materiais de sílica: MCM-41, MCM-48, SBA-15 e alguns da família HMS e MSU. Foi discutido também sobre a funcionalização dessas peneiras moleculares utilizando aminas com o intuito de melhorar a capacidade de adsorção.

Por fim, foi feita uma breve comparação com outro método de captura de CO₂ pelo motivo de ter sido muito utilizado nas últimas décadas: a absorção utilizando aminas líquidas.

ABSTRACT

Efficient and sustainable CO₂ capture methods have been widely pursued in recent decades. In this literature review, some mesoporous molecular sieves that deserve to be highlighted in the sequestration of carbon dioxide were studied, as well as some fundamentals of adsorption.

The silica materials were compared: MCM-41, MCM-48, SBA-15 and some from the HMS and MSU family. It was also discussed about the functionalization of these molecular sieves using amines in order to improve the adsorption capacity.

Finally, a brief comparison was made with another method of capturing CO₂ because it has been widely used in recent decades: absorption using liquid amines.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Θ	Grau de Recobrimento
k_a	Constante de velocidade de adsorção
k_d	Constante de velocidade de dessorção
p	Pressão parcial
p_0	Pressão de vapor de saturação do adsorvato
N	Número total de sítios
K	Constante de equilíbrio cinética
V	Volume de recobrimento da amostra
V_m	Volume de recobrimento completo da amostra
K_F	Constante de Freundlich
n	Favorabilidade da adsorção
C	Constante da isoterma BET
$\Delta_{des} H$	Entalpia de dessorção da monocamada
$\Delta_{vap} H$	Entalpia de vaporização do adsorvato líquido
S	Área específica do material
L_{av}	Número de Avogadro
A_{ad}	Área de seção transversal de uma molécula de adsorvato
M_v	Volume ocupado por um mol de moléculas de adsorvato

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Comparação entre a adsorção física e química.....	13
Figura 2- As seis isotermas de adsorção segundo a classificação da IUPAC .	14
Figura 3- Os tipos de histereses segundo a IUPAC	15
Figura 4- Mecanismo de formação da MCM-41 e MCM-48	21
Figura 5- A peneira molecular SBA-15 e sua estrutura de poros	23
Figura 6- Esquema da funcionalização da superfície da MCM-41	25
Figura 7- Esquema da reação geral para a adsorção de CO ₂ por uma amina primária ou secundária.....	26

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS	11
2.1 OBJETIVO GERAL	11
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	11
3.1 ADSORÇÃO.....	11
3.1.1 ADSORÇÃO FÍSICA	12
3.1.2 ADSORÇÃO QUÍMICA	12
3.1.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	13
3.1.3.1 ISOTERMA DE LANGMUIR	16
3.1.3.2 ISOTERMA DE FREUNDLICH	18
3.1.3.3 ISOTERMA BET	18
3.2 MATERIAIS MESOPOROSOS DE SÍLICA	20
3.2.1 FAMÍLIA DE PENEIRAS MOLECULARES M41S.....	20
3.2.1.1 PENEIRA MOLECULAR MCM-41	22
3.2.1.2 PENEIRA MOLECULAR MCM-48	22
3.2.2 FAMÍLIA DE PENEIRAS MOLECULARES SBA-n.....	22
3.2.2.1 PENEIRA MOLECULAR SBA-15	22
3.2.3 FAMÍLIA DE PENEIRAS MOLECULARES HMS-n.....	23
3.2.4 FAMÍLIA DE PENEIRAS MOLECULARES MSU-X	24
3.2.5 FUNCIONALIZAÇÃO UTILIZANDO AMINAS	24
3.2.6 DADOS DA LITERATURA DE ALGUNS MATERIAIS MESOPOROSOS APLICADOS NA CAPTURA DE CO ₂	26
3.2.6.1 MCM-41	26
3.2.6.2 MCM-48	28
3.2.6.3 SBA-15	29
3.2.6.4 HMS.....	31
3.2.6.5 MSU.....	33
3.3 COMPARAÇÃO COM OUTRO MÉTODO DE CAPTURA DE CO ₂	34

3.3.1 ABSORÇÃO DE CO ₂ UTILIZANDO AMINAS LÍQUIDAS.....	34
4 CONSIDERAÇÕES FINAIS	35
REFERÊNCIAS.....	36

1 INTRODUÇÃO

Atualmente são muito comuns os debates acerca do efeito estufa e seus impactos nas condições climáticas do planeta. Os gases que merecem destaque com relação a este fenômeno são: o dióxido de carbono (CO_2), o óxido nitroso (N_2O), o metano (CH_4), e os clorofluorcarbonos (CFCs) (SANTOS, M. A., 2000).

Sabe-se que o principal causador do efeito estufa é o dióxido de carbono, gerado pela queima de combustíveis fósseis por ação humana, tornando-se necessárias soluções para atenuar a liberação do CO_2 na atmosfera e alcançar o desenvolvimento sustentável, visto que esses combustíveis são importantes fontes de energia (PENEDO, 2015; OLIVEIRA *et al.*, 2014).

Uma das formas eficientes de diminuir a emissão de dióxido de carbono na atmosfera é através do processo de captura. Como exemplo dessa tecnologia, tem-se duas opções bastante conhecidas: a absorção utilizando aminas líquidas e adsorção utilizando sólidos porosos. Devido ao fato da absorção dita anteriormente gerar rejeitos na sua recuperação, geralmente é mais vantajosa a utilização da adsorção gás-sólido que, além disso, possui fácil manipulação (PENEDO, 2015; OLIVEIRA *et al.*, 2014).

A adsorção de CO_2 pode ser alcançada usando vários materiais adsorventes, como carvões ativados, zeólitos, tipos de sílica mesoporosa imobilizada com amina, estruturas metal-orgânicas (MOFs) e polímeros orgânicos microporosos (MOPs) (UNVEREN *et al.*, 2017). Os materiais mesoporosos estruturados possuem uma grande vantagem por poderem ser manipulados quimicamente, alterando sua superfície e fazendo com que seja expandida sua área de aplicação. O SBA-15 e o MCM-41 são os materiais mesoporosos estruturados à base de sílica mais utilizados para processos de adsorção e catálise, possuindo uma grande aplicação para captura de CO_2 (PENEDO, 2015; SANTOS, S. 2013).

Este trabalho trata de uma revisão da literatura, dessa forma, visa utilizar de trabalhos científicos (teses, dissertações, artigos e monografias) publicados para fundamentar o tema em questão e estudar os resultados obtidos pela comunidade científica para então comparar os dados de seus respectivos autores nas últimas décadas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo do presente trabalho consiste em revisar as principais peneiras moleculares mesoporosas utilizadas e comparar seus desempenhos para a remoção de CO₂ por meio de dados pesquisados na literatura.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Revisar as principais peneiras moleculares mesoporosas à base de sílica para a captura de CO₂;
- Compreender os fundamentos teóricos dos modelos de isotermas de adsorção para a caracterização dos materiais;
- Comparar o desempenho das peneiras moleculares mesoporosas à base de sílica para a captura de CO₂ por meio de dados presentes na literatura.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 ADSORÇÃO

A adsorção envolve a transferência de um componente (adsorvato) presente em um fluido, podendo ser um gás ou um líquido, para a superfície de um sólido (adsorvente). Um exemplo deste último são as peneiras moleculares, que são adsorventes sintéticos usados para separar misturas por meio das diferenças nas dimensões moleculares, da polaridade ou da saturação de ligações carbônicas (FOUST *et al.*, 1982).

Existem duas formas de adsorção para que átomos e moléculas se liguem a uma superfície sólida: a adsorção física (também chamada de fisissorção) ou a adsorção química (denominada quimissorção) (ATKINS, 2002).

3.1.1 ADSORÇÃO FÍSICA

A adsorção física caracteriza-se por possuir interações do tipo van der Waals entre o adsorvente e o adsorvato. Esse tipo de ligação é de longo alcance, porém fraca (ATKINS, 2002). Quando as forças intermoleculares atrativas entre o sólido e o gás são maiores que as existentes entre as moléculas do próprio gás, ocorrerá a condensação na superfície do sólido. Porém, quando a pressão parcial da substância adsorvida é, no equilíbrio, igual a pressão da fase gasosa em contato, é possível dessorvê-la facilmente diminuindo-se a pressão ou aumentando a temperatura da fase gasosa (TREYBAL, 1980).

Quando uma molécula se desloca sobre a superfície do sólido, perde gradualmente sua energia e é adsorvida. Após o processo, a molécula mantém sua identidade porque a pequena variação de entalpia provocada pela adsorção é insuficiente para romper as ligações químicas (ATKINS, 2002).

3.1.2 ADSORÇÃO QUÍMICA

Na quimissorção ocorre a ligação química, geralmente covalente, entre o sólido e a substância adsorvida. Quando comparada com a fisissorção, na adsorção química existe uma distância menor entre a superfície do adsorvente e o átomo mais próximo do adsorvato e sua força de ligação costuma ser muito mais elevada (ATKINS, 2002).

A adsorção química é um processo exotérmico e sua entalpia é mais negativa do que a observada na adsorção física. Seu calor liberado costuma ser parecido com o de uma reação química (TREYBAL, 1980). Além disso, uma molécula adsorvida pode ser decomposta devido às forças de valência dos átomos da superfície do material (ATKINS, 2002). Após a dessorção observa-se que, muitas vezes, a substância original sofreu uma alteração química, sendo um processo geralmente irreversível (TREYBAL, 1980). A Figura 1 mostra uma comparação entre as duas formas de adsorção.

Figura 1 – Comparação entre a adsorção física e química

	Adsorção física	Adsorção química
Adsorvente	Todos os sólidos	Alguns sólidos
Adsorvido	Todos os vapores	Alguns gases
Zona de temperatura	Baixa	Geralmente alta
Quantidade adsorvida por unidade de massa	Alta	Baixa
Adsorção a baixa P	Baixa	Alta
Adsorção a alta P	Alta	Ligeiro aumento
Especificidade	Baixa (toda a superfície disponível)	Alta (adsorção só em centros ativos)
Cobertura superficial	Camadas múltiplas	Monocamada
Reversibilidade	Reversível	Frequentemente irreversível
Calor de adsorção	Baixo ($0,5 - 5 \text{ kcal mol}^{-1}$)	Alto ($5 - 100 \text{ kcal mol}^{-1}$)
Energia de ativação	Baixa ($< 1 \text{ kcal mol}^{-1}$)	Alta

Fonte: Figueiredo & Ribeiro (1989).

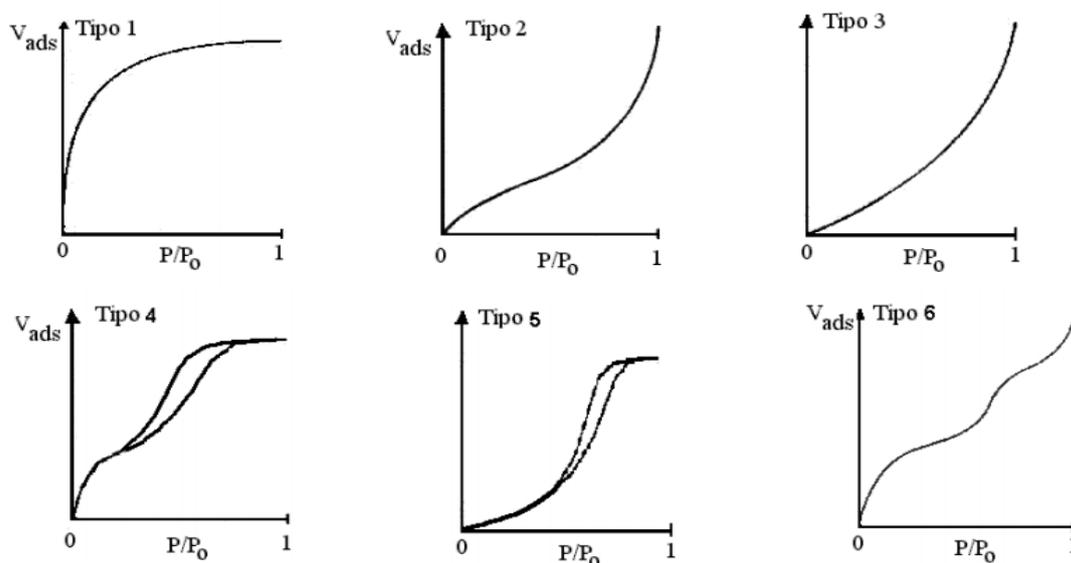
3.1.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção são muito importantes para a caracterização dos materiais, sendo possível extrair informações sobre a área específica, volume de poros e distribuição do tamanho dos poros. Sob temperatura constante, a isoterma de adsorção de determinado adsorvente relaciona a quantidade da substância adsorvida em equilíbrio com sua pressão ou concentração na fase gasosa (NASCIMENTO, 2014).

O grau de recobrimento θ de uma superfície, dado pela razão entre o volume de gás adsorvido na amostra e o volume do gás que corresponde ao recobrimento completo da amostra por uma camada monomolecular do gás, depende da pressão do gás em equilíbrio. A variação de θ (ou da quantidade adsorvida) com a pressão (ou com a razão entre a pressão de equilíbrio e a pressão de vapor de saturação), a uma temperatura constante, denomina-se isoterma de adsorção (ATKINS, 2002).

Segundo a classificação da IUPAC, existem seis tipos de isotermas de adsorção que correspondem a maioria dos sólidos. Elas estão representadas na Figura 2.

Figura 2 – As seis isotermas de adsorção segundo a classificação da IUPAC.



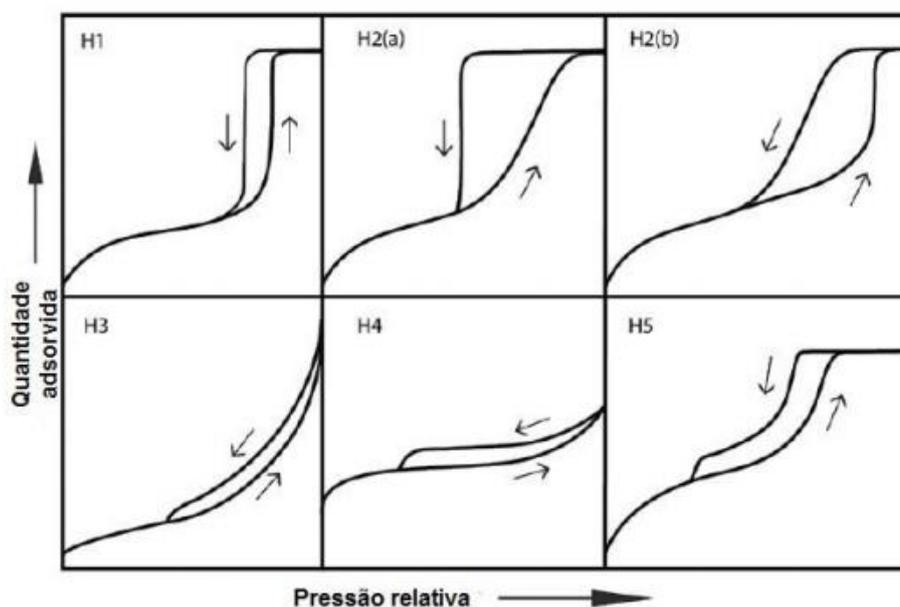
Fonte: Figueiredo & Ribeiro (1989).

A isoterma do tipo 1 corresponde aos sólidos microporosos com superfícies externas pequenas. Dependendo do volume dos microporos, a quantidade adsorvida tende a um valor limite quando p/p_0 se aproxima de 1, onde p é a pressão parcial de equilíbrio e p_0 é a pressão de vapor de saturação do adsorvato. As isotermas dos tipos 2 e 3 correspondem aos materiais não porosos ou macroporosos. Nesses dois tipos ocorre a adsorção em camadas múltiplas sobrepostas, fazendo com que quando p/p_0 se aproxima de 1 a quantidade adsorvida tende ao infinito. Quando o material é mesoporoso, as

isotermas 2 e 3 tornam-se, respectivamente, as do tipo 4 e 5, ou seja, a quantidade adsorvida tende a um valor limite correspondente ao enchimento completo dos capilares. A isoterma do tipo 6 ocorre em superfícies uniformes não porosas e a altura do degrau corresponde a capacidade da monocamada em cada camada adsorvida (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1989; NASCIMENTO, 2014).

A isoterma do tipo 4 não é muito diferente da do tipo 2 para baixas pressões relativas p/p_0 , porém, como o aumento da quantidade adsorvida ocorre antes da pressão de saturação p_0 , é originado um desvio na curva da isoterma ocasionado pela condensação capilar dentro dos mesoporos, fazendo a isoterma tender a um patamar a altas pressões relativas (PENEDO, 2015). Outra característica desse tipo de isoterma é a histerese, devido a existência de caminhos distintos para a adsorção e dessorção (BRITO, 2017). A figura 3 mostra os tipos de histereses segundo a IUPAC.

Figura 3 – Os tipos de histereses segundo a IUPAC.



Fonte: Thomes *et al.* (1989).

A histerese do tipo 1 é observada em matérias que possuem uma gama estreita de mesoporos uniformes, como as peneiras moleculares MCM-41, MCM-48 e SBA-15. A histerese do tipo 2(a) é obtida em materiais com poros não

uniformes, já a do tipo 2(b) está relacionada ao bloqueio de poros e grandes distribuições de tamanhos de poros (THOMMES et al., 2015). Histereses do tipo 3 são dadas por agregados não rígidos de partículas em forma de placas ou também se a rede de poros consistir em macroporos que não estão completamente preenchidos com condensado. As do tipo 4 são encontradas em materiais com cristais agregados de zeólitas, algumas zeólitas mesoporosas, e carbonos micro-mesoporosos. Por fim, a histerese do tipo 5 é encontrada em certas estruturas que contém mesoporos abertos e parcialmente bloqueados.

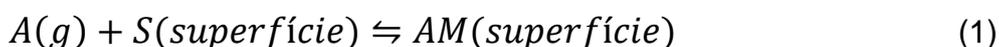
Na literatura, vários são os modelos propostos para determinar o volume de gás adsorvido em função da pressão relativa. Entre eles destacam-se as isotermas de Langmuir e de Freundlich por causa da representatividade das mesmas.

3.1.3.1 ISOTERMA DE LANGMUIR

Segundo Atkins (2002), a isoterma de Langmuir baseia-se em três hipóteses:

1. A adsorção recobrirá apenas uma monocamada;
2. Os sítios de adsorção são equivalentes e a superfície é uniforme;
3. Uma molécula poderá ser adsorvida em um certo sítio, independente da ocupação dos sítios vizinhos.

A equação de equilíbrio dinâmico genérica pode ser escrita como:



A velocidade de adsorção é proporcional à pressão parcial p , em kPa, do adsorvato e da fração de sítios não ocupados $N(1 - \theta)$, conforme a equação (2):

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a p N (1 - \theta) \quad (2)$$

onde N é o número total de sítios e k_a é a constante de velocidade, em $(kPa.s)^{-1}$, para a adsorção.

A velocidade de dessorção, por sua vez, é proporcional ao número de sítios ocupados $N\theta$, conforme a equação (3):

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d N\theta \quad (3)$$

onde k_d é a constante de velocidade, em s^{-1} , de dessorção.

No equilíbrio, a soma das velocidades de adsorção e dessorção é nula porque não há alteração líquida do recobrimento:

$$\frac{d\theta}{dt} = [k_a p N(1 - \theta)] - [k_d N\theta] = 0 \quad (4)$$

Ao isolar θ na equação (4) obtém-se a isoterma de Langmuir:

$$\theta = \frac{pK}{1+pK} \quad K = \frac{k_a}{k_d} \quad (5)$$

onde K é a constante de equilíbrio dada em kPa^{-1} .

Usando a definição de grau de recobrimento como $\theta = V/V_m$, onde V_m é volume do gás (dado em cm^3) correspondente ao recobrimento completo da amostra por uma camada monomolecular do gás, é possível linearizar a equação (5) para obter:

$$\frac{p}{V} = \frac{p}{V_m} + \frac{1}{V_m K} \quad (6)$$

3.1.3.2 ISOTERMA DE FREUNDLICH

Diferentemente da isoterma de Langmuir, a isoterma de Freundlich procura levar em consideração a adsorção em multicamadas. Ela é uma equação empírica que demonstra o comportamento de adsorventes heterogêneos, sugerindo o decrescimento logarítmico da energia de adsorção com o recobrimento da superfície pelo soluto (ATKINS, 2002; NASCIMENTO, 2014). O grau de recobrimento é dado pela equação (7):

$$\theta = K_F p^{1/n} \quad (7)$$

onde K_F , dado em $(kPa^{-1})^{1/n}$, é a constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção. Já n é um parâmetro empírico relacionado com a favorabilidade da adsorção. Valores de n entre 1 e 10 indicam adsorção favorável (NASCIMENTO, 2014).

A forma linearizada da equação (7) é dada pela equação (8):

$$\text{Log}(\theta) = \text{Log}(K_F) + \frac{1}{n} \text{Log}(p) \quad (8)$$

3.1.3.3 ISOTERMA BET

A isoterma BET, deduzida por Stephen Brunauer, Paul Emmett e Edward Teller, leva em consideração a adsorção física em multicamadas. Segundo Atkins (2002), se a monocamada de adsorção inicial servir como substrato para adsorver outras camadas ocorre que, em pressões elevadas, ao invés da isoterma apresentar saturação, a quantidade de adsorvente aumenta indefinidamente porque não há limite para a quantidade que pode ser condensada. A expressão dessa isoterma é dada pela equação (9):

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \left[1 - (1-C) \frac{p}{p_0}\right]} \quad (9)$$

onde C é uma constante que é grande quando a entalpia de dessorção é elevada se comparada com a entalpia de vaporização do adsorvato líquido (ATKINS, 2002):

$$C = \text{Exp}\left[\frac{(\Delta_{des} H - \Delta_{vap} H)}{RT}\right] \quad (10)$$

A isoterma BET é mais precisa em intervalos restritos de pressão, errando em pressões baixas e elevadas. Porém é bastante utilizada para estimativas de área superficial dos sólidos (ATKINS, 2002).

Para p muito menor que p_0 a equação (9) torna-se equivalente a equação de Langmuir:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{\left(\frac{C}{p_0} p\right)}{1 + \frac{C}{p_0} p} \quad (11)$$

A linearização da equação (9) fornece:

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{p}{p_0} \quad (12)$$

A partir da plotagem do gráfico correspondente à equação (12) é possível obter V_m e C , já que a intersecção da reta com o eixo das ordenadas é $1/(V_m C)$ e o coeficiente angular é $(C - 1)/(V_m C)$. Uma vez que é obtido o valor de V_m , é possível calcular a área específica de um material de acordo com a equação:

$$S = \frac{V_m L_{av} A_{ad}}{M_v} \quad (13)$$

onde S é a área específica, L_{av} é o número de Avogadro, A_{ad} é a área de seção transversal de uma molécula de adsorvato e M_v é o volume ocupado por um mol de moléculas de adsorvato.

3.2 MATERIAIS MESOPOROSOS DE SÍLICA

Os materiais porosos podem ser classificados de acordo com as dimensões de seus poros como: microporosos, com poros menores que 2 nm; mesoporosos, com poros entre 2 e 50 nm; macroporosos, com poros maiores que 50 nm (PENEDO, 2015; SANTOS, S. 2013). Dentre os materiais mesoporosos à base de sílica inorgânica, os que tem ganhado mais destaque são o MCM-41, MCM-48, SBA-15, HMS e MSU (OLIVEIRA, 2014).

3.2.1 FAMÍLIA DE PENEIRAS MOLECULARES M41S

De acordo com KRESG *et al.* e BECK *et al.* (1992, apud PENEDO, 2015), com a intenção de vencer as limitações impostas pelos microporos das zeólitas, em 1992 a *Mobil Oil Research and Development Corporation*, criou uma nova variedade de materiais mesoporosos, chamados de M41S (*Mobil 41 Synthesis*). Esta família é subdividida nas seguintes peneiras moleculares MCM (*Mobil Crystalline Material*): MCM-41, que possui fase hexagonal; MCM-48, que possui fase cúbica; MCM-50, que possui fase cúbica com baixa estabilidade. O primeiro mecanismo para a síntese das peneiras moleculares da família M41S foi proposto pelo próprio grupo de pesquisadores da *Mobil* e chama-se mecanismo LCT “*liquid cristal templating*”.

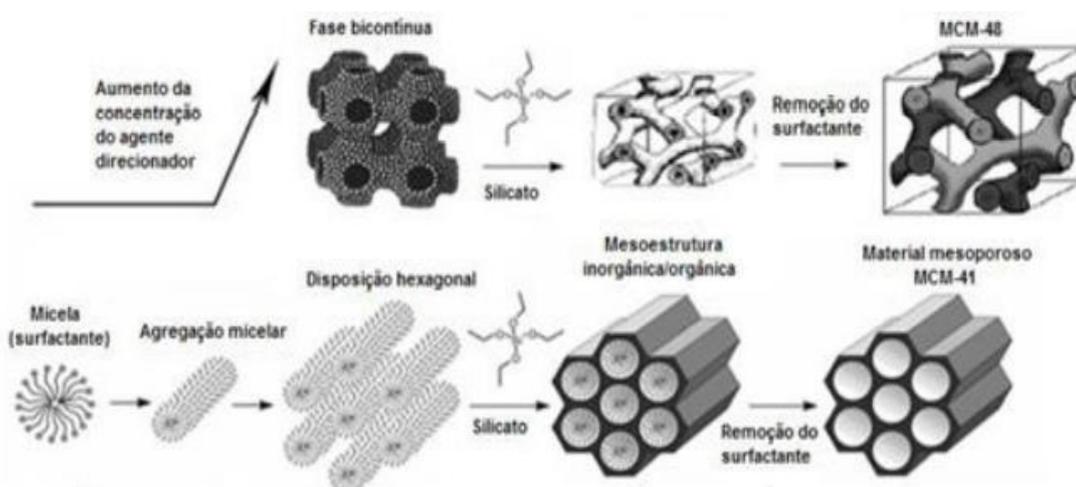
Para sintetizar materiais mesoporosos de sílica são necessários quatro reagentes: uma fonte de sílica, surfactante, agente mineralizante e água. Conferindo resistência térmica e mecânica, a fonte de sílica é a unidade estrutural básica do material, a qual será oxidada pelo agente mineralizante (geralmente hidróxido de sódio ou hidróxido de tetrametilamônio). Este último irá solubilizar a fonte de sílica e fazer com que ela seja capaz de se associar com o direcionador de estrutura, formando mesofases periódicas (SCHWANKE, 2012).

O direcionador de estrutura (ou surfactante) possui moléculas anfífilas (interagem duplamente e controlam o tamanho do poro). O grupo hidrofílico do surfactante, polar, é chamado de *head group*, já a calda dessas moléculas, solúvel em solventes apolares e parcialmente solúvel em água, chama-se *tail group*. O surfactante é solúvel em água a partir de uma concentração conhecida como “concentração micelar crítica 1” e as micelas se formam a partir da temperatura denominada “temperatura de Kraff” (MURRAY *et al.*, 1935, apud SCHWANKE, 2012).

As micelas podem se agregar em esferas, cilindros ou em forma de bicamadas ou lamelas, dependendo do parâmetro de empacotamento local efetivo, que é função da geometria molecular do surfactante, do tamanho da cadeia hidrofóbica e do tamanho do *head group* (SCHWANKE, 2012).

Após a síntese, os materiais encontram-se obstruídos em seus poros pelo surfactante usado como molde, sendo necessária a sua remoção por meio da calcinação ou extração por solvente. Na calcinação ocorre um tratamento a temperaturas de 500 a 550 °C durante um período de 4 a 6 horas, já na extração por solvente utiliza-se misturas de HCl e solvente (etanol e metanol) à temperatura de refluxo do solvente (WAN & ZAO, 2007, apud GERMANO, 2012). A formação dos materiais mesoporosos MCM-41 e MCM-48 obedecem aos mecanismos mostrados na Figura 4.

Figura 4 – Mecanismo de formação da MCM-41 e MCM-48.



Fonte: Adaptado de Kresg *et al.* (1992).

3.2.1.1 PENEIRA MOLECULAR MCM-41

As principais propriedades da peneira molecular MCM-41 são: estrutura formada por tubos cilíndricos de sílica amorfa em arranjo hexagonal, com boa estabilidade térmica, hidrotérmica e mecânica, elevada área superficial (700 a 1000 m²/g), distribuição uniforme do tamanho de seus poros, elevados volumes de poro e alta densidade de grupos silanol internos (40-60%). (SILVA, 2009; VARTULI *et al.*, 1998; YING, MEHNERT e WONG, 1999; SELVAM *et al.*, 2001).

3.2.1.2 PENEIRA MOLECULAR MCM-48

A peneira molecular MCM-48 tem estrutura cúbica, listada no grupo espacial Ia3d. Possui duas redes de canais quirais contínuas e interpenetrantes que são separadas por uma parede inorgânica que segue uma giróide de superfície mínima (NASCIMENTO, 2014). Além disso, assim como a MCM-41, possuem grandes diâmetro de poros (2 a 20 nm), alta área superficial (700 a 1500 m²/g) e quantidades substanciais de grupos silanol (de 30 a 40%) (SELVAM & DAPURKAR, 2004).

Por apresentar uma abertura de poro tridimensional, a MCM-48 possui uma boa resistência ao bloqueamento de seus poros, pois ocorre um aumento no número de interações entre reagentes e sítios catalíticos (SELVAM & DAPURKAR, 2004). A grande desvantagem da MCM-48, quando comparada com a MCM-41, são as condições rigorosas de síntese para sua obtenção (OLIVEIRA *et al.*, 2014).

3.2.2 FAMÍLIA DE PENEIRAS MOCELULARES SBA-n

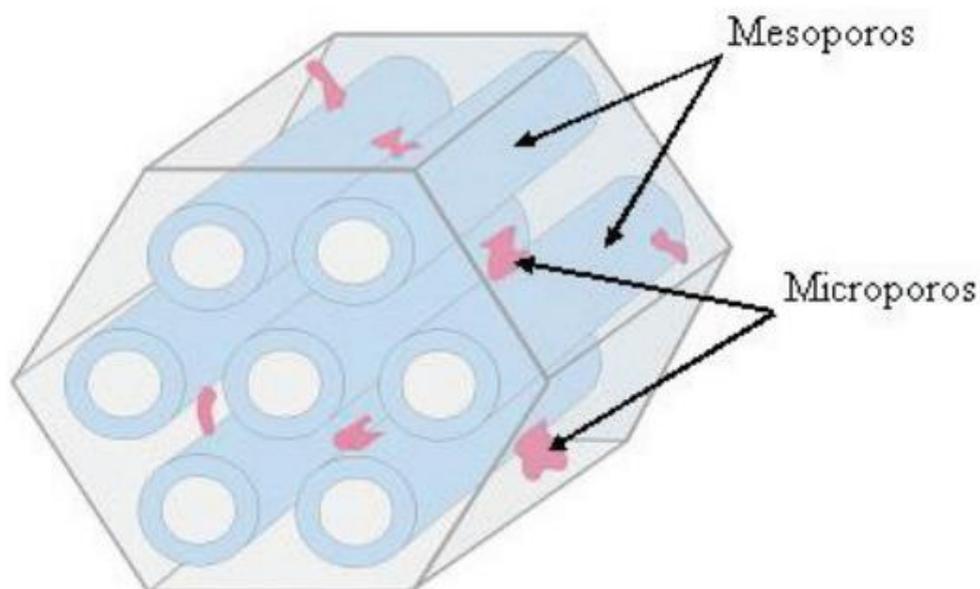
3.2.2.1 PENEIRAS MOLECURES SBA-15

Em 1998, Zhao *et al.* Sintetizaram estruturas ordenadas hexagonais de sílica mesoporosas (SBA-15), com poros grandes (entre 300 a 500 Å), uniformes e ajustáveis, além de uma área superficial em torno de 600 a 1000 m²/g, volumes

de poro até $2,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ e paredes de poro de 30 a 60 \AA (ZHAO *et al.*, 1998; NASCIMENTO, 2014). Eles são obtidos baseados no mecanismo LCT em meio ácido (diferente da MCM-41, obtida em meio básico) por uso de copolímeros tribloco anfifílicos como surfactantes de estrutura orgânica, o poli (óxido de etileno)-poli (óxido de propileno)-poli (óxido de etileno) (ZHAO *et al.*, 1998). Esse copolímero tribloco ($\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{20}$) é encontrado comercialmente como P123.

A peneira molecular SBA-15 possui maior estabilidade quando comparada a MCM-41 e MCM-48. Isso se deve ao fato de que a SBA-15 possui microporos nas paredes entre os canais mesoporosos. Essa microporosidade presente ocorre pelo fato de o surfactante ter cadeias mais hidrofílicas e a mesma é favorecida pela síntese realizada em temperaturas mais baixas (STEVENSON *et al.*, 2006). A Figura 5 ilustra a peneira molecular SBA-15.

Figura 5 – A peneira molecular SBA-15 e sua estrutura de poros.



Fonte: Luz Jr *et al.* (2010)

3.2.3 FAMÍLIA DE PENEIRAS MOCELULARES HMS-n

A família de peneiras moleculares HMS (sílica mesoporosa hexagonal), proposta por Tanev e Pinnavaia em 1996, possui grande estabilidade térmica,

hidrotérmica e altos valores de área superficial. Sua estrutura é hexagonal desordenada com poros interpenetrantes e de distribuição uniforme (GERMANO, 2012; SANTOS, S., 2013). Além disso, os tamanhos de seus poros podem ser ajustados dependendo do tamanho da cadeia do surfactante, que são alquilaminas primárias de cadeias C8 a C18 (GERMANO, 2012).

A HMS é semelhante a MCM-41 com respeito à grande área superficial e uniformidade dos canais mesoporosos. Porém, possui estrutura do tipo esponja ao invés da estrutura hexagonal de longo alcance, característico da MCM-41 (WANG, 2004).

3.2.4 FAMÍLIA DE PENEIRAS MOCELULARES MSU-X

A família MSU-X (a abreviação MSU indica a *Michigan State University*) de sílica mesoporosas é obtido usando surfactantes não iônicos à base de poli (óxido de etileno) (PEO), onde X pode ser de 1 a 4 e refere-se às moléculas de surfactante que podem ser alquil-PEO, alquil-aril-PEO, copolímeros em bloco de óxido de polipropileno ou derivados etoxilados dos ésteres graxos de sorbitano, respectivamente (BOISSIÈRE *et al.*, 2000).

Diferente dos materiais da família SBA (como por exemplo, SBA-15) que possuem simetrias hexagonais ou cúbicas, os materiais MSU-X geralmente possuem uma estrutura 3D porosa com simetria cristalográfica mal definida, que se espera aumentar a taxa de difusão de espécies reagentes e não requer nenhuma orientação para o projeto de camadas de filtração (BOISSIÈRE *et al.*, 2000).

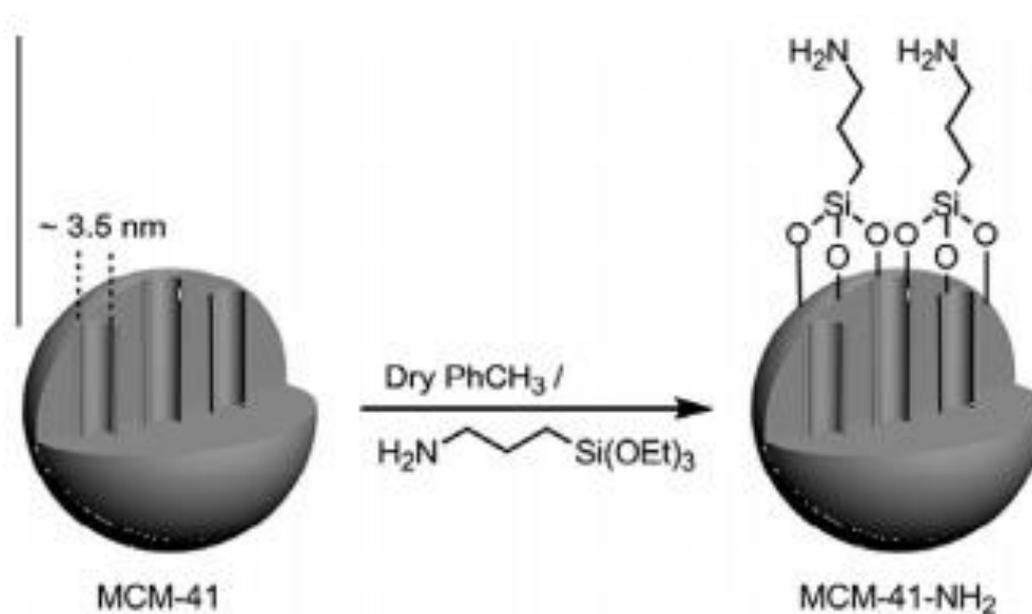
3.2.5 FUNCIONALIZAÇÃO UTILIZANDO AMINAS

É possível otimizar a captura de CO₂ nos materiais utilizando aminas, já que a introdução desses grupos gera uma reação entre a molécula de caráter ácido do CO₂ e os sítios ativos básicos modificados, aumentando a capacidade de adsorção (UNVEREN *et al.*, 2017).

Os materiais podem ser funcionalizados por dois diferentes métodos: impregnação e ancoragem. Na impregnação, geralmente as aminas são

colocadas em contato com o material de suporte com a ajuda de um solvente, onde o excesso deste último é removido por evaporação (método por via úmida). Já na ancoragem, as aminas são ligadas covalentemente com a superfície do material, formada pela reação dos grupos silanóis com os silanos. Devido às fortes ligações das aminas no método de ancoragem, é necessária uma grande temperatura para quebrá-las (UNVEREN *et al.*, 2017). A figura 6 esquematiza a ancoragem de uma amina na peneira molecular MCM-41:

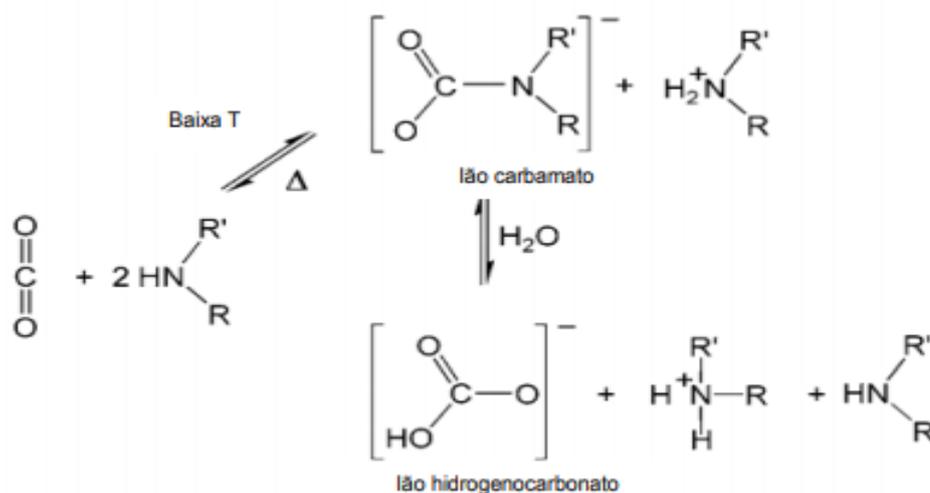
Figura 6 – Esquema da funcionalização da superfície da MCM-41.



Fonte: Mello *et al.* (2011).

De acordo com UNVEREN *et al.* (2017), a captura de CO₂ por aminas primárias e secundárias ocorrem pela formação do íon carbamato. A figura 7 esquematiza a adsorção dita.

Figura 7 - Esquema da reação geral para a adsorção de CO₂ por uma amina primária ou secundária.



Fonte: Adaptado de D'Alessandro (2010).

3.2.6 DADOS DA LITERATURA DE ALGUNS MATERIAIS MESOPOROSOS APLICADOS NA CAPTURA DE CO₂

3.2.6.1 MCM-41

Mello *et al.* (2011) realizaram uma comparação entre a peneira molecular MCM-41 e a mesma funcionalizada por ancoragem com a amina 3-aminopropiltriétoxissilano (MCM-41-APTES) para a adsorção de dióxido de carbono. Após a funcionalização, foi percebido que na temperatura de 30°C, em baixas pressões (0,1 bar), a quantidade de CO₂ adsorvido foi consideravelmente maior, sendo 0,70 mmol/g pela MCM-41-APTES e 0,12 mmol/g pela MCM-41. Segundo os autores, esse comportamento pode ser explicado pela grande afinidade do CO₂ como um ácido de Lewis com os sítios básicos da amina em baixas pressões. Em altas pressões (2,1 bar), entretanto, notou-se que não houve diferença significativa na quantidade de CO₂ adsorvido, sendo 1,15 mmol/g pela MCM-41-APTES e 1,00 mmol/g pela MCM-41. De acordo com os autores, isso se deve ao fato de que, uma vez que os grupos amins mais reativos são limitados ao CO₂ a baixas pressões, o volume de poro disponível é preenchido a altas pressões.

No trabalho de Mello *et al.* (2011), a adsorção de CO₂ foi avaliada por microcalorimetria, sendo possível identificar diferentes mecanismos de adsorção da MCM-41 e da MCM-41-APTES. A fisissorção do CO₂ ocorreu na MCM-41, já na MCM-41-APTES, a quimissorção ocorreu até as baixas pressões de 10 kPa, seguido por fisissorção após a saturação dos grupos amina reativos. A alta entalpia de adsorção de CO₂ de -100 kJ/mol mostrou que a MCM-41-APTES tem bom potencial para a recuperação de CO₂ em baixas pressões.

Xu *et al.* (2002) compararam a peneira molecular MCM-41 com a mesma impregnada com a amina polietilenoimina (PEI) com o objetivo de adsorver CO₂. Depois de funcionalizada com 50% em massa de PEI, foi atingida uma capacidade de adsorção máxima de 2,5 mmol/g a 75°C, que é 24 vezes maior do que a da MCM-41 e é até 2 vezes da PEI pura.

Zhang *et al.* (2020) apresentaram um novo sistema de catalisador bifuncional ácido-base para reduzir a taxa de calor de regeneração adicionando como catalisador a MCM-41 modificada com metais em solução à base de amina. Para a realização da catálise do processo de regeneração a 98°C do solvente rico em monoetanolamina (MEA), os autores modificaram a MCM-41 com três metais (Fe, Al, Mo) com diferentes conteúdos de Fe. Foi obtido como resultado que todos os catalisadores aceleraram o processo de regeneração, além de que os catalisadores MCM-41 modificados com Fe₂O₃ (MFe) exibiram um ótimo desempenho catalítico e de dessorção de CO₂. Os autores atribuíram o ótimo desempenho catalítico do MFe a melhora dos seus sítios de ácido de Bronsted e aumento dos sítios básicos. Houve também uma boa estabilidade cíclica e o uso da MFe no processo de regeneração potencializou a desempenho de absorção de CO₂ subsequente. Os autores concluíram que o catalisador bifuncional ácido-básico pode desempenhar um papel significativo no desenvolvimento da tecnologia de captura de CO₂ pós-combustão à base de amina e tem potencial para aplicação no mundo real.

Liu *et al.* (2015) utilizaram quatro diferentes tipos de amina (etilenodiamina, EDA; dietilenotriamina, DETA; tetraetilenopentamina, TEPA; pentaetilenohexamina, PEHA) para serem impregnados individualmente em peneiras moleculares MCM-41 para estudar o efeito do comprimento da cadeia da amina e do peso de carregamento e seus desempenhos na adsorção de CO₂. Segundo os autores, materiais à base de amina de cadeias mais longas podem

suportar cargas de aminas mais elevadas e ter melhor estabilidade térmica. Foi obtido que a adsorção de CO₂ foi termodinamicamente controlada pelos materiais impregnados por EDA e DETA e cineticamente controlada com os que foram funcionalizados com TEPA e PEHA em baixas temperaturas. Os autores concluíram que podem ser obtidas boas capacidades de adsorção mesmo em temperaturas elevadas, desde que sejam utilizadas as aminas de cadeia longa apropriadas (TEPA e PEHA).

3.2.6.2 MCM-48

Jang *et al.* (2009) sintetizaram a sílica mesoporosa MCM-48 utilizando uma mistura de surfactante catiônico-neutro como direcionador de estrutura e cinzas de casca de arroz (RHA) como fonte de sílica. Os autores observaram que a adsorção de CO₂ ocorreu com uma pequena transferência de massa e rápida cinética. Os autores também realizaram estudos a respeito do grupo funcional amina na captura de CO₂ com a ancoragem da 3-aminopropiltriétoxilano (APTS) na MCM-48. Como esperado, os autores obtiveram que uma maior capacidade de adsorção de CO₂ na presença de APTS-MCM-48 (RHA) em comparação com MCM-48 (RHA). Os resultados dos autores também sugeriram que a MCM-48 sintetizado a partir das cinzas de casca de arroz pode ser aplicada para a remoção de CO₂.

Gil *et al.* (2011) realizaram experimentos a respeito da adsorção de CO₂ na peneira molecular MCM-48 e nesta funcionalizada por ancoragem utilizando a amina APTES em concentrações de 2,08, 1,04 e 0,32 mL/g em uma temperatura de 298 K e com um tempo de reação de 2 h. Os autores verificaram que com o aumento da quantidade de APTES usada para a funcionalização, a área de superfície BET e o volume de poro diminuíram rapidamente. Porém, com aumento a concentração de APTES, a quantidade de CO₂ adsorvido aumentou de 0,52 mmol/g, correspondente a MCM-48 não funcionalizada, para 1,14, 1,02 e 0,68, respectivamente, para uma pressão de equilíbrio de 101 kPa. Segundo os autores, este aprimoramento ocorreu por causa da quimissorção que ocorre entre o CO₂ e o NH₂ presente no APTES, enquanto na amostra não funcionalizada apenas a fisissorção ocorre.

Sharma *et al.* (2011) sintetizaram dois tipos de materiais mesoporosos, MCM-48 e MCM-41, impregnados com 30, 50 e 70% em massa de PEI em metanol para avaliar a adsorção de CO₂. Todos os materiais impregnados com PEI mostraram comportamento de adsorção-dessorção reversível de CO₂ consideravelmente mais altos, com mais de 99% de recuperação. Os autores verificaram que a MCM-48 é melhor em comparação a MCM-41 para impregnação de PEI. Além disso, eles obtiveram que a MCM-48 impregnada com 50% de PEI mostrou, em 80 °C e 1 atm, a melhor adsorção quando comparada com as outras as outras porcentagens de impregnação, sendo seu valor de 2,59 mmol/g.

Bhagiyalakshmi *et al.* (2011) monitoraram a adsorção de CO₂ utilizando a MCM-48 impregnada com heteropoliácido encapsulado em cobre em estado reduzido. Os autores obtiveram que a capacidade de adsorção de CO₂ de Cu-HPA-MCM-48 foi de 1,59 mmol/g a uma temperatura de 25 °C. A energia de dessorção e o calor da reação foram 21,2 kJ/mol e 490 Btu/lb, respectivamente. Foi notado pelos autores que conforme o calor de reação de Cu-HPA-MCM-48 se aproximava do valor de máximo de referência para o CO₂ (580 Btu / lb), o catalisador exibia capacidade de captura de CO₂ aprimorada.

3.2.6.3 SBA-15

Yue *et al.* (2008) fizeram um estudo sobre a impregnação da mistura das aminas tetraetilenopentamina (TEPA) e dietalonamina (DEA) na peneira molecular SBA-15 sem a remoção do surfactante para realizar uma análise da adsorção de CO₂. Os autores obtiveram que, quando usaram a mistura de aminas, cuja quantidade total foi fixada em 50%, para modificar a SBA-15 com a proporção de TEPA sendo 60% do total, a capacidade de adsorção de CO₂ alcançou 3,704 mmol/g. Esta quantidade foi maior do que quando usando TEPA ou DEA separadamente ao modificar o material, sendo esses valores 3,273 e 0,473 mmol/g.

Wang & Yang (2011) compararam os efeitos causados nas isotermas de adsorção de CO₂ utilizando dois métodos diferentes de remoção do surfactante da sílica SBA-15: extração com etanol e a calcinação convencional em altas temperaturas. As sílicas sintetizadas foram funcionalizadas por ancoragem pela

amina APTES. O objetivo dos autores era aumentar a densidade de grupos silanol na superfície do material, aumentando a quantidade de amina na mesma e, conseqüentemente, aumentando a capacidade de adsorção de CO₂ e a seletividade CO₂/N₂. Os autores obtiveram que a densidade de grupos silanol foi aumentada de 3,4 OH/nm², correspondente ao método de calcinação, para 8,5 OH/nm² por extração com solvente. A carga de amina foi aumentada de 2,2 para 3,2 mmol/g e a capacidade de adsorção foi aumentada de 1,05 para 1,6 mmol/g a 25°C e 0,15 bar. Além disso, os autores obtiveram um aumento da seletividade CO₂/N₂ de 46 para 131.

Liu et al. (2017) testaram o impacto do revestimento de TEA (trietanolamina) para a seletividade do SBA-15 para a captura de CO₂ em uma mistura de gases CO₂/CH₄. As condições do processo foram feitas de forma que a mistura de gases passando pelo leito do adsorvente juntos com o gás de arraste (Hélio) estivessem a uma pressão de 0,5 Mpa e uma vazão de 100 cm³/min. Os autores obtiveram que houve um bom aumento apenas para a captura de CO₂, havendo a conclusão que o coeficiente de separação entre o CH₄ e o CO₂ aumentam notavelmente com o revestimento de TEA. Também foi constatado que o SBA-15 modificado por absorventes físicos de CO₂ são muito limitados na questão de aumentar a adsorção de CO₂, além de apresentar baixa seletividade. No entanto, o SBA-15 modificados por absorventes químicos de CO₂ aumentam a capacidade de adsorção de CO₂.

Boukoussa et al. (2019) fizeram a funcionalização da peneira molecular SBA-15 com várias aminas e doparam com o cátion cobre II com a intenção de testar a retenção de CO₂ em temperatura ambiente usando dessorção programada por temperatura (CO₂-TPD). Os autores investigaram vários parâmetros que afetam a capacidade de retenção de CO₂ (CRC), como a natureza dos grupos amino, ciclos repetitivos de adsorção/dessorção e a dispersão do cobre. Através dos estudos de CO₂-TPD e H₂O-TPD, os autores correlacionaram o caráter hidrofílico com a capacidade de retenção de CO₂. Os autores obtiveram que os materiais funcionalizados com amina contendo sua própria umidade mostraram maior eficácia na retenção de CO₂. Além disso foi observado que o SBA-15 funcionalizado com triamina exibiu o maior valor de CRC por causa do aumento do número de sítios de adsorção. A reutilização do material em três ciclos de adsorção/dessorção mostrou alta estabilidade com

uma leve diminuição no CRC. Segundo os autores, a dispersão do cobre induziu uma diminuição progressiva do valor de CRC devido à complexação competitiva do cátion pelos grupos amino.

Ma *et al.* (2020) sintetizaram a peneira molecular SBA-15 com mesocanais curtos (SSBA-15) através de um método não hidrotérmico usando $\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ como catalisador após a etapa de amadurecimento. Os autores obtiveram uma estrutura de poro hexagonal ordenada e morfologia de partículas finas de SSBA-15. A utilização da SSBA-15 para realizar a sua funcionalização com aminas para a adsorção de CO_2 revelaram que os adsorventes combinam as vantagens da estrutura micro-mesoporosa, mesocanais curtos e reagentes de amina (alta afinidade de CO_2), resultando em uma difusão molecular aprimorada, cinética de adsorção rápida e alta capacidade de adsorção de CO_2 . Além disso, segundo os autores, os adsorventes de amina sólida exibiram excelente capacidade de regeneração durante dez ciclos de adsorção-dessorção.

3.2.6.4 HMS

Sanz-Péres *et al.* (2017) fizeram um estudo sobre a adsorção de CO_2 utilizando diferentes peneiras moleculares da família HMS. Os adsorventes foram feitos utilizando diferentes aminas como surfactantes e depois funcionalizados com grupos amino adicionais antes (sem remover o surfactante) ou após a remoção do direcionador de estrutura (extraído ou calcinado). Nos materiais funcionalizados, a síntese foi realizada por ancoragem com dietilenotriaminotrimetoxissilano (DT) e por impregnação com polietilenoimina (PEI). Os autores observaram que nas condições de 45 °C e 1 atm (baixas pressões) os materiais da família HMS (de 8 a 18) sintetizados sem a remoção do surfactante apresentaram maior quantidade de CO_2 adsorvido do que as que passaram pelo processo de extração e calcinação. Os autores obtiveram que a ancoragem de DT gerou um considerável crescimento na captura de CO_2 nos materiais. Quanto à análise por impregnação por PEI, foi analisado o comportamento da peneira molecular HMS-12 (calcinada) quando funcionalizada com diferentes quantidades da amina. Nas condições de 45 °C e 1 bar a captura de CO_2 puro cresceu com a quantidade impregnada de PEI,

atingindo um valor de 2,19 mmol/g com 70% em massa da amina. Além disso, os autores também analisaram a impregnação com 30 e 50% de PEI na HMS-12 sem a remoção do surfactante, havendo um considerável aumento na captura de CO₂ quando comparado com as amostras calcinadas, onde valores entre 1,00 e 2,40 mmol/g foram observados.

Sanz-Péres *et al.* (2018) prepararam peneiras moleculares HMS utilizando diferentes aminas como direcionadores de estrutura com o objetivo de promover a captura de CO₂. Os autores observaram que o tamanho da cadeia das aminas usadas como surfactantes produziam estruturas significativamente diferentes, constatando a dependência da molécula utilizada. Os adsorventes foram sintetizados carregando grupos amino adicionais em suportes antes ou depois de remover o direcionador de estrutura. A funcionalização foi feita por ancoragem com dietilenotriaminatrimetoxissilano (DT) e por impregnação com polietilenoimina (PEI). Em suas análises de adsorção, os autores obtiveram que houve uma maior captura de CO₂ e eficiência de amina para adsorventes estruturados uniformemente. Foi percebido também que a remoção do surfactante no caso estudado não era necessária, visto que os materiais sem a remoção mostraram as melhores propriedades de adsorção de CO₂ devido ao efeito gerado entre as aminas carregadas e aquelas já presentes no suporte. A captação máxima de CO₂ obtida pelos autores foi de 4,19 mmol CO₂/g para o CO₂ puro (90 ° C, 1 bar) e de 1,80 mmol CO₂/g pela captura direta no ar (400 ppm CO₂, 45 ° C, 1 bar).

Zhao *et al.* (2019) sintetizaram a sílica mesoporosa bimodal hierárquica (HMS) utilizando o P123 como surfactante por meio de um processo chamado de automontagem cooperativa paricionada (processo de síntese custo-efetivo e simples, onde os mesoporos bimodais com tamanhos grandes podem ser obtidos sem a necessidade de procedimentos complicados, aditivos ou modelos múltiplos). Após a síntese os autores realizaram a funcionalização de uma série de adsorventes utilizando a amina TEPA para que a avaliação da captura de CO₂ fosse feita em reator de leito fixo. No trabalho foi estudado os efeitos da estrutura mesoporosa e do carregamento de TEPA. Os autores obtiveram que a quantidade de CO₂ capturada pelo HMS foi de até 5,82 mmol/g a 70% em peso de TEPA e 75 ° C com 15% em volume de CO₂. A explicação mencionada no trabalho para tais resultados foi que os grandes volumes dos poros aumentaram

o carregamento de TEPA e as redes de mesoporos hierárquicas interconectadas facilitaram a dispersão da amina. Segundo os autores, as concentrações mais altas de CO₂ conduziram à formação de ácido carbâmico e a diminuição da energia de ativação da adsorção de CO₂, facilitando a adsorção.

3.2.6.5 MSU

Wang, X. et al. (2011) sintetizaram a peneira molecular MSU-1 impregnada com TEPA para a captura de CO₂ e estudaram seu comportamento com e sem a remoção do surfactante. Os autores obtiveram que, com a mesma quantidade de TEPA, o material não calcinado apresentou uma maior capacidade de adsorção do que o mesmo com a remoção do surfactante. Segundo os autores, isso ocorreu porque as moléculas de TEPA são melhor dispersas com a ajuda do direcionador de estrutura presente nos poros do material.

Wang, X. et al. (2011) também observaram que o adsorvente apresenta a maior capacidade de adsorção a uma temperatura de 75 °C, atingindo o valor de 3,87 mmol/g para a amostra não calcinada e funcionalizada com 50% de TEPA. Além disso, eles obtiveram que o material regenera completamente a 100 °C por 1 h e também possui uma boa seletividade sobre o N₂ devido à interação química entre as aminas e o CO₂.

Lee et al. (2019) compararam a síntese da MSU-2 por três diferentes tipos de surfactantes não iônicos à base de PEO (Triton X-100, Igepal CA-720 ou Tergitol NP-9) para estudar a adsorção de CO₂. Os autores obtiveram que o MSU-2 sintetizado usando Igepal CA-720 exibiu a maior área de superfície BET (938 m²/g) e capacidade de adsorção de CO₂ (0,57 mmol/g) em comparação com as outras amostras MSU-2, sendo 0,52 mmol/g para o Triton X-100 e 0,48 mmol/g para o Tergitol NP-9. Os resultados dos autores mostraram que Igepal CA-720 é o surfactante mais adequado para a síntese de MSU-2 em comparação com os outros surfactantes.

3.3 COMPARAÇÃO COM OUTRO MÉTODO DE CAPTURA DE CO₂

3.3.1 ABSORÇÃO DE CO₂ UTILIZANDO AMINAS LÍQUIDAS

De acordo com Olajire (2010), os processos de absorção utilizando solução de amina, tal como monoetanolamina (MEA), é uma tecnologia utilizada na indústria de gás natural por várias décadas e é considerada a tecnologia mais madura para a captura de CO₂. Entretanto, o processo é geralmente caro pois requer equipamentos de grande porte e muita energia. Além disso, segundo Olajire (2010), o processo utilizando MEA possui algumas desvantagens para a separação do CO₂ dos gases de combustão, sendo elas: baixa capacidade de carga de dióxido de carbono (g CO₂ absorvido / g absorvente); alta taxa de corrosão do equipamento; degradação da amina por SO₂, NO₂, HCl, HF e O₂ no gás de combustão, gerando uma alta taxa de composição do absorvente; e alto consumo de energia durante a regeneração do absorvente.

Além da MEA, a dietanolamina (DEA) e a metildietanolamina (MDEA) são muito usadas como absorventes (OLAJIRE, 2010). Santos, A. (2012) estudou a absorção de CO₂ através de soluções aquosas de DEA e de MDEA numa instalação piloto. Segundo a autora, o experimento foi realizado em condições normais de temperatura e pressão e concentrações de 10, 20 e 30% em massa das aminas. Dessa forma, foi obtido que a solução aquosa de MDEA apresentou, de um modo geral, valores superiores de capacidade de absorção quando comparada com a DEA. Foi obtido também que a MDEA foi a melhor amina no processo de regeneração do solvente, pois foi capaz de desabsorver maiores quantidades de CO₂ em uma menor temperatura. A melhor concentração de DEA atingida nos experimentos da autora foi de 30% em massa, pois, além de absorver maior quantidade de CO₂ (1,235 mol CO₂ / mol amina), necessitou de uma menor temperatura (40 °C) para ocorrer a desabsorção, que por sua vez atingiu a maior quantidade desabsorvida dos experimentos realizados (1,196 mol CO₂ / mol amina).

Santos, A. (2012) também realizou ensaios de absorção de CO₂ em soluções aquosas de aminas a nível laboratorial. Sob condições normais de

temperatura e pressão e concentração de 20% em massa de amina, foram estudadas as aminas monoetanolamina (MEA), etilenodiamina (EDA), 1,6-hexanodiamina (HDA) e piperazina anidra (PZ). A autora obteve que as soluções de HDA e PZ apresentam maiores quantidades de CO_2 absorvido, atingindo os valores de 1,023 e 1,036 mol CO_2 /mol amina, respectivamente. A solução aquosa de EDA apresentou capacidade de absorção de 0,844 mol CO_2 /mol amina. Já a solução de MEA apresentou a menor capacidade de absorção de CO_2 , atingindo apenas 0,440 mol CO_2 /mol amina, durante a saturação da solução. A autora concluiu que a estrutura molecular das aminas PZ (diamina secundária) e HDA (diamina primária de cadeia longa) foram o que proporcionaram maior favorabilidade ao processo de absorção, porém precisam de altos valores de temperatura para desabsorver o CO_2 . Enquanto a MEA apresentou desabsorção a partir de 63,9 °C, todas as outras aminas em estudo necessitaram de uma temperatura superior a 85 °C.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As informações que estão contidas neste trabalho estão dispostas de forma a compreender os atuais estudos sobre o comportamento das peneiras moleculares mesoporosas como forma alternativa de captura de CO_2 . Foram revisadas as características das principais peneiras moleculares a base de sílica e o mecanismo para a síntese das mesmas, além de alguns fundamentos da adsorção e os modelos cinéticos teóricos para a análise das isotermas.

Sobre a síntese das peneiras moleculares, através do que foi visto na literatura, nota-se que nem sempre é necessária a remoção do surfactante dos materiais, pois alguns trabalhos mostraram uma melhora na capacidade de adsorção dos mesmos, seja pela mudança no mecanismo da amina agindo com o CO_2 no material ou pela melhor dispersão da amina no mesmo. Além de que foi possível constatar que a adsorção em matérias mesoporosas funcionalizados com aminas, tanto por ancoragem ou impregnação, é bastante útil para o sequestro de CO_2 industrial ou atmosférico ao realizar uma breve comparação com a tecnologia mais madura para a captura de CO_2 : a absorção utilizando aminas líquidas.

REFERÊNCIAS

PENEDO, R. I. S. **Preparação e caracterização de materiais mesoporosos ordenados para captura de dióxido de carbono**. 2015. 94 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Évora, Évora.

OLIVEIRA, T. G. *et al.* Adsorção de CO₂ em peneiras moleculares micro e mesoporosas. **Quim. Nova**, Sergipe, v. 37, n. 4, p 610-617, fev. 2014.

SANTOS, M. A. **Inventário de emissões de gases de efeito estufa derivadas de hidrelétricas**. 2000. 148 p. Programa de pós-graduação em Engenharia. (Tese de Doutorado) – Universidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SANTOS, S. M. L. **Síntese e caracterização de sílicas mesoporosas para a adsorção de biomoléculas modelo (BSA, lisozima e celulase)**. 2013. 135 p. Programa de pós-graduação em Engenharia Química. (Tese de Doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

SILVA, M. L. P. **Síntese e caracterização de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e AIMCM-41 a partir de fontes alternativas de sílica e de alumínio**. 2009. 132 p. Programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. (Tese de Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

VARTULI, J. C. *et al.* **Molecular Sieves - Science and Technology**, Vol. 1, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1998, p.97-98.

YING, J. Y.; MEHNERT, C. P.; WONG ANGEW, M. S.; **Chem. Int.**, 1999, 38, 56–77.

SCHWANKE, Anderson Joel. **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.

NASCIMENTO, A. R. **Síntese e caracterização de materiais mesoporosos para a captura de CO₂ : influência do óxido de níquel**. 2014. 119 p. Programa de pós-graduação em Engenharia de Química. (Tese de Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SELVAM, P.; DAPURKAR, S. E. *Catalytic activity of highly ordered mesoporous VMCM-48*, **Applied Catalysis A: General**, v. 276, p. 257-265, 2004.

STEVENS, W. J. J.; LEBEAU, K.; MERTENS, M.; TENDELEOO, G. V.; COOL, P.; VANSANT, E. F.; PHYS, J.; **Chem. B.**, 2006, 110, 9183-9187.

WANG, W.; CHEN, Y.; CHOU, M.; Hexagonal mesoporous sílica with noodle-like shape, **Journal of Porous Materials**, 11, 2004, 71-78.

GERMANO, A. F. S. **Sílicas mesoporosas HMS e MCM-41 modificadas com grupos contendo nitrogênio e enxofre como adsorventes para íons metálicos em solução**. 2012. 138 p. Programa de pós-graduação em Química. (Tese de Doutorado) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

BOISSIÈRE, C.; LARBOT, A.; VAN DER LEE, A.; KOOYMAN, P. J.; PROUZET, E. *A New Synthesis of Mesoporous MSU-X Silica Controlled by a Two-Step Pathway*. **Chemistry of Materials**, 12(10), 2902–2913, 2000.

UNVEREN, E.E.; MONKUL, B.O.; SARIOGLAN, S.; KARADEMIR, N.; ALPER, E. **Solid Amine Sorbents for CO₂ capture by chemical adsorption: A review**. *Petroleum*, v. 3, p. 37- 50, 2017.

D'Alessandro, D. M., Smit, B., & Long, J. R. (2010). **Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials**. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(35), 6058–6082.

FOUST, A.S., WENZEL, L. A., CLUMP, C.W., MAUS, L., ANDERSEN, L.B. *Princípio das Operações Unitárias*. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, 1982.

ATKINS, P.; PAULA, J. de. *Físico-Química*, volume 3. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

TREYBAL, R. E. *Mass-Transfer Operations*, 3 ed, New Tork: Mc Graw-Hill, 1980.

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

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

LUZ JR, G. E.; MELO, A. C. R.; LIMA, S. H.; ARAUJO, A. S.; FERNADES JR, V. Desidratação de etanol sobre material nanoestruturado do tipo La-SBA-15. *Quimica Nova* 33, v.8, p. 1646-1648, 2010.

Mello, M. R., Phanon, D., Silveira, G. Q., Llewellyn, P. L., & Ronconi, C. M. *Amine-modified MCM-41 mesoporous silica for carbon dioxide capture. Microporous and Mesoporous Materials*, 143(1), 174–179, 2011.

Gil, M., Tiscornia, I., de la Iglesia, Ó., Mallada, R., & Santamaría, J. *Monoamine-grafted MCM-48: An efficient material for CO₂ removal at low partial pressures. Chemical Engineering Journal*, 175, 291–297, 2011.

Sharma, P., Baek, I.-H., Park, Y.-W., Nam, S.-C., Park, J.-H., Park, S.-D., & Park, S. Y. *Adsorptive separation of carbon dioxide by polyethyleneimine modified adsorbents. Korean Journal of Chemical Engineering*, 29(2), 249–262, 2011.

Yue, M. B., Sun, L. B., Cao, Y., Wang, Z. J., Wang, Y., Yu, Q., & Zhu, J. H. *Promoting the CO₂ adsorption in the amine-containing SBA-15 by hydroxyl group. Microporous and Mesoporous Materials*, 114(1-3), 74–81, 2008.

Wang, L., & Yang, R. T. *Increasing Selective CO₂ Adsorption on Amine-Grafted SBA-15 by Increasing Silanol Density. The Journal of Physical Chemistry C*, 115(43), 21264–21272, 2011.

Wang, X., Li, H., Liu, H., & Hou, X. *AS-synthesized mesoporous silica MSU-1 modified with tetraethylenepentamine for CO₂ adsorption. Microporous and Mesoporous Materials*, 142(2-3), 564–569, 2011.

Lee, X. Y., Chew, T. L., Oh, P. C., Jawad, Z. A., & Ho, C.-D. *CO₂ adsorption of MSU-2 synthesized by using nonionic polyethyleneoxide (PEO)-based surfactants. Chemical Engineering Communications*, 1–9, 2019.

PENEDO, R. I. S. **Preparação e caracterização de materiais mesoporosos ordenados para captura de dióxido de carbono.** 2015. 94 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Évora, Évora.

SANTOS, A. E. D. **Estudos de Absorção de CO₂ com Soluções Aminadas.** 2012. 110 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto Superior de Engenharia de Lisboa.

Olajire, A. A. *CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications – A review. Energy*, 35(6), 2610–2628, 2010.

BRITO, L. M. **Síntese e caracterização de peneiras moleculares mesoporosas**. 2017. 46 p. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; REINOSO, F. R.; ROUQUEIROL, J.; SING, K. S. W. *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. *Pure Appl. Chem.* v. 87 p. 1051–1069, 2015. Disponível em: <https://www.degruyter.com/view/j/pac.2015.87.issue-9-10/pac-2014-1117/pac-20141117.xml>. Acesso em: 16 out. 2020.

Liu, X., Zhai, X., Liu, D., & Sun, Y. (2017). *Different CO₂ absorbents-modified SBA-15 sorbent for highly selective CO₂ capture*. *Chemical Physics Letters*, 676, 53–57.

Boukoussa, B., Hakiki, A., Bouazizi, N., Beltrao-Nunes, A.-P., Launay, F., Pailleret, A., ... Azzouz, A. (2019). *Mesoporous silica supported amine and amine-copper complex for CO₂ adsorption: Detailed reaction mechanism of hydrophilic character and CO₂ retention*. *Journal of Molecular Structure*.

Liu, Z., Teng, Y., Zhang, K., Chen, H., & Yang, Y. (2015). *CO₂ adsorption performance of different amine-based siliceous MCM-41 materials*. *Journal of Energy Chemistry*, 24(3), 322–330.

Zhang, X.; Huang, Yufei; Yang, J.; Gao, H.; Huang, Yangqiang; Luo, X.; Liang, Z.; Tontiwachwuthikul, P. (2020). *Amine-based CO₂ capture aided by acid-basic bifunctional catalyst: Advancement of amine regeneration using metal modified MCM-41*. 1-12.

Jang, H. T., Park, Y., Ko, Y. S., Lee, J. Y., & Margandan, B. (2009). *Highly siliceous MCM-48 from rice husk ash for CO₂ adsorption*. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 3(5), 545–549.

Bhagiyalakshmi, M., Hemalatha, P., Ganesh, M., Peng, M. M., & Jang, H. T. (2011). *Synthesis of copper exchanged heteropolyacids supported on MCM-48 and its application for CO₂ adsorption*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17(3), 628–632.

Zhao, P., Zhang, G., Xu, Y., & Lv, Y. (2019). *Amine functionalized hierarchical bimodal mesoporous silicas as a promising nanocomposite for highly efficient CO₂ capture*. *Journal of CO₂ Utilization*, 34, 543–557.

Sanz-Pérez, E. S., Arencibia, A., Calleja, G., & Sanz, R. (2018). *Tuning the textural properties of HMS mesoporous silica. Functionalization towards CO₂ adsorption*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 260, 235–244.

Ma, B., Lin, R., He, H., Wu, Q., & Chen, S. (2020). *Rapid synthesis of solid amine composites based on short mesochannel SBA-15 for CO₂ capture*. *Composites Part B: Engineering*, 185, 107782.