



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

BIANCA FERREIRA DOS SANTOS

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE MICROESFERAS OCAS DE SÍLICA PARA
ADSORÇÃO DE VAPOR DE ÁGUA**

FORTALEZA

2022

BIANCA FERREIRA DOS SANTOS

SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE MICROESFERAS OCAS DE SÍLICA PARA ADSORÇÃO
DE VAPOR DE ÁGUA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Enrique Vilarrasa García.
Coorientadora: Profa. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo.

FORTALEZA

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S233s Santos, Bianca Ferreira dos.
Síntese e avaliação de microesferas ocas de sílica para adsorção de vapor de água / Bianca Ferreira dos Santos. – 2022.
67 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2022.

Orientação: Prof. Dr. Enrique Vilarrasa García.

Coorientação: Profa. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo.

1. Adsorção. 2. Sílica. 3. Vapor de água. I. Título.

CDD 660

BIANCA FERREIRA DOS SANTOS

SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE MICROESFERAS OCAS DE SÍLICA PARA ADSORÇÃO
DE VAPOR DE ÁGUA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Enrique Vilarrasa García
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Manuel Karim Sapag
Universidad Nacional de San Luis

Profa. Dra. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar
Universidade Federal do Ceará

A minha mãe,
Imaculada Ferreira.

AGRADECIMENTOS

A minha mãe, Imaculada Ferreira, por seu amor e ensinamentos. Obrigada por acreditar em mim e sempre me incentivar.

A minha irmã, Beatriz Ferreira, por sua amizade e companhia. Obrigada por seu exemplo de coragem e determinação.

Ao meu padrasto, José Neilson, pelo suporte e carinho.

Aos meus amigos, Airlane, Carlos, Rhonyele, Cammilla, Lairana, Camila, Beatriz, Jaryson, Carlos Eduardo e Anderson. Obrigada por todos os momentos compartilhados e por aguentarem minhas lamúrias e longos relatos pessoais e acadêmicos.

Aos meus orientadores, Dr. Enrique Vilarrasa García e Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo, pela oportunidade, ensinamentos e paciência durante o desenvolvimento desse trabalho.

Ao professor Moisés Bastos Neto pela sua disponibilidade, ensinamentos e incentivo ao longo desses anos de convivência no LPACO₂.

A todos do LPACO₂ que me ajudaram direta e indiretamente compartilhando seus conhecimentos e experiências, bem como esclarecendo dúvidas de cunho teórico e/ou experimental.

À Universidade de Málaga através do Dr. Enrique Rodríguez Castellón e do Dr. Juan Antonio Cecilia, pelas análises realizadas.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

“O que sabemos é uma gota; o que ignoramos é um oceano” (Isaac Newton)

RESUMO

A adsorção de água contempla aplicações importantes, seja no contexto do uso de fontes de energia menos poluidoras, que é o caso da secagem de gás natural, ou no enfrentamento da escassez de água através da captação de água do ar atmosférico. Em ambos os cenários, é essencial o estudo de materiais alternativos, uma vez que os materiais comumente utilizados e que apresentam elevadas capacidades de adsorção de água em baixas pressões relativas (zeólitas) precisam de temperaturas mais elevadas para serem regenerados, aumentando o consumo energético do processo. Assim, o objetivo desse trabalho é avaliar a aplicação de microesferas ocas de sílica sintetizadas com diferentes razões etanol/água (EtOH/H₂O) (0,4; 1,0; 2,0 e 6,0) na adsorção de água, correlacionando a capacidade de adsorção de água dos materiais com suas propriedades texturais e físico-químicas. As amostras foram caracterizadas através de isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a -196 °C, isotermas de adsorção/dessorção de CO₂ a 0 °C, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espalhamento de Raios-X a baixo ângulo (SAXS), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica. Ainda, a capacidade de adsorção de água das amostras foi avaliada através de isotermas de adsorção de água a 25, 40 e 55 °C. Em geral, o aumento da razão EtOH/H₂O resultou em uma redução moderada das propriedades texturais e contribuiu para o desenvolvimento morfológico das amostras, favorecendo a formação de esferas. Além disso, as análises de FTIR indicaram que todas as amostras apresentam bandas características das unidades estruturais básicas de uma sílica. Com relação à capacidade de adsorção de água a 25 °C, as amostras apresentam capacidades comparáveis às de adsorventes comerciais em altas pressões relativas, porém, para baixas pressões relativas, as zeólitas ainda apresentam capacidades superiores. Já as isotermas de água a 55 °C demonstraram que um aumento de 30 °C causa uma redução significativa (≈ 80%) na capacidade de adsorção, sugerindo que essas amostras podem ser regeneradas em temperaturas mais brandas. Ainda, ciclos de adsorção/dessorção de água indicaram que as amostras podem ser interessantes para aplicações que envolvam processos cíclicos, pois suas capacidades de adsorção não foram afetadas ao longo dos ciclos realizados. Por fim, as amostras sintetizadas não são muito indicadas para a secagem de gás natural, entretanto, podem ser interessantes para a captação de água do ar atmosférico, considerando principalmente o comportamento linear das isotermas de água a baixas pressões relativas e a fácil regeneração.

Palavras-chave: Adsorção. Sílica. Vapor de água.

ABSTRACT

The water adsorption has important applications, whether in the context of using less harmful energy sources, which is the case of natural gas drying, or facing the water scarcity through water atmospheric harvesting. In both scenarios, the study of alternative materials is essential, since the materials commonly used and which have high water adsorption capacities at low relative pressures (zeolites) need higher temperatures to be regenerated, increasing the process energy consumption. Thus, the goal of this work is to evaluate the application of hollow microspheres of silica synthesized with different ethanol/water (EtOH/H₂O) ratios (0.4; 1.0; 2.0 and 6.0) in water adsorption, correlating the water adsorption capacity of the materials with its textural and physical-chemical properties. The samples were characterized by N₂ adsorption/desorption isotherms at -196 °C, CO₂ adsorption isotherms at 0 °C, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), small angle X-ray scattering (SAXS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis. Also, the water adsorption capacity of the samples was evaluated by water adsorption isotherms at 25, 40 e 55 °C. In general, increasing the EtOH/H₂O ratio resulted in a moderate reduction in the textural properties and contributed to the samples morphological development, favoring the formation of spheres. Moreover, the FTIR indicated that all samples have characteristic bands of basic structural units of silica. Regarding the water adsorption capacity at 25 °C, the samples present capacities comparable to those of commercial adsorbents at high relative pressures, however, at low relative pressures, the zeolites still present higher capacities. On the other hand, water isotherms at 55 °C demonstrated that an increase of 30 °C causes a significant reduction ($\approx 80\%$) in the adsorption capacity, suggesting these samples can be regenerated at milder temperatures. In addition, water adsorption/desorption cycles indicated that the samples can be considered for applications involving cyclic processes, as their capacities were not affected throughout the cycles performed. Finally, the synthesized samples are not recommended for natural gas drying, however, they may be suitable for capturing water from the atmospheric air, mainly considering the linear behavior of the water isotherms at low relative pressures and easy regeneration.

Keywords: Adsorption. Silica. Water vapor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação de isotermas segundo a IUPAC.....	18
Figura 2 - Classificação de histereses segundo a IUPAC.....	19
Figura 3 - Unidades de processo em uma planta de processamento de gás natural.	24
Figura 4 - Representação de arranjos estruturais de sílicas.....	30
Figura 5 - Esquema da síntese das amostras de HMS.....	34
Figura 6 - Representação da reação de condensação dos grupos silanóis.....	37
Figura 7 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a -196 °C (símbolos preenchidos (adsorção) e símbolos vazios (dessorção)).	40
Figura 8 - Isotermas de adsorção de CO ₂ a 0°C.....	41
Figura 9 - PSDs das amostras de HMS obtidas a partir do método NLDFT aplicado às isotermas de N ₂ a -196 °C.	43
Figura 10 - Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras sintetizadas com razão etanol/água de 0,4 (A e E), 1,0 (B e F), 2,0 (C e G), 6,0 (D e H).....	44
Figura 11 - Microscopia Eletrônica de Transmissão das amostras sintetizadas com razão etanol/água de 0,4 (A, E, I), 1,0 (B, F, J), 2,0 (C, G, K), 6,0 (D, H, L).	45
Figura 12 - Espalhamento de Raios-X a baixo ângulo.	46
Figura 13 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	47
Figura 14 - Curvas TG/DTG das amostras (A) SEA_0,4 e (B) SEA_6,0 em atmosfera de N ₂	48
Figura 15 - Isotermas de vapor de água a 25 °C para as amostras (A) SEA_0,4, (B) SEA_1,0, (C) SEA_2,0 e (D) SEA_6,0. Símbolos preenchidos (adsorção) e símbolos vazios (dessorção).	50
Figura 16 - Potenciais de adsorção de Polanyi das amostras sintetizadas.....	51
Figura 17 - Uptake de água para as amostras (A) SEA_0,4 e (B) SEA_6,0 a 25 °C.	52
Figura 18 - Isotermas de adsorção/dessorção de água a 25, 40 e 55 °C para (A) SEA_0,4 e (B) SEA_6,0. Símbolos preenchidos (adsorção) e símbolos vazios (dessorção).	52
Figura 19 - Isotermas de adsorção de água a 25, 40 e 55 °C e os respectivos ajustes realizados com o modelo de Hefti para (A) SEA_0,4 e (B) SEA_6,0. Símbolos preenchidos (pontos experimentais de adsorção) e linha contínua (modelo de Hefti).	53
Figura 20 - Calores isostéricos de adsorção de água para as amostras (A) SEA_0,4 e (B) SEA_6,0.....	56
Figura 21 - Ciclos de adsorção/dessorção de água para as amostras SEA_0,4 e SEA_6,0.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Níveis de emissões de poluentes de combustíveis fósseis (ton/ bilhão de Btu).	23
Tabela 2 - Especificações composicionais do gás natural para tubulações e admissão em planta de GNL.	24
Tabela 3 - Calores isostéricos de adsorção de água para diferentes materiais comerciais.	27
Tabela 4 - Identificação das amostras sintetizadas.	34
Tabela 5 - Pressões de saturação de água calculados a partir da Equação de Antoine*.	38
Tabela 6 - Propriedades texturais das amostras determinadas a partir das isotermas de N ₂ e CO ₂ e as densidades de partícula.	42
Tabela 7 - Parâmetros do modelo de Hefti para as isotermas de adsorção de água das amostras SEA_0,4 e SEA_6,0.	54
Tabela 8 - Capacidades de adsorção de água de diferentes amostras.	54
Tabela 9 - Capacidade de adsorção de vapor de água de materiais reportados na literatura para a captura de água do ar atmosférico (condição: 30 % de umidade relativa).	56
Tabela 10 - Capacidade de adsorção de água em termos volumétricos para as amostras sintetizadas (P/P ₀ representativa: $\approx 0,3$).	58

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
1.1	Objetivos	16
<i>1.1.1</i>	<i>Objetivo Geral</i>	<i>16</i>
<i>1.1.2</i>	<i>Objetivos específicos</i>	<i>16</i>
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	Fundamentos de adsorção.....	17
<i>2.1.1</i>	<i>Isotermas de equilíbrio de adsorção</i>	<i>17</i>
<i>2.1.2</i>	<i>Modelos de equilíbrio de adsorção</i>	<i>20</i>
<i>2.1.3</i>	<i>Calor isostérico de adsorção</i>	<i>21</i>
<i>2.1.4</i>	<i>Processos cíclicos de adsorção</i>	<i>21</i>
2.2	Secagem de gás natural	22
2.3	Materiais para a secagem de gás natural.....	26
2.4	Captura de água do ar atmosférico.....	29
2.5	Síntese de sílicas	30
3	MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1	Materiais	33
<i>3.1.1</i>	<i>Síntese das microesferas ocas de sílica</i>	<i>33</i>
3.2	Métodos.....	35
<i>3.2.1</i>	<i>Caracterização textural.....</i>	<i>35</i>
<i>3.2.2</i>	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Eletrônica de Transmissão</i>	<i>36</i>
<i>3.2.3</i>	<i>Espalhamento de Raios-X a baixo ângulo</i>	<i>36</i>
<i>3.2.4</i>	<i>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	<i>36</i>
<i>3.2.5</i>	<i>Análise termogravimétrica.....</i>	<i>36</i>
<i>3.2.6</i>	<i>Isotermas de equilíbrio de adsorção de vapor de água.....</i>	<i>37</i>
<i>3.2.6.1</i>	<i>Modelo de equilíbrio para isoterma de vapor de água</i>	<i>38</i>
<i>3.2.6.2</i>	<i>Calor isostérico de adsorção de vapor de água</i>	<i>39</i>
<i>3.2.7</i>	<i>Ciclos de adsorção/dessorção de vapor de água.....</i>	<i>39</i>
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1	Caracterização textural.....	40
4.2	Morfologia	43
4.3	Espalhamento de Raios-X a baixo ângulo	46
4.4	FTIR.....	46

4.5	Análise termogravimétrica.....	47
4.6	Isotermas de equilíbrio de adsorção de vapor de água	49
4.7	Calor isostérico de adsorção de vapor de água	56
4.8	Ciclos de adsorção/dessorção de vapor de água.....	57
5	CONCLUSÃO	59
	REFERÊNCIAS	60
	ANEXOS	67

1 INTRODUÇÃO

No contexto de mudanças climáticas, a questão não é somente sobre reduzir as emissões de gases poluentes como o dióxido de carbono (CO_2), o objetivo é fazer com que a indústria química tenha um saldo líquido de emissões de CO_2 igual a zero. Esse processo de descarbonização é relativamente lento, uma vez que depende fortemente do desenvolvimento e da aplicação em larga escala de tecnologias renováveis para geração de energia. Nesse sentido, como a utilização do gás natural resulta em uma menor emissão de CO_2 em comparação com combustíveis como o carvão e o petróleo, ele tem sido apontado como uma opção interessante para atuar como uma ponte entre combustíveis fósseis mais poluentes e tecnologias de zero emissão de CO_2 (GÜRSAN; GOOYERT, 2021; DE GUIDO et al., 2018).

O gás natural é uma mistura gasosa complexa, constituído principalmente por metano, 70 a 90% da composição total, e outros hidrocarbonetos de maior massa molecular, porém, em proporções menores. Além disso, pode conter também em sua composição contaminantes como dióxido de carbono, nitrogênio, sulfeto de hidrogênio, mercúrio e vapor de água (MOKHATAB; POE; MAK, 2019).

Por conta da presença desses contaminantes, o processamento do gás natural é composto por diversas etapas, destacando-se aqui a secagem, que visa remover a água presente no gás natural para atender, por exemplo, especificações de tubulações (< 120 ppmv) ou de admissão em plantas de gás natural liquefeito (GNL) ($< 0,1$ ppmv) (BERG et al., 2019). Essa etapa é relevante porque a presença de água pode causar problemas como a formação de hidratos (pode bloquear tubulações e equipamentos), a condensação de água nas tubulações (reduz o fluxo e causa erosão), o agravamento da corrosão pela combinação da água com gases ácidos (CO_2 e H_2S) e a redução do poder calorífico do gás (BAHADORI, 2014; NETUSIL; DITL, 2012).

Dentre as tecnologias disponíveis para a realização da secagem, destaca-se a adsorção por possibilitar o nível de remoção de água necessário para a admissão do gás natural em plantas de GNL. Os adsorventes mais utilizados nesse processo são as zeólitas, a sílica gel e a alumina ativada e, em geral, as zeólitas são mais utilizadas por possuírem uma maior capacidade de adsorção a baixas pressões relativas (BERG et al., 2019).

A secagem do gás natural por adsorção é realizada através de processos TSA, no qual o adsorvente é regenerado por aquecimento, fazendo com que a etapa de regeneração tenha um peso importante no consumo energético do processo (BERG et al., 2019; RUTHVEN, 1984). Assim, como as zeólitas necessitam de altas temperaturas (~ 300 °C) para serem regeneradas,

sua utilização resultará em uma maior demanda energética em comparação, por exemplo, com a sílica gel, que pode ser regenerada em temperaturas mais baixas (~150 °C) (MOKHATAB; POE; MAK, 2019; KIDNAY; PARRISH; MCCARTNEY, 2020).

No entanto, embora a utilização de um material que possa ser regenerado mais facilmente, como a sílica gel ou material da mesma classe, possa resultar em uma economia energética, esses materiais não conseguem remover água a baixas pressões relativas no mesmo nível que as zeólitas (OH et al., 2017; WYNNYK et al. 2019). A sílica gel, por exemplo, não consegue atingir teores de água inferiores a 10 ppmv (IEAGHG, 2014). Assim, é necessário aplicar estratégias que possibilitem melhorias nesse quesito para que o uso desses materiais seja de fato vantajoso. Uma opção seria sintetizar sílicas com uma maior microporosidade, visto que poros menores conferem uma maior hidrofiliabilidade ao material e, conseqüentemente, contribuem para um melhor desempenho desses materiais na adsorção das moléculas de água a baixas pressões relativas (NG; MINTOVA, 2008; BERG et al., 2019).

Uma problemática importante que também pode ser contemplada pela captação de água por adsorção é a escassez de água potável, que vem sendo impulsionada pelo rápido crescimento populacional e pelas mudanças climáticas (EJEIAN; WANG, 2021; SOLOVYEVA et al., 2021), atingindo atualmente cerca de 2,3 bilhões de pessoas (*Water Scarcity Clock*, 2021). Além disso, projeta-se um aumento na demanda de água potável de 20-30% até 2050 (UNICEF, 2021), tornando cada vez mais importante a utilização de fontes de água não convencionais para a produção de água potável, como água do mar e umidade atmosférica (SILVA et al., 2021).

Como a escassez de água afeta especialmente regiões desérticas e/ou áridas, que geralmente não possuem fontes de água líquida e dispõem de uma limitada infraestrutura, a captura de água do ar atmosférico por adsorção utilizando energia solar vem sendo considerada uma alternativa interessante, mesmo em regiões com baixa umidade relativa (SILVA et al., 2021; KIM et al., 2018). Esse processo envolve duas etapas principais: (1) a adsorção de água durante a noite, quando a umidade relativa é mais alta, e (2) a dessorção de água do adsorvente durante o dia conduzida pela energia solar (SOLOVYEVA et al., 2021).

Para a adequada implantação desse processo, é essencial que o adsorvente tenha um bom desempenho na captura de água em baixas pressões relativas e seja um material de fácil regeneração (SULTAN et al., 2021), semelhante ao que foi comentado para a secagem de gás natural. Esse segundo quesito deve ser atendido não somente para reduzir o gasto energético do processo, mas também para simplificá-lo, por meio da utilização da luz solar como única força motriz para a dessorção das moléculas de água (SULTAN et al., 2021; KALMUTZKI;

DIERCKS; YAGHI, 2018).

1.1 Objetivos

Diante do exposto, o trabalho apresenta os seguintes objetivos:

1.1.1 *Objetivo Geral*

O objetivo geral deste trabalho é estudar a aplicação de sílicas sintetizadas com diferentes razões etanol/água na adsorção de vapor de água, correlacionando a capacidade de adsorção de água dos materiais, especialmente em baixas pressões relativas, com suas propriedades texturais e físico-químicas.

1.1.2 *Objetivos específicos*

Os objetivos específicos são:

- ✓ Sintetizar microesferas ocas de sílica com diferentes razões EtOH/H₂O (0,4; 1,0; 2,0 e 6,0);
- ✓ Caracterizar os materiais sintetizados em relação às suas propriedades texturais (isotermas de N₂ a -196 °C e de CO₂ a 0 °C) e físico-químicas (MEV, MET, SAXS, FTIR e TG);
- ✓ Avaliar a capacidade de adsorção de vapor de água dos materiais em diferentes temperaturas;
- ✓ Avaliar a regenerabilidade dos materiais através de ciclos de adsorção/dessorção de vapor de água.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fundamentos de adsorção

A adsorção é um fenômeno que ocorre sempre que uma superfície sólida é exposta a um componente (ou mistura) em fase gasosa ou líquida, sendo definida como o enriquecimento do material ou o aumento da densidade do fluido nas proximidades de uma interface. Algumas definições importantes relacionadas a esse fenômeno são: adsorvente (fase sólida), adsorbato (componente na fase fluida) e adsortivo (componente na fase adsorvida, ou seja, em contato direto com o adsorvente). Além disso, a depender do caráter das interações que ocorrem entre o adsorvente e as moléculas na fase fluida, esse fenômeno pode ser classificado em adsorção física ou quimissorção (ROUQUEROL et al., 2014).

As interações moleculares da adsorção física são associadas à condensação de vapores e aos desvios da idealidade dos gases, enquanto que na quimissorção ocorre a formação de uma ligação química entre a molécula adsorvida e a superfície do adsorvente. Ainda, a adsorção física (ou fisissorção) envolve interações fracas (forças de van der Waals e interações eletrostáticas compostas por polarização, dipolo e interações quadrupolares), sendo um processo reversível, onde a molécula adsorvida mantém sua identidade e pode retornar à fase fluida por meio da dessorção. Por outro lado, a quimissorção é um processo irreversível, pois logo que uma molécula é adsorvida ela participa de uma reação ou dissocia-se, não podendo ser recuperada na sua forma original (ROUQUEROL et al., 2014; RUTHVEN, 1984).

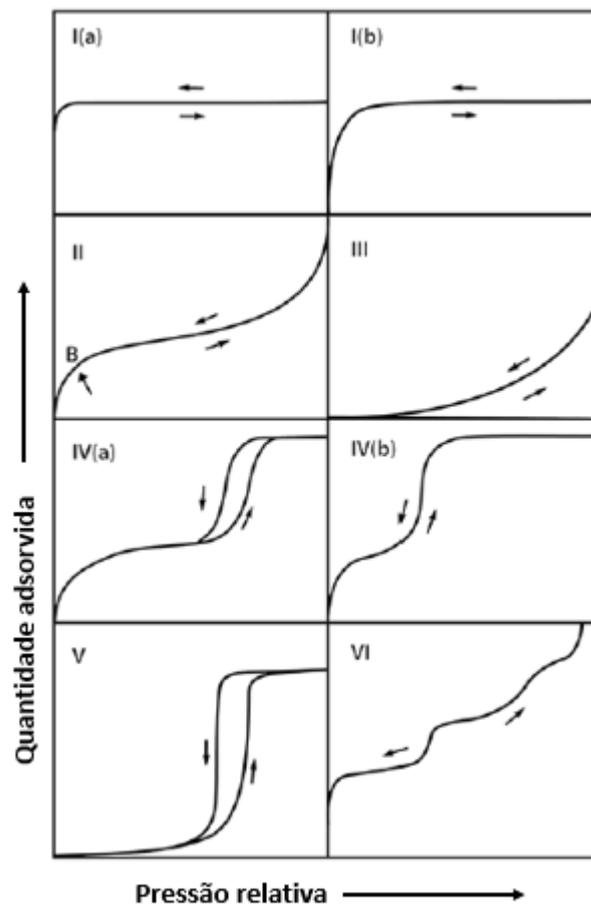
Por fim, a adsorção possui diversas aplicações práticas e isso vem sendo ampliado tanto pelo aumento da diversidade de adsorventes disponíveis, como pelo interesse mais recente em biotecnologia e tecnologia verde. Alguns exemplos de aplicação são: tratamento de águas residuais (industriais e domésticas); recuperação e concentração de proteínas, produtos farmacêuticos e biocompostos de suspensões diluídas; remoção de agentes tóxicos e odores para proteção pessoal; separação do ar; secagem de gases; captura de CO₂ (TIEN, 2019).

2.1.1 *Isotermas de equilíbrio de adsorção*

A compreensão e o desenvolvimento de processos de adsorção têm como base primordial o conhecimento do equilíbrio de adsorção. Os dados de equilíbrio de adsorção de componentes puros são essenciais e indispensáveis para o entendimento de um sistema com múltiplos componentes (YANG, 2003; DO, 1998).

O estudo do equilíbrio de adsorção é realizado através de medidas de isotermas de adsorção, as quais relacionam, a temperatura constante, a quantidade adsorvida e a pressão de equilíbrio de um gás (ou concentração). O formato da isoterma fornece informações úteis sobre a estrutura porosa do adsorvente, além de ser uma ferramenta já bem estabelecida para a caracterização textural de materiais porosos (THOMMES et al., 2015). A Figura 1 apresenta a classificação das isotermas de equilíbrio de adsorção segundo a IUPAC (*International Union of Pure Applied Chemistry*).

Figura 1 - Classificação de isotermas segundo a IUPAC.



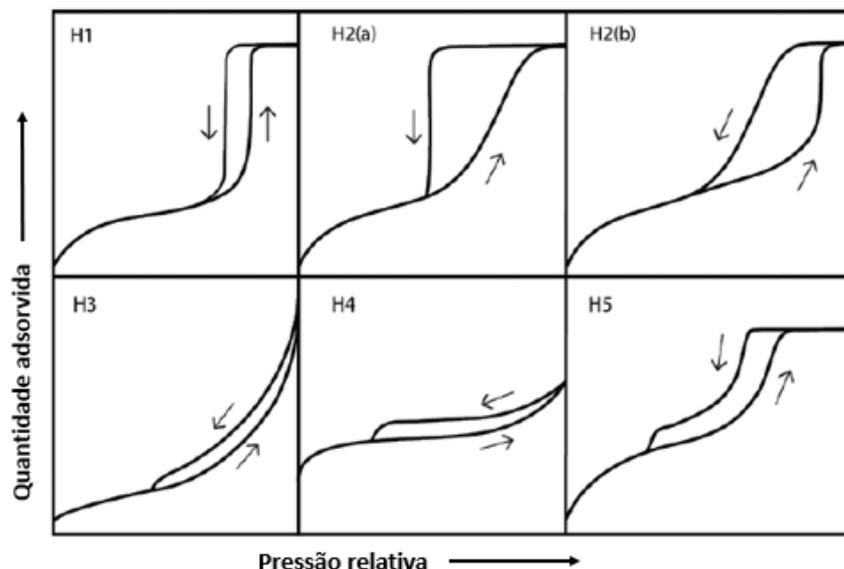
Fonte: Adaptada de THOMMES et al., 2015.

As isotermas reversíveis do tipo I são características de sólidos microporosos. A subclassificação I(a) é associada a materiais microporosos que possuem predominantemente microporos mais estreitos (tamanho $< \sim 1$ nm), enquanto a I(b) é associada a materiais que têm distribuição de tamanho de poro em uma faixa mais ampla, incluindo microporos mais largos e mesoporos estreitos (tamanho $< \sim 2,5$ nm). As isotermas reversíveis do tipo II são características de adsorventes não-porosos ou macroporosos. Se o “joelho” da isoterma é nítido, o ponto B

(Figura 1) corresponde à conclusão da cobertura de uma monocamada, enquanto que uma curvatura mais gradual é uma indicação de uma quantidade significativa de sobreposição da cobertura de monocamada e o início da adsorção de multicamadas. No caso das isotermas do tipo III, não há formação de monocamada identificável e as interações adsorvente-adsorbato são relativamente fracas. As isotermas do tipo IV são características de adsorventes mesoporosos. No caso da subclassificação IV(a), a condensação capilar é acompanhada de histerese, enquanto que a IV(b) é observada em adsorventes com mesoporos menores e é completamente reversível. Isotermas do tipo V são semelhantes às do tipo III a baixas pressões relativas e isso pode ser atribuído a interações adsorbato-adsorvente relativamente fracas. Por fim, a isoterma do tipo VI é associada à adsorção em múltiplas camadas em superfícies uniformes não-porosas (THOMMES et al., 2015).

Com relação à histerese, seu aparecimento e formato estão associados à metaestabilidade da adsorção e/ou efeitos da rede de poros; o último afeta a dessorção. Além disso, a ausência ou presença de histerese fornecerá informações complementares sobre a isoterma em geral e a estrutura porosa do material (THOMMES et al., 2015; SOTOMAYOR; CYCHOSZ; THOMMES, 2018). De modo mais simplificado, a histerese caracteriza a diferença existente entre o caminho de equilíbrio seguido durante a adsorção e a dessorção; a pressão de dessorção de equilíbrio é sempre menor do que a pressão de adsorção correspondente (RAY; DAS, 2020). A Figura 2 abaixo apresenta a classificação dos diferentes formatos de histerese reportada pela IUPAC.

Figura 2 - Classificação de histereses segundo a IUPAC.



Fonte: Adaptada de THOMMES et al., 2015.

2.1.2 Modelos de equilíbrio de adsorção

Os modelos de equilíbrio de adsorção são ferramentas importantes para o estudo dos mecanismos de adsorção, fornecendo dados relevantes para o desenvolvimento de processos de adsorção, bem como informações sobre a capacidade de adsorção dos adsorventes. Esses modelos relacionam a quantidade adsorvida e a pressão de equilíbrio da fase gás, sendo descritos, genericamente, pela Equação 1 (TIEN, 2019):

$$q = f(T, P) \quad (1)$$

Onde q é a quantidade adsorvida, comumente expressa em moles ou gramas de adsorbato por unidade de massa de adsorvente, à temperatura T (constante), e P é a pressão parcial do adsorbato.

Diversos modelos de isotermas já foram propostos, sendo o modelo de Henry (Equação 2) o mais simples. Esse modelo representa bem a região de baixa pressão, onde a quantidade adsorvida aumenta linearmente com a pressão. Nele, q é a quantidade adsorvida no equilíbrio, P é a pressão de equilíbrio e k é a constante de Henry.

$$q = kP \quad (2)$$

Por sua vez, o modelo de Langmuir, descrito pela Equação 3, é muito utilizado em aplicações práticas. As considerações desse modelo são: 1. A adsorção ocorre em sítios bem definidos e localizados; 2. Os sítios são energeticamente semelhantes e cada sítio comporta apenas uma molécula; 3. Não há interação lateral entre as moléculas adsorvidas (DO, 1998; YANG, 2003).

$$q = \frac{q_m bP}{1 + bP} \quad (3)$$

Onde q é a quantidade adsorvida no equilíbrio, P é a pressão de equilíbrio, b é a constante de Langmuir e q_m é a concentração máxima na fase adsorvida.

Existem outros modelos, como, o modelo de Freundlich que é utilizado para superfícies heterogêneas, desde que numa faixa de pressão mais curta, e o modelo de Sips que é uma junção de Freundlich e Langmuir, descrevendo bem superfícies heterogêneas. Além desses, ainda existem modelos que derivam da teoria do potencial de Polanyi, como os modelos

de Dubinin-Radushkevich (DR) e Dubinin-Astakhov. Alguns dos modelos citados anteriormente existem na forma estendida visando a adequada representação de sistemas multicomponentes (possuem parâmetros para as diferentes espécies de um sistema multicomponente), como Langmuir estendido e Sips estendido (YANG, 2003). Ainda, há modelos que foram desenvolvidos para casos que considerem a existência de mais de um tipo de sítio de adsorção no adsorvente, como é o caso do modelo Langmuir Duplo-sítio (MATHIAS et al., 1996).

A escolha do modelo mais adequado dependerá fortemente das características do sistema estudado, bem como do equilíbrio entre a representação adequada dos dados experimentais e o nível de precisão requerido. Algumas vezes, um modelo simples pode representar um sistema com certa complexidade com precisão aceitável, podendo-se evitar a utilização desnecessária de modelos muito complexos.

2.1.3 Calor isostérico de adsorção

O calor de adsorção é um parâmetro fundamental para a avaliação de processos de adsorção, pois caracteriza a intensidade das interações de um dado par adsorvente-adsorbato, bem como fornece informações para a adequada distinção entre superfícies homogêneas e heterogêneas (CIMINO et al., 2017; BUILES et al., 2013).

O calor de adsorção pode ser obtido experimentalmente através de medições calorimétricas, as quais avaliam quanto calor é liberado ou absorvido durante um processo adsorptivo, ou seja, quanto calor (liberado ou absorvido) está associado a uma determinada quantidade adsorvida em uma dada pressão de equilíbrio a uma temperatura constante. Além disso, pode ser calculado diretamente a partir dos potenciais de interação adsorbato-adsorvente por simulações de Monte Carlo canônico (GCMC), mas grande parte dessas simulações baseiam-se em modelos idealizados de superfícies homogêneas e negligenciam a heterogeneidade geométrica e energética dos poros, o que resulta em limitações de aplicação (CIMINO et al., 2017). No entanto, ele também pode ser determinado indiretamente através de isotermas de adsorção a diferentes temperaturas, sendo denominado como calor isostérico de adsorção (ROUQUEROL et al., 2014) e obtido através da Equação de Clausius Clapeyron.

2.1.4 Processos cíclicos de adsorção

Em geral, os processos de adsorção em escala industrial são realizados de forma

cíclica, ou seja, o material é submetido a etapas de adsorção e regeneração repetidas vezes, sendo utilizado até que ocorra uma perda de capacidade de adsorção que comprometa as especificações impostas ao gás que está sendo processado ou até sua completa exaustão.

Usualmente os processos cíclicos de adsorção são classificados de acordo com o método de regeneração empregado. Os principais métodos envolvem modulação de temperatura (*Thermal Swing Adsorption* - TSA), no qual o leito é regenerado por aquecimento, geralmente com uma corrente de gás quente, e modulação de pressão (*Pressure Swing Adsorption* - PSA), no qual a dessorção é realizada através da redução da pressão com temperatura constante (RUTHVEN, 1984).

Para moléculas fortemente adsorvidas e quando busca-se uma alta recuperação do adsorbato, o processo TSA é mais adequado, porém, tem como desvantagens o envelhecimento térmico do adsorvente e a inadequação para processos com ciclos rápidos. Por outro lado, o processo PSA é indicado para situações que envolvam moléculas fracamente adsorvidas que são necessárias com alta pureza e ciclos rápidos, pois conseguem utilizar o adsorvente de forma eficiente. No entanto, necessitam de pressões extremamente baixas, sendo que a energia mecânica é mais onerosa do que a energia térmica (THOMAS; CRITTENDEN, 1998; RUTHVEN, 1984).

2.2 Secagem de gás natural

O gás natural é uma mistura gasosa composta majoritariamente por metano (75-90%), mas também contém outros hidrocarbonetos de cadeia mais longa (etano, propano, etc.) e alguns contaminantes, como água, dióxido de carbono, nitrogênio e sulfeto de hidrogênio (BAKER; LOKHANDWALA, 2008).

A depender das características geológicas dos reservatórios de gás natural, o gás pode ser classificado como convencional ou não-convencional. O convencional pode ser encontrado associado ao petróleo (gás natural associado) ou em reservatórios com quantidades mínimas ou nulas de petróleo (gás natural não-associado). Já o não-convencional, é um termo mais geral para o gás natural oriundo de reservatórios diferentes dos convencionais (ex.: gás de xisto). No entanto, os reservatórios não-convencionais ainda não são tão utilizados quanto os convencionais, os quais são responsáveis por grande parte da produção global de gás natural (MOKHATAB; POE; MAK, 2019).

A aplicação principal do gás natural é como combustível, mas também é utilizado na produção de produtos químicos (ex.: metanol, amônia, etileno, etc.) e de gás liquefeito de

petróleo (GLP) (SPEIGHT, 2015; VISWANATHAN, 2017). Com relação ao seu uso como combustível, ele vem desempenhando um papel importante na matriz energética mundial, tendo suprido 24% da demanda total de energia em 2019 (*BP Statistical Review of World Energy 2020*).

Uma grande vantagem desse combustível é que ele emite menos dióxido de carbono do que outros combustíveis fósseis, sendo considerado mais ambientalmente amigável (SALMAN et al., 2020; PARK et al., 2021). Além disso, quando comparado ao petróleo e ao carvão, ele também emite menores quantidades de poluentes, como, óxidos de nitrogênio e dióxido de enxofre. Dados comparativos são apresentados na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1 - Níveis de emissões de poluentes de combustíveis fósseis (ton/ bilhão de Btu).

Poluente	Gás natural	Petróleo	Carvão
CO ₂	53	74	94
CO	0,0181	0,0150	0,0944
NO _x	0,0417	0,2032	0,2073
SO ₂	0,0005	0,5089	1,1753
Particulados	0,0032	0,0381	1,2447
Hg	0,00000	0,00000	0,00001

Fonte: Adaptada de *Natural Gas 1998 (Energy Information Administration)*.

Para ser utilizado industrialmente, o gás natural (bruto) precisa passar por várias etapas de processamento para que ao final tenha-se um combustível (ou matéria-prima) cuja composição atenda a determinados padrões estabelecidos. O processamento lida principalmente com a remoção de líquidos e gases indesejáveis (corrosivos ou não-combustíveis), sendo estabelecidas concentrações máximas para constituintes diferentes do metano. Há limites bem definidos, por exemplo, para dióxido de carbono e vapor de água, e ainda existem restrições com relação à presença de condensados, principalmente, de etano e propano (SMIL, 2015). Na Tabela 2 abaixo são apresentadas algumas especificações impostas ao gás natural tratado relacionadas às tubulações e admissão em plantas de gás natural liquefeito (GNL).

Tabela 2 - Especificações composicionais do gás natural para tubulações e admissão em planta de GNL.

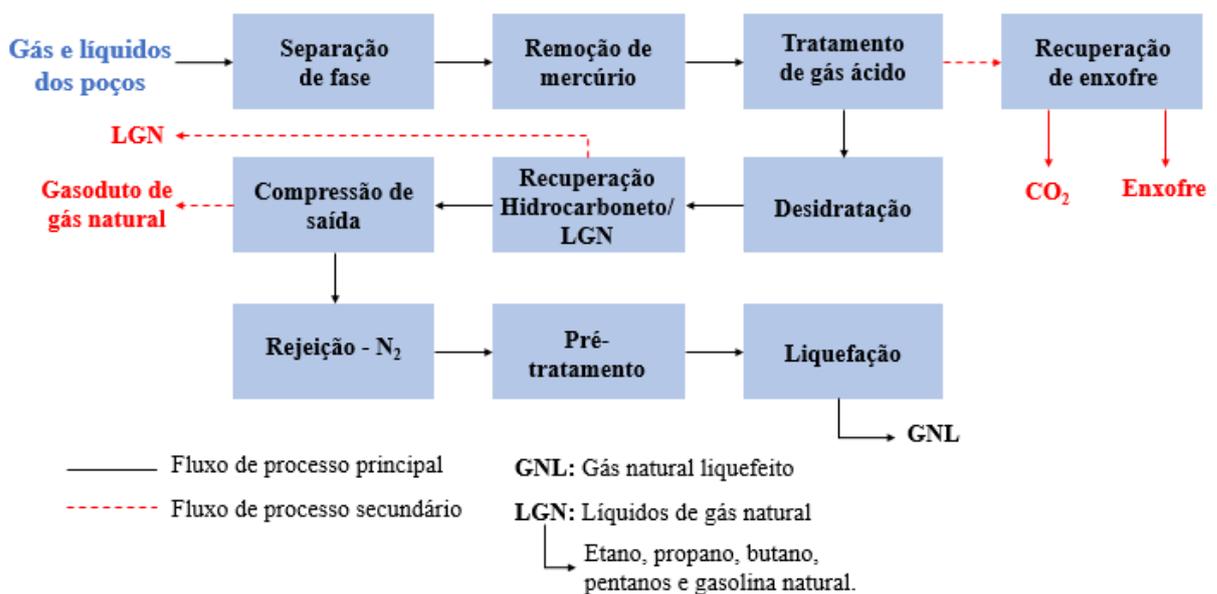
Impureza	Admissão em Planta de GNL	Tubulações
H ₂ O	< 0,1 ppmv	120 ppmv
H ₂ S	< 4 ppmv	2,7-22,9 mg.Sm ⁻³ *
CO ₂	< 50 ppmv	<2 %
Sulfurados	< 20 ppmv	5,7-22,9 mg.Sm ⁻³ *
N ₂	< 1 vol. %	3 vol %
Hg	< 0,01 mg/Nm ³	-
C ₄	< 2 vol %	C ₃ ⁺ : ponto de orvalho > -10°C
C ₅ ⁺	< 0,1 vol %	-
Aromáticos	< 2 ppmv	-

*Sm³ – Standard m³ (m³ padrão)

Fonte: BERG et al., 2019.

A Figura 3 abaixo apresenta um esquema com as etapas comumente realizadas durante o processamento do gás natural, que inclui separação de fase, remoção de mercúrio, remoção de gases ácidos, secagem (ou desidratação), dentre outras.

Figura 3 - Unidades de processo em uma planta de processamento de gás natural.



Fonte: Adaptada de BERG et al., 2019.

Dentre as etapas apresentadas, destaca-se aqui a secagem, que é realizada para evitar a formação de hidratos, a condensação de água nas tubulações e a corrosão. Ainda, essa etapa tem como objetivo a adequação da composição do gás natural em relação aos limites de água mencionados anteriormente. Isso porque o gás natural encontra-se saturado com vapor de água nos reservatórios (BAHADORI, 2014).

Detalhando um pouco mais os motivos para a realização da secagem do gás natural, tem-se que a formação de hidratos pode obstruir válvulas, conexões e tubulações, enquanto que a água condensada nas tubulações causa redução no fluxo e erosão, além de sua combinação com gases ácidos (CO_2 e H_2S) agravar a corrosão. Ademais, a presença de água reduz o poder calorífico do gás natural (NETUSIL; DITL, 2012).

A secagem do gás natural pode ser realizada por diferentes métodos, sendo os principais a absorção, a adsorção e a refrigeração (CARROLL, 2020). Cada um desses métodos apresenta vantagens e desvantagens a serem consideradas durante a escolha do método mais adequado, levando em conta, por exemplo, quão rigorosa é a especificação em relação ao teor de água no gás e o custo de operação.

Dentre esses métodos, a absorção é o mais comum. Neste, o gás úmido é colocado em contato com um líquido higroscópico (solvente) que absorve a água, produzindo um gás seco. Em geral, esse processo acontece em duas etapas. Primeiro a água é absorvida em uma coluna e, à medida que o solvente fica rico em água, ele é direcionado para uma segunda coluna onde irá ser regenerado. Depois, o solvente (pobre em água) retorna para a primeira coluna para remover água de uma nova corrente de gás úmido (STEWART; ARNOLD, 2011; CARROLL, 2020).

Por sua vez, a refrigeração recupera a água presente no gás natural através do resfriamento, que faz com que as moléculas de água passem da fase gás para a fase líquida, ou seja, condensem. Em seguida, é realizada uma separação de fases em um tanque *flash*, no qual o condensado é recuperado na porção inferior, enquanto que a corrente de gás segue a partir da porção superior para as demais etapas de tratamento (NETUSIL; DITL, 2012).

Já na adsorção, o gás úmido passa por uma coluna preenchida com um sólido (adsorvente), o qual irá reter preferencialmente as moléculas de água através de interações superfície/moléculas de água, recuperando-se na saída da coluna o gás seco (STEWART; ARNOLD, 2011).

Comparando esses três métodos no quesito de capacidade de remoção de água, tem-se que a adsorção é o único método comprovadamente viável para a recuperação no nível criogênico, como é o caso de plantas de GNL ($<0,1$ ppmv). Porém, como a secagem é realizada

através de processos TSA, nos quais a regeneração do adsorvente é realizada por aquecimento, sua aplicação resulta em um consumo considerável de energia (KIDNAY; PARRISH; MCCARTNEY, 2020). Assim, é necessário avaliar possíveis estratégias para a redução do gasto energético, como, por exemplo, a utilização de um material que possa ser regenerado em uma temperatura mais baixa, mas que possua uma capacidade de adsorção a baixas pressões relativas adequada para a secagem mais rigorosa do gás natural.

2.3 Materiais para a secagem de gás natural

O desempenho dos processos de adsorção depende significativamente da escolha do adsorvente, a qual pode ser realizada com base em vários fatores, incluindo: capacidade de adsorção, seletividade, cinética de adsorção, regenerabilidade, compatibilidade com as condições operacionais e custo (TIEN, 2019; YANG, 2003). Dessa forma, é interessante que seja feita uma análise detalhada de todos esses fatores, quando possível for, ou pelo menos dos mais relevantes para determinada aplicação, para que seja possível definir o par adsorvente-adsorbato mais atrativo.

Os adsorventes comerciais que geralmente são utilizados na secagem de gás natural são as peneiras moleculares zeolíticas, a alumina ativada e a sílica gel (MOKHATAB; POE; MAK, 2019). As zeólitas são aluminos-silicatos cristalinos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, como o sódio, o potássio e o cálcio. A estrutura típica de uma zeólita é representada pela seguinte fórmula geral: $\{M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot zH_2O\}$; onde n é a valência do cátion, M é o cátion e z é o número de moléculas de água em cada célula unitária. As unidades estruturais primárias de uma zeólita são os tetraedros de silício e de alumínio (cuja carga negativa é equilibrada pela carga do cátion), SiO_4 e AlO_4 , respectivamente (YANG, 2003). As zeólitas mais utilizadas para secagem de gás natural são as do tipo A (3A, 4A e 5A). A zeólita 3A é mais utilizada quando é necessário minimizar a presença de sulfetos de carbonila. Por sua vez, a zeólita 4A é adequada quando além da água deseja-se remover também H_2S e CO_2 . Já a zeólita 5A é utilizada quando deseja-se remover hidrocarbonetos juntamente com a água (BERG et al., 2019).

Por sua vez, a alumina ativada é uma forma sintetizada ou de ocorrência natural de óxido de alumínio que é ativada por aquecimento. Sua estrutura não possui abertura de poros bem definida, o que a torna pouco seletiva, uma vez que mais moléculas terão acesso aos sítios ativos. Por outro lado, é o adsorvente mais barato para a desidratação de gases, mas, por ser alcalina, não deve ser utilizada na secagem de gases com altas concentrações de gases ácidos

(CO₂ e H₂S) (MOKHATAB; POE; MAK, 2019).

Já a sílica gel é uma forma parcialmente desidratada de ácido silícico (Si(OH)₄), cuja composição química pode ser expressa por SiO₂.nH₂O, tendo sua química de superfície dominada pelos grupos hidroxila na superfície (ou silanóis (Si-OH)). Esses grupos participam do processo de adsorção e de modificações químicas na superfície das sílicas, além de conferir polaridade à superfície. No setor de gás natural, a sílica gel é utilizada tanto para a remoção de água como de hidrocarbonetos pesados (RUTHVEN, 1984; YANG, 2003; MOKHATAB; POE; MAK, 2019).

Contrastando as três classes de adsorventes citadas, podemos dizer que um atrativo interessante para o uso de alumina ativada ou sílica gel, em detrimento das zeólitas, é a redução do gasto energético durante a regeneração. Isso porque a secagem do gás natural é realizada através de processos TSA, sendo que tanto a sílica gel quanto a alumina são regeneradas a temperaturas (~150 °C e ~200 °C, respectivamente) bem inferiores em relação à das zeólitas (~300 °C). Como pode ser observado na Tabela 3, as zeólitas apresentam calores de adsorção relativamente maiores, o que implica em uma interação mais forte entre adsorvente e adsorbato e, como consequência, uma maior quantidade de energia tem que ser fornecida para que as moléculas sejam desorvidas do material (BERG et al., 2019).

Tabela 3 - Calores isostéricos de adsorção de água para diferentes materiais comerciais.

Adsorvente	Calor isostérico de adsorção (kJ/mol)
Zeólita 13X	60-50
Zeólita 4A	100-60
Zeólita 3A	70-55
Sílica gel	50-45
Alumina ativada	55-43

Fonte: Adaptada de BERG et al., 2019.

Em pressões relativas mais elevadas, as capacidades de adsorção da sílica gel e da alumina sobressaem às das zeólitas, já em pressões relativas menores, as zeólitas se destacam. Ainda, a sílica gel possui não apenas uma resistência mecânica maior, em comparação com as zeólitas, mas também uma estabilidade térmica mais alta. No entanto, a sílica gel atinge apenas níveis moderadamente baixos de água (10-20 ppmv), enquanto as zeólitas podem atingir níveis inferiores a 0,1 ppmv, que é o exigido para a produção de GNL. Por conta disso, geralmente a sílica gel é utilizada como pré-dessecante em colunas de adsorção com múltiplas camadas de

adsorventes ou em processos de remoção de água com requisitos menos restritos (BERG et al., 2019; KIDNAY; PARRISH; MCCARTNEY, 2019).

Sendo assim, para que as sílicas em geral sejam mais competitivas frente às zeólitas no quesito de capacidade de remoção de água, é necessário buscar alternativas de modificações para a síntese desses materiais que resultem em uma melhoria da capacidade de adsorção em baixas pressões relativas.

Uma estratégia para melhorar a capacidade de adsorção da sílica gel, por exemplo, é reduzir o tamanho dos poros, visto um menor diâmetro de poro leva à uma maior hidrofiliabilidade e, conseqüentemente, uma maior capacidade de adsorção de água. Isso pode ser feito através da introdução de íons de alumínio durante a síntese, os quais irão inibir o crescimento das partículas primárias, reduzindo o diâmetro dos poros da sílica. Outra possibilidade é introduzir sais higroscópicos (ex.: cloreto de cálcio e brometo de lítio) na estrutura da sílica gel, ou seja, produzir um material híbrido, valendo-se da elevada capacidade de sorção de água desses sais (NG; MINTOVA, 2008).

Grande et al. (2020), por exemplo, avaliaram a utilização de duas sílicas comerciais para a secagem de biogás, tendo como motivação principal o baixo custo desses materiais: sílica gel com poros estreitos (tamanho médio: 0,68 nm) e sílica gel com poros mais largos (tamanho médio: 0,87 nm). Foi observado que a água era adsorvida mais fortemente na sílica gel de poros estreitos, ressaltando assim a importância de poros mais estreitos para uma boa performance dos adsorventes na secagem de gases.

Ainda, Alcañiz-Monge et al. (2010) mostraram em seu trabalho que é possível modificar a estrutura porosa de uma sílica através da variação da proporção de reagentes utilizados durante a síntese (água/TEOS e etanol/TEOS; fonte de silício: TEOs (tetraetilortosilicato)). Eles obtiveram duas séries de materiais, uma série essencialmente microporosa e outra contendo microporos e mesoporos. A série microporosa, de forma geral, apresentou uma melhor capacidade de adsorção de água em baixas pressões relativas.

Por fim, Ferreira et al. (2011) observaram a partir de estudos dinâmicos de adsorção utilizando materiais comerciais (zeólitas e sílica gel), que embora as zeólitas tenha apresentado uma melhor capacidade de adsorção de água a baixas pressões relativas, após 5 ciclos de adsorção/dessorção, essa capacidade sofreu uma redução significativa, enquanto que a capacidade da sílica gel sofreu uma variação pouco expressiva. Isso demonstra outra possível vantagem no uso de sílica em detrimento de zeólitas, além da redução do gasto energético que já foi mencionada.

2.4 Captura de água do ar atmosférico

A escassez de água não se restringe apenas a escassez física de água, essa situação também inclui a má administração e/ou dificuldade de distribuição dos recursos hídricos existentes em uma determinada região devido à infraestrutura e investimentos limitados. Além disso, está relacionada ao acesso sustentável a recursos hídricos adequados para subsistência, bem-estar humano e desenvolvimento socioeconômico (UNICEF, 2021).

Como a água doce representa apenas 0,5% de todos os recursos hídricos do planeta e a demanda por água potável cresce continuamente, tem-se buscado métodos alternativos para garantir o acesso à água, como a dessalinização da água do mar e a captura de água do ar atmosférico (YANG et al., 2021; SULTAN et al., 2021). A dessalinização é um método bastante utilizado, no entanto, demanda muita energia e gera muitos rejeitos tóxicos, e outra dificuldade é que muitas regiões não contam com litoral (EJEIAN; WANG, 2021; KALLENBERGER; FRÖBA, 2018). Por outro lado, a captura de água do ar atmosférico tem emergido como uma estratégia promissora para a produção descentralizada de água, especialmente em regiões áridas e sem litoral (ZHOU et al., 2020; TU et al., 2018).

Em especial, a captura de água do ar atmosférico por adsorção baseia-se na captura da umidade presente no ar utilizando um material adsorvente, com posterior dessorção e condensação da água captada, tendo como diferencial a produção de água mesmo em condições de baixa umidade relativa (~20%) (EJEIAN; WANG, 2021; YANG et al., 2021). Além disso, o sucesso desse método depende fortemente do adsorvente, que deve apresentar características, tais como: (1) elevada capacidade de adsorção de água, (2) isoterma de adsorção de água linear, (3) ser facilmente regenerado por aquecimento, (4) baixo custo e (5) estabilidade hidrotérmica (ENTEZARI; EJEIAN; WANG, 2020; ZHOU et al., 2020; TU et al., 2018). Quando a fonte externa de energia é a luz solar, o adsorvente é colocado em contato com o ar ambiente durante a noite, adsorvendo vapor de água passivamente até a saturação, e dessorve o vapor de água durante o dia em um sistema fechado utilizando energia solar térmica (SULTAN et al., 2021; MULCHANDANI; WESTERHOFF, 2020).

Diferentes adsorventes têm sido propostos para a captura de água do ar atmosférico, incluindo zeólitas, sílica gel, MOFs (estruturas metal-orgânicas) e materiais híbridos envolvendo a adição de sais higroscópicos em matrizes de sólidos porosos (SILVA et al., 2020). Em geral, as zeólitas e os sais higroscópicos apresentam elevada capacidade de sorção de água, porém, as zeólitas precisam de altas temperaturas para serem regeneradas, enquanto que a utilização de sais hidrosópicos em sistemas para a captura de água do ar pode levar à

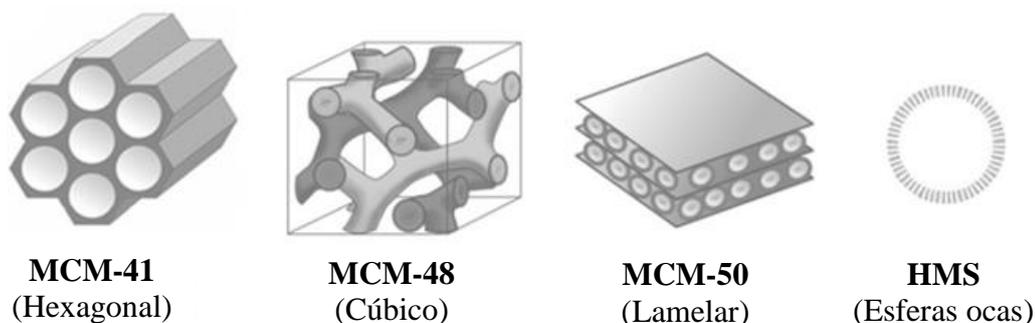
degradação do adsorvente e corrosão do leito por conta do vazamento de solução salina (formada pela combinação da umidade com o sal durante a adsorção) (SOLOVYEVA et al., 2021). Ainda, as MOFs possuem atrativos, como elevada capacidade de adsorção e possibilidade de ajuste do tamanho dos poros. Porém, sua menor estabilidade na presença de moléculas de água, por conta de possíveis reações de hidrólise que levam à quebra das ligações metal-ligante, e o preço elevado, são alguns dos desafios relacionados à sua utilização em larga escala (EJEIAN; WANG, 2021).

Por sua vez, as sílicas são candidatas interessantes para a captura de água do ar atmosférico devido à grande afinidade por água e pela regeneração em temperaturas mais brandas. No entanto, semelhante às exigências da secagem de gás natural, mencionadas na Seção 2.3, é necessário melhorar a capacidade de adsorção de água desses materiais em baixas pressões relativas. No caso da captura de água do ar, isso é importante para possibilitar que esse processo tenha um bom desempenho mesmo em regiões com umidade relativa mais restrita.

2.5 Síntese de sílicas

A síntese de materiais à base de sílica com morfologia ajustável é uma área muito interessante, pois permite que sejam desenvolvidos materiais com elevadas áreas superficiais específicas, grandes volumes de poros e diferentes arranjos estruturais (hexagonal, cúbico, esférico, lamelar, etc.) (Figura 4), possibilitando sua utilização em processos que envolvam catálise, separação, imobilização de enzimas e transporte de fármacos (SUN et al., 2016). Esses materiais podem ser sintetizados por diferentes métodos, como microemulsão reversa, síntese por chama (ou condensação química a vapor) e sol-gel (RAHMAN et al., 2012).

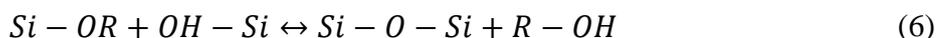
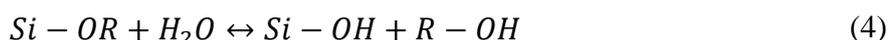
Figura 4 - Representação de arranjos estruturais de sílicas.



Fonte: Adaptado de: HOFFMANN et al., 2006 (MCM-41, MCM-48 e MCM-50); WU et al. 2013 (HMS).

Na microemulsão reversa, o surfactante é dissolvido em um solvente orgânico e água, resultando na formação de micelas reversas, ou seja, a parte polar das moléculas de surfactante se organizam formando microcavidades contendo água na parte interna das micelas, enquanto a cauda apolar interage com o solvente orgânico na parte externa. As nanopartículas de sílica serão formadas dentro dessas microcavidades pela adição controlada de alcóxidos de silício e um catalisador ao meio contendo essas micelas. Os principais desafios desse método são o custo elevado e a remoção do surfactante. Em contrapartida, na condensação química a vapor, decompõe-se precursores metalorgânicos a alta temperatura para formar as nanopartículas de sílica. Uma opção típica é produzir essas nanopartículas através da reação do tetracloreto de silício (SiCl_4) com hidrogênio e oxigênio. O controle do tamanho de partícula e da morfologia são dificuldades desse método (RAHMAN et al., 2012).

Por outro lado, o método sol-gel (DICKY, 1949) envolve a hidrólise e a policondensação de alcóxidos metálicos ($\text{Si}(\text{OR})_4$) como o tetraetilortosilicato (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) ou sais inorgânicos, como o silicato de sódio (Na_2SiO_3) na presença de um ácido (ex.: HCl) ou de uma base (ex.: NH_3) (CIRIMINNA et al., 2013; RAHMAN et al., 2012). A reação de hidrólise (Equação 4) resulta na formação de grupos silanóis, enquanto que a policondensação de grupos silanóis (Equação 5) ou dos grupos silanóis com grupos etóxi (Equação 6) resulta na formação de pontes de oxigênio (siloxano, Si-O-Si) que compõem toda a estrutura das partículas de sílica (BUCKLEY; GREENBLATT, 1994).



Muitas variações/melhorias foram surgindo ao longo dos anos como o método de Stöber (STÖBER, 1968), que permite a obtenção de microesferas de sílica monodispersas através da hidrólise de TEOS catalisada por amônia na presença de um álcool de baixa massa molecular (ex.: etanol). Nesse contexto, tem-se uma classe interessante de sílicas, que são as versáteis microesferas ocas de sílicas (*Hollow Microspheres of Silica* (HMS)), as quais podem ser sintetizadas por diferentes métodos: envolvendo aditivos para ajuste de estrutura (CECILIA et al., 2016; SOUSA et al., 2021) ou modificação da proporção de reagentes (HU et al., 2010).

Em geral, aditivos (direcionadores) como os hidrocarbonetos aromáticos atuam movendo-se para o interior do núcleo hidrofóbico, expandindo as dimensões da micela do surfactante e, conseqüentemente, o tamanho dos poros. Embora isso resulte em uma melhor

difusão das moléculas grandes, tem como desvantagens o custo de síntese mais elevado e o uso de produtos químicos com certa toxicidade. Outros compostos, como o NH_4F , favorecem a hidrólise da fonte de sílica e limitam o crescimento dos canais de sílica, mas sua utilização também apresenta problemas ambientais. Nesse contexto, a aplicação de rotas de síntese que envolvam apenas a modificação da proporção de reagentes torna-se interessante pela possível redução nos custos, devido a não utilização de agentes direcionadores, e ao mesmo tempo é uma opção mais ambientalmente amigável (SHI et al., 2015; ZHANG et al., 2007).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os reagentes utilizados na síntese das amostras foram dodecilamina (DDA) (Merck, 98%), tetraetilortosilicato (TEOS) (Aldrich, 98%), etanol (VWR, 96%) e água deionizada. Todos os gases utilizados foram fornecidos pela White Martins Praxair: Hélio (99,999%), nitrogênio (99,999%) e dióxido de carbono (99,999%).

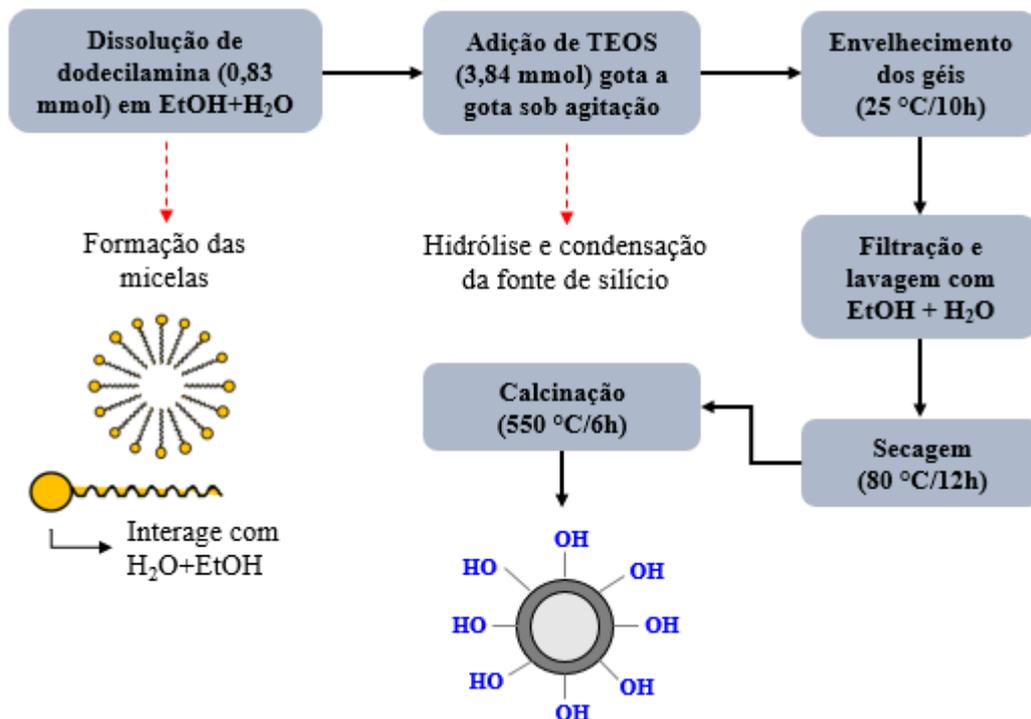
3.1.1 Síntese das microesferas ocas de sílica

A síntese das microesferas ocas de sílica (*Hollow Microspheres of Silica* (HMS)) foi realizada com base no procedimento descrito por Hu et al. (2010) com algumas modificações. Em uma síntese típica de HMS, 0,83 mmol de dodecilamina, que atua como surfactante, são dissolvidos em etanol (EtOH) e água (H₂O), contribuindo para a formação de micelas (agregados de moléculas que possuem caráter hidrofílico e hidrofóbico simultaneamente). Nessas micelas, a parte hidrofílica das moléculas de surfactante interagem através de ligações de hidrogênio com a mistura EtOH+H₂O, enquanto que a parte hidrofóbica concentra-se no interior das micelas interagindo através de forças de van der Waals (CECILIA et al., 2016). Em seguida, 3,84 mmol de TEOS (fonte de silício) foram adicionados gota a gota sob agitação (em condições ambiente: $T \cong 25$ °C e $P \cong 1$ bar), ocorrendo a hidrólise e a subsequente condensação do TEOS que leva à formação das microesferas de sílica. Depois, os géis de sílica obtidos foram envelhecidos a 25 °C por 10 h e então filtrados e lavados com H₂O e EtOH para remoção do surfactante. Depois, o material resultante (partículas sólidas) foi seco a 80 °C por 12h. Por fim, as amostras obtidas foram calcinadas a 550 °C por 6h (taxa de aquecimento: 1 °C min⁻¹) para consolidação estrutural. Para a síntese das amostras discutidas neste trabalho, o volume total da solução de EtOH+H₂O foi mantido constante (40 mL), modificando-se apenas a razão EtOH/H₂O (0,4; 1,0; 2,0; 6,0). A Figura 5 apresenta um esquema ilustrativo do processo de síntese realizado.

Em relação à síntese realizada por Hu et al. (2010), uma modificação realizada foi a não utilização de amônia antes da adição de TEOS. Segundo Stöber et al. (1968), a amônia atua como um catalisador “morfológico”, pois favorece a formação de esferas mesmo para baixas razões de EtOH/H₂O. Assim, como em Hu et al. (2010) a formação de esferas foi observada para EtOH/H₂O=1, espera-se que sem a amônia a formação de esferas ocorra de

forma mais gradual em relação ao incremento da razão EtOH/H₂O, permitindo a obtenção de amostras com diferentes morfologias.

Figura 5 - Esquema da síntese das amostras de HMS.



Fonte: Elaborada pela autora.

As amostras sintetizadas foram nomeadas como SEA_XX (“SEA” remete à sílica, etanol e água, respectivamente), onde XX é a razão EtOH/H₂O. A Tabela 4 resume a nomenclatura utilizada para a identificação das amostras.

Tabela 4 - Identificação das amostras sintetizadas.

Amostra	Razão EtOH/H ₂ O	Nomenclatura*
1	0,4	SEA_0,4
2	1,0	SEA_1,0
3	2,0	SEA_2,0
4	6,0	SEA_6,0

* S = sílica; E = etanol; A = água. (Fonte: Elaborada pela autora.)

3.2 Métodos

3.2.1 Caracterização textural

As propriedades texturais das amostras sintetizadas foram determinadas a partir de isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ e isotermas de adsorção de CO_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$. A partir das isotermas de N_2 , obteve-se a área superficial específica (S_{BET}), o volume de poros (V_P), o volume de microporos (V_{MIC/N_2}) e a distribuição de tamanho de poros (*Pore Size Distribution - PSD*) das amostras. A S_{BET} foi determinada a partir da equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (BRUNAUER et al., 1938), o V_P foi estimado a partir da regra de Gurvich aplicada em $P/P_0=0,95$ (LOWELL et al., 2004) e o V_{MIC/N_2} através da equação de Dubinin-Radushkevich (DUBININ; RADUSHKEVICH, 1947). Por sua vez, a PSD foi determinada pelo método NLDFT (*Non-Local Density Functional Theory*) para poros cilíndricos (EVANS et al., 1986), o qual baseia-se na determinação de um conjunto de isotermas teóricas (kernel) para um determinado material ou classe de material com formato de poro definido (fenda, cilíndrico, esférico, etc.), obtendo-se isotermas para diferentes tamanhos de poro. Em geral, os equipamentos comerciais com foco em caracterização textural já trazem alguns desses modelos em seus softwares. Além disso, a partir das isotermas de CO_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$, obteve-se o volume de microporos (V_{MIC/CO_2}) (equação de Dubinin-Radushkevich) das amostras, o qual foi calculado para comparação com os valores de V_{MIC/N_2} .

As isotermas de N_2 e CO_2 mencionadas foram medidas com o auxílio de equipamentos volumétricos, Autosorb-iQ3 (*Quantachrome Instruments*, EUA) e ASAP 2020 (*Micromeritics Instruments*, EUA), respectivamente. No método volumétrico, os pontos de equilíbrio de uma isoterma são obtidos da seguinte forma: uma quantidade conhecida de gás puro (no caso, N_2 ou CO_2) é admitida em um volume confinado e calibrado contendo o adsorvente, que é mantido a temperatura constante. A quantidade de gás adsorvida na pressão de equilíbrio é dada pela diferença entre a quantidade de gás admitida e a quantidade de gás necessária para preencher o espaço ao redor do adsorvente, isto é, o volume morto (THOMMES et al., 2015). Além disso, antes das medidas das isotermas, as amostras eram regeneradas a $120\text{ }^\circ\text{C}$ sob vácuo (10^{-6} bar) por 6 h para eliminar espécies fisicamente adsorvidas da superfície do material (cerca de 100 mg foram utilizadas em cada medição).

3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Eletrônica de Transmissão

A morfologia das amostras sintetizadas foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). As análises de MEV foram realizadas com o auxílio de um QUANTA 450 FEG-FEI (Thermo Fisher Scientific Company), com uma resolução de 1 nm, enquanto que as micrografias de TEM foram obtidas através de um microscópio Philips CCCM-200 Supertwin-DX4 de alta resolução equipado com um sistema digital para aquisição de imagens.

3.2.3 Espalhamento de Raios-X a baixo ângulo

As análises de espalhamento de Raios-X a baixo ângulo foram realizadas com o auxílio de um difratômetro automático X'Pert Pro MPD de alta resolução, o qual é equipado com um monocromador primário de Ge (111) (fonte de radiação Cu-K estritamente monocromática, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e um detector X'Celerator com detectores de 128 Si alinhados. Essas análises foram realizadas com o objetivo de obter informações sobre a geometria/estrutura da rede de poros das amostras.

3.2.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas com o auxílio de um espectrômetro VERTEX 70V (Bruker, Reino Unido) a vácuo, no qual a fonte de laser é do tipo HeNe com comprimento de onda de 633 nm. Esse espectrômetro possui uma resolução de 4 cm^{-1} e as análises cobriram a faixa de $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$. Para as análises, as amostras foram conformadas em pastilhas de 13 mm de diâmetro com cerca de 100 mg de KBr. Essas análises foram realizadas com o intuito de obter informações sobre a estrutura química das amostras, voltando-se principalmente para a identificação de bandas características das estruturas básicas/ligações e grupos funcionais presentes nas amostras.

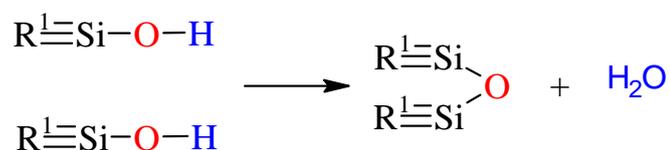
3.2.5 Análise termogravimétrica

O estudo termogravimétrico foi realizado para avaliar a estabilidade térmica e a densidade de grupos silanóis na superfície das amostras. Os experimentos foram realizados em um sistema TGA-QMS customizado (STA-409-CD/403/5/G (Netzsch, Alemanha)), no qual 10

mg de cada amostra, aproximadamente, eram adicionados em um porta amostra de alumina (10 μL) e então submetidas a aquecimento (25-800 $^{\circ}\text{C}$) numa taxa de 5 $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, sob fluxo de N_2 (20 mLmin^{-1}). O mesmo procedimento foi realizado na ausência de amostra para que fosse obtida a curva de referência dos experimentos, com o intuito de corrigir qualquer variação inicial na massa que pudesse estar atrelada exclusivamente à influência do fluxo de gás.

Para determinar a densidade de grupos silanóis na superfície das amostras, considera-se que toda perda de massa observada em uma curva termogravimétrica (TG) acima de 200 $^{\circ}\text{C}$ pode ser associada à desidroxilação da amostra, a qual ocorre através da reação de condensação entre dois silanóis formando pontes de siloxano e água (MADATHINGAL; WUNDER, 2011), como mostrado na Figura 6.

Figura 6 - Representação da reação de condensação dos grupos silanóis.



Fonte: Adaptado de: MADATHINGAL; WUNDER, 2011.

A densidade de grupos silanóis foi calculada através da Equação 7. Nessa equação, Δm é a variação de massa entre 200 e 800 $^{\circ}\text{C}$, N_A é o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$), $M_{\text{H}_2\text{O}}$ é a massa molar da água (18 gmol^{-1}), S é a área superficial específica em nm^2g^{-1} e $m_{200^{\circ}\text{C}}$ é a massa da amostra em g a 200 $^{\circ}\text{C}$.

$$\text{OH}/\text{nm}^2 = \frac{2 \cdot \Delta m \cdot N_A / M_{\text{H}_2\text{O}}}{S \cdot m_{200^{\circ}\text{C}}} \quad [7]$$

3.2.6 Isotermas de equilíbrio de adsorção de vapor de água

As isotermas de vapor de água foram obtidas a 25, 40 e 55 $^{\circ}\text{C}$ utilizando um equipamento gravimétrico (*Intelligent Gravimetric Analyzer (IGA)*) (*Hiden Isochema Ltd.*, Reino Unido). Esse equipamento possui uma microbalança com estabilidade de $\pm 1 \mu\text{g}$ e resolução de 0,2 μg , bem como um reservatório de água para geração de vapor. Depois de ser preenchido com água deionizada, o reservatório é submetido a ciclos sucessivos de geração de vapor e evacuação com o objetivo de eliminar de possíveis contaminantes do volume de gás

livre. Antes dos experimentos, as amostras foram regeneradas a 120 °C sob vácuo (10^{-6} mbar) por 6 h. Utilizou-se cerca de 50 mg de cada amostra nas medições das isotermas.

Além disso, a pressão de saturação da água foi determinada pela Equação de Antoine (Equação 8) e os valores obtidos para as diferentes temperaturas empregadas no trabalho são apresentados na Tabela 5.

$$\ln(P_{sat} [bar]) = A - \frac{B}{T [K] + C} \quad [8]$$

Tabela 5 - Pressões de saturação de água calculados a partir da Equação de Antoine*.

T (°C)	P ^{sat} (mbar)
25	31,4
40	73,6
55	157,4

*Constantes de Antoine: A = 11.6834, B = 3816.44, C = - 46.13 (KORETSKY, 2013).

3.2.6.1 Modelo de equilíbrio para isoterma de vapor de água

O modelo utilizado para ajustar as isotermas de adsorção de vapor de água foi o modelo reportado por Hefti et al. (2015) (Equação 9). Embora o modelo de Hefti tenha sido originalmente proposto para isotermas de adsorção de água em carbonos, Goyal et al. (2020) demonstrou que este modelo pode descrever adequadamente dados experimentais de adsorção de água em sílica gel, que é um material da mesma classe dos materiais estudados neste trabalho. É importante destacar que esse modelo considera que a adsorção ocorre devido a diferentes contribuições. A primeira contribuição ($q_s(x)$) está relacionada à adsorção de vapor de água pelos grupos funcionais e ao agrupamento sucessivo de moléculas de água em torno desses sítios, e a segunda contribuição $q_\mu(x)$ está relacionada à condensação capilar.

$$q(x) = q_s(x) + q_\mu(x) = \frac{q_s^\infty K_s x}{(1 - K_c x) * (1 + (K_s - K_c)x)} + \frac{q_{\mu,a}^\infty m_a K_{\mu,a} x^{m_a}}{(1 + K_{\mu,a} x^{m_a})} \quad [9]$$

onde q_s^∞ e $q_{\mu,a}^\infty$ (mmol g⁻¹) são as capacidades de adsorção associadas à adsorção pelos grupos funcionais e os poros, respectivamente, e x representa a pressão relativa (P/P₀); K_s , K_c e $K_{\mu,a}$ (adimensional) são constantes de equilíbrio, enquanto que m_a corresponde ao número de moléculas em um cluster (agrupamento de moléculas de água).

Observe que esse modelo não é escrito em função da temperatura, mas apenas em termos de pressão relativa (ou umidade relativa). Uma hipótese desse modelo é que a dependência da temperatura pode ser descrita pela variação da pressão de saturação com a temperatura. Detalhes adicionais sobre esse modelo de equilíbrio podem ser encontrados nos trabalhos de Štěpánek et al. (2000) e Hefti et al. (2014).

3.2.6.2 Calor isostérico de adsorção de vapor de água

A determinação do calor isotérico foi realizada através da equação de Clausius-Clapeyron (Equação 10) (ROUQUEROL et al., 2014; THOMMES et al., 2015).

$$\Delta H_{ads} = -R \cdot \left(\frac{\partial(\ln P)}{\partial(1/T)} \right)_q \quad [10]$$

Nessa equação, ΔH_{ads} (kJmol⁻¹) é o calor isostérico de adsorção para uma dada quantidade adsorvida q , P (mbar) é a pressão de equilíbrio, T (K) é a temperatura e R é a constante universal dos gases. Plotando $\ln(P)$ versus $1/T$ para uma dada quantidade adsorvida q , tem-se que o calor isostérico é dado pelo produto do coeficiente angular desse gráfico por R . No presente estudo, os calores isostéricos de adsorção foram calculados com base em isotermas de equilíbrio de adsorção de vapor de água obtidas a 25, 40 e 55 °C (ou 298, 313 e 328 K).

3.2.7 Ciclos de adsorção/dessorção de vapor de água

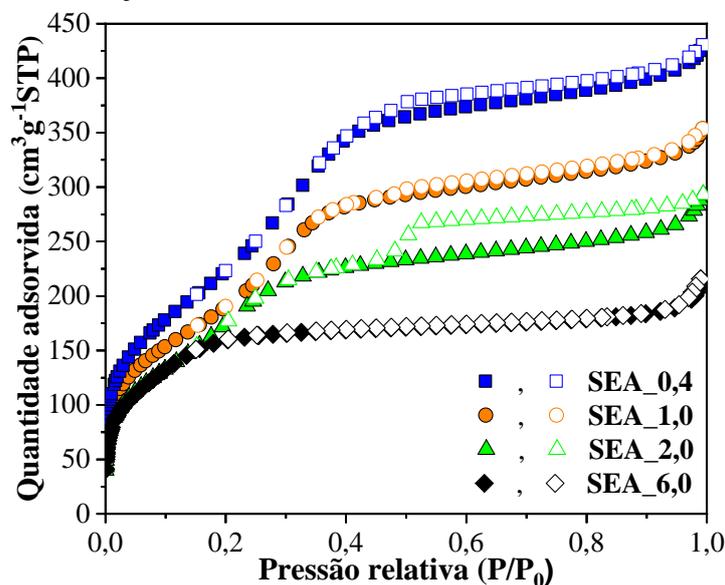
Para obter informações preliminares com respeito à utilização das amostras em processos cíclicos, foram realizados ciclos consecutivos de adsorção/dessorção de vapor água. Em um primeiro momento, as amostras eram regeneradas seguindo o procedimento descrito em sessões prévias (mantida a 120 °C por 6 h sob vácuo), sendo então submetidas a sucessivos incrementos de pressão para a adsorção de diferentes quantidades de água, obtendo-se assim a curva de adsorção do primeiro ciclo. Uma vez atingida a saturação, as amostras eram submetidas à uma redução de pressão controlada para que as moléculas de água adsorvidas na etapa anterior fossem dessorvidas. Em seguida, iniciava-se uma nova etapa de adsorção, repetindo esse processo (adsorção ↔ redução de pressão (dessorção)) até a realização de 5 ciclos de adsorção/dessorção.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização textural

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ são apresentadas na Figura 7. Em geral, as isotermas apresentam um comportamento híbrido envolvendo os tipos de isotermas II e IV (a) de acordo com a classificação da IUPAC (THOMMES et al., 2015). A isoterma do tipo II é associada a adsorção em monocamada a baixas pressões relativas e próxima da adsorção em multicamadas de saturação e condensação (sem histerese) em pressões relativas maiores para materiais mesoporosos, sendo também associada a materiais macroporosos ($> 50\text{ nm}$). Já a isoterma do tipo IV (a) é associada a adsorventes mesoporosos, nos quais a adsorção nos mesoporos é determinada pelas interações adsorvente-adsorbato e pela condensação capilar que é acompanhada de histerese (THOMMES et al., 2015; KELLER; STAUDT, 2005).

Figura 7 - Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (símbolos preenchidos (adsorção) e símbolos vazios (dessorção)).



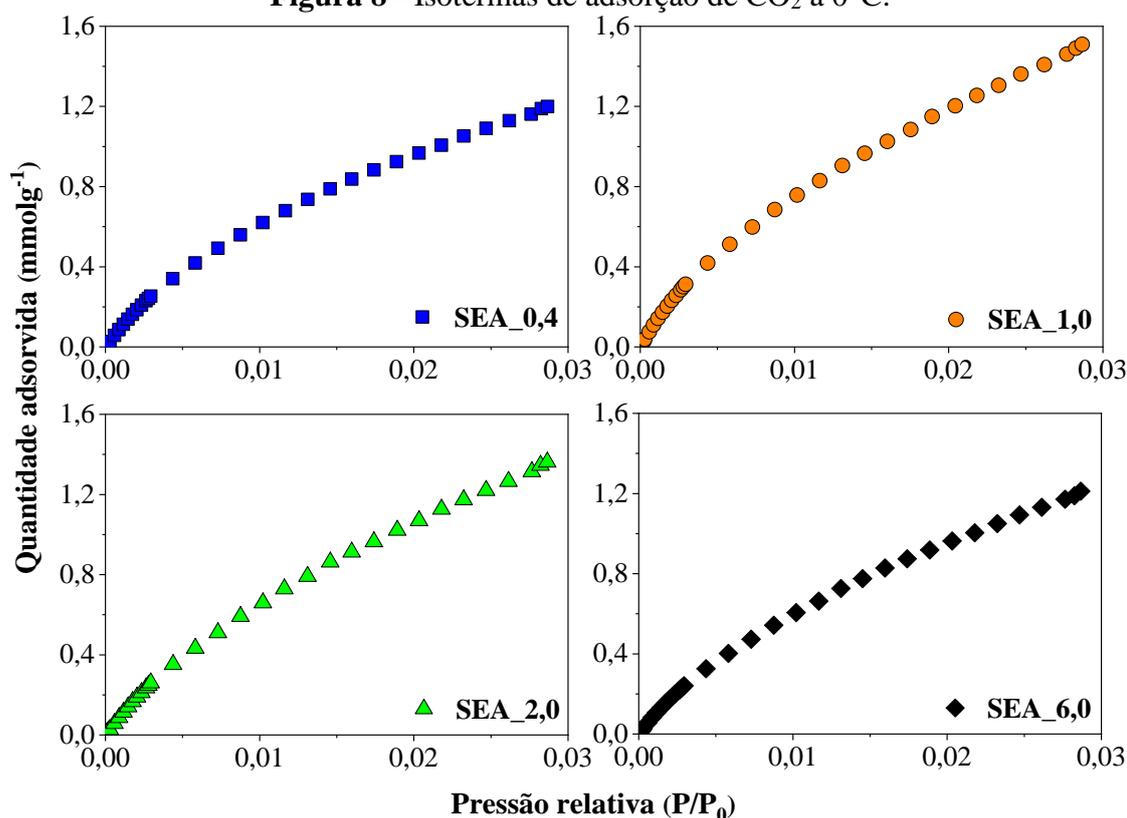
Fonte: Elaborada pela autora.

Esse comportamento híbrido é observado principalmente nas amostras SEA_0,4, SEA_1,0 e SEA_2,0. Para essas amostras, as isotermas possuem dois momentos onde a quantidade adsorvida aumenta significativamente com a variação da pressão ($0 < P/P_0 < 0,2$; $0,2 < P/P_0 < 0,4$), sugerindo a existência de poros em, pelo menos, duas faixas de tamanho. Para a amostra SEA_6,0, o comportamento é ligeiramente diferente, sua isoterma apresenta um

incremento significativo na quantidade adsorvida com o aumento da pressão majoritariamente em $P/P_0 < 0,2$, a partir de $P/P_0 = 0,2$ o incremento é bem sutil e sua isoterma já caminha para um patamar. Isso sugere que a SEA_6,0 possui poros menores e uma distribuição de tamanho de poros mais homogênea em relação às demais amostras. Além disso, a presença de histerese foi observada nas isotermas das amostras SEA_0,4, SEA_1,0 e SEA_2,0 em diferentes níveis, mas não está presente para a SEA_6,0, indicando que as primeiras possuem poros com tamanho maior que ~ 4 nm (SOTOMAYOR et al., 2018), o que reforça as observações anteriores.

Por sua vez, as isotermas de CO_2 a 0°C são apresentadas na Figura 8. Observa-se que as capacidades de adsorção de CO_2 das amostras são semelhantes em toda faixa de pressão estudada, variando de 1,2 a $1,5 \text{ mmol g}^{-1}$ a ~ 1 bar ($P/P_0 \cong 0,028$). Por conta dessa semelhança, espera-se que as distribuições de poros mais estreitos das amostras também sejam semelhantes.

Figura 8 - Isotermas de adsorção de CO_2 a 0°C .



Fonte: Elaborada pela autora.

As propriedades texturais das amostras, determinadas pelas isotermas de N_2 a -196°C e CO_2 a 0°C , são apresentadas na Tabela 6. As amostras possuem propriedades texturais relativamente diferentes, sendo a amostra SEA_0,4 a que possui os maiores valores de área superficial específica (S_{BET}), volume de poros (V_{P}) e volume de microporos ($V_{\text{MIC}/\text{N}_2}$), conforme

calculado a partir das isotermas de N₂. Observa-se, de modo geral, uma leve tendência de redução nos valores de S_{BET}, V_P e V_{MIC/N₂} com o aumento da razão EtOH/H₂O, sendo essa redução um pouco mais evidente para os valores de V_P, para o qual tem-se uma queda de 53,7% quando compara-se os valores para as amostras SEA_0,4 e SEA_6,0. Isso sugere que a variação da razão EtOH/H₂O influenciou o desenvolvimento da porosidade das amostras. Ainda, os volumes de microporos (V_{MIC/CO₂}) das amostras, calculado a partir das isotermas de CO₂, foram semelhantes.

Tabela 6 - Propriedades texturais das amostras determinadas a partir das isotermas de N₂ e CO₂ e as densidades de partícula.

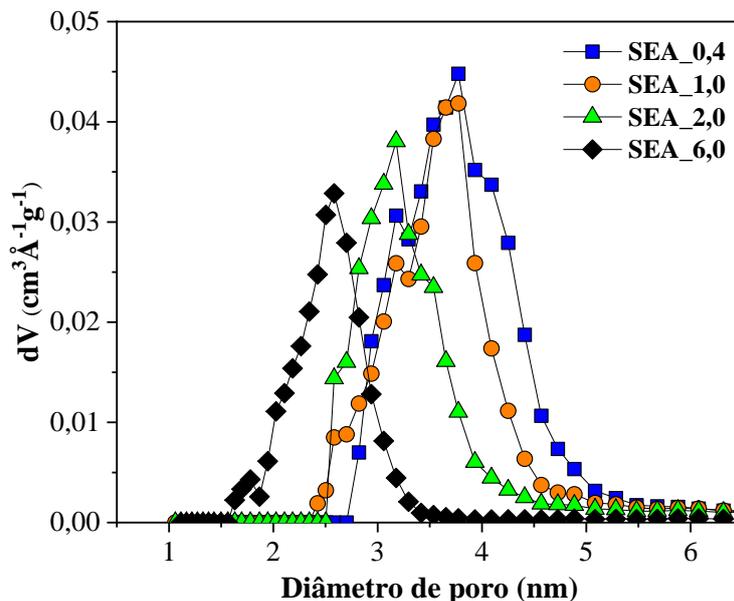
Amostra	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _P (cm ³ g ⁻¹)	V _{MIC/N₂} (cm ³ g ⁻¹)	V _{MIC/CO₂} (cm ³ g ⁻¹)	Densidade* (kg m ⁻³)
SEA_0,4	810	0,631	0,271	0,124	897
SEA_1,0	683	0,513	0,234	0,137	1003
SEA_2,0	601	0,411	0,191	0,135	1118
SEA_6,0	629	0,292	0,180	0,116	1273

*A densidade de partícula foi determinada a partir do V_P e do volume de sólido específico (teste com Hélio).
Fonte: Elaborada pela autora.

Por outro lado, comparando os valores de V_{MIC/CO₂} com V_{MIC/N₂}, observa-se uma certa tendência de aproximação desses valores com o aumento da razão EtOH/H₂O. Levando em conta a diferença no tamanho dos poros acessados por N₂ (tamanho de poro > 0,7 nm) e CO₂ (tamanho de poro entre 0,4 e 1,5 nm) (LOWELL et al., 2006), valores semelhantes de V_{MIC/CO₂} e V_{MIC/N₂} indicam que o tamanho dos poros de uma determinada amostra concentra-se em uma região de poros mais estreitos, o que de certa forma reforça o indício anterior de que a SEA_6,0 teria uma distribuição de tamanho de poros mais estreita e homogênea.

As PSDs das amostras foram determinadas a partir das isotermas de N₂ a -196 °C e são apresentadas na Figura 9. Em geral, as PSDs indicam a presença majoritária de poros na faixa de 1,5-5 nm. No entanto, a PSD da amostra SEA_6,0 é a mais estreita, apontando para a presença de poros com tamanhos entre 1,5 e 3,5 nm. Já as amostras SEA_0,4, SEA_1,0 e SEA_2,0 apresentam PSDs mais largas, indicando a presença de poros com tamanhos entre 2,5 e 5 nm. Isso sugere que as amostras SEA_0,4, SEA_1,0 e SEA_2,0 são mais heterogêneas com respeito ao tamanho dos poros do que a SEA_6,0 e, de modo geral, o aumento da razão EtOH/H₂O na síntese leva ao deslocamento das PSDs para uma faixa de menor tamanho de poros.

Figura 9 - PSDs das amostras de HMS obtidas a partir do método NLDFT aplicado às isotermas de N₂ a -196 °C.

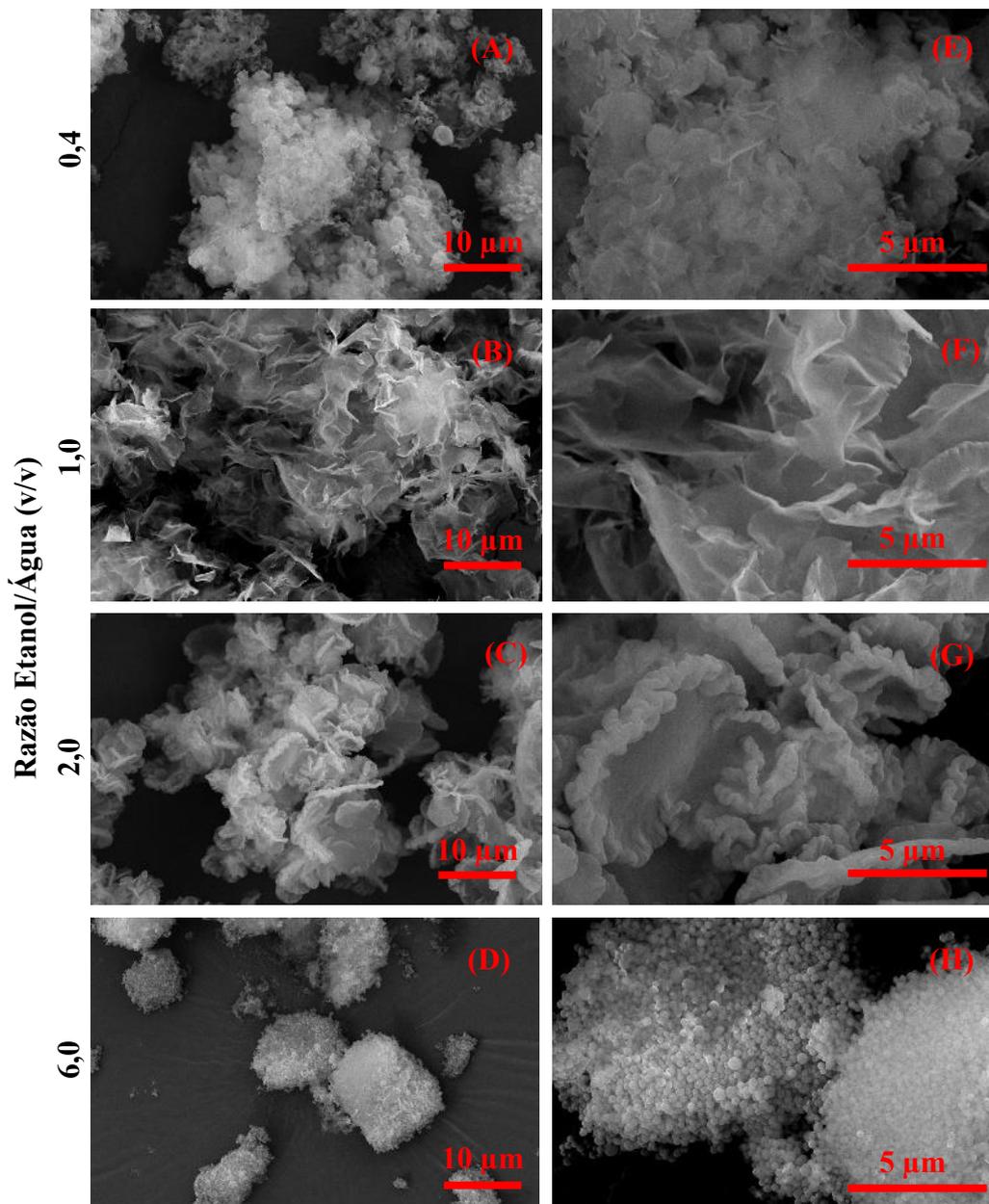


Fonte: Elaborada pela autora.

4.2 Morfologia

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) demonstraram que o aumento da razão EtOH/H₂O favorece a formação das microesferas de sílica (Figura 10), sendo a amostra sintetizada com razão EtOH/H₂O igual a 6,0 a única que apresenta esferas regulares. Observa-se na Figura 10 que há uma evolução gradativa da morfologia das amostras com o aumento da razão EtOH/H₂O. Para a amostra sintetizada com razão EtOH/H₂O igual a 0,4 (Figuras 10 (A) e 10 (E)) observa-se a presença de agregados irregulares, conforme essa razão aumenta para 1,0 ocorre uma certa sobreposição de camadas (Figuras 10 (B) e 10 (F)) e quando aumenta para 2,0 ocorre a formação de estruturas semelhantes ao “chapéu” de um cogumelo (Figuras 10 (C) e 10 (G)). Por fim, a formação de esferas é observada (Figuras 10 (D) e 10 (H)) para a amostra sintetizada com razão EtOH/H₂O igual a 6,0, a qual apresenta a maior densidade de partícula (Tabela 6), o que é esperado pela forma como se deu a evolução morfológica das amostras.

Figura 10 - Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras sintetizadas com razão etanol/água de 0,4 (A e E), 1,0 (B e F), 2,0 (C e G), 6,0 (D e H).

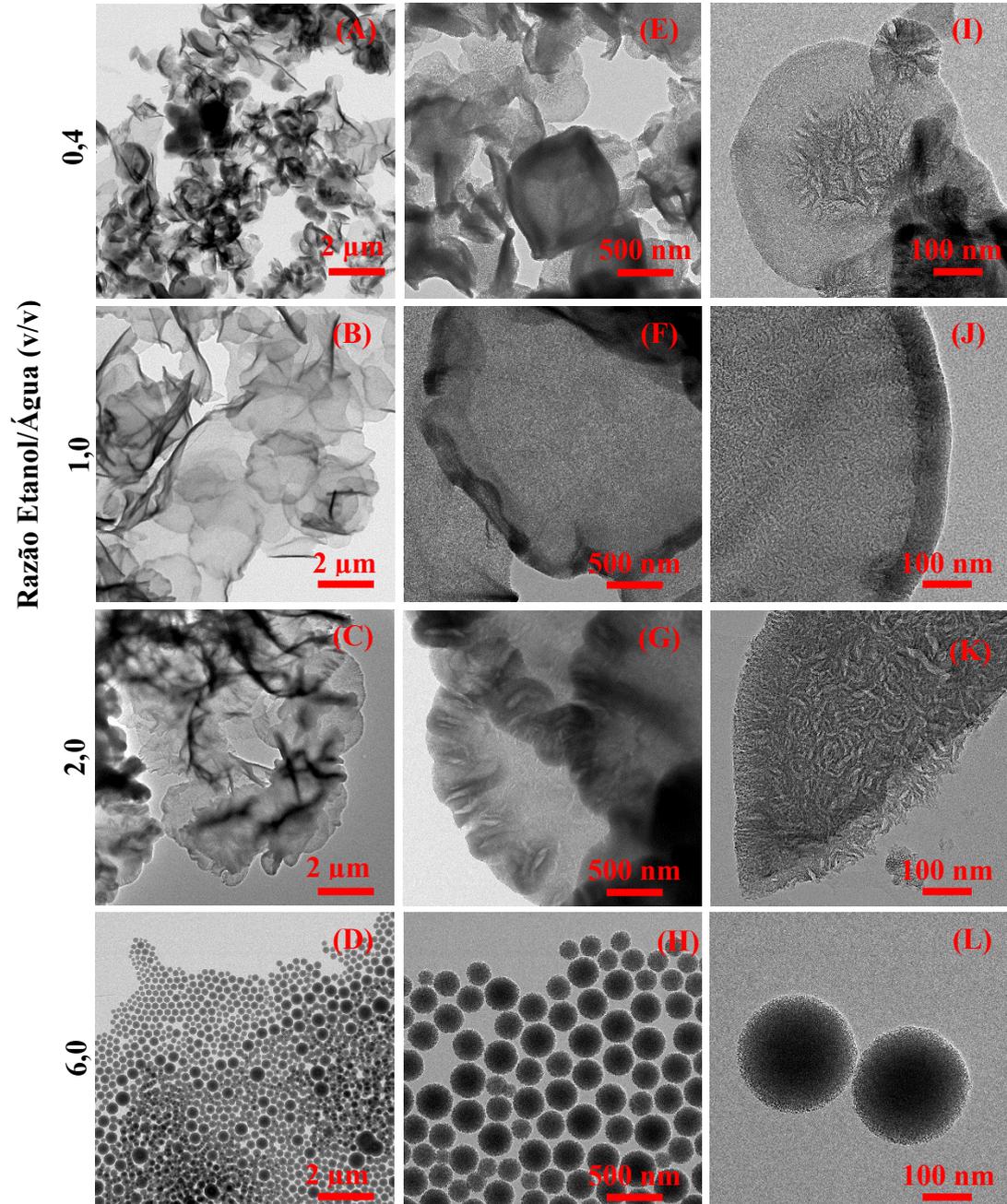


Fonte: Elaborada pela autora.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) são apresentadas na Figura 11 e concordam com as micrografias obtidas por MEV, sugerindo que há uma progressão no ordenamento estrutural das amostras conforme a quantidade de etanol utilizada na síntese aumenta. Observa-se que para razões EtOH/H₂O menores, as amostras apresentam alguns aglomerados (razão 0,4 e 1,0) que se tornam cada vez mais próximos à medida que a razão EtOH/H₂O aumenta (razão 2,0) e finalmente ocorre a formação de esferas (razão 6,0). Essas esferas não apresentam um tamanho (diâmetro) homogêneo (Figuras 11 (D))

e 11 (H)), variando entre 100 e 300 nm.

Figura 11 - Microscopia Eletrônica de Transmissão das amostras sintetizadas com razão etanol/água de 0,4 (A, E, I), 1,0 (B, F, J), 2,0 (C, G, K), 6,0 (D, H, L).



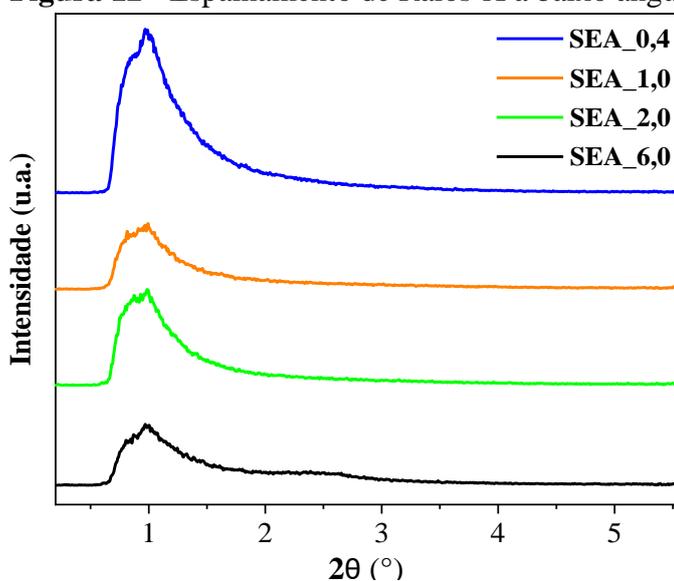
Fonte: Elaborada pela autora.

Além disso, apesar da falta de regularidade morfológica, as amostras sintetizadas com razões EtOH/H₂O menores (SEA_0,4, SEA_1,0 e SEA_2,0) apresentam os maiores valores de V_P , bem como PSDs mais largas. Portanto, com razões menores perde-se em regularidade estrutural, mas não em porosidade em geral.

4.3 Espalhamento de Raios-X a baixo ângulo

Na Figura 12 são apresentadas as curvas de espalhamento de Raios-X a baixo ângulo das amostras sintetizadas.

Figura 12 - Espalhamento de Raios-X a baixo ângulo.



Fonte: Elaborada pela autora.

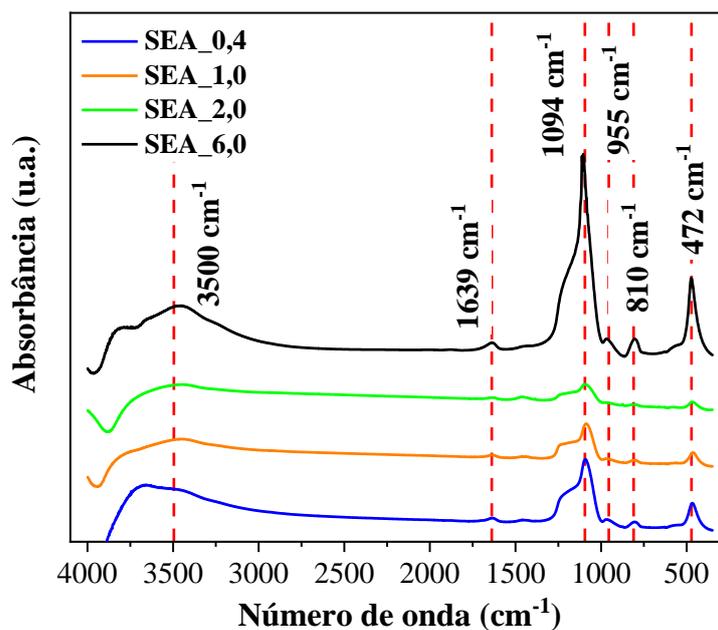
Observa-se que todas as curvas apresentam apenas um pico mais expressivo em cerca de $2\theta = 1^\circ$, evidenciando o caráter amorfo desses materiais. Além disso, esse caráter também é apontado pela ausência de anéis de difração bem definidos nas imagens 2D (Figura A1 em anexo) dessas análises, uma vez que a presença desses anéis é esperada para amostras que possuam uma organização estrutural de longo alcance, como é o caso de materiais cristalinos (SIZELAND et al., 2018).

4.4 FTIR

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras sintetizadas são apresentados na Figura 13. Para todas as amostras, observa-se a presença de uma banda larga próxima de 3500 cm^{-1} , que é associada à sobreposição do estiramento das ligações de hidrogênio entre moléculas de água ($\text{O} - \text{H} \cdots \text{O} - \text{H}$) com o estiramento das ligações de hidrogênio entre grupos silanóis (Si-OH) e água molecular ($\text{SiO} - \text{H} \cdots \text{H}_2\text{O}$), enquanto a banda próxima de 1639 cm^{-1} (menor intensidade) é atribuída à deformação do grupo O-H da água molecular adsorvida (PUTZ; PUTZ, 2012). Além disso, a banda próxima de 1094 cm^{-1} é

atribuída ao estiramento assimétrico da estrutura Si-O-Si e as bandas 810 cm^{-1} e 472 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento e à deformação simétrica da mesma estrutura, enquanto a banda próxima de 955 cm^{-1} é associada ao estiramento de grupos Si-OH (GIRALDO et al., 2019; PUTZ; PUTZ, 2012). A presença dessas bandas sugere que os componentes estruturais básicos de uma sílica estão presentes em todas as amostras sintetizadas.

Figura 13 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.



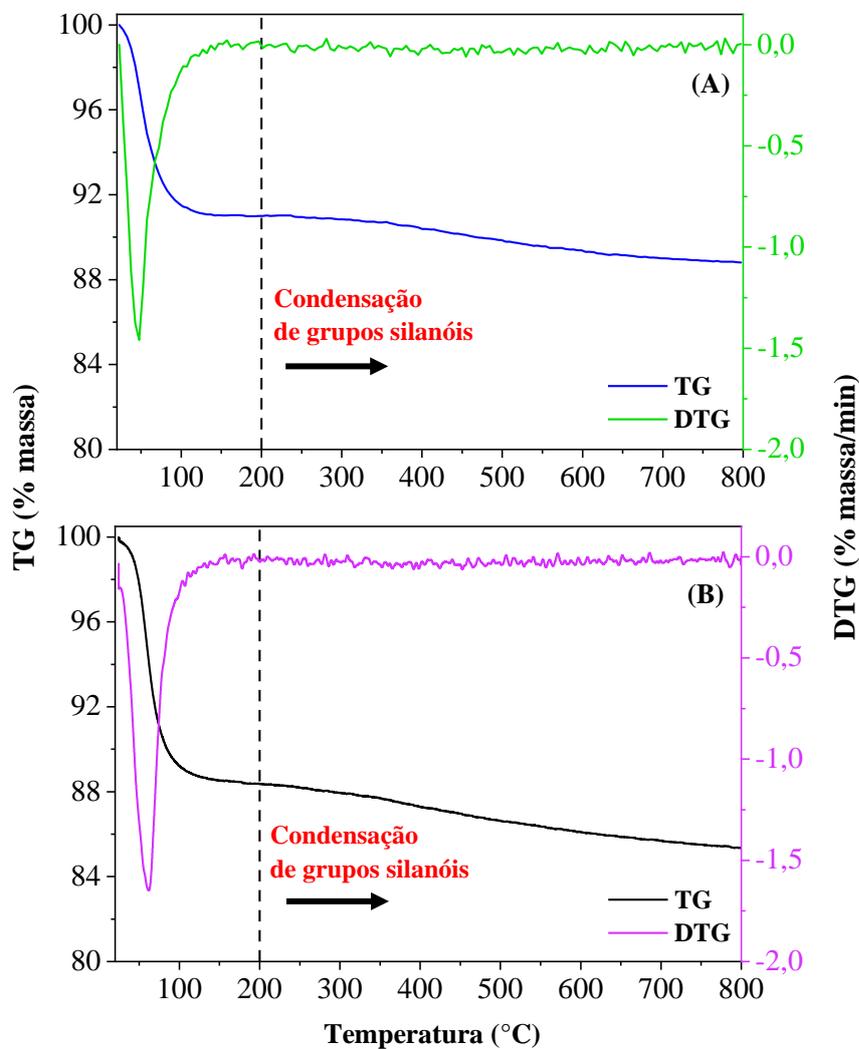
A partir daqui, alguns resultados serão apresentados apenas para as amostras SEA_0,4 e SEA_6,0. Essas amostras foram escolhidas por apresentarem diferenças mais significativas com relação às suas propriedades texturais e morfológicas, bem como por terem sido sintetizadas com razões EtOH/H₂O mais distintas, esperando-se assim a observação de resultados mais contrastantes devido à possível influência da variação dessa razão nos aspectos gerais dos materiais sintetizados.

4.5 Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas (TG) obtidas para as amostras SEA_0,4 e SEA_6,0 são apresentadas na Figura 14 (A) e Figura 14 (B), respectivamente. Logo no início dessas curvas ocorre um evento de perda de massa bem expressivo e, como indicado pela curva DTG (derivada da curva TG), esse evento termina próximo de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo associado à liberação

de moléculas de água fisissorvidas (até 100 °C) e quimissorvidas (100-200 °C) (WITOON et al., 2009). Nesse evento, as amostras SEA_0,4 e SEA_6,0 perdem, respectivamente, 9 e 12 % de massa em relação às suas massas iniciais. Na sequência, entre 200-800 °C, que é a faixa de temperatura associada à desidroxilação das amostras (condensação dos grupos silanóis) (WITOON et al., 2009; BRINKER; SCHERER, 1990), suas massas diminuem de forma suave, levando a perdas de massa de 2,2 % (SEA_0,4) e 3,0 % (SEA_6,0). É importante destacar que esse segundo evento não é sinalizado pela DTG, provavelmente por ser um evento gradual e de pouca perda de massa.

Figura 14 - Curvas TG/DTG das amostras (A) SEA_0,4 e (B) SEA_6,0 em atmosfera de N₂.



Fonte: Elaborada pela autora.

Aplicando os dados obtidos nessas análises à Equação 7 (Seção 3.2.5), determinou-se a densidade de grupos silanóis dessas amostras, chegando a valores de 2,0 e 3,6 OH/nm² para

SEA_0,4 e SEA_6,0, respectivamente. Isso indica que a variação da razão EtOH/H₂O resultou na síntese de amostras com superfícies relativamente diferentes em relação à presença de grupos silanóis.

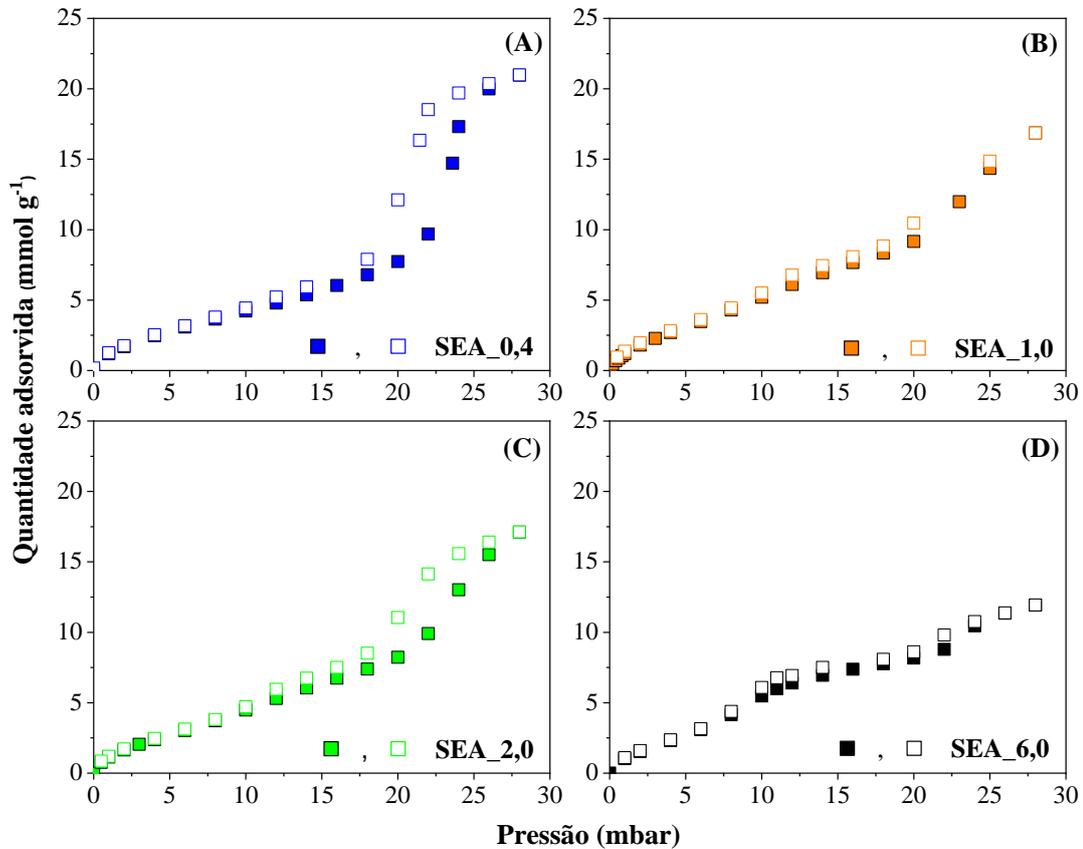
Em geral, o valor de 4-5 OH/nm² é utilizado como uma referência para amostras de sílica completamente desidroxiladas (YANG, 2003). No entanto, esse valor pode ser bem diferente por conta do desenvolvimento de novas sílicas, sendo encontrados valores bem variados (ex.: 1 a 9 OH/nm²) (YUAN et al., 2014; TROUVÉ et al., 2012; YANG, 2003). Assim, os valores de densidade de grupos silanóis das amostras SEA_0,4 e SEA_6,0 estão dentro da faixa que vem sendo reportada na literatura.

4.6 Isotermas de equilíbrio de adsorção de vapor de água

As isotermas de adsorção de vapor de água a 25 °C para as amostras SEA_0,4, SEA_1,0, SEA_2,0 e SEA_6,0 são apresentadas na Figura 15. Todas as isotermas são reversíveis e apresentam quantidades adsorvidas muito semelhantes até 10 mbar. Nessa faixa de pressão ($P < 10$ mbar), considera-se que a adsorção de vapor de água pode ser associada à interação das moléculas de água com os grupos silanóis presentes na superfície das amostras (FOLEY et al., 1997). Na sequência, essas moléculas de água começam a aglomerar no entorno desses sítios de adsorção, resultando no preenchimento dos poros menores. Depois, os poros maiores são preenchidos em decorrência da condensação capilar que ocorre em pressões mais elevadas ($P/P_0 > 0,5$). Ainda, observa-se que o *loop* de histerese devido à condensação capilar é mais pronunciado para as amostras SEA_0,4 (Figura 15 (A)) e SEA_2,0 (Figura 15 (C)), que são as amostras cujas PSDs (Figura 9) indicam uma presença mais significativa de poros com tamanho a partir de 4 nm comparando com as amostras SEA_1,0 e SEA_6,0.

Além disso, devido a semelhança das isotermas até próximo de 10 mbar, seria razoável pensar que essas amostras possuem densidades de grupos silanóis similares. Porém, conforme foi estimado a partir das análises termogravimétricas, as densidades de grupos silanóis para SEA_0,4 e SEA_6,0 são relativamente diferentes, 2,0 e 3,6 OH/nm², respectivamente. Isso sugere que a variação da razão EtOH/H₂O afeta a concentração de grupos funcionais na superfície das amostras, porém, essa diferença na densidade de grupos silanóis não seria suficiente para afetar as isotermas das amostras nessa faixa de pressão ($P < 10$ mbar) ou mesmo parte desses grupos funcionais estariam inacessíveis para as moléculas de água, levando-se a crer que o preenchimento de poros mais estreitos seria o mecanismo predominante nessa faixa de pressão.

Figura 15 - Isotermas de vapor de água a 25 °C para as amostras (A) SEA_0,4, (B) SEA_1,0, (C) SEA_2,0 e (D) SEA_6,0. Símbolos preenchidos (adsorção) e símbolos vazios (dessorção).



Fonte: Elaborada pela autora.

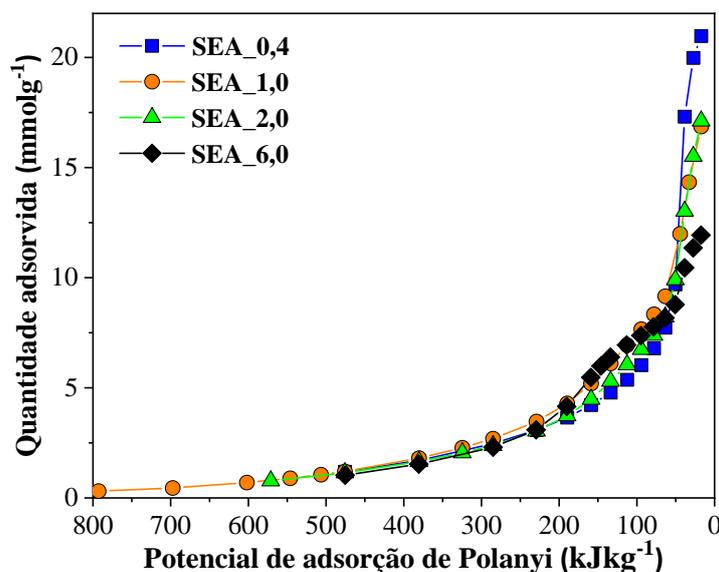
Ainda, para elucidar melhor como se dá a adsorção de água nessas amostras, calculou-se os respectivos potenciais de adsorção de Polanyi (POLANYI, 1914) utilizando a Equação 11:

$$A = RT_{ads} \ln \left(\frac{1}{P/P_0} \right) \quad [11]$$

onde R é a constante universal dos gases, T_{ads} é a temperatura da isoterma e P/P_0 é a pressão relativa.

A Figura 16 apresenta a quantidade de água adsorvida por cada amostra em função dos respectivos potenciais de adsorção de Polanyi e observa-se que essas curvas são coincidentes para todas as amostras até 300 kJkg⁻¹, sendo os maiores valores encontrados na região de baixa cobertura como esperado.

Figura 16 - Potenciais de adsorção de Polanyi das amostras sintetizadas.



Fonte: Elaborada pela autora.

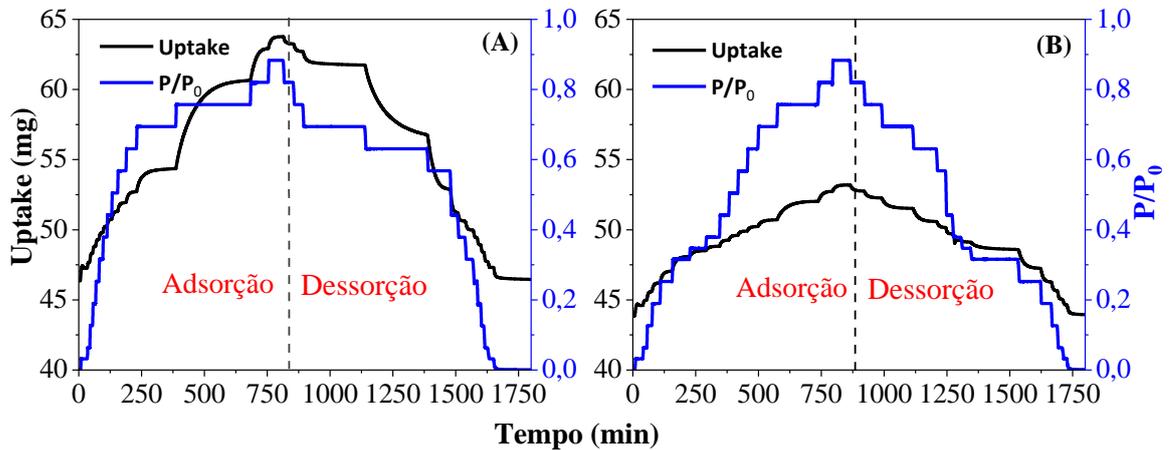
Logo que a quantidade de moléculas de água adsorvida começa a aumentar, os potenciais de adsorção diminuem e essa redução não ocorre da mesma forma para todas as amostras. Para a SEA_6,0, a curva apresenta uma concavidade entre 4 e 7 mmol.g⁻¹, que é suavizada à medida que a razão EtOH/H₂O diminui, desaparecendo totalmente para a amostra SEA_0,4. Essa diferença de comportamento sugere que a adsorção de água nessas amostras se dá por diferentes mecanismos para valores intermediários (entre 4 e 10 mmol.g⁻¹) e altos (acima de 10 mmol.g⁻¹) de quantidade de água adsorvida (SULTAN et al., 2015).

Para a amostra SEA_6,0, sugere-se que predomina o preenchimento de microporos mais largos e mesoporos estreitos (poros entre 1,5 e 3,5 nm). Por outro lado, para as demais amostras, com ênfase na SEA_0,4, como a quantidade adsorvida aumenta linearmente com o aumento da pressão até próximo de 20 mbar e ocorre histerese, tem-se a contribuição tanto do preenchimento de mesoporos estreitos (entre 2,5 e 4 nm) como da condensação capilar em poros maiores que ~4 nm para pressões relativas acima de 0,5.

Para obter dados iniciais e/ou qualitativos da cinética de adsorção de água desses materiais, os dados dos uptakes de água a 25 °C para as amostras (A) SEA_0,4 e (B) SEA_6,0 são apresentados na Figura 17. Observa-se que os tempos que as amostras levaram para completar suas respectivas isotermas de adsorção/dessorção de água foram semelhantes (~1700 min). No entanto, a partir de P/P₀ = 0,7 o tempo necessário para completar a adsorção para a amostra SEA_0,4 foi maior do que para a SEA_6,0, o que pode estar relacionado à nucleação de moléculas de água em poros maiores, que não estão presentes na amostra SEA_6,0 como foi

apontado pelas PSDs de N₂. Dessa forma, é possível afirmar que a cinética de adsorção das amostras foi pouco afetada pela variação da razão EtOH/H₂O, com ressalvas para a região acima de $P/P_0 = 0,7$.

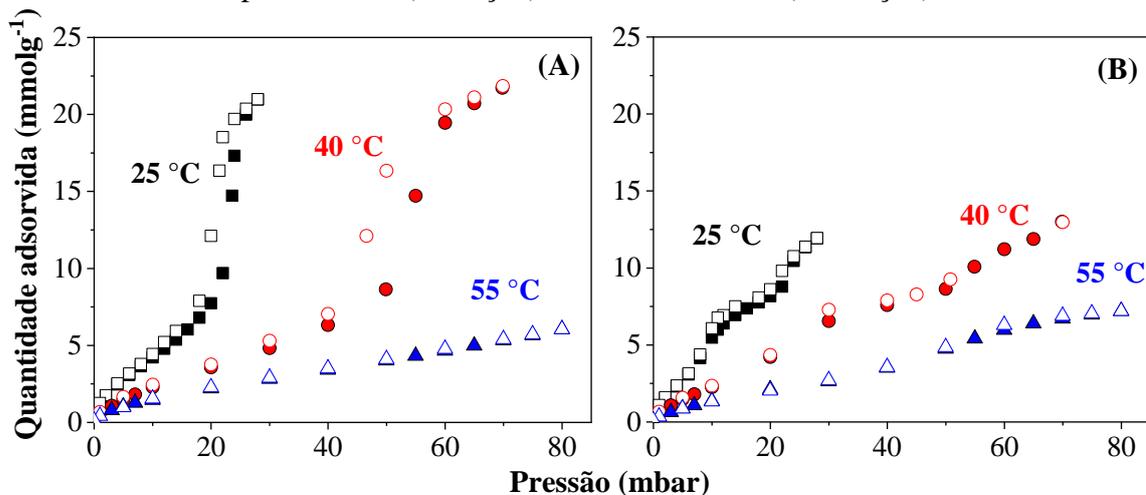
Figura 17 - Uptake de água para as amostras (A) SEA_0,4 e (B) SEA_6,0 a 25 °C.



Fonte: Elaborada pela autora.

Na sequência, a Figura 18 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de vapor de água para essas duas amostras a 25, 40 e 55 °C, as quais foram obtidas com o objetivo de avaliar a influência do aumento da temperatura na capacidade de adsorção dos materiais, bem como para estimar os calores isostéricos de adsorção de água dessas amostras.

Figura 18 - Isotermas de adsorção/dessorção de água a 25, 40 e 55 °C para (A) SEA_0,4 e (B) SEA_6,0. Símbolos preenchidos (adsorção) e símbolos vazios (dessorção).



Fonte: Elaborada pela autora.

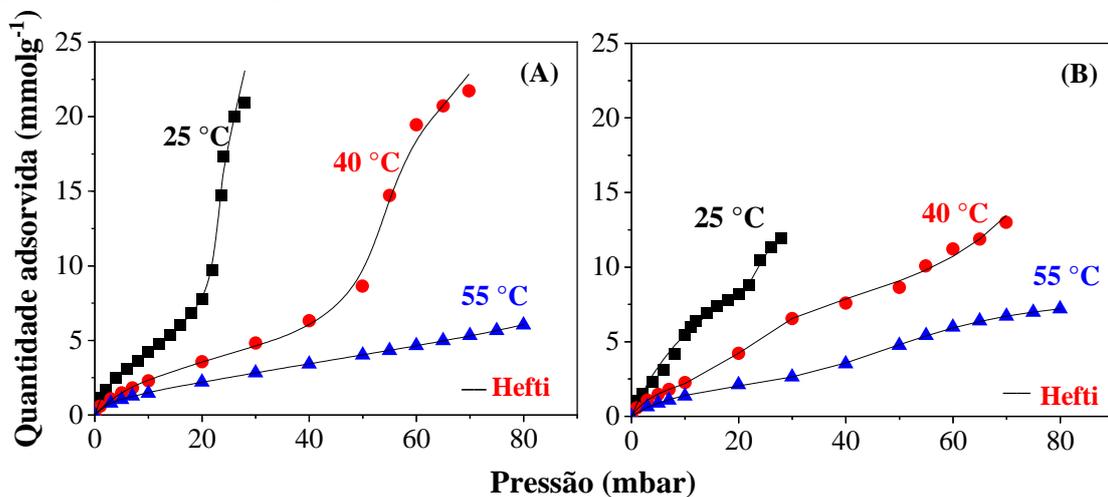
Na Figura 18, observa-se que a amostra SEA_0,4 apresenta uma maior capacidade

de adsorção de água do que a amostra SEA_6,0 na região de saturação, a 25 e 40 °C. Para as isotermas a 55 °C, as quantidades que as amostras adsorvem são semelhantes, mas é importante ressaltar que os pontos experimentais obtidos estão longe da região de saturação ($P_{sat_55\text{ °C}} = 157,4\text{ mbar}$).

Observe que um aumento na temperatura em apenas 30 °C resulta em uma redução significativa da capacidade de adsorção. Para a SEA_0,4, por exemplo, a capacidade de adsorção cai de 20,97 para 2,82 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ quando a temperatura sobe de 25°C para 55 °C a ~30 mbar. Nas mesmas condições, a capacidade de adsorção da SEA_6,0 cai de 11,93 para 2,63 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$. Essas quedas correspondem a reduções de 87% (SEA_0,4) e 78% (SEA_6,0) na capacidade de adsorção dessas amostras. Isso sugere que essas amostras podem ser regeneradas em temperaturas mais brandas, resultando em uma menor demanda energética, especialmente para o caso desses materiais serem utilizados em processos cíclicos.

Além disso, o modelo reportado por Hefti (HEFTI et al., 2015) correlacionou bem os dados experimentais de adsorção, conforme mostrado na Figura 19.

Figura 19 - Isotermas de adsorção de água a 25, 40 e 55 °C e os respectivos ajustes realizados com o modelo de Hefti para (A) SEA_0,4 e (B) SEA_6,0. Símbolos preenchidos (pontos experimentais de adsorção) e linha contínua (modelo de Hefti).



A Tabela 7 resume os parâmetros obtidos com o ajuste do modelo e o erro relativo médio (ERM) de cada ajuste calculado através da Equação 12. Os valores de ERM (%) foram menores que 6%.

$$ARE = \frac{100}{k} \sum_{j=1}^k \left| \frac{q_j^{exp} - q_j^{cal}}{q_j^{exp}} \right| \quad [12]$$

onde k é o número de pontos experimentais, q_j^{exp} e q_j^{cal} ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) são as capacidades de

adsorção experimental e calculada, respectivamente.

Tabela 7 - Parâmetros do modelo de Hefti para as isotermas de adsorção de água das amostras SEA_0,4 e SEA_6,0.

Amostra	SEA_0,4			SEA_6,0		
	25 °C	40 °C	55 °C	25 °C	40 °C	55 °C
q_s^∞ [mmol g ⁻¹]	3,72	3,86	1,13	13,46	2,80	3,34
K_s [-]	11,32	8,08	63,75	2,01	14,30	11,19
K_c [-]	0,87	0,76	1,16	0,0931	0,7619	0,0055
$q_{\mu,a}^\infty$ [mmol g ⁻¹]	0,19	3,11	3,47	0,10	1,91	2,24
m_a [-]	39,90	25,7	1,05	22,40	4,97	4,53
$K_{\mu,na}$ [-]	260560	3963	0,78	536	365	139
EMR [%]	2,70	5,43	0,49	5,97	3,16	1,54

Fonte: Elaborada pela autora.

Em resumo, a capacidade de adsorção de água das amostras em pressões relativas maiores ($P/P_0 \approx 0,8$) é comparável a valores reportados na literatura para adsorventes comerciais, conforme mostrado na Tabela 8.

Tabela 8 - Capacidades de adsorção de água de diferentes amostras.

Amostra	q (mmol g ⁻¹) (água)		Ref.
	P/P ₀ = 0,1	P/P ₀ = 0,8	
SEA_0,4	2,4	20,0	-
SEA_6,0	2,3	11,4	-
Alumina ativada	8,6	17,3	SERBEZOV et al., 2011
Sílica gel (poro estreito)	3,5	19,0	GRANDE et al., 2020.
Zeólita 3A (cristal)	11,2	13,0	WANG et al., 2020.
Zeólita 4A (cristal)	13,3	14,8	WANG et al., 2020.
Zeólita 13X (pellet)	15,9	17,6	HEFTI et al., 2018.
SBA-15	0,76	29,7	CENTINEO et al., 2019.
Sílica mesoporosa hexagonal (MPS1)	0,90	9,2	HWANG et al., 2015.
MCM-41 (S12W1)	1,0	29,2	ROTHER et al., 2020.

Fonte: Elaborada pela autora.

No entanto, a variação da razão EtOH/H₂O na síntese não resultou em uma melhora

na capacidade de adsorção de água das amostras em baixas pressões relativas (tomando $P/P_0=0,1$ como referência), sendo uma região de destaque para zeólitas como a 4A, 3A e 13X, as quais adsorvem até sete vezes mais do que a SEA_0,4 e a SEA_6,0. Dessa forma, as amostras sintetizadas não são recomendadas para situações em que os requisitos de remoção de água são muito rigorosos, como é o caso da secagem de gás natural no contexto da alimentação de plantas de GNL.

Por outro lado, como a SEA_0,4 possui uma alta capacidade de adsorção de água em altas pressões relativas ($\sim 20 \text{ mmol g}^{-1}$), ela pode ser utilizada em cenários menos rígidos ou atuar como um dessecante primário em leitos com múltiplas camadas. Na segunda situação, ela seria a primeira camada do leito adsorvente a ter contato com a corrente de gás úmida, reduzindo significativamente o teor de água dessa corrente. Na sequência, essa corrente passaria por uma segunda camada, composta por um adsorvente com uma maior capacidade de adsorção em níveis baixos de umidade (uma zeólita 4A, por exemplo), passando assim por uma secagem mais minuciosa e saindo ao final do leito dentro das especificações requeridas.

Além disso, a SEA_0,4 e, especialmente, a SEA_6,0, apresentam características promissoras para a captura de água do ar atmosférico por adsorção, como, por exemplo, o aumento linear da quantidade de água adsorvida com o aumento da pressão relativa, uma queda significativa na quantidade adsorvida com o aumento da temperatura e a possibilidade de serem regeneradas com temperaturas moderadas (SULTAN et al., 2021; TU et al., 2018). A terceira característica é muito relevante no contexto da utilização desse processo de captura de água do ar em regiões desérticas ou semiáridas, onde a incidência solar é muito intensa e nem sempre tem-se disponível uma boa infraestrutura para implantação de sistemas muito sofisticados, possibilitando a consideração da utilização de sistemas mais simples que utilizem a radiação solar como fonte de energia para a regeneração desses materiais.

A Tabela 9 apresenta dados de capacidade de adsorção de vapor de água para alguns materiais que vem sendo estudados para a captura de água do ar, tomando como referência uma condição de $P/P_0=0,3$ (ou 30% de umidade relativa), que representaria um ambiente mais crítico. Nessa condição, as amostras SEA_0,4 e SEA_6,0 adsorvem, respectivamente, 0,08 e 0,10 gg^{-1} , os quais são comparáveis com valores reportados na literatura (Tabela 9).

Tabela 9 - Capacidade de adsorção de vapor de água de materiais reportados na literatura para a captura de água do ar atmosférico (condição: 30 % de umidade relativa).

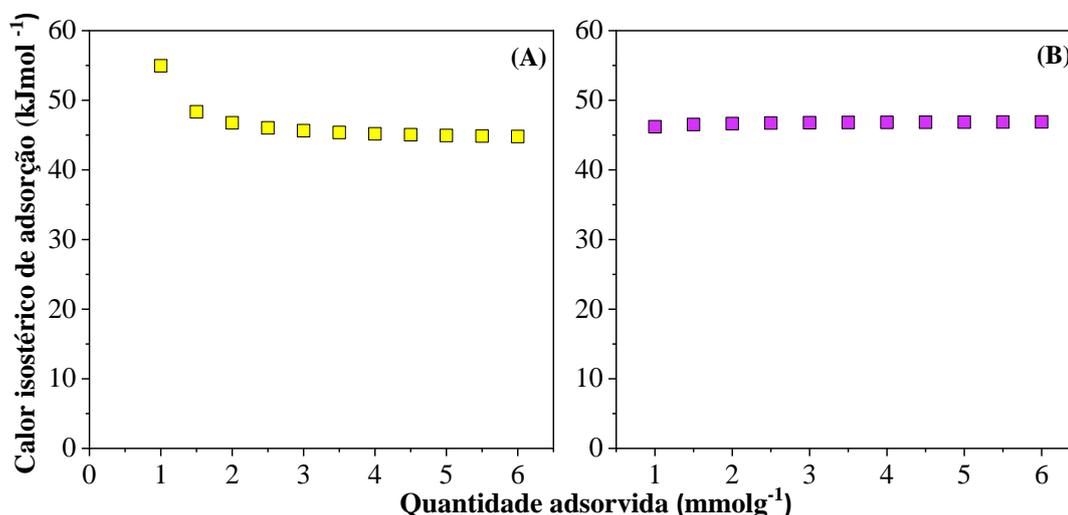
Amostra	Uptake de H ₂ O (gg ⁻¹)
MIL-101	0,10
MOF-801-P	0,30
MCM-41	0,05
Zeólita 13 X	0,30
SG/LiCl	0,15

Adaptado de: TU et al., 2018.

4.7 Calor isostérico de adsorção de vapor de água

Os calores isostéricos para as amostras SEA_0,4 e SEA_6,0 são apresentados na Figura 20. Note que, para pequenas quantidades adsorvidas (entre 1 e 2,5 mmolg⁻¹), o calor isostérico para a SEA_0,4 diminui com o aumento da quantidade adsorvida, porém, aproxima-se de um valor (~44 kJmol⁻¹) e fica praticamente constante a partir de 3 mmolg⁻¹, conforme observado na Figura 20 (A).

Figura 20 - Calores isostéricos de adsorção de água para as amostras (A) SEA_0,4 e (B) SEA_6,0.



Fonte: Elaborada pela autora.

Além disso, sabe-se que o decréscimo do calor isostérico de adsorção com o aumento da quantidade adsorvida está associado à heterogeneidade energética da superfície de um adsorvente, ou seja, relacionado à presença de sítios com diferentes energias de adsorção (DO, 1998). Assim, como há uma queda no calor isostérico da amostra SEA_0,4, mesmo que

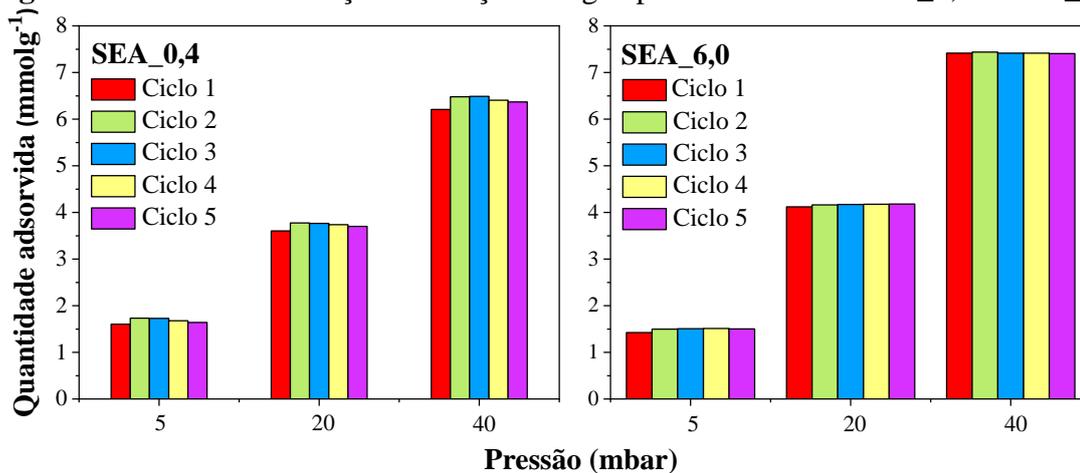
de forma suave, sugere-se que a superfície dessa amostra apresenta certa heterogeneidade, diferentemente da SEA_6,0, cuja superfície seria completamente homogênea.

Ainda, os calores isostéricos de adsorção médios foram 44,79 e 46,72 kJmol⁻¹ para SEA_0,4 e SEA_6,0, respectivamente. Esses valores são comparáveis aos calores isostéricos de adsorção de adsorventes comerciais comumente utilizados para adsorção de água, estando mais próximos dos valores relatados para sílica gel e alumina ativada, conforme apresentado na Tabela 3.

4.8 Ciclos de adsorção/dessorção de vapor de água

Os ciclos de adsorção/dessorção de água foram realizados nas amostras SEA_0,4 e SEA_6,0, a 40 °C, seguindo a metodologia descrita na Seção 3.2.7. Os dados obtidos são apresentados na Figura 21. Antes de prosseguir, é importante ressaltar que quando as amostras foram submetidas a regenerações sucessivas utilizando vácuo e aquecimento durante a obtenção de isothermas de equilíbrio de adsorção em três diferentes temperaturas (25, 40 e 55 °C), suas massas não sofreram alterações significativas e as isothermas foram completamente reversíveis. Por isso, considerou-se que a não utilização de aquecimento não traria prejuízos para a avaliação preliminar de ciclos de adsorção/dessorção de água. A Tabela A1 (em anexo) apresenta todos os pontos coletados durante esses ciclos.

Figura 21- Ciclos de adsorção/dessorção de água para as amostras SEA_0,4 e SEA_6,0.



Fonte: Elaborada pela autora.

Em geral, a capacidade de adsorção de água das amostras não foi afetada significativamente ao longo de 5 ciclos. Comparando a capacidade de adsorção no primeiro e no quinto ciclo a uma pressão relativa de 0,3 (~ 20 mbar), foram observadas variações de apenas

2,7 e 1,4% para as amostras SEA_0,4 e SEA_6,0, respectivamente. Além disso, a ligeira superioridade dos pontos da SEA_6,0 em relação aos pontos da SEA_0,4 pode causar certa estranheza, mas é pertinente ressaltar que os pontos apresentados na Figura 21 estão longe da saturação ($P^{\text{sat}}_{40^\circ\text{C}}=73,6$ mbar), e é justamente perto da saturação que a SEA_0,4 apresenta uma capacidade relativamente superior à da SEA_6,0.

É importante destacar que para um adsorvente ser considerado adequado para a secagem de gás natural, assim como para a captura de água do ar atmosférico, ele deve ter uma elevada capacidade de adsorção de água em baixas pressões relativas, pensando especialmente em dois cenários: gás natural para alimentação de plantas de GNL (<0,1 ppmv) e captura de água do ar atmosférico em regiões com umidade relativa baixa (entre 10 e 40%) (BERG et al., 2019; LAPOTIN et al., 2019). Assim, embora o número de ciclos tenha sido limitado, os resultados sugerem que as amostras SEA_0,4 e SEA_6,0 podem ser estáveis ao longo de ciclos sucessivos de adsorção/dessorção. No entanto, como foi discutido ao longo desse trabalho, as amostras não são muito adequadas para a secagem restrita de gás natural, mas por conta das suas demais características e pelo que foi observado com esses ciclos, elas podem ser consideradas possíveis candidatas para a captura de água do ar atmosférico por adsorção.

Além disso, como a amostra SEA_6,0 apresenta uma maior densidade (Tabela 6), pensando em termos de capacidade volumétrica (Tabela 10), ela seria a amostra mais indicada para a captura de água do ar atmosférico (P/P_0 representativa: $\approx 0,3$), uma vez que para reter uma determinada quantidade de moléculas de água seria necessário um volume menor em relação à utilização das outras amostras, tendo-se assim uma otimização de espaço e/ou economia de materiais para a construção dos aparatos de processo.

Tabela 10 - Capacidade de adsorção de água em termos volumétricos para as amostras sintetizadas (P/P_0 representativa: $\approx 0,3$).

Amostra	q (mol/m³)
SEA_0,4	3782
SEA_1,0	5207
SEA_2,0	5007
SEA_6,0	6961

Fonte: Elaborada pela autora.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram avaliadas amostras de microesferas ocas de sílica sintetizadas com diferentes razões EtOH/H₂O (valores entre 0,4 e 6) para a aplicação na adsorção de vapor de água. Em geral, a variação da razão EtOH/H₂O teve influência nas propriedades texturais das amostras, observando-se uma leve tendência de redução na S_{BET} , no V_P e no V_{MIC/N_2} com o aumento da razão EtOH/H₂O. Comparando as amostras sintetizadas com menor (SEA_0,4) e maior (SEA_6,0) razão EtOH/H₂O, observou-se reduções de 22,3% (S_{BET}), 53,7% (V_P) e 33,6% (V_{MIC/N_2}). Além disso, as PSDs de N₂ das amostras se deslocaram para uma região de tamanho de poros mais estreitos com o aumento da razão EtOH/H₂O, sendo a amostra sintetizada com razão EtOH/H₂O igual a 6 (SEA_6,0) a que apresentou a PSD mais estreita e homogênea (1,5-3,5 nm). No entanto, o V_{MIC/CO_2} das amostras, estimado a partir das isotermas de CO₂ a 0°C, não apresentou diferenças muito significativas.

Ainda, observou-se pelas micrografias de MEV e MET que a variação da razão EtOH/H₂O afetou o desenvolvimento estrutural das amostras, uma vez que com o aumento da razão EtOH/H₂O a estrutura das amostras evoluiu de agregados irregulares (SEA_0,4) para um arranjo esférico bem definido (SEA_6,0). Por sua vez, as análises de FTIR indicaram que todas as amostras apresentam as unidades estruturais básicas de uma sílica, enquanto o espalhamento de raios-X a baixo ângulo evidenciou o caráter amorfo das amostras.

Com relação à capacidade de adsorção de água a 25 °C, as amostras apresentam capacidades comparáveis às dos adsorventes comerciais aplicados para secagem de gases em altas pressões relativas. Porém, para baixas pressões relativas, as zeólitas ainda apresentam capacidades superiores. Dessa forma, as amostras não são muito adequadas para a secagem restrita de gás natural, mas podem ser indicadas, por exemplo, para a utilização como secadores primários em leitos com múltiplos recheios.

Por outro lado, levando em conta o comportamento linear das isotermas de água a baixas pressões relativas, a fácil regeneração e o indício de estabilidade ao longo de ciclos de adsorção/dessorção, essas amostras podem ser possíveis candidatas para aplicação na captação de água do ar atmosférico. Em especial, considera-se que a amostra SEA_6,0 seria mais adequada por apresentar uma maior densidade de partícula (1273 kgm⁻³), resultando em uma maior capacidade de adsorção em termos volumétricos, que é interessante para aplicações práticas devido à uma possível otimização de aparatos de processo.

REFERÊNCIAS

- AGUILAR-ARMENTA, G.; PATIÑO-IGLESIAS, M. E.; LEYVA-RAMOS, R. **Adsorption Kinetic Behaviour of Pure CO₂, N₂ and CH₄ in Natural Clinoptilolite at Different Temperatures**. *Adsorption Science & Technology*, 21(1), 81–91, 2003, DOI: 10.1260/02636170360699831.
- ALCAÑIZ-MONGE, J.; PÉREZ-CADENAS, M.; LOZANO-CASTELLÓ, D. **Influence of pore size distribution on water adsorption on silica gels**. *J Porous Mater*, 17, 409–416, 2010.
- BAHADORI, A. **Natural Gas Processing Technology and Engineering Design**. Elsevier, 2014.
- BAKER, R. W.; LOKHANDWALA, K. **Natural gas processing with membranes: An overview**, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 2109-2121, 2008.
- BERG, F.; PASEL, C.; ECKARDT, T.; BATHEN, D. **Temperature Swing Adsorption in Natural Gas Processing: A Concise Overview**. *ChemBioEng Reviews*, 6, 59-71, 2019.
- BRINKER, J.; SCHERER, G. W. C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer, **Sol-Gel Science**, Academic Press, 1990, DOI: 10.1016/B978-0-08-057103-4.50006-4.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. **Adsorption of Gases in Multimolecular Layers**, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309-319, 1938, DOI: 10.1021/ja01269a023.
- BUCKLEY, A. M.; GREENBLATT, M. **The Sol-Gel Preparation of Silica Gels**, *Journal of Chemical Education*, 71(7), 599, 1994, DOI:10.1021/ed071p599.
- BUILES, S.; SANDLER, S. I.; XIONG, R. **Isosteric Heats of Gas and Liquid Adsorption**. *Langmuir*, 29(33), 10416–10422, 2013, DOI: 10.1021/la401035p.
- CARROLL, J. **Gas Hydrates: A Guide for Engineers**. 4^a. ed. Gulf Professional Publishing, 209-231, 2020.
- CELER, E. B.; JARONIEC, M. **Temperature-Programmed Microwave-Assisted Synthesis of SBA-15 Ordered Mesoporous Silica**, *Journal of the American Chemical Society*, 128(44), 14408–14414, 2006, DOI: 10.1021/ja065345h.
- CENTINEO, A.; NGUYEN, H. G. T.; ESPINAL, L.; HORN, J. C.; BRANDANI, S. **An experimental and modelling study of water vapour adsorption on SBA-15**, *Microporous Mesoporous Mater*, 282, 2019, DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.03.018.
- CIMINO, R. T.; KOWALCZYK, P.; RAVIKOVITCH, P. I.; NEIMARK, A. V. **Determination of Isosteric Heat of Adsorption by Quenched Solid Density Functional Theory**, *Langmuir*, 33, 8, 1769-1779, 2017.
- CIRIMINNA, R.; FIDALGO, A.; PANDARUS, V.; BÉLAND, F.; ILHARCO, L. M.; PAGLIARO, M. **The sol-gel route to advanced silica-based materials and recent applications**, *Chem Rev.*, 14, 113(8):6592-620, 2013, DOI: 10.1021/cr300399c.

DE GUIDO, G.; FOGLI, M. R.; PELLEGRINI, L. A. **Effect of Heavy Hydrocarbons on CO₂ Removal from Natural Gas by Low-Temperature Distillation**, *Ind. Eng. Chem. Res.*, *57*, 7245-7256, 2018, DOI: 10.1021/acs.iecr.8b00614.

DICKEY, F. H. **The Preparation of Specific Adsorbents**. *Proc Natl Acad Sci USA*, *35*(5):227-9, 1949, DOI: 10.1073/pnas.35.5.227.

DO, D.D. **Adsorption analysis: Equilibria and kinetics**. Imperial College Press, London (1998).

DUBININ, M. M.; RADUSHKEVICH, L.V. **Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal**, *Proceedings of the Academy of Sciences, Physical Chemistry Section USSR*, *55*, 331-333, 1947.

EJEIAN, M.; WANG, R. Z. **Adsorption-based atmospheric water harvesting**, *Joule*, *5*, 1-26, 2021, DOI: 10.1016/j.joule.2021.04.005.

Energy Information Administration, Office of Oil and Gas, **Natural gas 1998: Issues and trends** (DOE/EIA--0560-98), Estados Unidos, 1999.

ENTEZARI, A.; EJEIAN, M.; WANG, R. **Super atmospheric water harvesting hydrogel with alginate chains modified with binary salts**, *ACS Materials Letters*, *2*, 471-477, 2020, DOI:10.1021/acsmaterialslett.9b00.

EVANS, R.; MARCONI, U. M. B.; TARZONA, P. **Capillary Condensation and Adsorption in Cylindrical and Slit-like Pores**, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, *82*, 1763, 1986, DOI: 10.1039/F29868201763.

FERREIRA, D.; MAGALHÃES, R.; TAVEIRA, P.; MENDES, A. **Effective Adsorption Equilibrium Isotherms and Breakthroughs of Water Vapor and Carbon Dioxide on Different Adsorbents**. *Ind. Eng. Chem. Res.*, *50*, 10201-10210, 2011.

FOLEY, N. J.; THOMAS, K. M.; FORSHAW, P. L.; STANTON, D.; NORMAN, P. R. **Kinetics of Water Vapor Adsorption on Activated Carbon**, *Langmuir*, *13*, 7, 2083-2089, 1997, DOI: 10.1021/la960339s.

GABRIELLI, P.; GAZZANI, M.; MAZZOTTI, M. **The Role of Carbon Capture and Utilization, Carbon Capture and Storage, and Biomass to Enable a Net-Zero-CO₂ Emissions Chemical Industry**. *Ind. Eng. Chem. Res.*, *59*, 7033-7045, 2020.

GIRALDO, L.; RODRIGUEZ-ESTUPIÑÁN, P.; MORENO-PIRAJÁN, J. C. **Isosteric Heat: Comparative Study between Clausius-Clapeyron, CSK and Adsorption Calorimetry Methods**, *Processes*, *7*, 203, 2019, DOI: 10.3390/pr7040203.

GOYAL, P.; PURDUE, M. J.; FAROOQ, S. **Adsorption and diffusion of moisture and wet flue gas on silica gel**, *Chemical Engineering Science*, *227*, 2020, DOI: 10.1016/j.ces.2020.115890.

GRANDE, C. A.; MORENCE, D. G. B.; BOUZGA, M.; Andreassen, K. A. **Silica Gel as a Selective Adsorbent for Biogas Drying and Upgrading**, *Ind. Eng. Chem. Res.*, *59*, 21, 2020,

DOI: 10.1021/acs.iecr.0c00949.

GÜRSAN, C.; GOOYERT, V. **The systemic impact of a transition fuel: Does natural gas help or hinder the energy transition?** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 138, 2021.

HEFTI, M.; MAZZOTTI, M. **Modeling water vapor adsorption/desorption cycles.** *Adsorption* 20, 359-371, 2014, DOI: 10.1007/s10450-013-9573-9.

HEFTI, M.; JOSS, L.; MARX, D.; MAZZOTTI, M. **An experimental and modeling study of the adsorption equilibrium and dynamics of water vapor on activated carbon,** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 54, 12165–12176, 2015, DOI: 10.1021/acs.iecr.5b03445.

HEFTI, M.; MAZZOTTI, M. **Postcombustion CO₂ Capture from Wet Flue Gas by Temperature Swing Adsorption,** *Ind. Eng. Chem. Res.* 57, 15542-15555, 2018, DOI: 10.1021/acs.iecr.8b03580.

HOFFMANN, F.; CORNELIUS, M.; MORELL, J.; FRÖBA, M. **Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Materials,** *Angewandte Chemie International Edition*, 45(20), 3216-3251, 2006, DOI: 10.1002/anie.200503075.

HU, J.; SHAN, W.; ZHANG, W.; ZHANG, Y.; TANG, Y. **Morphological diversity of dual meso-structured HMS and their transformation process,** *Microporous and Mesoporous Materials*, 129, 210-219, 2010, DOI: 10.1016/j.micromeso.2009.09.017.

HWANG, J.; KATAOKA, S.; ENDO, A.; DAIGUJI, H. **Adsorption and Desorption of Water in Two-Dimensional Hexagonal Mesoporous Silica with Different Pore Dimensions,** *J. Phys. Chem. C*, 119(46), 26171–26182, 2015, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b08564.

IEAGHG. **Evaluation and Analysis of the Performance of Dehydration Units for CO₂ Capture,** 2014. Available: < <https://ieaghg.org/publications/technical-reports/reports-list/9-technical-reports/991-2014-04-evaluation-and-analysis-of-the-performance-of-dehydration-units-for-co2-capture>>; Acesso: Junho, 2021.

KALLENBERGER, P.A.; FRÖBA, M. **Water harvesting from air with a hygroscopic salt in a hydrogel–derived matrix,** *Commun Chem.*, 1, 28, 2018, DOI: 10.1038/s42004-018-0028-9.

KALMUTZKI, M. J.; DIERCKS, C. S.; YAGHI, O. M. **Metal-Organic Frameworks for Water Harvesting from Air.** *Advanced Materials*, 1704304, 2018, DOI: 10.1002/adma.201704304.

KELLER, J. U.; STAUDT, R. **Adsorption equilibria: Experimental methods and adsorption isotherms,** Springer, Boston, 2005.

KIDNAY, A. J.; PARRISH, W. R.; MCCARTNEY, D. G. **Fundamentals of Natural Gas Processing.** CRC Press, 3^{ed}, 2020.

KIM, H.; RAO, S. R.; KAPUSTIN, E. A. *et al.* **Adsorption-based atmospheric water harvesting device for arid climates,** *Nat Commun.*, 9, 1191, 2018, DOI: 10.1038/s41467-018-

03162-7.

KORETSKY, M. D. **Engineering and Chemical Thermodynamics**, 2^a edição, John Wiley & Sons, 2012.

LAPOTIN, A.; KIM, H.; RAO, S. R.; WANG, E. N. **Adsorption-Based Atmospheric Water Harvesting: Impact of Material and Component Properties on System-Level Performance**, *Acc. Chem. Res.*, 52, 6, 1588-1597, 2019, DOI: 10.1021/acs.accounts.9b00062.

LIEW, S. F.; FORSTER, J.; NOH, H.; SCHRECK, C. F.; SARANATHAN, V.; LU, X.; YANG, L.; PRUM, R. O.; O'HERN, C. S.; DUFRESNE, E. R.; CAO, H. **Short-range order and near-field effects on optical scattering and structural coloration**, *Opt. Express*, 19, 8208-8217, 2011.

LOONEY, B. **BP Statistical Review of World Energy**, 69th edition, 2020.

LOWELL, S., et al. **Characterization of porous solids and powders: Surface area, porosity and density**, Particle technology series, The Netherlands: Springer, 2006.

MADATHINGAL, R. R.; WUNDER, S. L. **Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) on SiO₂ nanoparticles as a function of SiO₂ size and silanol density**, *Thermochimica Acta*, 526(1-2), 83–89. 2011.

MATHIAS, P. M.; KUMAR, R.; MOYER, J. D.; SCHORK, J. M.; SRINIVASAN, S. R.; AUVIL, S. R.; TALU, O. **Correlation of Multicomponent Gas Adsorption by the Dual-Site Langmuir Model. Application to Nitrogen/Oxygen Adsorption on 5A-Zeolite**, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 7, 2477–2483, 1996.

MOKHATAB, S.; POE, W. A.; MAK, J. Y. **Handbook of Natural Gas Transmission and Processing: Principles and Practices**. 4^a. ed. Amsterdã: Elsevier, 2019.

MULCHANDANI, A.; WESTERHOFF, P. **Geospatial Climatic Factors Influence Water Production of Solar Desiccant Driven Atmospheric Water Capture Devices**, *Environmental Science & Technology*, 54(13), 8310–8322, 2020, DOI: 10.1021/acs.est.0c00534.

NETUŠIL, M.; DITL, P. Natural Gas Dehydration. In: **Natural gas: Extraction to End Use**. Inglaterra: IntechOpen, 1-22, 2012.

NG, E-P; MINTOVA, S. **Nanoporous materials with enhanced hydrophilicity and high water sorption capacity**. *Microporous and Mesoporous Materials*, 114, 1-26, 2008.

OH, H-T; LIM, S-J; KIM, J. H.; LEE, C-H. **Adsorption Equilibria of Water Vapor on an Alumina/Zeolite 13X Composite and Silica Gel**, *J. Chem. Eng. Data*, 62, 2, 804–811, 2017, DOI: 10.1021/acs.jced.6b00850.

PARK, J.; YOON, S.; OH, S-Y; KIM, Y; KIM, J-K. **Improving energy efficiency for a low-temperature CO₂ separation process in natural gas processing**, *Energy*, 214, 2021.

POLANYI, M., **Verhandl. Deutsch. Physik. Ges.** 16, 1012, 1914.

PUTZ, A.-M.; PUTZ, M. V. **Spectral Inverse Quantum (Spectral-IQ) Method for Modeling Mesoporous Systems: Application on Silica Films by FTIR**, *Int. J. Mol. Sci.*, *13*, 15925-15941, 2012, DOI: 10.3390/ijms131215925.

RAHMAN, I. A.; VEJAYAKUMARAN, P.; SIPAUT, C. S.; ISMAIL, J.; CHEE, C. K. **Size-dependent physicochemical and optical properties of silica nanoparticles**. *Materials Chemistry and Physics*, *114*(1), 328–332, 2009, DOI: 10.1016/j.matchemphys.2008.09.

RAY, S.; DAS, G. **Process Equipment and Plant Design**. Elsevier, 2020.

ROTHER, G.; STACK, A. G.; GAUTAM, S.; LIU, T.; COLE, D. R.; BUSCH, A. **Water Uptake by Silica Nanopores: Impacts of Surface Hydrophilicity and Pore Size**, *J. Phys. Chem. C*, *124*, 15188–15194, 2020, DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c02595.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W.; F. ROUQUEROL, J. LLEWELLYN, P.; MAURIN, G. **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology, and applications**. 2^a ed. London: Academic Pres, 2014.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. Canadá: John Wiley & Sons, 1984.

SALMAN, M.; ZHANG, L.; CHEN, J. **A computational simulation study for techno-economic comparison of conventional and stripping gas methods for natural gas dehydration**. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, *28*, 2285-2293, 2020.

SERBEZOV, A.; MOORE, J. D.; WU, Y. **Adsorption Equilibrium of Water Vapor on Selexsorb-CDX Commercial Activated Alumina Adsorbent**, *Journal of Chemical & Engineering Data*, *56*(5), 1762–1769, 2011, DOI: 10.1021/je100473f.

SHI, Y.; TAKAI, C.; SHIRAI, T.; FUJI, M. **Facile synthesis of hollow silica nanospheres employing anionic PMANa templates**, *J. Nanopart. Res.*, *17*, 204-213, 2015, DOI: 10.1007/s11051-015-3010-9.

SILVA, M. P.; RIBEIRO, A. M.; SILVA, C. G. et al. **MIL-160(Al) MOF's potential in adsorptive water harvesting**, *Adsorption*, *27*, 213–226, 2021, DOI: 10.1007/s10450-020-00286-5.

SIZELAND, K. H. et al. **Nanostructure of electrospun collagen: Do electrospun collagen fibers form native structures?**, *Materialia*, *3*, 90-96, 2018, DOI: 10.1016/j.mtla.2018.10.001.

SMIL, V. **Natural Gas: Fuel for the 21st Century**. Wiley, 2015.

SOLOVYEVA, M.; KRIVOSHEEVA, I.; GORDEEVA, L.; ARISTOV, Y. **MIL-160 as an Adsorbent for Atmospheric Water Harvesting**, *Energies*, *14*, 3586, 2021, DOI: 10.3390/en14123586.

SOTOMAYOR, F., CYCHOSZ, K.A., THOMMES, M. **Characterization of Micro/Mesoporous Materials by Physisorption: Concepts and Case Studies**. *Accounts of Materials & Surface Research*, 2018.

SPEIGHT, J. **Handbook of Offshore Oil and Gas Operations**. Gulf Professional Publishing,

1^a ed., 2015.

STEWART, M.; ARNOLD, K. **Gas Dehydration Field Manual**. Gulf Professional Publishing, Estados Unidos, 2011.

STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. **Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range**, *J. Colloid Interface Sci.*, 26, 62-69, 1968.

SULTAN, M.; EL-SHARKAWY, I.I.; MIYAZAKI, T. et al. **Insights of water vapor sorption onto polymer based sorbents**, *Adsorption*, 21, 205–215, 2015, DOI: 0.1007/s10450-015-9663-y.

SULTAN, M.; BILAL, M.; MIYAZAKI, T.; SAJJAD, U.; AHMAD, F. **Adsorption-Based Atmospheric Water Harvesting: Technology Fundamentals and Energy-Efficient Adsorbents**, 2021, DOI: 10.5772/intechopen.97301.

SUN, B.; ZHOU, G.; ZHANG, H. **Synthesis, functionalization, and applications of morphology controllable silica-based nanostructures: A review**, *Progress in Solid State Chemistry*, 44, 1-19, 2016.

THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. **Adsorption Technology & Design**, Butterworth-Heinemann, 1998.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, F. R. R.; ROUQUEROL, J.; SING, S. W. **Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)**. *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9- 10, 1051-1069, 2015.

TIEN, C. **Introduction to Adsorption: Basics, Analysis, and Applications**. Estados Unidos: Elsevier, 2019.

TROUVÉ, A.; BATONNEAU-GENER, I.; VALANGE, S.; BONNE, M.; MIGNARD, S. **Tuning the hydrophobicity of mesoporous silica materials for the adsorption of organic pollutant in aqueous solution**, *Journal of Hazardous Materials*, 201-202, 107–114, 2012, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.11.043.

TU, Y. D.; WANG, R. Z.; ZHANG, Y. N.; WANG, J. Y. **Progress and expectation of atmospheric water harvesting**, *Joule*, 2, 1452–1475, 2018.

UNICEF. Reimagining WASH: Water security for all, Disponível: <<https://www.unicef.org/media/95241/file/water-security-for-all.pdf>>, Acesso: Dezembro, 2021.

VISWANATHAN, B. **Fundamentals of Chemical Conversion Processes and Applications**. Elsevier, 2017.

YANG, K.; PAN, T.; LEI, Q.; DONG, X.; CHENG, Q.; HAN, Y. **A Roadmap to Sorption-Based Atmospheric Water Harvesting: From Molecular Sorption Mechanism to Sorbent Design and System Optimization**, *Environmental Science & Technology*, 55(10), 6542–6560, 2021, DOI: 10.1021/acs.est.1c00257.

YANG, R.T. **Adsorbents: Fundamentals and Applications**. John Wiley & Sons, 2003.

YUAN, M.-H.; WANG, L.; YANG, R. T. **Glow Discharge Plasma-Assisted Template Removal of SBA-15 at Ambient Temperature for High Surface Area, High Silanol Density, and Enhanced CO₂ Adsorption Capacity**, *Langmuir*, 30(27), 8124-8130, 2014, DOI: 10.1021/la501794z.

WANG, Y. **Measurements and Modeling of Water Adsorption Isotherms of Zeolite Linde-Type A Crystals**, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 59, 8304-8314, 2020, DOI: 10.1021/acs.iecr.9b06891.

Water Scarcity Clock,

Disponível: <https://worldwater.io/?utm_source=google&utm_medium=search&utm_campaign=WaterscarcityData&campaignid=6444167483&adgroupid=77198318295&adid=413628510178&gclid=CjwKCAiArOqOBhBmEiwAsgeLmWAqEufuY7koBsc5zzniXX5TTfDliMeJKuDXWxvMrRyq1-2Pib8UHBoCvAkQAvD_BwE>, Acesso: Janeiro, 2022.

WITOON, T.; TATAN, N.; RATTANAVICHIAN, P.; CHAREONPANICH, M. **Preparation of silica xerogel with high silanol content from sodium silicate and its application as CO₂ adsorbent**, *Ceramics International*, 37 (7), 2297-2303, 2011.

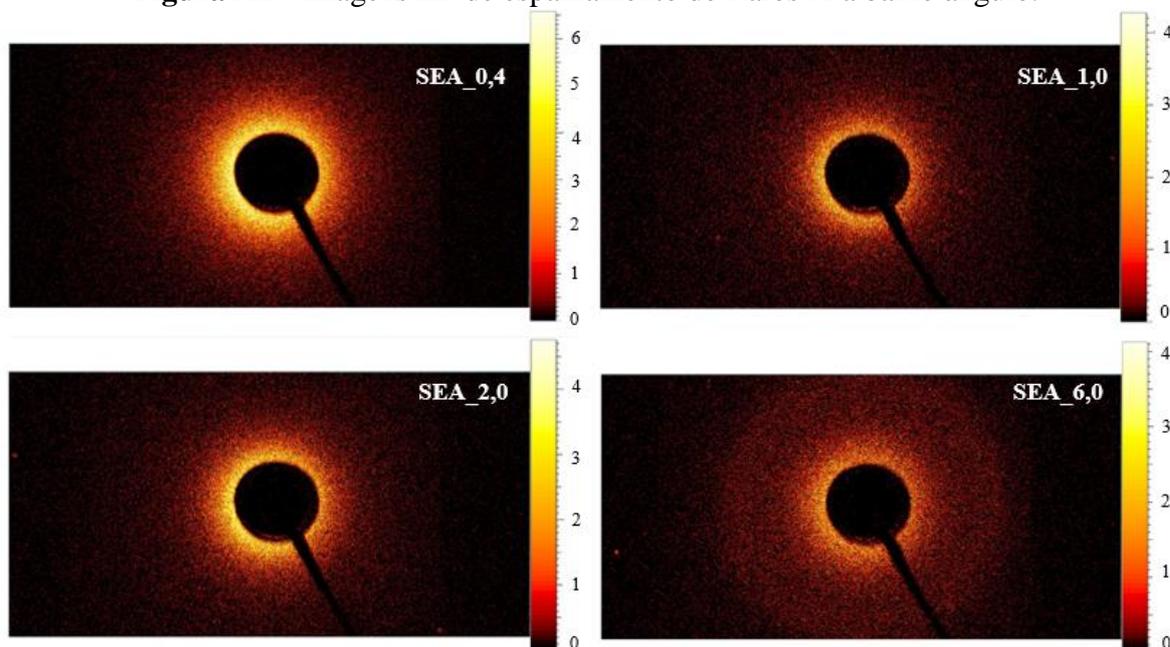
WU, S.-H.; MOU, C.-Y.; LIN, H.-P. **Synthesis of mesoporous silica nanoparticles**, *Chemical Society Reviews*, 42(9), 3862, 2013, DOI: 10.1039/c3cs35405a.

WYNNYK, K. G.; HOJJATI, B.; MARRIOTT, R. A. **Sour Gas and Water Adsorption on Common High-Pressure Desiccant Materials: Zeolite 3A, Zeolite 4A, and Silica Gel**, *J. Chem. Eng. Data*, 64, 7, 3156-3163, 2019, DOI: 10.1021/acs.jced.9b00233.

ZHANG, H.; WU, J.; ZHOU, L.; ZHANG, D.; QI, L. **Facile Synthesis of Monodisperse Microspheres and Gigantic Hollow Shells of Mesoporous Silica in Mixed Water–Ethanol Solvents**, *Langmuir*, 23,3, 1107-1113, 2007, DOI: 10.1021/la062542l.

ZHOU, X.; LU, H.; ZHAO, F.; YU, G. **Atmospheric Water Harvesting: A Review of Material and Structural Designs**, *ACS Materials Letters*, 2, 671–684, 2020, DOI: 10.1021/acsmaterialslett.0c00

ANEXOS

Figura A1 - Imagens 2D de espalhamento de Raios-X a baixo ângulo.

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela A1 - Dados obtidos durante os ciclos de adsorção/dessorção de água a 40 °C.

	P (mbar)	Quantidade adsorvida (mmol g^{-1})				
		Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5
SEA_0,4	1	0,64	0,75	0,76	0,70	0,67
	5	1,60	1,73	1,73	1,68	1,64
	10	2,37	2,51	2,50	2,46	2,42
	20	3,60	3,78	3,76	3,74	3,70
	30	4,83	5,03	5,03	4,95	4,93
	40	6,21	6,48	6,49	6,41	6,37
SEA_6,0	1	0,53	0,61	0,62	0,63	0,62
	5	1,42	1,50	1,51	1,51	1,50
	10	2,19	2,24	2,25	2,26	2,26
	20	4,12	4,16	4,17	4,18	4,18
	30	6,43	6,46	6,46	6,46	6,43
	40	7,41	7,44	7,42	7,41	7,40

Fonte: Elaborada pela autora.