



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**DANIELE DA SILVA PEREIRA**

**DIFERENÇAS NAS PROPRIEDADES TEXTURAIS DE MICROESFERAS OCAS DE  
SÍLICA APÓS CONFORMAÇÃO EM DIFERENTES PRESSÕES DE COMPRESSÃO**

**FORTALEZA**  
**2023**

DANIELE DA SILVA PEREIRA

DIFERENÇAS NAS PROPRIEDADES TEXTURAIIS DE MICROESFERAS OCAS DE  
SÍLICA APÓS CONFORMAÇÃO EM DIFERENTES PRESSÕES DE COMPRESSÃO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao  
Curso de Graduação em Engenharia Química do  
Centro de Tecnologia da Universidade Federal  
do Ceará, como requisito parcial à obtenção do  
grau de bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Enrique Vilarrasa Garcia.

FORTALEZA

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

P49d Pereira, Daniele da Silva.  
Diferenças nas propriedades texturais de Microesferas Ocas de Sílica após conformação em diferentes pressões de compressão / Daniele da Silva Pereira. – 2023.  
50 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Química, Fortaleza, 2023.  
Orientação: Prof. Dr. Enrique Vilarrasa Garcia.

1. Adsorção. 2. HMS. 3. Extrusão. I. Título.

CDD 660

---

DANIELE DA SILVA PEREIRA

DIFERENÇAS NAS PROPRIEDADES TEXTURAIS DE MICROESFERAS OCAS DE  
SÍLICA APÓS CONFORMAÇÃO EM DIFERENTES PRESSÕES DE COMPRESSÃO.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao  
Curso de Graduação em Engenharia Química  
do Centro de Tecnologia da Universidade  
Federal do Ceará, como requisito parcial à  
obtenção do grau de bacharel em Engenharia  
Química.

Aprovada em: \_\_\_\_/\_\_\_\_/

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Enrique Vilarrasa Garcia (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Débora Aline Soares Maia  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Daniel Vasconcelos Gonçalves  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais,

Vicente e Nivânia.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida e por me dar fé, força, saúde e paz para continuar batalhando, perseverando e conquistando novos desafios.

Ao Prof. Dr. Moises Bastos Neto e Profa. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo e ao meu orientador Prof. Dr. Enrique Vilarrasa Garcia pelos ensinamentos, excelente orientação, oportunidades concedidas e contribuição para a minha formação acadêmica.

Aos pesquisadores Dra. Débora Aline Soares Maia e Me. Jimmy Degaule Lima Moreno pela dedicação, apoio, experiências, e tantas horas a mim dedicadas.

Aos professores participantes da banca examinadora Prof. Dr. Enrique Vilarrasa Garcia, Dr. Débora Aline Soares Maia e Prof. Dr. Daniel Vasconcelos Gonçalves pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

Aos colegas do Grupo de Pesquisa em Separação por Adsorção (GPSA) e Laboratório de Pesquisa em Adsorção e Captura de CO<sub>2</sub> (LPACO<sub>2</sub>), em especial a Me. Beatriz Oliveira Nascimento e a Me. Bianca Ferreira dos Santos pelas reflexões, críticas, sugestões e contribuições recebidas.

À PETROBRAS, à ASTEF e ao CNPQ, pelas bolsas de Iniciação Científica e por todos os recursos concedidos.

Minha eterna gratidão aos meus pais, Vicente e Nivânia, por sempre estarem ao meu lado em todos os momentos da minha vida, por sempre me apoiarem e ensinarem a viver com dignidade e respeito e sempre me ensinarem a acreditar na força do estudo e do trabalho.

Aos meus irmãos, Paulo Ismael da Silva Pereira e Maria Letícia da Silva Pereira, pelo incentivo, companheirismos e parceria ao longo da vida.

As minhas tias, Lúcia, Jacinta, Excelsa, Eugênia e Regina, por todo empenho e apoio sempre a mim dedicados desde a minha terna infância.

Ao meu Leandro Rodrigues, mil vezes querido, pelo apoio, estímulo, paciência e amor que demonstrou durante essa importante etapa da vida.

Aos meus colegas de graduação, Dominick, Ruth, Adrian, Rute, Anderson, Camila, Diony e Thalita, pelo apoio e compreensão oferecido durante os anos de graduação, tornando-os mais alegres.

“É justo que muito custe o que muito vale”  
(SANTA TERESA D’ÁVILA).

## RESUMO

A adsorção é um processo muito utilizado industrialmente em catálises, separação e purificação de gases. Assim, novos adsorventes em pó vêm sendo desenvolvidos de acordo com as necessidades dos processos. O uso de adsorventes na forma de pó é inviável, devido a fatores como a dificuldade de manuseio, entupimento de colunas e aumento da queda de pressão. Dessa forma, o uso de extrudados, como péletes e grânulos, são mais adequados. Existem vários processos de conformação de partículas em pó e neste trabalho, o desenvolvimento de uma nova técnica de extrusão utilizando como adsorvente microesferas ocas de sílica (HMS) será abordada. Um ponto relevante nesse processo será a não utilização de um aglutinante, que torna o processo mais prático e econômico. Diferentes amostras conformadas foram obtidas usando diferentes pressões de compressão durante um determinado tempo e suas propriedades texturais foram avaliadas e comparadas. Análise termogravimétrica e isotermas de equilíbrio de adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K, CO<sub>2</sub> a 273 K e H<sub>2</sub>O a 298 K foram realizadas para caracterizar as amostras moldadas. Os resultados obtidos neste trabalho indicam que o HMS pode ser moldado sob diferentes pressões de compressão sem ligante pelo método de conformação aplicado. O processo de calcinação, recomendado por fornecer resistência mecânica, não alterou a capacidade de adsorção em nenhuma das condições avaliadas. Além de ambas amostras possuírem a mesma resistência mecânica, reforçando a não efetividade do processo de calcinação.

**Palavras-chave:** adsorção; HMS; extrusão.

## ABSTRACT

Adsorption is a process very used industrially in catalysis, separation and purification of gases. Thus, new powder adsorbents have been developed according to the needs of the processes. The use of adsorbents in powder form is not feasible, due to factors such as difficult handling, clogging of columns and increased pressure drop. In this way, the use of extruded products, such as pellets and granules, are more appropriate. There are several powder particle conformation processes and the development of a new extrusion technique using hollow silica microspheres (HMS) as adsorbent will be addressed in this work. A relevant point in this process will be the non-use of a binder, which makes the process more practical and economical. Different shaped samples were obtained using different compression pressures during a certain time and their textural properties were evaluated and compared. Thermogravimetric analysis and adsorption equilibrium isotherms of N<sub>2</sub> at 77 K, CO<sub>2</sub> at 273 K and H<sub>2</sub>O at 298 K were performed to characterize the molded samples. The results obtained in this work indicate that HMS can be shaped under different compression pressures without binder by the applied forming method. The calcination process, recommended for providing mechanical strength, did not change the adsorptive capacity in any of the evaluated conditions. In addition to both samples having the same mechanical resistance, reinforcing the ineffectiveness of the calcination process.

**Keywords:** adsorption; HMS; extrusion.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Ilustração de Isotermas de Adsorção .....	21
Figura 2	Classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC .....	22
Figura 3	Classificação das histereses segundo a IUPAC .....	23
Figura 4	Diferentes arranjos estruturais das sílicas .....	26
Figura 5	Representação gráfica do ciclo de aquecimento .....	29
Figura 6	Ação de surfactante na síntese de HMS .....	30
Figura 7	Equipamentos do processo de conformação: 1. Balança analítica; 2 Peletizadora Caleva; 3. Estufa; 4. Forno Mufla .....	31
Figura 8	Matriz de conformação (DIA) de 1 mm e aparato do processo de conformação.	32
Figura 9	Peletizadora Caleva e aparato do processo de conformação .....	33
Figura 10	Secagem em estufa e cadinhos na mufla .....	33
Figura 11	Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> a 77 K para os péletes moldados por extrusão de parafuso modificado a 80, 130 e 180 rpm – calcinados .....	38
Figura 12	Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> a 77 K para péletes moldados por extrusão de parafuso modificado a 80, 130 e 180 rpm - não calcinados .....	39
Figura 13	Comparação isotermas de adsorção de N <sub>2</sub> a 77 K para os péletes moldados por extrusão de parafuso modificado a 80, 130 e 180 rpm – calcinados .....	39
Figura 14	Comparação isotermas de adsorção de N <sub>2</sub> a 77 K para os péletes moldados por extrusão de parafuso modificado a 80, 130 e 180 rpm – não calcinados .....	40
Figura 15	Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> a 77 K para o pó de HMS e de péletes moldados por extrusão de parafuso modificado a 180 rpm – calcinado e não calcinado .....	41
Figura 16	Comparação entre amostras calcinadas e não calcinadas .....	42
Figura 17	Isotermas de adsorção/dessorção de CO <sub>2</sub> a 273 K .....	43
Figura 18	Isotermas de adsorção/dessorção de H <sub>2</sub> O a 298 K .....	44
Figura 19	Análise Termogravimétrica para 180 C e NC .....	45
Figura 20	Termogravimetria Derivada (DTG) – HMS 180 C .....	46
Figura 21	Termogravimetria Derivada (DTG) – HMS 180 NC .....	46

Figura 22 Péletes conformados 180, 130 e 180 rpm ..... 47

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Classificação segundo diâmetros de poros.....	24
Tabela 2	Identificação das amostras .....	30
Tabela 3	Pureza dos gases utilizados .....	31
Tabela 4	Propriedades texturais das amostras determinadas a partir das isotermas de N <sub>2</sub> .....	40
Tabela 5	Propriedades texturais das amostras .....	43

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\alpha$ (BET)	Área superficial específica [ $\text{m}^2/\text{g}$ ];
$\sigma$	Área média ocupada por cada molécula de $\text{N}_2$ na monocamada [ $1,62 \cdot 10^{-19}$ $\text{m}^2$ ]
C	Calcinada
C	Constante BET
$\text{CO}_2$	Dióxido de Carbono
D	Constante empírica
DTG	Derivada 1ª da Curva Termogravimétrica
die	Matriz de conformação que significa de tipo poço sem fim
$E_1$	Energia de adsorção na monocamada [ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]
$E_L$	Energia de liquefação do adsorbato [ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]
EtOH	Etanol
He	Hélio
$\text{H}_2\text{O}$	Água
HMS	Hollow Microspheres of Silica
IUPAC	International Union of Pure Applied Chemistry
Kgf	Kilograma-força
L	Constante de Avogadro e vale aproximadamente $6,02 \cdot 10^{23}$
MM	massa molecular do $\text{CO}_2$ [44,01 g/mol]
NC	Não Calcinada
n	Quantidade de mols de gás adsorvida na pressão P [mol]
$n_m$	Quantidade de mols adsorvidos na monocamada [mol/g].
$n_{p(\text{mic})}$	Número de mols adsorvidos nos microporos
$\text{N}_2$	Nitrogênio
P	Pressão de vapor
$P^\circ$	Pressão de saturação do adsorbato na temperatura experimental
$\text{Si}(\text{OH})_4$	Ácido silícico
Si-OH	Silanóis
R	Constante dos gases ideais [ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]
T	Temperatura [K]
TEOS	Tetraetilortosilicato
TGA	Termogravimetria ou análise termogravimétrica

V            Volume dos gases ideais na CNTP [22,4 L]  
V<sub>p</sub>        Volume total de microporos [cm<sup>3</sup>/g]

## LISTA DE SÍMBOLOS

- % Porcentagem
- © Copyright
- ® Marca Registrada

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	18
<b>1.1</b>	<b>Objetivos</b> .....	19
<b>1.1.1</b>	<b>Objetivo Geral</b> .....	19
<b>1.1.2</b>	<b>Objetivos Específicos</b> .....	19
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	20
<b>2.1</b>	<b>Fundamentos de Adsorção</b> .....	20
<b>2.2</b>	<b>Isotermas de Adsorção</b> .....	20
<b>2.3</b>	<b>Adsorventes</b> .....	24
<b>2.3.1</b>	<b>Sílica</b> .....	25
<b>2.4</b>	<b>Conformação</b> .....	26
<b>2.4.1</b>	<b>Extrusão</b> .....	27
<b>2.4.2</b>	<b>Tratamentos térmicos após peletização</b> .....	27
<b>2.4.2.1</b>	<i>Secagem ao ar ambiente</i> .....	27
<b>2.4.2.2</b>	<i>Secagem em estufa</i> .....	27
<b>2.4.2.3</b>	<i>Calcinação</i> .....	28
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	29
<b>3.1</b>	<b>Materiais</b> .....	29
<b>3.1.1</b>	<b>Sílica</b> .....	29
<b>3.1.2</b>	<b>Identificação das amostras</b> .....	30
<b>3.1.3</b>	<b>Gases</b> .....	30
<b>3.2</b>	<b>Métodos</b> .....	31
<b>3.2.1</b>	<b>Preparação dos péletes</b> .....	31
<b>3.2.1.1</b>	<i>Equipamentos</i> .....	31
<b>3.2.1.2</b>	<i>Preparação da pasta de HMS</i> .....	32
<b>3.2.1.3</b>	<i>Processo de Conformação</i> .....	32
<b>3.2.2</b>	<b>Caracterização dos péletes formados</b> .....	34
<b>3.2.2.1</b>	<i>Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77K</i> .....	34
<b>3.2.2.2</b>	<i>Isotermas de adsorção/dessorção de CO<sub>2</sub> a 273 K</i> .....	35
<b>3.2.2.3</b>	<i>Isotermas de adsorção de H<sub>2</sub>O a 298 K</i> .....	36
<b>3.2.2.4</b>	<i>Análise Termogravimétrica</i> .....	36
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	37

<b>4.1</b>	<b>Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77K .....</b>	<b>37</b>
<b>4.2</b>	<b>Isotermas de adsorção/dessorção de CO<sub>2</sub> a 273 K .....</b>	<b>42</b>
<b>4.3</b>	<b>Isotermas de adsorção de H<sub>2</sub>O a 298 K .....</b>	<b>44</b>
<b>4.4</b>	<b>Análise Termogravimétrica .....</b>	<b>44</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>48</b>
<b>5.1</b>	<b>Sugestão para trabalhos futuros .....</b>	<b>48</b>
<b>5.2</b>	<b>Trabalhos publicados .....</b>	<b>49</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>50</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A adsorção é um processo muito utilizado industrialmente em processos como catálise, em separação e purificação de gases e líquidos, sendo considerada uma abordagem eficiente e sustentável no tratamento dos resíduos e preservação do meio ambiente (RUTHVEN, 1984). Nesse processo são utilizados adsorventes e o uso deles em forma de pó em leitos empacotados é inviável do ponto de vista industrial. Dessa forma, a fim de mitigar esse problema, torna-se necessário moldá-los na forma de péletes, contas ou monólitos, a fim de limitar a queda de pressão ao longo do leito, além de facilitar o manuseio, uso nas operações industriais e regeneração dos mesmos (ALMEIDA *et al.*, 2020; ORSIKOWSKY-SANCHEZ *et al.*, 2021).

Dentre os vários tipos de adsorventes existentes, a sílica vem sendo muito utilizada atualmente devido as suas diversas propriedades como a ampla área superficial específica, o alto volume de poros e a baixa densidade, o que torna esse material adequado para diversas aplicações, como aditivo em revestimentos, aerogéis com as quais são feitos isolantes térmicos e adsorvente (SHAN *et al.*, 2022). Uma das principais aplicações industriais da sílica é para a remoção da umidade de correntes gasosas, mas também há registro de seu uso em outras aplicações como a separação de compostos aromáticos de parafínicos e naftênicos (CAVALCANTE JR, 1998).

No presente trabalho foi utilizada Microesferas Ocas de Sílica (*Hollow Microspheres of Silica*) na forma de pó como material adsorvente e que passaram por um processo de conformação em péletes. A HMS é um tipo de sílica que consiste em microesferas porosas com uma distribuição de tamanhos de poros estreitas (CECILIA *et al.*, 2016). Alguns empregos da HMS estão na captura de CO<sub>2</sub> (CHEN *et al.*, 2010) e na desidratação do gás natural (SANTOS *et al.*, 2022).

Existem diversas técnicas disponíveis para realização do processo de conformação do pó, como secagem por pulverização, extrusão, fluidização, prensagem e compactação (CHARKHI *et al.*, 2012). Dentre essas técnicas, a extrusão é a mais comumente utilizada atualmente para a conformação dos adsorventes (ALMEIDA *et al.*, 2020). No preparo do adsorvente para processo de moldagem pode ser utilizado ligantes aos cristais de sólidos porosos, como a argila bentonita. No entanto, a moldagem do adsorvente sem o uso de aglutinantes é uma abordagem mais prática, uma vez evita a diluição do componente ativo (REZAEI *et al.*, 2015).

Neste trabalho foi desenvolvido um método de conformação a partir da extrusão e estudada a performance do adsorvente conformado em relação a sua respectiva matriz em pó, avaliando as diferenças nas propriedades texturais causadas pela aplicação de diferentes pressões durante a extrusão. As amostras peletizadas obtidas e o pó correspondente foram caracterizados por meio de isothermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, além de serem submetidos a análise termogravimétrica para avaliar sua estabilidade térmica.

## **1.1 Objetivos**

Em face do exposto, o presente trabalho possui os seguintes objetivos.

### **1.1.1 *Objetivo Geral***

Desenvolver um método de conformação a partir da extrusão e estudar a performance do adsorvente conformado em relação a sua respectiva matriz em pó.

### **1.1.2 *Objetivos Específicos***

Os seguintes objetivos específicos foram almejados:

- Desenvolver um método de conformação tendo extrusão como base;
- Avaliar a influência da temperatura no processo de conformação/formação do adsorvente;
- Entender como a peletização influencia na capacidade de adsorção do material em estudo;
- Caracterizar as propriedades físicas, químicas e texturais da matriz em pó e do pellet formado com diferentes pressões de compressão, avaliando a variação em suas propriedades;
- Avaliar a viabilidade do adsorvente conformado sem ligantes.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Fundamentos de adsorção

O processo de adsorção ocorre sempre quando há a exposição de uma superfície sólida com um gás ou um líquido, sendo assim definida como o aumento na densidade do fluido ou enriquecimento do material nas proximidades de uma interface (ROUQUEROL et al., 2014). De forma geral, a adsorção é um fenômeno que resulta de forças não balanceadas na superfície, que é responsável por criar um campo de forças ao redor do ambiente, atraindo as moléculas por um tempo finito (CAVALCANTE JR, 1998).

Nesse processo existem definições importantes que devem ser abordadas, tais como: adsorbato (substância que se encontra no estado adsorvido), adsorvente (material sólido onde ocorre a adsorção) e adsortivo (substância adsorvível em contato direto com o adsorvente) (ROUQUEROL et al., 2014).

A adsorção é um fenômeno espontâneo e exotérmico e pode ocorrer de duas formas, de acordo com as interações existentes entre o sólido e as moléculas na fase fluida: adsorção física (fisissorção) e a química (quimissorção) (RUTHVEN, 1984).

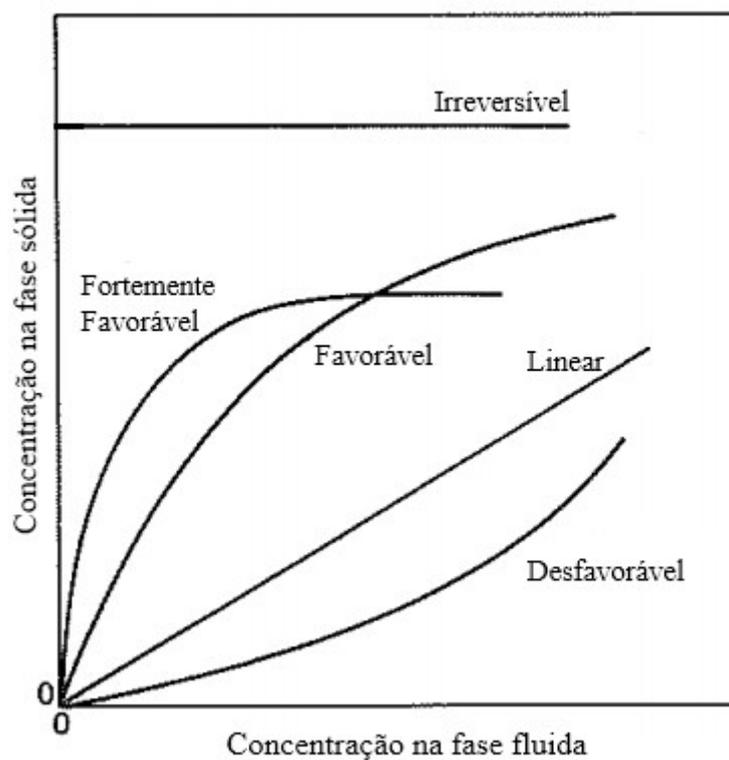
A adsorção física envolve forças intermoleculares relativamente fracas, como as forças de van der Waals, é um processo reversível, não-específico, e pode haver formação de multicamada do adsorbato sobre a superfície de adsorção (RUTHVEN, 1984). Já na adsorção química, tem-se um processo irreversível, onde há a formação de ligação química e é um fenômeno altamente específico. Há apenas a formação de monocamada entre o adsorbato e a superfície, e a energia liberada é semelhante a envolvida em uma reação química (ordem de 50 - 100 Kcal/mol). A catálise heterogênea baseia-se na adsorção química (CAVALCANTE JR, 1998).

### 2.2 Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção é a relação entre a quantidade adsorvida e a pressão de equilíbrio de um gás, a temperatura constante (THOMMES et al., 2015). Quando o sistema alcança o equilíbrio termodinâmico, pode-se representar por meio de isotermas de adsorção, a quantidade de substância adsorvida na fase fluida e na fase sólida. A partir das isotermas de adsorção, pode-se obter dados importantes, que vão desde o tipo de estrutura porosa do material, até a quantidade de adsorvente necessária para determinado processo, importante para o dimensionamento de equipamentos, como colunas de adsorção (CAVALCANTE JR, 1998).

A Figura 1 representa algumas formas de isothermas de adsorção típicas existentes, podendo ser: irreversíveis, fortemente favoráveis, favoráveis, lineares e desfavoráveis. A concentração na fase sólida de adsorbato é igual a massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente em seu estado inicial.

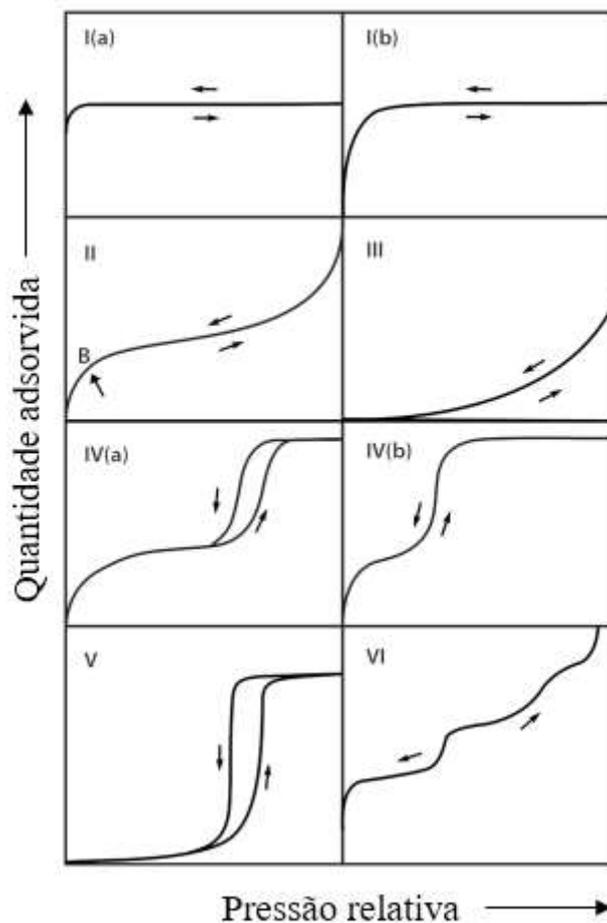
**Figura 1** – Ilustração de Isothermas de Adsorção



Fonte: Adaptada de McCabe *et al.*, 1993.

A Figura 2, a seguir, apresenta a classificação das isothermas de adsorção segundo o *International Union of Pure Applied Chemistry* (IUPAC). Essa classificação difere os seis diferentes tipos de isothermas de fisissorção e seus loops de histerese associados.

**Figura 2** - Classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC



Fonte: Adaptada de Thommes *et al.*, 2015.

A isotermas do tipo I são reversíveis e são caracterizadas por serem sólidos microporosos com pequena superfície externa. Ela possui um formato côncavo em relação ao eixo da pressão relativa ( $P/P^0$ ) e a quantidade adsorvida é limitada pelo volume acessível de microporos. A alta inclinação da curva, o que a torna íngreme, mostra que um grande volume de microporos foi preenchido em uma pressão relativa muito baixa, demonstrando que há uma maior interação em microporos estreitos de dimensões moleculares. Em relação a adsorção de nitrogênio a 77 K e argônio a 87 K, tem-se o tipo I(a) que são relativos a sólidos microporosos com poros de diâmetro menor que 1 nm, já o tipo I(b) é característico de sólidos com uma faixa mais ampla de microporos e de mesoporos mais estreitos, menores que 2,5 nm.

A isoterma do tipo II é reversível e representa o processo de fisissorção de gases em adsorventes com macroporos ou não porosos. O ponto B representa o Joelho da isoterma e indica o final da adsorção em monocamada e início da adsorção em multicamada. Quando  $P/P^0$

tende a 1, a espessura da multicamada tende a aumentar sem limite.

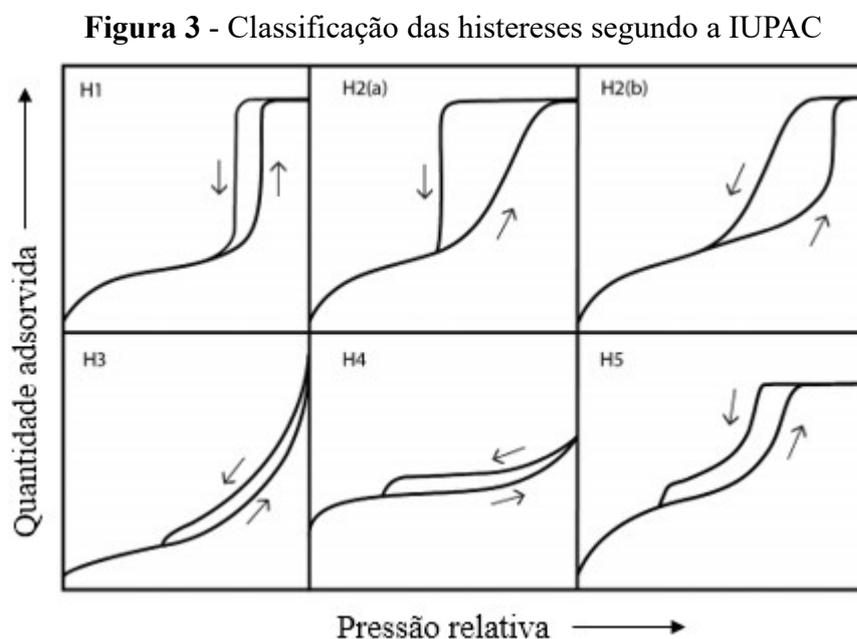
A isoterma do tipo III não possui um ponto com formação de monocamada identificável, onde as interações adsorvente-adsorbato são relativamente fracas.

A isoterma do tipo IV é característica de adsorventes mesoporosos e seu comportamento leva em consideração tanto a interação adsorptiva do adsorvente quanto a interação entre moléculas em seu estado condensado. A adsorção inicia-se na parede do mesoporo, tal qual o início da isoterma do tipo II, mas em seguida sofre condensação nos poros. A isoterma do tipo IV(a) sofre histerese e a do tipo IV(b) não há histerese, sendo completamente reversível.

A isoterma do tipo V é semelhante a isoterma do tipo III em baixas pressões parciais devida as fracas interações adsorvente-adsorbato e em  $P/P^0$  mais alto inicia-se o processo de preenchimento dos poros e há histerese.

A isoterma do tipo VI é característica de uma adsorção em camadas em um sólido não poroso uniforme. Cada degrau representa a capacidade de adsorção de cada camada.

A Figura 3, abaixo, traz a classificação das histereses segundo o *International Union of Pure Applied Chemistry* (IUPAC). Há 6 tipos de histereses que estão relacionados ao tipo de poro e mecanismo de adsorção. A histerese tipo H1 é característica de materiais com mesoporos estreitos e uniformes.



Fonte: Adaptada de Thommes *et al.*, 2015.

A histerese do tipo H1 é característica de materiais de mesoporos uniformes e essa histerese é demonstrada que há condensação atrasada na adsorção. A histerese do tipo H2 possuem

influência dos efeitos de rede, onde o tipo H2(a) possui uma forma mais íngreme na dessorção devido ao bloqueio dos poros em uma estreita faixa de poros e o tipo H2(b) é devido ao bloqueio de poros de faixa mais ampla do que a do tipo H2(a). A histerese do tipo H3 é característico de agregados não rígidos de partículas e também de macroporos que não são completamente preenchidos por condensado. A histerese do tipo H4 está associado ao preenchimento de microporos. A histerese do tipo H5 é incomum e está associado a mesoporos a estruturas que contém mesoporos parcialmente bloqueados e abertos.

### 2.3 Adsorventes

A escolha do adsorvente no processo de adsorção é muito importante. Deve-se levar em consideração o equilíbrio e a cinética do sólido poroso, pois se sua cinética for lenta, o adsorbato demorará a se difundir para o interior da partícula, significando um tempo de residência longo do gás na coluna, ocasionando baixo rendimento. Caso contrário, se sua capacidade for baixa, uma quantidade maior de adsorvente será requerida para alcançar o rendimento desejado (DO, 1998). Dessa forma, o sólido deve fornecer boa capacidade de adsorção, bem como, boa cinética.

O sólido poroso deve possuir alta área superficial e volume de microporos, ou seja, deve-se ter um tamanho de poro pequeno com uma porosidade razoável. Além de uma vasta rede de poros a fim de transportar as moléculas para o interior.

Os poros podem ser classificados de acordo com seu tamanho de diâmetro interno ( $d$ ) (ROUQUEROL et al., 2014), como mostrado na Tabela 1:

Tabela 1 – Classificação segundo diâmetros de poros

Tipo de poro	Tamanho
Microporo	$d < 2 \text{ nm}$
Mesoporo	$2 < d < 50 \text{ nm}$
Macroporo	$d > 50 \text{ nm}$
Nanoporo	$d < \sim 100 \text{ nm}$

Fonte: Elaborada pela autora.

Dessa forma, além de o adsorvente possuir boa capacidade de adsorção e boa cinética de transferência de massa, outros aspectos importantes, como custo, seletividade adsorvente-adsorbato e regenerabilidade, devem ser levados em consideração.

Carbóno ativado, zeólita, alumina e sílica gel são exemplos de adsorventes muito

utilizados em diversas indústrias, como petroquímica, bioquímica, biológicas e biomédicas (DO, 1998).

Os adsorventes podem ser amorfos ou cristalinos. Os adsorventes amorfos, como sílica-gel, alumina, carvão ativado, possuem a característica de não possuírem apenas um tamanho de poro, mas sim, uma faixa, não uniforme, de tamanhos de poros, que se encontram na faixa de microporos, mesoporos e macroporos. Esses adsorventes amorfos possuem muitas aplicações em razão de suas grandes áreas superficiais, mas a escolha de cada adsorvente depende da aplicação para cada processo e da interação soluto-sorbato. Já as estruturas cristalinas são mais ordenadas e uniformes, sendo adsorventes mais seletivos em sua separação. As peneiras moleculares são estruturas cristalinas capazes de reter moléculas menores do que as dimensões de seus poros no interior de sua estrutura (CAVALCANTE JR, 1998).

### **2.3.1 Sílica**

A sílica é formada por blocos de construção, onde cada bloco é composto por 1 átomo de silício e 4 átomos de oxigênio, com geométrica tetraédrica ( $\text{SiO}_4$ ) e ligações covalentes. Quando sua superfície está totalmente hidratada, a sílica possui grupos hidroxilas em sua estrutura (DEUTSCHMANN et al., 2011).

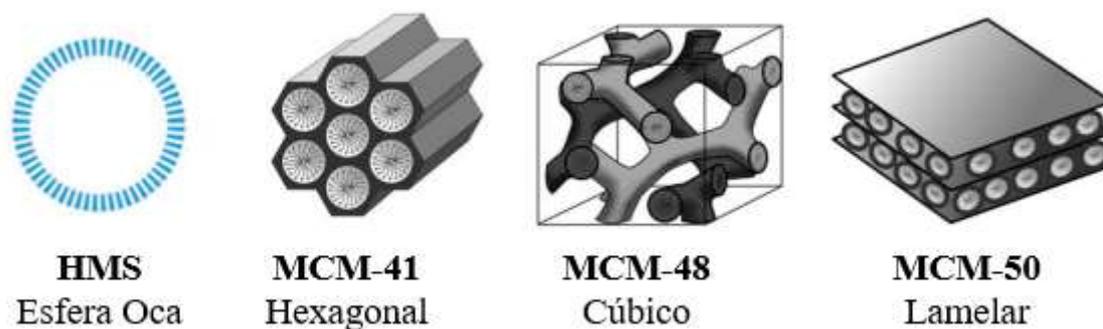
A sílica gel possui fórmula química  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  e pode ser obtida a partir da desidratação parcial do ácido silícico,  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Sua química superficial é dominada pelos grupos hidroxilas presentes, também chamados de silanóis, Si-OH, responsáveis por conferir polaridade a superfície, participando do processo de adsorção e modificação química da mesma. (DEUTSCHMANN et al., 2011; RUTHVEN, 1984; SANTOS, 2022). Um sólido poroso é obtido quando a água é retirada da sílica-gel, e dependendo da forma que essa água é retirada, influenciará no tamanho da partícula e dos poros (CAVALCANTE JR, 1998). Ela é muito utilizada industrialmente em processos de separação e de catálise (DEUTSCHMANN et al., 2011; CAVALCANTE JR, 1998).

A utilização de sílica de natureza amorfa não apresenta competitividade em relação a zeólitas microcristalinos em relação a seletividade, estabilidade durante reações e controle dos sítios ativos, por isso moldá-las sinteticamente com formatos inspirados em zeólitas, como por exemplo a MCM-41 e a SBA-15, vem sendo procurados por apresentarem baixas taxas de desativação e áreas de superfície ampliadas (AIRI et al., 2021).

A utilização da sílica com morfologia ajustável como base para novos materiais é uma área de estudo significativa, devido a possibilidade de se obter materiais com grande volume de poros, elevadas áreas superficiais e com diferentes arranjos estruturais, como mostrado na

Figura 4, que apresentam muitas aplicações como em catálise e transporte de fármacos (SUN *et al.*, 2016).

**Figura 4 - Diferentes arranjos estruturais das sílicas**



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

## 2.4 Conformação

Novos adsorventes em pó vêm sendo desenvolvidos e de acordo com as necessidades de sua aplicação em processos químicos e industriais, há uma demanda de conformá-los em partículas milimétricas, a fim de viabilizar aplicações industriais e experimentos em plantas piloto. O uso da forma em pó desses materiais é inviável, sendo mais indicado o uso na forma de extrudados, como péletes, grânulos e bastões, pois eles conseguem limitar a queda de pressão (ORSIKOWSKY-SANCHEZ *et al.*, 2021; ALMEIDA *et al.*, 2020).

O processo de conformação deve produzir estruturas com dimensões, porosidade e resistência mecânica adequadas a aplicações práticas (RUTHVEN, 1984). Existem várias formas de conformar partículas em pó, como: secagem por pulverização, extrusão, fluidização, prensagem, e compressão de pó (CHARKHI *et al.*, 2012). No entanto, a extrusão é a mais utilizada atualmente.

No processo de conformação é adicionado geralmente um ligante argiloso, em proporções que variam de 10-20% do produto final, a fim de aglutinar a matriz cristalina em pó, conferindo, assim, uma boa resistência mecânica ao material. Os ligantes são usados em diferentes proporções, no processo de mistura com o adsorvente e entre eles estão a sepiolita, a caulinita, a atapulgita e a montmorilonita. Uma má escolha de ligante e/ou de condições de peletização levam a um processo desativação do adsorvente, com a formação de uma blindagem da superfície do material, levando a baixas taxas de transferência de massa e formação de coque,

devido ao processo catalítico do próprio ligante (RUTHVEN, 1984).

#### **2.4.1 Extrusão**

A extrusão é o processo onde há o movimento e a passagem de um material através de um espaço confinado, utilizando pouco ou nenhum solvente. O extrudado geralmente é impulsionado por um pistão ou por parafusos e para que ele possa apresentar uma conformação adequada, o material utilizado deve possuir boas propriedades plásticas (ALMEIDA *et al*, 2020).

Para o processo de extrusão, são adicionados ligantes aos cristais de sólidos porosos e um plastificante, geralmente a água que funciona com agente umectante que diminui a viscosidade da mistura, a fim de obter uma pasta homogênea e de composição plástica, que ao ser moldada terá maior resistência mecânica e mobilidade em comparação ao adsorvente puro conformado. Sendo a resistência mecânica uma das seis propriedades dos materiais sólidos, ela estabelece uma relação entre a deformação sofrida por um material com a carga ou força que foi aplicada sobre ele, tendo a resistência e o módulo da elasticidade como medidas dessa propriedade (RETHWISCH; CALLISTER JR., 2016).

#### **2.4.2 Tratamentos térmicos após peletização**

O tratamento térmico é um processo pelo qual o material é submetido a ação de uma fonte calor, que vão de baixas a altas temperaturas. O material ao passar pela ação dessa energia, passa por transformações em suas propriedades físicas e/ou químicas, que são alteradas a depender do grau e da taxa de aquecimento e/ou resfriamento a que são submetidas.

##### **2.4.2.1 Secagem ao ar ambiente**

Na secagem ao ar ambiente, as moléculas de água em excesso presentes na estrutura passam por um processo de evaporação a temperatura e pressão atmosférica local, a fim de começar a obter uma cura do pellet formado. As condições de secagem ao ar ambiente devem ser mantidas constantes, como o tempo e a temperatura a que foram submetidos, a fim de obter as propriedades físicas obtidas semelhantes em todas as amostras (DEUTSCHMANN *et al*, 2011).

##### **2.4.2.2 Secagem em estufa**

Na secagem em estufa, a água em excesso, ou seja, as moléculas de água livre na

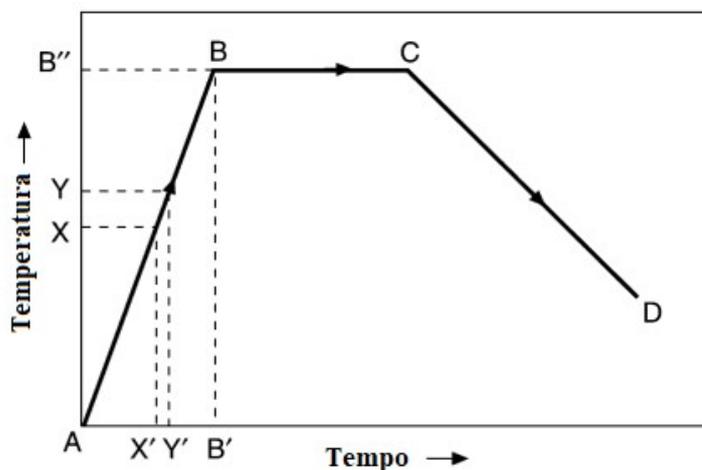
estrutura, passam por um processo de evaporação a temperatura mais elevadas que chegam a alcançar ou até mesmo ultrapassar a temperatura de ebulição da água, sendo 100 °C, nas condições padrão de temperatura e pressão. A temperatura de secagem geralmente atinge até 163 °C (DEUTSCHMANN et al., 2011). Na estufa tem-se um ambiente controlado onde pode-se estabelecer o tempo e a temperatura as quais a amostra é submetida.

#### 2.4.2.3 Calcinação

A calcinação é um processo pelo qual um minério passa por uma taxa de aquecimento específico, alcançando temperatura capaz de causar decomposição térmica e liberação de gás, como água e dióxido de carbono (EYAD SMADI *et al*, 2023). Nesse processo, compostos que estejam termicamente instáveis, como os carbonatos, os compostos orgânicos ou os hidróxidos, sofrem decomposição e geralmente se tornam óxidos. As estruturas dos poros, as propriedades físicas e mecânicas do material podem sofrer alterações, como por exemplo, um material que seja amorfo pode torna-se estruturalmente cristalino. A calcinação desempenha um papel fundamental ao estabilizar as propriedades químicas e físicas do material precursor (DEUTSCHMANN et al., 2011).

No tratamento térmico, a temperatura de aquecimento, o tempo e as taxas de aquecimento/ resfriamento são os parâmetros que influenciam diretamente no processo e são tidos como variáveis de processo. O valor atribuído a essas grandezas depende da composição química do material, do tamanho e da forma do mesmo (RAJAN, 2011). O processo consiste em colocar o material em um forno (como, por exemplo, uma mufla) a temperatura ambiente. Ele é fechado, podendo estar sob atmosfera com oxigênio ou sob atmosfera inerte, e aquecido até a temperatura pré-determinada, a uma determinada taxa de aquecimento. A Figura 5 mostra um exemplo de ciclo de aquecimento simples, onde a reta AB (temperatura/tempo), representa uma taxa de aquecimento constante. Na reta BC, a temperatura permanece constante por um tempo determinado e na reta CD há o resfriamento da amostra até uma temperatura ambiente. Vale ressaltar que  $XY/X'Y' = AB''/AB' = \text{constante}$ .

Figura 5 – Representação gráfica do ciclo de aquecimento



Fonte: Adaptada de RAJAN, 2011.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

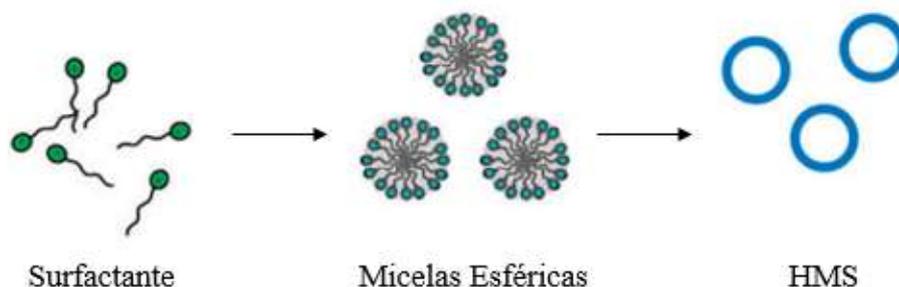
#### 3.1 Materiais

##### 3.1.1 Sílica

Foram utilizadas microesferas ocas de sílica (*Hollow Microspheres of Silica* (HMS)) em pó, cuja razão etanol/água (volume/volume) é 1. A HMS foi sintetizada de acordo com a metodologia de Hu et al. (2010) com algumas modificações descritas por Santos (2022).

A síntese de forma simplificada consiste na dissolução de um surfactante (0,83 mmol de dodecilamina) em uma mistura de etanol (EtOH) e água (H<sub>2</sub>O), favorecendo a formação de micelas, onde a parte interna é hidrofóbica (forças de van de Waals) e a parte externa é hidrofílica (ligações de hidrogênio), conforme Figura 6. Em seguida uma fonte de silício, tetraetilortosilicato (TEOS), é adicionada, sob agitação, gota a gota, a fim de proporcionar a hidrólise e condensação do mesmo, levando a formação de microesferas ocas de sílica. Após esse processo, os géis de sílica são envelhecidos a 298 K por 10 horas e depois passados por uma filtração e lavagem com etanol e água, a fim de retirar os surfactantes e é seco por 12 horas a 353 K. Por fim, passam por um processo de calcinação a 823 K por 6h a 1 K/min. A modificação na síntese corresponde a não utilização de amônia antes da adição do TEOS (SANTOS, 2022).

Figura 6 - Ação de surfactante na síntese de HMS



Fonte: Adaptado de WU et al. 2013 (HMS).

### 3.1.2 Identificação das amostras

As amostras preparadas foram identificadas de acordo com a rotação utilizada na extrusora Caleva, empregada para peletizar o material em geometria cilíndrica, e de acordo com tratamento térmico sofrido após a extrusão. Seus nomes estão listados na Tabela 2 abaixo, onde C corresponde a calcinada, NC corresponde a não calcinada e 80, 130 e 180 corresponde as rotações utilizadas na conformação dos péletes.

Tabela 2 - Identificação das amostras

Amostras	Rotação (rpm)	Pressão (MPa)	Calcinação (673,15 K por 24h – 2 K/min)
HMS Pó	-	-	-
HMS C 80	80	2.3	Sim
HMS NC 80	80	2.3	Não
HMS C 130	130	3.7	Sim
HMS NC 130	130	3.7	Não
HMS C 180	180	5.1	Sim
HMS NC 180	180	5.1	Não

Fonte: Elaborada pela autora.

### 3.1.3 Gases

Dióxido de Carbono ( $\text{CO}_2$ ), Nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), Hélio ( $\text{He}$ ) e vapor de água ( $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$ ) foram os gases utilizados na realização dos experimentos de caracterização textural das amostras. O  $\text{N}_2$  foi utilizado na realização de análises termogravimétricas e também foi utilizado na obtenção de isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  a 77K. O  $\text{CO}_2$  foi utilizado na realização das análises de adsorção/dessorção a 273 K. O  $\text{He}$  é um gás auxiliar utilizado na calibração volumétrica na obtenção das isotermas de  $\text{N}_2$  e  $\text{CO}_2$ . O vapor de água, produzido a partir de

água deionizada, foi utilizado na obtenção das isotermas de adsorção/dessorção de água a 298 K. Na Tabela 3 encontra-se a pureza dos gases utilizados e fornecidos pela White Martins Praxair Inc.

Gases	Pureza (%)
Dióxido de Carbono (CO <sub>2</sub> )	99,8
Hélio (He)	99,99
Nitrogênio (N <sub>2</sub> )	99,99
Vapor de água (H <sub>2</sub> O <sub>(v)</sub> )	100

Fonte: Elaborada pela autora.

## 3.2 Métodos

### 3.2.1 Preparação dos Péletes

#### 3.2.1.1 Equipamentos

Para realizar a síntese dos péletes foram necessários os seguintes passos, conforme o fluxograma da Figura 7, que mostra os equipamentos em ordem de utilização: Pesagem, conformação por extrusão, secagem e calcinação.

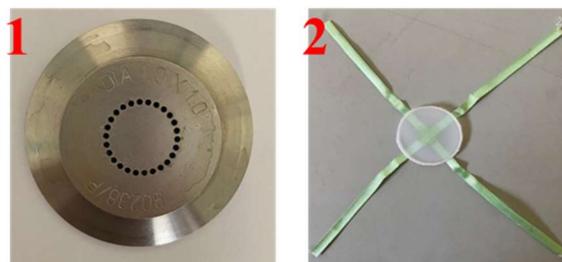
Figura 7 – Equipamentos do processo de conformação: 1. Balança analítica; 2. Peletizadora Caleva; 3. Estufa; 4. Forno Mufla



Fonte: Elaborada pela autora.

Além disso, na extrusora MultiLab Caleva, foi utilizada uma matriz de conformação (“die”) de 1 mm de diâmetro por 1 cm de comprimento aproximadamente e um aparato delimitador de comprimento na sua extremidade, conforme mostrado nas Figuras 8.

Figura 8 – Matriz de conformação de 1 mm e aparato do processo de conformação



Fonte: Elaborada pela autora.

Além disso, foram utilizados os seguintes utensílios: béquer de vidro, pipeta de Pasteur, espátula, cadinhos e placas de Petri.

### 3.2.1.2 Preparação da pasta de HMS

A pasta de HMS foi preparada através da mistura do adsorvente em pó, pesado em uma balança analítica, com água destilada (plastificante), na proporção de 1g de adsorvente em pó para 2 g de água destilada, suficiente para obtenção de uma pasta moldável. A razão adsorvente/água na preparação da pasta foi obtida experimentalmente, observando a textura da mistura até obter um aspecto uniforme e maleável.

### 3.2.1.3 Processo de conformação

O método de produção da pasta moldável e da conformação por extrusão, utilizada nesse trabalho, se baseia na metodologia de Almeida et al. (2020) com adaptações realizadas a partir da experiência prática.

Os péletes foram obtidos a partir de extrusão de parafuso modificada da mistura recém preparada. A modificação corresponde a um aparato fixado na extremidade de saída da extrusora, Figura 9, onde o material fica retido no equipamento na matriz de conformação durante 10 segundos e após esse tempo, os péletes são retirados da matriz. Assim a extrusora molda amostras de 1 mm de diâmetro por 1 cm de comprimento aproximadamente.

Figura 9 – Peletizadora Caleva e aparato do processo de conformação



Fonte: Elaborada pela autora.

Diferentes velocidades foram aplicadas na modelagem, sendo elas: 80 rpm, 130 rpm e 180 rpm. Os grânulos cortados no comprimento desejado foram deixados em temperatura ambiente por 30 min após a extrusão. Em seguida, foram colocados na estufa, Figura 10, para secagem a 373 K por 48h, tempo escolhido a fim de obter péletes sem excesso de água. Parte das amostras foram calcinadas à 673 K por 24 h a uma taxa de 2 K/min, afim de avaliar a influência da calcinação nas amostras e também conferir resistência térmica e mecânica.

Figura 10 – Secagem em estufa e cadinhos na mufla



Fonte: Elaborada pela autora.

### 3.2.2 Caracterização dos péletes formados

#### 3.2.2.1 Isotermas de adsorção/ dessorção de N<sub>2</sub> à 77 K

As isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> à 77 K foram medidos em um Sortômetro Autosorb-iQ3 (Quantachrome, EUA). As isotermas de N<sub>2</sub> foram usadas para calcular a área de superfície específica (S<sub>BET</sub>) e o volume de microporos (V<sub>MIC/N2</sub>) das amostras em pó e em péletes. Antes de todas as análises, as amostras foram previamente desgaseificadas à 393 K por 10 h sob vácuo (10<sup>-5</sup> bar). A equação de Brunauer – Emmett – Teller (BET) foi usada para calcular a área de superfície específica (ROUQUEROL et al, 2014; DUBININ, 1967). O processo de medição consiste em pesar uma determinada quantidade de amostra, onde em média foram utilizados 0,080 g em cada experimento, desgaseificá-las e após esse processo, injetar um determinado volume de N<sub>2</sub> puro no ambiente confinado, a fim de saturar o adsorvente. A quantidade de gás adsorvido na pressão de equilíbrio é obtida a partir da diferença entre a quantidade de gás que foi injetada e a quantidade de gás necessário para preencher o volume morto (THOMMES et al., 2015).

A equação de Brunauer – Emmett – Teller (BET), Equação 1, é utilizada para caracterização de sólidos porosos, sendo considerada um modelo simples (DO, 1998). Brunauer, Emmett e Teller fizeram uma extensão a partir da equação de Langmuir, modelo que se restringe a cobertura em monocamada. A equação BET é válida para intervalos de pressão relativa entre 0,05 e 0,35 (LOWELL *et al.*, 1991; Do, 1998; NASCIMENTO, 2020).

A equação BET é escrita em termos de pressão relativa do adsorbato (P/P<sup>o</sup>) e número de mols (n), tem-se:

$$\frac{\left(\frac{P}{P^0}\right)}{n\left(1-\left(\frac{P}{P^0}\right)\right)} = \frac{1}{n_m C} + \left(\frac{C-1}{n_m C}\right) \left(\frac{P}{P^0}\right) \quad (\text{Equação 1})$$

onde:

n é a quantidade de mols de gás adsorvida na pressão P de equilíbrio;

n<sub>m</sub> é a quantidade de mols adsorvidos na monocamada [mol/g].;

P é a pressão de vapor;

P<sup>o</sup> é a pressão de saturação do adsorbato na temperatura experimental;

C é a constante BET.

C é uma constante, associada a interação adsorvente-adsorbato, que pode ser obtida a partir da equação 2 (NASCIMENTO, 2020):

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (\text{Equação 2})$$

onde:

$E_1$  é a energia de adsorção na monocamada ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ );

$E_L$  é a energia de liquefação do adsorbato ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ );

R é a constante dos gases ideais ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )

T é a temperatura em Kelvin.

Uma vez que  $n_m$  é conhecido por meio da equação 1, pode-se calcular a área superficial específica de acordo com a Equação 3 (ROUQUEROL et al., 1999), dada por:

$$\alpha(\text{BET}) = n_m * L * \sigma \quad (\text{Equação 3})$$

onde:

$\alpha$  (BET) é área superficial específica [ $\text{m}^2/\text{g}$ ];

L é a constante de Avogadro e vale aproximadamente  $6,02 * 10^{23}$ ;

$\sigma$  é a área média ocupada por cada molécula na monocamada e vale  $1,62 * 10^{-19} [\text{m}^2]$  para o caso da adsorção com  $\text{N}_2$  a 77 K;

### 3.2.2.2 Isotermas de adsorção de $\text{CO}_2$ à 273K

As isotermas de adsorção e dessorção de  $\text{CO}_2$  à 273 K foram medidos em um Sortômetro Autosorb-iQ3 (Quantachrome, EUA). Isotermas de  $\text{CO}_2$  foram usados para calcular o volume dos microporos ( $V_{\text{MIC}/\text{CO}_2}$ ) das amostras. Antes de todas as análises, as amostras foram previamente degaseificadas à 393 K por 10 h sob vácuo ( $10^{-5}$  bar). A equação de Dubinin-Radushkevich (DR), Equação 4, foi usada para calcular o volume de microporos detectados pelo  $\text{CO}_2$  (ROUQUEROL et al, 2014; DUBININ, 1967). O processo de medição consiste em pesar uma determinada quantidade de amostra, onde em média foram utilizados 0,080 g em cada experimento, degaseificá-las e após esse processo, injetar um determinado volume de  $\text{CO}_2$  puro no ambiente confinado. A isoterma de equilíbrio de adsorção é obtida a partir da

diferença entre a quantidade de gás que foi injetada e a quantidade de gás necessário para preencher o volume morto (THOMMES et al., 2015).

A equação de Dubinin-Radushkevich é dada por (ROUQUEROL et al, 2014):

$$\log_{10}(n) = \log_{10}(n_p(mic)) - D \log_{10}^2(p_0/p) \quad (\text{Equação 4})$$

onde:

D é uma constante empírica;

$(n_p(mic))$  é o número de mols adsorvidos nos microporos;

$n$  é o número total de mols adsorvidos.

Tendo conhecimento do número de mols de CO<sub>2</sub> adsorvidos, pode-se calcular o volume total de microporos, de acordo com a Equação 5:

$$V_P = n_{CO_2} \cdot \frac{V}{MM} \quad (\text{Equação 5})$$

onde:

V<sub>p</sub> é o volume total de microporos [cm<sup>3</sup>/g]

MM é a massa molecular do CO<sub>2</sub> [44,01 g/mol]

V é o volume dos gases ideais na CNTP [22,4 L]

### 3.2.2.3 Isotermas de adsorção/ dessorção de H<sub>2</sub>O a 298 K

As isotermas de adsorção de vapor de água foram medidas usando um instrumento gravimétrico ou microbalança de alta precisão IGA-002, da Hiden® (Reino Unido) a 298 K em uma faixa de pressão de até 28 mbar. Antes dos experimentos, as amostras foram degaseificadas em um alto vácuo (10<sup>-5</sup> mbar) e em temperatura de 393 K por 6 h.

### 3.2.2.4 Análise Termogravimétrica

A estabilidade térmica e o comportamento dos compostos voláteis existentes nos péletes foram analisados por meio da análise termogravimétrica (TGA) em um sistema TGA QMS personalizado (STA-409-CD/403/5/G Netzsch, Alemanha), onde 20 mg de amostras foram adicionados no porta amostra de alumina e submetidos até um aquecimento de 1073 K a uma taxa de 10 K/min, na presença de atmosfera inerte de N<sub>2</sub>, onde por meio desse experimento, a

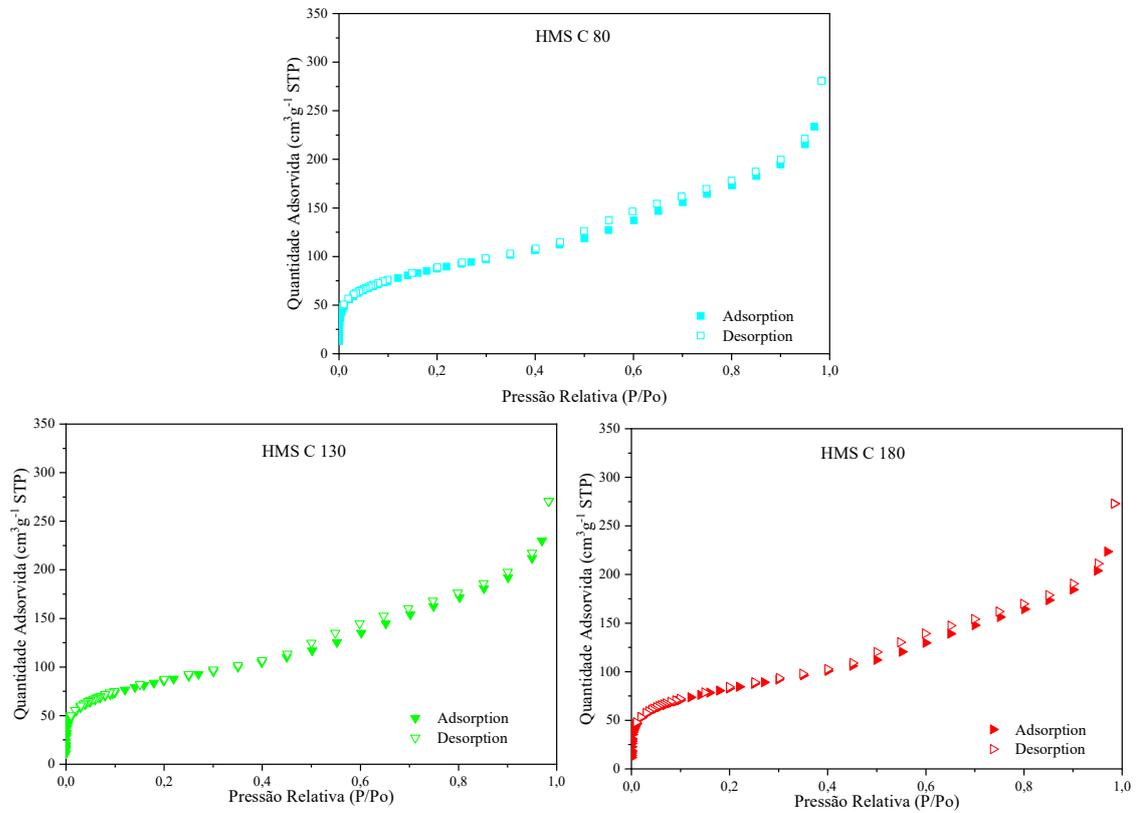
amostra irá se decompor com o aumento da temperatura, sendo possível ver os componentes voláteis que fazem parte da amostra (MOURA, 2022). Vale ressaltar que o mesmo experimento foi realizado, mas sem a presença de amostra, experimento em branco, com o intuito de obter uma curva de correção sobre a massa do experimento ocasionada pelo fluxo de gás inicial.

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 Isotermas de adsorção/ dessorção de N<sub>2</sub> à 77 K**

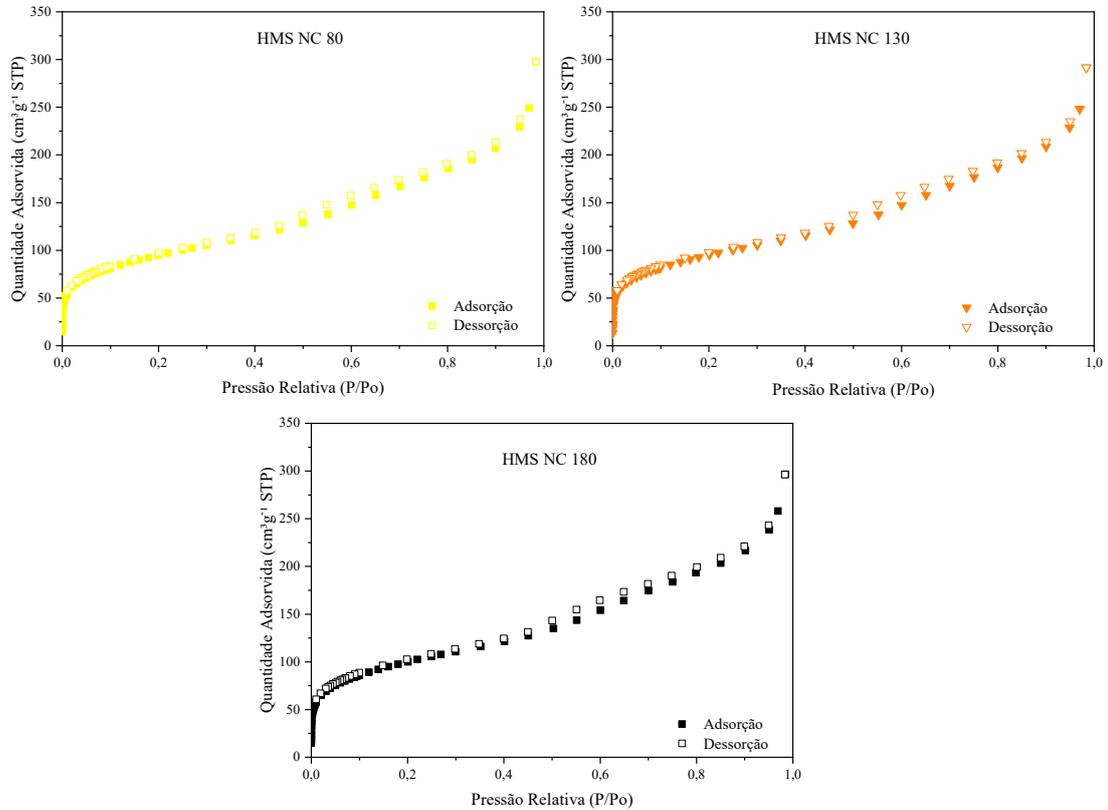
Os gráficos das Figuras 11 e 12 apresentam as isotermas de adsorção/ dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K. Pode-se observar a partir dos gráficos que a isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> é classificada como do tipo II, segundo a classificação da IUPAC (THOMMES et al., 2015). Esse tipo é verificado pelo formato que a isoterma apresenta que está associada a adsorção em monocamada sob baixa pressão relativa, possuindo o joelho muito próximo a zero, onde há o início da adsorção em multicamada em pressões relativas maiores para materiais mesoporosos (SANTOS, 2022). Além disso, como pode-se perceber pelos gráficos, nota-se uma leve histerese em pressões relativas maiores 0,4. Os gráficos da Figura 11 apresentam as isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K para os péletes moldados por extrusão de parafuso modificado a 80, 130 e 180 rpm - calcinados. Já os gráficos da Figura 12 apresentam as isotermas para péletes moldados por extrusão de parafuso modificado a 80, 130 e 180 rpm - não calcinados. As Figuras 13 e 14 mostram melhor a diferença entre a adsorção dos péletes, 80, 130 e 180 rpm, e a matriz em pó. A Figura 13 apresenta as isotermas para péletes calcinados e a Figura 14 para os péletes não calcinados.

Figura 11 – Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K para os péletes moldados por extrusão de parafuso modificado a 80, 130 e 180 rpm - calcinados



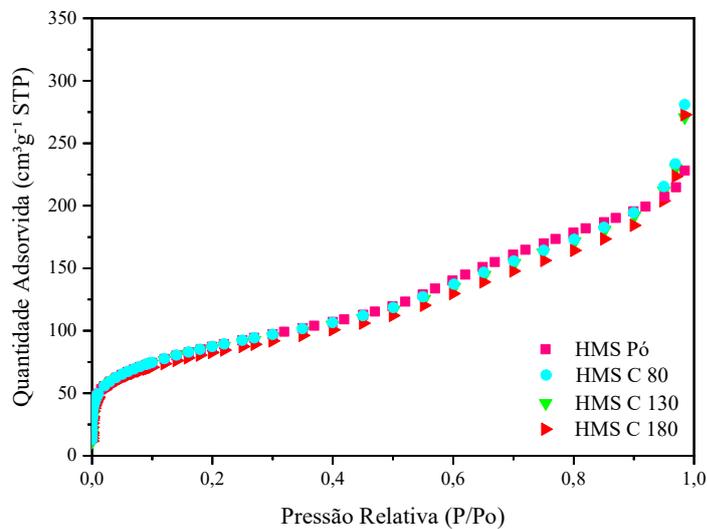
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 12 – Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K para péletes moldados por extrusão de parafuso modificado a 80, 130 e 180 rpm - não calcinados



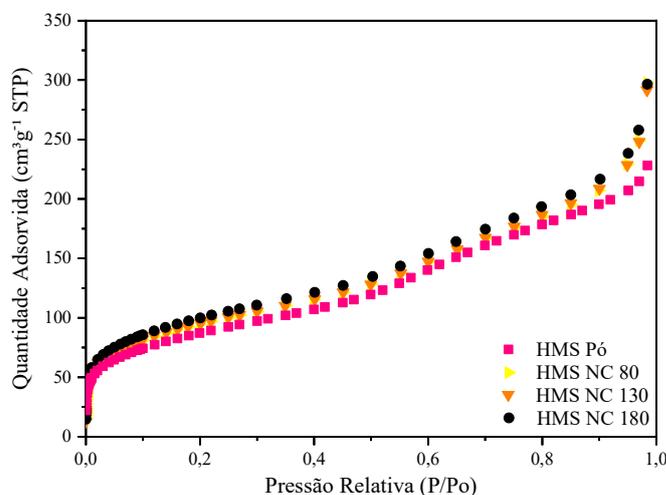
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 13 – Comparação isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K para os péletes moldados por extrusão de parafuso modificado a 80, 130 e 180 rpm - calcinados



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 14 – Comparação isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K para os péletes moldados por extrusão de parafuso modificado a 80, 130 e 180 rpm – não calcinados



Fonte: Elaborada pela autora.

As propriedades texturais das amostras determinada pelas isotermas de N<sub>2</sub> a 77 K estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Propriedades texturais das amostras determinadas a partir das isotermas de N<sub>2</sub>

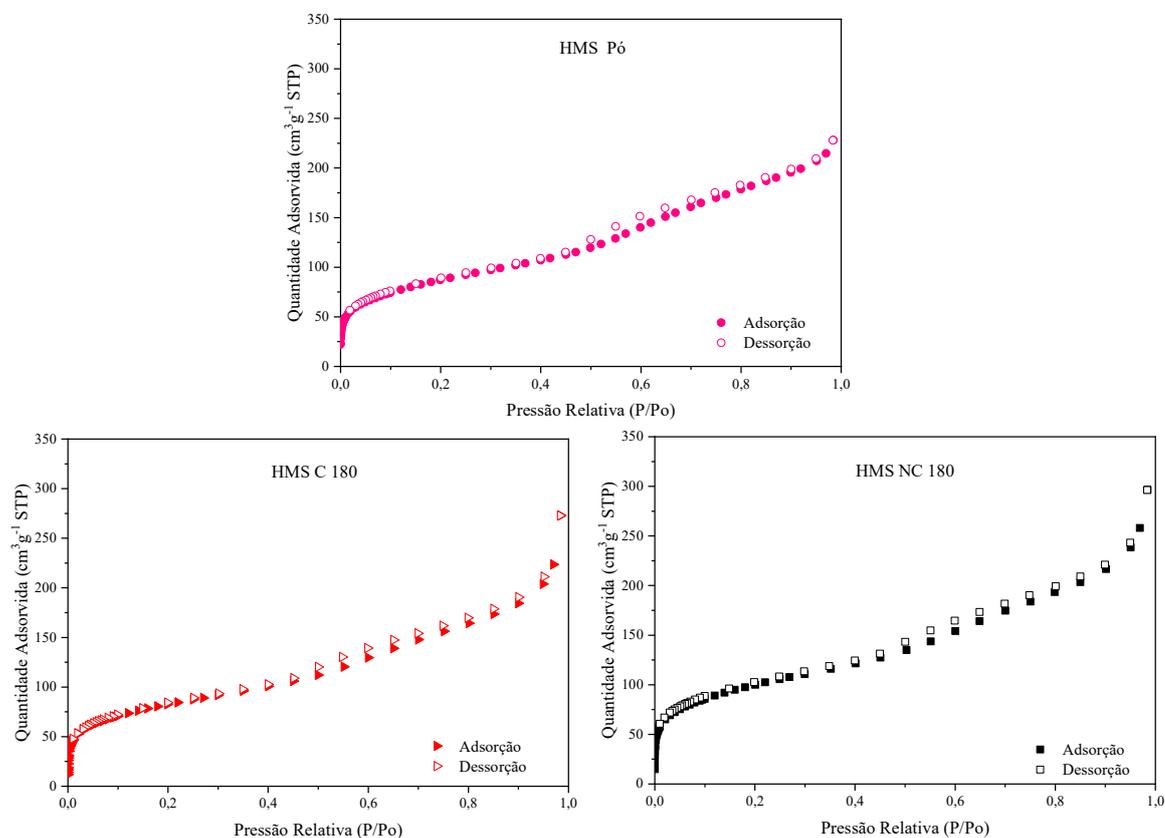
Amostras	A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>poros</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>micro</sub> /N <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
HMS P6	305	0.321	0.099
HMS C 80	305	0.333	0.100
HMS NC 80	341	0.355	0.108
HMS C 130	311	0.328	0.098
HMS NC 130	342	0.354	0.111
HMS C 180	300	0.316	0.094
HMS NC 180	359	0.369	0.116

Fonte: Elaborada pela autora.

Pode-se perceber que há um leve aumento nas propriedades texturais com o aumento da rotação e conseqüente pressão na conformação dos péletes, sugerindo que ao alterar as pressões exercidas a cada rotação, deve haver um maior volume de amostra no mesmo volume que forma os péletes, pois quanto maior a velocidade de rotação, maior a compactação para os mesmos 10 s. As amostras HMS C 180 e HMS NC 180 foram escolhidas para as próximas análises por

apresentarem os péletes visualmente mais uniformes e consistentes.

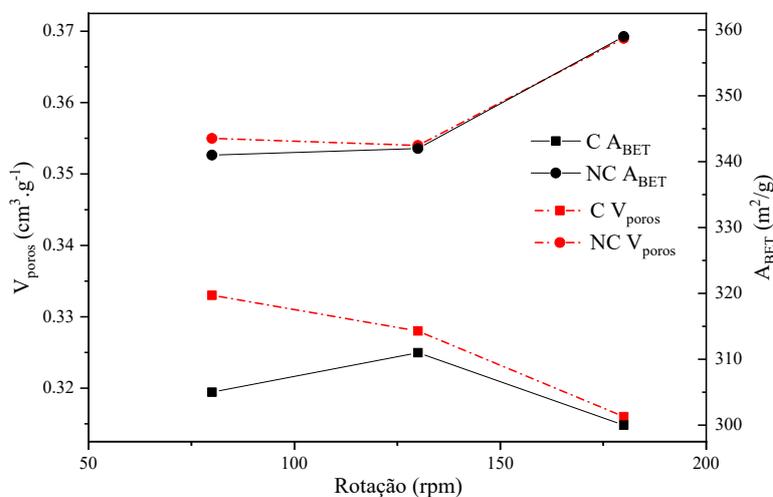
Figura 15 – Isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  a 77 K para o pó de HMS e de péletes moldados por extrusão de parafuso modificado a 180 rpm – calcinado e não calcinado



Fonte: Elaborado pela autora.

Os gráficos da Figura 15 mostram as isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  para essas amostras. A HMS NC 180 adsorve mais  $N_2$  do que a HMS C 180, evidenciando que a amostra perdeu um pouco da capacidade de adsorção após o processo de calcinação. Ele mostrou que a HMS C 180 foi afetada pela perda de porosidade, muito provavelmente devido a algum grau de sinterização das partículas de sílica (RASHID *et al*, 2019).

Figura 16 – Comparação entre amostras calcinadas e não calcinadas

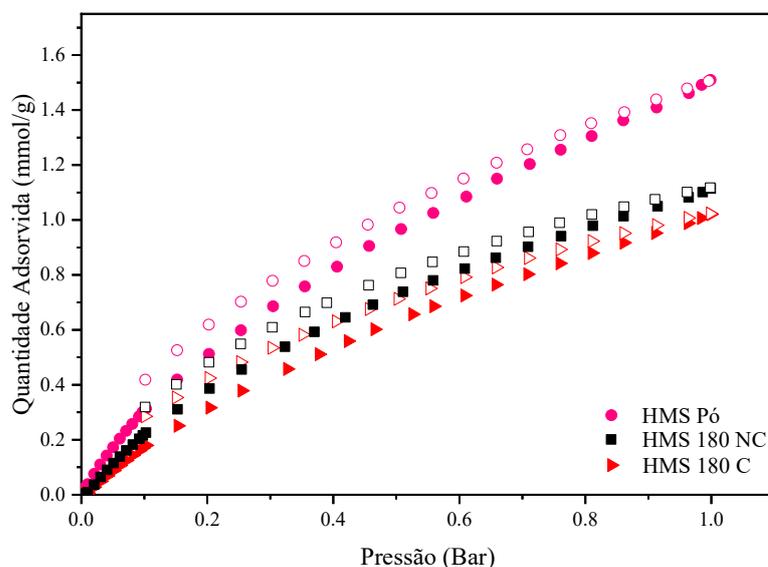


Fonte: Elaborada pela autora.

O gráfico da Figura 16 mostra uma comparação entre as propriedades texturais de péletes calcinados e não calcinados extrudados a 80 rpm, 130 rpm e 180 rpm. Pelo perfil que a área superficial BET e o volume total de poros apresentam, observam-se diferentes tendências entre as amostras em estudo. Em relação às amostras não calcinadas, há um leve aumento dessas duas propriedades com o aumento da rotação, ou seja, com o aumento da pressão de compactação. Isso mostra que durante a formação de péletes, espaços interpartículas são criados pela compactação de materiais, formando macroporos, mesoporos, onde os novos mesoporos formados se somam à porosidade original de seu material de partida (REZAEI *et al*, 2015). No entanto, a tendência é inversa para péletes calcinados. A HMS calcinada possui volume de poros e área superficial específica que diminuem com o aumento da rotação, o que pode decorrer do encolhimento dos poros formados na conformação por algum grau de sinterização da sílica (RASHID *et al*, 2019).

#### 4.2 Isotermas de adsorção/ dessorção de CO<sub>2</sub> à 273 K

O gráfico da Figura 17 mostra as isotermas de adsorção/dessorção de CO<sub>2</sub> para as duas amostras estudadas neste trabalho, a amostra conformada a 180 rpm que passou pelo processo de calcinação e a de 180 rpm não calcinada.

Figura 17 – Isotermas de adsorção/dessorção de CO<sub>2</sub> à 273 K

Fonte: Elaborada pela autora.

A HMS NC 180 adsorve mais CO<sub>2</sub> do que a HMS C 180, o que corrobora para a perda de espaço microporoso na amostra tanto no próprio processo de conformação quanto após a calcinação. Pode-se perceber pelo gráfico que a isoterma HMS Pó possui maior capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> do que ambas amostras que passaram pelo processo de conformação. E em relação a calcinação pois a isoterma calcinada possui menor quantidade adsorvida em mmol/g para uma mesma pressão parcial em bar em relação ao pélete não calcinado.

Tabela 5 – Propriedades texturais das amostras

Amostras	V <sub>micro</sub> /CO <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>micro</sub> /N <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
HMS Pó	0.148	0.099
HMS C 180	0.127	0.094
HMS NC 180	0.133	0.116

Fonte: Elaborado pela autora.

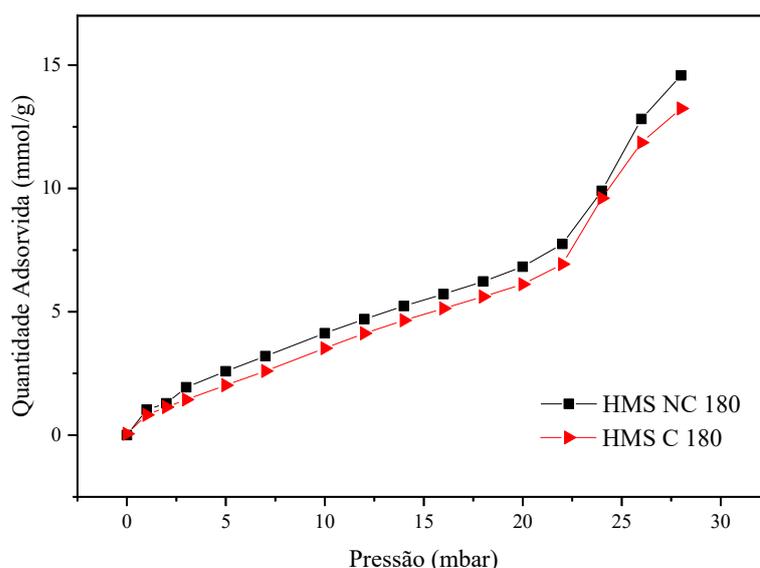
Os valores de V<sub>micro</sub>/CO<sub>2</sub>, Tabela 5, são consistentemente maiores que V<sub>micro</sub>/N<sub>2</sub>, o que sugere que todas as amostras estudadas possuem poros ligeiramente mais estreitos do que aqueles que o N<sub>2</sub> poderia acessar. A molécula de CO<sub>2</sub> consegue detectar melhor os microporos no adsorvente do que a molécula de N<sub>2</sub>, devido a temperatura de realização das isotermas. A isoterma de N<sub>2</sub> é realizada à 77 K, temperatura criogénica, que afeta a cinética da molécula, tornando sua difusão mais lenta. Já a isoterma de CO<sub>2</sub> à 273 K é realizada a uma temperatura

mais elevada, conferindo uma difusão mais rápida da mesma (THOMMES et al., 2015).

### 4.3 Isotermas de adsorção de H<sub>2</sub>O à 298 K

As isotermas de adsorção de H<sub>2</sub>O à 298 K estão representadas na Figura 18, abaixo.

Figura 18 – Isotermas de adsorção de H<sub>2</sub>O à 298 K



Fonte: Elaborado pela autora.

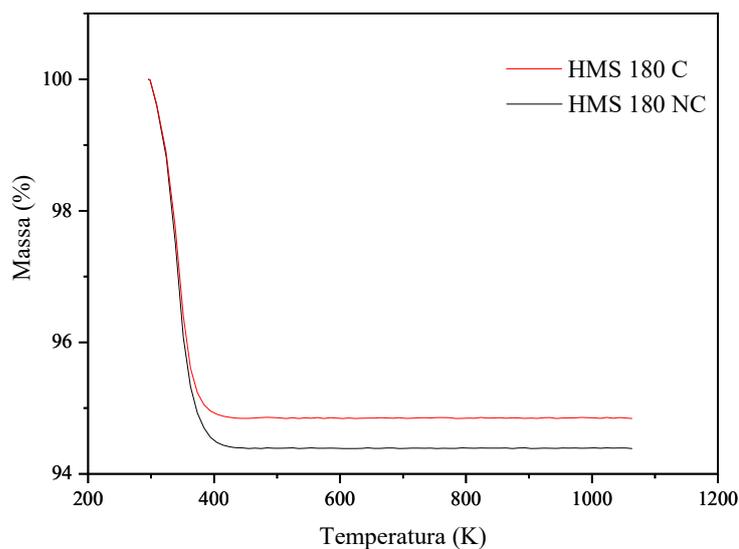
As isotermas de adsorção de vapor de água foram medidas até 28 mbar, que é próximo à pressão de saturação da água a 298 K. Em na zona de baixa pressão (até 10 mbar), existe um aumento acentuado na adsorção, indicando um alto interação adsorvente-adsorvato, ou seja, interação das moléculas de água com as hidroxilas dos grupos silinóis presentes na superfície da HMS (FOLEY et al., 1997). Observa-se que, apesar as pequenas diferenças nas propriedades de textura entre os péletes calcinados e não calcinados, a adsorção de água é quase a mesma para ambas as amostras, estando dentro da faixa do erro experimental.

### 4.4 Análise Termogravimétrica

As curvas termogravimétricas (TGA), gráfico da Figura 19, exibem perfis semelhantes para ambas amostras. A perda de massa é ligeiramente maior para a amostra não calcinada, que tem uma umidade maior que a amostra calcinada. No entanto, a diferença na perda de massa entre as amostras é muito pequena, menos de 0,5%. Essa ligeira distinção é um

indicativo de que a HMS 180 NC tem alguns compostos voláteis e impurezas. Dessa forma, o resultado evidencia que a calcinação não tem significativa influência para a aplicação principal das amostras, ou seja, na resistência mecânica das mesmas.

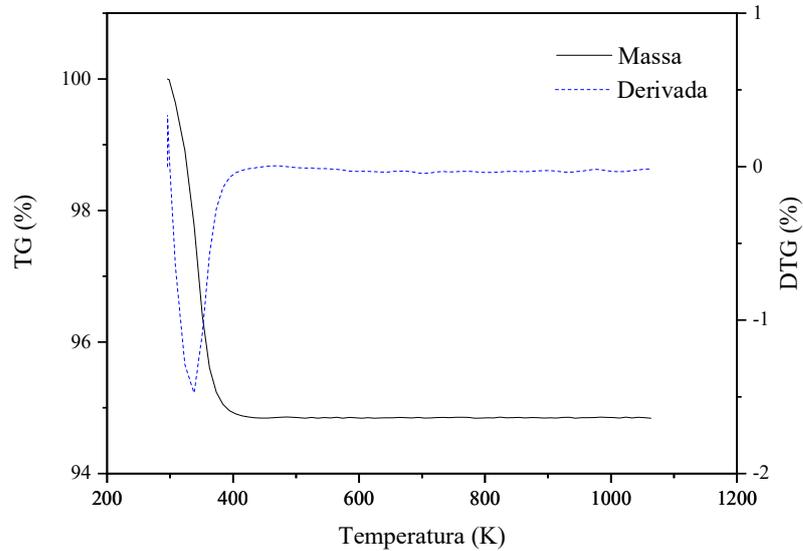
Figura 19 – Análise Termogravimétrica para 180 C e NC



Fonte: Elaborada pela autora.

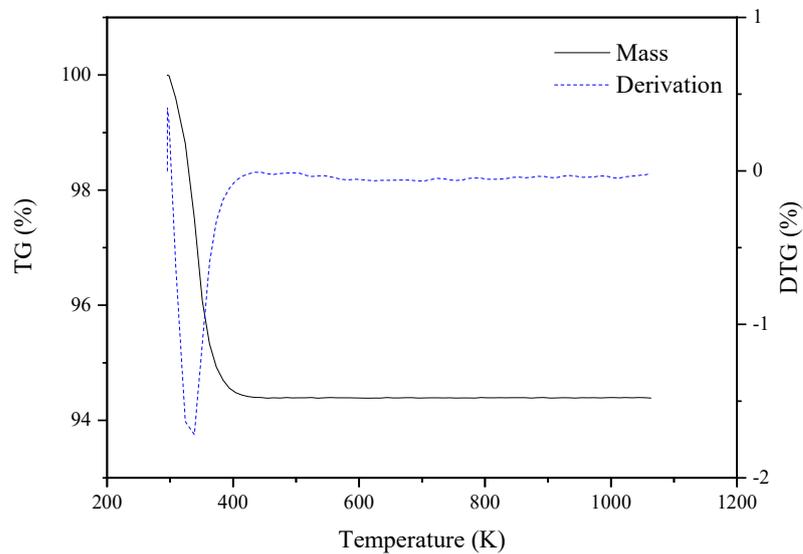
As curvas das Figuras 20 e 21, abaixo, mostram a derivada primeira das análises termogravimétricas para as amostras 180 C e 180 NC. Ambas mostram um pico endotérmico, sinalizando que houve perda de massa, que pode ser atribuída a desidratação, perda de  $H_2O$ , por volta dos 373 K. Ambas amostras apresentam estabilidade térmica, não sofrendo decomposição até a temperatura de 1073 K. O gráfico da Derivada 1ª da Curva Termogravimétrica (DTG) como um pico uniforme mostra que além da água, substâncias e gases fracamente adsorvidos podem ter sido perdidos.

Figura 20 – Derivada 1ª da Curva Termogravimétrica (DTG) – HMS 180 C



Fonte: Elaborada pela autora.

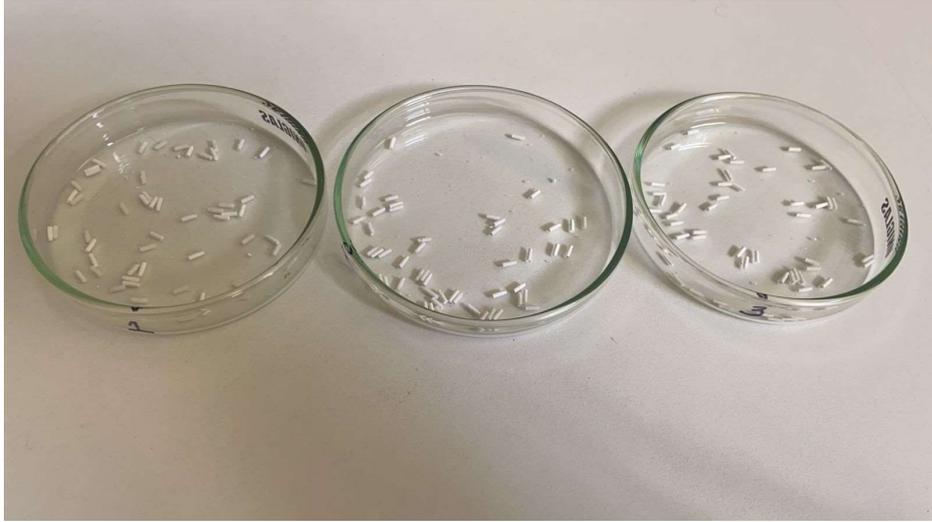
Figura 21 – Derivada 1ª da Curva Termogravimétrica (DTG) – HMS 180 NC



Fonte: Elaborada pela autora.

Os péletes formados apresentaram uma aparência uniforme como pode ser visualizado na Figura 22 abaixo, que mostra seu aspecto após o processo da calcinação. Essas estruturas de 1 mm possuem aspecto uniforme e cilíndricos, sem presença de macroporos visíveis e rachaduras.

Figura 22 – Péletes conformados 180, 130 e 180 rpm



Fonte: Elaborada pela autora.

## 5 CONCLUSÃO

O processo de extrusão de adsorventes em pó sem o uso de ligantes é mais prático, pois a conformação com o uso de ligantes, mais componentes no processo, exige uma maior experiência por parte do executor na mistura da proporção ideal de ligante, adsorvente e água, além de ser mais econômico, uma vez que não requer componente adicional e não há efeito de diluição, requerendo assim maior quantidade de adsorvente para adsorver uma mesma quantidade de adsorbato.

O desenvolvimento dessa nova técnica de conformação baseada na extrusão foi capaz de moldar, sem o uso de ligante, apenas a HMS com o plastificante (água), diferentes amostras usando diferentes pressões de compressão, durante um tempo determinado. Os resultados da caracterização, isothermas de adsorção de N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e análise termogravimétrica, mostraram que há um leve aumento das propriedades texturais com o aumento da pressão exercida em cada rotação. Em comparação entre as propriedades texturais de péletes calcinados e não calcinados extrudados a 80 rpm, 130 rpm e 180 rpm, há um leve aumento da área superficial BET e o volume total de poros nas amostras não calcinadas, onde novos espaços interpartículas são criados pela compactação de materiais, formando novas porosidades com poros maiores e menores, onde essa porosidade se soma à porosidade original de seu material de partida. Já nos calcinados, há uma tendência inversa, o que pode decorrer do encolhimento dos poros formados na conformação por algum grau de sinterização da sílica

As amostras HMS C 180 e HMS NC 180 foram as que apresentaram os péletes visualmente mais uniformes e consistentes. O processo de calcinação, embora recomendado por fornecer resistência mecânica, não alterou significativamente a capacidade adsortiva em nenhuma das condições estudadas, como evidenciado pela análise termogravimétrica, onde ambas amostras exibem perfis semelhantes, possuindo apenas uma diferença de perda de massa de menos 0,5%.

### 5.1 Sugestão para trabalhos futuros

Vale ressaltar que a resistência mecânica das amostras conformadas devem ser melhor observadas em trabalhos futuros, visto que os péletes aparentemente possuem a mesma resistência mecânica. Além disso, uma combinação de HMS com um ligante como bentonita deve ser averiguada a fim de estudar as propriedades mecânicas e em especial a medida da resistência das amostras e também de avaliar se a resistência mecânica será proporcional a resistência térmica adquirida.

## 5.2 Trabalhos publicados

**HYDROTHERMAL STABILITY OF Na-LTA SHAPED WITH CLAY BINDER** (*Artigo submetido Adsorption 2023*) Jimmy D. L. Moreno, Daniele da S. Pereira, Thalita M. Azevedo, Dárley C. de Melo, Debora A. S. Maia, Moisés Bastos-Neto, Diana C. S. de Azevedo

**WATER VAPOR ADSORPTION ON IONIC EXCHANGED ZEOLITES: EQUILIBRIUM, KINETICS AND ENTHALPY** (*Artigo submetido Adsorption 2023*) Débora A. S. Maia, Thalita M. Azevedo, Daniele S. Pereira, Rhuan A. M. Castro, Beatriz O. Nascimento, Enrique Rodríguez-Castellón, Moisés Bastos-Neto, Diana C. S. Azevedo

**DIFFERENCES IN TEXTURAL PROPERTIES OF HOLLOW MICROSPHERES OF SILICA AFTER SHAPING AT DIFFERENT COMPRESSION PRESSURES** (*EBA 2022*) Daniele da Silva Pereira, Jimmy Degaule Lima Moreno, Enrique Vilarrasa Garcia, Débora A. Soares Maia, Diana Cristina Silva de Azevedo

**ESTABILIDADE HIDROTÉRMICA DE ZEÓLITAS PELETIZADAS COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE BENTONITA** (*ENEMP 2022*) Jimmy D. L. Moreno, Debora A. S. Maia, Daniele da S. Pereira, Dárley C. de Melo, Moisés Bastos-Neto, Diana C. S. de Azevedo

**DESENVOLVENDO UMA METODOLOGIA DE TROCA IÔNICA EM ZEOLITAS DO TIPO 4A E CHABAZITA** (*Encontros Universitários 2021*) Sara Araujo Alves, Daniele S Pereira, Débora A S Maia, Moises Bastos-Neto, Diana C S Azevedo, Diana Cristina Silva de Azevedo

**ESTUDO CINÉTICO DE CARBONOS ATIVADOS POR MEIO DA MICROCALORIMETRIA DE ADSORÇÃO** (*Encontros Universitários 2020*) Daniele da Silva Pereira, Larissa Pinheiro, Débora A S Maia, Moises Bastos-Neto, Diana C S Azevedo, Diana Cristina Silva de Azevedo

## 6 REFERÊNCIAS

AIRI, A. et al. **Insights on a Hierarchical MFI Zeolite: A Combined Spectroscopic and Catalytic Approach for Exploring the Multilevel Porous System down to the Active Sites.** ACS Applied Materials and Interfaces, [s. l.], v. 13, n. 41, p. 49114–49127, 2021, doi: 10.1021/acsami.1c11614.

ALMEIDA, A.; RIBEIRO, R. P. P. L. Ribeiro; MOTA, J. P. B. and GRANDE, C. **Extrusion and characterization of high Si/Al ratio ZSM-5 using silica binder,** *Energies*, vol. 13, no. 5, 2020, doi: 10.3390/en13051201.

CECILIA, J. A.; VILARRASA-GARCÍA, E.; GARCÍA-SANCHO, C.; SABOYA, R. M. A.; AZEVEDO, D. C. S.; JÚNIOR, C. L. C.; RODRÍGUES-CASTELLÓN, E. **Functionalization of hollow silica microspheres by impregnation or grafted of amine groups for the CO<sub>2</sub> capture.** *Chemical Engineering Journal* 52 (2016) 344-356.

CHARKHI, A.; KAZEMEINI, M.; AHMADI, S. J. and KAZEMIAN, H., **Fabrication of granulated NaY zeolite nanoparticles using a new method and study the adsorption properties,** *Powder Technology*, vol. 231, 2012, doi: 10.1016/j.powtec.2012.06.041.

CHEN, C.; SON, W. J.; YOU, K. S.; AHN, J. W.; AHN, W. S. A. **Carbon dioxide capture using amine-impregnated HMS having textural mesoporosity.** *Chemical Engineering Journal* 161 (2010) 46-52.

DEUTSCHMANN, O. et al. **Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts, 2. Development and Types of Solid Catalysts.** In: ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY. [S. l.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2011.

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

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

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.

JÚNIOR, Célio Loureiro Cavalcante. **SEPARAÇÃO DE MISTURAS POR ADSORÇÃO: dos Fundamentos ao Processo em Escala Industrial**. 1998. 186 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) – Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

LOWELL, S; SHIELDS, J. E. **Powder Surface Area and Porosity**, 3<sup>a</sup> ed., Chapman & Hall Australia.1991.

LUNA, F. M. T. **Estudos de Adsorção de Poliaromáticos em Materiais Nanoporosos**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, 2007;

MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P.; “**Unit Operations of Chemical Engineering**”, 5<sup>a</sup> Ed., McGraw-Hill International Book Company, 1993.

M. M. Dubinin, **Adsorption in micropores**. Journal of Colloid and Interface Science 23 (1967) 487–499.

MOURA, P. A. S. D. **Hydrothermal stability of zeolite molecular sieves in natural gas drying by temperature swing adsorption**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará. Fortaleza. 2022.

NASCIMENTO, Beatriz Oliveira. **ESTUDO DA DESATIVAÇÃO DE ZEÓLITAS EM SISTEMAS DE SECAGEM DE GÁS NATURAL**. 2020. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza – CE, 2020.

ORSIKOWSKY-SANCHEZ, A; FRANKE, C.; SACHSE, A.; FERRAFE, E.; PETIT, S.; BRUNET, J; PLANTIER, F. and MIQUEU, C. **Gas Porosimetry by Gas Adsorption as an Efficient Tool for the Assessment of the Shaping Effect in Commercial Zeolites**, Nanomaterials, vol. 11, pp.1205, May 2021, doi: 10.3390/nano11051205.

RASHID, R.; AFROZE, F.; AHMED, S.; MIRAN, M. S.; BIN, A.; SUSAN, H. **Control of the Porosity and Morphology of Ordered Mesoporous Silica by Varying Calcination Conditions**. Material Today: Proceedings 15 (2019) 546–554.

RAJAN, T.V. et al. **Treatment: Principles and Techniques**. 2<sup>a</sup> ed. New Delhi. PHI Learning, 2011.

RETHWISCH, D. G.; CALLISTER JR., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 9aed. Resende: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., 2016.

REZAEI, F.; SAKWA-NOVAK, M. A.; BALI, S.; DUNCANSON, D. M. ; JONES, C. W. **Shaping amine-based solid CO<sub>2</sub> adsorbents: Effects of pelletization pressure on the physical and chemical properties**. Microporous and Mesoporous Materials 204 (2015) 34-42.

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

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

SANTOS, B. F. D.; CECILIA, J. A.; BASTOS-NETO, M.; RODRÍGUES-CASTELLÓN, E.; AZEVEDO, D. C. S. D.; VILARRASA-GARCIA, E. **Insights into optimized synthesis conditions of hollow microspheres of silica for water vapor adsorption**. *Chemical Engineering Research and Design* 177 (2022) 583-593.

SANTOS, Bianca Ferreira dos. **SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE MICROESFERAS OCAS DE SÍLICA PARA ADSORÇÃO DE VAPOR DE ÁGUA**. 2022. 67 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza – CE, 2022.

SHAN, H.; ZHOU, X.; JIANG, H.; HU, Y.; JIANG, H.; LI, C. “**Synthesis of silica powder with high pore volume by skeleton reinforcement**,” *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 42, 2022, doi:10.1016/j.cjche.2021.07.026.

SMADI, E.; JAFARIAN, M.; DALLY, B.; NATHAN, G. J. “**Steam calcination of lime for CO<sub>2</sub> capture**”. *Environmental Chemical Engineering*, vol. 11, pp. 109812, March 2023, doi: 10.1016/j.jece.2023.109812.

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.

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.

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.