



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

RAFAELLE GOMES SANTIAGO

**SÍLICA MESOPOROSA FUNCIONALIZADA COM APTES PARA CAPTURA DE
CO₂ EM CENÁRIOS DE PÓS-COMBUSTÃO: UM ESTUDO EM LEITO FIXO**

FORTALEZA

2017

RAFAELLE GOMES SANTIAGO

SÍLICA MESOPOROSA FUNCIONALIZADA COM APTES PARA CAPTURA DE CO₂
EM CENÁRIOS DE PÓS-COMBUSTÃO: UM ESTUDO EM LEITO FIXO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química. Área de Concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Diana Cristina Silva de Azevedo

Coorientador: Dr. Enrique Vilarrasa García

FORTALEZA

2017

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)

S226s Santiago, Rafaele Gomes.

Sílica Mesoporosa Funcionalizada com APTES para Captura de CO₂ em Cenários de Pós-Combustão : um estudo em leito fixo / Rafaele Gomes Santiago. – 2017.

82 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2017.

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

Coorientação: Prof. Dr. Enrique Vilarrasa Garcia.

1. Adsorção. 2. CO₂. 3. Sílica. 4. APTES. I. Título.

CDD 660

RAFAELLE GOMES SANTIAGO

SÍLICA MESOPOROSA FUNCIONALIZADA COM APTEs PARA CAPTURA DE CO₂
EM CENÁRIOS DE PÓS-COMBUSTÃO: UM ESTUDO EM LEITO FIXO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química. Área de Concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 17/02/2017

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Diana Cristina Silva de Azevedo
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Rafael Barbosa Rios
Universidade Federal Rural do Semi-Arido (UFERSA)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, meus maiores exemplos de vida, por colocarem meus sonhos como prioridade em suas vidas.

A minha irmã por me incentivar a ser o seu exemplo.

A Eric Mateus, por todo amor e incentivo dedicados a todo instante há tanto tempo.

A toda minha família, em especial, aqueles que acompanham minha trajetória de perto.

A professora orientadora, Dr^a. Diana Cristina Silva de Azevedo, pela oportunidade, confiança e por todas as experiências compartilhadas.

A Enrique Vilarrasa García, coorientador e amigo, por incansável dedicação, conhecimentos compartilhados e pelas inúmeras conversas, de teor científico ou não.

Ao professor Dr. Moisés Bastos Neto pela contribuição direta no meu amadurecimento científico e pelas sugestões dadas na qualificação.

Ao professor Antônio Eurico de Belo Torres pela disponibilidade na discussão dos assuntos relacionados ao desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Rafael Barbosa Rios pelo embasamento prático dos testes realizados.

Ao professor Hosiberto Batista de Sant'ana pelas válidas contribuições dadas na qualificação.

Aos meus colegas, companheiros de rotina, que fazem o LPA, em especial, aos meus amigos Juliana, Rafael e Randreanne.

A Caiuã pelo auxílio na realização dos experimentos.

À Universidade de Málaga na pessoa do Prof. Dr. Enrique Castellón, pelos testes de caracterização realizados.

Ao CNPq pelo apoio financeiro

“A dúvida é o preço da pureza e é inútil ter certeza...” (Humberto Gessinger)

RESUMO

Diante da promissora aplicabilidade da adsorção para a captura do CO₂ proveniente de gases de pós-combustão, estudou-se a utilização de uma sílica mesoporosa funcionalizada com 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) na separação do CO₂-N₂ (sistema binário mais representativo dos gases de combustão) em leito fixo. Foram realizadas caracterizações do material sólido antes e após a funcionalização, que possibilitaram a comprovação da ligação das moléculas de amina na matriz porosa, além de um teste comparativo de adsorção de CO₂ em uma balança de suspensão magnética, no qual foi observada uma elevada capacidade de adsorção da amostra funcionalizada com APTES em relação ao suporte, principalmente a pressões relativas mais baixas, na ordem de 0,1 bar. Os elevados calores de adsorção obtidos nos testes de calorimetria sugerem a existência de um fenômeno químico de adsorção atribuído à ligação de CO₂ com as aminas, porém os ensaios gravimétricos de equilíbrio mostraram que o aumento da temperatura promove uma diminuição da capacidade de adsorção, sugerindo que o fenômeno de quimissorção não é majoritário em relação à fisissorção. Os testes dinâmicos em leito fixo possibilitaram um estudo do material com e sem funcionalização na separação do CO₂ frente ao N₂ a partir de curvas de *breakthrough*. Os dados de perfil de concentração do CO₂ e do N₂ mostraram concordância com os testes gravimétricos. A regeneração do material funcionalizado não pôde ser feita de forma completa apenas com fluxo de gás inerte, sendo necessário um aumento de temperatura para desfazer as interações do CO₂ com o sólido. Embora represente um gasto energético adicional na etapa de regeneração, a sílica mesoporosa com APTES apresentou-se muito estável quando submetido a sucessivos ciclos de adsorção/dessorção, mantendo suas propriedades de capacidade de adsorção e seletividade.

Palavras-chave: Adsorção. CO₂. Sílica. APTES.

ABSTRACT

In view of the promising applicability of adsorption to the capture of CO₂ from post-combustion gases, the use of silica SBA-15 functionalized with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) was studied as adsorbent in gas separation CO₂-N₂ (binary system most representative of the post-combustion gases) in a fixed bed. Characterization of the solid was performed before and after the functionalization was carried out, which confirmed the anchoring of the amine molecules in the porous matrix. Additionally, a comparative test of CO₂ adsorption on a magnetic suspension balance showed a significant advantage of the APTES-functionalized sample over the support, mainly at low relative pressures. The high adsorption heats obtained in the calorimetric tests suggest the existence of a chemical adsorption phenomenon attributed to CO₂ bonding with the amines, even though the gravimetric equilibrium tests showed that an increase in temperature leads to a decrease in the adsorption capacity, a typical behavior of purely physical adsorption. The fixed-bed dynamic tests allowed for a study of the material from the breakthrough curves. The gas concentration profile data obtained showed good agreement with the gravimetric tests. The full regeneration of the adsorbent could not be carried out only with inert gas flow, it required a temperature rise to reverse the interactions of the CO₂ with the solid. Although it represents an additional energy expenditure in the regeneration stage, the material showed very stable behavior when submitted to successive cycles, maintaining its adsorption capacity and selectivity.

Key words: Adsorption. CO₂. Silica. APTES.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Medidas de concentração de CO ₂ (em ppm)	16
Figura 2	– Variação anual da temperatura global com relação à média de 1951 - 1980.....	17
Figura 3	– Tipos de isotermas de adsorção	22
Figura 4	– Classificação das histereses	24
Figura 5	– Mecanismo de ligação entre uma amina primária e uma molécula de CO ₂	29
Figura 6	– Relação entre o perfil de concentração (1) e a curva de <i>breakthrough</i> (2)	31
Figura 7	– Esquema da balança de suspensão magnética	39
Figura 8	– Unidade de leito fixo	43
Figura 9	– Esquema ilustrativo do perfil de concentração relativa nas etapas de adsorção e dessorção	46
Figura 10	– Isoterma de N ₂ a 77 K para a SBA-15 pura e funcionalizada com APTES. Símbolos cheios – adsorção; símbolos vazios – dessorção.....	49
Figura 11	– Distribuição de Tamanho de Poros para as amostras de SBA-15 pura e funcionalizada com APTES, segundo o método BJH aplicado ao ramo da adsorção	50
Figura 12	– Difratogramas de Raios-X para a SBA-15 antes e depois da funcionalização com APTES	52
Figura 13	– Microscopias eletrônicas de transmissão da (a) sílica sintetizada neste trabalho e (b) SBA-15 convencional dos resultados de Vilarrasa-García et al. (2014).	53
Figura 14	– Isotermas de adsorção de CO ₂ e N ₂ para as amostras pura e funcionalizada com APTES	55
Figura 15	– Isotermas monocomponentes (CO ₂ e N ₂) e de mistura (15 % mol CO ₂ -85 % mol N ₂) a 25 °C para sílica mesoporosa funcionalizada com APTES (SM-A)	57
Figura 16	– Isotermas monocomponentes (CO ₂ e N ₂) e de mistura (15 % mol CO ₂ -85 % mol N ₂) a 50 °C para a sílica mesoporosa funcionalizada com APTES (SM-A)	57
Figura 17	– Isotermas monocomponentes (CO ₂ e N ₂) e de mistura (15 % mol CO ₂ -85 % mol N ₂) a 75 °C para a sílica mesoporosa funcionalizada com APTES (SM-A).....	58
Figura 18	– Comparação dos fenômenos de adsorção física e química para a adsorção de CO ₂ puro na amostra funcionalizada a 50 °C	62
Figura 19	– Entalpia de adsorção de CO ₂ para a sílica mesoporosa com APTES em 25, 50 e 75 °C	63

Figura 20	– Gráfico do perfil de concentração do CO ₂ 15 % molar diluído em hélio a 25 °C nas etapas de (a) adsorção com vazão da mistura de 80 mL.min ⁻¹ e (b) dessorção com fluxo de hélio de 18 mL.min ⁻¹	65
Figura 21	– Gráfico do perfil de concentração do CO ₂ 15 % molar diluído em hélio a 75 °C nas etapas de (a) adsorção com vazão da mistura de 80 mL.min ⁻¹ e (b) dessorção com fluxo de hélio de 18 mL.min ⁻¹	65
Figura 22	– Gráfico do Perfil de Concentração do N ₂ 75 % molar diluído em hélio a 25 °C nas etapas de (a) adsorção com vazão da mistura de 80 mL.min ⁻¹ e (b) dessorção com fluxo de hélio de 18 mL.min ⁻¹	66
Figura 23	– Gráfico do Perfil de Concentração do N ₂ 75 % molar diluído em hélio a 75 °C nas etapas de (a) adsorção com vazão da mistura de 80 mL.min ⁻¹ e (b) dessorção com fluxo de hélio de 18 mL.min ⁻¹	66
Figura 24	– Perfil de concentração do CO ₂ com taxa de aquecimento (2 C°/min até 120 °C) para os testes a 25 °C com a coluna submetida a um fluxo de 18 mL.min ⁻¹ de hélio	67
Figura 25	– Perfil de concentração do CO ₂ com rampa de aquecimento (2 °C/min até 120 °C) para os testes a 75 °C com a coluna submetida a um fluxo de 18 mL.min ⁻¹ de hélio	67
Figura 26	– Quantidade adsorvida de CO ₂ em três ciclos sucessivos de adsorção com 80 mL.min ⁻¹ com 15 % molar de CO ₂ /dessorção com fluxo de 18 mL.min ⁻¹ de hélio a 25 e 75 °C.....	69
Figura 27	– Quantidade adsorvida de CO ₂ em 20 ciclos sucessivos de adsorção/dessorção a 25 e 75 °C.....	70
Figura 28	– Perfil de concentração de CO ₂ e N ₂ em uma mistura de 80 mL.min ⁻¹ com 15 % mol CO ₂ , 75 % mol N ₂ e 10 % mol He na adsorção a 25 °C	71
Figura 29	– Perfil de concentração de CO ₂ e N ₂ em uma mistura de 80 mL.min ⁻¹ com 15 % mol CO ₂ , 75 % mol N ₂ e 10 % mol He a 25 °C	72
Figura 30	– Comparação das quantidades de CO ₂ adsorvidas medidas pelo método gravimétrico e através das curvas de <i>breakthrough</i>	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Modelos de isotermas de adsorção	24
Tabela 2	– Propriedades dos gases utilizados nos experimentos.....	38
Tabela 3	– Vazões volumétricas dos gases em cada teste.....	45
Tabela 4	– Propriedades texturais dos adsorventes obtidas a partir da Isoterma de N ₂ a 77 K	51
Tabela 5	– Resultados de área superficial para a SBA-15 pura e funcionalizada com aminas em diferentes proporções	51
Tabela 6	– Composição mássica dos elementos de carbono, hidrogênio e nitrogênio para a sílica antes e após a funcionalização com APTES	54
Tabela 7	– Comparação das capacidades de adsorção de CO ₂ em SBA-15 funcionalizada com APTES	59
Tabela 8	– Parâmetros do modelo de Sips para o N ₂	60
Tabela 9	– Parâmetros do modelo de Sips para o CO ₂	60
Tabela 10	– Parâmetros do modelo de Langmuir para o N ₂	61
Tabela 11	– Parâmetros do modelo de Langmuir Duplo-Sítio para o CO ₂	61
Tabela 12	– Propriedades do leito adsorvente	64
Tabela 13	– Quantidade de CO ₂ e N ₂ determinadas a partir dos gráficos dos perfis de concentração para cada gás.	66
Tabela 14	– Quantidades de CO ₂ adsorvida/dessorvida em cada etapa, em mmol.g ⁻¹	68
Tabela 15	– Quantidades de CO ₂ adsorvida e dessorvida em cada ciclo para as temperaturas de 25 e 75 °C	69
Tabela 16	– Quantidade de mol adsorvida/dessorvida para os gases em cada etapa do teste com a mistura 15 % molar CO ₂ , 75 % molar N ₂ e 10 % molar He	73
Tabela 17	– Seletividade CO ₂ /N ₂ para a composição de 15% CO ₂ – 85% N ₂	74

LISTA DE SIGLAS

APTES	3-aminopropiltriétoxisilano
CCS	Captura e Estocagem de Carbono
DT	Dietilenotriaminatrimetoxisilano
DEA	Dietanolamina
HMS	Sílica mesoporosa hexagonal
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
IPCC	Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas
MCM	Sílica Mesoporosa
MEA	Monoetanolamina
MOF	<i>Estruturas Metalorgânicas</i>
NASA	Agência Nacional de Engenharia Aeroespacial
PEHA	Pentaetilenehexamina
PEI	Polietilenoimina
SBA	Sílica mesoporosa
TCD	Detector de condutividade térmica
TEOS	Tetraetil Ortossilicato
TEPA	Tetraetilenopentanamina
TSA	Adsorção por variação da temperatura
ULF	Unidade de Leito Fixo
VSA	Adsorção por variação do vácuo
ZTM	Zona de Transferência de Massa

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
1.1	Relevância	13
1.2	Objetivos	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	Problemática do CO₂	16
2.1.1	<i>Cenários de captura</i>	17
2.1.2	<i>Técnicas de captura de CO₂</i>	18
2.2	Fundamentos de Adsorção	20
2.2.1	<i>Adsorção física e adsorção química</i>	21
2.2.2	<i>Isotermas de equilíbrio.....</i>	21
2.2.3	<i>Modelos de equilíbrio.....</i>	24
2.3	Adsorventes	26
2.3.1	<i>Características de um bom adsorvente</i>	26
2.3.2	<i>Adsorventes utilizados para a captura de CO₂</i>	27
2.4	Adsorção em Leito Fixo	30
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1	Adsorvente	33
3.1.1	<i>Síntese da SBA-15.....</i>	33
3.1.2	<i>Funcionalização da SBA-15 com APTES.....</i>	33
3.1.3	Caracterização	33
3.1.3.1	<i>Análise textural</i>	34
3.1.3.2	<i>Difração de raios-X (DRX).....</i>	37
3.1.3.3	<i>Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN).....</i>	37
3.1.3.4	<i>Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)</i>	38
3.2	Adsorbato	38
3.3	Medidas do Equilíbrio de Adsorção	38
3.3.1	<i>Isotermas de equilíbrio de adsorção</i>	38
3.3.2	<i>Modelos de equilíbrio.....</i>	40
3.3.3	<i>Seletividade CO₂/N₂.....</i>	42
3.3.4	<i>Microcalorimetria de adsorção</i>	42
3.4	Testes Dinâmicos.....	43
3.4.1	<i>Aparato experimental.....</i>	43

3.4.2	<i>Pré-tratamento da amostra</i>	44
3.4.3	<i>Perfil da concentração com o tempo</i>	44
3.4.4	<i>Determinação das quantidades adsorvidas e dessorvidas</i>	46
3.4.5	<i>Seletividade</i>	48
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1	Caracterização do Adsorvente	49
4.1.1	<i>Propriedades texturais</i>	49
4.1.2	<i>Difração de raios-X</i>	52
4.1.3	<i>Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)</i>	53
4.1.4	<i>Análise CHN</i>	54
4.2	Equilíbrio de Adsorção	55
4.2.1	<i>Isotermas de equilíbrio</i>	55
4.2.2	<i>Microcalorimetria de adsorção</i>	63
4.3	Ensaio em Leito Fixo	64
4.4	Seletividade CO₂/N₂	74
5	CONCLUSÕES	76
5.1	Considerações Finais	76
5.2	Sugestões para Trabalhos Futuros	77
	REFERÊNCIAS	78

1 INTRODUÇÃO

1.1 Relevância

Nos últimos anos têm sido notáveis os efeitos das alterações climáticas. São exemplos de tais efeitos a elevação do nível do mar, o aumento da temperatura global, o aquecimento dos oceanos, o encolhimento das camadas de gelos, entre outras. Apesar das mudanças climáticas representarem o ciclo natural da Terra devido a pequenas variações na sua órbita, tais mudanças tem a particularidade de não possuir precedentes nos últimos 1300 anos (NASA, 2016). Essas questões são, portanto, associadas ao fenômeno do aquecimento global que vem sendo estudado por diversas organizações científicas e tem recebido relativa atenção da sociedade em geral. Dentre as causas contribuintes para o aquecimento global, a principal está relacionada à emissão de dióxido de carbono na atmosfera. Este gás é liberado através de processos naturais, tais como a respiração animal e erupções vulcânicas, e através de atividades humanas, como a queima de combustíveis fósseis. Uma vez que cerca de 85 % da demanda energética é suprida por esses combustíveis (YANG et al., 2008), é conveniente e necessário que haja pesquisas neste âmbito na tentativa de diminuir os efeitos causados pela emissão de CO₂.

Os processos de Captura e Estocagem de Carbono (CCS) surgem com o objetivo de controlar tais efeitos a partir da separação do CO₂ dos outros gases emitidos, sendo este transportado e armazenado indefinidamente ou para posterior utilização. Dentre as etapas dos processos CCS, a captura do CO₂ é a que mais tem sido estudada, por representar a etapa mais complexa e, provavelmente, a mais cara (HEDIN, 2013). A complexidade da captura está relacionada, entre outros fatores, com as diferentes condições em que se encontra o gás e estas devem ser consideradas ao selecionar o sistema de captura mais adequado. Para o cenário de pós-combustão, é de se esperar baixa pressão relativa do gás CO₂ e altas temperaturas (entre 40 e 80 °C), devendo essas condições serem reproduzidas em testes para simular tal cenário (CHOU, 2013) A utilização de todos os gases que estão contidos na mistura gasosa de uma pós-combustão tornaria o estudo muito complexo e até mesmo inviável, de modo que uma composição binária 15 % CO₂ / 85% N₂ é considerada apropriada para simular as condições dos gases de queima e se configura como objeto de estudo deste trabalho (KARGARI e RAVANCHI, 2012).

Durante as últimas décadas, muito esforço tem sido dedicado ao desenvolvimento de novas tecnologias de captura e separação de CO₂, incluindo absorção física e química, separação por membranas e adsorção (CHOU, 2013). Apesar da absorção se configurar como tecnologia tradicional para este fim, o alto gasto energético devido à regeneração do solvente tem encarecido bastante o processo de captura de CO₂ dos gases de queima (ZHAO et al., 2013). Por causa disso, a adsorção está sendo bastante considerada em aplicações de captura de CO₂ devido ao potencial de redução do custo desse processo em gases de queima (HO et al., 2008). A viabilidade do mesmo, no entanto, vai depender, principalmente, das características do material utilizado como adsorvente.

Um bom adsorvente para capturar CO₂ deve ter os seguintes atributos: alta capacidade de adsorção, cinética rápida, alta seletividade por CO₂, condições brandas de regeneração, estabilidade durante os ciclos adsorção-dessorção, tolerância à presença de impurezas e baixo custo (SAYARI et al., 2011). Entre os diversos materiais estudados para a função de adsorventes na remoção do CO₂, aminas suportadas em sólidos porosos foram identificadas como sendo um dos materiais mais promissores devido à capacidade de carga semelhante às aminas líquidas, cinética aceitável, elevada seletividade, síntese simples e, principalmente, pela capacidade de adsorção melhorada na presença de água em comparação aos adsorventes físicos convencionais (REZAEI et al., 2015).

Desta maneira, os materiais mesoporosos à base de sílica vêm ganhando espaço no contexto da adsorção devido à necessidade de um suporte poroso que permita ancorar as aminas sem impedir a difusão do CO₂, com alta estabilidade mecânica e térmica nas condições de emissão dos gases de pós-combustão. Esse suporte deve acomodar moléculas de amina para proporcionar um ambiente que combine a alta afinidade de amina com CO₂ e as propriedades de um adsorvente poroso. São reportados na literatura vários estudos com sílicas mesoporosas para captura de CO₂, dentre elas MCM-41 (WANG et al., 2015; LE et al, 2014), MCM-48 (KIM et al., 2005), SBA-15 (VILARRASA-GARCÍA et al, 2014; SANZ et al., 2012; STUCKERT E YANG, 2011) e HMS (CHEN et al, 2010). Dentre estas, a SBA-15 se destaca pela simplicidade da sua síntese, alta estabilidade e ainda pela presença de microporos interconectando seus mesocanais, os quais contribuem positivamente no processo de fisissorção do gás (YAN et al., 2011).

Para avaliar a capacidade de adsorção dos materiais adsorventes é essencial a compreensão do equilíbrio termodinâmico, sendo esta etapa um estudo crítico para projetos de unidades industriais. A avaliação a partir de ensaios dinâmicos, no entanto, permite um estudo

mais aproximado e detalhado dos fenômenos que ocorrem em um processo industrial, uma vez que este ocorre de forma dinâmica. Os estudos estáticos e dinâmicos são complementares por estes representarem uma condição de equilíbrio. Apesar da existência de alguns estudos a respeito de processos dinâmicos em leito fixo com sílicas mesoporosas para a captura de CO₂ (SANZ-PÉREZ et al., 2013; OLEA et al., 2013), são poucos os trabalhos que exploram a etapa de dessorção do gás e da regeneração do material, sendo estes aspectos essenciais para a avaliação de um material adsorvente.

1.2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar o comportamento de uma sílica mesoporosa funcionalizada com 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) como adsorvente para a captura de CO₂ na presença de N₂, simulando as condições típicas de um cenário de pós-combustão, de modo a obter informações do material a respeito de capacidade de adsorção, seletividade, estabilidade e regenerabilidade. Para isso, foram perseguidos os seguintes objetivos específicos:

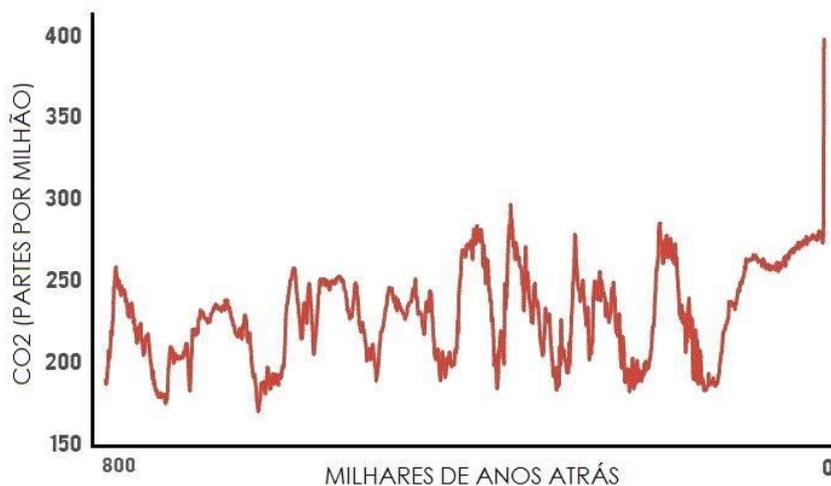
- a) Sintetizar a sílica mesoporosa do tipo SBA-15 e funcionalizar parte da amostra com APTES;
- b) Caracterizar as amostras, com e sem funcionalização com moléculas de amina, quanto às propriedades texturais, química superficial e estabilidade térmica;
- c) Levantar dados de equilíbrio de adsorção dos componentes puros CO₂ e N₂ e das misturas com composição molar 15 % CO₂/85 % N₂ para o material funcionalizado com APTES a diferentes temperaturas (25, 50 e 75 °C).
- d) Obter curvas de *breakthrough* em leito fixo para os gases puros CO₂ e N₂ (diluídos em hélio) e para a mistura de composição molar 15 % CO₂, 75 % N₂ e 10 % He;
- e) Analisar a dessorção dos gases através de passagem de gás inerte e, também, por aumento da temperatura;
- f) Comparar os resultados dos testes dinâmicos com os testes de equilíbrio nas mesmas condições;
- g) Avaliar a capacidade de adsorção do adsorvente em ciclos sucessivos, com e sem regeneração por aumento de temperatura.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Problemática do CO₂

O fenômeno da industrialização em ritmo crescente no contexto mundial causa um aumento exorbitante no consumo de energia. Como consequência óbvia disso, há um aumento do uso de combustíveis, principalmente os de origem fóssil, tais como carvão, óleo e gás natural que ainda desempenham um papel dominante na geração de energia. A Figura 1 mostra medidas de concentração de CO₂ na Terra com o passar dos anos.

Figura 1 – Medidas de concentração de CO₂ (em ppm)

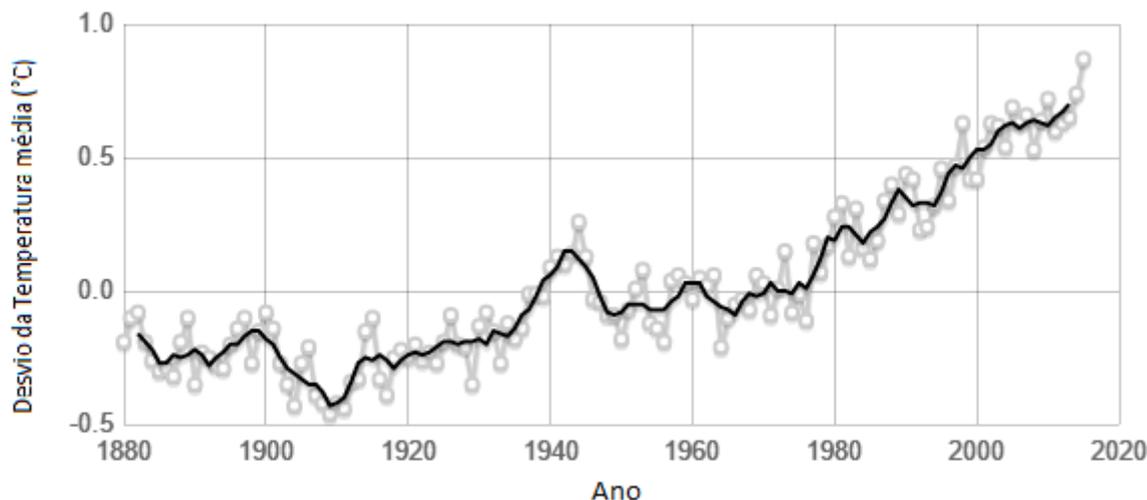


Fonte: Luthi et al., 2008

A Figura 1 evidencia um aumento drástico da concentração de CO₂ nos últimos séculos, sendo este aumento eminentemente relacionado ao uso de combustíveis fósseis em larga escala. A grande problemática é de cunho ambiental, uma vez que diversos estudos sugerem que o aumento da concentração de gases de efeito estufa, principalmente o CO₂, está relacionado ao fenômeno do aquecimento global e às conseqüentes alterações climáticas.

Outro estudo, também realizado pela NASA, consiste no acompanhamento da temperatura global desde 1880. A Figura 2 mostra como a temperatura vem se desviando da média nos últimos anos. O gráfico mostra que a temperatura está aumentando a cada registro, sendo o ano de 2015 o mais quente já registrado. Isto permite afirmar que o aumento da temperatura está relacionado com a emissão de CO₂, sendo de grande importância ambiental um controle dessas emissões.

Figura 2 – Variação anual da temperatura global com relação à média de 1951 - 1980



Fonte: climate.nasa.gov

Buscando encontrar solução para esse aumento, há três opções para reduzir as emissões totais de CO₂ na atmosfera: o uso eficiente da energia, a utilização de combustíveis não-fósseis (como energias renováveis) e o desenvolvimento de tecnologias para a captura e sequestro de CO₂. As mudanças na forma de utilização da energia, bem como a substituição da fonte energética implicam em resultados a longo prazo. Sabendo, ainda, que cerca de 80 % da demanda energética mundial é suprida por combustíveis fósseis, e tendo em vista a utilização da matriz energética predominantemente fóssil ainda por muitos anos, são necessários estudos para o aprimoramento dos processos CCS como tentativa de diminuir os efeitos causados pela emissão de CO₂ (LE et al., 2014; YANG et al., 2008).

A técnica CCS consiste em recolher CO₂, transportá-lo e armazená-lo por um período de tempo indeterminado, geralmente em grandes reservatórios geológicos do subsolo ou no fundo dos oceanos. A captura de CO₂ é, provavelmente, a etapa mais cara do CCS, e seu custo deve ser reduzido significativamente para que seja incorporada no sistema energético atual (HEDIN, 2013; BHOWN e FREEMAN, 2011). A CCS configura-se como uma importante opção tecnológica, pois permite que seja mantida a sua base de carbono existente, enquanto os efeitos climáticos do CO₂ sobre a Terra são minimizados (PIRES et al., 2011).

2.1.1 Cenários de captura

Existem diferentes tipos de sistemas de captura de CO₂ e a seleção do mesmo depende da concentração de CO₂ na corrente gasosa, da pressão da corrente gasosa e do tipo de

combustível (sólido ou gás). Levando em conta esses fatores, existem três abordagens principais para capturar CO₂ gerado a partir de um combustível fóssil primário (carvão, gás natural ou óleo), da biomassa, ou misturas destes combustíveis: oxi-combustão, pré-combustão e pós-combustão.

Os sistemas de oxi-combustão usam oxigênio (O₂) ao invés de ar para a queima do combustível primário, produzindo um gás composto principalmente por vapor de água e CO₂, este com composição maior que 80 % em volume. Nestes sistemas a queima do combustível exige uma alta pureza do O₂ (95 – 99 %) e, antes de armazenar o CO₂, deve-se remover os gases não condensados. A oxicomustão possui aplicações em fase de investigação em sistemas de turbina a gás (IPCC, 2011). No entanto, a maior parte dos equipamentos de combustão em serviço não suportaria as altas temperaturas atingidas por um processo de combustão com oxigênio puro.

Na pré-combustão, o combustível primário é tratado em um reator com vapor e ar ou oxigênio, produzindo gás de síntese. O monóxido de carbono (CO) reage, então, com o vapor, produzindo H₂ e CO₂, sendo este separado (IPCC, 2011). É uma concepção a ser adotada em novas plantas de geração de energia, em que o vetor energético passa a ser o hidrogênio em lugar do combustível rico em carbono.

Nos sistemas de pós-combustão, que representa a grande maioria das usinas de geração de energia térmica, o CO₂ é separado dos gases produzidos pela queima dos combustíveis primários com o ar. A corrente gasosa é constituída principalmente de nitrogênio (N₂) e contém uma porcentagem volumétrica de CO₂ baixa (3 – 15 % em volume) para ser capturada, além de vapor de água (CHOU, 2013; IPCC, 2011).

A composição exata de um gás de pós-combustão obtido a partir de uma usina termelétrica depende do projeto da mesma e da fonte de gás natural ou carvão, sendo em torno de 8-13 % molar de CO₂, 3-6 % molar de O₂, 10-16 % molar de H₂O e 71-76 % molar de N₂, liberado à pressão ambiente e temperatura na faixa de 40 a 80 ° C (KARGARI e RAVANCHI, 2012). O sistema binário CO₂-N₂ com uma composição 15 % CO₂ /85 % N₂ é, portanto, bem representativo para os gases de pós-combustão.

2.1.2 Técnicas de captura de CO₂

Dentre as etapas do conceito CCS (captura, compressão, transporte e armazenamento), a captura de CO₂ é a mais cara, representando cerca de 60 – 70 % do custo

total (BHOWN e FREEMAN, 2011). O estudo desta etapa é, portanto, o foco para a tentativa de redução dos custos.

Para remover o CO₂ dos gases de combustão em larga escala, têm sido propostas diferentes abordagens, tais como: absorção com solução aquosa, destilação criogênica, separação por membranas e adsorção. Dentre essas, a absorção utilizando soluções à base de aminas é considerada como a tecnologia de referência, amplamente utilizada na indústria química para o adoçamento de gases ácidos (JING et al, 2014; BHOWN e FREEMAN, 2011).

O processo de absorção química é baseado em uma reação ácido-base, em que o CO₂ (ácido) reage com uma solução de amina (base) a temperaturas na faixa de 40 – 60 °C. Após reagir com o CO₂, a solução “carregada” passa por uma etapa de regeneração, em que o solvente é aquecido para inverter a reação e liberar CO₂ gasoso o qual é, então, recolhido, comprimido e transportado para um reservatório de armazenamento. Apesar de ser a tecnologia mais madura para este fim, há inconvenientes relatados, tais como a alta demanda energética para a regeneração do solvente, a corrosão dos equipamentos e a degradação das aminas (ALKHABBAZ et al., 2014; BHOWN e FREEMAN, 2011; CHEN et al., 2010).

A tecnologia de separação por membranas para correntes gasosas é atraente, principalmente, porque não envolve mudança de fases, exige baixa manutenção e permite a operação em multi-estágios. Neste processo, as membranas comportam-se como barreiras semi-permeáveis capazes de separar substâncias por mecanismos diversos (difusão, peneira molecular, transporte iônico), funcionando como um filtro para separar um ou mais gases de uma corrente (OLAJIRE, 2010). As grandes desvantagens desta técnica são a baixa capacidade térmica de membranas comerciais disponíveis e a falta de membranas que possuam simultaneamente elevada permeabilidade e seletividade (KARGARI e RAVANCHI, 2012).

A destilação criogênica é um processo de separação de gases semelhante a outros processos de destilação tradicionais, porém ocorre a uma temperatura muito baixa, uma vez que é utilizado para separar componentes de misturas gasosas e não líquidas. Para separar o CO₂, por exemplo, a corrente de gases de combustão é resfriada até uma faixa de -100 a -135 °C e, em seguida, o CO₂ líquido é separado e comprimido até 100 – 200 atm (LEUNG et al., 2014). A grande vantagem deste processo está no fato do CO₂ ser obtido em alta pureza e pronto para ser transportado através de gasodutos ou navios. No entanto, a tecnologia é limitada a fluxos que contêm elevadas concentrações de CO₂, além de necessitar de uma alta demanda energética para a refrigeração (CHOU, 2013).

A adsorção é outra técnica de captura de gases que pode ser empregada em processos químicos industriais e consiste em um fenômeno no qual moléculas se aderem à superfície de um material sólido (adsorvente). Um processo de adsorção é basicamente constituído por dois passos, adsorção e dessorção, as quais operam num ciclo repetido. No passo de adsorção, a corrente de gás é alimentada a um leito de adsorvente sólido, o qual adsorve seletivamente o CO₂ (CHOU, 2013). Na etapa de dessorção, o adsorvente é regenerado, podendo essa regeneração ocorrer por alteração da pressão (diminuição) ou da temperatura (aumento) para liberar o CO₂ adsorvido (BHOWN e FREEMAN, 2011).

Tecnologias baseadas em adsorção são utilizadas em larga escala nas indústrias de processos químicos e têm atraído atenção significativa como uma alternativa eficiente para capturar CO₂. No entanto, são menos comuns porque as propriedades dos adsorventes e o *design* do processo influenciam fortemente a eficácia da separação, sendo imprescindíveis estudos de materiais adsorventes e processos correspondentes.

2.2 Fundamentos de Adsorção

A adsorção é um fenômeno espontâneo que ocorre sempre que um sólido é exposto a um líquido ou a um gás e consiste no enriquecimento de um material nas proximidades de uma interface (ROUQUEROL, 2014). A interação do fluido com o sólido acontece porque as forças superficiais deste não estão balanceadas ocorrendo, então, o aumento da concentração de moléculas do fluido na proximidade da superfície sólida (CRITTENDEN e THOMAS, 1998). As forças envolvidas na adsorção física incluem forças de van der Waals (atração e repulsão) e interações eletrostáticas compostas por polarização, dipolo e interações quadrupolos (RUTHVEN, 1984).

A adsorção possui grande importância tecnológica devido a sua utilização em larga escala nas mais diversas aplicações. Os materiais adsorventes podem ser utilizados como dessecadores, catalisadores ou suportes para catalisadores, podendo ser aplicados em processos de separação de gases, purificação de líquidos, liberação de fármacos, controle da poluição e para proteção respiratória (ROUQUEROL, 2014).

2.2.1 Adsorção física e adsorção química

Devido à complexidade da interação das moléculas adsorvidas com as moléculas do adsorvente, uma variedade de fenômenos pode ocorrer durante um processo de adsorção, tais como adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção) (KELLER e STAUDT, 2005). As forças de fisissorção são responsáveis pela condensação de vapores e pelos desvios do comportamento de gás ideal, enquanto as forças de quimissorção são responsáveis pela formação de compostos químicos (ROUQUEROL, 2014).

Na fisissorção, geralmente os calores de adsorção são baixos (2 – 10 kcal/mol), próximos à energia de condensação do adsorvivo, mais significativamente superiores quando a adsorção ocorre em poros mais estreitos. Ao ser fisicamente adsorvida, uma molécula mantém sua identidade e o processo pode ser considerado reversível. Este fenômeno geralmente ocorre em multicamadas a pressões relativamente altas (ROUQUEROL, 2014; RUTHVEN, 1984).

A quimissorção envolve a existência de ligações químicas entre o adsorbato e o adsorvente, apresentando calores de adsorção da mesma ordem de grandeza dos calores de reação (15 – 100 kcal.mol⁻¹). Se quimissorvida, uma molécula perde sua identidade, não sendo normalmente recuperada por dessorção. No caso da adsorção química, o processo ocorre em monocamada, ou seja, é restrita à primeira camada superficial do adsorvente (ROUQUEROL, 2014).

Apesar de algumas características permitirem a distinção dos tipos de adsorção, é importante salientar que há muitos casos intermediários (RUTHVEN, 1984) e casos em que ambos os fenômenos (físico e químico) ocorrem simultaneamente.

2.2.2 Isotermas de equilíbrio

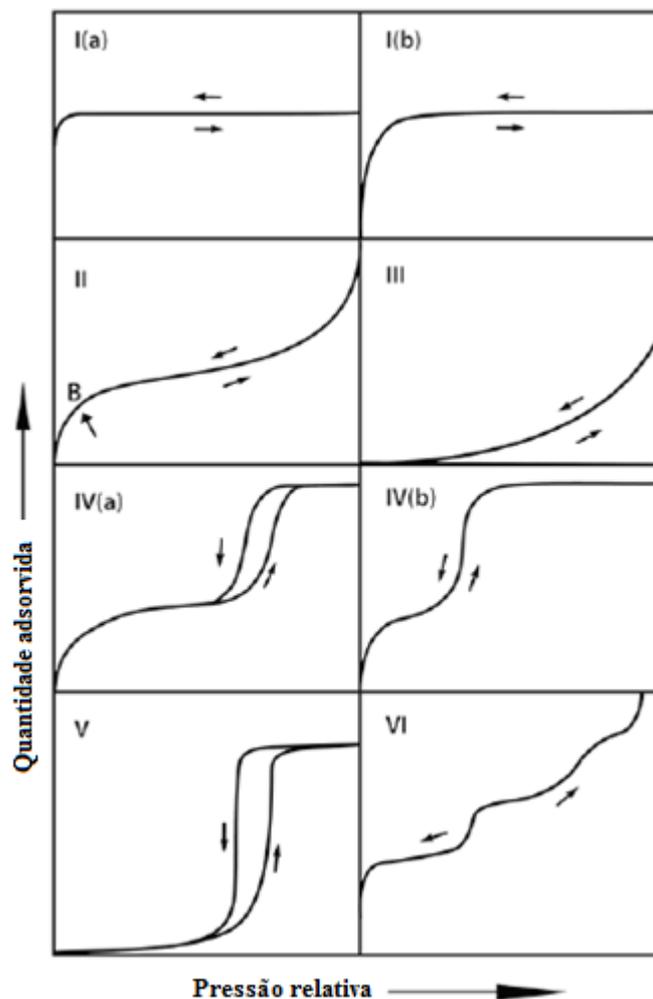
Nos estudos de adsorção, a determinação das isotermas é de fundamental importância para a compreensão do equilíbrio e para informações preliminares da estrutura dos adsorventes. O conhecimento a respeito do equilíbrio, por sua vez, é importante para avaliar a capacidade de adsorção pelos adsorventes, sendo crítico para o projeto de unidades industriais. A isoterma de adsorção é uma função que descreve a quantidade adsorvida em equilíbrio com a pressão de um gás ou vapor a temperatura constante (ROUQUEROL et al., 2014). São utilizadas para a caracterização de sólidos porosos e na concepção de processos de adsorção

industriais, sendo importantes para gases puros e misturas gasosas (KELLER e STAUDT, 2005).

A determinação das isotermas de componentes gasosos puros pode ser realizada essencialmente a partir de dois métodos experimentais: manométrico e gravimétrico. No método manométrico, a quantidade de gás removida da fase gasosa é medida (através da variação da pressão do gás livre), enquanto no método gravimétrico é medida a alteração de massa do adsorvente (THOMMES et al., 2015).

Em relação ao formato das isotermas de equilíbrio de adsorção, uma nova classificação foi adotada pela IUPAC em 2015. A Figura 3 evidencia os oito tipos de isotermas propostos.

Figura 3 – Tipos de isotermas de adsorção



Fonte: Adaptada de Thommes et al. (2015)

Isotermas reversíveis do tipo I são características dos sólidos microporosos. Enquanto a do tipo I (a) se referem a materiais microporosos que possuem microporos localizados numa faixa estreita, a tipo I (b) está relacionada a materiais que têm distribuição de tamanho de poro em um intervalo mais amplo, incluindo microporos mais largos e mesoporos estreitos (THOMMES et al., 2015; ROUQUEROL et al., 2014).

As isotermas do tipo II são obtidas por adsorventes de natureza não-porosa ou macroporosa. O ponto B (figura 1) corresponde à conclusão da cobertura de uma monocamada, e a curvatura mais gradual indica uma sobreposição da monocamada e o aparecimento da multicamada (THOMMES et al., 2015).

No caso de uma isoterma tipo III, as interações adsorvente-adsorbato são fracas e não há formação de monocamada identificável. Esse formato é característico de sólidos não-porosos ou macroporosos (THOMMES et al., 2015).

As isotermas tipo IV são obtidas por adsorventes mesoporosos. Na região de baixas pressões, são semelhantes às do tipo II, mas em pressões mais elevadas apresentam um platô de saturação. As isotermas do tipo IV (a) exibem histerese, que é associada com o enchimento e esvaziamento dos mesoporos por condensação capilar. As isotermas do tipo IV (b) são menos comuns e completamente reversíveis (THOMMES et al., 2015; ROUQUEROL et al., 2014).

Isotermas do tipo V são semelhantes às do tipo III a baixas pressões relativas, ou seja, também indicam fracas interações adsorvente-adsorbato. Podem ser observadas em isotermas de água em adsorventes hidrofóbicos microporosos ou mesoporosos. (THOMMES et al., 2015).

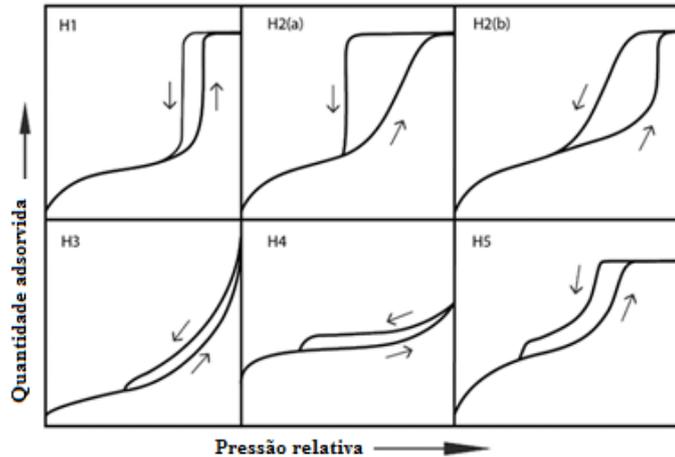
Por fim, as isotermas reversíveis do tipo VI representam a adsorção camada por camada sobre uma superfície bastante uniforme. É um tipo de isoterma relativamente raro (ROUQUEROL et al., 2014).

As histereses surgem quando as curvas de adsorção e dessorção não coincidem, sendo este efeito relacionado ao tamanho e morfologia dos poros. Assim como as isotermas, as histereses são classificadas de acordo com a IUPAC. A Figura 4 mostra os tipos de histerese mais comumente existentes nas isotermas.

Nesse contexto, faz-se necessário o conhecimento a respeito da classificação dos poros de acordo com seu tamanho para, assim, definir um tipo de adsorvente em relação às suas características. A classificação da *International Union of Pure Applied Chemistry* (IUPAC) de 1985 estabelece três categorias: microporo, poro de diâmetro interno até 2 nm; mesoporo, poro

de diâmetro interno entre 2 e 50 nm; e macroporo, poro de diâmetro interno maior que 50 nm (THOMMES et al., 2015).

Figura 4 – Classificação das histereses



Fonte: Adaptada de Thommes et al. (2015)

2.2.3 Modelos de equilíbrio

As isotermas de adsorção informam a respeito do equilíbrio entre fases. Existem modelos capazes de representar o equilíbrio entre a fase adsorvida e a fase fluida. Os modelos mais difundidos na literatura com suas respectivas equações estão evidenciados na Tabela 1.

Tabela 1 – Modelos de isotermas de adsorção

Modelo da Isotherma	Equação do Modelo (sorbato puro)	Extensão Multicomponente
Lei de Henry	$q = bP$	Não aplicável
Langmuir	$q = \frac{q_m bP}{1 + bP}$	$q_i = \frac{q_{m,i} b_i P_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j P_j}$
Freundlich	$q = bP^{1/n}$	Não aplicável
Sips	$q = \frac{q_m (bP)^{1/n}}{1 + (bP)^{1/n}}$	$q_i = \frac{q_{m,i} (b_i P_i)^{1/n_i}}{1 + \sum_{j=1}^n (b_j P_j)^{1/n_j}}$
Toth	$q = \frac{q_m bP}{[1 + (bP)^n]^{1/n}}$	Não aplicável

Nas equações dos modelos descritos na Tabela 1, q é a concentração da fase adsorvida em equilíbrio com a pressão P , q_m é a concentração máxima da fase adsorvida, b é um parâmetro de afinidade entre adsorbato e adsorvente e n é um parâmetro empírico relacionado com o nível de heterogeneidade da superfície.

O Modelo de Langmuir é considerado o mais simples para representar a adsorção em monocamada sendo, por isso, o mais utilizado para ajustar dados de equilíbrio de adsorção (YANG, 1997). Neste modelo, considera-se a existência de um número bem definido e localizado de sítios, todos estes semelhantes sob o ponto de energético, sendo cada sítio capaz de adsorver apenas uma molécula não ocorrendo interação alguma entre elas. Este modelo estendido às isotermas de misturas também é muito utilizado, porém apresenta a desvantagem de, muitas vezes, não ajustar bem os dados numa ampla faixa de pressão. Na tentativa de obter uma derivação desse modelo que predissesse melhor os dados de equilíbrio, foi desenvolvido o modelo de Langmuir Multi-Sítio o qual considera que as moléculas são adsorvidas em mais de um tipo de sítio (NITTA et al., 1984). A Equação 1 mostra o modelo quando é considerada a existência de dois tipos de sítios de adsorção.

$$q = \frac{q_{m,1} \cdot b_1 P_1}{1 + b_1 P_1} + \frac{q_{m,2} \cdot b_2 P_2}{1 + b_2 P_2} \quad (1)$$

Na sua forma estendida, o modelo de Langmuir pode apresentar uma derivação chamada de Langmuir Multi-região Estendido. Este modelo considera diferenças nas capacidades de adsorção saturadas de adsorbatos diferentes em uma mistura para diferentes sítios de adsorção. Alguns sítios podem ser exclusivos de algumas moléculas devido à inexistência de competição, mesmo quando outro tipo de molécula está presente (BAI e YANG, 2001). As Equações 2 e 3 mostram como é abordado o modelo quando se considera a competição de componentes em um tipo de sítio. Neste caso, as letras representam os componentes do adsorbato e os números estão relacionados ao tipo sítio. Há, portanto, uma equação para cada componente em cada um dos tipos de sítios de adsorção.

$$q_{A,1} = \frac{q_{m,A} \cdot b_A \cdot P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \quad (2)$$

$$q_{B,1} = \frac{q_{m,B} \cdot b_B \cdot P_B}{1 + b_B P_B + b_A P_A} \quad (3)$$

2.3 Adsorventes

Um passo primordial em estudos de adsorção é a escolha do adsorvente, configurando-se como desafio o desenvolvimento de adsorventes que tenham características vantajosas em relação aos conceitos de capacidade de adsorção, seletividade, cinética, regenerabilidade e, ainda, estabilidade mecânica e térmica.

2.3.1 Características de um bom adsorvente

Para o caso específico de captura de CO₂ a partir dos gases de queima, tema deste estudo, Sayari et al. (2011) elencaram características dos adsorventes, bem como a interferência dessas no processo:

Alta capacidade de adsorção de CO₂: Essa propriedade é avaliada a partir da isoterma de adsorção, com foco nas condições relevantes para tratamento de gases de combustão, ou seja, menos de 0,4 bar de pressão parcial de CO₂ com uma pressão total de gás de 1-2 bar e temperatura abaixo de 70 – 80 °C.

Cinética rápida: Em processos dinâmicos, como adsorção em colunas de leito fixo, essa propriedade afeta a capacidade de retenção no ponto de ruptura (*breakthrough*). A determinação de propriedades cinéticas, como a difusão, é uma das questões mais desafiadoras porque envolve parâmetros que nem sempre podem ser diretamente medidos.

Alta seletividade para o CO₂: A seletividade para o CO₂ tem um impacto direto no grau de pureza do produto e, para os gases de combustão, é ideal que o adsorvente retenha o mínimo possível de gás nitrogênio.

Fácil regeneração: O ciclo de adsorção-dessorção pode ser obtido através da oscilação da temperatura, pressão (ou vácuo), concentração ou, ainda, uma combinação dos mesmos. O fenômeno da regeneração está relacionado às interações adsorvente-adsorbato. Quando estas são muito fortes o resultado é uma alta capacidade de adsorção e uma consequente regeneração difícil, ao passo que interações fracas resultam em baixa capacidade de adsorção, mas em uma fácil regeneração. Portanto, é importante salientar que deve haver um balanceamento dessas interações, não devendo ser nem muito fortes, nem muito fracas.

Estabilidade durante os ciclos de adsorção-dessorção: Essa propriedade é fundamental porque o tempo de vida determina a frequência da substituição do adsorvente, impactando diretamente nos fatores econômicos do processo.

Tolerância à presença de umidade e outras impurezas: Geralmente os gases de combustão são representados pelo sistema binário CO₂-N₂ para efeitos de estudos, porém neles estão presentes água e impurezas como O₂ e SO₂. É importante, então, haver um estudo a respeito deste fato, uma vez que o grau de tolerância e afinidade pode afetar de maneira significativa a estratégia utilizada e a separação de CO₂.

2.3.2 Adsorventes utilizados para a captura de CO₂

Diversos materiais têm sido avaliados e desenvolvidos para a captura de CO₂ a partir dos gases de queima, dentre eles carbono ativado, estruturas metalorgânicas (MOFs) e zeólitas. Os carbonos ativados possuem vantagens devido à sua ampla disponibilidade, baixo custo e alta estabilidade térmica (SAYARI et al., 2011). Os MOFs e as zeólitas são considerados promissores por conta da alta capacidade de adsorção e seletividade de CO₂ (SAHA et al., 2012; KIM et al., 2012).

Esses materiais têm sido considerados para aplicações em baixas temperaturas, porém a capacidade de adsorção e a seletividade dos mesmos diminuem bastante com aumentos moderados de temperatura (CHEN et al., 2010). Em cenários de pós-combustão, onde as temperaturas variam entre 45 e 75 °C, processos de quimissorção podem ser mais adequados para a captura de CO₂.

As aminas suportadas em sólidos têm sido identificadas como sendo um dos materiais promissores devido à alta capacidade de carga, semelhantes às aminas líquidas, cinéticas aceitáveis, elevada seletividade, síntese simples e pela melhoria da capacidade na presença de água comparada a adsorventes tradicionais (REZAEI et al., 2015). No entanto, um suporte microporoso limita a quantidade de aminas que se pode incorporar no sólido, mantendo sua acessibilidade. É nesse contexto que os materiais mesoporosos vêm ganhando espaço. Esses materiais possuem um poro maior capaz de acomodar moléculas de amina para desenvolver um processo que combine a alta afinidade de amina com CO₂ e as propriedades de um adsorvente poroso. Os materiais mesoporosos mais citados na literatura como suportes utilizados na captura de CO₂ são as sílicas MCM-41 (LOGANATHAN et al., 2016; WANG et al., 2015; LE et al., 2014), MCM-48 (SANTOS et al., 2015; KIM et al., 2005), SBA-15 (SANZ-PÉREZ et al.,

2016; VILARRASA-GARCÍA et al, 2014; SANZ et al., 2012; STUCKERT E YANG, 2011) e HMS (CHEN et al, 2010).

Dentre essas, a SBA-15 possui características mais convenientes como o tamanho do poro e a espessura da parede. Esses fatores contribuem para que o suporte seja poroso e robusto, com alta estabilidade mecânica e térmica nas condições dos gases de pós-combustão. Ela ainda se destaca dentre outras pela simplicidade da sua síntese e pela presença de interligações microporosas entre seus mesocanais as quais facilitam a difusão, contribuindo positivamente no processo de fisissorção (VILARRASA-GARCÍA et al., 2015; YAN et al., 2011).

A funcionalização dos materiais porosos com moléculas de amina pode ser feita por impregnação ou por ancoramento. A impregnação é feita por carregamento/confinamento de grandes quantidades de polímeros de amina, enquanto o ancoramento é baseado na reação química entre grupos silanóis superficiais e moléculas de aminossilano (VILARRASA-GARCÍA et al., 2014). Algumas das moléculas de amina reportadas na literatura são polietilenoimina ou PEI e tetraetilenopentamina ou TEPA por impregnação (SANZ-PÉREZ et. al., 2013) e 3-aminopropil-trietoxysilano ou APTES (VILARRASA-GARCÍA et al., 2014), monoetanolamina ou MEA, dietanolamina ou DEA, pentaetilenhexamina ou PEHA por ancoramento (WEI et al., 2013).

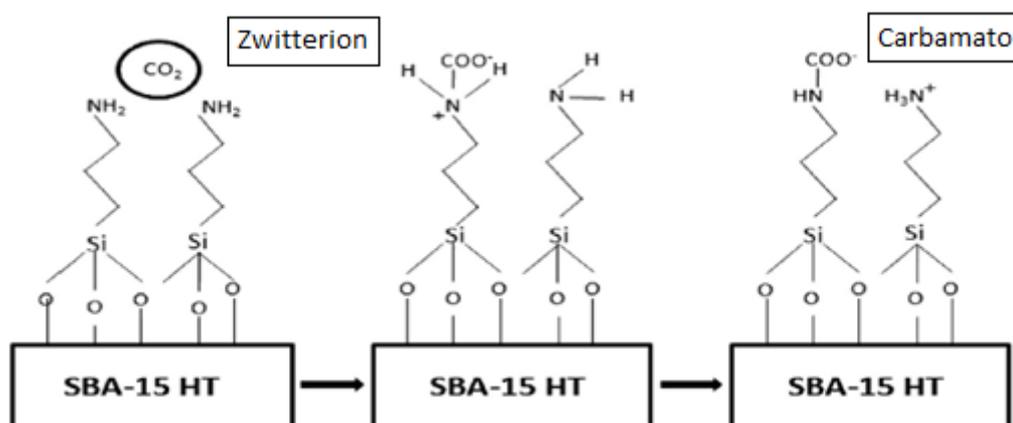
Stuckert e Yang (2011) analisaram a captura de CO₂ do ambiente utilizando zeólitas e SBA-15 funcionalizada com aminas. Neste aspecto as zeólitas tiveram melhor desempenho em condições secas, porém na presença de umidade quase toda a capacidade de adsorção foi perdida, enquanto a SBA-15 com amina melhorou sua capacidade de adsorção em condições úmidas.

Sanz et al. (2012) estudaram a relação das distribuições dos grupos amino na funcionalização da SBA-15 com a capacidade de adsorção de CO₂. Os resultados obtidos foram suficientes para afirmar que a técnica de funcionalização pode influenciar o desempenho dos materiais; dentre as técnicas avaliadas, o ancoramento possibilitou o favorecimento da difusão do CO₂ através de toda estrutura.

A Figura 5 mostra um esquema do mecanismo de ligação das moléculas de amina com o CO₂ em condições anidras, proposto por Sayari et al. (2011). O grupo amina possui um átomo de nitrogênio que tem dois elétrons livres, suficiente para que haja um ataque nucleofílico ao átomo de carbono do CO₂, dando origem ao intermediário *zwitterion*. Este é, então, desprotonado por outra molécula de amina e origina o carbamato, estabelecendo a

ligação química. É importante observar que para capturar uma molécula de CO_2 são necessárias duas moléculas do grupo amina. Teoricamente, em condições de umidade, uma molécula de água faria o mesmo papel de uma molécula de NH_2 , explicando o fato pelo qual a capacidade de adsorção aumenta na presença de água.

Figura 5 – Mecanismo de ligação entre uma amina primária e uma molécula de CO_2



Fonte: Adaptado de Vilarrasa-García et al. (2014).

Devido à reversibilidade da reação mostrada na Figura 5, os materiais podem ser regenerados a temperaturas não muito altas ($50 - 100\text{ }^\circ\text{C}$) por processos TSA, VSA ou por combinação de ambos, sendo possível a obtenção do CO_2 puro e do adsorvente regenerado (SANZ-PÉREZ et al., 2013).

Calores de adsorção mais elevados em adsorventes de amina suportada em comparação com adsorventes físicos convencionais criam condições termodinâmicas favoráveis ao aumento da capacidade de adsorção a baixas pressões parciais de CO_2 , tais como aquelas encontradas nos gases exaustos. Porém, calores de adsorção muito elevados também levam a uma maior necessidade de energia para dessorver o CO_2 durante a regeneração do adsorvente. A recuperação pode ser conseguida através de oscilações de pressão (PSA) ou de temperatura (TSA). Utilizando PSA, a alteração da pressão de grandes volumes de gás associados com correntes de gás diluídas pode tornar o processo pouco rentável para a captura e sequestro de carbono. Além disso, a completa dessorção do CO_2 não é atingida a temperatura ambiente com materiais de amina porque o CO_2 quimissorvido exige um aumento da temperatura para ser dessorvido (DARUNTE et al., 2016). Para utilização desses adsorventes, portanto, é provavelmente mais conveniente a utilização de TSA.

Santos et al. (2015) avaliou um estudo de microcalorimetria realizado a 30 °C com as sílicas mesoporosas MCM-41 pura e funcionalizada com aminas primárias, secundárias e terciárias. Os resultados mostraram que o calor de adsorção diminui à medida que o número de grupos amino secundários aumenta. Os dados sugerem, também, que as aminas são saturadas em cerca de 3 bar e, a partir de tal pressão, o processo físico de adsorção é preponderante ao fenômeno químico.

2.4 Adsorção em Leito Fixo

A avaliação dos adsorventes a partir de ensaios em leito fixo permite um estudo mais aproximado e detalhado sobre a dinâmica de adsorção que ocorre em um processo industrial. Os ensaios em leito fixo consistem em preencher uma coluna empacotada com adsorvente regenerado, ou seja, livre de adsorbato, e alimentar essa coluna com um gás ou com uma mistura gasosa para avaliar as variações de concentrações na fase fluida e na fase sólida com o tempo e com a posição ao longo do comprimento do leito.

A dinâmica de adsorção em um leito fixo baseia-se na zona de transferência de massa (ZTM), considerada como a porção do leito na qual o adsorbato é transferido para o adsorvente. A Figura 6 evidencia o movimento progressivo da ZTM, o que se traduz em uma resposta da concentração de sorbato à saída do leito conhecida como curva *breakthrough*. Esta curva representa a dinâmica de adsorção de um componente sobre um adsorvente em uma coluna de leito fixo ao longo do tempo, considerando efeitos de equilíbrio termodinâmico, dispersão hidrodinâmica e fenômenos de transferência de calor e massa até que haja a completa saturação do adsorvente.

Ao iniciar a passagem de fluido através da coluna, começa a haver uma transferência de massa do fluido para o sólido adsorvente na entrada do leito. Saturando-se essa região, a zona onde ocorre a transferência de massa move-se progressivamente e o fluido vai entrando em contato com o sólido regenerado até a saída da coluna.

À medida que a disponibilidade de adsorvente na coluna vai se extinguindo, o adsorbato começa a ser detectado na saída do leito. Este exato instante da saída do adsorbato é chamado de tempo de *breakthrough* ou *breakpoint*. A partir deste instante, cada vez mais adsorbato deixa a coluna e isso acontece até que o adsorvente esteja totalmente saturado. Desta forma, o equilíbrio é alcançado e não há mais transferência de massa fluido-sólido.

A fim de comparar diferentes adsorventes sob as mesmas condições, o *breakpoint* não seria o ideal para a determinação da capacidade de adsorção. Isto porque este parâmetro desconsidera os efeitos de dispersão no fenômeno de transferência das moléculas que, graficamente, está relacionado ao formato da curva.

O formato da curva *breakthrough* é determinado primordialmente pelo tipo de isoterma de adsorção, sendo também influenciada por não-idealidades em relação à situação governada apenas pelo equilíbrio termodinâmico. Estas não idealidades fazem com que a frente de adsorção seja mais ou menos dispersiva por meio da dispersão de massa e de calor na direção axial e das resistências à transferência de calor e de massa na partícula (YANG, 1997).

O tempo estequiométrico, por sua vez, representa o tempo em que um adsorbato com isoterma favorável deixa a coluna considerando que a frente de concentração se deslocasse idealmente como uma onda de choque e, conseqüentemente, a *breakthrough* teria o formato de um degrau. Esta definição permite a comparação entre dois materiais sob mesmas condições com a relação de que quanto maior este valor, maior é a quantidade adsorvida.

A Figura 6 mostra como está relacionado o perfil de concentração e o comportamento da curva de *breakthrough*. Na curva, t_b representa o tempo de *breakthrough*; t_{est} o tempo estequiométrico; e, t_s o tempo de saturação.

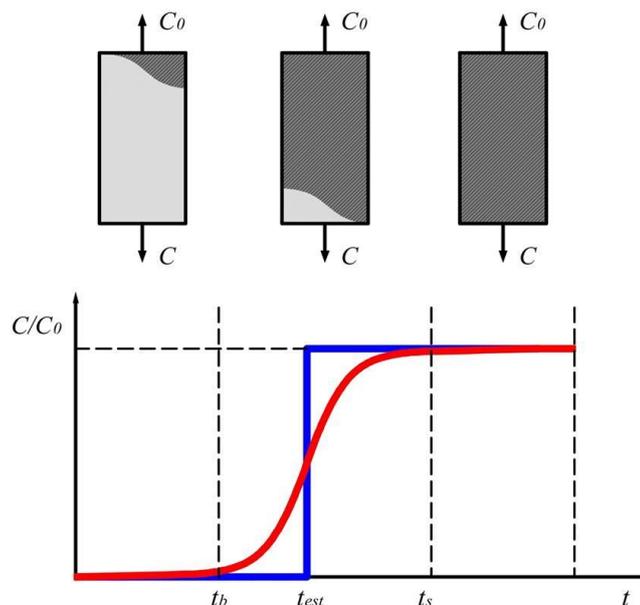


Figura 6 – Relação entre o perfil de concentração (1) e a curva de *breakthrough* (2)

O estudo do comportamento da dessorção dos gases em leito fixo é de fundamental importância, uma vez que, para a utilização material adsorvente ser considerada viável, o mesmo deve ser utilizado várias vezes. Com base nisso, deve ser avaliada a regenerabilidade do adsorvente para se ter uma ideia de quantos ciclos adsorção/dessorção o adsorvente pode ser submetido sem haver perda considerável da capacidade de retenção.

Diversos estudos em leito fixo foram realizados para estudar o comportamento de materiais em processos dinâmicos para captura de CO₂ em cenários de pós-combustão. Têm sido reportados na literatura ensaios em leito fixo com carbonos ativados (RIOS et al., 2014), zeólitas (STUCKERT e YANG, 2011), MOFs (LIU et al., 2012) e sílicas mesoporosas funcionalizadas com moléculas de amina. Dentre os últimos, os estudos são inúmeros devido aos diferentes tipos de moléculas de amina, aos diferentes tipos de funcionalização e aos diferentes tipos de suportes.

Wei et al. (2013) estudaram adsorção em leito fixo para avaliar o processo de captura de CO₂ utilizando a SBA-15 impregnada com pentaetilenohexamina PEHA em diferentes temperaturas, na faixa de 25 a 125 °C. Através das curvas de *breakthrough*, foi observado que o aumento da temperatura é acompanhado por um aumento da capacidade de adsorção até 80 °C e, após esta, há uma diminuição da capacidade de adsorção. Neste caso, esta é a temperatura onde melhor se contrabalanceiam os efeitos cinéticos e termodinâmicos.

Hanh et al. (2015) avaliaram a cinética de adsorção de CO₂ para a SBA-15 funcionalizada com TEPA. Através das curvas *breakthrough* foi possível estudar a influência de H₂O ao variar a sua composição na mistura simulada de gás de queima e concluir que, com as condições deste estudo, a presença de água nos gases de queima não prejudica o desempenho dos adsorventes impregnados com amina.

Olea et al. (2013) estudaram a SBA-15 com poro expandido impregnada com moléculas de amina do tipo PEI para a captura de CO₂ de uma mistura gasosa contendo CO₂, O₂, Ar e água. Através da curva *breakthrough* obtida para o CO₂ em leito fixo, concluiu-se que a capacidade de adsorção determinada por este método foi superior ao obtido em condições anidras. Resultados complementares permitem concluir que materiais deste tipo mostram uma potencial capacidade para ser aplicada em escala industrial em técnicas TSA e VSA.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Adsorvente

3.1.1 Síntese da SBA-15

A síntese de SBA-15 foi realizada por via hidrotérmica, como descrita por Vilarrasa-Garcia *et al.* (2014), com algumas modificações. As massas das substâncias foram medidas em uma balança eletrônica digital com quatro casas decimais. Foram adicionados 4,5607 g de plurônico 123 (P123) a 160 mL de solução 1,3 M de HCl, sob agitação, acrescentando-se, logo em seguida, 0,0520 g de NH₄F (agente expensor de poros). A mistura permaneceu em agitação até a completa dissolução do P123. Após 1 h, foram adicionados 9,76 g de TEOS gota a gota, deixando a solução sob agitação durante 24 h. Passado esse tempo, a mistura foi colocada em autoclave de teflon e colocada para secar em estufa a 100 °C por 48 h. Em seguida, o sólido foi lavado com 200 mL de água destilada e levado à estufa para secar a 120 °C por 24 h. Por fim, o material foi calcinado sem fluxo de ar, a 550 °C durante 5 h.

3.1.2 Funcionalização da SBA-15 com APTES

A funcionalização do suporte com APTES foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Hiyoshi *et al.* (2005). 4,4 g do suporte, previamente aquecido na mufla a 120 °C por 12 h, foi adicionado a uma solução de APTES em tolueno (20 % v/v), permanecendo sob agitação e refluxo por 24 h a 90 °C. Após esse tempo, o sólido foi lavado com tolueno, filtrado e secado a 120 °C. A agitação foi controlada com a maior potência possível sem formação de vórtice na solução.

3.1.3 Caracterização

A sílica SBA-15, tanto pura quanto funcionalizada com APTES, foi caracterizada utilizando os métodos e as técnicas descritos a seguir.

3.1.3.1 Análise textural

As amostras de SBA-15 pura e SBA-15 funcionalizada com APTES foram caracterizadas através de isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K no equipamento Autosorb-1 MP (*Quantachrome*, EUA). Este equipamento funciona baseado no método volumétrico, sendo o volume adsorvido de um fluido, no caso N₂ saturado, medido através da diferença de pressão antes e após o equilíbrio de adsorção ser estabelecido. Antes das análises, cada uma das duas amostras foi pesada e regenerada. A regeneração das amostras foi realizada sob vácuo (10⁻⁵ bar) e à temperatura de 120 °C, durante 4 horas. Essa temperatura foi escolhida para ser utilizada em todos os testes de regeneração deste trabalho, baseada nos dados de análise termogravimétrica obtidos no trabalho de Vilarrasa-García et al. (2014).

A partir das isotermas de N₂ foi possível determinar as propriedades texturais das amostras como área superficial, volume total de poros e volume de microporos.

Área superficial específica

A área superficial específica das amostras foi determinada por meio do método BET (Brunauer-Emmett-Teller) (ROUQUEROL et al., 2014). Este método é o mais utilizado para avaliar tal parâmetro em materiais porosos e consiste em aplicar a equação BET na sua forma linearizada (Equação 4).

$$\frac{P/P_0}{n(1 - P/P_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (4)$$

sendo: n o número de moles adsorvidos na pressão relativa P/P_0 ; n_m o número de moles adsorvidos na monocamada e C um parâmetro empírico relacionado com a energia de adsorção.

Ao plotar o gráfico da Equação 4 na faixa de pressões relativas de 0,05 a 0,35, é possível conhecer o valor de n_m necessário para a determinação da área superficial específica, a qual é obtida através da Equação 5.

$$a_S(BET) = n_m N_A \sigma_S \quad (5)$$

em que: a_s é a área superficial específica, N_A é o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{-23} \text{ mol}^{-1}$) e σ_s é a área média da molécula de N_2 adsorvida na monocamada completa, assumido geralmente como $0,162 \text{ nm}^2$ (ROUQUEROL et al., 2014).

A determinação da área superficial específica é importante porque este parâmetro está geralmente associado à quantidade de sítios ativos para a adsorção física, bem como à disponibilidade de área para funcionalização da superfície do material.

Volume total de poros

A determinação do volume total de poros também é feita através da isoterma de adsorção de N_2 a 77 K. Para tal, basta conhecer o volume adsorvido na maior pressão relativa atingida, ou seja, em $P/P_0 \approx 1$ e fazer uso da Equação 6.

$$\hat{V}_{po} = n_{ads} \frac{M_{N_2}}{\rho_{N_2(l)}} \quad (6)$$

onde n_{ads} é o número de moles adsorvidos na pressão relativa máxima, M_{N_2} é a massa molar do N_2 ($28,09 \text{ g mol}^{-1}$) e $\rho_{N_2(l)}$ é a densidade de nitrogênio líquido ($0,809 \text{ g cm}^{-3}$).

Volume de microporos

Para determinar o volume de microporos do material adsorvente, foi utilizada a Equação de Dubinin-Radushkevich (DR). Este modelo foi baseado na teoria do potencial de Polanyi, no qual os dados da isoterma são expressos na forma de uma curva característica independente da temperatura.

O potencial de Adsorção de Polanyi (A) é um parâmetro essencial, estando evidenciado na Equação 7.

$$A = RT \ln \frac{P_0}{P} \quad (7)$$

sendo T a temperatura e R a constante universal dos gases ideais.

Usualmente, a curva característica é expressa pela Equação 8.

$$\frac{V}{V_0} = \exp \left[\left(-\frac{A}{E} \right)^2 \right] \quad (8)$$

sendo V o volume que pode ser adsorvido em uma dada pressão relativa P/P_0 , V_0 o volume total que pode ser adsorvido e E a energia característica de um sistema.

Uma combinação das equações 7 e 8 torna possível a obtenção do modelo de DR, evidenciado pela Equação 9.

$$\log \left(\frac{V}{V_0} \right) = -D \log_{10}^2 \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (9)$$

onde D é uma constante empírica da equação.

Em termos de mols adsorvidos, a Equação 9 pode ser reescrita como a Equação 10.

$$\log_{10}(n_{(po)}) = \log_{10}(n_{(po)(mic)}) - D \log_{10}^2 \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (10)$$

onde $n_{(po)}$ é o número de moles adsorvidos em uma pressão P e $n_{(po)(mic)}$ é a quantidade total de moles que pode ser adsorvida nos microporos.

Ao traçar um gráfico $\log_{10}(n_{(po)})$ versus $\log_{10}^2 P_0/P$, localiza-se uma região linear, sendo possível calcular o valor de $n_{(po)(mic)}$. A faixa de aplicação dessa equação é entre 10^{-5} e 0,4 de pressão relativa, uma vez que valores anteriores a 10^{-5} representam a região de ultramicroporos, enquanto valores superiores a 0,4 estão relacionados à existência de mesoporos.

Com a Equação 11 é possível, então, determinar o volume de microporos.

$$\hat{V}_{po(mic)} = n_{po(mic)} \frac{M_{N_2}}{\rho_{N_2(l)}} \quad (11)$$

Distribuição de tamanho de poros

A distribuição de tamanho de poros, obtida também através das isotermas de N_2 a 77 K, é importante para prever o comportamento de adsorção por simulação molecular e pode

ser útil no desenvolvimento de novos adsorventes. Neste estudo, foi utilizado o método BJH (Barret-Jayner-Halenda) (BARRET *et al.*, 1951). É fundamental que os ensaios sejam feitos com muito cuidado, principalmente no que diz respeito ao tempo suficiente para que o equilíbrio de adsorção seja atingido em cada ponto.

3.1.3.2 Difração de raios-X (DRX)

A técnica de DRX foi realizada a baixo ângulo para determinar o arranjo estrutural e para identificar as possíveis fases cristalinas dos sólidos sintetizados. Para tal, utilizou-se um difratômetro automático X'Pert Pro MPD equipado com detector X'Celerator. Foram obtidas medidas para 2θ entre 1 e 10° .

3.1.3.3 Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN)

Esta técnica é de grande importância no propósito deste trabalho, uma vez que a quantidade de nitrogênio na amostra funcionalizada em comparação à matriz porosa informa a respeito da eficácia da funcionalização. As análises químicas elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas utilizando um analisador LECO CHNS 932 para determinar a quantidade desses átomos nas amostras em base mássica, antes e depois da funcionalização com as amins. A determinação de Nitrogênio, por exemplo, foi feita através da combustão das amostras a 1100°C em oxigênio puro para formar óxido de nitrogênio (NO) e, então, quantificar os elementos através de cromatografia gasosa.

A cobertura de APTES na superfície foi determinada através da Equação 12

$$\% \text{ APTES na superfície} = \frac{\text{molar}N \cdot 2 \cdot N_A}{3,7S_{BET}} \cdot 100 \quad (12)$$

onde S_{BET} é a área superficial específica da sílica funcionalizada com APTES, em $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; $\text{molar}N$ é a concentração molar de nitrogênio determinada a partir dos resultados da Análise Elementar, em $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ e N_A é a constante de Avogadro. O número 2 refere-se à consideração de que dois grupos de silanóis reagem com dois grupos etóxi de cada molécula de APTES e o número 3,7 foi assumido como sendo a densidade dos grupos silanóis, como determinado por Shenderovich *et al.* (2003).

3.1.3.4 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Esta técnica foi realizada com o objetivo de observar o ordenamento do sólido. As micrografias foram obtidas a partir de um microscópio Philips CCCM 200 Supertwin-DX4 de alta resolução equipado com um sistema digital para aquisição de imagens.

3.2 Adsorbato

Para os experimentos realizados no desenvolvimento desta pesquisa foram utilizados os gases: hélio, dióxido de carbono e nitrogênio. A Tabela 2 resume as especificações de cada gás de acordo com o fornecedor, *White Martins Praxair Inc.* (Brasil).

Tabela 2 – Propriedades dos gases utilizados nos experimentos

Gases	Pureza (%)
Dióxido de Carbono	99,8
Hélio	99,999
Nitrogênio	99,999

Fonte: Autoria própria.

3.3 Medidas do Equilíbrio de Adsorção

O estudo do equilíbrio de adsorção foi feito através de testes experimentais e modelos, sendo estes imprescindíveis para a avaliação do material nas condições propostas.

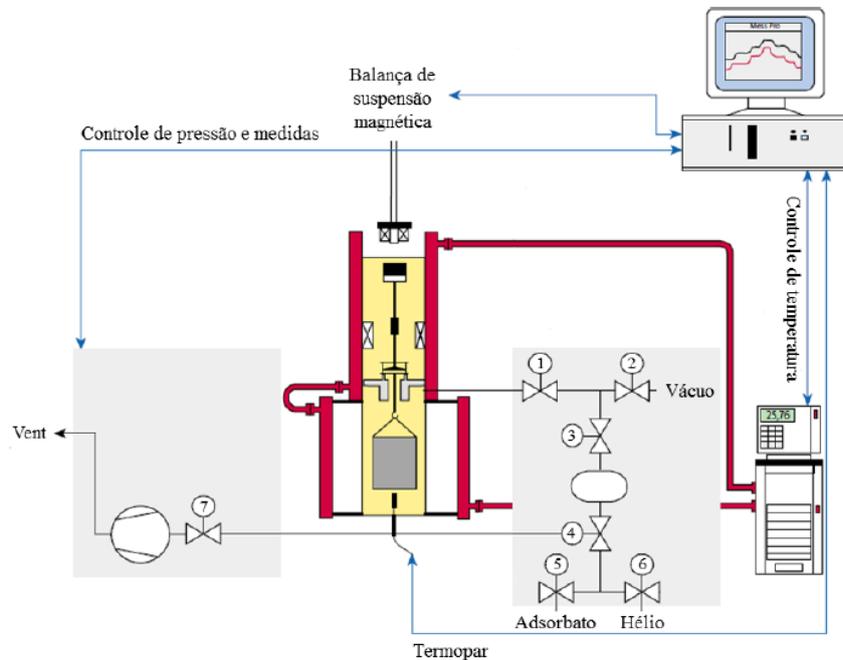
3.3.1 Isotermas de equilíbrio de adsorção

Para avaliar o material quanto à capacidade de adsorção, foram realizados testes gravimétricos em uma balança de suspensão magnética da marca *Rubotherm* (Bochum, Alemanha). Um esquema da balança é mostrado na Figura 7.

As medidas gravimétricas da balança têm resolução de 0,01 mg e podem ser realizadas desde o vácuo até 15 bar de pressão e até 500 °C. Isso é possível porque a balança propriamente dita é separada da atmosfera de medição por meio de um acoplamento de suspensão magnética composto por um eletroímã que fica fora da célula de medição e por um

ímã fixo que fica dentro da célula onde a amostra de adsorvente é colocada. O acoplamento magnético detecta a variação de massa, sendo esta transmitida à balança.

Figura 7 – Esquema da balança de suspensão magnética



Fonte: Bastos-Neto, 2005.

Neste estudo foram realizados ensaios gravimétricos para a obtenção de isotermas de adsorção puras de CO_2 e N_2 e binárias com composição 15 % CO_2 / 85 % N_2 a temperaturas de 25, 50 e 75 °C para o intervalo de pressão 0 – 12 bar. A obtenção das isotermas a diferentes temperaturas permite uma comparação do uso do material adsorvente.

Antes das amostras serem submetidas aos testes de equilíbrio, foram desgasificadas a temperatura constante de 120 °C durante 4 h sob vácuo (0,01 bar). Nesta etapa há a remoção de qualquer substância que tenha sido adsorvida e é de fundamental importância para que seja possível conhecer o percentual de massa perdido, parâmetro utilizado nos cálculos dos testes dinâmicos em leito fixo.

A determinação dos dados de equilíbrio consiste em, após o tempo de desgasificação, submeter a amostra a incrementos sucessivos de pressão, em cada um dos quais são quantificadas alterações da massa da amostra com relação à pressão, até o equilíbrio ser atingido.

A variação de massa registrada pela balança dá-se como descrito pela Equação 13.

$$\Delta m(P, T) = m_{ex}(P, T) - (V_B + V_S) \cdot \rho_g(P, T) \quad (13)$$

Observa-se que, além da variação de massa (Δm), para calcular a massa adsorvida em excesso (m_{ex}), é necessário determinar o volume dos componentes suspensos dentro da balança (V_B) e o volume específico do sólido adsorvente (V_S). Para calcular V_B , realiza-se um experimento padrão, porém sem utilizar adsorvente, enquanto V_S é medido de maneira similar ao experimento para obter a isoterma, utilizando a amostra e gás hélio como adsorbato, uma vez que, nas condições deste estudo, a quantidade adsorvida deste gás é desprezível.

A densidade do gás, ρ_g , é determinada a partir de uma equação de estado nas condições específicas de pressão e temperatura. Neste caso, foi utilizada a equação dos gases ideais.

Não foram realizadas correções dos valores de concentração adsorvida em excesso para valores absolutos porque, na faixa de pressão em que foram feitos os testes, os desvios de quantidades absolutas e quantidades em excesso são negligenciáveis (DREISBACH et al., 1999).

3.3.2 Modelos de equilíbrio

Primeiramente, o ajuste aos dados foi realizado com o modelo de Sips para as isotermas de N₂ e de CO₂ e a extensão desse modelo foi adotada para as isotermas de mistura. O modelo de Sips simples e estendido é representado matematicamente pelas equações 14 e 15, respectivamente.

$$q = \frac{q_m (bP)^{1/n}}{1 + (bP)^{1/n}} \quad (14)$$

$$q_i = \frac{q_{m,i} (b_i P_i)^{1/n_i}}{1 + \sum_{j=1}^n (b_j P_j)^{1/n_j}} \quad (15)$$

sendo q_m o parâmetro de capacidade máxima de adsorção do gás, b o parâmetro de afinidade entre o adsorvente e o adsorbato e n o parâmetro que representa a heterogeneidade da superfície do sólido. Os índices i e j identificam os gases CO₂ e N₂. Teoricamente, o parâmetro n é o mesmo para os dois gases, uma vez que está relacionado à heterogeneidade do adsorvente.

O modelo de Langmuir, descrito matematicamente pela Equação 16, foi também utilizado no ajuste aos dados de equilíbrio do N_2 .

$$q = \frac{q_m \cdot bP}{1 + bP} \quad (16)$$

Os parâmetros b e q_m representam, respectivamente, a afinidade entre o adsorvente e o fluido e a capacidade máxima de adsorção.

Considerando que o CO_2 é adsorvido por dois diferentes tipos de sítio, um relativo à fisissorção e o outro à quimissorção, para o ajuste aos dados do CO_2 puro, utilizou-se o modelo de Langmuir Duplo-Sítio, mostrado pela Equação 17.

$$q = \frac{q_{m,1} \cdot b_1 P_1}{1 + b_1 P_1} + \frac{q_{m,2} \cdot b_2 P_2}{1 + b_2 P_2} \quad (17)$$

As parcelas da soma contida na Equação 17 se referem às contribuições de quantidades adsorvidas nos dois tipos de sítios considerados, de modo que a primeira parcela representa a adsorção química e a segunda representa a contribuição por adsorção física.

Para as isotermas de mistura, o modelo de ajuste adotado foi uma extensão do modelo anterior, chamado de Langmuir Multi-região Estendido. Este modelo pressupõe que em um tipo de sítio (sítio 1) há a competição de N_2 e CO_2 na adsorção, enquanto no outro tipo (sítio 2) são adsorvidas apenas moléculas de CO_2 . Por uma questão de consistência termodinâmica, a capacidade máxima de adsorção para ambos os gases no sítio 1 é assumida como sendo a mesma. O modelo de Langmuir Multi-região Estendido, descrito pelas Equações 18 a 21, foi usado para prever a adsorção da mistura.

$$q_{CO_2,1} = \frac{q_{m,CO_2,1} \cdot b_{CO_2,1} \cdot P_{CO_2}}{1 + b_{CO_2,1} P_{CO_2} + b_{N_2} P_{N_2}} \quad (18)$$

$$q_{N_2,1} = \frac{q_{m,N_2} \cdot b_{N_2} \cdot P_{N_2}}{1 + b_{CO_2,1} P_{CO_2} + b_{N_2} P_{N_2}} \quad (19)$$

$$q_{CO_2,2} = \frac{(q_{m,CO_2} - q_{m,N_2}) \cdot b_{CO_2} \cdot P_{CO_2}}{1 + b_{CO_2} P_{CO_2}} \quad (20)$$

$$q_{N_2,2} = 0 \quad (21)$$

Nestas equações, observa-se que para quantificar a massa adsorvida, é levada em consideração a competição dos gases.

3.3.3 Seletividade CO_2/N_2

A seletividade CO_2/N_2 foi determinada a partir da quantidade molar obtida através dos modelos de ajustes de Langmuir Multi-região e Sips Estendido. Para a comparação dos valores de seletividade, foi considerada a pressão de 1 bar com a composição binária típica dos gases de queima. A Equação 22 mostra, matematicamente, como é feita essa determinação.

$$S_{CO_2/N_2} = \frac{q_{CO_2} y_{N_2}}{q_{N_2} y_{CO_2}} \quad (22)$$

sendo q_{CO_2} e q_{N_2} as quantidades adsorvidas de cada gás, e y_{CO_2} e y_{N_2} as frações molares dos gases na mistura.

3.3.4 Microcalorimetria de adsorção

A entalpia de adsorção de CO_2 foi determinada para a SBA-15 funcionalizada com APTES a temperaturas de 25, 50 e 75 °C. Para isso foram realizados experimentos de medição de calor de forma direta com a utilização do calorímetro C80 da Setaram. Este dispositivo permite a determinação da isoterma de adsorção e da entalpia de adsorção simultaneamente. Foi utilizado o método descontínuo para injetar o gás, uma vez que desta maneira a interação gás-sólido é identificada com mais facilidade (ROUQUEROL et al., 2014). Com o microcalorímetro acoplado ao sistema volumétrico foi possível calcular, através de balanços de massa e de energia da fase gás, a quantidade adsorvida, utilizando dados medidos de pressão, volume e temperatura. Antes de cada experimento, o adsorvente foi regenerado em alto vácuo

a 120 °C. Os experimentos de adsorção de CO₂ para todas as temperaturas foram feitos no intervalo de pressões de 0,05 a 1 bar.

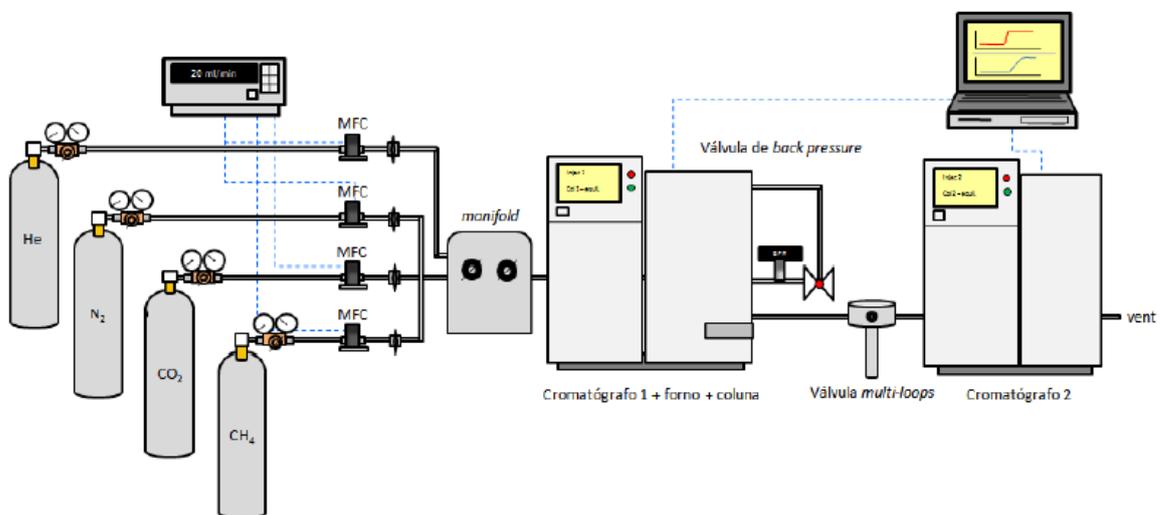
3.4 Testes Dinâmicos

Tendo conhecimento de que a amostra funcionalizada apresentou melhores características como adsorvente para o objetivo deste trabalho, foram realizados testes dinâmicos com este material para obter mais informações a respeito deste para as condições específicas do estudo.

3.4.1 Aparato experimental

Para a obtenção das curvas *breakthrough* mono e multicomponentes, foi utilizada uma Unidade de Leito Fixo (ULF) cujo esquema é mostrado na Figura 8.

Figura 8 – Unidade de leito fixo



Fonte: Rios (2015).

A ULF é composta por válvulas reguladoras de pressão, controladores de vazão, um medidor de fluxo contínuo, uma válvula *multi-loops*, um multímetro e dois cromatógrafos conectados em série. Os ensaios consistem em alimentar uma coluna de leito fixo com uma mistura de composição definida e avaliar a capacidade de retenção dos gases pelo adsorvente.

Nestes testes, o primeiro cromatógrafo foi utilizado como um forno e nele está contida a coluna de leito fixo empacotada com o adsorvente em estudo, sendo crucial na etapa de regeneração do material e para manter o sistema com a temperatura desejada. O segundo cromatógrafo foi utilizado para a análise das amostras capturadas na válvula *multi-loops*, ou seja, para a obtenção das curvas *breakthrough*, sendo utilizado, também, na etapa de calibração do padrão de análise.

Utilizando a unidade ilustrada na Figura 8 foram realizados testes mono e multicomponentes diluídos em gás hélio. A presença deste gás na mistura é uma exigência do detector do cromatógrafo, que é do tipo TCD.

Antes dos testes para a obtenção das curvas de *breakthrough*, foram realizadas algumas ações preliminares como a calibração dos medidores de vazão volumétrica, a determinação do tempo morto e a calibração do cromatógrafo para análise dos gases em estudo.

3.4.2 Pré-tratamento da amostra

Antes do experimento para a obtenção das curvas *breakthrough*, a coluna foi pré-tratada para a regeneração do adsorvente. O pré-tratamento do adsorvente foi feito no próprio local de análise, consistindo em submeter o material a um fluxo de 18 mL/min de hélio a 120 °C por 4 h. Após isso, o sistema foi resfriado até a temperatura de análise e os fluxos foram ajustados para as condições do experimento. Este procedimento foi repetido para cada corrida de experimento.

A calibração do cromatógrafo foi realizada da seguinte maneira: deixou-se passar a mistura gasosa pelo material adsorvente por um tempo suficientemente longo para garantir a saturação do leito; com este saturado, foram capturadas e analisadas algumas amostras. Uma vez que a composição de entrada era conhecida e a de saída era igual a de entrada, foi possível obter uma relação da área do pico com a concentração de gás e, a partir daí, encontrar a relação de C/C_0 com o tempo.

3.4.3 Perfil da concentração com o tempo

Os ensaios para a obtenção do perfil de concentração com o tempo consistem em alimentar a coluna contendo o adsorvente com a mistura gasosa e, em tempos pré-definidos, medir a concentração de cada componente gasoso na saída da coluna.

A Tabela 3 sumariza os valores de vazão volumétrica, os quais foram escolhidos para obter a mistura com composição molar desejada. Cada um desses ensaios foi feito a temperaturas de 25 e 75 °C.

Para cada um dos ensaios realizados a mistura gasosa entrou na coluna empacotada com o adsorvente e, nos tempos definidos previamente, as alíquotas de gás foram capturadas à saída do leito até a completa saturação do leito. A captura das amostras nos tempos definidos foi possível pela existência de uma placa de eventos instalada no cromatógrafo 450 GC, sendo essas amostras analisadas pelo cromatógrafo 430 GC, permitindo a obtenção da razão da concentração de saída pela concentração de entrada para cada componente nos tempos desejados.

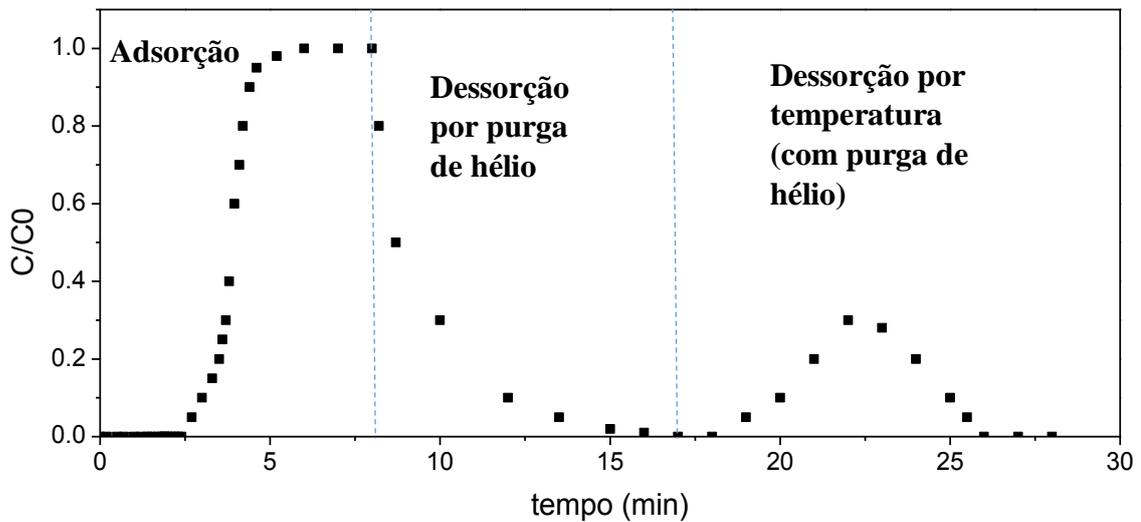
Tabela 3 – Vazões volumétricas dos gases em cada teste

Ensaio	Vazão (mL.min ⁻¹)		
	CO ₂	N ₂	He
1	12	-	68
2	-	60	20
3	12	60	8

Fonte: Autoria própria.

Com o adsorvente já saturado, a entrada de gases, com exceção do hélio, foi interrompida, sendo capturadas amostras até que não mais fosse identificada a presença de CO₂ ou de N₂ na saída da coluna. Esta etapa foi realizada para avaliar o comportamento da dessorção dos gases utilizando apenas um fluxo de gás inerte (ou redução da pressão parcial dos adsorbatos); no caso, o mesmo fluxo utilizado nas etapas de regeneração, ou seja 18 mL.min⁻¹. Para verificar a existência de gás ainda adsorvido na coluna mesmo após a passagem de gás hélio e a queda da concentração de sorbato a zero, foi aplicada ao sistema uma rampa de temperatura de 2 °C/min até 120 °C (temperatura usada na regeneração do material), permanecendo nesta temperatura sob o fluxo de hélio até que CO₂ ou N₂ não mais fosse detectado, ou seja, até que o sólido estivesse regenerado. A Figura 9 ilustra um esquema dos ensaios dinâmicos em leito fixo quando realizado com apenas um gás. É importante destacar que a adsorção de mais de um gás no material sólido apresentaria um perfil de concentração diferente, uma vez que há competição dos gases pelos sítios ativos do adsorvente.

Figura 9 – Esquema ilustrativo do perfil de concentração relativa nas etapas de adsorção e dessorção



Fonte: Autoria própria.

3.4.4 Determinação das quantidades adsorvidas e dessorvidas

1ª Etapa – Adsorção dos gases

A determinação das quantidades adsorvidas e dessorvidas de cada gás foi realizada a partir das curvas *breakthrough* obtidas através dos testes em leito fixo.

Para o cálculo da quantidade adsorvida, foi utilizada a definição de tempo estequiométrico, representado matematicamente pela Equação 21.

$$t_{est} = \int \left(1 - \frac{C}{C_0} \right) dt \quad (23)$$

Como pode ser observado na Equação 23, o tempo estequiométrico é determinado a partir da área sobre a curva do perfil de concentração na etapa de adsorção. Este tempo é essencial para o cálculo da quantidade de gás retida na coluna, evidenciado na Equação 24.

$$n_T = \dot{n}_{ent} \cdot t_{est} \quad (24)$$

sendo n_T o número de mol retido na coluna e \dot{n}_{ent} o fluxo molar de gás alimentado na coluna.

No entanto, n_T representa toda a quantidade de gás retida na coluna, inclusive a que não está adsorvida. Para obter o número de mol de gás adsorvido na coluna (n_{ads}), da quantidade total retida deve ser subtraída a quantidade que se encontra no gás contido na fração de vazios da coluna (n_{fluido}), como mostra a Equação 25.

$$n_{fluido} = \frac{y_i \cdot P \cdot \varepsilon_L \cdot V}{R \cdot T} \quad (25)$$

sendo y_i a fração molar do gás na mistura, P a pressão total a qual é submetida a coluna, ε_L a porosidade do leito, V o volume da coluna, R a constante universal dos gases e T a temperatura na qual ocorre o experimento.

A porosidade do leito, por sua vez, foi calculada fazendo-se uso da Equação 26.

$$\varepsilon_L = 1 - (\widehat{V}_P + \widehat{V}_S) \cdot \rho_L \quad (26)$$

sendo \widehat{V}_P e \widehat{V}_S , respectivamente, o volume de poros e o volume de sólido, ambos específicos, e ρ_L a densidade do leito. Vale salientar que \widehat{V}_P foi determinado através das isoterma de N_2 a 77 K, descrito na Seção 3.1.3.1 e \widehat{V}_S através de ensaios de equilíbrio de adsorção com o gás hélio, tendo sua descrição na Seção 3.3.1.

2ª Etapa: Dessorção através do fluxo de gás hélio

A determinação da quantidade de gás desorvida ao submeter o adsorvente a um fluxo de gás hélio é feita a partir do gráfico que relaciona vazão molar de gás com o tempo. A área deste gráfico representa o número de mol liberado da coluna com a passagem de gás inerte e é representada pela Equação 27.

$$n_{des} = \int \dot{n}_{sai} dt \quad (27)$$

sendo \dot{n}_{sai} a vazão molar de saída do gás.

Os limites da integral evidenciada na Equação 27 serão os tempos quando a mistura gasosa contendo o gás de análise é interrompida e os tempos quando não mais é liberado esse

gás na saída da coluna com a passagem de gás, ou seja, quando a concentração do gás na saída é nula.

3ª Etapa: Dessorção por aumento da temperatura

De forma semelhante, a quantidade de gás desorvida após a aplicação de uma rampa de temperatura foi calculada usando a Equação 27. Os limites da integral, no entanto, foram os tempos em que a rampa é iniciada e, semelhantemente, os tempos quando não mais é liberado esse gás na saída da coluna.

É possível calcular o gasto de energia utilizado para desorver o CO₂ nesta etapa a partir do conceito de calor sensível. Dessa forma, conhecendo-se as condições de vazão de hélio, variação de temperatura, taxa de aquecimento e estimando um valor para o calor específico a pressão constante do gás, o calor necessário para a regeneração do gás pode ser determinado. A Equação 28 foi utilizada para estimar o calor necessário.

$$Q = \dot{n}c_p \int_{t_0}^t ktdt \quad (28)$$

sendo: Q o calor sensível a ser calculado, \dot{n} a vazão molar da corrente gasosa utilizada para a desorção, c_p o calor específico deste gás de purga, no caso hélio e k a taxa de aquecimento. Os limites da integral da Equação 28 correspondem aos tempos relacionados às temperaturas inicial e final da etapa de aquecimento.

Sabendo o tempo de aquecimento e a quantidade de CO₂ liberada nesta etapa, é possível determinar a quantidade de calor utilizada para que cada mol de CO₂ fosse liberado.

3.4.5 Seletividade

A seletividade foi, também, determinada a partir das curvas de *breakthrough*. Para isso, após determinar a quantidade molar retida de cada gás na coluna, foi possível determinar a seletividade utilizando a Equação 22.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

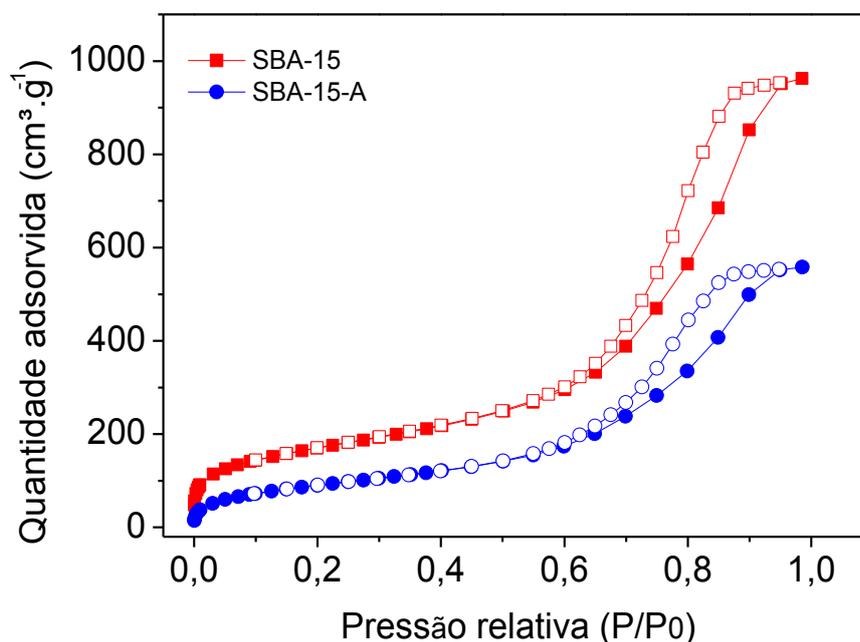
Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados dos testes de equilíbrio e dos testes dinâmicos para o material estudado. Previamente às isotermas de adsorção e às curvas de *breakthrough*, haverá uma discussão acerca da caracterização do adsorvente.

4.1 Caracterização do Adsorvente

4.1.1 Propriedades texturais

As propriedades texturais dos adsorventes foram determinadas a partir de isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K. A Figura 10 mostra as isotermas obtidas para a SBA-15 antes e após a funcionalização com APTES.

Figura 10 – Isoterma de N_2 a 77 K para a SBA-15 pura e funcionalizada com APTES. Símbolos cheios – adsorção; símbolos vazios – dessorção



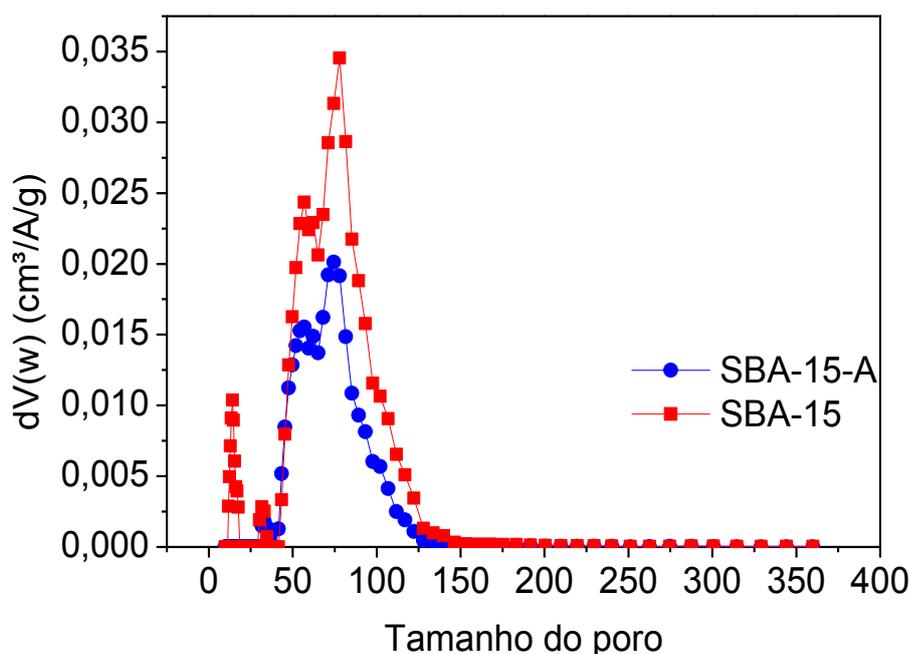
Ao comparar as isotermas de adsorção de N_2 do material antes e após a funcionalização com APTES, é possível observar que o volume poroso do material disponível para a adsorção de N_2 diminuiu. Tal fato é um indício de que as moléculas de APTES foram

realmente “ancoradas” na sílica, bloqueando uma parte do volume poroso disponível à adsorção.

As isotermas de ambas amostras apresentaram formatos semelhantes e, de acordo com a classificação da IUPAC, são do tipo IVa, típicas de materiais mesoporosos em que a condensação/evaporação capilar é acompanhada por histerese. O tipo de histerese, por sua vez, é semelhante a do tipo H2(b), que ocorre em estruturas de poros mais complexas, sendo observado em sílicas mesocelulares e em algumas sílicas mesoporosas (THOMMES et al., 2015).

Na Figura 11 são mostradas a distribuição de tamanhos de poros para as duas amostras, obtidas pelo método BJH utilizando o ramo da adsorção.

Figura 11 – Distribuição de Tamanho de Poros para as amostras de SBA-15 pura e funcionalizada com APTES, segundo o método BJH aplicado ao ramo da adsorção



A distribuição de tamanho de poros mostra que as amostras apresentam poros mais predominantes na região dos mesoporos. O material puro contém microporos que não são mais evidentes após a funcionalização, bem como uma menor quantidade de mesoporos na mesma faixa de tamanhos após o “ancoramento” de APTES. O que ocorreu, provavelmente, foi a ocupação parcial dos poros da sílica pura com as moléculas de amina, o que sugere que estas foram “ancoradas” com sucesso no suporte. Tal afirmação pode ser reforçada com a

determinação das propriedades texturais do material antes (SBA-15) e após a funcionalização (SBA-15-A). Essas propriedades texturais são evidenciadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Propriedades texturais dos adsorventes obtidas a partir da Isoterma de N₂ a 77 K

Propriedades	SBA-15	SBA-15-A
Área superficial específica (m ² g ⁻¹)	610	194
Volume total de poros (cm ³ g ⁻¹)	1,49	0,86
Volume de microporos (cm ³ g ⁻¹)	0,22	0,10

A área superficial específica da SBA-15 pura está de acordo com os valores geralmente encontrados para esta classe de materiais mesoporosos. A diminuição no valor desta propriedade reforça as afirmações supracitadas de que realmente houve o “ancoramento” das moléculas de amina. Uma discussão semelhante é atribuída também aos parâmetros de volume de poros e de microporos. Apesar dos indícios da análise textural, a confirmação de que realmente houve a funcionalização da superfície da matriz com as moléculas de APTES é obtida através de uma análise elementar. A Tabela 5 mostra resultados de áreas superficiais para a SBA-15 pura e quando funcionalizadas com diferentes moléculas de aminas.

Tabela 5 – Resultados de área superficial para a SBA-15 pura e funcionalizada com aminas em diferentes proporções

Área superficial SBA-15 pura (m ² .g ⁻¹)	Amina (conc. vol/vol)	Área superficial SBA-15 funcionalizada (m ² .g ⁻¹)	Referência
587	PEI (30)	153	SÁNZ-PÉREZ et al. (2013)
587	TEPA (30)	220	SÁNZ-PÉREZ et al. (2013)
737	DETA (23)	272	HAHN et al. (2015)
737	PEI (18)	257	HAHN et al. (2015)
692	DT	166	OLEA et al. (2013)
679	APTES (20)	207	VILARRASA-GARCÍA et al. (2015)
452	PEHA (30)	127	WEI et al. (2013)

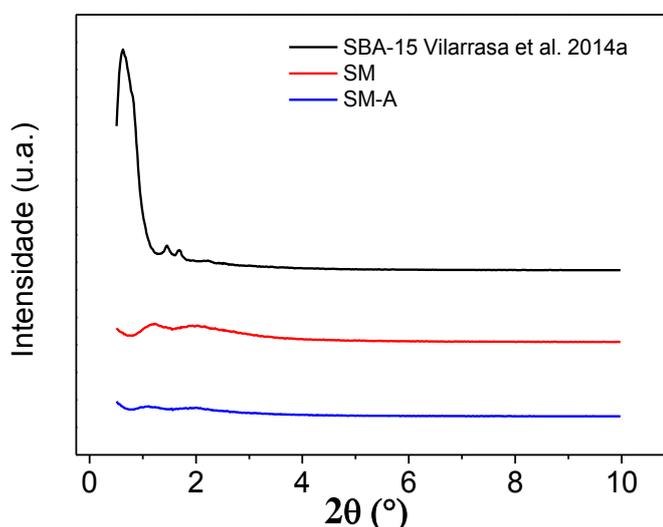
Os trabalhos citados na Tabela 5 baseiam-se na mesma metodologia para a síntese da SBA-15, a partir do trabalho de Zhao et al. (1998). Como esperado, as áreas superficiais

específicas são da mesma ordem de grandeza para todos os casos. A variação da área superficial específica depende da substância utilizada na funcionalização e da quantidade desta substância que foi ligada ao suporte, o que justifica o bloqueio dos poros do material.

4.1.2 Difração de raios-X

A Figura 12 traz os difratogramas em baixo ângulo para as amostras pura e funcionalizada com APTES, bem como um resultado para o material sintetizado convencionalmente.

Figura 12 – Difratogramas de Raios-X para a SBA-15 antes e depois da funcionalização com APTES



Um típico DRX de SBA-15 convencional possui três picos bem definidos identificados em (100), (110) e (200), caracterizando um arranjo hexagonal de poros (PARFENOV et al., 2014). No caso deste trabalho, é possível observar apenas dois pequenos ombros de baixa intensidade, o que pode significar que o material não possui a forma hexagonal comumente encontrada. Vilarrasa-García et al. (2014) estabeleceram que, de fato, ao adicionar NH_4F , o comprimento dos mesocanais diminuiu, provocando uma diminuição drástica na intensidade de reflexão (100) em relação à SBA-15 tradicional. Em muitos casos, a sílica adquire uma conformação semelhante a uma espuma mesocelular (VILARRASA-GARCÍA et al., 2014), confirmados pelos resultados de microscopia eletrônica de transmissão que serão mostrados na próxima seção.

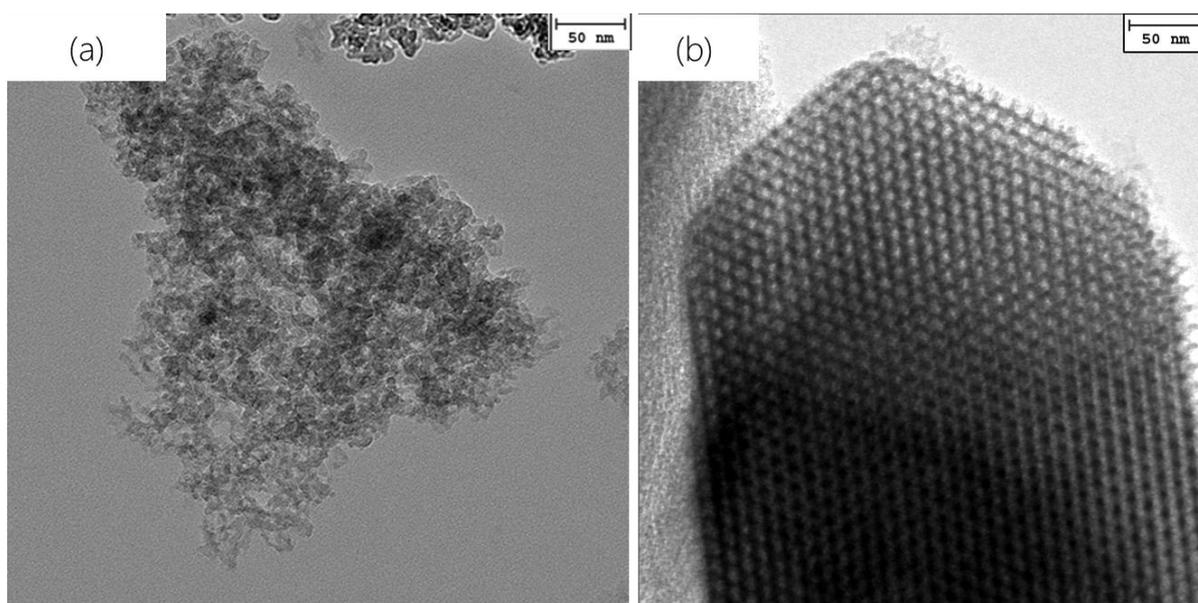
Esses resultados permitem afirmar que o material não possui a estrutura hexagonal ordenada característica da SBA-15. É conveniente, portanto, referir-se às amostras, a partir de agora, com uma definição mais geral, como sílica mesoporosa (SM) e sílica mesoporosa funcionalizada com APTES (SM-A).

Ao realizar a funcionalização com APTES na matriz de SBA-15, observa-se que a amostra exibe o mesmo padrão de difração, indicando que não há mudanças consideráveis na estrutura do material após a funcionalização. No entanto, a intensidade dos ombros diminuiu, provavelmente por causa do enchimento dos poros com compostos orgânicos, evitando a difração de raios X através da estrutura. Resultados semelhantes foram encontrados por Sanz-Pérez et al. (2013).

4.1.3 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As microscopias eletrônicas de transmissão são mostradas na Figura 13. Esses resultados confirmam os testes de DRX de que o material não possui a estrutura hexagonal ordenada característica da SBA-15, apresentando-se semelhante a uma esponja mesocelular, como definida por Vilarrasa-García et al. (2014).

Figura 13 – Microscopias eletrônicas de transmissão da (a) sílica sintetizada neste trabalho e (b) SBA-15 convencional dos resultados de Vilarrasa-García et al. (2014).



Fonte: Autoria própria.

4.1.4 Análise CHN

A determinação da quantidade dos átomos de Carbono (C), Hidrogênio (H) e Nitrogênio (N) foi realizada para as amostras antes e após a funcionalização com aminas. Estes valores estão resumidos na Tabela 6.

Tabela 6 – Composição mássica dos elementos de carbono, hidrogênio e nitrogênio para a sílica antes e após a funcionalização com APTES

Amostra	% C	% H	% N	C/N
SBA-15	0,135	0,404	0,020	6,7
SBA-15-APTES	7,898	2,237	2,920	2,7

Observando a Tabela 6 é possível afirmar que enquanto a amostra na sua forma pura apresentou concentrações de carbono, hidrogênio e nitrogênio muito baixas, a amostra funcionalizada com APTES obteve um aumento significativo desses átomos. A explicação para a baixa concentração desses átomos na matriz pode estar relacionada ao fato de que os insumos utilizados na síntese, nomeadamente TEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) e NH_4F , contém os átomos que podem ser detectados na análise CHN. Apesar de boa parte dessas substâncias terem sido eliminadas durante os procedimentos de lavagem e calcinação, que ocorreram no processo de síntese, ainda remanesceram traços de C e N numa estrutura formada eminentemente de SiO_2 e dos grupos silanóis ($-\text{Si}-\text{OH}$). Após a funcionalização, o aumento da quantidade desses átomos é devido à ligação das moléculas de APTES ($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$) na superfície da sílica.

É possível determinar a quantidade máxima teórica de CO_2 adsorvida quimicamente, uma vez que é conhecida a porcentagem mássica de átomos de nitrogênio, bem como a relação entre estes e as moléculas de CO_2 (dois mols de N para cada mol de CO_2 em condições anidras). A amostra funcionalizada com APTES possui uma capacidade de adsorção química de CO_2 teórica de 1,04 mmol por grama de sólido, ou seja, levando em consideração a quantidade de átomos de nitrogênio e a relação estequiométrica entre N e CO_2 (Figura 5), esta seria a quantidade específica máxima de adsorção de CO_2 , como descrito no tópico. Este resultado será confrontado com os ensaios de equilíbrio realizados na balança de suspensão magnética.

A porcentagem de cobertura de APTES na superfície da sílica foi determinada através da Equação 12, obtendo um valor aproximado de 35 %. Apesar de ter sido utilizado uma densidade média aproximada, a partir dos estudos de Shenderovich, o baixo valor de

recobrimento da superfície informa que ainda há capacidade de serem “ancoradas” mais moléculas de APTES na superfície do sólido.

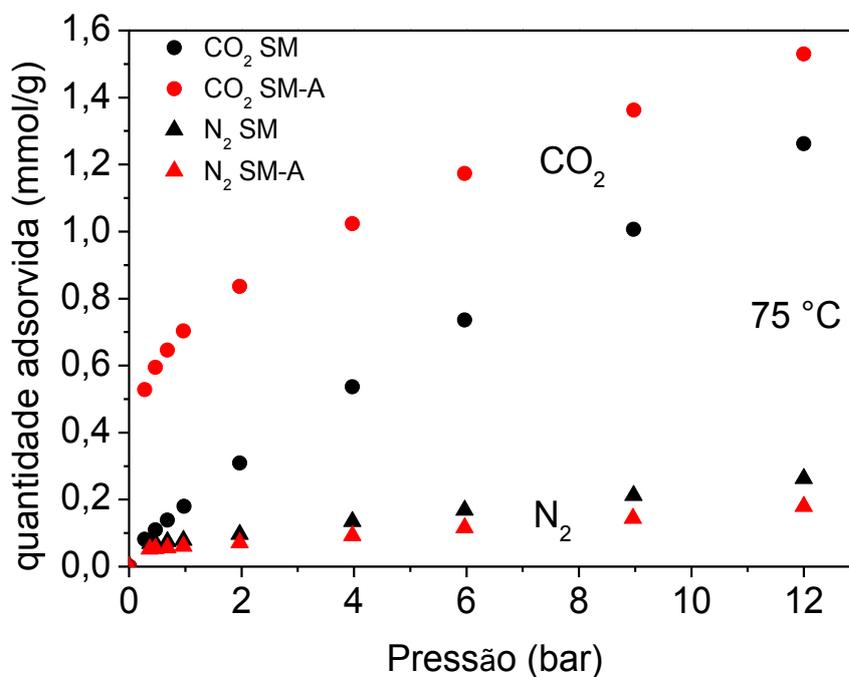
A relação teórica de C/N para a amostra com APTES ligado quimicamente à superfície do sólido é igual a 3, como pode ser observado na Figura 5. Experimentalmente, essa relação foi de 2,7, isto porque o “ancoramento” de APTES na superfície ocorre sem a necessidade de utilizar as três moléculas etóxi.

4.2 Equilíbrio de Adsorção

4.2.1 Isotermas de equilíbrio

O teste primário de equilíbrio de adsorção consistiu em obter isotermas de adsorção de CO₂ e de N₂ puros para a sílica mesoporosa usada como suporte (SM) e funcionalizada com APTES (SM-A). Estes ensaios foram realizadas à temperatura de 75 °C como forma de se aproximar às condições típicas encontradas nos gases de queima. A Figura 14 mostra a quantidade adsorvida para as duas amostras.

Figura 14 – Isotermas de adsorção de CO₂ e N₂ para as amostras pura e funcionalizada com APTES



A primeira evidência dos dados de equilíbrio de adsorção é a de que após a funcionalização do material com amina, a capacidade de adsorção de CO₂ aumenta significativamente, principalmente a baixas pressões. Esse aumento da capacidade ocorre mesmo com a diminuição das propriedades texturais, o que pode significar a existência de um fenômeno químico, uma vez que a adsorção meramente física seria prejudicada com a redução da área superficial e do volume de poros.

A isoterma de adsorção de CO₂ da sílica pura apresenta um comportamento aproximadamente linear, ao passo que com a funcionalização a isoterma adquire um “joelho” mais pronunciado a pressões baixas. Tal comportamento é típico de isotermas onde ocorre um fenômeno químico, o qual pode ser responsável pelo aumento da capacidade de adsorção de CO₂. Alguns estudos, como os de Sayari et al. (2011) e Vilarrasa-Garcia et al. (2015), mostram que, de fato, ocorre uma ligação química entre o CO₂ e as aminas e que tal reação envolve dois átomos de nitrogênio para cada molécula de CO₂, em condições anidras.

Outra coisa que pode ser observada da Figura 14 é que, além do aumento da capacidade de adsorção do CO₂ para o material funcionalizado, há uma diminuição da capacidade de adsorção do N₂, sugerindo um aumento, também, da seletividade do material para o CO₂ em relação ao N₂. De fato, ao “ancorar” as moléculas de APTES na superfície da sílica, as propriedades texturais diminuem consideravelmente, prejudicando o processo de fisissorção. Uma vez que o gás nitrogênio é adsorvido apenas por processo físico, é razoável prever que haja uma diminuição na capacidade de adsorção do mesmo.

Tendo sido comprovada a maior capacidade de adsorção para a sílica funcionalizada frente à pura, os experimentos continuaram somente para o material com APTES. Para observar o comportamento da capacidade de adsorção com a mudança da temperatura, foram obtidas isotermas puras de CO₂ e de N₂ e binárias com a composição molar de 15 % CO₂-85 % N₂, o que simula a composição dos gases de queima. As Figuras 15, 16 e 17 mostram essas isotermas, bem como os modelos de ajuste aos dados, nas respectivas temperaturas de 25, 50 e 75 °C para a amostra funcionalizada.

Apesar dos indícios da existência de um fenômeno químico, os resultados sugerem que o fenômeno físico ainda é muito importante. As isotermas de CO₂ se apresentam muito inclinadas, ou seja, com uma crescente capacidade de trabalho (1 – 10 bar) em comparação ao que é encontrado para isotermas em que ocorre apenas quimissorção.

Figura 15 – Isotermas monocomponentes (CO_2 e N_2) e de mistura (15 % mol CO_2 -85 % mol N_2) a 25 °C para sílica mesoporosa funcionalizada com APTES (SM-A)

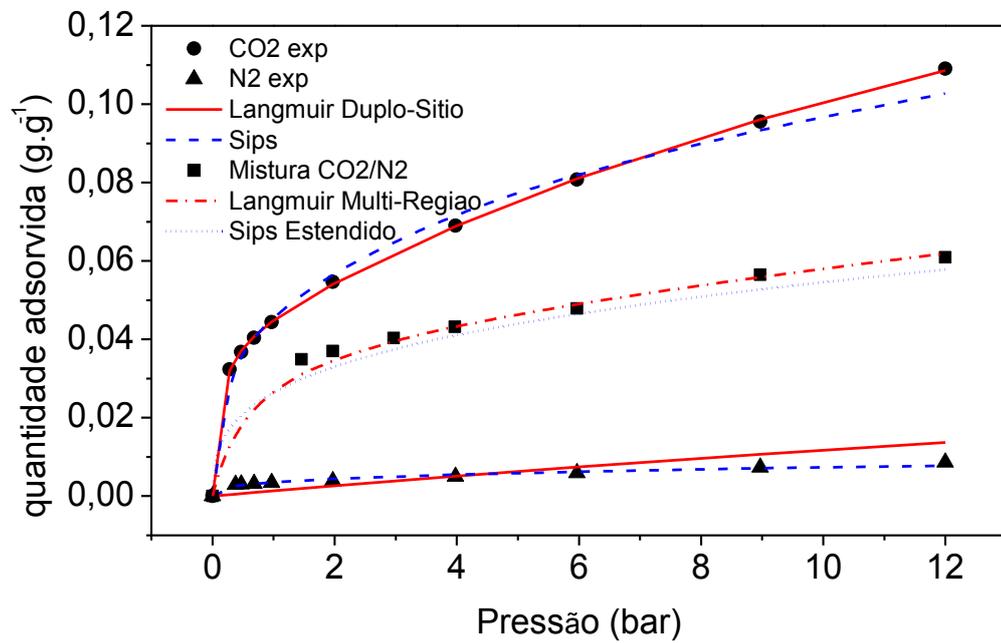


Figura 16 – Isotermas monocomponentes (CO_2 e N_2) e de mistura (15 % mol CO_2 -85 % mol N_2) a 50 °C para sílica mesoporosa funcionalizada com APTES (SM-A)

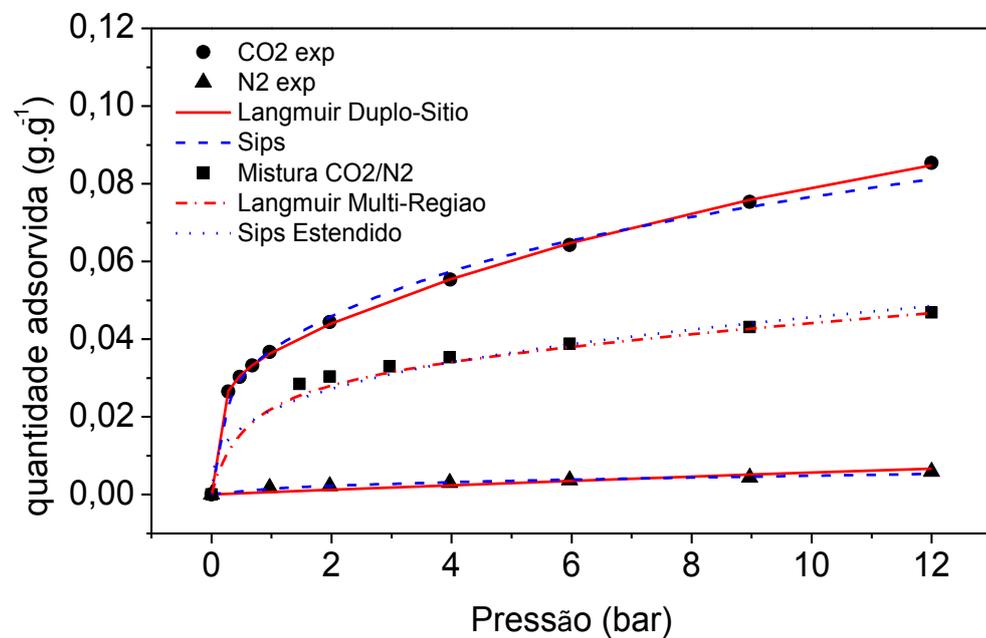
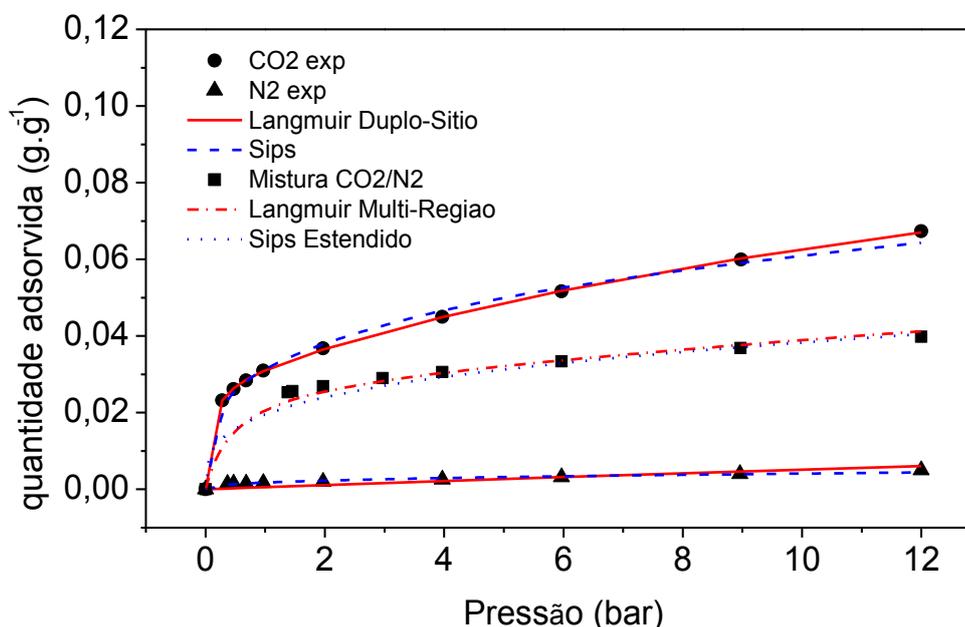


Figura 17 – Isotermas monocomponentes (CO_2 e N_2) e de mistura (15 % mol CO_2 -85 % mol N_2) a 75°C para a sílica mesoporosa funcionalizada com APTES (SM-A)



A preponderância do fenômeno físico pode ser confirmada pelo fato da capacidade de adsorção diminuir com o aumento da temperatura. A adsorção física de CO_2 diminui quando a temperatura aumenta, uma vez que esse processo é exotérmico. Por outro lado, a cinética da reação de CO_2 - NH_2 , bem como a mobilidade das moléculas orgânicas e a difusão de CO_2 nos poros são favorecidas por um aumento da temperatura. À medida que o suporte não contém quaisquer grupos amino disponíveis, a adsorção de CO_2 dá-se completamente devido à adsorção física. Provavelmente, se uma maior quantidade de moléculas de APTES tivesse sido “ancorada” na matriz, um aumento da capacidade de adsorção a temperaturas mais elevadas poderia ser observado.

Sanz-Pérez et al. (2013) observaram que o “ancoramento” de moléculas de amina do tipo aminopropil-trietoxissilano e dietileno-triamina-trimetoxissilano em SBA-15 produziram resultados semelhantes, ou seja, o aumento da temperatura ocasionou uma diminuição na capacidade de adsorção. Porém, a perda dessa capacidade de adsorção com o aumento da temperatura foi bem menor para esse material funcionalizado em comparação ao sólido antes do tratamento com as aminas.

A Tabela 7 contém resultados de capacidades de adsorção reportados na literatura para a sílica funcionalizada com APTES. As capacidades de adsorção obtidas neste trabalho apresentaram valores na mesma faixa dos que foram encontrados na literatura em condições

similares, com exceção do trabalho de Wang e Yang (2011). A diferença observada pode estar relacionada ao fato da sílica mesoporosa não apresentar a estrutura da SBA-15 reportada no trabalho a que se refere a comparação.

Tabela 7 – Comparação das capacidades de adsorção de CO₂ em SBA-15 funcionalizada com APTES

T/P (°C/bar)	Cap. Ads. (mmol CO ₂ /g)	Referência
25/0,15	1,02	WANG e YANG (2011)
60/0,15	0,43	CHANG et al. (2009)
60/0,15	0,52	HIYOSHI et al. (2005)
25, 50, 75/0,15	0,58/0,49/0,43	Este trabalho

Fonte: Autoria própria.

O trabalho de Hiyoshi et al. (2005) reportou uma capacidade de adsorção ligeiramente superior em comparação ao presente trabalho, mesmo utilizando metodologia semelhante na síntese e na funcionalização do material sólido. O método de determinação deste parâmetro, no entanto, foi através de curvas *breakthrough*. Tal análise, embora seja usada para determinar a capacidade de adsorção, pode superestimar esses valores, provavelmente porque o cálculo utilizado não desconta o gás que se encontra nos poros do material ou, ainda, possa incluir erros numéricos de integração da curva.

As Figuras 15 a 17 mostram, também, os modelos testados para ajustar os dados de nitrogênio, dióxido de carbono e de mistura dos dois gases na proporção estudada e analisada nos ensaios (15% CO₂-85% N₂).

O formato da isoterma de CO₂ experimental demonstra uma alta capacidade de trabalho entre 1 e 10 bar e tal fato é refletido na inclinação da isoterma. O modelo de Langmuir prevê uma isoterma retangular em vez de uma inclinação e a consequência disso é a subestimação do parâmetro q_m para o CO₂, o qual reflete a capacidade de adsorção máxima teórica para o gás. O modelo aplicado à isoterma de mistura é ainda mais discrepante dos dados experimentais, fato que justifica o estudo de outros modelos de equilíbrio, ainda que sejam mais complexos.

As Tabelas 8 e 9 mostram os valores dos parâmetros do modelo de Sips utilizado no ajuste de dados das isotermas de N₂ e CO₂, respectivamente.

Tabela 8 – Parâmetros do modelo de Sips para o N₂

T (°C)	q_m (g/g)	b (bar⁻¹)	1/n	R²
25	0,078837	1,23.10 ⁻⁴	0,339551	0,9686
50	0,149545	8,72.10 ⁻⁵	0,480060	0,9807
75	0,143089	8,81.10 ⁻⁶	0,376234	0,9634

Fonte: Autoria própria.

Tabela 9 – Parâmetros do modelo de Sips para o CO₂

T (°C)	q_m (g/g)	b (bar⁻¹)	1/n	R²
25	0,934590	2,13.10 ⁻⁴	0,350353	0,9926
50	0,901827	7,72.10 ⁻⁵	0,331055	0,9942
75	0,893499	1,68.10 ⁻⁵	0,300574	0,9941

Fonte: Autoria própria.

Os parâmetros de ajuste do modelo de Sips para ambos os gases permitem afirmar que este se apresenta razoável precisão no ajuste dos dados. Isso já era esperado, uma vez que tal modelo possui um parâmetro de ajuste a mais que o modelo de Langmuir, o qual leva em consideração a heterogeneidade do adsorvente. Ao contrário do modelo de Langmuir, este consegue descrever a adsorção dos gases a pressões superiores a 1 bar, obtendo-se, conseqüentemente, um ajuste razoável nas isotermas de mistura para as três temperaturas avaliadas.

Avaliando o parâmetro **q_m** para o nitrogênio na Tabela 8, observa-se que a medida que a temperatura aumenta, não há uma diminuição do valor do mesmo, como esperado em processos de fisissorção. A possível explicação pode estar no coeficiente de correlação encontrado para o ajuste a 25 °C que apresentou um valor mais distante de 1, indicando um maior desvio dos dados em relação ao modelo.

Na tentativa de obter um modelo ainda mais descritivo para o equilíbrio de adsorção, foi considerado que a adsorção de CO₂ ocorre em dois diferentes tipos de sítio do material sólido, enquanto que o N₂ ocorre em apenas um tipo de sítio. Estes parâmetros são evidenciados nas Tabelas 10 e 11.

Tabela 10 – Parâmetros do modelo de Langmuir para o N₂

T (°C)	q _m (g/g)	q _m (mmol/g)	b (bar ⁻¹)	R ²
25	0,0990	3,5357	0,0150	0,5826
50	0,0527	1,8821	0,0120	0,8336
75	0,0624	2,2286	0,0090	0,5797

Fonte: Autoria própria.

Tabela 11 – Parâmetros do modelo de Langmuir Duplo-Sítio para o CO₂

T (°C)	q _{m,1} (g.g ⁻¹)	q _{m,1} (mmol.g ⁻¹)	b ₁ (bar ⁻¹)	q _{m,2} (g.g ⁻¹)	q _{m,2} (mmol.g ⁻¹)	b ₂ (bar ⁻¹)	R ²
25	0,0397	0,9023	10,4064	0,1948	4,4273	0,0459	0,9999
50	0,0320	0,7273	11,9995	0,1308	2,9727	0,0569	0,9999
75	0,0282	0,6409	11,9992	0,1022	2,3237	0,0515	0,9999

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 11 evidencia os valores dos parâmetros quando se considera dois diferentes tipos de sítios de adsorção do CO₂, sendo um relacionado ao processo físico (sítio 2) e outro à química de ligação entre o CO₂ e as aminas (sítio 1). Neste caso, o ajuste realizado para o N₂ é feito de acordo com o modelo de Langmuir, considerando que a adsorção deste gás se dá apenas por atração física no sítio 2, competindo com o gás CO₂.

A análise elementar permitiu conhecer a capacidade de adsorção máxima teórica de CO₂ a partir da quantidade de nitrogênio presente na estrutura do sólido. Este valor, como já discutido na seção 4.1.4, foi de 1,04 mmol por grama de material. Os parâmetros de ajustes mostram concordância com tal informação, uma vez que apresenta valores de q_m , relacionados às interações CO₂-aminas (sítio 1), próximos, porém inferiores ao valor máximo teórico.

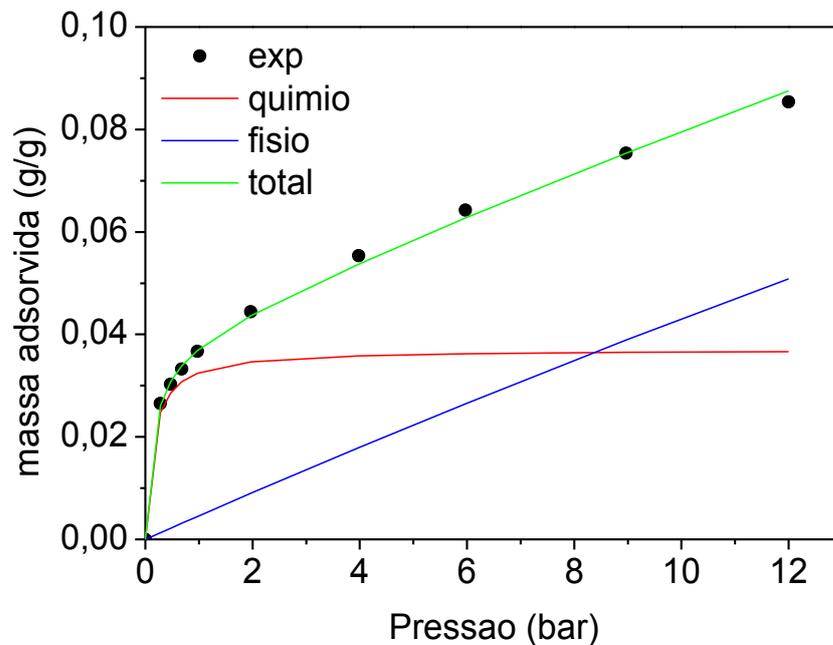
Os valores dos parâmetros de b mostram que a afinidade do CO₂ com as aminas é bem maior do que a atração deste gás pelos poros existentes disponíveis para a adsorção. O modelo mostra também que a afinidade do CO₂ com o adsorvente no sítio 2 é muito alta quando comparada a do N₂. Tal explicação pode estar relacionada às propriedades físico-químicas dos dois gases. O momento de quadrupolo do CO₂, cerca de vezes maior que o do N₂, conduz a interações mais fortes com a superfície do sólido; a polarizabilidade aumenta essas forças de atração; e o fato da temperatura crítica do CO₂ ser maior faz com que este gás se comporte mais

como um vapor condensável do que como um gás supercrítico, sendo, assim, adsorvido mais facilmente do que o N_2 .

Este modelo, chamado de Langmuir Duplo-Sítio, e sua extensão, chamada de Langmuir Multi-região Estendido foram utilizados para ajustar dados de adsorção de CO_2/CH_4 na SBA-15 funcionalizada com APTES no trabalho de Vilarassa-García et al. (2015).

Com os parâmetros obtidos do modelo de Langmuir Duplo-Sítio, foi possível conhecer as contribuições dos fenômenos físicos e químicos para a adsorção de CO_2 . A Figura 18 mostra as contribuições da adsorção física e química através dos parâmetros de Langmuir Duplo-Sítio obtidos para a temperatura de $50\text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 18 – Comparação dos fenômenos de adsorção física e química para a adsorção de CO_2 puro na amostra funcionalizada a $50\text{ }^\circ\text{C}$

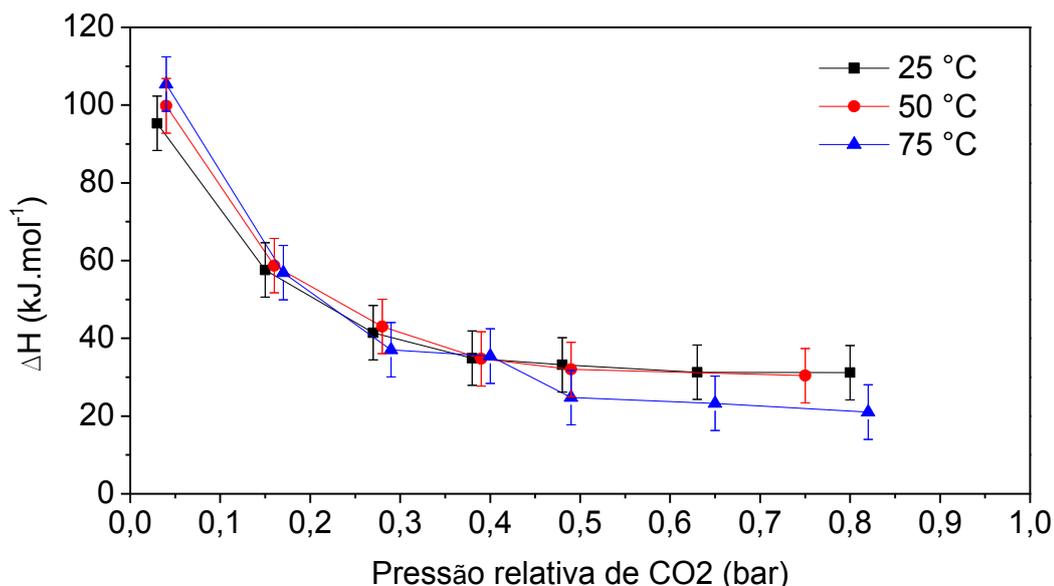


É possível observar na Figura 18 que as quantidades adsorvidas obtidas experimentalmente coincidem com as pressupostas pelo modelo de Langmuir Multi-região Estendido. Fica claro que em pressões mais baixas a contribuição do fenômeno químico é bem maior que a da adsorção física e a altas pressões o aumento da capacidade de adsorção se dá essencialmente pelo fenômeno físico.

4.2.2 Microcalorimetria de adsorção

As análises de microcalorimetria de adsorção de CO₂ para a sílica mesoporosa funcionalizada com APTES são mostradas na Figura 19 para as temperaturas de 25, 50 e 75 °C.

Figura 19 – Entalpia de adsorção de CO₂ para a sílica mesoporosa com APTES em 25, 50 e 75 °C



Uma vez que as moléculas tendem a permanecer no estado menos energético, o calor de adsorção corresponde à variação de entalpia que é liberada na forma de calor quando as moléculas passam para este estado de menos energia. Sendo assim, as medidas de entalpia estão relacionadas à adsorção do gás nos poros do sólido e à interação das moléculas de CO₂ com as aminas presentes na superfície do material. O maior valor de entalpia foi obtido a 75 °C (105,4 kJ.mol⁻¹), seguido por 99,8 kJ.mol⁻¹ a 50 °C e 95,3 kJ.mol⁻¹ a 25 °C, na primeira injeção de gás. Os calores de adsorção mais elevados deste material, em comparação com adsorventes físicos convencionais, sugerem condições termodinâmicas favoráveis ao aumento de capacidade de adsorção em pressões parciais de CO₂ muito baixas, tais como as condições dos gases de queima. Ao aumentar a pressão de CO₂ no sistema, a variação de entalpia de adsorção diminui e tende a permanecer constante.

Os resultados mostram que as altas variações de entalpia obtidas no primeiro ponto correspondem à interação das moléculas de CO₂ com as aminas do material adsorvente. Esses valores são semelhantes, levando em consideração os desvios experimentais. Ao adicionar mais gás em contato com o adsorvente, observa-se que os valores de entalpia são aproximadamente

iguais para as três temperaturas, indicando que o fenômeno químico não é o único responsável pela adsorção de CO₂. A partir de 0,5 bar, a variação de entalpia adquire uma tendência constante, com um valor médio de 30 kJ.mol⁻¹, o que indica a ocorrência de saturação das aminas e a preponderância do fenômeno físico frente ao químico. O desvio da curva entálpica de 75 °C em relação às outras se deve ao fato de nesta temperatura o aquecimento não ter sido mantido em equilíbrio térmico.

Um comportamento semelhante para a variação de entalpia de adsorção foi obtido no estudo de Santos et al. (2015). A 30 °C, o maior valor de entalpia foi 61,6 kJ.mol⁻¹ para a sílica mesoporosa MCM-41 funcionalizada com moléculas de amina, adquirindo uma tendência constante de 25 kJ.mol⁻¹ após 3 bar de pressão. Em mesmas condições de temperatura, ou seja, a 30 °C, o trabalho de Mello et al. (2011), que utiliza moléculas de APTES para funcionalizar a MCM-41, obteve um calor de adsorção máximo de 98 kJ.mol⁻¹, bem próximo ao do presente trabalho.

4.3 Ensaios em Leito Fixo

Todos os resultados mostrados foram obtidos em uma coluna de aço com dimensões de 125 mm de comprimento e 7 mm de diâmetro interno. A Tabela 12 mostra as propriedades do leito adsorvente utilizadas nos cálculos de determinação da quantidade adsorvida a partir dos ensaios em leito fixo.

Tabela 12 – Propriedades do leito adsorvente

Comprimento da coluna (L)	0,125 m
Diâmetro interno da coluna (d_i)	0,007 m
Porosidade do leito (ϵ_L)	0,1294
Massa de adsorvente empacotada (m_{ads})	2,8809 g
Densidade de empacotamento (ρ_L)	599 kg.m ⁻³
Volume de sólido (V_s)	593 kg.m ⁻³

As Figuras 20 e 21 mostram, respectivamente, para as temperaturas de 25 e 75 °C, os resultados para o teste 1 citado na Tabela 3, ou seja, para o teste de CO₂ diluído em hélio com uma composição 15 % molar de CO₂.

Figura 20 – Gráfico do perfil de concentração do CO₂ 15 % molar diluído em hélio a 25 °C nas etapas de (a) adsorção com vazão da mistura de 80 mL.min⁻¹ e (b) dessorção com fluxo de hélio de 18 mL.min⁻¹

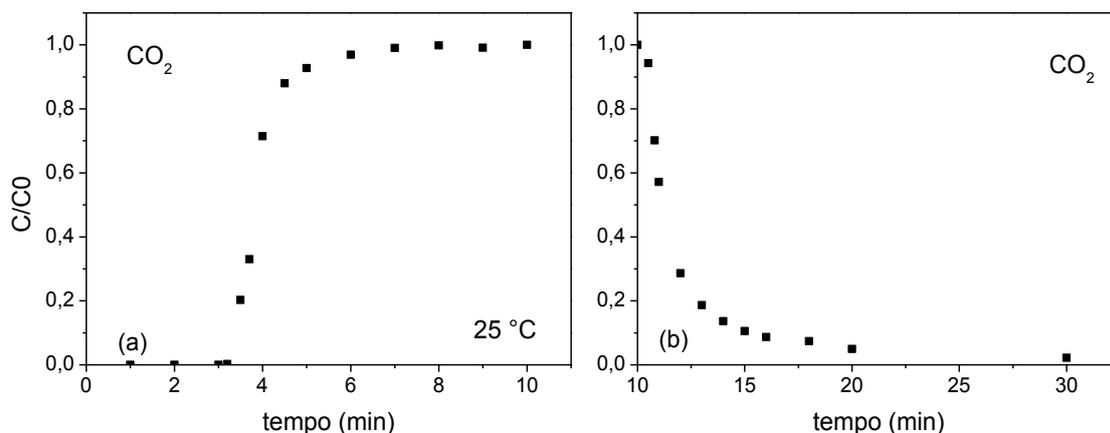
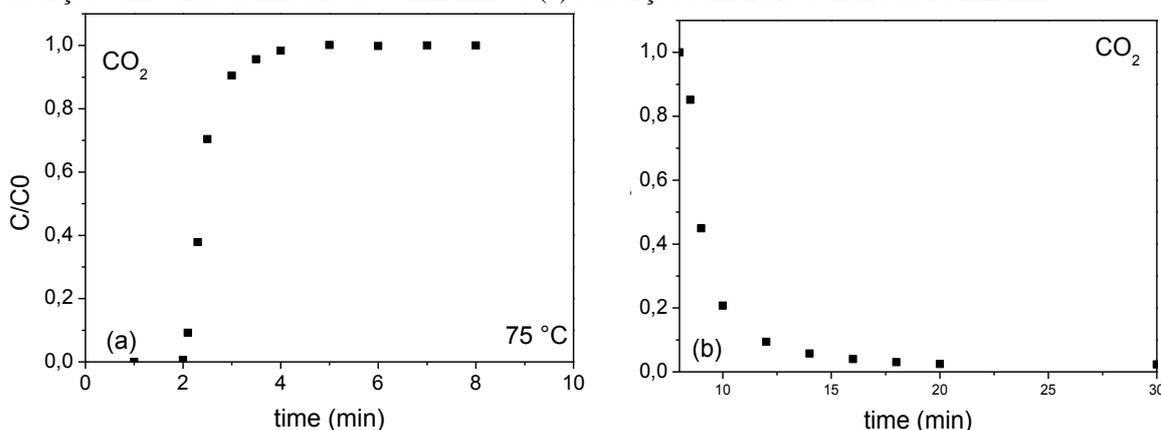


Figura 21 – Gráfico do perfil de concentração do CO₂ 15 % molar diluído em hélio a 75 °C nas etapas de (a) adsorção com vazão da mistura de 80 mL.min⁻¹ e (b) dessorção com fluxo de hélio de 18 mL.min⁻¹



Para a temperatura de 25 °C, o tempo estequiométrico é 4 minutos, enquanto a 75 °C este tempo foi de 2,5 minutos. Apenas pelos resultados dos tempos estequiométricos da adsorção de CO₂ nas duas temperaturas é possível afirmar que, com o aumento da temperatura há uma diminuição da capacidade de adsorção pelo adsorvente. Tal afirmação está de acordo com os resultados do estudo do equilíbrio de adsorção do material, evidenciados nas Figuras 15 e 17.

Em (b) estão os dados de concentração relativa de CO₂ após ser interrompida a entrada de dióxido de carbono, mantendo apenas o fluxo de hélio. Observa-se a diminuição da concentração de CO₂ na saída da coluna até o ponto em que o gás não é mais detectado. Com estes resultados foi possível calcular a quantidade de CO₂ retida na coluna e liberada após a eluição com hélio. Estes resultados são mostrados na Tabela 13 para as temperaturas de 25 e 75 °C.

As Figuras 22 e 23 mostram resultados semelhantes para o ensaio 2, ou seja para o teste de N₂ diluído em hélio com uma composição 75 % molar de N₂.

Uma discussão semelhante ao CO₂ é atribuída ao N₂. No entanto, os tempos estequiométricos obtidos para as duas temperaturas são semelhantes, o que significa que a adsorção deste gás é menos sensível a variações de temperatura. A quantidade adsorvida deste gás é bem menor que a daquele e seus resultados são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Quantidade de CO₂ e N₂ determinadas a partir dos gráficos dos perfis de concentração para cada gás.

Temperatura (°C)	Quantidade de CO ₂ (mmol.g ⁻¹)		Quantidade de N ₂ (mmol.g ⁻¹)	
	Adsorção	Dessorção	Adsorção	Dessorção
25	0,73	0,40	0,18	0,17
75	0,44	0,31	0,18	0,18

Figura 22 – Gráfico do Perfil de Concentração do N₂ 75 % molar diluído em hélio a 25 °C nas etapas de (a) adsorção com vazão da mistura de 80 mL.min⁻¹ e (b) dessorção com fluxo de hélio de 18 mL.min⁻¹.

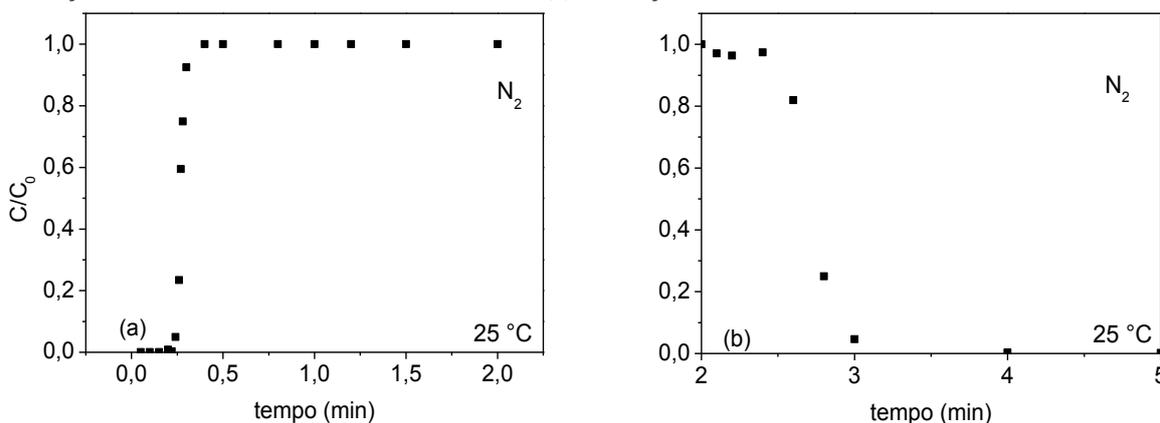
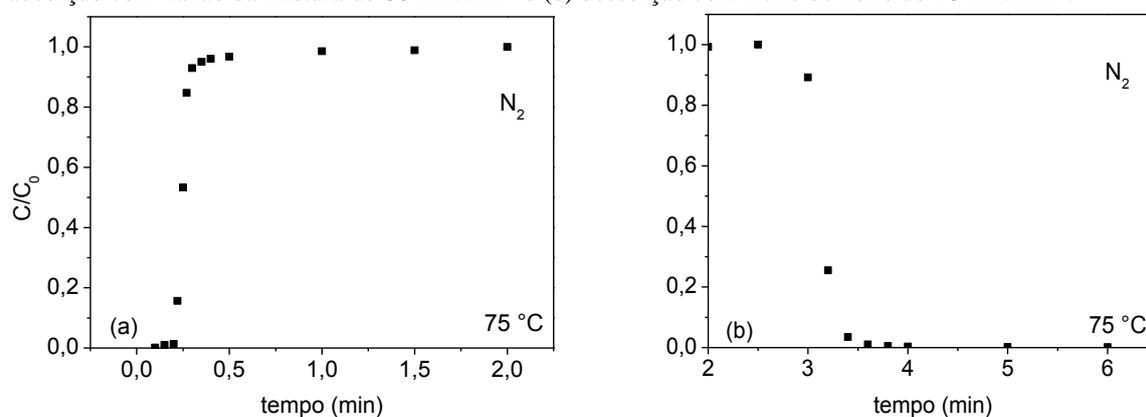


Figura 23 – Gráfico do Perfil de Concentração do N₂ 75 % molar diluído em hélio a 75 °C nas etapas de (a) adsorção com vazão da mistura de 80 mL.min⁻¹ e (b) dessorção com fluxo de hélio de 18 mL.min⁻¹.



Os dados da Tabela 13 demonstram que as moléculas de CO_2 adsorvidas não são totalmente dessorvidas ao submeter a coluna a um fluxo de hélio, ou seja, por simples redução da pressão parcial do adsorbato. No experimento a $25\text{ }^\circ\text{C}$, ainda fica retido na coluna 45 % do que foi adsorvido, enquanto a $75\text{ }^\circ\text{C}$ este valor corresponde a 30 %. Para o N_2 , em ambas temperaturas, apenas o fluxo de hélio é suficiente para retirar da coluna mais de 95 % do gás. A diferença das quantidades dessorvidas de CO_2 para as duas temperaturas informa que em temperaturas mais elevadas há uma maior facilidade de remover as moléculas adsorvidas do material sólido.

Para avaliar a capacidade de regeneração do adsorvente após a etapa de eluição com hélio, o sistema foi submetido a um aquecimento até $120\text{ }^\circ\text{C}$, com uma taxa de $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. As Figuras 24 e 25 mostram os resultados do perfil de concentração do CO_2 e do perfil de temperatura com o tempo.

Figura 24 – Perfil de concentração do CO_2 com taxa de aquecimento ($2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $120\text{ }^\circ\text{C}$) para os testes a $25\text{ }^\circ\text{C}$ com a coluna submetida a um fluxo de $18\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de hélio

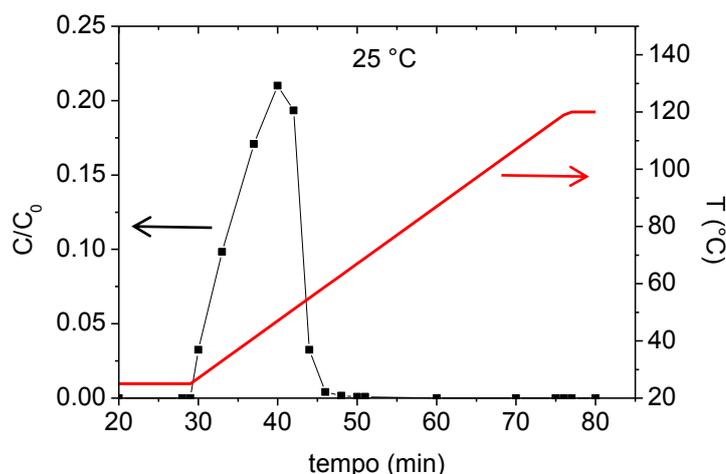
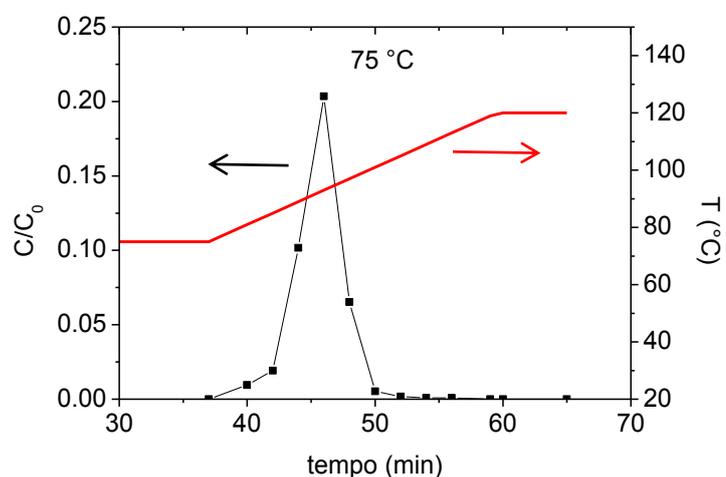


Figura 25 – Perfil de concentração do CO_2 com rampa de aquecimento ($2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $120\text{ }^\circ\text{C}$) para os testes a $75\text{ }^\circ\text{C}$ com a coluna submetida a um fluxo de $18\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de hélio



Os gráficos das Figuras 24 e 25 mostram que o aumento da temperatura do sistema aumenta a concentração de CO₂ na saída da coluna e depois essa concentração diminui até não haver mais identificação do gás. É importante observar que, mesmo antes de atingir a temperatura utilizada na regeneração do adsorvente, a concentração de CO₂ na saída da coluna já atinge seu valor mínimo, sugerindo que uma temperatura mais baixa poderia ser suficiente para a regeneração do material.

Através dos gráficos foi possível calcular a quantidade de CO₂ liberada com o aumento da temperatura. Esses dados são mostrados na Tabela 14. Nesta tabela estão contidas as quantidades adsorvidas e dessorvidas, em mmol.g⁻¹, nas etapas de eluição com hélio (dessorção 1) e com o aumento da temperatura (dessorção 2) para o CO₂.

Tabela 14 – Quantidades de CO₂ adsorvida/dessorvida em cada etapa, em mmol.g⁻¹

T (°C)	Adsorção	Dessorção 1	Dessorção 2
25	0,73	0,40	0,31
75	0,43	0,31	0,12

Com os resultados mostrados na Tabela 14 fica evidente que a quantidade de CO₂ retida na coluna após a eluição com gás hélio é liberada ao submeter a coluna a um aquecimento. As interações adsorbato-adsorvente podem ocorrer de diferentes maneiras. O mais provável é que as interações mais fortes necessitem de um aumento de temperatura para serem desfeitas, enquanto as mais fracas se desfazem apenas com a passagem de gás inerte.

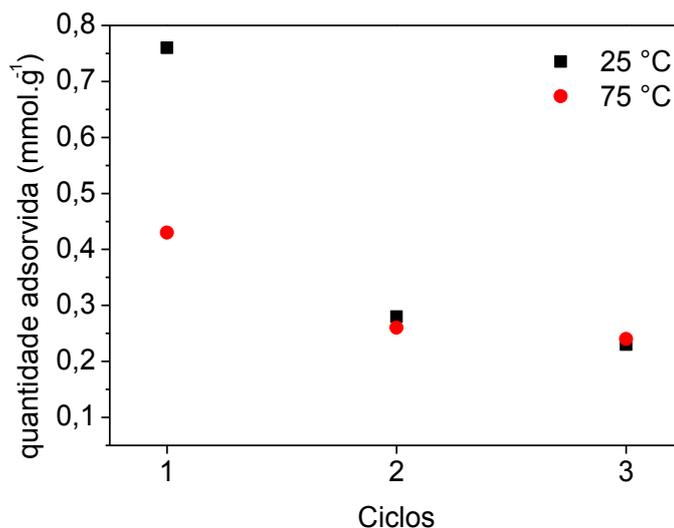
Com os dados da Tabela 14 na etapa de dessorção por aquecimento e através da Equação 28 foram calculados os calores despendidos para dessorver o CO₂. Para os testes a 25 °C foram necessários 160 kJ para cada mol de CO₂ liberado, enquanto para os testes a 75 °C essa quantidade foi 91 kJ/mol. Esta menor quantidade obtida para os testes a 75 °C está atribuída a uma menor variação de temperatura e, também, a um menor tempo exposição ao aquecimento.

Entretanto, foi observado que a completa dessorção do gás ocorreu mesmo sem atingir a temperatura utilizada nos testes de regeneração, ou seja, 120 °C. Utilizando esses valores que podem ser obtidos ao analisar as Figuras 24 e 25, os calores obtidos foram 22 kJ/mol para os testes a 25 °C e 28 kJ/mol para os testes a 75 °C. Tais valores encontram-se muito próximos dos valores obtidos no experimento de calorimetria, demonstrando que os testes dinâmicos também são satisfatórios na estimativa dos calores de adsorção.

Foram realizados testes de adsorção e dessorção de CO₂ diluído em hélio em ciclos, entre os quais não foi realizada regeneração do adsorvente com o aumento da temperatura. Tais

resultados podem informar o quanto o material reduz sua capacidade de adsorção, quando não há aumento da temperatura. A Figura 26 mostra a capacidade de adsorção de CO₂ quando a coluna é submetida a sucessivos ciclos de adsorção/dessorção, sendo esta apenas por fluxo de hélio.

Figura 26 – Quantidade adsorvida de CO₂ em três ciclos sucessivos de adsorção com 80 mL.min⁻¹ com 15 % molar de CO₂ /dessorção com fluxo de 18 mL.min⁻¹ de hélio a 25 e 75 °C



Os resultados mostrados na Figura 26 foram obtidos através dos dados de quantidade adsorvida e dessorvida em cada ciclo, usando a definição de tempo estequiométrico da Equação 23. Essas quantidades são mostradas na Tabela 15.

Tabela 15 – Quantidades de CO₂ adsorvida e dessorvida em cada ciclo para as temperaturas de 25 e 75 °C

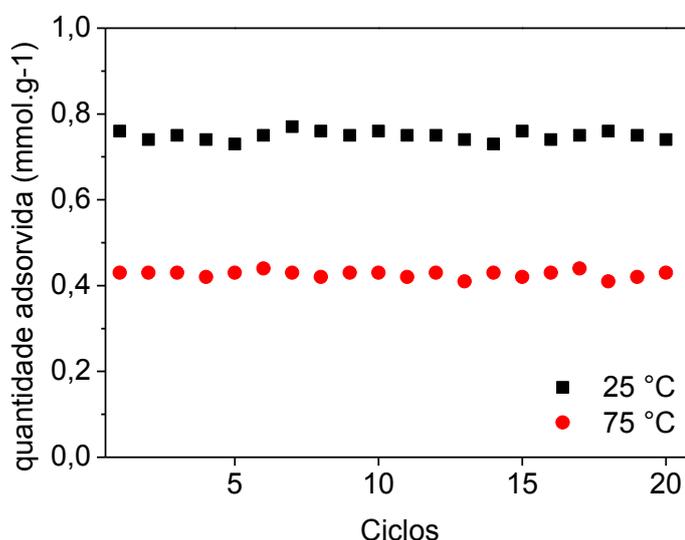
Ciclo	25 ° C		75 ° C	
	Quantidade retida (mmol)	Quantidade liberada (mmol)	Quantidade retida (mmol)	Quantidade liberada (mmol)
1	2,10	0,99	1,28	0,76
2	2,02	1,05	1,22	0,75
3	1,63	1,07	1,16	0,76

Observa-se na Tabela 14 e através da Figura 26 que, a cada teste sucessivo, o material adsorvente diminui a quantidade de CO₂ retida. Sabendo que a massa de adsorvente empacotado na coluna é 2,8803 g, a capacidade de adsorção do sólido no primeiro ciclo foi de 0,73 mmol.g⁻¹ e 0,44 mmol.g⁻¹ para as respectivas temperaturas de 25 e 75 °C. Estes resultados

são semelhantes aos evidenciados nas Figuras 20 e 21, e estão em concordância com os testes de equilíbrio. Observa-se que, como boa parte do gás retido não é liberado, a capacidade de adsorver CO_2 é diminuída, uma vez que ainda há moléculas de CO_2 adsorvidas. No segundo ciclo, a capacidade de adsorção diminui cerca de 57 % nos testes a 25 °C e 45 % a 75 °C, obtendo-se a partir deste ciclo uma capacidade de adsorção aproximadamente constante. Fica claro, então, que não havendo aumento de temperatura na etapa de regeneração, o adsorvente fica com a sua capacidade bastante reduzida.

A Figura 27 mostra a capacidade para sucessivos ciclos, porém com a existência da etapa de regeneração por aumento de temperatura, além do fluxo de gás inerte.

Figura 27 – Quantidade adsorvida de CO_2 em 20 ciclos sucessivos de adsorção/dessorção a 25 e 75 °C



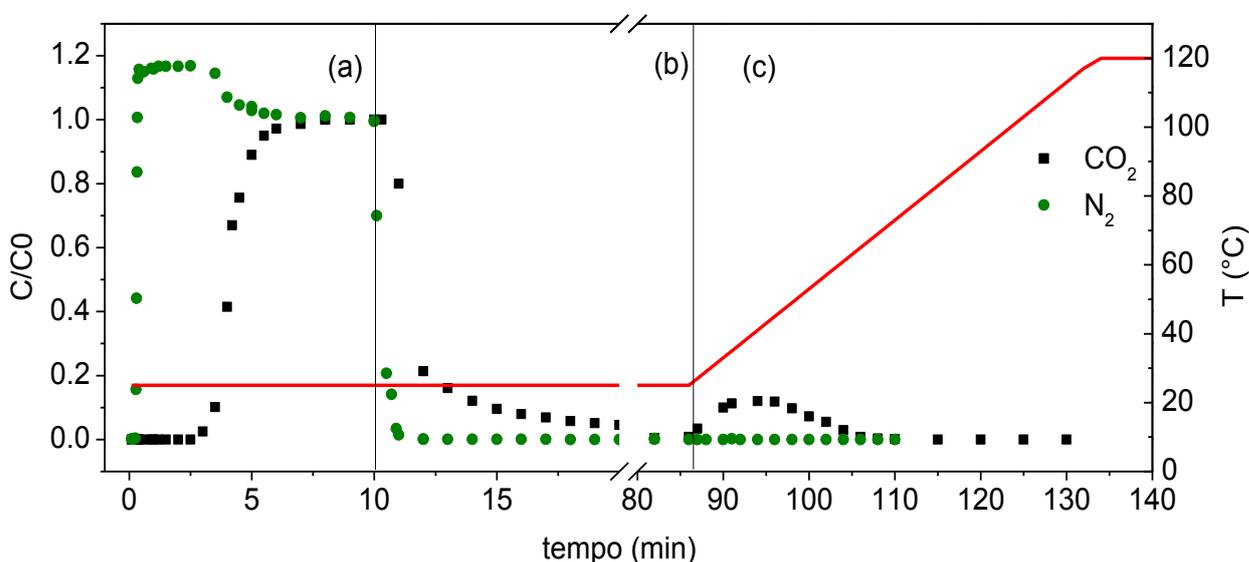
Observa-se na Figura 27 que havendo um aumento de temperatura na etapa de regeneração do material, a capacidade do mesmo reter o gás CO_2 é mantida constante, atingindo, no mínimo, 20 ciclos de adsorção/dessorção com alta estabilidade. Cada ciclo teve uma duração de 10 min na etapa de adsorção e 50 min na etapa de dessorção, sendo os últimos 20 min ocorridos com aumento de temperatura, além do fluxo de hélio, para os experimentos a 25 °C. A 75 °C, apenas a etapa de adsorção teve uma duração diferente, a qual foi de 8 min.

Esses resultados mostram que, apesar de haver uma interação entre as moléculas de CO_2 com as aminas ancoradas no suporte, o aumento da temperatura aliada à passagem de um gás inerte permite que essas interações se desfaçam e o material mantenha sua eficiência quando reutilizado. Além disso, é possível afirmar que o fato de aumentar a temperatura não faz com

que as aminas se desliguem da superfície da sílica; caso isso ocorresse, a capacidade de adsorção tenderia a diminuir a cada ciclo.

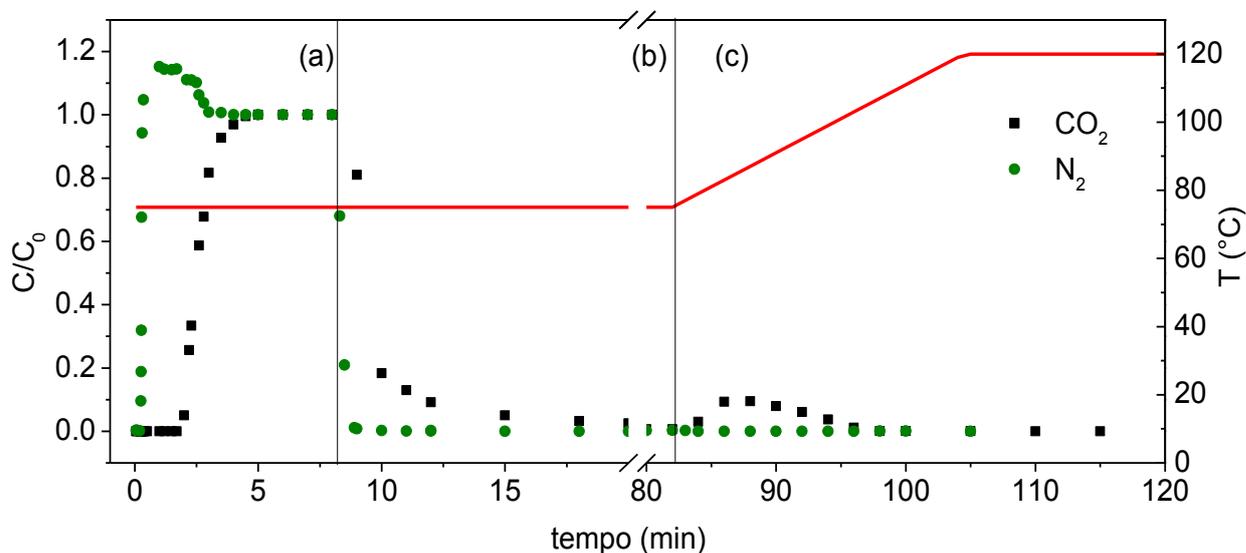
Para avaliar a competição dos dois gases nos sítios de adsorção em um processo dinâmico, foram realizados testes com a mistura gasosa que simula a composição dos gases de exaustão. As Figuras 28 e 29 representam, respectivamente, para as temperaturas de 25 e 75 °C, os resultados do perfil de concentração para o CO₂ e N₂ e do perfil de temperatura ao longo do tempo com uma composição de 15 % mol de CO₂, 75 % em mol de N₂ e 10 % mol He.

Figura 28 – Perfil de concentração de CO₂ e N₂ em uma mistura de 80 mL.min⁻¹ com 15 % mol CO₂, 75 % mol N₂ e 10 % mol He na adsorção a 25 °C



Em (a) observa-se que inicialmente não são detectados os gases CO₂ ou N₂. O gás nitrogênio começa a sair e a sua concentração aumenta ultrapassando a concentração deste gás na entrada. Estes valores de concentração relativa superiores a 1 podem ser explicados pelo movimento lento da frente de adsorção de CO₂ em relação à frente de adsorção do N₂. Há uma competição dos dois gases pelos sítios de adsorção, de modo que a preferência é maior pelo CO₂. Dessa forma, as moléculas de N₂ já adsorvidas são deslocadas pelas moléculas de CO₂ e se somam às que fluem por toda a coluna, aumentando, então, a concentração de saída de N₂ em relação à de entrada. Esse comportamento do nitrogênio se mantém até que o CO₂ começa a deixar a coluna. A partir deste tempo, a concentração relativa, C/C₀, do CO₂ começa a aumentar e a do N₂ diminui, até o ponto em que o leito fica saturado e a concentração de saída dos gases é igual à concentração de entrada. O tempo estequiométrico do N₂ diminui de 0,3 a 25 °C, para 0,21 a 75 °C. O CO₂ apresenta um tempo estequiométrico de 4,2 minutos para os testes a 25 °C e 2,6 minutos a 75 °C.

Figura 29 – Perfil de concentração de CO₂ e N₂ em uma mistura de 80 mL.min⁻¹ com 15 % mol CO₂, 75 % mol N₂ e 10 % mol He a 25 °C



A partir das duas curvas de *breakthrough*, foram calculadas as concentrações adsorvidas para cada gás nas duas temperaturas. As moléculas de nitrogênio inicialmente retidas pelo material adsorvente são liberadas, em grande parte, ainda na etapa de adsorção do CO₂. Essa quantidade é determinada pela área sob a curva do perfil de concentração de N₂ (e acima da linha de $C/C_0 = 1$) no período em que a concentração de saída é maior do que a concentração de entrada do gás na coluna. Os resultados de capacidade de adsorção são apresentados na Tabela 16 para os gases CO₂ e N₂.

Na etapa (b) dos gráficos das Figuras 28 e 29, os fluxos de CO₂ e N₂ são interrompidos e é mantido apenas o fluxo de hélio. É perceptível que as moléculas de gases deixam a coluna até não serem mais identificados na saída da coluna. A área sob as curvas permite determinar a quantidade de cada gás que sai da coluna com a passagem de hélio. Esses resultados também são apresentados na Tabela 16. Percebe-se que apenas o fluxo de gás inerte é suficiente para expulsar todo o gás nitrogênio que estava na coluna. Para o gás CO₂, no entanto, a passagem de hélio só retira 50 % nos testes a 25 °C e 60 % nos testes a 75 °C. Tal fato sugere que as interações do adsorvente com o CO₂ são mais fortes e necessitam de outra ação para que sejam desfeitas. Quanto à diferença das quantidades desorvidas de CO₂ nas duas temperaturas, sugere que ao aumentar a temperatura sob fluxo de gás inerte há uma maior facilidade de remover as moléculas adsorvidas no material sólido.

Na etapa (c) este estudo mostra que a aplicação de uma rampa de aquecimento causa a liberação de CO₂ da coluna. Os dados mostrados na Tabela 16 permitem afirmar que após o aumento da temperatura o CO₂ é totalmente dessorvido.

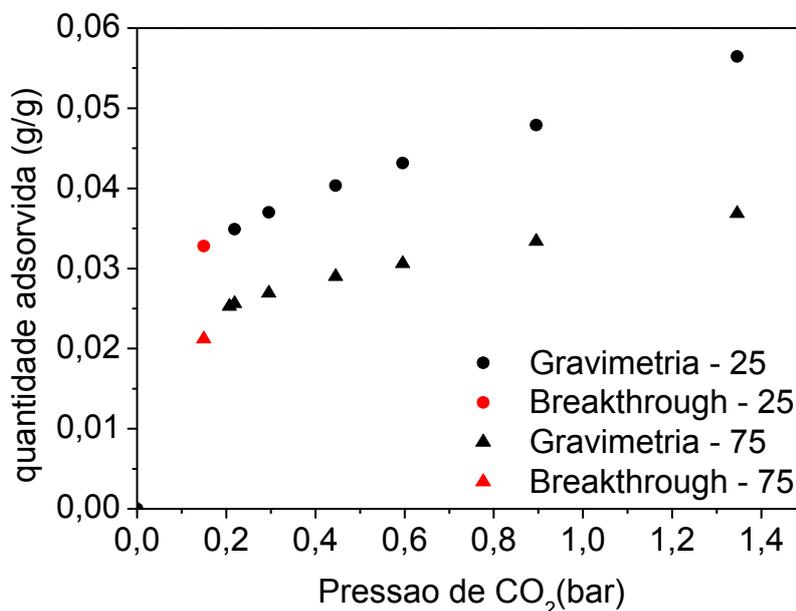
Tabela 16 – Quantidade de mol adsorvida/dessorvida para os gases em cada etapa do teste com a mistura 15 % molar CO₂, 75 % molar N₂ e 10 % molar He

Gases	Etapas	Quantidade molar (mmol)	
		25 °C	75 °C
N ₂	(a)	0,32	0,17
	(b)	0,30	0,17
	(c)	-	-
CO ₂	(a)	2,24	1,39
	(b)	1,09	0,78
	(c)	0,98	0,45

Observa-se que a quantidade de CO₂ adsorvida e dessorvida para os testes com a mistura CO₂/N₂ diluído em hélio é semelhante às quantidades determinadas nos ensaios monocomponentes. O N₂, por sua vez, é menos adsorvido e isso ocorre porque, uma vez que o material adsorvente é mais seletivo ao CO₂, as moléculas de nitrogênio são deslocadas pelas moléculas de CO₂, sendo liberadas ainda na etapa de adsorção. Esta liberação é observada na área sob a curva do perfil de concentração acima da concentração relativa igual a 1 dos gráficos das Figuras 28 e 29.

Sabendo que a saturação do material com a mistura gasosa representa uma condição de equilíbrio, a capacidade de adsorção do adsorvente foi determinada através dos testes dinâmicos para ser possível a comparação com os testes de equilíbrio. A Figura 30 mostra a capacidade de adsorção determinada pela curva *breakthrough* e pelos testes gravimétricos para o CO₂ considerando a concentração de 15 % molar CO₂ nos testes multicomponentes. Esses resultados demonstram que os valores determinados da quantidade adsorvida de CO₂ pelos dois métodos estão em concordância.

Figura 30 – Comparação das quantidades de CO₂ adsorvidas medidas pelo método gravimétrico e através das curvas de *breakthrough*



4.4 Seletividade CO₂/N₂

O parâmetro de seletividade dá uma ideia da eficiência de separação dos gases e representa, portanto, um dos fatores mais importantes na avaliação de um material a ser utilizado como adsorvente. A Tabela 16 mostra os valores de seletividade obtidos a partir dos modelos de equilíbrio adotados para ajuste dos dados experimentais e, também, os valores determinados com base nos testes dinâmicos de adsorção em leito fixo.

Tabela 17 – Seletividade CO₂/N₂ para a composição de 15% CO₂ – 85%N₂

Temperatura (°C)	Sips Estendido	Langmuir MR	<i>Breakthrough</i>
25	25	81	35
50	48	147	-
75	39	130	41

Observa-se que a seletividade CO₂/N₂ possui uma tendência a aumentar quando a temperatura é elevada. Isso acontece porque, mesmo havendo a diminuição da capacidade de adsorção de CO₂, a adsorção de N₂ é ainda mais prejudicada pelo aumento da temperatura. Tal fato justifica a possibilidade do material ser utilizado em cenários de pós-combustão.

Pode ser observado que o modelo de Sips prediz a seletividade mais aproximada à seletividade determinada pela curva de *breakthrough* experimental. Isso ocorre porque, apesar do modelo de Langmuir Multi-região Estendido se ajustar melhor aos dados experimentais para a mistura, este modelo quando usado no ajuste dos dados monocomponentes de N₂ subestima a capacidade de adsorção deste gás. Tal desvio pode ser observado através dos dados de correlação mostrados na Tabela 10. O fato da capacidade de adsorção desse gás ser subestimado é refletido nos altos valores de seletividade CO₂/N₂.

5 CONCLUSÕES

5.1 Considerações Finais

O estudo analisou as características e o comportamento da Sílica funcionalizada com APTES a fim de avaliar seu potencial para ser utilizada como material adsorvente na captura de CO₂ em cenários de gases de queima. A análise dos resultados obtidos permitiu chegar às seguintes conclusões:

- A funcionalização da matriz porosa com moléculas de amina ocasionou um aumento na capacidade de adsorção de CO₂ nas condições dos gases de pós-combustão, sendo este aumento atribuído à existência de um fenômeno químico, de ocorrência comprovada através dos testes de calorimetria de adsorção. Além disso, houve uma diminuição da capacidade de adsorção de N₂ quando na presença de CO₂, sugerindo uma melhoria da seletividade nestas mesmas condições;
- A diminuição da capacidade de adsorção de CO₂ com o aumento da temperatura é atribuído ao baixo “carregamento” das aminas na matriz porosa. Por causa disso, o fenômeno químico não supera a adsorção por interações físicas, sendo esta ainda predominante no processo;
- Os testes em leito fixo mostraram resultados concordantes com os testes em equilíbrio quanto à capacidade de adsorção e mostraram que o material apresentou alta seletividade para o CO₂ em relação ao N₂, mesmo em condições de elevadas temperaturas (75 °C);
- A completa dessorção de CO₂ do material funcionalizado não é possível apenas com eluição de gás hélio, de modo que a capacidade de retenção do CO₂ fica bastante comprometida em ciclos sucessivos sem uso da temperatura;
- Embora haja um relativo gasto energético para o material ser regenerado completamente, quando a etapa de aumento de temperatura é aplicada ao processo, o CO₂ é completamente dessorvido e o adsorvente pode ser utilizado por diversos ciclos sem que as propriedades sejam comprometidas, demonstrando que a interação química das aminas com o CO₂ é desfeita com o aumento da temperatura, mas mantém-se inalterada a ligação do APTES com a superfície da matriz porosa. Temperaturas em torno de 100 °C são suficientes para reverter a adsorção química do CO₂;

5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Como sugestões complementares para este estudo, propõe-se:

- Realizar testes em leito fixo com misturas que incluam na sua composição vapor de água, de modo a ter condições ainda mais próximas do cenário de pós-combustão para avaliar como a competição deste com os outros gases afeta a capacidade de adsorção e a seletividade para o CO₂ e, ainda, avaliar a estabilidade do material na presença de umidade;
- Simular as curvas de *breakthrough* nas condições dos testes, inclusive nas etapas de recuperação do CO₂ para que seja possível prever o comportamento do processo de adsorção com a variação de alguns parâmetros;
- Realizar a funcionalização da matriz porosa com diferentes quantidades de APTES, de modo a obter uma condição ótima da concentração de aminas no material.

REFERÊNCIAS

- ALKHABBAZ, Mustafa A. et al. Important Roles of Enthalpic and Entropic Contributions to CO₂ Capture from Simulated Flue Gas and Ambient Air Using Mesoporous Silica Grafted Amines. **Journal of the American Chemical Society**, Atlanta, v. 136, n. 38, p.13170-13173, 24 set. 2014.
- BAI, Runsheng; YANG, Ralph T.. A Thermodynamically Consistent Langmuir Model for Mixed Gas Adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, Michigan, v. 239, n. 2, p.296-302, jul. 2001.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P.; The Determination of Pore Volume and Area Distribution in Porous Substances Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v.73, p.373-379, 1951.
- BASTOS-NETO, M.; Estudos de ciclos de carga e descarga de reservatórios para armazenamento de gás natural adsorvido, Universidade Federal do Ceará, Brasil, Dissertação, 2005.
- BHOWN, Abhoyjit S.; FREEMAN, Brice C.; Analysis and Status of Post-Combustion Carbon Dioxide Capture Technologies. **Environmental Science & Technology**, Palo Alto, v. 45, n. 20, p.8624-8632, 15 out. 2011.
- CHANG, Fang-yi et al. Adsorption of CO₂ onto amine-grafted mesoporous silicas. **Separation and Purification Technology**, v. 70, n. 1, p.87-95, nov. 2009.
- CHEN, Chao et al. Carbon dioxide capture using amine-impregnated HMS having textural mesoporosity. **Chemical Engineering Journal**, Incheon, v. 161, n. 1-2, p.46-52, jul. 2010.
- CHOU, Cheng-tung. Carbon Dioxide Separation and Capture for Global Warming Mitigation. **Journal Of Advancement In Engineering and Technology**, Jhong-li, p.1-4, 30 dez. 2013.
- CRITTENDEN, B.; THOMAS, W. J. Adsorption Technology and Design, **Elsevier Science & Technology Book**, 1998.
- DARUNTE, Lalit et al. CO₂ capture via adsorption in amine-functionalized sorbents. **Current Opinion In Chemical Engineering**, Atlanta, v. 12, p.82-90, maio 2016.
- DREISBACH, F; STAUDT, R.; KELLER, J.U. High Pressure Adsorption Data of Methane, Nitrogen, Carbon Dioxide and their Binary and Ternary Mixtures on Activated Carbon. **Adsorption**. v. 5, p.215-227, 12 out. 1999.
- HAHN, Maximilian W. et al. Mechanism and Kinetics of CO₂ Adsorption on Surface Bonded Amines. **The Journal of Physical. Chemistry**. v. 119, n. 8, p.4126-4135, 26 fev. 2015.
- HEDIN, Niklas et al. Adsorbents for the post-combustion capture of CO₂ using rapid temperature swing or vacuum swing adsorption. **Applied Energy**, Stockholm, v. 104, p.418-433, abr. 2013.

HIYOSHI, N; YOGO, K.; YASHIMA, T. Adsorption characteristics of carbon dioxide on organically functionalized SBA-15. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 84, p. 357–365, 2005.

HO, Minh T.; ALLINSON, Guy W.; WILEY, Dianne E.. Reducing the Cost of CO₂ Capture from Flue Gases Using Pressure Swing Adsorption. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Canberra, v. 47, n. 14, p.4883-4890, jul. 2008.

IPCC (INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE; Special Report on Carbon Capture and Storage, Cambridge University Press, Cambridge, 2011.

JING, Yu et al. Synthesis, characterization and CO₂ capture of mesoporous SBA-15 adsorbents functionalized with melamine-based and acrylate-based amine dendrimers. **Microporous and Mesoporous Materials**, Beijing, v. 183, p.124-133, jan. 2014.

KARGARI A. e RAVANCHI M.T. Carbon Dioxide: Capturing and Utilization. In: Greenhouse Gases - Capturing, Utilization and Reduction, p. 3 – 30, 2012.

KELLER, J.U; STAUDT, R.; Adsorption Equilibria: Experimental Methods and Adsorption Isotherms, **Gas Adsorption Equilibria**, Boston, 2005.

KIM, Jihan et al. Predicting Large CO₂ Adsorption in Aluminosilicate Zeolites for Postcombustion Carbon Dioxide Capture. **Journal of the American Chemical Society**, Berkeley, v. 134, n. 46, p.18940-18943, 21 nov. 2012.

KIM, Sangil et al. Tailoring Pore Properties of MCM-48 Silica for Selective Adsorption of CO₂. **The Journal of Physical Chemistry B**, Cincinnati, v. 109, n. 13, p.6287-6293, abr. 2005.

LE, Minh Uyen Thi; LEE, Seul-yi; PARK, Soo-jin. Preparation and characterization of PEI-loaded MCM-41 for CO₂ capture. **International Journal of Hydrogen Energy**, Inharo, v. 39, n. 23, p.12340-12346, ago. 2014.

LEUNG, Dennis Y.c.; CARAMANNA, Giorgio; MAROTO-VALER, M. Mercedes. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Hong Kong, v. 39, p.426-443, nov. 2014.

LIU, Jing et al. Selective CO₂ Capture from Flue Gas Using Metal–Organic Frameworks - A Fixed Bed Study. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 116, p. 9575-9581, apr. 2012.

LOGANATHAN, Sravanthi et al. Amine tethered pore-expanded MCM-41 for CO₂ capture: Experimental, isotherm and kinetic modeling studies. **Chemical Engineering Journal**, Assam, v. 303, p.89-99, nov. 2016.

LÜTHI, Dieter et al. High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000–800,000 years before present. **Nature**, v. 453, n. 7193, p.379-382, 15 maio 2008.

MELLO, Marília R. et al. Amine-modified MCM-41 mesoporous silica for carbon dioxide capture. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 143, n. 1, p.174-179, ago. 2011. Elsevier BV.

NASA. Administração Nacional da Aeronáutica e Espaço: Global Climate Change. Disponível em: <http://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide>. Acesso em: 2016.

NITTA, Tomoshige et al. An Adsorption Isotherm of Multi-Site Occupancy Model for Homogeneous Surface. **Journal Chemistry Engineering Japan**, Toyonaka, v. 17, n. 1, p. 39-45, 1984.

OLAJIRE, Abass A.. CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications – A review. **Energy**, Ogmomo, v. 35, n. 6, p.2610-2628, jun. 2010.

OLEA, A. et al. Amino-functionalized pore-expanded SBA-15 for CO₂ adsorption. **Adsorption**, v. 19, p. 589-600, 30 jan. 2013.

PARFENOV, V. A.; PONOMARENKO, I. V.; ZHARVOV, S. M.; KIRIK, S. D. Controlling the microporosity of SBA-15 silicate material by background salt solution. **Glass Physics and Chemistry**, v. 40, p.69-78, 2014.

PIRES, J.c.m. et al. Recent developments on carbon capture and storage: An overview. **Chemical Engineering Research and Design**, Porto, v. 89, n. 9, p.1446-1460, set. 2011.

REZAEI, Fateme et al. Shaping amine-based solid CO₂ adsorbents: Effects of pelletization pressure on the physical and chemical properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, Atlanta, v. 204, p.34-42, mar. 2015.

RIOS, Rafael Barbosa. Avaliação da Separação CO₂-N₂ para fins de captura através de medidas em leito fixo e de simulações. 2015. 162 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

RIOS, Rafael B. et al. Evaluation of carbon dioxide–nitrogen separation through fixed bed measurements and simulations. **Adsorption**, Fortaleza, v. 20, n. 8, p.945-957, 21 set. 2014.

ROUQUEROL, F. et al. Adsorption by powders & porous solids – principles, methodology and applications, 2nd. Academic Press, London, 2014.

RUTHVEN, D.M.; Principles of Adsorption and Adsorption Processes, *Wiley*, New York, 1984.

SAHA, S. et al. Carbon dioxide capture by metal organics frameworks. **Indian Journal of Chemistry**., Pune, v. 51A, p. 1223-1230, out. 2012.

SANTOS, S.C.G. et al. Carbon dioxide adsorption on micro-mesoporous composite materials of ZSM-12/MCM-48 type: The role of the contents of zeolite and functionalized amine. **Materials Research Bulletin**, São Cristóvão, v. 70, p.663-672, out. 2015.

SANTOS, T. C. et al. Adsorption of CO₂ on amine-functionalised MCM-41: experimental and theoretical studies. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Niteroi, v. 17, n. 16, p.11095-11102, 2015

SANZ, Raúl et al. Amino functionalized mesostructured SBA-15 silica for CO₂ capture: Exploring the relation between the adsorption capacity and the distribution of amino groups by TEM. **Microporous and Mesoporous Materials**, Madri, v. 158, p.309-317, ago. 2012.

SANZ-PÉREZ, E. S. et al. New developments on carbon dioxide capture using amine-impregnated silicas. **Adsorption**, New York, v. 22, n. 4-6, p.609-619, 19 dez. 2015.

SANZ-PÉREZ, Eloy S. et al. CO₂ adsorption performance of amino-functionalized SBA-15 under post-combustion conditions. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, Madri, v. 17, p.366-375, set. 2013.

SAYARI, Abdelhamid; BELMABKHOUT, Youssef; SERNA-GUERRERO, Rodrigo. Flue gas treatment via CO₂ adsorption. **Chemical Engineering Journal**, Ottawa, v. 171, n. 3, p.760-774, jul. 2011.

SHENDEROVICH, Ilja G. et al. Pyridine-15 N A Mobile NMR Sensor for Surface Acidity and Surface Defects of Mesoporous Silica. **The Journal of Physical Chemistry B**, Berlin, v. 107, n. 43, p.11924-11939, out. 2003.

STUCKERT, Nicholas R.; YANG, Ralph T.. CO₂ Capture from the Atmosphere and Simultaneous Concentration Using Zeolites and Amine-Grafted SBA-15. **Environmental Science & Technology**, Michigan, v. 45, n. 23, p.10257-10264, dez. 2011.

THOMMES, Matthias et al. 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, p.1051-1069, 1 jan. 2015.

VILARRASA-GARCÍA, E. et al. CO₂/CH₄ adsorption separation process using pore expanded mesoporous silicas functionalized by APTES grafting. **Adsorption**, v. 21, n. 8, p.565-575, 11 out. 2015.

VILARRASA-GARCÍA, E. et al. CO₂ adsorption on APTES functionalized mesocellular foams obtained from mesoporous silicas. **Microporous and Mesoporous Materials**, Málaga, v. 187, p.125-134, mar. 2014.

VILARRASA-GARCIA, E. et al. CO₂ adsorption on amine modified mesoporous silicas: Effect of the progressive disorder of the honeycomb arrangement. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 209, p.172-183, jun. 2015.

WANG, Lifeng; YANG, Ralph T.. Increasing Selective CO₂ Adsorption on Amine-Grafted SBA-15 by Increasing Silanol Density. **The Journal of Physical Chemistry C**, Michigan, v. 115, n. 43, p.21264-21272, 3 nov. 2011.

WANG, Weilong et al. Carbon dioxide adsorption thermodynamics and mechanisms on MCM-41 supported polyethylenimine prepared by wet impregnation method. **Applied Energy**, Guangzhou, v. 142, p.221-228, mar. 2015.

WEI, Li et al. Adsorption of CO₂ from Simulated Flue Gas on Pentaethylenehexamine-Loaded Mesoporous Silica Support Adsorbent. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Beijing, v. 52, n. 42, p.14965-14974, 23 out. 2013.

YAN, Xinlong et al. Amine-Modified SBA-15: Effect of Pore Structure on the Performance for CO₂ Capture. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 6, p.3220-3226, 16 mar. 2011.

YANG, R.T.; Gas Separation by Adsorption Processes, Vol.1, *Butterworths*, Boston, 1997.

YANG, Hongqun et al. Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. **Journal of Environmental Sciences**, Edmonton, n. 20, p.14-27, 2008.

ZHAO, An et al. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. **Science**, v. 279, p. 548-552, 23 jan. 1998.

ZHAO, An et al. Carbon Dioxide Adsorption on Amine-Impregnated Mesoporous SBA-15 Sorbents: Experimental and Kinetics Study. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Alberta, v. 52, n. 19, p.6480-6491, 15 maio 2013.