



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

ADRIANO ERIQUE DE OLIVEIRA LIMA

**ESTUDO DA ADSORÇÃO SELETIVA DE CO₂ EM SÓLIDOS MICRO E
MESOPOROSOS UTILIZANDO SIMULAÇÃO DE MONTE CARLO**

FORTALEZA

2018

ADRIANO ERIQUE DE OLIVEIRA LIMA

ESTUDO DA ADSORÇÃO SELETIVA DE CO₂ EM SÓLIDOS MICRO E
MESOPOROSOS UTILIZANDO SIMULAÇÃO DE MONTE CARLO

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

Orientador: Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena.

FORTALEZA

2018

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)

L696e Lima, Adriano Erique de Oliveira.
Estudo da adsorção seletiva de CO₂ em sólidos micro e mesoporosos utilizando simulação de Monte Carlo /
Adriano Erique de Oliveira Lima. – 2017.
243 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química, Fortaleza, 2017.
Orientação: Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena.

1. Adsorção de CO₂. 2. Adsorventes híbridos. 3. Aminas. 4. Simulação Molecular. I. Título.

CDD 660

ADRIANO ERIQUE DE OLIVEIRA LIMA

ESTUDO DA ADSORÇÃO SELETIVA DE CO₂ EM SÓLIDOS MICRO E
MESOPOROSOS UTILIZANDO SIMULAÇÃO DE MONTE CARLO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovado em: 19 / 09 / 2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

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

Dr. José Carlos Alexandre de Oliveira
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Francisco Wilton Miranda da Silva
Universidade Federal Rural do Semiárido (UFERSA)

Prof. Dr. Miguel Ângelo Granato
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

A Deus.

Aos meus pais, Arimar e Edieuma.

À minha esposa, Roseane.

À minha princesa, Lívia.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pelo dom da vida.

À minha amada esposa Roseane Saraiva de Santiago Lima, que ao longo de todo esse tempo, foi companheira e grande incentivadora nesta caminhada.

Aos meus pais José Arimar de Lima e Maria Edieuma de Oliveira, por toda educação ao longo da vida, renunciando por muitas vezes de seus próprios objetivos para que eu possa realizar os meus.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena, pelo apoio e incentivo em grande parte da minha trajetória acadêmica.

Sinceros agradecimentos a querida Profa. Diana Cristina Silva de Azevedo pelas sugestões neste trabalho e pelo conhecimento transmitido em vários momentos durante minha formação profissional.

Agradecimentos ao Prof. Francisco Wilton Miranda da Silva tanto pelas sugestões no trabalho e pelo incentivo na finalização do mesmo. Obrigado Prof. Wilton.

Aos amigos do Laboratório de Modelagem e Visualização 3D: Daniel Vasconcelos, Pedro Felipe, Alexandre Oliveira, Victor Aias, Rafael Vasconcelos, Hugo Peixoto e Paulo Mileo. Amigos que contribuíram durante todo o curso de Mestrado e Doutorado.

Agradecimentos também aos amigos do DEQ-UFC, Diego Romão, Frederico Ribeiro, Carolina Veloso, Flávio Albuquerque, Eurânio Aguiar e Juliana Coelho por compartilharem dúvidas, anseios e alegrias no decorrer dessa jornada.

Aos meus alunos de Iniciação Científica, Eduardo Firmino, Rayara Lemos e Luis Humberto que participaram da construção e discussão de alguns resultados desta Tese.

Aos amigos do IFCE por toda ajuda, especialmente: Dijalma Honório, Eliane Coelho, Jerciano Feijó, Helba Palácio, José Ribeiro, Wellington Canuto, Elion Silva, Jota Junior, Paulize Ramos, Cícero Leite, Wyllame Gondim, Jonathan Farias, Odijas Elery, Tobias Caetano, Ícaro Dias, Sildemberny Santos e demais colegas que ajudaram direta ou indiretamente.

“O que sabemos é uma gota; o que ignoramos é um oceano.”

(Isaac Newton)

RESUMO

Muitos esforços foram empreendidos na tentativa de desenvolver novos materiais adsorventes aplicados à remoção de CO₂ em correntes de exaustão de gases. Paralelamente a isso, técnicas computacionais têm contribuído progressivamente com a temática. Dessa forma, este trabalho se propõe a investigar, por meio de simulação molecular, a adsorção seletiva de CO₂ em condições de operação similares ao cenário de captura pós-combustão. Assim, foram desenvolvidos modelos moleculares dos adsorventes NaX, MCM-41, Cu-BTC, IRMOF-1 e UiO-66, além de sólidos híbridos criados por meio da impregnação com aminas primárias, secundárias e terciárias na faujasita e sílica mesoporosa. Os campos de força utilizados foram capazes de prever com acurácia o comportamento adsorptivo mono e multicomponentes de diferentes gases, a citar: CO₂, N₂, O₂, NO₂ e H₂O. Para isso, utilizou-se o ensemble grande canônico acoplado ao método de Monte Carlo (GCMC) para levantar isotermas de 0-100 °C em uma ampla faixa de pressão. Os resultados com a NaX e seus híbridos apontaram uma adsorção preferencial do CO₂ em relação ao N₂. Avaliando-se a seletividade do CO₂ em relação ao N₂ (S_{CO_2/N_2}), observou-se que, à baixa temperatura, os híbridos apresentaram valores similares à NaX não modificada. Em alta temperatura, observou-se uma maior sensibilidade para esse parâmetro, tendo o híbrido NaX-DEA como o melhor adsorvente. No estudo com corrente úmida, observou-se que a presença de vapor d'água, mesmo que em pequenas quantidades (1%v/v), é suficiente para saturar os adsorventes e promover um drástico decaimento de adsorção de CO₂, possivelmente pela forte competição entre as moléculas de CO₂ e H₂O ao sítio III do sólido. O modelo desenvolvido para a MCM-41 foi capaz de reproduzir a tendência experimental da adsorção de CO₂, N₂ e do sistema CO₂/N₂. Além disso, pôde-se identificar a localização preferencial das moléculas de CO₂ e N₂ no interior da sílica. A S_{CO_2/N_2} foi investigada avaliando-se a influência de temperatura, pressão, composição da corrente, tamanho do poro e impregnação de grupos aminados. Os resultados mostraram que uma maior S_{CO_2/N_2} é alcançada à baixa temperatura e pressão, poro com tamanho entre 12-17,5 Å e com DEA imobilizado com, aproximadamente, 21% em massa. No estudo com as MOFs, os resultados mostraram que a Cu-BTC foi capaz de adsorver mais CO₂ que a IRMOF-1 e UiO-66 em toda a faixa de temperatura investigada. Estimou-se que a 100 °C a capacidade de adsorção de CO₂ na Cu-BTC foi 2,8 vezes maior que na IRMOF-1 e 1,5 vezes maior que na UiO-66. Por outro lado, ao avaliar-se a seletividade CO₂/N₂, CO₂/O₂ e CO₂/NO₂, notou-se que a MOF de zircônio apresentou melhor desempenho que as demais, principalmente em

temperaturas elevadas. O estudo de adsorção multicomponente com as MOFs também revelou a forte competição existente entre as moléculas de CO₂ e NO₂, comprovadas por histogramas de energia e instantâneos de adsorção.

Palavras-chave: Adsorção de CO₂. Adsorventes híbridos. Aminas. Simulação Molecular.

ABSTRACT

Many endeavors have been undertaken in the attempt to develop new adsorbent materials employed in the removal of CO₂ in exhaust gas streams. Concurrently, computational techniques have progressively contributed to this subject matter. Therefore, this study aims to investigate, through molecular simulation, the selective adsorption of CO₂ in operational conditions similar to a post-combustion capture scenario. Thus, we developed molecular models of the adsorbents NaX, MCM-41, Cu-BTC, IRMOF-1 and UiO-66, besides hybrid solids created through impregnation with primary, secondary and tertiary amines in faujasite and mesoporous silica. The force fields used were able to predict accurately single and multicomponent adsorbent behavior of different gases, namely: CO₂, N₂, O₂, NO₂ and H₂O. To that end, the grand canonical ensemble was used coupled with the Monte Carlo method (GCMC) to calculate isotherms of 0-100 °C in a broad pressure range. The results with NaX and its hybrids pointed to a preferential adsorption of CO₂ when compared to N₂. Evaluating CO₂ selectivity in relation to N₂ (S_{CO_2/N_2}), it was observed that, in low temperatures, the hybrids produced similar values to unmodified NaX. In high temperature, a higher sensitivity was observed for that parameter, with the hybrid NaX-DEA as the best adsorbent. In the study with a humid stream, it was observed that the presence of water vapor, even in small amounts (1% v/v), is enough to saturate the adsorbents and promote a drastic decline in CO₂ adsorption, possibly due to the strong competition between the CO₂ and H₂O molecules for the solid's site III. The model developed for MCM-41 was able to replicate the experimental tendency of the adsorption of CO₂, N₂ and the CO₂/N₂ system. Furthermore, it was possible to identify the preferential location of the CO₂ and N₂ molecules in the silica. The S_{CO_2/N_2} was investigated evaluating the influence of temperature, pressure, stream composition, pore size and impregnation of amine groups. The results showed that a higher S_{CO_2/N_2} is achieved at low temperature and pressure, pore size between 12-17.5 Å, and with DEA immobilized with, approximately, 21% in mass. In the study with the MOFs, results showed that Cu-BTC was able to adsorb more CO₂ than IRMOF-1 and UiO-66 in the investigated temperature range. It was estimated that at 100 °C the CO₂ adsorption capacity in Cu-BTC was 2.8 times higher than in IRMOF-1 and 1.5 times higher than in UiO-66. On the other hand, evaluating the CO₂/N₂, CO₂/O₂ and CO₂/NO₂ selectivity, it was observed that zirconium MOF had better performance than the others, especially in high temperatures. The study of multicomponent adsorption with

MOFs also revealed the strong competition between the CO₂ e NO₂ molecules, confirmed by energy histograms and adsorption instantaneous.

Keywords: CO₂ Adsorption. Hybrid Adsorbents. Amines. Molecular Simulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Emissão global de CO ₂	26
Figura 2 – Cenários de captura de CO ₂	28
Figura 3 – Principais tecnologias de captura de CO ₂ no cenário pós-combustão.	31
Figura 4 – Classificação IUPAC das isotermas de adsorção.....	35
Figura 5 – Estrutura da faujasita.....	38
Figura 6 – Descrição dos principais sítios cristalográficos dos cátions na faujasita.	39
Figura 7 – Estrutura dos materiais da família M41S: (a) MCM-41, (b) MCM-48 e (c) MCM-50.....	42
Figura 8 – Número de publicações com MOFs entre 1998 e 2017.	45
Figura 9 – Formação da MOF Cu-BTC por meio da conexão entre o ligante orgânico BTC (1,3,5-benzenotricarboxilato) com o “cluster” pá de moinho.....	47
Figura 10 – Formação da IRMOF-1 por meio da conexão entre o ligante orgânico BDC (1,4-benzenodicarboxilato) e o cluster tetraédrico de zinco.	49
Figura 11 – Formação da UiO-66 por meio da conexão entre o ligante orgânico BDC (1,4- benzenodicarboxilato) com o cluster hexanuclear de zircônio.	51
Figura 12 – Representação do ensemble μ VT com a simulação de adsorção de isobutano em um sólido microporoso.	56
Figura 13 – Representação do ensemble NVT com a simulação de adsorção de n-butano em um sólido microporoso.	56
Figura 14 – Ilustração dos termos do potencial intramolecular.....	58
Figura 15 – Ilustração das forças atrativas, repulsivas e potencial de Lennard-Jones.	60
Figura 16 – Visualização da NaX construída: (a) Célula unitária da NaX, (b) Detalhamento da supercavidade (S) e da cavidade sodalita (sod).	65
Figura 17 – Visualização da MCM-41 construída: (a) cristobalita na caixa de simulação, (b) criação dos poros.....	66
Figura 18 – Visualização da Cu-BTC construída: (a) caixa de simulação, (b) <i>paddle-wheel</i> . 67	
Figura 19 – Cluster utilizado para o cálculo de cargas parciais da Cu-BTC.....	68
Figura 20 – Visualização da IRMOF-1 construída: (a) caixa de simulação, (b) cluster utilizado para o cálculo das cargas parciais.	69
Figura 21 – Visualização da UiO-66 construída: (a) caixa de simulação, (b) cluster utilizado para o cálculo das cargas parciais.	70
Figura 22 – Visualização do modelo de CO ₂	70

Figura 23 – Modelos moleculares de N ₂ : (a) Modelo de Jing, (b) Modelo de Murthy, (c) Modelo de Ravikovitch, (d) Modelo de Kaneko.....	71
Figura 24 – Visualização dos modelos moleculares de H ₂ O: (a) Modelos do tipo SPC, SPCe, SPC/Fw, TIP3P, TIP3P/Fw entre outros; (b) Modelo do tipo PPC; (c) Modelos do tipo TIP4p, TIP4p-Ew, TIP4p-FQ, TIP4p-Ice entre outros; e (d) Modelos do tipo ST2, TIP5P, TIP5P-Ew entre outros.....	72
Figura 25 – Visualização do modelo de O ₂	73
Figura 26 – Visualização do modelo de NO ₂	74
Figura 27 – Modelos moleculares das aminas: (a) MEA, (b) DEA, (c) MDEA e (d) TEA. .	74
Figura 28 – Comparação entre resultados simulados e experimentais da adsorção de CO ₂ na zeolita NaX: (a) Intervalo de 0-100 kPa; (b) Intervalo de 0-50 kPa.	82
Figura 29 – Calor de adsorção de CO ₂ na zeolita NaX à baixa cobertura.....	83
Figura 30 – Comparação entre resultados simulados e experimentais da adsorção de nitrogênio na zeolita NaX: (a) Intervalo de 0-100 kPa; (b) Intervalo de 0-50 kPa.....	84
Figura 31 – Calor de adsorção de N ₂ na zeolita NaX à baixa cobertura.	85
Figura 32 – Comparação entre resultados simulados e experimentais da adsorção de água na zeolita NaX: (a) Intervalo de 0-1 kPa; (b) Intervalo de 0-0,1 kPa.....	89
Figura 33 – Calor de adsorção de H ₂ O na zeolita NaX à baixa cobertura.	90
Figura 34 – Visualização dos híbridos construídos: (a) NaX-M2; (b) NaX-D5; (c) NaX-MD2 e (d) NaX-T2.	91
Figura 35 – Simulação de adsorção de CO ₂ a 25 °C em diferentes híbridos: (a) MEA; (b) DEA; (c) MDEA e (d) TEA.	92
Figura 36 – Simulação de adsorção de CO ₂ a 100 °C em diferentes híbridos: (a) MEA; (b) DEA; (c) MDEA e (d) TEA.	93
Figura 37 – Simulação de adsorção da mistura CO ₂ /N ₂ (15:85) na NaX e nos híbridos: (a) 0 °C, (b) 25 °C, (c) 50 °C e (d) 100 °C.	94
Figura 38 – Calor de adsorção de CO ₂ nos híbridos à baixa cobertura.....	95
Figura 39 – Distribuição de probabilidade para os centros de massa de CO ₂ (vermelho) e N ₂ (azul) a 10 kPa e 100 °C: (a) NaX, (b) NaX-M1, (c) NaX-D1, (d) NaX-MD1 e (e) NaX-T1.	95
Figura 40 – Comparação entre resultados simulados e experimentais da adsorção da mistura CO ₂ /N ₂ na zeolita NaX a 25 °C e 120 kPa.....	98

Figura 41 – Resultados simulados da adsorção da mistura CO ₂ /N ₂ na zeolita NaX e híbridos a 120 kPa: (a) 25 °C e (b) 100 °C.....	99
Figura 42 – Impacto na seletividade CO ₂ /N ₂ na zeolita NaX em função: (a) pressão e (b) temperatura. Mistura (15% CO ₂ :85% N ₂).....	100
Figura 43 – Impacto na seletividade CO ₂ /N ₂ dos híbridos em função: (a) pressão e (b) temperatura. Mistura (15% CO ₂ :85% N ₂).....	101
Figura 44 – Comparação entre resultados simulados e experimentais da adsorção da mistura CO ₂ /H ₂ O na zeolita NaX.....	103
Figura 45 – Localização das moléculas de CO ₂ e H ₂ O na NaX: (a) Ensaio com 3,4 mmol/g de H ₂ O a 100 kPa e 25 °C e (b) 9,4 mmol/g de H ₂ O a 100 kPa e 25 °C.....	104
Figura 46 – Perfil de adsorção de CO ₂ /H ₂ O (99:1) nos adsorventes impregnados: (a) isotermas de CO ₂ e H ₂ O; (b) isotermas de CO ₂ . Temperatura = 100 °C....	105
Figura 47 – Adsorção multicomponente de CO ₂ /N ₂ /H ₂ O (14:85:1) nos adsorventes impregnados: (a) remoção de CO ₂ a 25 °C; (b) remoção de CO ₂ a 100 °C.....	106
Figura 48 – DRX da sílica MCM-41 construída.	107
Figura 49 – Comparação entre resultados simulados e experimental da adsorção de CO ₂ na sílica MCM-41.	109
Figura 50 – Instantâneos de adsorção de CO ₂ na MCM-41 a 25 °C e: (a) – 10 kPa, (b) – 100 kPa e (c) – 1000 kPa.	109
Figura 51 – Comparação entre resultados simulados e experimental da adsorção de N ₂ na sílica MCM-41.	111
Figura 52 – Instantâneos de adsorção de N ₂ na MCM-41 a 25 °C e: (a) – 100 kPa, (b) – 500 kPa e (c) – 1.000 kPa.....	112
Figura 53 – Calores isostéricos de adsorção à baixa cobertura na MCM-41: (a) N ₂ e (b) CO ₂	114
Figura 54 – Adsorção da mistura CO ₂ /N ₂ (15:85) na MCM-41: (a) 25 °C, (b) 100 °C.....	116
Figura 55 – Evolução da seletividade CO ₂ /N ₂ na MCM-41: (a) Influência da pressão, (b) Influência da temperatura.....	117
Figura 56 – Evolução da adsorção da mistura CO ₂ /N ₂ na MCM-41 a 100 kPa em função da composição da corrente: (a) 25 °C e (b) 100 °C.	118
Figura 57 – Adsorção de CO ₂ na sílica MCM-41 com diferentes tamanhos de poros: (a) 25 °C e (b) 100 °C.....	120
Figura 58 – Seletividade CO ₂ /N ₂ na sílica MCM-41 com diferentes tamanhos de poros: (a) 25 °C e (b) 100 °C.....	121

Figura 59 – Localização dos grupos aminados nos poros da MCM-41: a,b – MCM-41-M3, c,d – MCM-41-D3. Dados: T = 25 °C, P = 100 kPa.	123
Figura 60 – Isoterma de adsorção de CO ₂ nos híbridos impregnados: a) MEA (25 °C), b) MEA (100 °C), c) DEA (25 °C), d) DEA (100 °C).	124
Figura 61– Calor de adsorção de CO ₂ à baixa cobertura nos materiais híbridos. Dados: T = 0 °C.	125
Figura 62 – Comparação entre resultados simulados e experimentais da adsorção de CO ₂ nas MOFs: (a) Cu-BTC, (b) IRMOF-1 e (c) UiO-66.	129
Figura 63 – Instantâneos de adsorção de CO ₂ nas MOFs a 25 °C: (a) Cu-BTC (10 kPa), (b) IRMOF-1 (10 kPa), (c) UiO-66 (10 kPa), (d) Cu-BTC (100 kPa), (e) IRMOF-1 (100 kPa) e (f) UiO-66 (100 kPa).	131
Figura 64 – Comparação entre resultados simulados e experimentais da adsorção de N ₂ nas MOFs: (a) Cu-BTC, (b) IRMOF-1 e (c) UiO-66.	132
Figura 65 – Instantâneos de adsorção de N ₂ nas MOFs a 25 °C: (a) Cu-BTC (100 kPa), (b) IRMOF-1 (100 kPa), (c) UiO-66 (100 kPa), (d) Cu-BTC (500 kPa), (e) IRMOF-1 (500 kPa) e (f) UiO-66 (500 kPa).	133
Figura 66 – Comparação entre resultados simulados e experimentais da adsorção de O ₂ nas MOFs: (a) Cu-BTC, (b) IRMOF-1 e (c) UiO-66.	134
Figura 67 – Instantâneos de adsorção de O ₂ nas MOFs a 25 °C: (a) Cu-BTC (100 kPa), (b) IRMOF-1 (100 kPa), (c) UiO-66 (100 kPa), (d) Cu-BTC (500 kPa), (e) IRMOF-1 (500 kPa) e (f) UiO-66 (500 kPa).	135
Figura 68 – Comparação entre resultados simulados da adsorção de NO ₂ nas MOFs: (a) Cu-BTC, (b) IRMOF-1 e (c) UiO-66.	136
Figura 69 – Instantâneos de adsorção de NO ₂ nas MOFs a 25 °C: (a) Cu-BTC (10 kPa), (b) IRMOF-1 (10 kPa), (c) UiO-66 (10 kPa), (d) Cu-BTC (100 kPa), (e) IRMOF-1 (100 kPa) e (f) UiO-66 (100 kPa).	137
Figura 70 – Calor de adsorção dos gases CO ₂ , N ₂ , O ₂ e NO ₂ à baixa cobertura nas MOFs: (a) Cu-BTC, (b) IRMOF-1 e (c) UiO-66. Dados: T = 25 °C.	138
Figura 71 – Simulação de adsorção da mistura CO ₂ /N ₂ (15:85) nas MOFs Cu-BTC, IRMOF-1 e UiO-66: (a) 25 °C e (b) 100 °C.	139
Figura 72 – Evolução da seletividade CO ₂ /N ₂ (15:85) com o aumento da pressão nas MOFs Cu-BTC, IRMOF-1 e UiO-66.	140
Figura 73 – Evolução da seletividade CO ₂ /N ₂ (15:85) com o aumento da temperatura nas MOFs Cu-BTC, IRMOF-1 e UiO-66. Dado: Pressão = 100 kPa.	141

Figura 74 – Simulação de adsorção da mistura CO ₂ /O ₂ (50:50) nas MOFs Cu-BTC, IRMOF-1 e UiO-66: (a) 25 °C e (b) 100 °C.	142
Figura 75 – Evolução da seletividade CO ₂ /O ₂ (50:50) com o aumento da pressão nas MOFs Cu-BTC, IRMOF-1 e UiO-66.	142
Figura 76 – Evolução da seletividade CO ₂ /O ₂ (50:50) com o aumento da temperatura nas MOFs Cu-BTC, IRMOF-1 e UiO-66. Dado: Pressão = 100 kPa.....	143
Figura 77 – Simulação de adsorção da mistura CO ₂ /NO ₂ (50:50) nas MOFs Cu-BTC, IRMOF-1 e UiO-66: (a) 25 °C e (b) 100 °C.	144
Figura 78 – Evolução da seletividade CO ₂ /NO ₂ (50:50) com o aumento da pressão nas MOFs Cu-BTC, IRMOF-1 e UiO-66.	145
Figura 79 – Evolução da seletividade CO ₂ /NO ₂ (50:50) com o aumento da temperatura nas MOFs Cu-BTC, IRMOF-1 e UiO-66. Dado: Pressão = 100 kPa.....	145
Figura 80 – Remoção de CO ₂ na corrente de gases: (a) 25 °C e (b) 100 °C.	147
Figura 81 – Distribuição de probabilidade para os centros de massa de CO ₂ (preto), NO ₂ (vermelho), N ₂ (azul) e O ₂ (verde): (a) Cu-BTC, (b) IRMOF-1 e (c) UiO-66. Temperatura = 25 °C e Pressão = 100 kPa.....	147

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composições típicas de alguns gases de combustão e gases combustíveis antes da limpeza do gás.....	30
Tabela 2 – Características da adsorção física e química.	34
Tabela 3 – Características do tipo de isoterma de adsorção.	36
Tabela 4 – Comparação entre capacidades de adsorção de CO ₂ em zeólitas obtidas neste trabalho e disponíveis na literatura.	86
Tabela 5 – Cálculo teórico CO ₂ removido da mistura com N ₂ (85%) utilizando a faujasita NaX impregnada com MEA, DEA, MDEA e TEA.....	102
Tabela 6 – Propriedades texturais das MCM-41.	108
Tabela 7 – Comparação entre capacidades de adsorção de CO ₂ em sílicas mesoporosas obtidas neste trabalho e disponíveis na literatura.	113
Tabela 8 – Cálculo teórico CO ₂ removido da mistura com N ₂ (85%) utilizando a sílica MCM-41 impregnada com MEA e DEA.....	126
Tabela 9 – Propriedades texturais das MOFs.	127
Tabela 10 – Comparação entre capacidades de adsorção de CO ₂ nas MOFs obtidas neste trabalho e disponíveis na literatura.	130

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APTES	Aminopropiltriétoxisilano
BDC	Íon Tereftalato
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BTC	Íon 1,3,5-benzenotricarboxilato
COP	Conferência das Partes
CCS	Captura e Armazenamento de Carbono
DEA	Dietanolamina
DFT	Teoria da Densidade Funcional
DRX	Difração de raios-X
FAU	Faujasita
IAST	Teoria da Solução Adsorvida Ideal
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
MCM	Matéria de Composição Móvel
MOF	Estrutura Metalorgânica
MEA	Monoetanolamina
MDEA	Metildietanolamina
NVT	Ensemble Canônico
PEI	Polietilenimina
PSA	Adsorção do Balanço de Pressão
SBU	Secondary Building Unit
TEA	Trietanolamina
TEPA	Tetraetilenopentamina
TSA	Adsorção do Balanço de Temperatura
μ VT	Ensemble Grande Canônico

LISTA DE SÍMBOLOS

k	Constante de Boltzmann (J/K)
μ	Potencial químico (J/mol)
μ_p	Momento dipolo (D)
α_p	Polarização (\AA^3)
E	Campo elétrico (N/C)
f_i	Fugacidade do componente i na fase gasosa (Pa)
k_{al}	Constante de rigidez de ligação
k_{Θ}	Constante de rigidez de angulação
N	Número de moléculas (adimensional)
P	Pressão (bar, atm)
P_r, P_{rj}, P_{ri}	Distribuições de probabilidades (adimensional)
q	Carga eletrostática (unidade elementar)
r_{ij}, r_{eq}	Distância entre átomos (\AA), Distância média entre átomos (\AA)
T	Temperatura (K, $^{\circ}\text{C}$)
U	Energia potencial (J)
V	Volume de controle (m^3, cm^3)
γ	Mudança de fase na rotação do diedro (graus)
δE	Varição de energia potencial (J)
ε	Parâmetro energético de interação (kcal/mol)
Θ_{ij}, Θ_{eq}	Angulação (graus)
σ	Parâmetro geométrico de interação (\AA)
ψ	Ângulo diedro (graus)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
1.1	Relevância e motivação	22
1.2	Objetivos	24
1.3	Descrição dos conteúdos da tese	25
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1	Emissão de CO₂	26
2.2	Cenários de captura de CO₂	27
2.2.1	<i>Oxi-combustão</i>	28
2.2.2	<i>Pré-combustão</i>	29
2.2.3	<i>Pós-combustão</i>	29
2.3	Operações unitárias de captura de CO₂	31
2.4	Fundamentos da adsorção	33
2.5	Materiais adsorventes	36
2.5.1	<i>Zeolitas</i>	36
2.5.1.1	<i>Breve histórico</i>	36
2.5.1.2	<i>Faujasita</i>	37
2.5.1.3	<i>Aplicações de faujasitas na adsorção de CO₂</i>	39
2.5.2	<i>Sílicas mesoporosas</i>	41
2.5.2.1	<i>A Família M41S</i>	41
2.5.2.2	<i>MCM-41 e outras sílicas mesoporosas</i>	42
2.5.2.3	<i>Aplicações da MCM-41 na adsorção de CO₂</i>	43
2.5.3	<i>Estruturas metalorgânicas (MOFs)</i>	44
2.5.3.1	<i>Definição, histórico e classificação das MOFs</i>	44
2.5.3.2	<i>HKUST-1</i>	46
2.5.3.3	<i>IRMOFs (MOF-5)</i>	48
2.5.3.4	<i>UiOs (UiO-66)</i>	50
2.5.4	<i>Adsorventes híbridos</i>	52
2.6	Fundamentos da simulação molecular	54
2.6.1	<i>Ensembles</i>	55
2.6.2	<i>Campo de força</i>	56
2.6.3	<i>Método de Monte Carlo acoplado ao Ensemble Grande Canônico (GCMC)</i>	60
3	MODELOS E MÉTODOS	63

3.1	Interações moleculares na interface sólido-fluido	63
3.2	Desenvolvimento dos adsorventes	63
3.2.1	<i>NaX</i>	63
3.2.2	<i>MCM-41</i>	65
3.2.3	<i>Cu-BTC</i>	67
3.2.4	<i>IRMOF-1</i>	68
3.2.5	<i>UiO-66</i>	69
3.3	Desenvolvimento dos adsorbatos	70
3.3.1	<i>CO₂</i>	70
3.3.2	<i>N₂</i>	71
3.3.3	<i>H₂O</i>	72
3.3.4	<i>O₂</i>	73
3.3.5	<i>NO₂</i>	73
3.4	Desenvolvimento dos impregnantes	74
3.5	Processo de impregnação	75
3.6	Efeito da quimissorção	75
3.7	Modelo IAST	76
3.8	Detalhes das simulações	77
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO (FAUJASITA)	80
4.1	Caracterização da NaX	80
4.2	Adsorção de CO ₂	81
4.3	Adsorção de N ₂	83
4.4	Adsorção de H ₂ O	88
4.5	Construção dos híbridos	90
4.6	Adsorção da mistura CO ₂ /N ₂	93
4.7	Seletividade CO ₂ /N ₂	97
4.7.1	<i>Influência da composição molar</i>	97
4.7.2	<i>Influência das condições de operação (T e P)</i>	99
4.7.3	<i>Influência do efeito da quimissorção</i>	101
4.8	Adsorção competitiva CO ₂ /H ₂ O	102
4.9	Remoção de CO ₂ em uma corrente de gases hipotética (Flue Gas)	105
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO (SÍLICA)	107
5.1	Caracterização da sílica	107
5.2	Adsorção de CO ₂	108

5.3	Adsorção de N ₂	110
5.4	Seletividade CO ₂ :N ₂	115
5.4.1	<i>Influência da composição molar</i>	118
5.4.2	<i>Influência da mesoporosidade (tamanho de poro)</i>	119
5.4.3	<i>Influência do agente impregnante</i>	122
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO (MOFS)	127
6.1	Caracterização das MOFs.....	127
6.2	Adsorção monocomponente.....	128
6.2.1	<i>Adsorção de CO₂</i>	128
6.2.2	<i>Adsorção de N₂</i>	131
6.2.3	<i>Adsorção de O₂</i>	133
6.2.4	<i>Adsorção de NO₂</i>	135
6.3	Estudo de seletividade	139
6.3.1	<i>Seletividade CO₂/N₂</i>	139
6.3.2	<i>Seletividade CO₂/O₂</i>	141
6.3.3	<i>Seletividade CO₂/NO₂</i>	143
6.4	Remoção de CO ₂ em uma corrente de gases hipotética (Flue Gas)	146
7	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	149
7.1	Conclusões	149
7.2	Sugestões para trabalhos futuros	152
	REFERÊNCIAS	153
	ANEXOS	174
	Anexo A	174
	Anexo B	178
	Anexo C	183
	Anexo D	185

1 INTRODUÇÃO

1.1 Relevância e motivação

Atualmente, a captura e o sequestro de carbono têm se mostrado como uma importante alternativa para reduzir o impacto dos combustíveis fósseis. Como o uso definitivo de energias limpas ainda é uma realidade distante na sociedade, faz-se necessário desenvolver tecnologias eficientes para minimizar o prejuízo ocasionado pelos gases de queima, em especial o dióxido de carbono.

O gás de combustão emitido através das usinas de carvão mineral é o principal responsável pelos elevados índices de emissão de CO₂ (FIGUEROA *et al.*, 2008). A absorção de dióxido de carbono utilizando aminas (*Amine Scrubbing*) é uma tecnologia madura e se mostra eficaz para tal aplicação (ROCHELLE, 1960), apesar de ser limitada pelo alto custo e problemas técnicos, como a corrosão de tubulações (KNUDSEN *et al.*, 2009). Com isso, inúmeros processos de captura vêm sendo investigados, tendo a adsorção como uma das técnicas mais promissoras.

No cenário de captura pós-combustão, o grande desafio tecnológico consiste na captura de CO₂ em baixa pressão parcial (~1bar), corrente de exaustão rica em N₂ (~80% v/v) e alta temperatura (~100 °C) (SAMANTA *et al.* 2012). Além disso, a presença de contaminantes como O₂, NO₂, SO₂, H₂O, entre outros, elevam a competição existente entre os gases, o que dificulta muito o desempenho dos materiais adsorventes tradicionais (OLAJIRE, 2010).

A zeolita NaX (13X) está entre os melhores adsorventes encontrados na literatura para tal finalidade, porém possui bom desempenho para captura de CO₂ via adsorção em temperaturas mais baixas, onde o efeito da fisissorção é predominante. Estudos recentes direcionam-se para modificações químicas, principalmente de faujasitas e sílicas, com a imobilização de grupos aminados visando maior capacidade de adsorção em elevadas temperaturas (JADHAV *et al.*, 2007; CHATTI *et al.*, 2009; XU *et al.*, 2003; MELLO *et al.*, 2011). Essa abordagem busca otimizar condições experimentais de impregnação, de modo a conseguir maiores patamares de adsorção e seletividade de CO₂, comparando-se com a matriz original.

Outra classe importante de materiais porosos são as estruturas metalorgânicas (MOFs). Esses sólidos surgem como adsorventes promissores, uma vez que apresentam alta estabilidade térmica, funcionalidade química ajustável, elevada porosidade e presença de sítios

metálicos não coordenados em suas estruturas (KUPPLER *et al.*, 2009; LIU *et al.*, 2012). Embora essas estruturas não tenham ainda aplicações industriais consolidadas, inúmeros estudos (teóricos e experimentais) se dedicam ao entendimento destas, principalmente em aplicações de adsorção e armazenamento de gases.

Uma ferramenta capaz de auxiliar a compreensão dos fenômenos de adsorção em condições severas de operação é a Simulação Molecular. A possibilidade de se calcular com precisão diferentes propriedades, como isotermas e entalpia de adsorção em condições extremas de temperatura e pressão, é fundamental em estudos de difícil realização experimental (GOMES, 2015). Além disso, o estudo teórico de problemas industriais por simulação pode reduzir custos associados a projetos, além de facilitar a ampliação de escala.

É importante destacar que a utilização da Simulação Molecular no campo da ciência vem aumentando progressivamente ao longo dos anos, tornando-se uma metodologia indispensável no estudo de inúmeros processos físicos e químicos (MAGINN; ELIOTT, 2010). Simulação computacional aliada aos modernos processadores permite aos pesquisadores simular sistemas complexos e obter dados mais próximos da realidade.

Atualmente, em estudos de Simulação Molecular é comum encontrar referências ao termo *Computer Experiments*, ou seja, uma expressão que associa dados gerados em computador, por simulação, aos resultados obtidos em corridas experimentais. Isso é assumido devido à confiabilidade e segurança dos resultados gerados pela máquina, uma vez que os modelos e potenciais de interação entre os átomos do sistema sejam bem definidos.

Dessa forma, é natural surgir o seguinte questionamento: Simulação Molecular é teoria ou experimento? Maginn (1997) define simulação molecular como uma lacuna que preenche a teoria e o experimento. Na simulação, observa-se interface com o experimento devido à complexidade dos mecanismos definidos, erros estatísticos e problemas de reprodutibilidade de maneira semelhante ao experimento. Coutinho (2000) afirma que esses erros podem ser controlados a ponto de ter magnitude de erros experimentais. Porém, nas simulações há observações e medidas estritamente teóricas que diferem de sistemas experimentais (SILVINO, 2011). A importância dada a esse campo da ciência é sugerida por alguns autores como parte integrante na composição do 3º grande Paradigma da Engenharia Química (CHARPENTIER, 2010).

A proposta apresentada nessa Tese, sem dúvidas, exige um elevado grau de complexidade no seu estudo, principalmente se abordada no âmbito experimental. Afinal, representar condições reais de uma mistura de gases e impurezas em diferentes condições de temperatura e pressão, em escala de bancada, não é uma tarefa fácil. Além disso, no campo da

adsorção de gases, a escolha do adsorvente para cada aplicação passa por inúmeros testes de estabilidade, seletividade, afinidade e viabilidade, tornando a pesquisa experimental muitas vezes inviável.

Dessa forma, o estudo apresentado nessa tese motiva-se no entendimento dos detalhes microscópicos da adsorção seletiva de dióxido de carbono em diferentes materiais porosos e em condições de operação próximas às encontradas na indústria. Dentre a infinidade de adsorventes existentes atualmente, resolve-se investigar o desempenho de sólidos de diferentes classes e composição química. Para isso, escolheu-se um representante da classe das zeolitas (NaX), um da classe das sílicas mesoporosas (MCM-41) e três representantes das recentes estruturas metalorgânicas (Cu-BTC, IRMOF-1 e UiO-66). Além disso, adsorventes híbridos serão desenvolvidos com impregnação controlada de diferentes alcanolaminas nos poros da NaX e MCM-41.

1.2 Objetivos

Esse trabalho tem como objetivo geral o estudo teórico da adsorção seletiva de dióxido de carbono frente a outros gases de queima, como o N_2 , O_2 , NO_2 e H_2O , utilizando adsorventes de diferentes classes, como faujasita, sílica e MOFs. Para isso, propõem-se as seguintes etapas:

- (i) Busca de modelos moleculares na literatura para adsorventes, adsorbatos e espécies funcionalizadoras, a citar: NaX, MCM-41, Cu-BTC, IRMOF-1, UiO-66, CO_2 , N_2 , O_2 , NO_2 , H_2O , MEA, DEA, MDEA e TEA;
- (ii) Pesquisa de dados experimentais de adsorção monocomponente dos sistemas em estudo para validação dos modelos moleculares desenvolvidos;
- (iii) Testes de campos de força genéricos e construção de novos campos de força para melhor representar os sistemas em estudo;
- (iv) Desenvolvimento de adsorventes híbridos (aminados), bem como o estudo de suas propriedades adsorptivas;
- (v) Levantamento de isotermas de adsorção multicomponente e estudo de adsorção competitiva do CO_2 frente a outros gases de queima via simulação molecular;
- (vi) Avaliação das melhores condições de operação (temperatura, pressão e composição) para a remoção do dióxido de carbono em diferentes adsorventes.

1.3 Descrição dos conteúdos da tese

A seção 1 do presente trabalho mostrou a importância e a motivação para a realização dessa tese, bem como o detalhamento dos objetivos almejados. A seção 2 aborda a problemática ambiental, os cenários de captura de dióxido de carbono, bem como as principais tecnologias para tal aplicação; a adsorção é abordada com mais profundidade, dando ênfase à utilização da Simulação Molecular como ferramenta de investigação de processos industriais. Na seção 3, mostram-se todos os procedimentos teóricos, desde os detalhes para a construção de modelos moleculares até a obtenção de isotermas e calores de adsorção simulados. Os resultados e a discussão foram apresentados em três seções (4, 5 e 6). Na seção 4, avaliou-se o desempenho da NaX e seus híbridos na adsorção do CO₂ puro e em correntes ricas em N₂. Além disso, investigou-se o impacto da presença de umidade na corrente de exaustão. Na seção 5 foi realizado o estudo de adsorção de CO₂, N₂ e do binário CO₂/N₂. Avaliou-se a influência de várias propriedades físicas na estimativa da seletividade CO₂/N₂ na MCM-41 e em seus híbridos. Ademais, uma abordagem teórica foi inserida para contabilizar o efeito da quimissorção. Na seção 6 realizou-se um estudo comparativo entre as MOFs Cu-BTC, IRMOF-1 e UiO-66 na remoção de CO₂ presente em uma corrente de gases contendo N₂, O₂ e NO₂. As conclusões sobre a temática da captura de CO₂ em adsorventes de diferentes classes com e sem impregnação, via simulação molecular, são enunciadas na seção 7 desse trabalho.

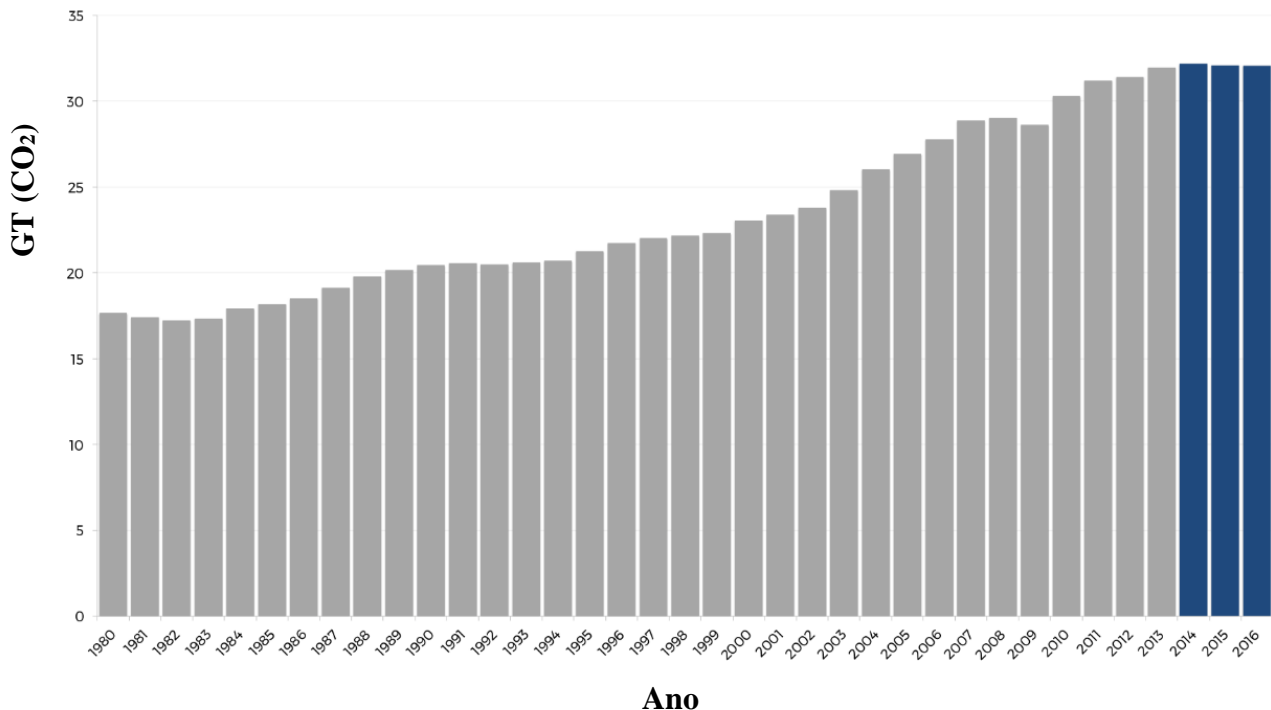
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Emissão de CO₂

O aumento do nível de emissão de dióxido de carbono é considerado um dos grandes desafios ambientais atualmente. Em 2013, a concentração de gases de efeito estufa (GEE) na atmosfera atingiu o recorde, observando-se medidas de CO₂ na faixa de 396 ppm, equivalente a 142% da concentração do referido gás no período pré-industrial (WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION, 2014).

Esses resultados se agravam quando confrontados com as descobertas recentes de novas reservas de combustíveis fósseis e com a crescente demanda de energia. Com isso, eleva-se número de usinas de energia em todo o mundo, conseqüentemente o nível de emissão de GEE, em especial ao dióxido de carbono. Conforme um relatório recente da Energy Information Administration, o consumo de energia deverá aumentar 56% entre 2010 e 2040 (EIA, 2014). A Figura 1 mostra os níveis de emissão global de CO₂ associados ao setor de energia entre os anos de 1980 a 2016.

Figura 1 – Emissão global de CO₂.



Fonte: International Energy Agency (2017).

Especialistas apontam que esses indicativos mostram urgência em medidas para evitar graves repercussões das mudanças climáticas (MOHAMEDALI *et al.*, 2016). Nesse sentido, o protocolo de Kyoto foi o primeiro acordo mundial com o objetivo de minimizar emissões de GEE, sendo definido, no período de 2008 a 2012, uma redução em 5,2% (em comparação ao nível de emissões de 1990) (SPRINGER, 2003). Em 2011, na reunião da *Conference of the Parties (COP)* de Durban, este protocolo foi prorrogado até o ano 2017, incluindo países com elevados índices de emissão, como China, Índia, Irã e Brasil (OLIVIER; JANSSENS-MAENHOUT; PETERS, 2012; SONGOLZADEH *et al.*, 2014). A COP21 realizada em Paris no ano de 2015 aprovou um acordo de extensão mundial com ações direcionadas à redução de GEE. Esse acordo foi referendado por 195 países prevendo o aporte de 100 bilhões de dólares por ano, visando manter o aumento da temperatura média global abaixo dos 2° C, acima dos níveis pré-industriais (UNFCCC, 2015).

A tentativa de solucionar o problema de emissão de GEE passa por duas alternativas principais: (i) A obtenção de energia limpa (reduzindo, assim, emissões de CO₂) capaz de suprir as necessidades da matriz energética mundial; (ii) Criação eficiente de tecnologias de captura dos gases de efeito estufa. As duas perspectivas estão em ascensão no âmbito científico, estando esta última com possibilidades de aplicações industriais com respostas mais rápidas. Assim, processos do tipo *Carbon Capture and Storage (CCS)* encontram-se em pleno desenvolvimento e objetivam capturar CO₂ em mistura com outros gases industriais (FIGUEROA *et al.*, 2008).

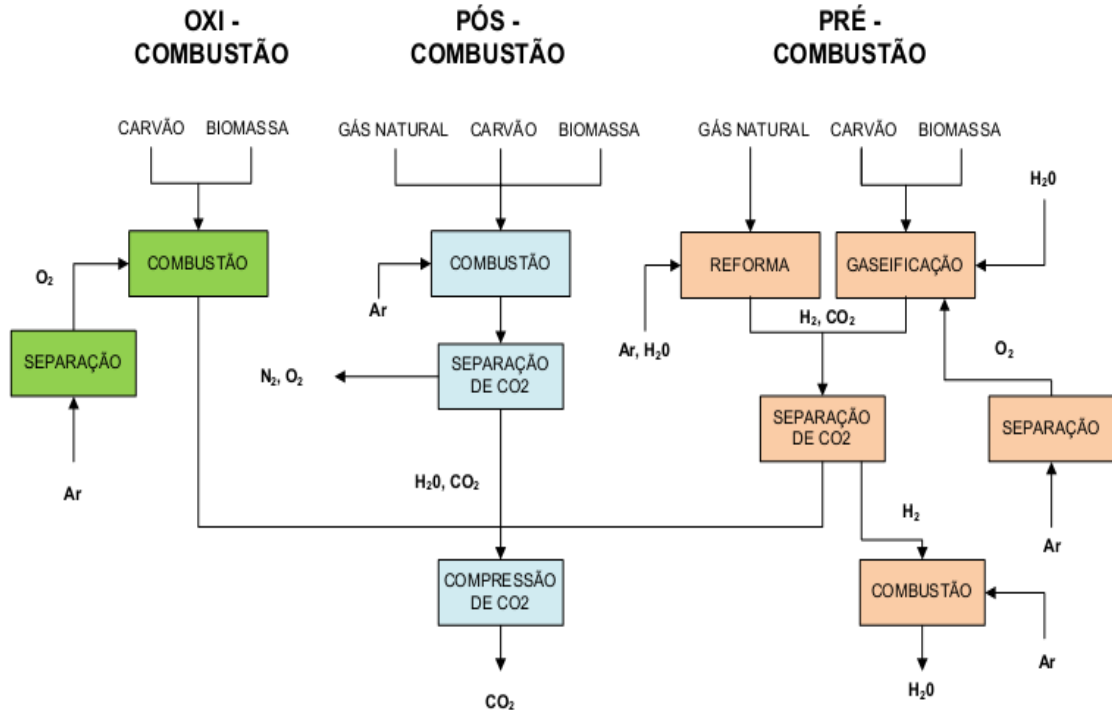
2.2 Cenários de captura de CO₂

A captura de CO₂ oriundo de fluxos de gases de combustão mostra-se um parâmetro importante para a gestão de carbono, principalmente relacionado à produção de energia elétrica, setor este que mais emite CO₂ na atmosfera (LEE *et al.*, 2002; OLAJIRE, 2010). O grande desafio da remoção de CO₂ se deve pelo elevado custo. Estima-se, em uma unidade de produção de energia, valores entre 70 a 80% de seu custo total com a operacionalização de um sistema CCS completo, incluindo captura, transporte e armazenamento (BLOMEN; HENDRIKS; NEELE, 2009).

O CO₂ é formado durante a combustão e o tipo de processo de combustão afeta diretamente a escolha do processo apropriado para sua remoção. Além disso, a concentração de CO₂ na corrente de gás, a pressão da corrente de gás e o tipo de combustível (sólido ou gás) são fatores importantes na seleção do sistema de captura adequado. Assim, diferentes estudos

descrevem três principais rotas de captura do CO₂: Pós-combustão, Pré-combustão e Oxi-combustão (FIGUEROA *et al.*, 2008; KANNICHE *et al.*, 2010; LEUNG; CARAMANNA; MAROTO-VALER, 2014). A Figura 2 ilustra por meio de um fluxograma as principais etapas dos processos de captura do CO₂.

Figura 2 – Cenários de captura de CO₂.



Fonte: Adaptado de Medeiros, Versiani e Araújo (2008).

2.2.1 Oxi-combustão

Na combustão de oxi-combustíveis, o oxigênio quase puro é utilizado em vez do ar ambiente para combustão. Isso reduz a quantidade de nitrogênio presente nos gases de escape, influenciando o processo de separação subsequente (OLAJIRE, 2010). Com o uso de oxigênio puro para a combustão, a composição principal dos gases de vapor é CO₂, H₂O e partículas de SO₂. A água do sistema é removida por condensação (ZANGANEH; SHAFTEEN; SALVADOR, 2009).

As partículas de SO₂ podem ser removidas por métodos tradicionais de dessulfurização (BUHRE *et al.*, 2005). Os gases remanescentes, com alta concentração de CO₂ (80-98%), podem ser comprimidos, transportados e armazenados. Este processo é tecnicamente viável, porém consome grandes quantidades de oxigênio provenientes de uma unidade de

separação de ar, o que encarece o processo (PFAFF; KATHER, 2009). Estima-se que essa unidade de separação de ar promova uma penalidade energética que pode chegar a 7% em comparação a uma planta sem CCS (BURDYNY; STRUCHTRUP, 2010). Outro problema envolvido se dá na elevada concentração do gás SO_2 , que pode intensificar problemas relacionados à corrosão do sistema (LEUNG *et al.*, 2014).

2.2.2 Pré-combustão

Neste processo, o combustível (normalmente carvão ou gás natural) é previamente tratado antes da combustão. Utilizando o carvão (ou mesmo a biomassa), o tratamento envolve um processo de gaseificação conduzido sob baixo nível de oxigênio, formando um gás de síntese que consiste principalmente em CO e H_2 , isento de outros gases poluentes (PIRES *et al.*, 2011). O gás de síntese realiza uma reação com vapor de água formando mais H_2 , enquanto o gás CO é convertido em CO_2 . Com a utilização do gás natural, o tratamento ocorre por meio da reforma do metano para gás de síntese contendo H_2 e CO , e a sequência do processo é semelhante a utilizada para o carvão (SONGOLZADEH *et al.*, 2014).

O dióxido de carbono separado segue para estocagem e o hidrogênio é utilizado adiante na combustão “limpa”, originando como subproduto apenas o vapor de água. Atualmente, essa tecnologia de captura não tem sido experimentada em escala típica de produção de energia, resultando em algumas incertezas técnicas e econômicas (FIGUEROA *et al.*, 2008; KANNICHE *et al.*, 2010; LEUNG *et al.*, 2014).

2.2.3 Pós-combustão

O princípio da captura pós-combustão consiste na separação do dióxido de carbono de uma corrente de gases após o processo de combustão (SONGOLZADEH *et al.*, 2014). Geralmente, o CO_2 apresenta-se de forma diluída na corrente de gases, sendo comumente encontrado nas frações de 8-15% v/v (CHOI; DRESE; JONES, 2009). Além da presença de gases inertes como N_2 , Ar e H_2O , é comum a presença de outros gases como oxigênio, SO_2 , CO , NO_x , entre outros (YANG *et al.*, 2008; ZHAO *et al.*, 2012). Os gases de combustão encontram-se normalmente em elevadas temperaturas (entre 320K e 400K) (OLAJIRE, 2010; SAMANTA *et al.*, 2012).

A captura pós-combustão é a mais importante para evitar emissões de CO₂, porque é flexível e não precisa mudar o ciclo de combustão. Além disso, é favorecida pela possibilidade de adaptação em usinas já existentes (ZANGANEH; SHAFTEEN; SALVADOR, 2009). A principal desvantagem deste método é a condição desfavorável dos gases de combustão, uma vez que o CO₂ se apresenta em baixa pressão parcial e elevadas temperaturas. A Tabela 1 ilustra composições típicas de correntes de gases de combustão encontradas na indústria.

Tabela 1 – Composições típicas de alguns gases de combustão e gases combustíveis antes da limpeza do gás.

	Carvão pulverizado (Flue Gas)	Resíduos (Flue Gas)	Gaseificação de carvão (Flue Gas)	Carvão (Flue Gas)	Gás Natural	Gás
O ₂ %-v	~6	7-14	---	~12	---	~14
N ₂ %-v	~76	Balanço	~4 / ~1	~66	~14	~76
CO ₂ %-v	~11	6-12	~4 / ~13	~7	~1	~3
H ₂ O%-v	~6	10-18	~4 / ~1	~14	---	~6
CO%-v	---	0,001-0,06	~58 / ~40	---	---	---
H ₂ %-v	---	---	~30 / ~29	---	---	---
Ar%-v	~1	~1	~1	~1	---	~1
SO ₂ ppmw	---	200-1500	---	10-200	---	---
H ₂ S ppmw	---	---	1000-4000	---	---	---
NO _x ppmw	500-800	200-1500	---	10-100	---	10-300
NH ₃ ppmw	---	---	300-800	---	---	---
HCN ppmw	---	---	40-150	---	---	---
HCl ppmw	---	400-3000	500-600	---	---	---
HF ppmw	---	2-100	150-250	---	---	---
Dioxina ppb	<<1	1-10	---	---	---	---
CH ₄ %-v	---	---	---	---	~81	---
CnHm%-v	---	<0,002	---	---	~4	---
Hg ppmw	0,1-1	0,1-1	0,01-0,1	---	---	---
Cd ppmw	0,01-1	0,1-0,5	0,01-0,2	---	---	---
Outros metais ppmw	0,5-2	1-5	~20	---	---	---
Poeira g/m ₃	5-20	0,2-15	~17 / ~8	<<0,02	---	---

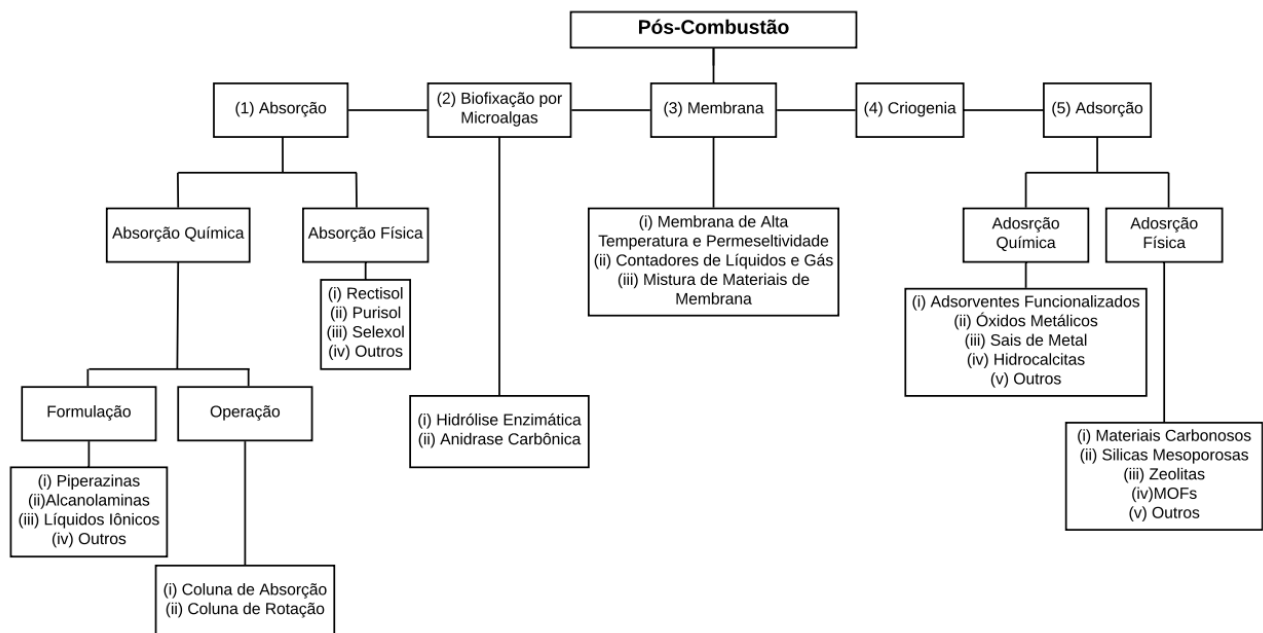
Fonte: Adaptado de Zevenhoven e Kilpinem (2001).

2.3 Operações unitárias de captura de CO₂

O cenário de captura de CO₂ pós-combustão é, sem dúvidas, o mais implantado nas indústrias de processamento químico. No entanto, aplicações desta tecnologia ainda necessitam de mais investigação, especialmente na área de otimização de sistemas de captura de CO₂ para fontes fixas e móveis (BEN-MANSOUR *et al.*, 2016).

Diversas tecnologias de separação/captura de CO₂ pós-combustão podem ser utilizadas, tendo destaque a absorção, separação por membranas, a criogenia, a biofixação por microalgas e a adsorção. A Figura 3 sumariza os principais métodos utilizados para captura de CO₂ pós-combustão.

Figura 3 – Principais tecnologias de captura de CO₂ no cenário pós-combustão.



Fonte: Adaptado de Ben-Mansour *et al.* (2016).

A tecnologia mais investigada para a captura de CO₂ a partir de gases de combustão é a absorção utilizando soluções aquosas de amina (WANG *et al.*, 2011). Essa técnica é considerada bem desenvolvida e já tem seu uso em escala comercial para aplicações de captura pós-combustão (IDEM *et al.*, 2006). A absorção pode ser dividida em absorção química e física, diferindo, principalmente, os solventes utilizados e as condições de operação. As principais limitações da tecnologia incluem a elevada energia necessária para a regeneração do solvente, a estabilidade do sistema de amina nas condições de regeneração, além da corrosão (ROCHELE, 2009).

A separação de CO₂ dos gases de combustão utilizando membranas é uma tecnologia de baixo custo, porém limitada pela baixa pureza nas correntes de gases. Essa tecnologia não necessita de um agente de separação e não envolve mudanças de fase. Além disso, sistemas de membranas necessitam de pouca manutenção em comparação a outras tecnologias (PIRES *et al.*, 2011; EBNER; RITTER, 2009). As membranas atuam como barreiras semipermeáveis capazes de separar substâncias por vários mecanismos (solução/difusão, adsorção/difusão, peneira molecular e transporte iônico). Podem ser orgânicos (polimérico) ou inorgânicos (carbono, zeólito, cerâmica ou metálica) e também podem apresentar porosidade (OLAJIRE, 2010). Os grandes desafios dessa tecnologia concentram-se em aplicação em grande escala e no projeto de membranas que operem bem em temperaturas elevadas (BEN-MANSOUR *et al.*, 2016).

A técnica de separação de CO₂ por criogenia usa o princípio de temperatura do estado líquido e a diferença de pressão dos gases constituintes da corrente de exaustão (HOEGER *et al.*, 2010). A técnica envolve o arrefecimento dos gases a uma temperatura muito baixa (inferior a $-73,3$ °C), de modo que o CO₂ possa ser liquefeito e separado (TUINIER; HAMERS, 2011). Como vantagens, é possível destacar: (i) a facilidade de estocagem do CO₂, uma vez que este é separado diretamente líquido; (ii) a tecnologia é relativamente simples, pois não envolve o uso de solventes; e (iii) é fácil a ampliação de escala. Por outro lado, a grande desvantagem encontra-se no elevado gasto de energia (SONGOLZADEH *et al.*, 2014).

A biofixação com microalgas é uma técnica com grande potencial para a remoção de CO₂ dos gases de combustão (KASSIM; MENG, 2017). Esta tecnologia utiliza microrganismos fotossintéticos (microalgas) para a captura antropogênica de CO₂ e apresenta taxa de fixação de carbono superior a plantas terrestres (CHEN *et al.*, 2013). As microalgas apresentam alta taxa de crescimento e capacidade para utilizar o CO₂ como fonte de carbono para a produção de biomassa. A biomassa produzida contém componentes químicos valiosos, tais como lipídeos, proteínas e carboidratos, podendo ser convertida em outros produtos de valor agregado, tais como biocombustíveis, produtos químicos e materiais à base de biopolímeros (KASSIM *et al.*, 2014). As principais desvantagens estão no elevado consumo energético dos biorreatores, o que dificulta muito a utilização em escala comercial (LAM; LEE; MOHAMED, 2012).

Os processos de adsorção para a separação de gases utilizando sólidos porosos estão em ascensão e são técnicas bastante investigadas. Os materiais adsorventes podem operar por meio de processos de fisissorção ou quimissorção, e suas diferentes propriedades influenciam na adsorção seletiva do fluido de interesse. Em geral, processos cíclicos são empregados, sendo

comum o uso de balanços de pressão e de temperatura, comumente conhecidos como processos do tipo PSA ou TSA. Nos tópicos a seguir será dada ênfase aos fundamentos da adsorção, bem como aos principais materiais adsorventes utilizados para captura de CO₂ em condições de operação pós-combustão.

2.4 Fundamentos da adsorção

O termo *adsorção* foi inicialmente proposto por Bois-Reymond e popularizado cientificamente em 1881 por Heinrich Kayser, um físico alemão, para descrever o fenômeno que ocorre na superfície do sólido e é oposto ao termo *absorção*, que se refere ao interior do sólido (DABROWSKI, 2001). De forma ampla, os processos adsorptivos ocorrem quando uma superfície sólida (adsorvente) entra em contato com um fluido, líquido ou gás, em um sistema fechado (adsorbato). Nesse contato ocorre a diminuição da densidade do fluido devido à concentração espontânea de moléculas do fluido na superfície do sólido. O processo inverso é chamado de dessorção, no qual é observada a liberação da substância da superfície do adsorvente (KELLER; STAUDT, 2005; ROQUE-MALHERBE, 2007).

Inúmeros processos físicos, químicos e biológicos ocorrem no limite entre duas fases. Embora muitas aplicações industriais envolvam processos de interface líquido-gás, líquido-líquido, sólido-líquido e sólido-gás, os principais desenvolvimentos em escala industrial lidam, principalmente, com interface sólido-líquido e sólido-gás, apresentando a adsorção como uma das tecnologias mais representativas (DABROWSKI, 2001).

A adsorção é considerada um processo espontâneo, pois as moléculas adsorvidas apresentam menor energia interna do que no fluido livre, sendo liberada energia na forma de calor no momento de transição de fase (fluida para adsorvida), caracterizando o processo como exotérmico (YANG, 2003). Quanto à sua classificação, a adsorção pode ser física (fisissorção) ou química (quimissorção), de acordo com o tipo de interação envolvida entre a superfície do adsorbato e do adsorvente (CASTELLAN, 1978; ARAÚJO, 2004).

Na fisissorção, as interações na interface sólido-fluido ocorrem sem a formação de ligações químicas, sendo predominantes forças do tipo van der Waals e/ou interações moleculares do tipo dipolo permanente e dipolo induzido. Na quimissorção, a interação entre o sólido-fluido é bem mais forte do que na adsorção física, observando-se a formação de ligação química entre o adsorbato-adsorvente. A energia liberada na quimissorção é estimada na faixa de 15-100 kcal/mol, enquanto na fisissorção observa-se valores entre 2-10 kcal/mol

(RUTHVEN, 1984; ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999; CHOI; DO; DO, 2001). As características dos tipos de adsorção são detalhadas na Tabela 2.

Em geral, características intrínsecas dos adsorbatos/adsorventes podem interferir diretamente no processo de adsorção, a citar: peso molecular, polaridade, forma e estrutura do adsorbato, ou mesmo área superficial, tamanho e volume de poros do material adsorvente (RADA, 2016). A *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)* classifica os adsorventes porosos em diferentes grupos: materiais microporosos ($dp < 2,0$ nm), mesoporosos ($dp = 2,0 - 50,0$ nm) e macroporosos ($dp > 50$ nm) (ROUQUEROL *et al.*, 1994).

Tabela 2 – Características da adsorção física e química.

Adsorção física	Adsorção química
Baixo calor de adsorção (2 ou 3 vezes menor que o calor latente de vaporização)	Alto calor de adsorção (2 ou 3 vezes maior que o calor latente de vaporização)
Não específica	Altamente específica
Significativa apenas em baixas temperaturas	Possível sob grandes faixas de temperatura
Ocorre tanto mono como multicamada	Somente monocamada
Sem transferência de elétrons, embora possa ocorrer polarização	Com transferência de elétrons e formação de ligação química com a superfície
Rápida, pouco ativada e reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível
Não há dissociação das espécies adsorvidas	Normalmente ocorre dissociação

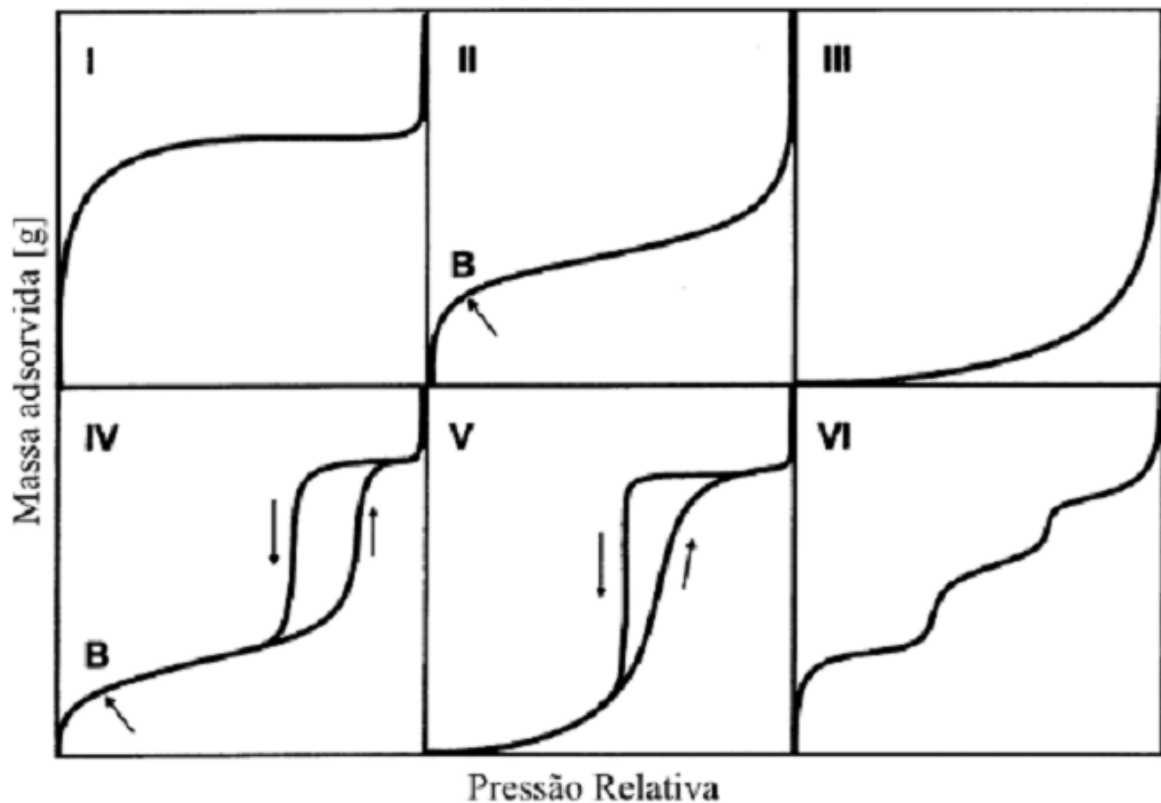
Fonte: Adaptado de Ruthven (2004).

O entendimento do processo adsorptivo passa pelo conhecimento do perfil da isoterma gerada no sistema em estudo. Assim, os dados de equilíbrio de adsorção são fundamentais para a determinação da quantidade adsorvida. A relação, à temperatura constante, entre a quantidade adsorvida e a pressão ou concentração de equilíbrio é conhecida como isoterma de adsorção (DO, 1998). Brunauer *et al.* (1940) classificaram as isotermas em cinco diferentes tipos. Sing (1982) identifica o sexto tipo de isoterma que, atualmente, compõe a classificação da IUPAC. A Figura 4 mostra os diferentes tipos de isotermas de adsorção e a Tabela 3 os define.

Em aplicações envolvendo a remoção/captura de gases ácidos, em especial ao CO₂, a técnica de adsorção mostra-se promissora quando se utiliza de um material adsorvente com

alta seletividade e capacidade de adsorção, cinética de adsorção/dessorção adequada, estabilidade após vários ciclos de adsorção/dessorção e apresenta boa estabilidade térmica e mecânica (CHAFFEE *et al.*, 2007; HINKOV *et al.*, 2016). Diferentes adsorventes podem ser aplicados à captura de CO₂, incluindo carbonos ativados, fibras de carbono, sílica gel, resinas de permuta iônica, zeolitas, sílicas mesoporosas, alumina ativada, óxidos metálicos, estruturas metalorgânicas (MOF), adsorventes orgânicos inorgânicos e/ou outros meios porosos com modificações na superfície (SONGOLZADEH; RAVANCHI; SOLEIMANI, 2012). No entanto, as zeolitas, as sílicas mesoporosas e as MOFs estão entre os materiais mais promissores, apesar da baixa eficiência na remoção de CO₂ em elevadas temperaturas (WANG *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2011).

Figura 4 – Classificação IUPAC das isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de Sing (1982).

Tabela 3 – Características do tipo de isoterma de adsorção.

Classificação	Resumo
Tipo I	Característico de adsorção de gases em sólidos microporosos
Tipo II	Característico de adsorção em multicamadas de sólidos com extensa variação de tamanho de poros, principalmente em intervalos de mesoporos ou macroporos.
Tipo III	Característicos de sólidos macroporosos. Ocorrem quando as interações entre as moléculas adsorvidas são mais fortes que interações adsorbato – superfície do adsorvente.
Tipo IV	Característico de adsorção em multicamadas com a existência da condensação capilar na região dos mesoporos.
Tipo V	Similar às características do Tipo III.
Tipo VI	Característico de adsorção de gases nobres em sólidos com superfície altamente uniforme.

Fonte: Adaptado de Ruthven (1984).

Maiores detalhes sobre os fundamentos da adsorção, tipos de materiais adsorventes, processos adsorptivos, caracterização, modelagem preditiva de isotermas de adsorção mono e multicomponente, assim como os principais processos cíclicos podem ser vistos nos trabalhos propostos por Ruthven (1984), Rouquerol, Rouquerol e Sing (1999) e Yang (1997).

2.5 Materiais adsorventes

2.5.1 Zeolitas

2.5.1.1 Breve histórico

A história dessa classe de material poroso inicia com sua descoberta em 1756 pelo mineralogista sueco Axel Cronstedt. Como o material exibia intumescência quando aquecido, este recebeu o nome de *zeolita*, que significa “pedra que ferve” em grego (PETUSHKOV, 2011). Até o ano de 1800, vários autores já haviam descrito algumas características das zeolitas, incluindo propriedades de adsorção e troca reversível de cátions.

Eichhorn (1858) mostrou que esses materiais podem trocar seus cátions constituintes por outros. Em 1857, Damour demonstrou as propriedades de hidratação-

desidratação das zeolitas (VAN BEKKUM; FLANIGEN; JACOBS, 2001). Mais adiante, Grandjean (1909) observou que a chabazita desidratada adsorvia amônia, ar, hidrogênio e outras moléculas, porém apenas em 1925 foi evidenciado o primeiro efeito das zeolitas como peneira molecular (WEIGEL; STEINHOFF, 1925).

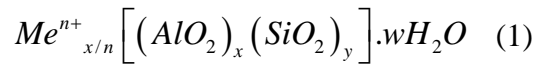
Barrer fez grandes contribuições no desenvolvimento das zeolitas, principalmente no campo das sínteses. A primeira síntese definitiva desses materiais foi realizada em 1948, e a estrutura recebeu o nome de KFI (BARRER, 1948). Entre 1949 e 1954, Milton e Breck descobriram as zeolitas do tipo A, X e Y, que posteriormente foram sintetizadas e comercializadas na indústria para diversas aplicações, entre elas: separação, purificação, secagem de gás refrigerante e gás natural, além de aplicações em catálise. Entre 1967 e 1969, a *Mobil Oil Company* relatou a síntese de dois importantes materiais: zeolitas beta e ZSM-5. (REED; BRECK, 1956; MILTON, 1989).

Desde de 1980 observa-se um número crescente zeolitas descobertas com diferentes composições químicas e estruturais. Isso pode ser visto de forma clara por meio da consulta às edições do *Atlas of Zeolite Structure Types*, que teve sua 6ª edição publicada em 2007, na qual foram catalogados 176 tipos de estruturas (BAERLOCHER; OLSON, 2007).

De modo geral, as zeolitas podem ser definidas como aluminossilicatos hidratados cristalinos com o arranjo estrutural composto por combinações tridimensionais de tetraedros de AlO_4 e SiO_4 , unidos por meio de átomos de oxigênio (SEAN; YOSHIO, 2009). Os átomos de Si e Al encontram-se no centro do tetraedro com cavidades e sua estrutura é negativamente carregada, sendo contrabalançada por íons positivos (cátions), o que resulta em um forte campo eletrostático na superfície interna. Os cátions utilizados mais comuns nas sínteses de zeolitas são: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} (BRECK, 1974).

2.5.1.2 Faujasita

Dentre a infinidade de materiais existentes nesta classe, as faujasitas NaX e NaY têm maior notoriedade no campo da captura/separação de CO_2 . Esses dois grupos são diferenciados pela razão Si/Al da estrutura, apresentando a faujasita X razão entre 1-1,5 e faujasita Y, maior que 1,5 (YANG, 2003). Assim, sua rede cristalina pode ser representada a seguir:



onde:

x, y – números de tetraedros de silício e alumínio, respectivamente ($x + y = 192$);

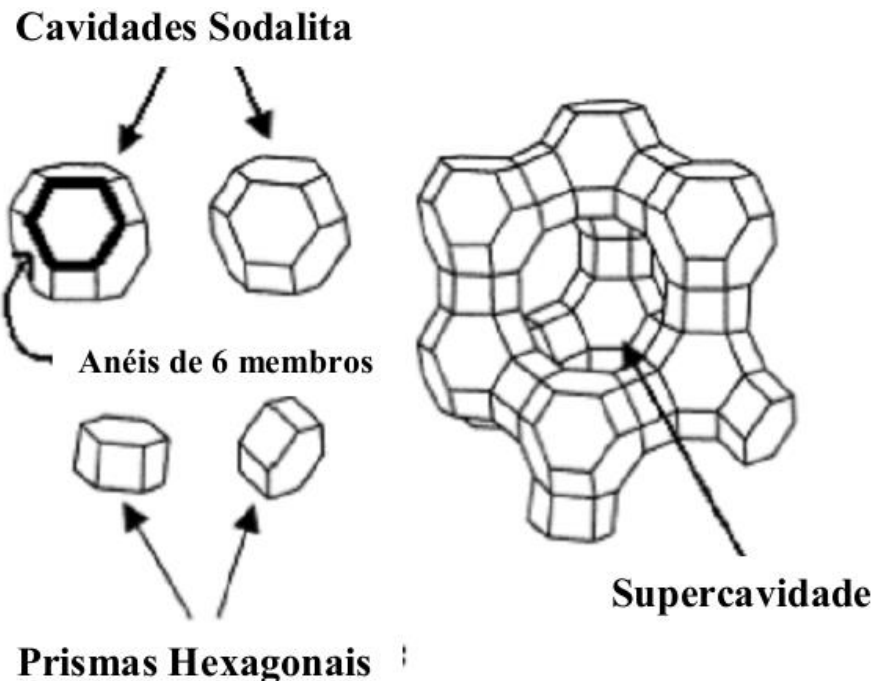
n – carga do cátion passível de troca;

Me^{n+} – cátion metálico;

w – número de moléculas de água de cada célula unitária.

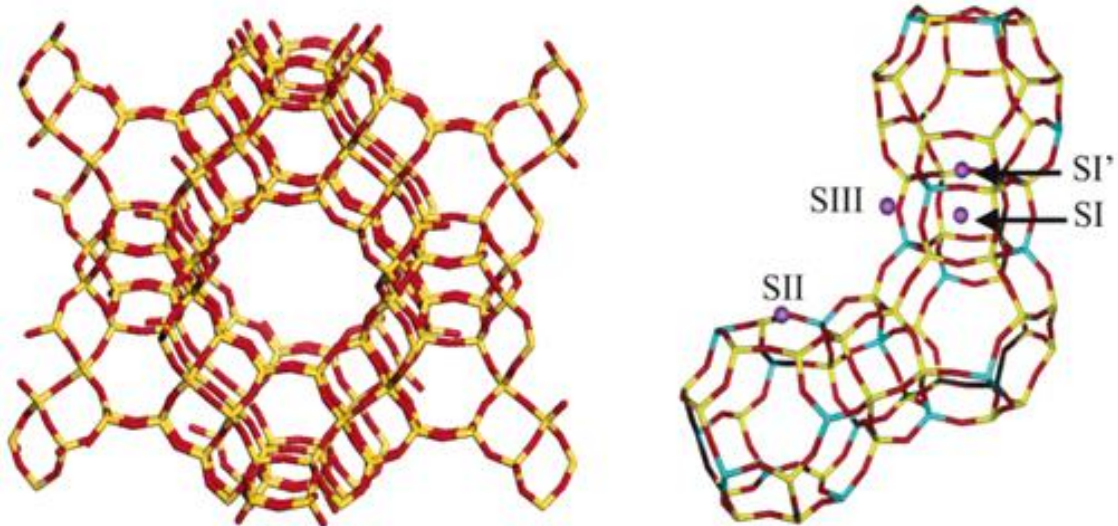
A Figura 5 mostra as unidades de formação da faujasita, indicando a abertura (supercavidade) e as unidades sodalitas. A supercavidade apresenta diâmetro entre 12 e 15 Å, o que confere grande especificidade a essa peneira molecular. A estrutura ainda possui uma carga residual negativa proveniente dos tetraedros de alumínio (AlO_4^-) que é neutralizado, geralmente, com a adição dos cátions de compensação. Esses cátions se posicionam preferencialmente em regiões fixas e bem definidas chamadas de sítios (SAYARI; BELMABKHOUT; SERNA-GUERRERO, 2011; GOMES, 2015). A Figura 6 mostra os sítios cristalográficos dos cátions no interior do cristal.

Figura 5 – Estrutura da faujasita.



Fonte: Adaptado de Martins e Cardoso (2006).

Figura 6 – Descrição dos principais sítios cristalográficos dos cátions na faujasita.



Fonte: Adaptado de Maurin, Llewellyn e Bell (2005b).

2.5.1.3 Aplicações de faujasitas na adsorção de CO₂

A capacidade de adsorção das zeolitas depende de vários fatores, incluindo a distribuição e o número de cátions, razão Si/Al, tamanho e forma de seus poros, a polaridade e o tamanho das moléculas adsorvidas, a presença de água e/ou outros gases. Além disso, as condições experimentais, como pressão e temperatura, também estão entre os fatores que influenciam a capacidade de adsorção desses materiais (BONENFANT *et al.*, 2008).

Vários estudos relatam que as zeolitas, em especial as faujasitas, são materiais promissores para a adsorção de CO₂. A presença de uma baixa relação Si/Al, juntamente com um elevado teor de cátions de compensação no interior do cristal, geram fortes interações eletrostáticas que favorecem a adsorção do dióxido de carbono. Essas características ainda fazem esses materiais serem altamente seletivos ao CO₂ em relação aos demais gases de combustão (SIRIWARDANE; SHEN; FISHER, 2005).

Huang (1974) modificou zeolitas NaX e NaY para obter zeolitas AgX e AgY e investigou a adsorção de diferentes gases, entre eles o CO, N₂, O₂ e CO₂. Walton, Abney e Levan (2006) mostraram diferentes capacidades de adsorção de CO₂ utilizando zeolitas NaX e NaY mediante troca com cátions metálicos. Anteriormente, Barrer e Gibbons (1965) já haviam investigado a adsorção de CO₂ na zeolita X com diferentes permutas de cátions (Li⁺, Na⁺, K⁺,

Rb⁺, Cs⁺ e Sr⁺) e observaram que a adsorção de CO₂ segue a ordem crescente: CsX < RbX < KX < SrX < NaX ≈ CaX < LiX.

Cavenati, Grande e Rodrigues (2004) mediram isotermas de adsorção de CO₂, CH₄ e N₂ na zeolita 13X em temperaturas de 298, 308 e 323K e pressão de 0-5 bar. O estudo mostrou elevadas capacidades de adsorção de CO₂ em relação aos outros gases, além de calores de adsorção de CO₂ aproximadamente 2,9 e 2,4 vezes maior que o N₂ e CH₄. Resultados similares em relação ao perfil de adsorção e seletividade de CO₂/CH₄ e CO₂/N₂ foram reportados por Kim *et al.* (2004), Ghoufi *et al.* (2009), Silva *et al.* (2012), Mcewen, Hayman e Yazaydin (2013) e Hefti *et al.* (2015).

Brandani e Ruthven (2004) mostraram experimentalmente que a presença de água no interior da zeolita X afeta diretamente a adsorção de CO₂ e C₃H₈, sendo observado um declínio exponencial da constante de Henry com o incremento de água. Wang e LeVan (2009) mediram isotermas de adsorção de CO₂ e H₂O mono e multicomponentes nas zeolitas 5A e 13X e observaram elevada competitividade entre os gases, além de uma drástica redução na capacidade de CO₂ no estudo com corrente úmida (WANG; LEVAN, 2009, 2010). A influência na adsorção de CO₂ também é afetada com a presença de outros gases ácidos, como SO₂ e NO (DENG *et al.*, 2012).

Kiselev e colaboradores reportaram um dos primeiros estudos teóricos envolvendo adsorção de gases nas zeolitas NaY e NaX (BEZUS *et al.*, 1973, 1978). Mais adiante, Watanabe, Austin e Stapleton (1995) parametrizaram um campo de força para representar isotermas de N₂, O₂ e Ar em zeolitas A, X e Y.

Maurin e colaboradores realizaram uma série de trabalhos dedicados a explicar teoricamente o fenômeno de adsorção de CO₂ no interior das zeolitas X e Y. Em 2015, os autores desenvolveram um modelo teórico da zeolita Y sem alumínio (DAY) para investigar a adsorção de gases polares e apolares (MAURIN *et al.*, 2005a). Em seguida, estudos utilizando microcalorimetria junto com GCMC foram utilizados para investigar o perfil de adsorção de CO₂, N₂ e Ar em NaY, DAY, NaX, além de faujasitas modificadas com cátions mono e divalentes (MAURIN; LLEWELLYN; BELL, 2005b; MAURIN *et al.*, 2005c; LLEWELLYN; MAURIN, 2005; PLANT *et al.*, 2006).

Beauvais *et al.* (2005) utilizaram o modelo TIP4p para água no estudo de adsorção nas zeolitas NaX e NaY. Esse estudo foi inovador, pois foi o primeiro a assumir o movimento livre das moléculas de água no interior do cristal. Di Lella *et al.* (2006) avaliaram o confinamento de água no interior da faujasita X e Y e silicato em diferentes razões Si/Al. Os autores, além de preverem o comportamento experimental da adsorção de H₂O nas zeolitas,

relataram a redistribuição dos cátions do interior da zeolita com a presença da água em seus poros. Recentemente, Joos, Swisher e Smit (2013) reproduziram a tendência experimental de adsorção de CO₂ em correntes úmidas na zeolita 13X. O estudo mostrou a natureza competitiva do sistema e o impacto da adsorção de CO₂ com a presença de água na corrente.

2.5.2 Sílicas mesoporosas

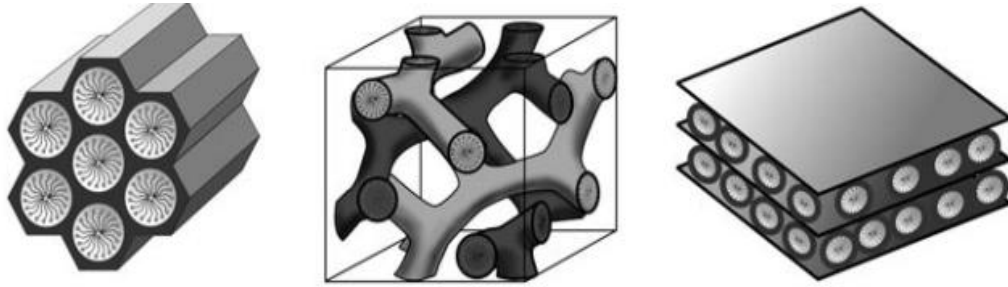
2.5.2.1 A Família M41S

Em 1992, os pesquisadores da *Mobil Oil Company* desenvolveram uma série de materiais mesoporosos com elevada área superficial (<1000 m²/g), tamanho de poros controlados entre 2 – 20 nm de diâmetro e um alto grau de ordenação cristalográfica. Esses materiais mesoporosos à base de sílica foram chamados de família M41S (CHEN *et al.*, 2009).

Mesmo existindo diferentes materiais que apresentem microporos, mesoporos e macroporos, não se conhecia materiais com mesoporos uniformes até a descoberta dos materiais M41S (KUMAR *et al.*, 2001). Isso foi possível por meio da utilização de surfactantes iônicos em contato com íons inorgânicos na formação de uma rede mesoporosa ordenada. Com isso, abriram-se novos campos na área da engenharia de materiais, catálise, separação, troca iônica etc. (DU; YANG, 2012).

O tamanho do surfactante utilizado na síntese influencia diretamente no diâmetro dos poros do material produzido da família M41S (KRESGE *et al.*, 1992). Em relação à organização cristalográfica, observa-se a existência de várias estruturas mesoporosas que são definidas pela nomenclatura *Mobil Composition Matter* (MCM), a citar: do tipo hexagonal (MCM-41, grupo de simetria espacial P6mm e sistema unidirecional de poros), do tipo cúbica (MCM-48, grupo espacial Ia3d e sistema tridimensional de poros) ou lamelar (MCM-50, sem grupo espacial de simetria definido) (VARTULI; ROTH; DEGNAN, 2008). A Figura 7 detalha a estrutura espacial dos materiais dessa família.

Figura 7 – Estrutura dos materiais da família M41S: (a) MCM-41, (b) MCM-48 e (c) MCM-50.



Fonte: Adaptado de Hoffmann *et al.* (2006).

2.5.2.2 MCM-41 e outras sílicas mesoporosas

Dentro da família M41S, a MCM-41 é um dos adsorventes com maior destaque e aplicações. Possui matrizes altamente regulares de canais de poros e tamanho uniforme com diâmetros na faixa de 15-100 Å, a depender dos modelos utilizados, da adição de compostos orgânicos auxiliares e dos parâmetros de reação (YANG *et al.*, 2004; JIANG *et al.*, 2008; ALOTHMAN; APBLETT, 2010). Os poros deste material são quase tão regulares quanto os das zeolitas, no entanto, eles são consideravelmente maiores que os presentes em materiais cristalinos, oferecendo, assim, novas oportunidades para aplicações em catálise, separação química e adsorção (CHEN *et al.*, 2009; SONG *et al.*, 2009). O MCM-41 é investigado extensivamente porque os demais membros desta família são termicamente instáveis e de difícil obtenção (VARTULI *et al.*, 1994).

Com o surgimento dos materiais da família M41S, inúmeras pesquisas se dedicaram à descoberta de novos materiais mesoporosos com elevado grau de organização e estabilidade. Nessa busca, surgiram materiais que apresentaram melhorias quanto à estabilidade térmica, como o caso da *Folded Sheets Mesoporous (FSM-16)*, mas também sílicas com mesoporos desordenados, como algumas estruturas das séries *Hexagonal Mesoporous Silica (HMS)*, *Mesostructured Silica (MSU)*, *Korean Institute of Technology (KIT)* e *Magnetic Mesoporous Silica (MMS)*. (TANEV; PINNAVAIA, 1995; CORMA, 1997; WAN; ZHAO, 2007).

Em 1998, a classe das sílicas mesoporosas ganhou um importante reforço com a síntese da série *Santa Barbara Amorphous (SBA)*. Diversos materiais da família SBA com diferentes arranjos periódicos foram reportados na literatura, entre eles: SBA-1 (cúbico), SBA-11 (cúbico), SBA-12 (hexagonal), SBA-14 (lamelar), SBA-15 (hexagonal) e SBA-16 (cúbico de corpo centrado) (KAO; WU; CHENG, 2006; KIM; STUCKY, 2000; ZHAO; HUO; FENG, 1998; VOORT; BENJELLOUN; VANSANT, 2002). A SBA-15 é o representante dessa classe

com maior destaque. A estrutura apresenta tamanho de poro entre 4,6 a 30 nm, arranjo hexagonal e elevada estabilidade térmica, mecânica e química (ZHAO; HUO; FENG, 1998).

2.5.2.3 Aplicações da MCM-41 na adsorção de CO₂

Nos últimos anos, foi possível encontrar um número crescente de aplicações para as sílicas mesoporosas, entre elas: catálise, separação, adsorção, dispositivos de entrega de drogas e nanotecnologia (GIRALDO *et al.*, 2007). Em aplicações envolvendo a adsorção de gases, observa-se muitos estudos direcionados à separação e ao armazenamento de dióxido de carbono utilizando sílicas mesoporosas com/sem impregnação.

Boger *et al.* (1997) indicaram que a superfície hidrofílica da MCM-41 pode ser melhorada pela adição de átomos de alumínio aos poros, reduzindo espontaneamente o ângulo de contato das moléculas de água adsorvidas na superfície.

Sayari e colaboradores mediram por gravimetria isotermas de adsorção de CO₂, N₂, O₂, H₂, e CH₄ mono e multicomponente na sílica MCM-41. Observou-se em todos os casos que o CO₂ é preferencialmente adsorvido, e que o desempenho da sílica na adsorção dos binários CO₂/N₂, CO₂/CH₄ e CO₂/H₂ em alta pressão foi similar a outros materiais do grupo das zeolitas e MOFs (BELMABKHOUT; SERNA-GUERRERO; SAYARI, 2009a; BELMABKHOUT; SAYARI, 2009b).

Recentemente, Moreno *et al.* (2016) avaliaram a adsorção monocomponente de CO₂ e N₂ em uma faixa de 30-300 °C e até 45 bar na MCM-41 pura e modificada com cátions de sódio e potássio. Os resultados mostraram mais adsorção de CO₂ que em N₂ em todo o intervalo de pressão e temperatura investigado. Além disso, observou-se que as inclusões dos cátions, apesar de criarem uma maior afinidade do CO₂ com a superfície da sílica, promoveram o colapso da mesoporosidade ordenada do material.

Em âmbito teórico, diferentes estudos foram reportados no decorrer dos últimos 20 anos com o intuito de investigar a adsorção de diferentes gases na sílica MCM-41. Em muitos estudos, o modelo da sílica é simplificado a poros cilindros, lisos, homogêneos e com potencial unidimensional para descrever as interações entre o esqueleto da sílica e o fluido (ZHUO *et al.*, 2008).

Inicialmente, Maddox e Gubbins (1994), ao estudarem a adsorção de argônio e nitrogênio, representaram a MCM-41 como uma placa composta apenas por oxigênio. Mais adiante, Maddox, Olivier e Gubbins (1997) desenvolveram um modelo mais realístico,

assumindo os poros do material como cilindros, porém ainda simplificados ao átomo de oxigênio. Koh *et al.* (1999) foram pioneiros na reprodução de um modelo de MCM-41 considerando um esqueleto com átomos de oxigênio e silício no estudo da adsorção do sistema CO₂/CH₄. Posteriormente, um modelo tridimensional da MCM-41 foi desenvolvido assumindo cilindros de silício e oxigênio para o estudo de adsorção de CO₂ e C₂H₆ (HE; SEATON, 2003).

Os estudos propostos por Pellenq e colaboradores foram precursores no desenvolvimento de um modelo teórico envolvendo a sílica MCM-41, considerando a presença dos átomos de H, Si e O, bem como os grupos silanóis presentes na superfície do material mesoporoso (PELLENQ; ROUSSEAU; LEVITA, 2001; COASNE; PELLENQ, 2004a; COASNE; PELLENQ, 2004b; COASNE *et al.*, 2010; HO *et al.*, 2011). Liu e colaboradores utilizaram um modelo similar ao proposto por Pellenq para investigar teoricamente a adsorção seletiva de CO₂/N₂ em condições de operação pós-combustão. (ZHUO *et al.*, 2008; ZHUO *et al.*, 2011). Estudos mais recentes avaliaram o impacto da adsorção de CO₂ na MCM-41 por meio da influência da temperatura, pressão, a forma e o tamanho do poro ou mesmo com a presença de umidade (JING *et al.*, 2013; CHANG *et al.*, 2015; WILLAMS *et al.*, 2016).

2.5.3 Estruturas metalorgânicas (MOFs)

2.5.3.1 Definição, histórico e classificação das MOFs

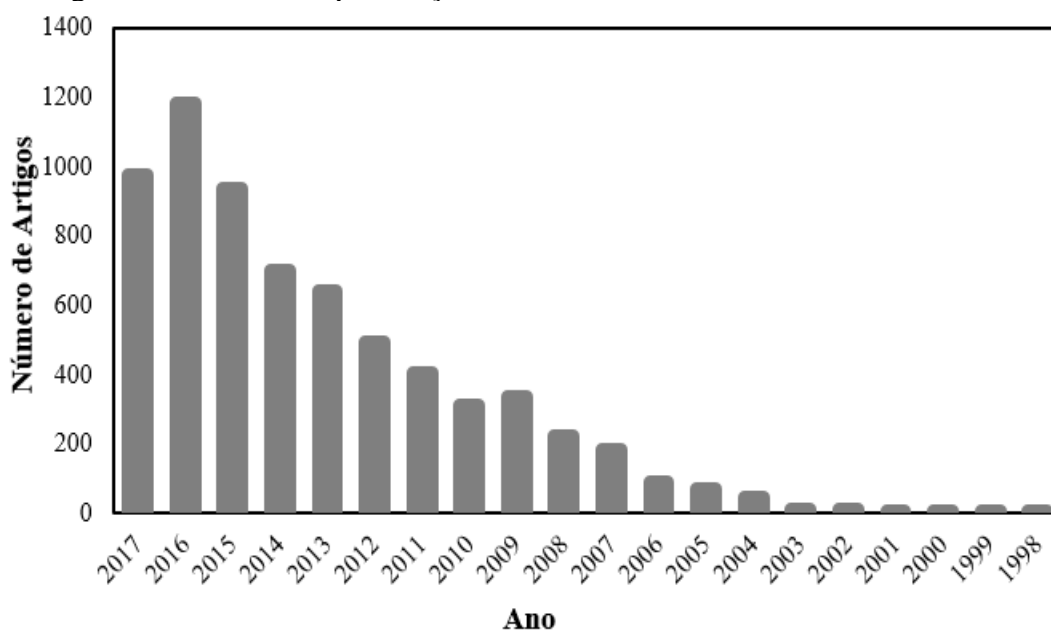
As estruturas metalorgânicas (MOFs) constituem uma nova classe de materiais porosos formados por íons metálicos centralizados (como Al³⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ entre outros) conectados tridimensionalmente a ligantes orgânicos (como carboxilatos, aminados, sulfonatos, fosfatados entre outros). As MOFs são estruturas que apresentam elevada área superficial, volume de poro e cristalinidade, além de uma alta versatilidade na organização dos poros (MEEK; GREATHOUSE; ALLENDORF, 2011). O tamanho e a forma dos poros das MOFs podem ser ajustados alterando-se os ligantes orgânicos e/ou os clusters metálicos. Além disso, esses materiais são tipicamente rígidos, mas alguns deles podem exibir flexibilidade estrutural na adsorção e dessorção de gases ou líquidos (LLEWELLYN *et al.*, 2006).

Essas propriedades fazem das MOFs materiais promissores para a utilização em diferentes aplicações industriais, como: captura de gases de queima (MILWARD *et al.*, 2005; SUMIDA *et al.*, 2012), armazenamento de hidrogênio (ROWSELL *et al.*, 2005), catálise

(YANG *et al.*, 2008), separação de gases (DÜREN; SNURR, 2004; KESKIN; SHOLL, 2007), aplicações biomédicas (HORCAJADA *et al.*, 2008), entre outras.

O termo *metal-organic framework* (MOF) foi popularizado por Yaghi e colaboradores em 1995 (YAGHI; LI; LI, 1995) e teve suas primeiras aplicações em adsorção datadas em 1999, quando Yaghi e Chui, paralelamente, desenvolveram estudos com a MOF-5 (IRMOF-1) e a HKUST-1 (Cu-BTC) (LI *et al.*, 1999; CHUI *et al.*, 1999). No decorrer dos últimos 20 anos, diversos estudos foram realizados com essa nova classe de materiais tanto em âmbito experimental quanto teórico. A Figura 8 mostra o aumento do número de publicações científicas com as MOFs no decorrer dos anos.

Figura 8 – Número de publicações com MOFs entre 1998 e 2017.



Fonte: Pesquisado em Science Direct como *Metal-organic framework* (2017).

As MOFs são sintetizadas geralmente por métodos hidrotérmicos, solvotérmicos ou eletrolíticos (MUELLER *et al.*, 2006), os quais são nomeados referindo-se ao termo MOF acrescido de um numeral (como MOF-5), ou mesmo por sua fórmula química abreviada (como Mg₂(dobdc)) (LIU, 2015).

Além disso, é comum observar em novos compostos uma nomenclatura associada ao local de descoberta seguida de um número, como por exemplo: HKUST-1 (*Hong Kong University of Science and Technology*), MIL-101 (*Matériel Institute Lavoisier*) ou UiO-66 (*University of Oslo*). A IUPAC possui um grupo responsável por revisar a nomenclatura de polímeros inorgânicos e coordenados, incluindo as estruturas metalorgânicas (STUART *et al.*, 2013). Em geral, as estruturas metalorgânicas são comumente classificadas nos grupos de

MOFs isorreticulares (IRMOFs), nas estruturas de imidazolato zeolítico (ZIFs) ou nos materiais do tipo zeólito (ZMOFs). Além disso, tanto os polímeros orgânicos porosos (POPs) quanto os frameworks orgânicos covalentes (COFs) não são estritamente MOFs, mas materiais similares, pois são construídos também a partir de SBUs (YANG, 2014).

Por definição, as *Secondary Building Unit* (SBUs) são figuras geométricas que representam os agrupamentos inorgânicos ou as esferas de coordenação (conhecidas como unidades de construção primárias) que estão ligadas entre si pelos componentes orgânicos para formar uma estrutura (SEBESTYEN, 2015).

Diferentemente das zeolitas, as estruturas metalorgânicas não são encontradas na natureza, sendo muitas sintetizadas em laboratório em condições rigorosas de controle. Atualmente, existem mais de 37.000 MOFs catalogadas no banco de dados da Cambridge, porém poucas são estáveis sem a presença do solvente e/ou em ambiente úmido (GUTIÉRREZ-SEVILLANO, 2013; BEM-MANSOUR *et al.*, 2016). Nesse contexto, a BASF já produz e comercializa algumas MOFs, entre elas: Basolite-Z100H (MOF-5), Basolite-Z377 (MOF-177), Basolite-Z200 (IRMOF-8), Basolite-A100 (MIL-53), Basolite-C300 (HKUST-1), Basolite-Z1200 (ZIF-8) e Basolite-F300 (MIL-100).

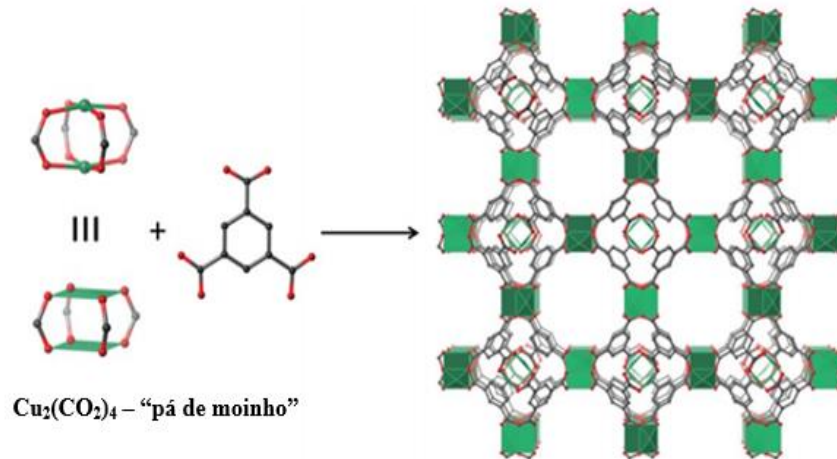
Do ponto de vista teórico, a possibilidade de desenvolvimento de novos materiais é enorme, não sendo possível estimar/prever quantas MOFs serão descobertas nos próximos anos. No estudo proposto por Wilmer *et al.* (2012), os autores desenvolveram um algoritmo capaz de combinar diferentes “blocos orgânicos”, com base nas estruturas de MOFs conhecidas, de forma a criar pseudo-MOFs com foco específico. Nesse trabalho em questão, os autores criaram 137.953 novas estruturas e identificaram 300 pseudo-MOFs com potencial para aplicações em armazenamento de metano.

2.5.3.2 HKUST-1

Avaliando-se as MOFs existentes, talvez a HKUST-1 (também conhecida como MOF Cu-BTC ou MOF-199) seja uma das mais investigadas atualmente. Isso ocorre devido à sua elevada estabilidade térmica/mecânica, além de grande potencial para diferentes aplicações, como armazenamento de gases (LIU *et al.*, 2012), catálise (ROY *et al.*, 2012) e separação de componentes de importância industrial (YANG; ZHONG, 2006). A estrutura possui padrões únicos de estrutura cúbica com vários poros e locais de adsorção. O SBU na estrutura da Cu-BTC é do tipo “pá de moinho” conectados por ligantes orgânicos de ácido trimésico

(EDDAOUDI *et al.*, 2001). A célula unitária é composta por dois tipos de cavidade: uma octogonal central com 9 Å de diâmetro envolvida por oito cavidades tetraédricas menores de 5 Å de diâmetro (GUTIÉRREZ-SEVILLANO *et al.*, 2013). A Figura 9 mostra a rota conceitual de formação da MOF Cu-BTC.

Figura 9 – Formação da MOF Cu-BTC por meio da conexão entre o ligante orgânico BTC (1,3,5-benzenotricarboxilato) com o “cluster” pá de moinho.



Fonte: Adaptado de Liu (2015).

Algumas MOFs, como a Cu-BTC, apresentam sítios metálicos abertos (do inglês *open metal site*) incorporados nas paredes dos poros de forma regular e repetitiva (ALAERTS *et al.*, 2006). Diferentes estudos conseguem demonstrar que o efeito dos sítios metálicos abertos proporciona melhorias em aplicações catalíticas e adsortivas (KARRA; WALTON, 2008). Essa característica é frequentemente discutida nos trabalhos envolvendo armazenamento de hidrogênio (ROUSELL; YAGHI, 2005) e pode inferir em melhorias na adsorção seletiva de moléculas com diferentes polaridades, como no estudo de adsorção seletiva de gases ácidos no cenário de pós-combustão.

2.5.3.2.1 Aplicações da Cu-BTC na adsorção de CO_2

Na literatura é possível observar vários trabalhos teóricos e experimentais envolvendo a MOF Cu-BTC. Cavenati, Grande e Rodrigues (2008) levantaram isotermas de adsorção de CO_2 e CH_4 na MOF Cu-BTC em uma faixa de 303-373 K e 0-4 bar e compararam com outros adsorventes tradicionais. Os resultados evidenciaram que até 1bar, a Cu-BTC adsorve mais CO_2 que os carbonos (Maxsorb e Norit) e do que a IRMOF-1. Por outro lado, a

zeolita 13X apresentou melhores resultados que a MOF de cobre. Resultado similar foi publicado por Liang, Marshall e Chaffee (2009), onde os autores mediram isotermas monocomponentes de CO₂, CH₄ e N₂ de 25-105 °C e 0-20 bar na Cu-BTC e compararam o desempenho com a zeolita 13X. Chowdhury *et al.* (2009) investigaram duas diferentes rotas sintéticas da MOF Cu-BTC e avaliaram as propriedades adsorptivas de N₂, O₂, Ar, CO₂, C₃H₈ e SF₆ em duas temperaturas. As constantes de Henry para os gases aumentam seguindo a ordem C₃H₈ > SF₆ > CO₂ > N₂ > Ar > O₂. O carregamento máximo de CO₂ encontrado foi de 10 mmol/g.

No âmbito de simulação molecular, os estudos propostos por Yang e colaboradores foram um dos primeiros a investigar a adsorção seletiva de CO₂ frente a outros gases nas MOF Cu-BTC e IRMOF-1, parametrizando campos de força capazes de representar o perfil experimental de adsorção de CO₂, N₂, CH₄, O₂ e H₂ (YANG; ZHONG, 2006; YANG *et al.*, 2007, 2008).

Em consonância, o grupo de pesquisa da Prof.^a Sofia Calero desenvolveu uma série de trabalhos com a mesma temática. Em 2008, simulações de Monte Carlo foram usadas para o estudo de adsorção/separação de CO₂, N₂, CH₄, C₂H₆ e C₃H₈ na Cu-BTC e IRMOF-1 em condições similares à composição de um gás natural. Os resultados apontaram para uma maior eficiência da IRMOF-1 devido à capacidade de adsorção dos gases mais alta; no entanto, houve maior seletividade no estudo com a Cu-BTC (MARTIN-CALVO *et al.*, 2008). No mesmo ano, um novo campo de força foi parametrizado para representar isotermas de adsorção experimental de H₂O na Cu-BTC, além de calcular propriedades termodinâmicas como entalpia e entropia (CASTILLO; VLUGT; CALERO, 2008). Em 2009, Calero e colaboradores (GARCÍA-PÉREZ *et al.*, 2009) estudaram a adsorção de N₂, O₂ e CH₄ na Cu-BTC e identificaram 4 sítios de forte adsorção (I, I', II e III), sendo que as gaiolas octaédricas (sítios II e III) e as grandes gaiolas (sítio I') são os sítios preferencialmente ocupados.

Recentemente, os trabalhos teóricos desenvolvidos por este grupo envolvem investigação de imobilização de líquidos iônicos na Cu-BTC e o impacto na adsorção seletiva de CO₂ frente a outros gases, como N₂ e CH₄ (GUTIERREZ-SEVILLANO *et al.*, 2013; VICENT-LUNA *et al.*, 2013).

2.5.3.3 IRMOFs (MOF-5)

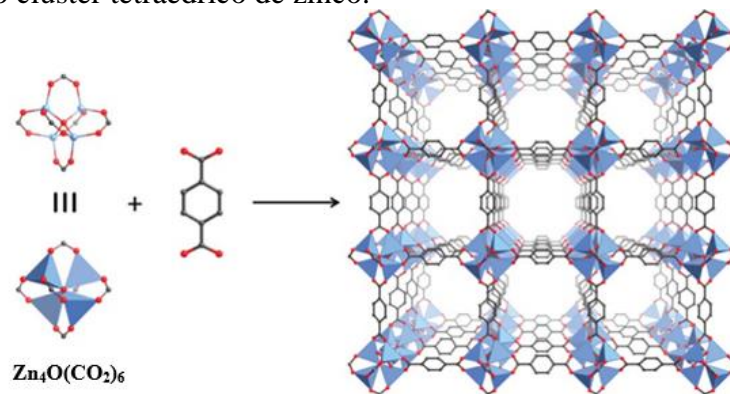
As estruturas metalorgânicas isoreticuladas (IRMOFs) estão também entre os adsorventes mais investigados atualmente. Esses materiais foram sintetizados ainda na década

de 1990 e receberam este nome devido à semelhança de sua síntese com a montagem de uma rede por blocos de construção (YAGHI; LI; LI, 2003). A primeira série de MOFs isoreticuladas foram desenvolvidas com SBUs contendo forma tetraédrica unida com diferentes ligantes carboxilados lineares, formando-se 16 MOFs distintas (IRMOF-1 a IRMOF-16), porém com a mesma topologia cúbica que IRMOF-1 (SEBESTYEN, 2015).

As estruturas das IRMOFs oferecem espaços de poros ajustáveis e funcionalidade de poros em relação ao comprimento do grupo funcional. A IRMOF-16, por exemplo, representa a maior MOF da série das isoreticuladas, apresentando uma densidade aproximadamente igual a 0,21 g/ml, sendo considerada a menor densidade de um material cristalino já relatado (SABOUNI, 2013).

Com a presença de tetraedros de $[\text{ZnO}_4]^{2-}$ ligados aos diferentes ligantes orgânicos, observa-se nas estruturas das IRMOFs materiais com diâmetro de poro entre 3,8 e 29 Å no decorrer da série (MILEO, 2014). Dentro da série das MOFs isoreticuladas, a MOF-5 (ou IRMOF-1) é, sem dúvidas, uma das estruturas metalorgânicas mais investigadas, principalmente envolvendo aplicações de estocagem e separação de gases como hidrogênio, metano e gás carbônico (LIN *et al.*, 2017). A Figura 10 ilustra a rota conceitual de criação da IRMOF-1.

Figura 10 – Formação da IRMOF-1 por meio da conexão entre o ligante orgânico BDC (1,4-benzenodicarboxilato) e o cluster tetraédrico de zinco.



Fonte: Adaptado de LIU (2015).

2.5.3.2.1 Aplicações da IRMOF-1 na adsorção de CO_2

Assim como a MOF de cobre, diferentes estudos reportam medidas de adsorção mono e multicomponente de CO_2 e outros gases nas MOFs isoreticuladas. Millward e Yaghi

(2005) publicaram dados de equilíbrio de adsorção de CO₂ em temperatura ambiente obtidos por gravimetria em uma vasta variedade de MOFs, incluindo representantes das IRMOFs. Os resultados encontrados para a capacidade de adsorção de CO₂ na série seguiu a tendência IRMOF-1 > IRMOF-6 > IRMOF-3 > IRMOF-11, mostrando que a IRMOF-1 é uma das melhores isoreticuladas para a referida aplicação. Walton *et al.* (2008) foram pioneiros no desenvolvendo de um modelo teórico, assumindo a estrutura da IRMOF rígida com cargas parciais discretas sobre os átomos. Esse modelo foi capaz de prever com acurácia os pontos de inflexão de isotermas experimentais da IRMOF-1, IRMOF-10 e IRMOF-16.

Karra e Walton (2010) realizaram estudo teórico e experimental da adsorção de CO₂, CO e N₂ em diferentes MOFs, entre elas a IRMOF-1 e IRMOF-3. Os resultados sugerem que o CO₂ é adsorvido preferencialmente em relação a outros gases, e que as MOFs com poros pequenos podem reter CO₂ de forma similar a MOFs com poros grandes com sítios metálicos abertos. Em 2014, Mera e colaboradores (MERA; GOMEZ-BALLESTEROS; BALBUENA, 2014), em um estudo estritamente teórico, investigaram por meio de dinâmica molecular a difusividade dos gases CO₂, N₂ e H₂O (além de mistura ternária) nas MOFs IRMOF-1 e Cu-BTC. Os resultados mostraram que as moléculas de água interagem energeticamente diferente com as MOFs, o que provoca na IRMOF-1 uma mobilidade mais rápida entre os gases em relação à Cu-BTC.

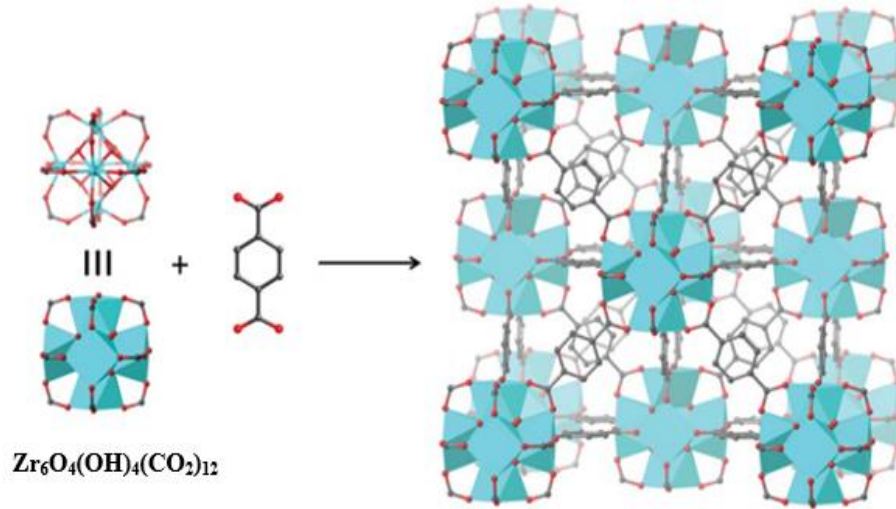
2.5.3.4 UiOs (UiO-66)

Outra classe importante de estruturas metalorgânicas estão na série das UiOs – UiO-66 (ligante bdc – 1,4-benzenodicarboxilato), UiO-67 (ligante bpdc – 4,4-bifenildicarboxílico) e UiO-68 (ligante tpdc – terfenil-4,4'-dicarboxílico) –, por se tratarem de materiais resistentes a diferentes solventes e altas pressões (GUSTAFSSON, 2012). É também um exemplo de estrutura química isoreticulada, diferindo das IRMOFs basicamente por utilizar o Zr como metal ao invés do Zn. Esses materiais apresentam grande potencial na indústria química, principalmente em processos de separação de compostos orgânicos, uma vez que apresentam alta resistência mecânica e térmica (BOZBIYIK *et al.*, 2014; DUERINCK *et al.*, 2013).

Nessa família de materiais, a estrutura com maior destaque é a UiO-66, a qual é construída por clusters octaédricos de [Zr₆O₄(OH)₄] ligados a doze ligantes bdc. A estrutura final possui um arranjo tridimensional de microporos, no qual uma cavidade octaédrica de diâmetro livre de 11 Å é ligada a oito cavidades tetraédricas de diâmetro livre de 8 Å por meio

de janelas triangulares (MILEO, 2014). A Figura 11 simplifica o mecanismo de formação da MOF UiO-66.

Figura 11 – Formação da UiO-66 por meio da conexão entre o ligante orgânico BDC (1,4-benzenodicarboxilato) com o cluster hexanuclear de zircônio.



Fonte: Adaptado de Liu (2015).

2.5.3.4.1 Aplicações da UiO-66 na adsorção de CO_2

A MOF de zircônio, apesar de recente, possui muitos trabalhos experimentais e teóricos aplicados à remoção e ao armazenamento de gases industriais, principalmente dióxido de carbono e metano. Em 2011, uma série de funcionalizações incluindo -Br, - NH_2 , - NO_2 , - $(\text{CF}_3)_2$, - $(\text{OH})_2$, - SO_3H e - CO_2H foi utilizada na UiO-66 no estudo seletivo de CO_2/CH_4 (YANG *et al.*, 2011a). Paralelamente, Zhang *et al.* (2012) avaliaram o efeito da temperatura e da funcionalização com -Br, - NO_2 e - NH_2 na adsorção dos binários CO_2/CO e CO_2/CH_4 .

Yang *et al.* (2011b) realizaram um estudo mais detalhado mostrando características da natureza difusiva e o detalhamento dos sítios de adsorção da MOF de zircônio para os gases CO_2 e CH_4 . Wu *et al.* (2013) mostraram pela primeira vez, por meio de difração de nêutrons de alta resolução, a existência de defeitos na estrutura da UiO-66 e sua influência na adsorção de gases. Posteriormente, Ghosh *et al.* (2014) ratificaram a presença de defeitos na estrutura da MOF de zircônio por meio do estudo teórico da adsorção de H_2O .

A utilização dessa MOF no estudo de adsorção de outros gases ácidos, como SO_2 e NO_2 , podem ser vistos nos trabalhos recentes desenvolvidos por Yu e Balbuena (2014) e

Decoste *et al.* (2015). Além disso, aplicações envolvendo alcanos, alcenos e aromáticos podem ser encontrados também na literatura (DUERINCK *et al.*, 2013; GRANATO *et al.*, 2014).

2.5.4 Adsorventes híbridos

No decorrer dos últimos anos, um grande esforço tem sido conduzido no estudo de adsorventes híbridos visando melhorias na captura de CO₂ por adsorção. A proposta de impregnações de grupos aminados na superfície do material poroso é fundamentada pela possibilidade da remoção de CO₂ tanto por adsorção física (confinamento do gás no interior dos poros) quanto química (reação química com grupos aminados).

Na captura de CO₂ utilizando adsorventes imobilizados com aminas, espera-se capacidades de adsorção entre 2-4 mmol/g de CO₂ para que a metodologia seja competitiva em relação à técnica de absorção (GRAY *et al.*, 2008; HO; ALLINSON; WILEY, 2008). Assim, o estudo de funcionalização em sólidos é dividido em duas metodologias: impregnação e enxertia. Sayari, Belmabkhout e Serna-Guerrero (2011) definem que a impregnação envolve interações entre o grupo amina e o material adsorvente por ligações não tão fortes, diferente dos processos de enxertia, em que ocorrem ligações covalentes entre a amina e o suporte.

Atualmente, diferentes adsorventes são utilizados como suporte para impregnação e, em seguida, são aplicados em adsorção de gases ácidos. Jadhav *et al.* (2007) estudaram adsorção de CO₂ e N₂ em zeolita 13X impregnada com diferentes concentrações de MEA, e observaram que o adsorvente com melhor capacidade de adsorção à baixa temperatura (35 °C) continha 2,9% em peso de MEA, enquanto em temperatura elevada (75 °C) continha 25% em peso de MEA. Chatti *et al.* (2009) encontraram melhorias na capacidade de adsorção de CO₂ à temperatura elevada (75 °C) utilizando zeolita 13X impregnada com MEA e IPA. Já nos estudos de Bezerra *et al.* (2011) e Silva *et al.* (2012) utilizando o mesmo adsorvente tratado com diferentes soluções de MEA, os resultados de adsorção de CO₂ foram superiores para matrizes sem impregnação.

Os trabalhos propostos por Lee e colaboradores, apesar de recentes, são uns dos primeiros a modificar teoricamente a superfície de zeolitas com aminas e aplicar em remoção de gases. Zeolitas do tipo TON, AFI e LTL foram impregnadas com aminas e mostraram capacidades de adsorção de CO₂, à baixa pressão, superiores que suas matrizes não modificadas (KIM *et al.* 1994; LEE *et al.*, 2002). Comportamento similar foi observado no estudo teórico de adsorção de CO₂/N₂ na zeolita NaX e híbridos NaX/MEA. Observou-se que os híbridos

apresentam um maior calor de adsorção a baixo carregamento, o que favorece a maior retenção do gás no interior dos poros. Além disso, os materiais híbridos mostraram-se altamente seletivos ao CO₂, mesmo em baixa composição da corrente (LIMA; GOMES; LUCENA, 2015).

Envolvendo sílicas mesoporosas, a literatura apresenta vários estudos no desenvolvimento de híbridos. Experimentalmente, Xu *et al.* (2002) foram pioneiros na investigação sobre impregnação de materiais mesoporosos com polietilenoimina (PEI) aplicados à adsorção de CO₂. Os materiais híbridos desenvolvidos pelos autores receberam o nome de *molecular basket*. Os resultados mostraram relevantes melhorias na capacidade de adsorção de CO₂ utilizando o MCM-41 imobilizado com PEI e, posteriormente, a eficiência foi comprovada em novos testes realizados com diferentes condições de operação (XU *et al.*, 2003, 2004, 2005).

Franchi, Harlick e Sayari (2005) impregnaram DEA em MCM-41 com poros expandidos e observaram o mesmo comportamento encontrado nos estudos de impregnação com PEI. O suporte mais promissor consistiu em uma sílica com diâmetro de poro ~9,7 nm, impregnado com 6 mmol/g de DEA, alcançando uma capacidade de adsorção de CO₂ igual a 3 mmol/g a 25 °C em uma corrente rica em nitrogênio (90%).

Em 2008, Son e colaboradores (SON; CHOI; AHN, 2008) estudaram uma série de sílicas mesoporosas imobilizadas com PEI (MCM-41, MCM-48, SBA-15, SBA-16 e KIT-6) e avaliaram seu desempenho na adsorção de CO₂. Os materiais impregnados apresentaram tanto uma cinética de adsorção mais rápida como capacidades e estabilidade de adsorção de CO₂ maiores que a matriz não modificada.

Choi e Bae (2014) realizam um estudo de adsorção de CO₂ na MCM-41 impregnada com EDA e MEA. Os resultados mostraram que os híbridos impregnados com 30% em massa de EDA e 40% em massa de MEA apresentaram capacidades de adsorção superiores às matrizes sem impregnação. Resultado similar foi reportado por Kamarudin e Alias (2013), no qual a MCM-41 imobilizada com 25% de massa de MEA atingiu patamares de adsorção de CO₂ maiores que a sílica pura, mesmo após 10 ciclos de operação.

Recentemente, Ahmed, Ramli e Yusup (2016) avaliaram o impacto da adsorção de CO₂ na MCM-41 impregnada com aminas primárias (MEA), secundárias (DEA) e terciárias (TEA) em uma ampla faixa de pressão e temperatura. Os resultados mostraram que os híbridos imobilizados com MEA, DEA e TEA (50% em massa) apresentaram capacidades de adsorção de CO₂ a 25 °C e 1 bar, aproximadamente, 29, 21 e 1% a mais que a sílica pura. Além disso, a análise de FTIR nos híbridos saturados com dióxido de carbono apresentaram picos de transmissão associados à presença de carbamatos, indicando a ocorrência de reação química.

A série de trabalhos propostos pelo grupo da Prof.^a Lourdes Vega tem se dedicado ao entendimento teórico da adsorção de CO₂ em materiais mesoporosos funcionalizados/impregnados com diferentes grupos aminados. Builes e Vega (2012a) realizaram um importante estudo direcionado à funcionalização da MCM-41 com 3-Aminopropiltriétoxissilano (APTES) e validação do modelo desenvolvido com dados experimentais. No mesmo ano, os autores realizaram um estudo comparativo entre o método de impregnação e de enxertia. Os resultados teóricos mostraram a maior eficiência da remoção de CO₂ nos híbridos impregnados, uma vez que apresenta maior mobilidade dos grupos funcionais no interior dos poros da sílica (BUILES; VEGA, 2012b). Outros estudos mais recentes foram dedicados ao entendimento do processo adsorptivo de CO₂ em sílicas imobilizadas com grupos aminosilanos (BUILES *et al.*, 2015; LÓPEZ-ARANGUREN *et al.*, 2014).

2.6 Fundamentos da simulação molecular

A simulação molecular é bastante utilizada atualmente como uma ferramenta de auxílio a inúmeras pesquisas com foco industrial. Em propostas onde o acesso experimental é inviável e/ou há ausência de estudos na literatura, a abordagem teórica por meio de simulação consegue muitas vezes facilitar o entendimento do que se pretende investigar.

Em simulação molecular, há duas principais abordagens capazes de representar com acurácia fenômenos em âmbito microscópico, a citar: (i) métodos determinísticos e (ii) métodos estocásticos. Os métodos determinísticos assumem variações de posição e velocidades das partículas do sistema com a evolução do tempo, por meio de integração numérica das equações de movimento. Os métodos estocásticos estimam propriedades macroscópicas por meio de médias de sistemas microscópicos levantados com o auxílio da probabilidade (MARGINN, 1997).

No campo da adsorção de gases, objeto de estudo dessa tese, a utilização de técnicas computacionais consegue prever o comportamento de gases confinados tanto em adsorventes tradicionais quanto em materiais ainda não sintetizados. Isso é possível por meio da termodinâmica estatística e seus postulados na obtenção de propriedades macroscópicas diante dos sistemas microscópicos nas condições de equilíbrio.

A descrição detalhada das principais teorias da simulação molecular pode ser consultada nos trabalhos propostos por Frenkel e Smit (2002), Allen e Tildesley (1987) e

Ungerer, Tavitian e Boutin (2005). Nesse tópico, será dada ênfase ao Método de Monte Carlo, por se tratar da principal abordagem utilizada para o levantamento das diferentes propriedades macroscópicas definidas nesse estudo.

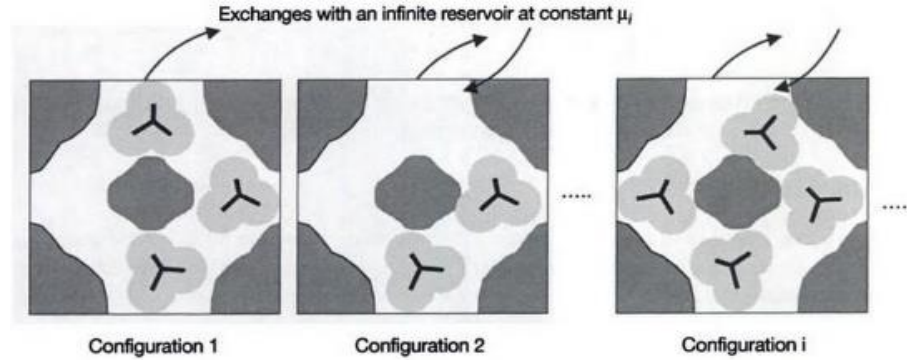
2.6.1 Ensembles

A análise temporal de uma propriedade macroscópica aparentemente não exibe flutuações, o que não ocorre quando há uma análise na escala micro desse mesmo sistema. Essas flutuações necessitam ser amostradas de forma a se obter propriedades médias significativas. Assim, *ensemble* pode ser definido como uma grande coleção de sistemas microscópicos idênticos, onde se possa extrair uma média das propriedades do sistema macroscópico real. Essa ideia foi lançada por Boltzmann e o termo *ensemble* foi sugerido inicialmente por Gibbs (LUCENA, 2006).

Para obter-se um ensemble estatístico que represente o sistema real, é necessária a ocorrência de uma distribuição de probabilidades apropriada. Dentre os principais conjuntos (*ensembles*), tem-se o Canônico (NVT) e o Grande Canônico (μ VT) como os principais nos estudos envolvendo confinamento de gases em sólidos porosos.

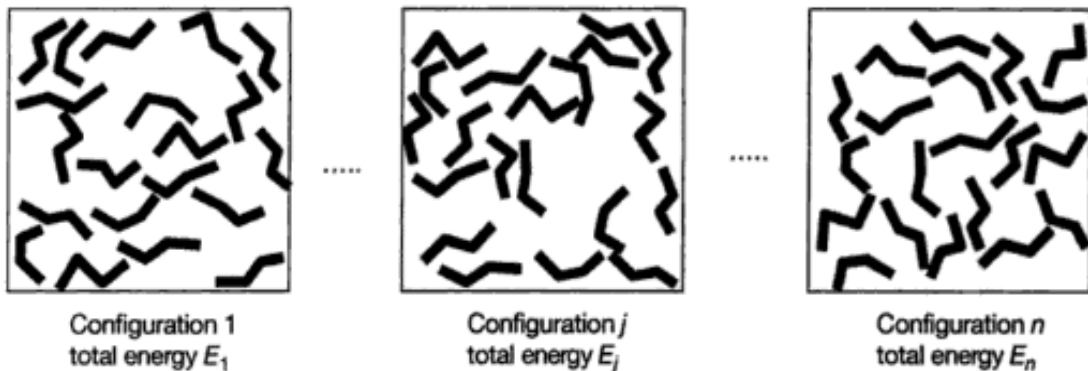
O *ensemble* Grande Canônico é utilizado para obtenção de várias propriedades macroscópicas, como calor de adsorção e isoterma de adsorção. Nesse conjunto, potencial químico, volume e temperatura do sistema são parâmetros fixos, flutuando-se apenas o número de moléculas em relação à pressão do sistema. Por outro lado, o ensemble Canônico é bastante utilizado quando se impõe o volume, o número de moléculas e a temperatura no interior da caixa de simulação, flutuando-se apenas a energia do sistema mediante mudança na configuração das moléculas neste (UNGERER *et al.*, 2007). As Figuras 12 e 13 ilustram os ensembles NVT e μ VT.

Figura 12 – Representação do ensemble μ VT com a simulação de adsorção de isobutano em um sólido microporoso.



Fonte: Adaptado de Ungerer, Tavitian e Boutin (2005).

Figura 13 – Representação do ensemble NVT com a simulação de adsorção de n-butano em um sólido microporoso.



Fonte: Adaptado de Ungerer, Tavitian e Boutin (2005).

2.6.2 Campo de força

Assumindo um volume de controle na interface sólido (adsorvente) – fluido (adsorbato) no processo de adsorção, é possível imaginar a existência de diferentes interações na superfície do sólido. A previsão teórica de todas as interações energéticas (químicas e físicas) existentes nessa interface favorece o cálculo preciso de propriedades macroscópicas. Assim, é razoável assumir que quanto mais preciso for a previsibilidade dos fenômenos de superfície existentes no processo de adsorção delimitado por essa interface, maior serão as chances de o dado experimental daquele sistema ser mais bem estimado por simulação. Assim, define-se como Campo de Força o conjunto de variáveis e modelos matemáticos capazes de representar as interações dessa interface sólido-fluido.

No Campo de Força, a energia existente na interface sólido-fluido pode ser contabilizada pelo potencial total (U_{total}) do sistema no estado de equilíbrio, onde é feito o somatório de todas as contribuições energéticas externas (U_{inter}) e internas (U_{intra}), definidas também como intermoleculares e intramoleculares, respectivamente. A Equação 2 define essa relação.

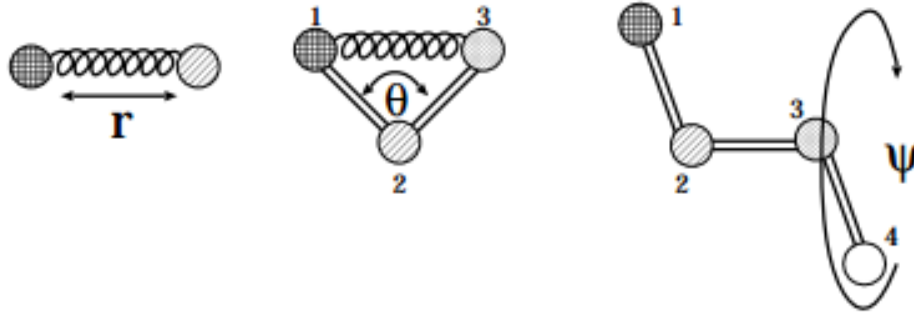
$$U_{total} = U_{intra} + U_{inter} \quad (2)$$

Para as contribuições intramoleculares, diferentes formas de energia podem ser computadas para o cálculo do potencial total, como mostrado na Equação 3 (MARGINN; ELLIOTT, 2010):

$$U_{intra}(r) = \sum_{lig.} k_{al} (r_{ij} - r_{eq})^2 + \sum_{ang.} k_{\theta} (\theta_{ij} - \theta_{eq})^2 + \sum_{diedro} \frac{k_n}{2} (1 + \cos(n\psi_{ij} - \gamma)) \quad (3)$$

A energia de ligação (E_{lig}) está associada à variação de comprimento de ligação em torno de um valor médio (r_{eq}) envolvendo dois átomos vizinhos. Caracteriza-se como um potencial harmônico apresentando um parâmetro de rigidez de ligação (k_{al}). A energia de angulação (E_{ang}) está associada à angulação entre duas ligações sucessivas envolvendo três átomos. É tratado, geralmente, como um potencial harmônico, apresentando θ_{eq} como um valor de angulação média, o parâmetro k_{θ} definido como constante de rigidez. Energia de diedro (E_{diedro}) está relacionada ao ângulo diedro (ψ), definido a partir das coordenadas de quatro átomos sucessivos, em que os parâmetros n e γ representam a periodicidade e mudança de fase do potencial em toda gama de rotação. A Figura 14 mostra os termos que representam o potencial intramolecular.

Figura 14 – Ilustração dos termos do potencial intramolecular.



Fonte: Adaptado de Coutinho (2000).

Por outro lado, o potencial intermolecular é promovido mediante distribuição de cargas eletrônicas das moléculas que interagem no sistema, podendo ser dividido em quatro termos, como mostra a Equação 4:

$$U_{inter} = U_{el} + U_{pol} + U_{disp} + U_{rep} \quad (4)$$

Para moléculas polares, o potencial eletrostático (U_{el}) frequentemente contribui consideravelmente para o valor do potencial intermolecular total e não pode ser desprezado. Este potencial contabiliza a energia do sistema estimulado pelo campo elétrico e momento polar (dipolo, quadrupolo e outros) formado de moléculas com distintas distribuições de carga. A localização dessas cargas pode coincidir com os núcleos atômicos das moléculas (moléculas simples) ou mesmo assumir cargas parciais em localizações descentralizadas (em moléculas mais complexas). Usando cargas discretas, o potencial eletrostático é calculado com base na Lei de Coulomb (ver Equação 5):

$$U_{el} = \sum_{i < j}^{i,j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (5)$$

O potencial de polarização (U_{pol}) raramente é considerado nos cálculos de simulação molecular. Apenas sistemas fortemente carregados contribuem significativamente com este potencial. Sabe-se que, ao inserir uma molécula no interior de um campo eletrostático (E) criado por outras moléculas no sistema, a sua distribuição de carga será alterada de modo que um momento dipolo (μ_p) induzido é criado ou adicionado, como mostra a Equação 6.

$$\mu_p = \alpha_p E \quad (6)$$

A energia de interação do momento dipolo induzido com o campo eletrostático fornece a energia de polarização, definida pela Equação 7.

$$U_{pol} = -\frac{1}{2} \alpha_p E^2 \quad (7)$$

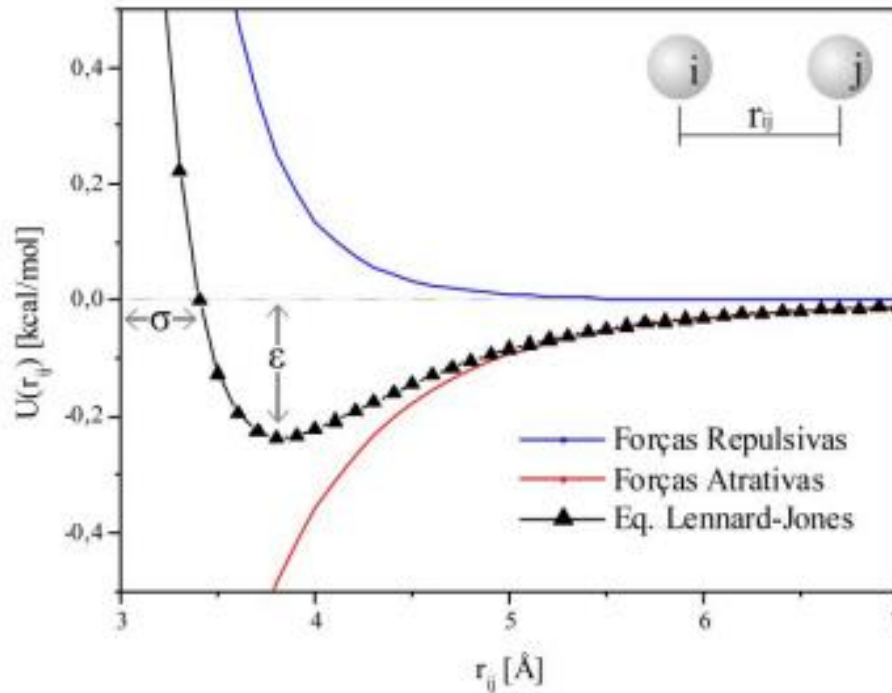
O conjunto de interações dispersão-repulsão ($U_{dis} - U_{rep}$), na maioria dos casos, tem maior contribuição para o cálculo da energia potencial do sistema. Para cálculos de adsorção em sólidos porosos, essa forma de energia é considerada dominante juntamente com as contribuições eletrostáticas (YANG, 2003).

Essa forma de energia é oriunda das interações entre os campos elétricos dos elétrons e dos núcleos positivos a partir dos quais os átomos e as moléculas são formados; existem forças de interação entre quaisquer pares de átomos ou moléculas, mesmo neutras. Além disso, estas forças dependem da natureza e da distância que as separa (LUCENA, 2006). O potencial descrito por Lennard-Jones (1932) é o modelo mais utilizado para representações das interações intermoleculares (ver Equação 8). O modelo generalizado mostra a energia repulsiva e atrativa variando, respectivamente, à potência 12 e 6.

$$U_{LJ} = U_{rep} + U_{disp} = \sum_{i,j}^{i < j} 4\epsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (8)$$

O parâmetro ϵ_{ij} se refere à energia de interação entre as moléculas e σ_{ij} representa o parâmetro geométrico da interação, de modo a anular o potencial U_{LJ} . Pela Figura 15, observa-se a forma das interações desse potencial ao colocar duas moléculas (i e j) separadas por uma distância (r_{ij}). O termo atrativo, de longo alcance, é promovido por correlações entre as nuvens eletrônicas dos átomos; o termo repulsivo, de curto alcance, é ocasionado pela repulsão eletrostática entre os átomos (COUTINHO, 2000).

Figura 15 – Ilustração das forças atrativas, repulsivas e potencial de Lennard-Jones.



Fonte: Adaptado de Silvino (2014).

Os parâmetros ϵ_{ij} e σ_{ij} geralmente são ajustados para o par átomo-átomo puro, necessitando de alguma regra de combinação ao se trabalhar com interações entre átomos distintos. A combinação de Lorentz-Berthelot é bastante utilizada (ver equações 9 e 10 a seguir).

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (9)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (10)$$

2.6.3 Método de Monte Carlo acoplado ao Ensemble Grande Canônico (GCMC)

O método GCMC pode ser compreendido ao assumir a interface de dois reservatórios com transferência de moléculas entre eles, sendo que um apresenta fluido livre, e o outro, delimitado pela estrutura atômica do adsorvente em uma fase estacionária. Na perspectiva atômica, o método define a fase livre como um fluido (ou mistura) em contato com a fase estacionária (caixa de simulação) em diferentes condições de pressão e potencial químico. Assim, em uma condição de equilíbrio termodinâmico entre ambas as fases, espera-se que as

propriedades termodinâmicas entre elas sejam iguais. Para isso ser obedecido, as moléculas do reservatório livre são inseridas, excluídas, transladas ou rotacionadas dentro da caixa de simulação, de modo que o fluido confinado nos poros do adsorvente tenha as mesmas propriedades termodinâmicas do fluido livre.

Inicialmente, a configuração da caixa de simulação é gerada randomicamente, onde as moléculas do adsorbato são inseridas aleatoriamente. Na evolução do algoritmo, a cada novo movimento das moléculas, a variação de energia do sistema é medida e o movimento é aceito ou rejeitado. Movimentos em que ΔU é negativo mostram que a nova configuração é mais estável, e, conseqüentemente, mais provável que o estado anterior – sendo assim, o movimento será aceito.

Metropolis *et al.* (1953) definem em seu algoritmo os movimentos e suas razões de probabilidades. A probabilidade de uma molécula estar no estado acessível r de energia E_r é definida pela equação 11. Ao proceder aos movimentos de criação e extinção na caixa de simulação aleatoriamente, a razão de probabilidade é definida pelas equações 12 e 13.

$$\frac{P_{rj}}{P_{ri}} = \exp - \beta (\delta E_{ji}) \quad (11)$$

$$\frac{P_{rj}}{P_{ri}} = \exp - \beta \left(\delta E_{ji} - \ln \frac{N+1}{\beta f_i V} \right) \quad (12)$$

$$\frac{P_{rj}}{P_{ri}} = \exp - \beta \left(\delta E_{ji} + \ln \frac{N+1}{\beta f_i V} \right) \quad (13)$$

onde $\beta = 1/kT$ (k = constante de Boltzmann), δE_{ji} é a diferença de energia entre as configurações (atual e antiga), N o número de moléculas, f_i a fugacidade do componente i na fase gasosa e V o volume de controle da caixa de simulação.

O critério de aceitação de uma configuração inicial i (antiga) para uma gerada j (nova) está associada ao cálculo da variação da energia potencial (δE_{ji}) do sistema. Se a variação for negativa, $E_j < E_i$, o potencial novo será mais baixo, com isso a probabilidade da nova configuração é maior do que a da anterior, e, portanto, o novo movimento é aceito. Se a variação for positiva, $E_j > E_i$, o movimento será aceito se após o cálculo da razão de probabilidade esse

valor for maior que um número escolhido aleatoriamente entre 0 e 1. Do contrário, a nova configuração é rejeitada.

3 MODELOS E MÉTODOS

3.1 Interações moleculares na interface sólido-fluido

Dentro do processo de adsorção, propor uma modelagem matemática capaz de prever as interações existentes na interface adsorbato-adsorvente é algo muito complexo. Para aplicações em adsorção, a previsão teórica dos fenômenos físicos e químicos da superfície é realizada por meio de uma boa escolha do campo de força.

A revisão bibliográfica dessa tese especificou com clareza as diferentes formas de contribuição para o cálculo da energia do sistema quando se observa a interface adsorbato-adsorvente no equilíbrio. Assim, é razoável assumir que as contribuições das interações intermoleculares são predominantes em detrimento das contribuições intramoleculares. Com isso, definindo-se um campo de força que modele com perfeição principalmente os potenciais de dispersão-repulsão e as contribuições eletrostáticas existentes entre os átomos, há grandes chances de os resultados simulados preverem com boa concordância os dados experimentais.

Dessa forma, as contribuições energéticas associadas às interações de dispersão-repulsão foram modeladas recorrendo-se sempre ao potencial de Lennard-Jones 12-6, como definido pela Equação 8. Por outro lado, para contabilizar a energia de moléculas polares, onde o potencial eletrostático contribui na energia total do sistema, utilizou-se a Lei de Coulomb. Para todas as interações cruzadas (sólido-fluido) utilizou-se as regras de mistura de Lorentz-Berthelot, de acordo com as Equações 9 e 10.

Outro ponto que merece destaque em relação à definição do campo de força trata de sua transferibilidade, ou seja, sua capacidade de representar com acurácia potenciais de interação entre um sólido (adsorvente) e diferentes adsorbatos (gás) em ensaios mono e multicomponente. Tal característica não foi desprezada neste trabalho.

3.2 Desenvolvimento dos adsorventes

3.2.1 NaX

O modelo da NaX foi baseado nos dados cristalográficos reportados em Zhu e Seff (1999). A caixa de simulação foi construída com grupo espacial Fd3m com $a = b = c = 25,077$

Å e rede estrutural cúbica. A estrutura da zeolita foi construída evitando-se ligações Al-O-Al, de acordo com a regra de Lowenstein (1954).

Os cátions Na^+ foram assumidos como rígidos e não móveis dentro da caixa de simulação. Além disso, seu posicionamento foi feito aleatoriamente de acordo com o trabalho proposto por Di Lella *et al.* (2006). Assim, a distribuição foi de 32 Na^+ no sítio I', 32 Na^+ no sítio II e 22 Na^+ no sítio III (ver Figura 16a). A estrutura final possui razão Si/Al = 1,23 e célula unitária nominal igual a $\text{Na}_{86}\text{Al}_{86}\text{Si}_{106}\text{O}_{384}$, semelhante ao cristal teórico desenvolvido por Watanabe, Austin e Stapleton (1995) e a do estudo experimental proposto por Walton *et al.* (2009).

Ruthven (1954) destacou que apenas moléculas muito pequenas podem entrar na cavidade sodalita. A combinação da supercavidade (supercage) com unidades sodalitas e com a janela de 6 anéis cria uma estrutura de canais secundários com um poro aproximadamente igual a 2.2 Å, o que restringe o acesso pelo canal principal de moléculas com diâmetro superior (BAERLOCHER; MEIER; OLSON, 2001) (ver Figura 16b). Dessa forma, o bloqueio da cavidade sodalita foi realizado com a inclusão de um átomo grande, inerte, com potencial electrostático desprezível e parâmetros de Lennard-Jones iguais a zero, promovendo apenas o impedimento físico de moléculas (adsorbatos) de interesse nesse estudo.

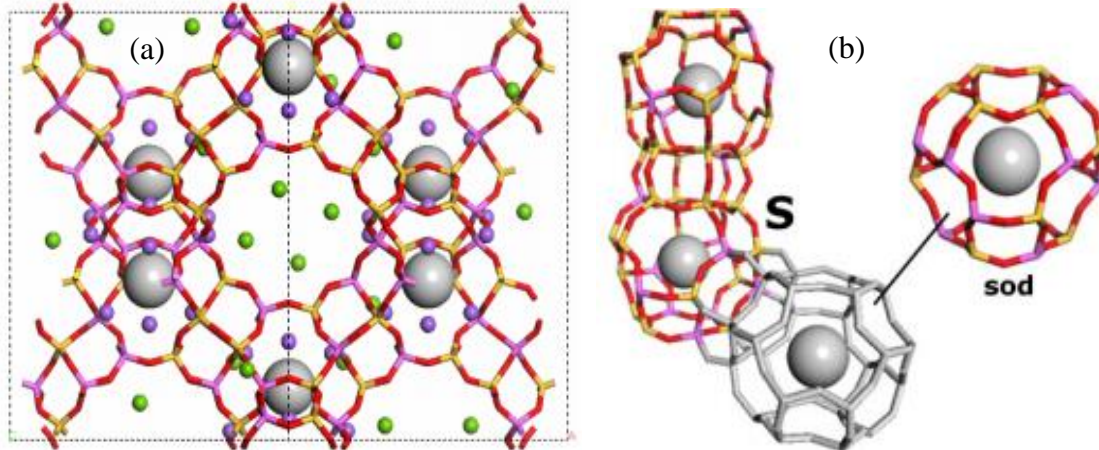
Utilizando o método de equalização da eletronegatividade (*Electronegativity Equalization Method – EEM*) pelo Software Cerius 2 (Accelrys Software Inc.), encontrou-se a seguinte distribuição de cargas parciais: Si (+ 1,208e), Al (+ 1,2e), Na (+ 0,768e), e Oz (– 0,765e). Devido ao número reduzido de cátions no sítio III da zeolita, cargas parciais desses cátions foram encontradas com o valor de +0,61e, uma vez que a polarizabilidade existente nesta região é inferior a dos outros sítios. Kiselev e Du (1981) usaram um procedimento semelhante e obtiveram uma redução de 44% da carga parcial dos cátions Na^+ no sítio III. Essa abordagem foi feita por nosso grupo de pesquisa e recentemente publicado um estudo validando essa estratégia (GOMES *et al.*, 2015).

Em diferentes estudos reportados na literatura, as interações de LJ12-6 entre CO_2 -Si e Al- CO_2 são negligenciadas na etapa de construção do campo de força. Neste trabalho, o termo de repulsão/dispersão da interação gás/zeolita é calculado utilizando as contribuições LJ12-6 de todos os átomos.

Parte dos parâmetros de simulação de interações sólido-sólido foi extraída do campo de força Universal reportado por Rappé *et al.* (1992). Novos valores dos parâmetros energéticos (ϵ) para Si, Al, e O foram atribuídos neste trabalho, de forma a permitir melhor concordância entre as isotermas simuladas e experimentais. Seguindo a metodologia proposta

em Bezus *et al.* (1973), os valores de epton (ϵ) dos átomos de silício e de alumínio são inicialmente definidos como zero. Em seguida, eleva-se esses parâmetros de modo a se obter um melhor ajuste com os dados experimentais. A Tabela 16a (Anexo A) mostra os parâmetros do campo de força utilizado para o estudo com a zeolita NaX.

Figura 16 – Visualização da NaX construída: (a) Célula unitária da NaX, (b) Detalhamento da supercavidade (S) e da cavidade sodalita (sod).



Fonte: Lima, Gomes e Lucena (2015). Legenda: vermelho – oxigênio, amarelo – silício, rosa – alumínio, verde – sódio (sítio III), lilás – sódio (demais sítios), cinza – átomo dummy.

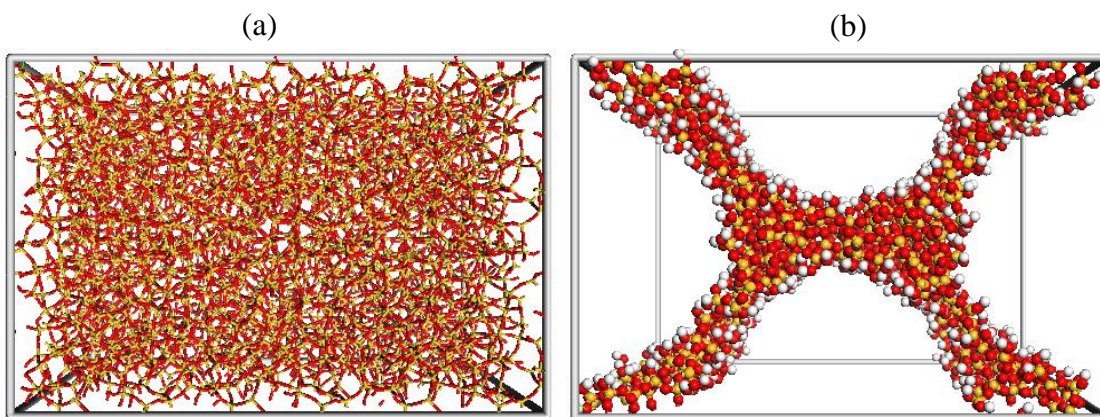
3.2.2 MCM-41

Nos últimos 20 anos, em relação aos materiais mesoporosos, diferentes estudos vêm sendo reportados com ênfase na sílica MCM-41. Maddox e Gubbins (1994), ao estudarem a adsorção de argônio e nitrogênio, representaram a MCM-41 como uma placa composta apenas por oxigênio. Mais adiante, Maddox, Olivier e Gubbins (1997) desenvolveram um modelo mais realístico, assumindo os poros do material como cilindros, porém ainda simplificados ao átomo de oxigênio. Koh *et al.* (1999) foram pioneiros na reprodução de um modelo de MCM-41 considerando um esqueleto com átomos de oxigênio e silício. He e Seaton (2003) desenvolveram um modelo tridimensional em que os poros da MCM-41 foram definidos como cilindros de silício e oxigênio.

Como nosso estudo tenta representar o sistema adsorvente-adsorbato mais próximo da realidade, decidiu-se investigar um modelo molecular mais realístico, mesmo considerando as dificuldades em relação ao tempo de cálculo computacional. Assim, escolheu-se um modelo mais representativo da estrutura que considera o arranjo tridimensional com átomos de silício, oxigênio e grupos silanóis em sua superfície.

Para isso, o modelo da MCM-41 escolhido foi construído com base no trabalho proposto por Ho *et al.* (2011). Inicialmente a caixa de simulação foi definida com $21,4 \times 21,4 \times 21,4 \text{ \AA}^3$, preenchida pela matriz amorfa de cristobalita SiO_2 . Para dar mais realismo na construção dos poros, modificou-se a caixa de simulação usando a função Supercell do Materials Studio (*Accelrys Software Inc.*), deixando-a com $64,2 \times 42,8 \times 42,8 \text{ \AA}^3$ (ver Figura 17^a). Em seguida, construíram-se quatro poros cilíndricos e simétricos no interior da caixa com raio aproximadamente igual a $17,5 \text{ \AA}$, formando um arranjo hexagonal no interior do cristal.

Figura 17 – Visualização da MCM-41 construída: (a) cristobalita na caixa de simulação, (b) criação dos poros.



Fonte: Lima, Gonçalves e Lucena (2014). Legenda: amarelo – silício, vermelho – oxigênio, branco – hidrogênio.

A etapa de construção dos poros cria átomos insaturados de Si e O no interior da sílica, ou seja, a retirada de átomos dentro do raio de $17,5 \text{ \AA}$ modifica a hibridização original do material. Assim, átomos de O e H são inseridos separadamente, evitando-se sempre ligações Si(OH)_3 no sólido. Com essa metodologia, grupos silanóis surgem na superfície da sílica na tentativa de representar o material mesoporoso real. Como resultado, a estrutura da MCM-41 gerada apresenta aproximadamente 6-8 hidroxilas/ nm^2 e célula unitária $\text{H}_{627}\text{O}_{1857}\text{Si}_{764}$ (ver Figura 17b) similar aos estudos teóricos de Builes e Vega (2012) e Jing *et al.* (2013).

A etapa de otimização geométrica da estrutura foi conduzida utilizando o módulo Forcite do Materials Studio (*Accelrys Software Inc.*), usando o campo de força universal (UFF). Após a otimização, utilizou-se o módulo Reflex do Materials Studio (*Accelrys Software Inc.*) para caracterizar teoricamente por difração de raio-X o modelo da MCM-41 desenvolvido. Outras propriedades estruturais como volume acessível (A^3) e área superficial (A^2) são especuladas.

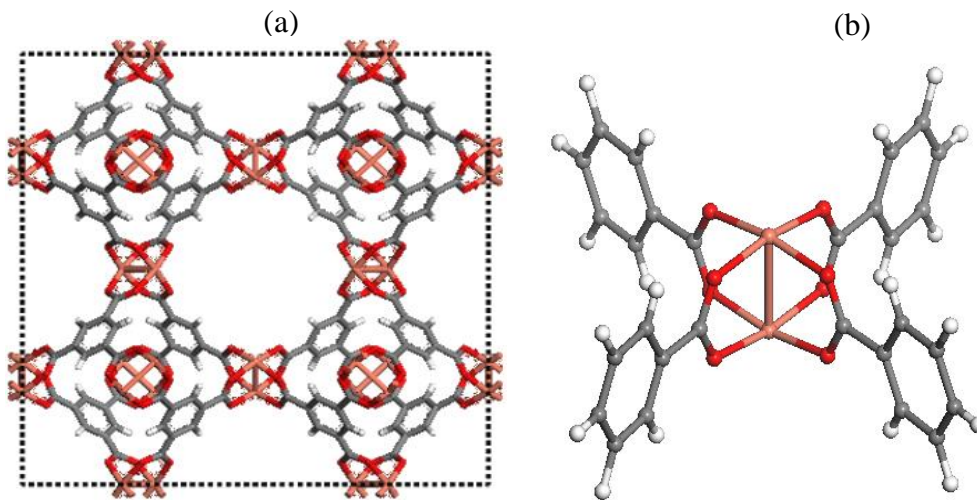
Para a tipificação do potencial LJ12-6 utilizou-se o campo de força Dreiding, e as cargas parciais foram aplicadas de acordo com o estudo de Zhuo *et al.* (2008), onde realizaram-

se cálculos utilizando *Density Functional Theory (DFT)*. A Tabela A-3.2 (Anexo A) mostra os valores definidos para o campo de força.

3.2.3 Cu-BTC

A MOF Cu-BTC (ou HKUST-1) foi uma das primeiras MOFs estáveis relacionadas com elevada área superficial. Tem sua estrutura formada por grandes canais quadrados de ~ 9 Å de diâmetro interligados e rodeados por bolsos tetraédricos de ~ 4 Å de diâmetro (GRAJCIAR *et al.*, 2011) (ver Figura 18a). Apresenta estrutura composta por clusters de $\text{Cu}_2(\text{OOC})_4$ com dímeros de cobre ligados ao ligante orgânico 1,3,5-benzenotricarboxilato (BTC) (ver Figura 3.3b). A unidade $\text{Cu}_2(\text{OOC})_4$ é conhecida como *paddle-wheel* (em português, “pá de moinho”), sendo comum a outras MOFs a base de cobre, como a PCN-14 (GONÇALVES, 2014).

Figura 18 – Visualização da Cu-BTC construída: (a) caixa de simulação, (b) *paddle-wheel*.

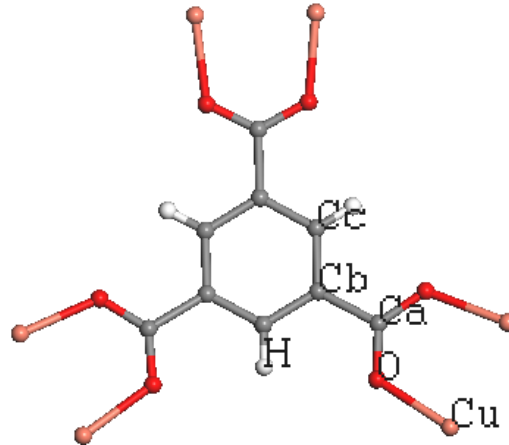


Fonte: Lima *et al.* (2016). Legenda: cinza – carbono, vermelho – oxigênio, rosa – cobre, branco – hidrogênio.

A Cu-BTC foi construída seguindo os dados cristalográficos publicados por Chui *et al.* (1999), sendo esta formada em rede cúbica, grupamento espacial F3-3m com tamanho $a = b = c = 26,343$ Å e célula unitária nominal igual a $\text{C}_{288}\text{O}_{192}\text{H}_{96}\text{Cu}_{48}$. O campo de força Dreiding foi escolhido para os átomos de hidrogênio, carbono e oxigênio, enquanto o campo de força Universal foi adotado para o metal cobre. Essa estratégia foi bastante utilizada na literatura, como nos estudos de Gutiérrez-Sevillano *et al.* (2011), García-perez *et al.* (2009), Lamia *et al.* (2009), entre outros.

As cargas parciais dos átomos da MOF seguiram o trabalho de Castillo, Vlugt e Calero (2008), em que, por meio de um cluster unitário (ver Figura 19), foram realizados cálculos quânticos para sua obtenção. A Tabela A-3.3 (Anexo A) detalha todos os parâmetros do campo de força utilizados para esse adsorvente.

Figura 19 – Cluster utilizado para o cálculo de cargas parciais da Cu-BTC.



Fonte: Adaptado de Castillo, Vlugt e Calero (2008). Legenda: cinza – carbono, vermelho – oxigênio, rosa – cobre, branco – hidrogênio.

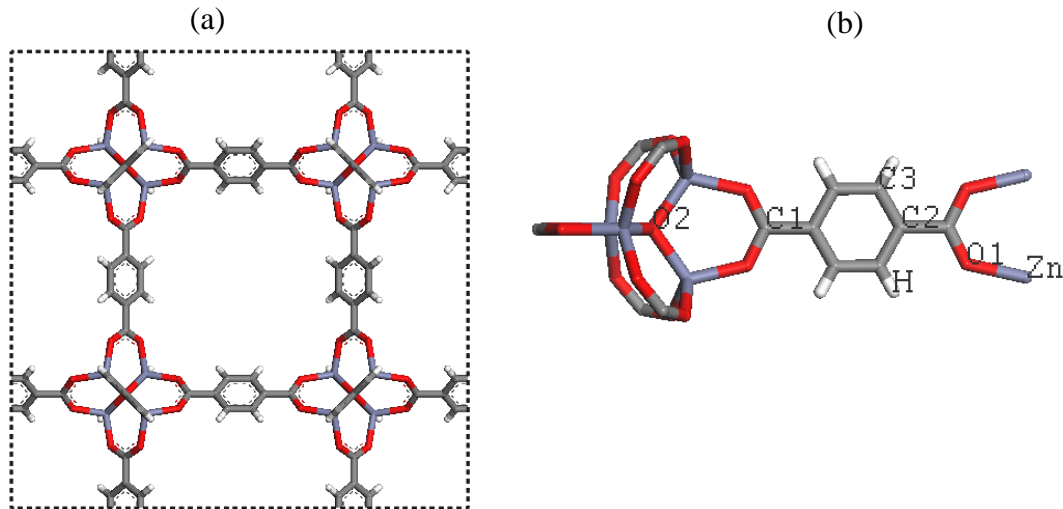
3.2.4 IRMOF-1

A IRMOF-1 (ou MOF-5) foi construída com base nos dados cristalográficos publicados por Eddaoudi *et al.* (2002), apresentando aresta $a = b = c = 25,832 \text{ \AA}$, grupamento espacial F $\bar{3}$ -3m, rede cúbica cristalina e célula nominal igual a $C_{192}O_{104}H_{96}Zn_{32}$. A IRMOF-1 é uma das MOFs mais investigadas na literatura. Esse adsorvente pertence à classe das MOFs isoreticuladas e possui cluster formado por tetraedros de $[Zn_4O]_{2-}$ e ligante orgânico 1,4-benzenodicarboxilato (BDC) (KARRA; WALTON, 2010). Cada célula unitária apresenta 8 tetraedros de zinco conectados a 24 ligantes orgânicos BDC (MARTIN-CALVO *et al.*, 2008). Apresenta como característica 4 poros 12 \AA e 4 poros de 15 \AA , aproximadamente (ver Figura 20a).

Nesse estudo, a MOF foi parametrizada pelo campo de força Dreiding, incluindo o metal Zn. Recorreu-se ao trabalho proposto por Dubbeldam *et al.* (2007) para definir a distribuição de cargas parciais nos átomos de carbono, oxigênio, hidrogênio e zinco. A Figura 20b mostra o cluster assumido pelos referidos autores no estudo de DFT para gerar as cargas

dos átomos, e a Tabela A-3.4 (Anexo A) detalha todos os parâmetros de LJ12-6 e cargas do campo de força.

Figura 20 – Visualização da IRMOF-1 construída: (a) caixa de simulação, (b) cluster utilizado para o cálculo das cargas parciais.



Fonte: Adaptado de Dubbeldam *et al.* (2007). Legenda: cinza – carbono, vermelho – oxigênio, azul – zinco, branco – hidrogênio.

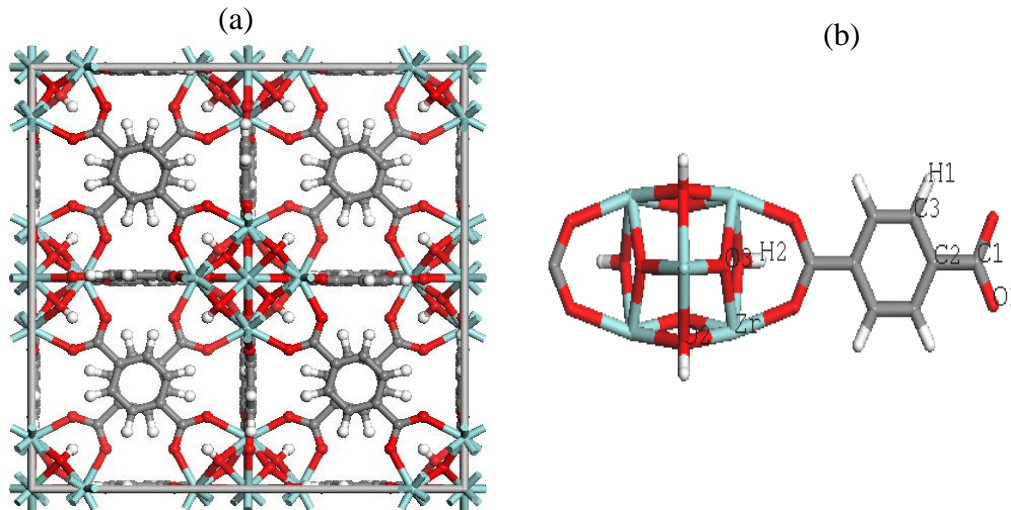
3.2.5 UiO-66

A estrutura da UiO-66 foi construída com base nos dados publicado por Cavka *et al.* (2008). Em sua rede cristalina, observa-se o agrupamento de óxidos de zircônio $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]$ conectado ao ligante 1,4-benzeno-dicarboxilato (BDC), formando uma estrutura cúbica tridimensional que consiste em uma gaiola octaédrica central (diâmetro $\sim 11 \text{ \AA}$) rodeada por 8 gaiolas tetraédricas (diâmetro $\sim 8 \text{ \AA}$). Os poros são acessíveis por meio de janelas triangulares estreitas ($\sim 6 \text{ \AA}$). A Figura 21a detalha a estrutura da MOF UiO-66.

Nosso modelo foi desenvolvido com grupo espacial Fm-3m e caixa de simulação com tamanho $a = b = c = 20.98 \text{ \AA}$ e rede estrutural cúbica; nesse estudo, utilizou-se o campo de força publicado por Zhang *et al.* (2011). Esses autores estudaram adsorção de CO_2 , CH_4 , CO e N_2 em quatro MOFs utilizando-se do campo de força Dreiding modificado.

Para a distribuição de cargas parciais da MOF, foram utilizados os valores reportados por Yang *et al.* (2011a). Os referidos autores definiram um cluster unitário da UiO-66 (ver Figura 21b) e procederam cálculos DFT usando o método ESP do Gaussian 03 (Gaussian Inc.). A Tabela A-3.5 (Anexo A) mostra os parâmetros de LJ12-6 e distribuição de cargas parciais para a MOF.

Figura 21 – Visualização da UiO-66 construída: (a) caixa de simulação, (b) cluster utilizado para o cálculo das cargas parciais.



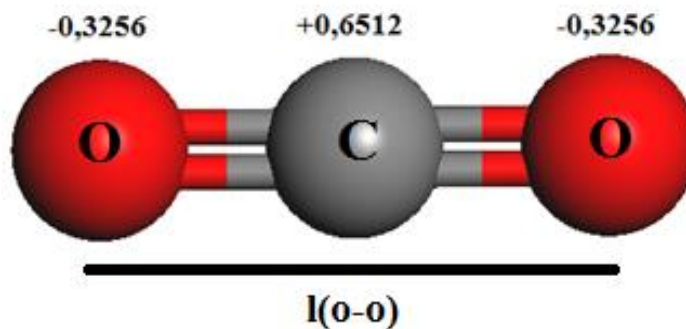
Fonte: Lima *et al.* (2016). Legenda: cinza – carbono, vermelho – oxigênio, azul – zircônio, branco – hidrogênio.

3.3 Desenvolvimento dos adsorbatos

3.3.1 CO₂

O modelo utilizado para a molécula de dióxido de carbono foi o *Elementary Physical Model (EPM-2)*, desenvolvido por Harris e Yung (1995). Nesse modelo a molécula é assumida como rígida, com 3 centros, cargas parciais centradas em cada átomo, comprimento de ligação (l_{o-o}) igual a 2,298 Å e uma angulação (Θ_{oco}) igual a 180° (ver Figura 22).

Figura 22 – Visualização do modelo de CO₂.



Fonte: Lima, Gonçalves e Lucena (2014). Legenda: cinza – carbono, vermelho – oxigênio.

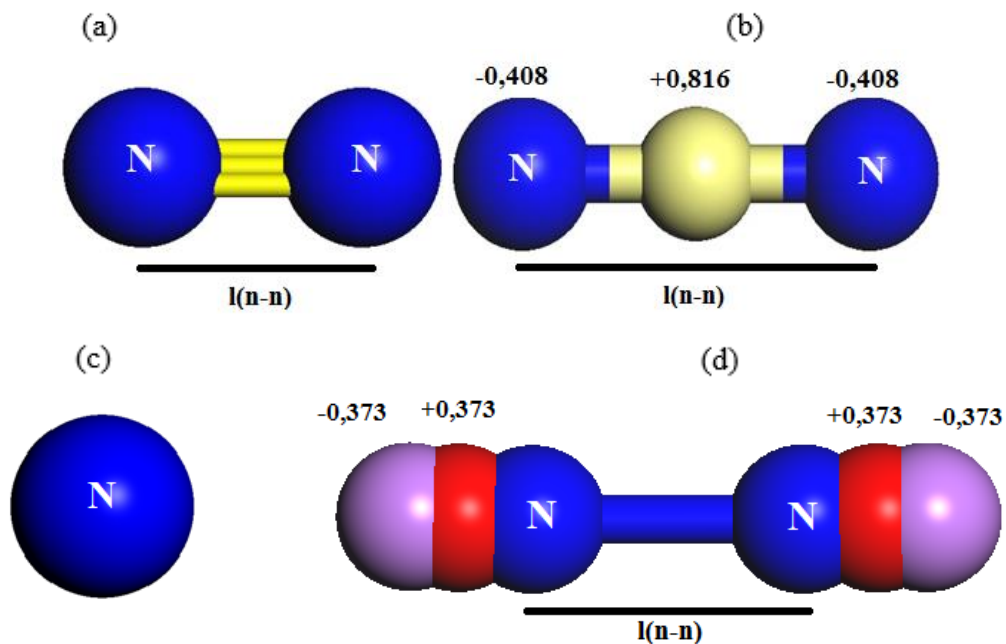
O modelo consegue boa representação de propriedades físicas, como a massa específica, e apresenta boa concordância com valores experimentais no cálculo do momento

quadrupolar. Além disso, o modelo é referência para inúmeros trabalhos de estudos de adsorção em sólidos porosos envolvendo simulação molecular. A Tabela A-3.6 (Anexo A) mostra os parâmetros de LJ12-6 e cargas para cada sítio.

3.3.2 N_2

Existem diferentes modelos moleculares para o nitrogênio aplicados no estudo de adsorção. Jing *et al.* (2013), ao estudarem adsorção multicomponente CO_2/N_2 , adotaram um modelo de nitrogênio com dois centros sem cargas parciais. Ravikovitch *et al.* (2000), ao estudarem a caracterização de materiais carbonosos, assumiram o modelo de nitrogênio como uma esfera rígida, considerando apenas contribuições de dispersão/repulsão no cálculo da energia sólido-fluido. Um modelo mais complexo foi desenvolvido por Kaneko, Cracknell e Nicholson (1994), em que se assumem dois centros de LJ para representar o potencial atração/repulsão e quatro átomos dummy com distribuição de cargas parciais centradas para modelar o potencial eletrostático. Anteriormente, Murthy *et al.* (1980) desenvolveram um modelo de três centros em que um átomo dummy intermediário foi assumido balanceando a carga da molécula.

Figura 23 – Modelos moleculares de N_2 : (a) Modelo de Jing, (b) Modelo de Murthy, (c) Modelo de Ravikovitch, (d) Modelo de Kaneko.



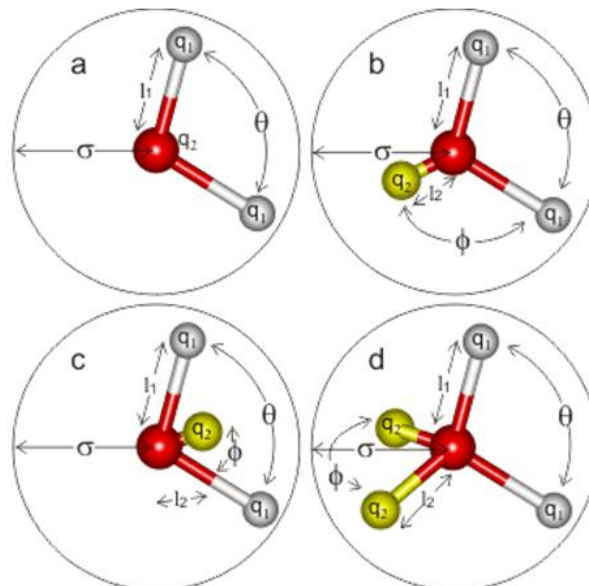
Fonte: Lima, Gonçalves e Lucena (2014). Legenda (azul – nitrogênio, amarelo – dummy 1, vermelho – dummy 2, lilás – dummy 3).

Nesse estudo testaram-se os diferentes modelos para os estudos com a zeolita, sílica e MOFs. A escolha de cada modelo é feita assumindo-se sistemas mais simplificados e que melhor representem dados experimentais. Assim, adotou-se o modelo de Kaneko, Cracknell e Nicholson para os ensaios com faujasita, o modelo de Ravikovitch para o estudo com MCM-41 e o modelo de Murthy aplicado às MOFs. A Figura 24 (a-d) expõe os modelos adotados nesse estudo, e a Tabela A-3.7 (Anexo A) mostra os parâmetros de campo de força utilizados.

3.3.3 H_2O

Na literatura existe uma infinidade de modelos moleculares que buscam representar propriedades físico-químicas da água. Guillot (2002) levantou a existência de 46 distintos modelos moleculares de água com diferentes complexidades. Os modelos com maior destaque são: SPC, SPC/E, TIP3p, TIP4p e suas variações. As principais diferenças entre os modelos estão relacionadas às medidas de angulação, tamanho de ligação, parâmetros LJ12-6 e, principalmente, números de centro de cargas. Os modelos SPC, SPCe e TIP3p apresentam 3 centros de cargas, enquanto o modelo TIP4p apresenta 4 centros de cargas (ver Figura 24).

Figura 24 – Visualização dos modelos moleculares de H_2O : (a) Modelos do tipo SPC, SPCe, SPC/Fw, TIP3P, TIP3P/Fw entre outros; (b) Modelo do tipo PPC; (c) Modelos do tipo TIP4p, TIP4p-Ew, TIP4p-FQ, TIP4p-Ice entre outros; e (d) Modelos do tipo ST2, TIP5P, TIP5P-Ew entre outros.



Fonte: London South Bank University (LSBU). Legenda: vermelho – oxigênio, branco – hidrogênio, amarelo – dummy.

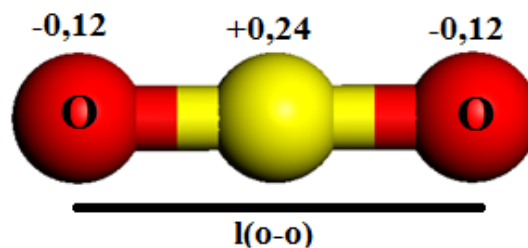
Em aplicações teóricas envolvendo adsorção de gases, alguns modelos têm destaque. Joos, Swisher e Smit (2013), ao estudarem adsorção competitiva $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ na zeolita NaX, utilizaram o modelo SPC/E. Castillo *et al.* (2009) realizam o estudo de adsorção de diferentes modelos de água (SPC, TIP4p e TIP5p) na zeolita MFI.

Nesse estudo, testaram-se os principais modelos moleculares de água em sistemas com o adsorvente NaX. Escolheu-se o modelo SPC/E, desenvolvido por Berendsen, Grigera e Straatsma (1987), para os ensaios teóricos de adsorção mono e multicomponente. Devido à dificuldade de se encontrar dados experimentais confiáveis e/ou outros trabalhos teóricos, resolveu-se investigar o efeito da água na corrente de exaustão apenas no estudo com a faujasita. A Tabela A-3.8 (Anexo A) apresenta o campo de força assumido.

3.3.4 O_2

O modelo utilizado para oxigênio seguiu o estudo proposto por Yu, Ma e Balbuena (2012). O momento quadrupolar do gás foi bem representado, assumindo-se um modelo rígido e com três pontos de cargas parciais discretas, sendo um ponto de carga centrado em um átomo dummy e distância ($l_{\text{o-o}}$) igual a 1,2 Å (ver Figura 25). A Tabela A-3.9 (Anexo A) mostra todos os parâmetros LJ12-6 e cargas utilizadas nesse modelo.

Figura 25 – Visualização do modelo de O_2 .



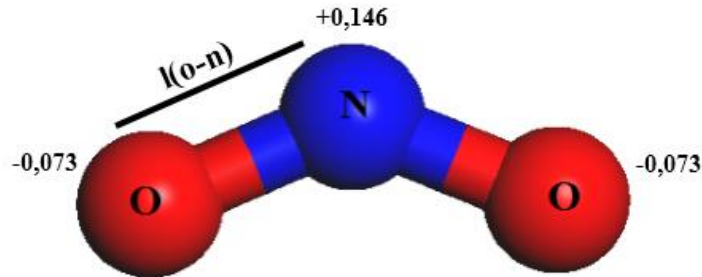
Fonte: Lima, Gonçalves e Lucena (2014). Legenda: oxigênio – vermelho, amarelo – dummy.

3.3.5 NO_2

A estrutura do gás NO_2 e de outros 13 compostos inorgânicos foi modelada no campo de força COMPASS desenvolvido por Yang, Ren e Tian (2000). Diferentes propriedades do NO_2 foram bem ajustadas pelo campo de força desenvolvido, a citar: densidade, entalpia de vaporização e momento dipolar. Assumiu-se uma distância $l(\text{o-n})$ igual

a 1,193 Å e uma angulação (θ_{ono}) igual a 134,1° (ver Figura 26). A Tabela A-3.10 (Anexo A) detalha os valores do campo de força definidos para todos os átomos do dióxido de nitrogênio.

Figura 26 – Visualização do modelo de NO₂.

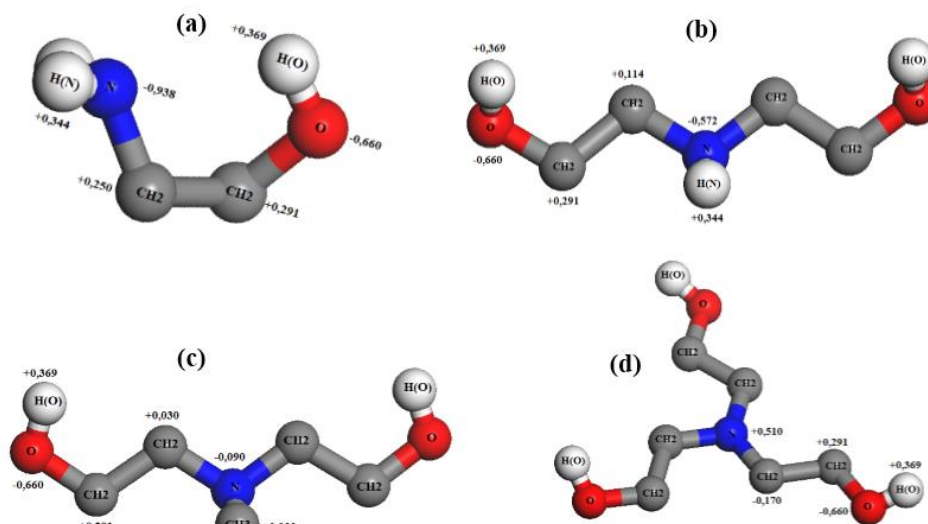


Fonte: Lima, Gonçalves e Lucena (2014). Legenda (azul – nitrogênio, vermelho – oxigênio).

3.4 Desenvolvimento dos impregnantes

Os modelos moleculares das alcanolaminas foram construídos seguindo o estudo proposto por López-Rendón, Mora e Alexandre (2006). Nesse estudo, os autores desenvolveram um campo de força genérico capaz de prever com perfeição diferentes propriedades físico-químicas das aminas monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), metildietanolamina (MDEA) e trietanolamina (TEA). A Tabela A-3.11 (Anexo A) detalha os valores de cargas e parâmetros do potencial LJ12-6, e a Figura 27 mostra as aminas desenvolvidas.

Figura 27 – Modelos moleculares das aminas: (a) MEA, (b) DEA, (c) MDEA e (d) TEA.



Fonte: Autoria própria. Legenda: carbono – cinza, nitrogênio – azul, oxigênio – vermelho, hidrogênio – branco.

3.5 Processo de impregnação

As simulações de impregnações na NaX foram realizadas utilizando o ensemble grande canônico (sistema μ VT), conduzidas à pressão fixa de 0,05 kPa e 25 °C para a monoetanolamina e 0,001 kPa e 25 °C para a dietanolamina, metildietanolamina e trietanolamina. Essas condições de operação estão abaixo da saturação das alcanolaminas. O processo de impregnação teórica com alcanolaminas foi primeiramente descrito em Lima (2012) e recentemente publicado em Lima, Gomes e Lucena (2015) no estudo de construção de híbridos NaX-MEA aplicados à adsorção seletiva de CO₂.

Dessa forma, as moléculas das aminas foram consideradas como adsorbatos em contato com os adsorventes, prevalecendo as forças de dispersão-repulsão e eletrostáticas, como no processo de adsorção convencional. Assim, as aminas são livres para ocupar as regiões de maior energia dentro da caixa de simulação. Em seguida, moléculas de aminas foram removidas aleatoriamente, de modo a se encontrar híbridos com diferentes composições de impregnação. No final, foram construídos híbridos com a NaX com diferentes percentuais mássicos de MEA (2,1% – 16,1%), DEA (3,5% – 9,8%), MDEA (3,9% – 13,9%) e TEA (4,9% – 13,2%).

Para a sílica MCM-41, utilizou-se o ensemble NVT similar ao estudo de impregnação virtual em sílicas com APTES e PEI, proposto nos estudos de Builes e Vega (2012a) e Wang *et al.* (2015), respectivamente. Dessa forma, foram inseridas 10, 50 e 100 moléculas de MEA e DEA no interior dos mesoporos, e avaliadas, posteriormente, suas propriedades adsorptivas. Ao final, os híbridos construídos apresentaram diferentes percentuais mássicos de MEA (1,39% – 12,95%) e DEA (2,17% – 21,24%).

Nesse trabalho não foi avaliada a impregnação das MOFs com aminas. Embora existam estudos preliminares que abordem o processo de funcionalização de algumas MOFs, há relatos de instabilidade e modificação na estrutura química desses adsorventes, o que tornaria as aplicações bem mais complexas.

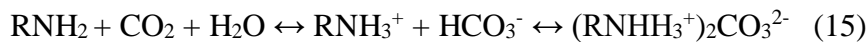
3.6 Efeito da quimissorção

A proposta de impregnação com aminas em matrizes porosas é reforçada pelas possibilidades de aumento de afinidade com o adsorbato, nesse caso com propriedades ácidas, com a estrutura do adsorvente potencialmente básico pós-processo de impregnação e também

pelo efeito da quimissorção. O principal mecanismo reacional envolvendo aminas com CO₂ é proposto originalmente por Caplow (1968), como mostrado na Equação 14:



Pela estequiometria da reação percebe-se que, para cada mol de amina, é removido 1/2 mol de dióxido de carbono. No entanto, quando há presença de água no meio reacional, a relação estequiométrica passa a ser 1:1 com formação de bicarbonato, como mostrado na Equação 15:



Nos diversos trabalhos experimentais que recorrem à impregnação de adsorventes tradicionais com aminas, a presença da quimissorção no processo de captura de CO₂ é sugerida, principalmente, nos estudos de adsorção em temperaturas elevadas. Dessa forma, esse estudo contabilizará o cálculo do efeito da quimissorção utilizando a estequiometria proposta nas equações 14 e 15. Para isso, algumas simplificações serão assumidas: (i) rendimento máximo da reação; (ii) não ocorrência de reações paralelas; (iii) toda a amina impregnada no suporte reage com o CO₂.

O resultado dessa abordagem busca evidenciar o efeito da quimissorção na remoção de CO₂ na zeolita NaX e na sílica MCM-41 impregnadas com aminas primárias, secundárias e terciárias. Assim, o cálculo da adsorção do sistema levará em conta tanto a adsorção física quanto química. Infelizmente, esse estudo terá cunho estritamente teórico, haja vista a inexistência de estudos na literatura com os quais se possa estabelecer uma relação comparativa.

3.7 Modelo IAST

Os modelos de Langmuir e Toth foram utilizados para ajustar isotermas monocomponentes e o modelo *Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST)* para prever o perfil de adsorção das misturas de gases. No equilíbrio de fases, é válida a expressão definida pela lei de Raoult como expresso na Equação 16:

$$y_i \cdot P = x_i \cdot P_i^0(\pi) \cdot \gamma_i(\pi) \quad (16)$$

onde $\gamma_i(\pi)$ é o coeficiente de atividade da fase adsorvida, que é considerado 1, uma vez que se trata de uma solução ideal. $P_i^0(\pi)$ é a pressão hipotética do componente puro i na mesma pressão de espalhamento (π) da mistura (MYERS; PRAUSNITZ, 1965).

Integrando a isoterma de adsorção de Gibbs, é possível calcular a pressão de espalhamento reduzida (π^*), como definida na Equação 17:

$$\pi^* = \frac{\pi_i \cdot A}{RT} = \int_0^{P_i(\pi)} \frac{n_i(P_i)}{P_i} dP_i \quad (17)$$

onde A é a área da superfície do adsorvente e π^* é a pressão de espalhamento do componente i . A solução da integral, assumindo as condições de equilíbrio para os modelos de Langmuir e Toth, leva às seguintes equações para pressões de espalhamento:

$$\pi_{Langmuir}^* = \frac{\pi \cdot A}{RT} = q_{\max(i)} \cdot \ln(1 + b_i \cdot P_i) = q_{\max(j)} \cdot \ln(1 + b_j \cdot P_j) \quad (18)$$

$$\pi_{Toth}^* = \frac{\pi \cdot A}{RT} = n_i^S \int_0^{P_i} \frac{b_i}{(1 + (b_i \cdot P_i)^i)^{\frac{1}{i}}} dP_i = n_j^S \int_0^{P_j} \frac{b_j}{(1 + (b_j \cdot P_j)^j)^{\frac{1}{j}}} dP_j \quad (19)$$

É importante destacar que, nesse trabalho, todos os sistemas binários que não apresentarem dados experimentais disponíveis na literatura serão sempre validados por IAST. Ressalva-se que, na ausência de dados monocomponentes experimentais, serão utilizados dados obtidos por GCMC.

3.8 Detalhes das simulações

As simulações de adsorção foram obtidas por meio do método de Monte Carlo acoplado ao ensemble grande canônico (GCMC). Assim, avaliou-se o número médio de moléculas por adsorção cujo potencial químico das fases se equivale no equilíbrio a uma temperatura e pressão conhecida.

Nas simulações via GCMC, assumiram-se movimentos típicos de criação, extinção, rotação e translação. Utilizou-se em todas as simulações 3×10^6 e 3×10^6 passos de Monte Carlo nas fases de equilibração e produção, respectivamente. O método de Ewald foi utilizado para

cálculo das contribuições eletrostáticas com distância de corte de 12,5 Å (faujasita) e 15,0 Å (sílica e MOFs) para interações de curto alcance e precisão de 0.001 kcal mol⁻¹. Apenas uma célula unitária foi definida na caixa de simulação, sendo esta rígida e com condições periódicas em todas as direções (xyz).

No estudo da seletividade, utilizou-se sempre a Equação 20 para indicar a adsorção preferencial do CO₂ em relação a outros gases componentes da mistura:

$$S = \frac{\left(\frac{x_{CO_2}}{y_{CO_2}} \right)}{\left(\frac{x_i}{y_i} \right)} \quad (20)$$

onde x_{CO_2} e y_{CO_2} são as frações molares de CO₂ nas fases adsorvida e gasosa, respectivamente, e x_i e y_i são as frações molares dos diferentes gases investigados nas fases adsorvida e gasosa, respectivamente.

Na faujasita e seus híbridos, avaliou-se inicialmente adsorção monocomponente dos gases CO₂, N₂, e H₂O em uma faixa de 0-100 °C. Assim, percebeu-se a eficiência dos modelos assumidos comparando os resultados obtidos com estudos experimentais. Em seguida procedeu-se com o estudo de adsorção seletiva do dióxido de carbono em diferentes condições de operação em relação ao nitrogênio. Por fim, procedeu-se o estudo na NaX e nos híbridos incorporados com MEA, DEA, MDEA e TEA, avaliando o impacto da presença de umidade por meio da simulação de uma condição existente em correntes de exaustão de gases de queima.

Na sílica mesoporosa, realizou-se o estudo mono e multicomponente com os gases CO₂ e N₂. Isotermas de adsorção e calores de adsorção experimentais foram utilizados para comparação e validação do modelo proposto e do método. Ademais, o método IAST foi utilizado para avaliar o perfil de adsorção do sistema binário CO₂/N₂. Avaliou-se também a seletividade CO₂/N₂ considerando a influência de diferentes fatores: pressão, temperatura, composição da corrente, tamanho dos mesoporos e agente impregnante. Em relação aos híbridos construídos, uma abordagem teórica para o cálculo da quimissorção foi investigada.

Nas MOFs, iniciaram-se os estudos com a obtenção de isotermas e calores de adsorção em simulações monocomponentes dos gases CO₂, N₂, O₂ e NO₂ em um intervalo de 0 a 100 °C e em uma ampla faixa de pressão. Calores de adsorção foram levantados como forma alternativa de validação dos modelos moleculares construídos. Em seguida, procedeu-se o estudo de adsorção competitiva com ensaios de misturas binárias de CO₂/N₂ (15%/85%), CO₂/O₂ (50%/50%) e CO₂/NO₂ (50%/50%), comparando-se com dados levantados por IAST.

Finalmente, verificou-se o desempenho das MOFS Cu-BTC, IRMOF-1 e UiO-66 à baixa e alta temperatura frente a uma corrente de gases hipotética rica em nitrogênio e com presença de outros gases contaminantes.

Todos os ensaios foram realizados em um microcomputador Dell workstation (Intel Xeon Quad-Core) utilizando o módulo Sorption do Materials Studio (Accelrys Inc) do Laboratório de Simulação 3D do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO (FAUJASITA)¹

4.1 Caracterização da NaX

Utilizando-se uma molécula sonda com raio próximo ao tamanho do nitrogênio (1,8 Å) por meio do módulo “Atom Volume & Surfaces” (Materials Studio Inc.), com o intuito de especular propriedades texturais do cristal NaX, encontraram-se valores de densidade (ρ_{NaX}), Área superficial (S_{acc}) e Volume Livre (V_{free}) iguais a 1,62 g/cm³, 1076 m²/g e 0,21 cm³/g, respectivamente.

Na literatura, observou-se diferentes resultados para essas propriedades, mostrando que características como diferente rota sintética e regeneração, diferente razão Si/Al do adsorvente, presença/ausência de ligante e sensibilidade do equipamento influenciam fortemente em suas propriedades texturais. No estudo proposto por Cortés *et al.* (2010), os autores apresentaram para a NaX uma área superficial e volume de poros iguais a 729 m²/g e 0,26 cm³/g. Resultado similar foi publicado no estudo de Kim *et al.* (2003), em que os autores estimaram, por análise volumétrica, área superficial e volume de poros iguais a 726 m²/g e 0,25 cm³/g, respectivamente. Maurin *et al.* (2009) realizaram um estudo experimental na zeolita X com diferente cátions de compensação e apresentaram área superficial igual a 877 m²/g e volume de poros igual a 0,304 cm³/g.

Bae, Yazaydın e Snurr (2010) evidenciaram grandes diferenças entre a área de superfície BET experimental e a área de superfície acessível da estrutura de MOFs e zeolitas microporosas. Os autores destacaram que esses desvios são frequentemente atribuídos aos defeitos do material real e/ou às deficiências no método BET.

Assumindo a idealidade e simetria do cristal teórico desenvolvido, e considerando as simplificações assumidas na abordagem de especulação da molécula sonda sobre a superfície do cristal, é razoável afirmar que a criação do adsorvente microporoso foi bem-sucedida. A comprovação dessa afirmativa se dará por meio das validações com diferentes gases que serão abordadas nos tópicos a seguir.

¹ Parte dos resultados desta seção foram publicados nos seguintes artigos:

* LIMA, A. E. O.; GOMES, V. A. M.; LUCENA, S. M. P. Theoretical study of CO₂:N₂ adsorption in faujasite impregnated with monoethanolamine. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 32, p. 663-669, 2015.

** COELHO, J. A.; LIMA, A. E. O.; RODRIGUES, A. E.; AZEVEDO, D. C. S.; LUCENA, S. M. P. Computer simulation of adsorption and sitting of CO₂, N₂, CH₄ and water on a new Al(OH)-fumarate MOF. **Adsorption**, v. 23, p. 423-431, 2017.

4.2 Adsorção de CO₂

Inicialmente, realizaram-se simulações de adsorção de CO₂ monocomponente na NaX. A literatura apresenta uma infinidade de estudos experimentais com esse sistema, no entanto há grande divergência entre eles no que diz a respeito à capacidade de adsorção. Em uma pesquisa inicial, observa-se que a zeolita NaX apresenta uma capacidade de adsorção que varia, aproximadamente, de 1,3-3,8 mmol/g a 25 °C e 30 kPa, por exemplo. Isso mostra a sensibilidade do experimento nesse tipo de estudo, uma vez que os materiais adsorventes utilizados são diferentes. Nesse conjunto de estudos experimentais de adsorção de CO₂, resolveu-se utilizar os resultados reportados por Wang e LeVan (2009) para validar nosso sistema.

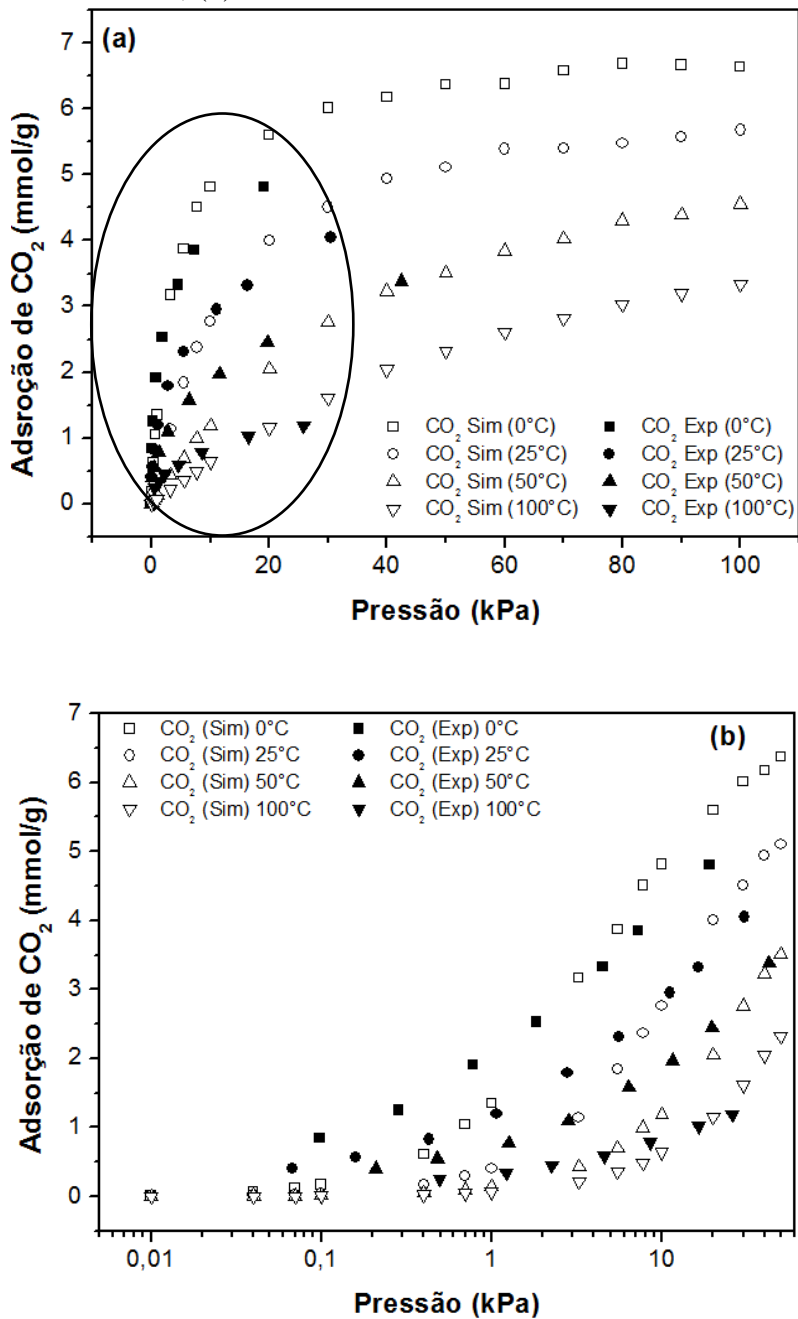
A Figura 28 (a-b) mostra isotermas de adsorção de CO₂ simuladas em uma ampla faixa de temperatura (0-100 °C). Como esperado, observa-se um perfil de decaimento da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura, uma vez que a fisissorção atua no sistema e o processo de adsorção é de natureza exotérmica. Nota-se também maiores discrepâncias, em relação ao experimento, nos resultados simulados à baixa temperatura, principalmente em pressões acima de 20 kPa. Essa diferença está associada principalmente à forte interação do gás adsorvido no sítio III do cristal à baixa pressão, o que dificulta muito um bom ajuste de modelos teóricos. Outra informação importante é que o adsorvente utilizado na corrida experimental de Wang e LeVan (2009) é peletizado. Mesmo assim, estimam-se erros médios iguais a 18, 14, 5 e 10% nas temperaturas de 0, 25, 50 e 100 °C, respectivamente. Assim, assume-se que os resultados simulados apontam para uma boa concordância com os dados experimentais.

Comparando-se a capacidade de adsorção de CO₂ na NaX com outras peneiras moleculares, é possível perceber que a faujasita sódica apresenta melhor desempenho. Estima-se capacidades de adsorção de CO₂ (100 kPa) iguais a 5,67 e 3,33 mmol/g a 25° e 100 °C, respectivamente. A Tabela 28 detalha um comparativo entre os resultados obtidos por meio do estudo teórico da NaX com diferentes zeolitas em variadas condições de operação. Em ensaios de adsorção monocomponentes de CO₂, a NaX apresenta melhor desempenho que todas as variações das zeolitas Y, ZSM-5, SAPO-34, SAPO-43, entre outras.

A Figura 29 apresenta o valor do calor de adsorção quando a NaX adsorve pequenas quantidade de CO₂. Pela figura, é possível notar que o valor calculado é aproximadamente igual a 38,0 kJ/mol. Confrontando com o experimento, Dunne *et al.* (1996), ao realizarem medições

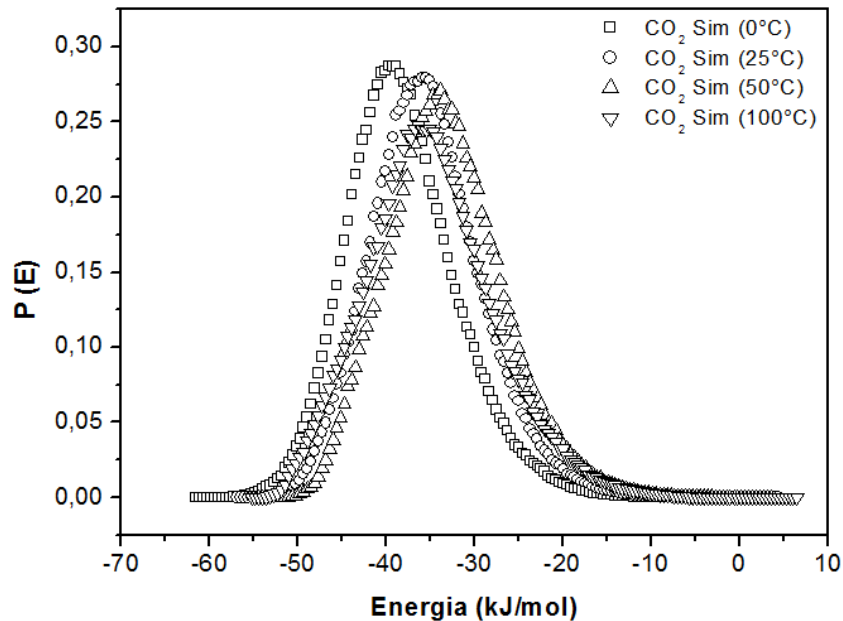
de calores de adsorção de CO₂ em NaX, reportam valor à baixa cobertura igual a 49,1 kJ/mol em ensaios a 30 °C. Resultados similares são observados em Zimmermann e Keller (2003), Silva *et al.* (2012) e Maurin, Llewellyn e Bell (2005b), onde encontram-se valores aproximadamente iguais a 55, 53 e 45 kJ/mol a 0, 25 e 27 °C, respectivamente.

Figura 28 – Comparação entre resultados simulados e experimentais da adsorção de CO₂ na zeolita NaX: (a) Intervalo de 0-100 kPa; (b) Intervalo de 0-50 kPa.



Fonte: Dado experimental extraído de Wang e LeVan (2009). Legenda: Símbolos abertos – Simulado; Símbolos fechados – Experimental.

Figura 29 – Calor de adsorção de CO₂ na zeolita NaX à baixa cobertura.



Fonte: Dado experimental extraído de Wang e LeVan (2009).

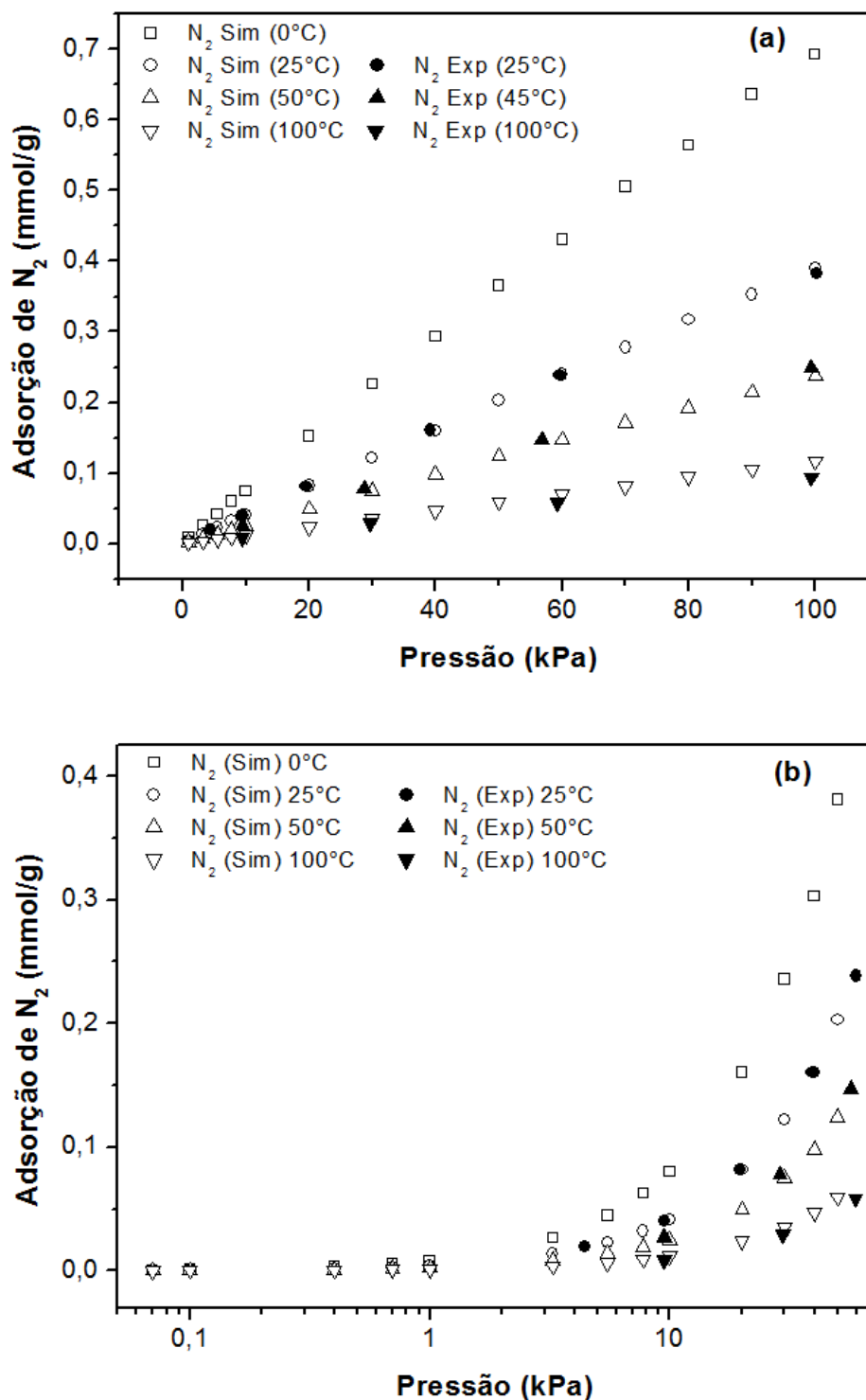
4.3 Adsorção de N₂

Como já relatado na seção 3, Modelos e métodos, existem diferentes modelos moleculares representativos em estudos teóricos de adsorção. Dessa forma, um estudo preliminar foi conduzido com os principais modelos de nitrogênio, evidenciando que o proposto por Kaneko, Cracknell e Nicholson (1994) foi o que melhor reproduziu dados experimentais (ver Figura A-4.1 do Anexo B).

Novamente, observaram-se valores diferentes de carregamentos de N₂ na zeolita NaX reportados na literatura. Encontraram-se informações sobre a capacidade de adsorção no intervalo de 0,26-0,45 mmol/g a 25 °C e 90 kPa, aproximadamente. Assim, resolve-se utilizar para validação os dados experimentais reportados por Hefti *et al.* (2015), por se tratar de um estudo recente e com medidas de adsorção de nitrogênio em diferentes temperaturas.

A Figura 30 (a-b) mostra um comparativo entre os dados simulados e experimentais. Os resultados apontam para excelentes resultados em três diferentes temperaturas (25, 50 e 100 °C). Infelizmente, não foram encontrados dados experimentais de adsorção de N₂ na faujasita a 0 °C. Observa-se que em toda a faixa de pressão investigada, os resultados simulados assemelham-se aos dados experimentais. Estimam-se erros relativos inferiores a 2, 3 e 10% nos ensaios a 25, 50 e 100 °C, respectivamente.

Figura 30 – Comparação entre resultados simulados e experimentais da adsorção de nitrogênio na zeolita NaX: (a) Intervalo de 0-100 kPa; (b) Intervalo de 0-50 kPa.

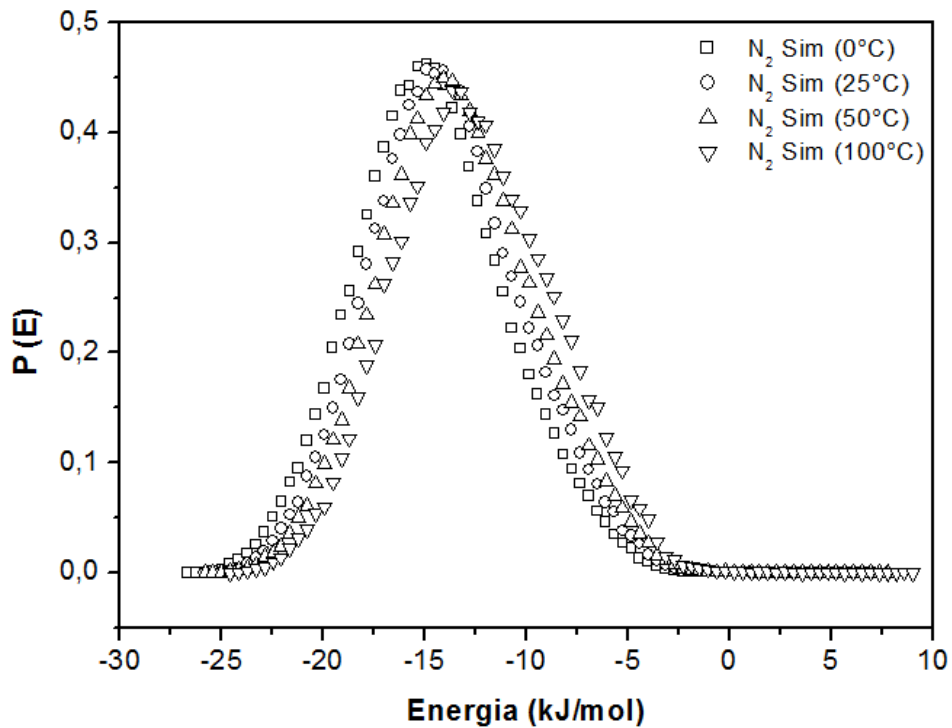


Fonte: Dado experimental extraído de Hefti *et al.* (2015). Legenda: Símbolos abertos – Simulado; Símbolos fechados – Experimental.

A Figura 31 mostra com a distribuição de probabilidade, o cálculo do calor de adsorção do nitrogênio na faujasita à baixa cobertura. Observa-se que os resultados nas

diferentes temperaturas investigadas flutuam em torno de 15,9 kJ/mol. Dunne *et al.* (1996) apresentam medidas de calor de adsorção de nitrogênio à baixa cobertura em NaX igual a 19,9 kJ/mol a 32,5 °C. Maurin *et al.* (2005c), ao estudarem teoria e experimento, reportam um resultado igual a 19,0 kJ/mol a 27 °C. Recentemente, Pillai, Peter e Jasra (2012) estimaram valores próximos a 21,5 kJ/mol a 30 °C.

Figura 31 – Calor de adsorção de N₂ na zeolita NaX à baixa cobertura.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 4 – Comparação entre capacidades de adsorção de CO₂ em zeólitas obtidas neste trabalho e disponíveis na literatura.

(continua)

Material	Impregnante	%Amina (massa)	T(°C) ^[a]	pCO ₂ (kPa) ^[b]	p (kPa) ^[c]	q (mmol g ⁻¹) ^[d]	Método ^[e]	Referência
NaX	---	---	25	100	100	5,67	GCMC	Esse estudo
NaX	---	---	100	100	100	3,33	GCMC	Esse estudo
NaX-H1	MEA	~2,0	25	100	100	5,14	GCMC	Esse estudo
NaX-H1	MEA	~2,0	100	100	100	2,99	GCMC	Esse estudo
NaX-H5	DEA	~3,5	25	100	100	4,78	GCMC	Esse estudo
NaX-H5	DEA	~3,5	100	100	100	1,82	GCMC	Esse estudo
NaX-H8	MDEA	~4,0	25	100	100	4,50	GCMC	Esse estudo
NaX-H8	MDEA	~4,0	100	100	100	1,68	GCMC	Esse estudo
NaX-H11	TEA	~5,0	25	100	100	4,41	GCMC	Esse estudo
NaX-H11	TEA	~5,0	100	100	100	1,67	GCMC	Esse estudo
13X	---	---	25	100	100	4,66	AV	Cavenati, Grande e Rodrigues (2004)
LiX	---	---	25	100	100	5,50	AV	Walton, Abney e Levan (2006)
NaX	---	---	25	100	100	4,86	AV	Walton, Abney e Levan (2006)
KX	---	---	25	100	100	4,45	AV	Walton, Abney e Levan (2006)
RbX	---	---	25	100	100	3,95	AV	Walton, Abney e Levan (2006)
CsX	---	---	25	100	100	3,05	AV	Walton, Abney e Levan (2006)
NaY	---	---	32	100	100	5,50	AV	Choudhary, Mayadevi e Singh (1995)
NaY	---	---	100	100	100	2,60	AV	Shao <i>et al.</i> (2009)
CsY	---	---	60	100	100	0,86	AV	Pirngruber <i>et al.</i> (2010)
KY	---	---	60	100	100	0,75	AV	Pirngruber <i>et al.</i> (2010)
ZSM-5	---	---	30	100	100	0,75	AV	Katoh <i>et al.</i> (2000)
SAPO-43	---	---	25	100	100	1,07	AV	Bernandez-Maldonado <i>et al.</i> (2003)
Na-SAPO-34	---	---	25	100	100	3,50	AV	Rivera-Ramos <i>et al.</i> (2008)
5A	---	---	30	120	120	3,07	AV	Pakseresht, Kazemeini e Akbarnejad
5A	---	---	100	120	120	2,12	AV	Pakseresht, Kazemeini e Akbarnejad
β-zeolita	MEA	40,0	30	100	100	0,77	AV	Xu <i>et al.</i> (2009)

Tabela 4 – Comparação entre capacidades de adsorção de CO₂ em zeólitas obtidas neste trabalho e disponíveis na literatura.

(conclusão)

Material	Impregnante	%Amina (massa)	T(°C) ^[a]	pCO ₂ (kPa) ^[b]	p (kPa) ^[c]	q (mmol g ⁻¹) ^[d]	Método ^[e]	Referência
NaX	---	---	25	15	100	3,16	GCMC	Esse estudo
NaX	---	---	100	15	100	0,37	GCMC	Esse estudo
NaX-H1	MEA	~2,0	25	15	100	3,10	GCMC	Esse estudo
NaX-H1	MEA	~2,0	100	15	100	0,36	GCMC	Esse estudo
NaX-H5	DEA	~3,5	25	15	100	2,88	GCMC	Esse estudo
NaX-H5	DEA	~3,5	100	15	100	0,44	GCMC	Esse estudo
NaX-H8	MDEA	~4,0	25	15	100	2,65	GCMC	Esse estudo
NaX-H8	MDEA	~4,0	100	15	100	0,36	GCMC	Esse estudo
NaX-H11	TEA	~5,0	25	15	100	2,81	GCMC	Esse estudo
NaX-H11	TEA	~5,0	100	15	100	0,37	GCMC	Esse estudo
13X	MEA	25,0	75	15	100	0,45	EM	Jadhav <i>et al.</i> (2007)
β-zeolita	TEPA	38,0	30	10	100	2,08	EM	Fisher, Tanthana e Chuang (2009)
NaX	---	---	25	14 ^[f]	100	~0,08	GCMC	Esse estudo
NaX	---	---	100	14 ^[f]	100	~0,05	GCMC	Esse estudo
NaX-H1	MEA	~2,0	25	14 ^[f]	100	~0,07	GCMC	Esse estudo
NaX-H1	MEA	~2,0	100	14 ^[f]	100	~0,06	GCMC	Esse estudo
NaX-H5	DEA	~3,5	25	14 ^[f]	100	~0,07	GCMC	Esse estudo
NaX-H5	DEA	~3,5	100	14 ^[f]	100	~0,05	GCMC	Esse estudo
NaX-H8	MDEA	~4,0	25	14 ^[f]	100	~0,07	GCMC	Esse estudo
NaX-H8	MDEA	~4,0	100	14 ^[f]	100	~0,04	GCMC	Esse estudo
NaX-H11	TEA	~5,0	25	14 ^[f]	100	~0,06	GCMC	Esse estudo
NaX-H11	TEA	~5,0	100	14 ^[f]	100	~0,05	GCMC	Esse estudo
13X	---	---	120	15 ^[f]	100	0,70	EM	Siriwardane; Shen; Fisher (2005)
5A	---	---	120	15 ^[f]	100	0,38	EM	Siriwardane; Shen; Fisher (2005)
4A	---	---	120	15 ^[f]	100	0,50	EM	Siriwardane; Shen; Fisher (2005)

Fonte: Autoria própria. Legenda: [a] Temperatura do sistema; [b] Pressão parcial do CO₂; [c] Pressão total do sistema; [d] Capacidade de adsorção do CO₂; [e] GCMC – Grand Canonical Monte Carlo, AV – Aparato Volumétrico, EM – Espectrofotômetro de Massa; [f] Mistura CO₂/N₂/H₂O; [g] Presença de H₂O.

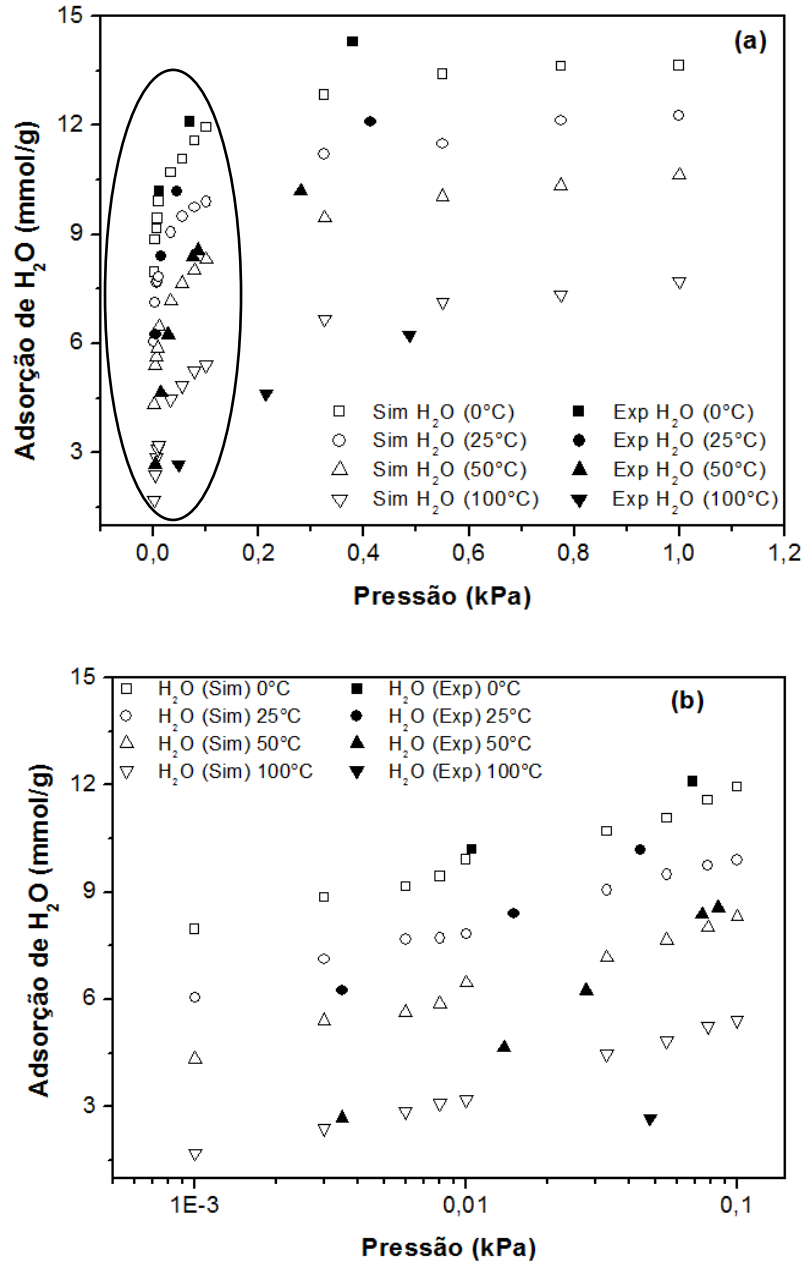
4.4 Adsorção de H₂O

No anexo B (Figura A-4.2), observam-se as isotermas de adsorção de H₂O utilizando diferentes modelos moleculares. Por meio desse estudo preliminar, definiu-se o modelo SPCe para os demais estudos aqui apresentados, pois foi o modelo que melhor representou dados experimentais.

A Figura 32 (a-b) mostra o perfil de adsorção de H₂O na faujasita NaX em diferentes temperaturas. Observa-se que o regime da Lei de Henry está situado a uma pressão parcial muito baixa (<0,2 kPa) o que influencia diretamente na obtenção precisa do dado experimental. Nota-se também que a saturação ocorre a uma pressão parcial igual a 1 kPa, ou seja, há uma forte interação na interface adsorbato-adsorvente que favoreça ao total carregamento em uma pequena faixa de pressão, possivelmente devido a uma elevada entalpia de adsorção.

Os resultados revelam uma razoável concordância com os dados experimentais, principalmente nos ensaios à baixa temperatura (<50 °C), onde os erros relativos não ultrapassam 20%. No ensaio a 100 °C, observam-se erros mais elevados, mostrando que o modelo é pouco sensível à elevada temperatura. A explicação para esse comportamento se deve à possível mobilidade dos cátions no processo de adsorção de água, que não é considerado no modelo teórico aqui desenvolvido. Beauvais, Boutin e Fuchs (2005), ao estudarem adsorção de H₂O em Na₄₈Y e Na₇₆X, relatam que as moléculas de água são preferencialmente adsorvidas nos sítios II e III, o que provoca um rearranjo estrutural e deslocamento de cátions para o sítio I'. Dessa forma, em temperaturas mais elevadas é razoável assumir que a mobilidade dos átomos de sódio da faujasita seja maior, promovendo, assim, maiores erros quando comparado ao nosso sistema.

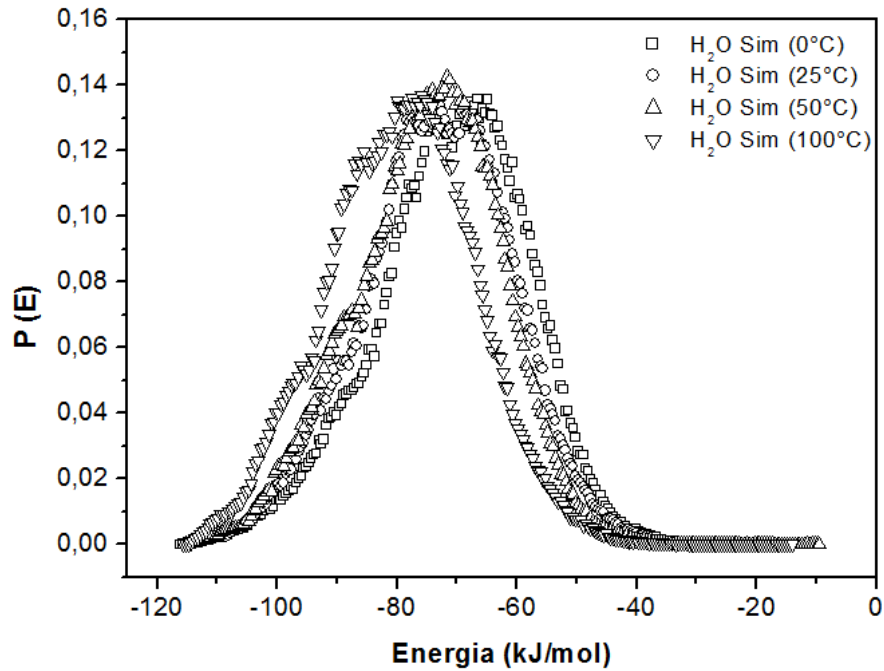
Figura 32 – Comparação entre resultados simulados e experimentais da adsorção de água na zeolita NaX: (a) Intervalo de 0-1 kPa; (b) Intervalo de 0-0,1 kPa.



Fonte: Dado experimental extraído de Wang e LeVan (2009). Legenda: Símbolos fechados – Simulado; Símbolos abertos – Experimental.

A Figura 33 mostra os calores de adsorção de H₂O na NaX à baixa cobertura nas diferentes temperaturas investigadas. Observam-se valores próximos a 73,22 kJ/mol, justificando-se o elevado carregamento no cristal à baixa pressão parcial. Resultados similares são encontrados no estudo proposto por Dzhigit *et al.* (1971), que reportam um valor igual a 81,5 kJ/mol. Em um estudo mais recente, Cortés *et al.* (2010) apresentam um resultado de calor de adsorção igual a 77,9 kJ/mol.

Figura 33 – Calor de adsorção de H₂O na zeolita NaX à baixa cobertura.



Fonte: Autoria própria.

4.5 Construção dos híbridos

Após a construção das aminas e do adsorvente NaX, inicia-se a etapa de desenvolvimento dos híbridos, seguindo-se a metodologia proposta no Tópico 3.5, Modelos e métodos. A Figura 34 mostra que, em todos os híbridos, as aminas incorporadas tendem a ocupar predominantemente as regiões de supercavidade. Infelizmente não há nenhum estudo publicado que evidencie a localização de aminas impregnadas na faujasita, seja na superfície ou no interior dos poros.

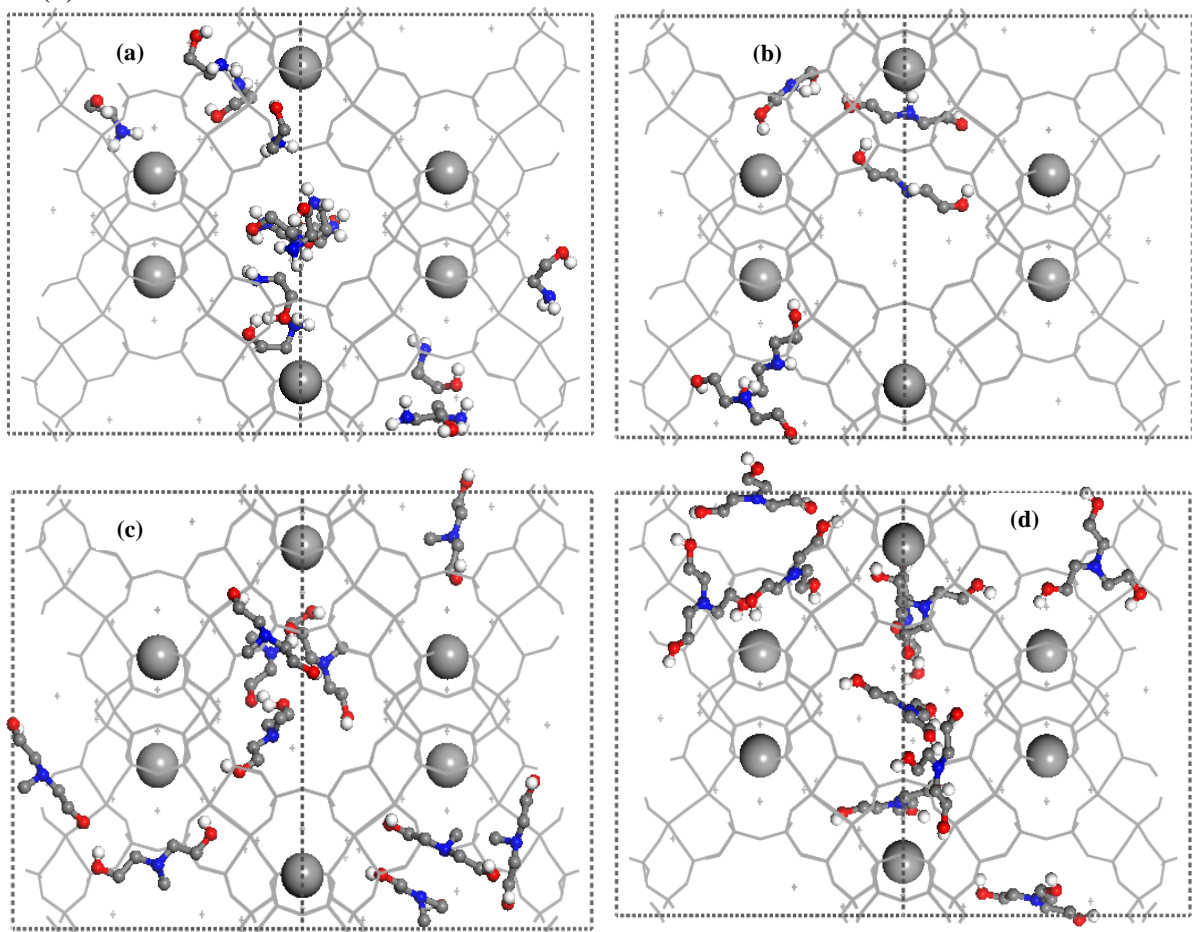
Em âmbito experimental observa-se que, com o aumento da incorporação de aminas no interior do cristal, há um grande impacto nas propriedades texturais do adsorvente. Rayalu e colaboradores, ao impregnarem a NaX com monoetanolamina, mostraram que a área superficial e o volume de poros do adsorvente reduziram-se em 98,5 e 82,6%, respectivamente (JADHAV *et al.*, 2007; CHATTI *et al.*, 2009).

Resultados similares também foram obtidos por nosso grupo de pesquisa no estudo de impregnação com monoetanolamina em zeolita NaX e carbono ativado WV-1050 (BEZERRA *et al.*, 2011; BEZERRA *et al.*, 2014). Esses resultados experimentais foram utilizados também para validação do sistema NaX-MEA-CO₂ (ver Figura A-4.3 do Anexo B).

Em âmbito teórico, uma informação relevante que confirma esse impacto é a redução no percentual de volume livre, ou seja, a quantificação do volume de uma célula unitária do cristal. A Tabela A-4.1 (Anexo B) resume todos os híbridos desenvolvidos e suas principais características, incluindo a redução do volume livre com a inclusão crescente das aminas.

Observa-se na Tabela A-4.1 (Anexo B) o elevado impacto na redução do volume livre com o incremento de amina no interior do adsorvente. Nos híbridos com aproximadamente 6% de MEA impregnado, quase 25% do volume é reduzido. Com as aminas secundárias e terciárias o impacto é ainda maior, como no híbrido NaX-T2, que com 9,27% de TEA impregnado alcança uma redução de volume livre igual a 37,46%.

Figura 34 – Visualização dos híbridos construídos: (a) NaX-M2; (b) NaX-D5; (c) NaX-MD2 e (d) NaX-T2.



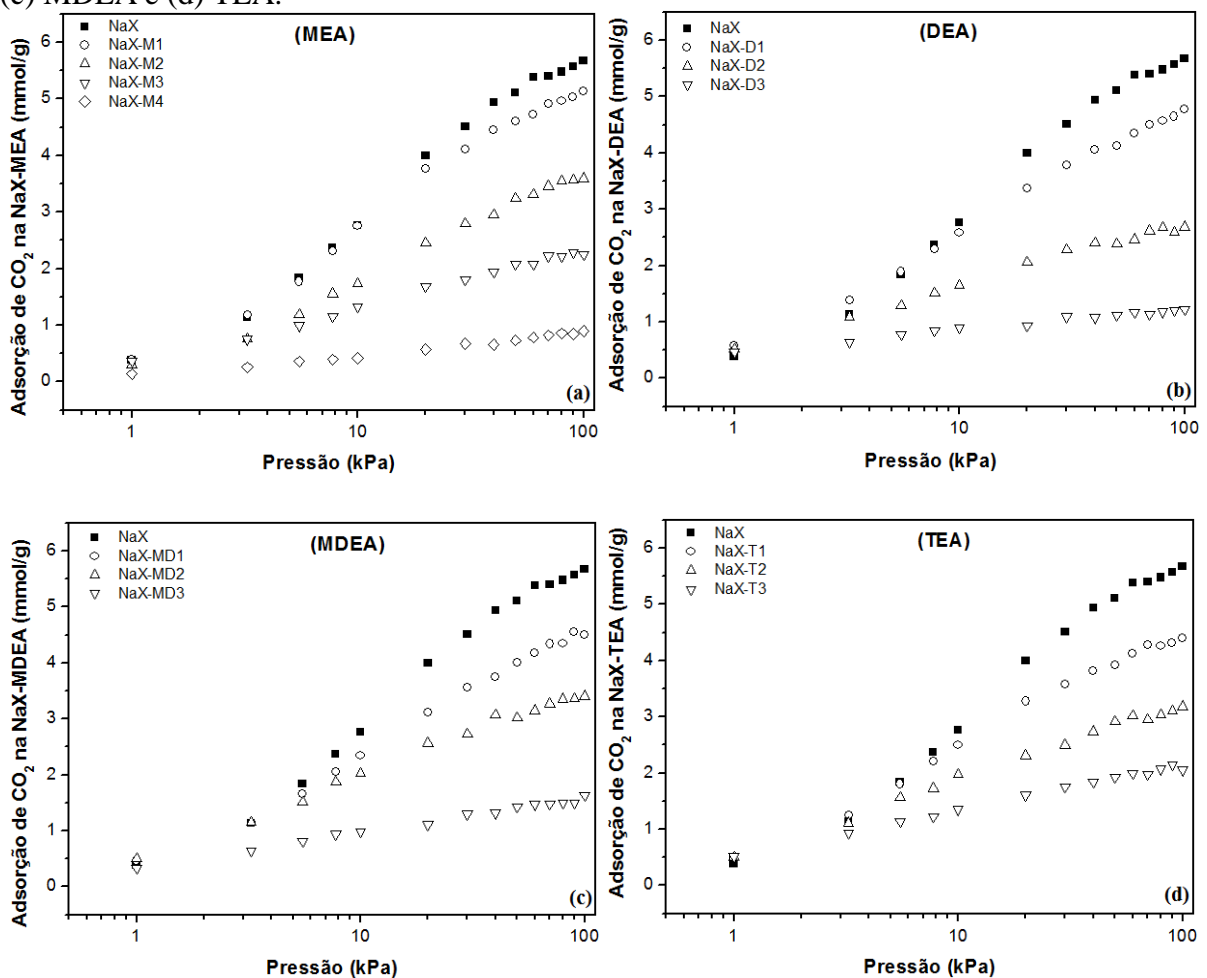
Fonte: Autoria própria.

Como testes preliminares, realizou-se o estudo de adsorção monocomponente de CO_2 nos híbridos desenvolvidos. O objetivo desse teste inicial foi avaliar o impacto na capacidade de adsorção de CO_2 dos híbridos e selecionar os materiais impregnados mais

promissores para ensaios mais realísticos, como no estudo de adsorção multicomponente com nitrogênio e vapor de água.

As Figuras 35 e 36 mostram os resultados da adsorção de CO₂ nos híbridos em duas diferentes temperaturas (25 e 100 °C). Os resultados apontam, aparentemente, para uma ineficiência no processo de captura de CO₂ utilizando os híbridos, uma vez que, no intervalo de pressão e temperatura investigado, o desempenho da zeolita não modificada é sempre superior. Nos ensaios à alta temperatura (Figura 37), essa informação é observada com maior clareza; no entanto, nos ensaios à baixa temperatura (25 °C) nota-se que, na região de baixa pressão (<10 kPa), a capacidade de adsorção de CO₂ é maior nos híbridos NaX-M1, NaX-D1, NaX-MD1 e NaX-T1 do que na matriz não modificada.

Figura 35 – Simulação de adsorção de CO₂ a 25 °C em diferentes híbridos: (a) MEA; (b) DEA; (c) MDEA e (d) TEA.



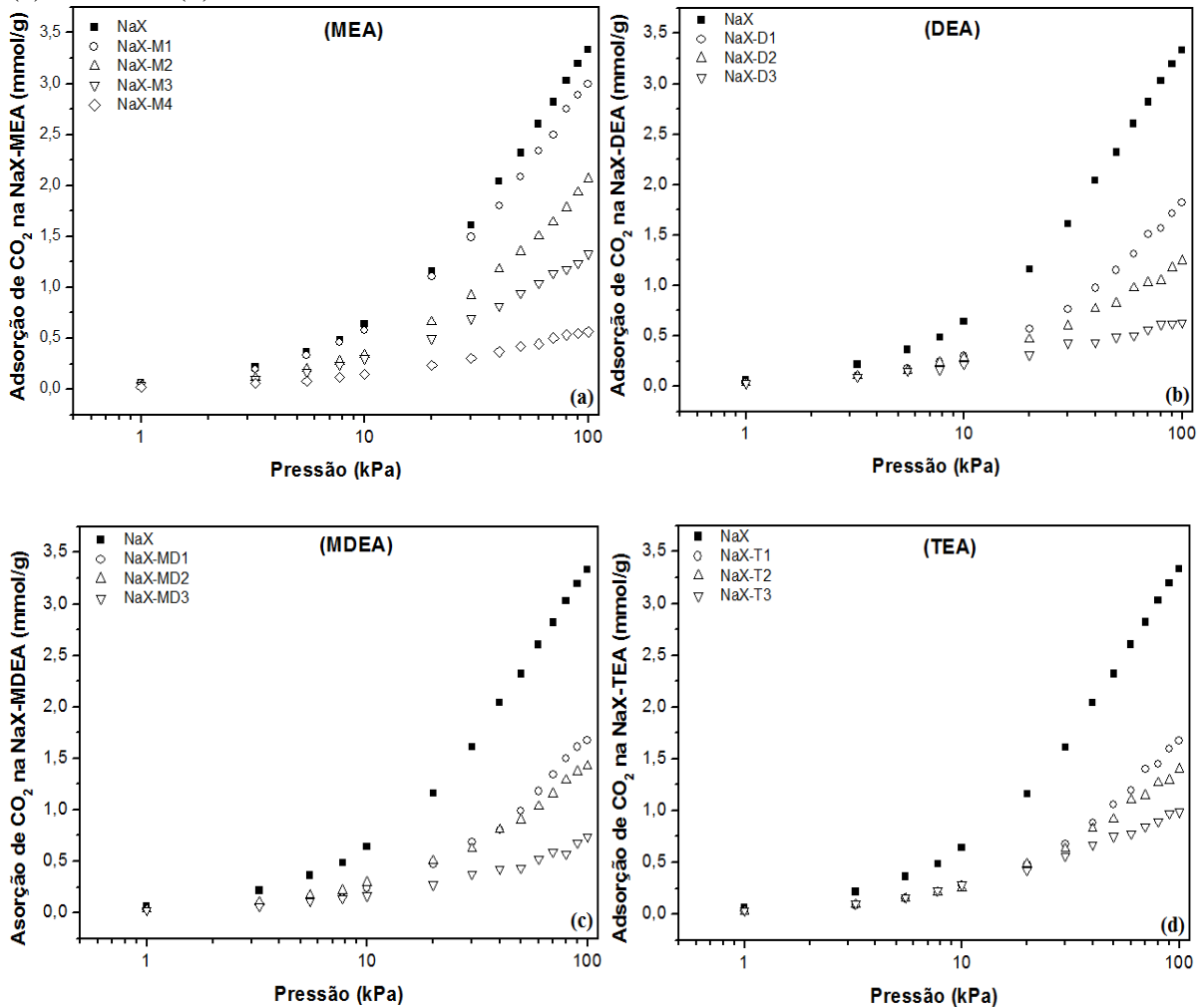
Fonte: Autoria própria.

Esses resultados mostram que, à baixa cobertura, há uma interação muito forte do adsorbato com as aminas, criando-se um poço potencial energeticamente superior à NaX pura.

Já para os híbridos com elevada incorporação de aminas, o efeito negativo da redução de volume prevalece e a performance do material cai.

Com isso, resolve-se utilizar apenas os híbridos com baixa impregnação de amina para ensaios mais realísticos nos tópicos a seguir.

Figura 36 – Simulação de adsorção de CO₂ a 100 °C em diferentes híbridos: (a) MEA; (b) DEA; (c) MDEA e (d) TEA.



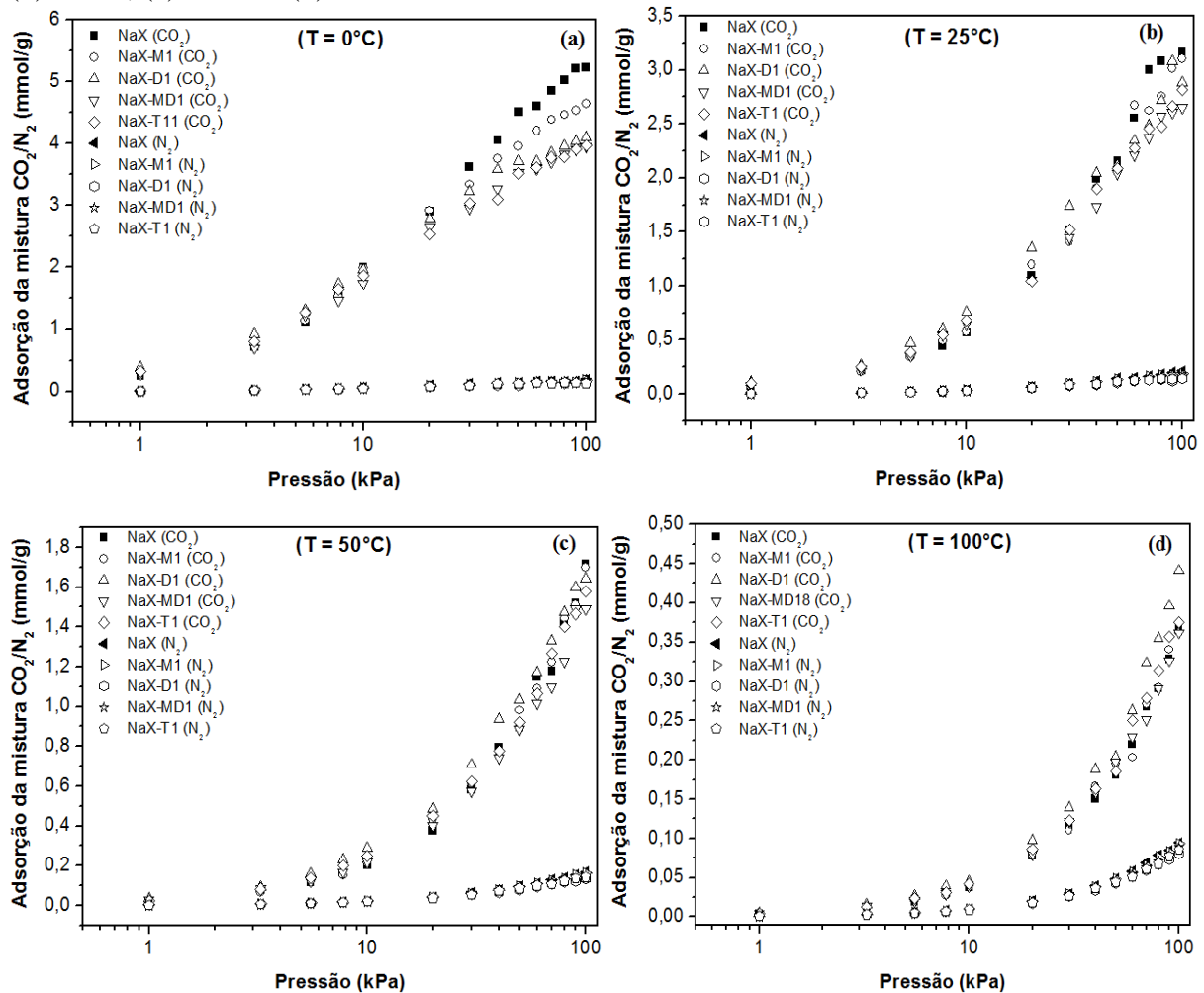
Fonte: Autoria própria.

4.6 Adsorção da mistura CO₂/N₂

Após selecionar os híbridos com maior potencial para aplicações de captura de CO₂ pós-combustão, iniciaram-se os ensaios de adsorção em uma corrente gasosa enriquecida em nitrogênio (85%). A Figura 37 (a-d) mostra os resultados para uma ampla faixa de temperatura. Observa-se que em todos os ensaios há uma faixa de pressão em que os híbridos desenvolvidos apresentam maior capacidade de adsorção de CO₂ que a NaX não modificada.

No ensaio a 0 e 25 °C (Figura 37 a-b) observa-se que, até 10 kPa, todos os híbridos removem uma maior quantidade de dióxido de carbono da corrente de exaustão. Com o aumento da pressão do sistema, o adsorvente não modificado apresenta maior capacidade de adsorção. Nos ensaios a 50 e 100 °C, observa-se que o híbrido incorporado com DEA e TEA tem destaque e apresenta capacidades de adsorção de CO₂ superiores à matriz não modificada em quase toda a faixa de pressão investigada.

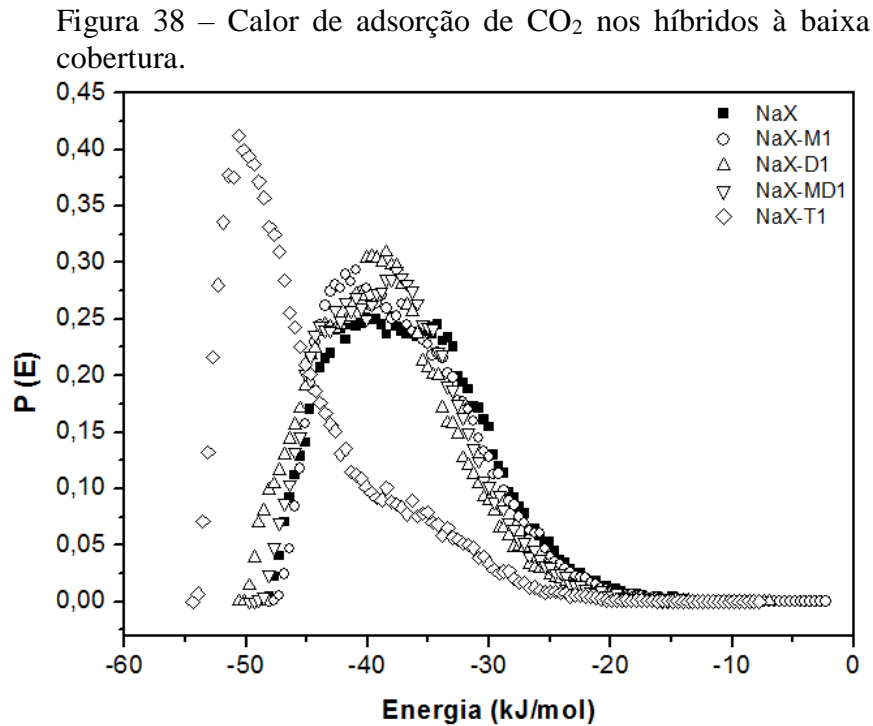
Figura 37 – Simulação de adsorção da mistura CO₂/N₂ (15:85) na NaX e nos híbridos: (a) 0 °C, (b) 25 °C, (c) 50 °C e (d) 100 °C.



Fonte: Autoria própria.

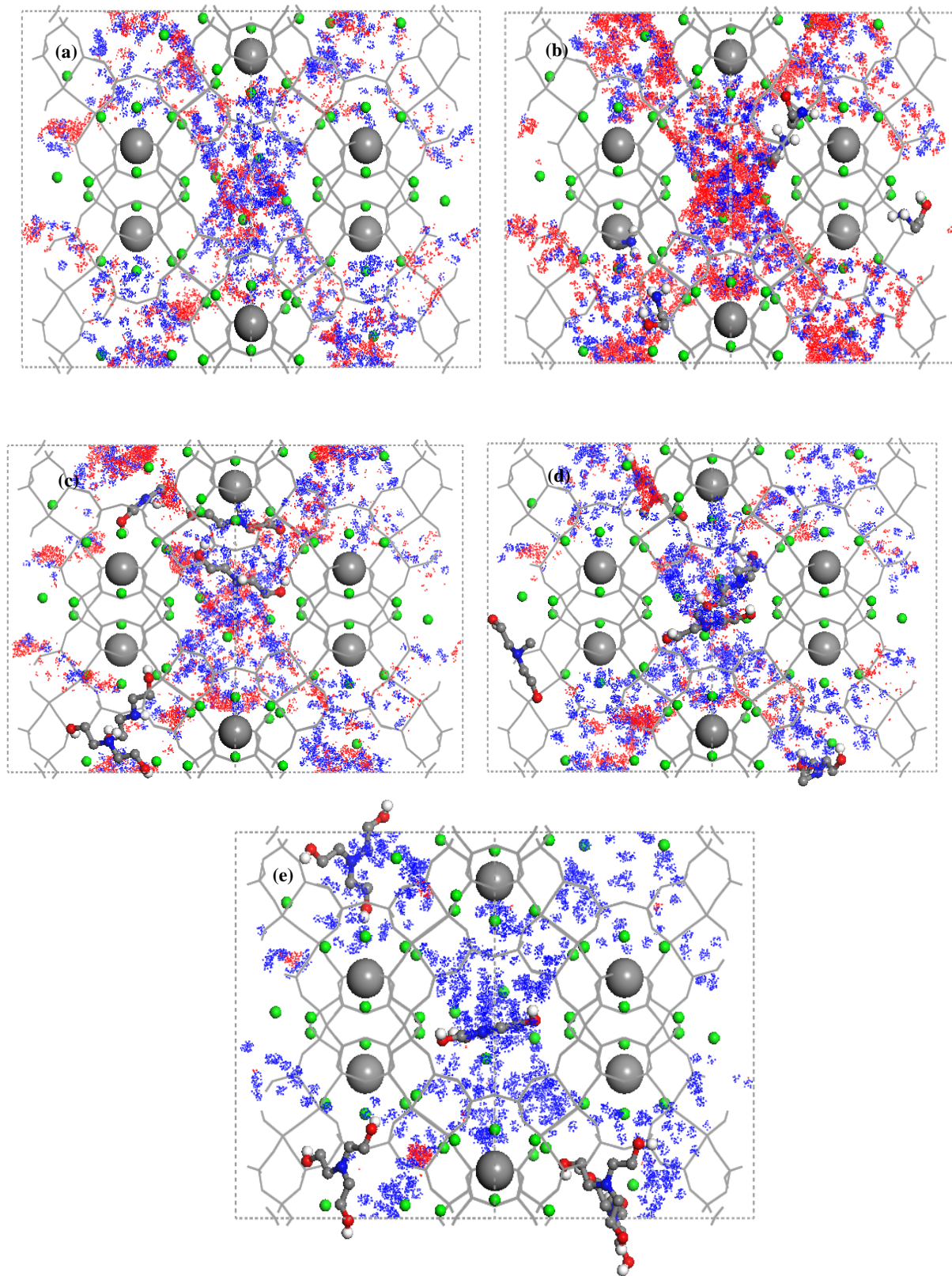
Esse perfil de adsorção seletiva ao dióxido de carbono dos híbridos pode ser mais bem compreendido quando se observa o cálculo da energia ao adsorver uma molécula de CO₂ à baixa temperatura. A Figura 38 mostra o histograma de energia para a NaX não modificada e os materiais híbridos desenvolvidos. Observa-se que o calor de adsorção aumenta com a incorporação das aminas na zeólita. Os híbridos imobilizados com MEA, DEA, MDEA e TEA

apresentam calores de adsorção na faixa de 38,2–47,7 kJ/mol, enquanto a matriz pura apresenta o valor de 37,4 kJ/mol. A identificação desses sítios mais fortes pode ser evidenciada na Figura 39, onde a localização preferencial das moléculas de CO₂ e N₂ é medida por meio da distribuição de probabilidade das referidas moléculas no interior do cristal.



Silva *et al.* (2012) realizaram medidas de calorimetria de adsorção em faujasita NaX impregnada com monoetanolamina e encontraram um elevado pico calorimétrico aproximadamente igual a 90,3 kJ/mol. Por outro lado, com a zeolita pura o resultado apresentado foi igual a 49,1 kJ/mol, ou seja, de fato a incorporação de alcanolaminas no interior dos poros da faujasita cria sítios de adsorção mais fortes capazes de adsorver mais dióxido de carbono a baixo carregamento, conseqüentemente a baixas pressões parciais. Resultado semelhante foi publicado por Bezerra *et al.* (2014), onde os autores mediram calores de adsorção de CO₂ em zeolita modificada com MEA na faixa de 50-144 KJ/mol, ou seja, medida de energia na ordem de grandeza do processo tradicional de absorção de CO₂ com aminas (KIM; SVENDSEN, 2007).

Figura 39 – Distribuição de probabilidade para os centros de massa de CO₂ (vermelho) e N₂ (azul) a 10 kPa e 100 °C: (a) NaX, (b) NaX-M1, (c) NaX-D1, (d) NaX-MD1 e (e) NaX-T1.



Fonte: Autoria própria.

Jadhav *et al.* (2007), ao realizarem ensaio de curvas de ruptura, observaram que, a 75 e 120 °C, o híbrido NaX-MEA apresenta melhorias na capacidade de adsorção de CO₂, em relação à NaX pura, que chegam a 19,8 e 71,4%, respectivamente. Chatti *et al.* (2009) reportam o mesmo perfil ao estudarem os híbridos de NaX impregnados com monoetanolamina e isopropanolamina, encontrando-se capacidades de adsorção de CO₂ melhores que a matriz não impregnada em, aproximadamente, 19,8 e 29,7% a 75 °C.

Maiores detalhes sobre a capacidade de adsorção dos híbridos construídos em diferentes temperaturas, bem como o comparativo com outros trabalhos propostos na literatura, são descritos nas Tabelas A-4.1 e A-4.2 (Anexo B).

4.7 Seletividade CO₂/N₂

4.7.1 Influência da composição molar

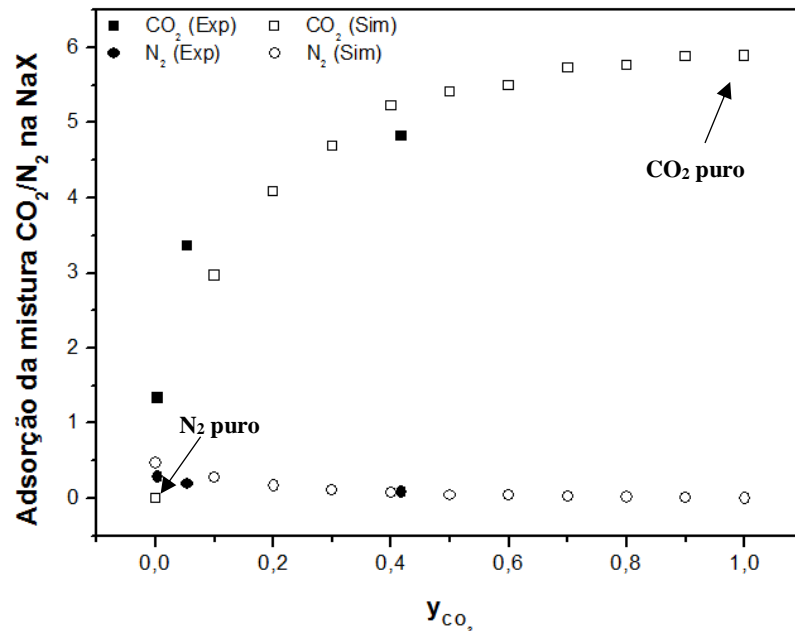
Além da capacidade de adsorção, o estudo da seletividade do CO₂ é extremamente importante no cenário de captura pós-combustão. O nitrogênio é um dos principais gases presentes na exaustão (~85%), o que dificulta ainda mais a remoção do dióxido de carbono. Nesse sentido, resolve-se investigar a seletividade CO₂/N₂ em diferentes condições de operação na NaX e seus híbridos.

A Figura 40 mostra o perfil de adsorção de CO₂/N₂ a 25 °C em função da composição molar do CO₂ na corrente gasosa em comparação com dados experimentais reportados por Hefti *et al.* (2015). Nos ensaios com a corrente rica em CO₂ (85%), observam-se resultados de capacidade de adsorção próximos à saturação, ou seja, há pouca competição entre os gases CO₂ e N₂ nos sítios da faujasita. Por outro lado, nos ensaios com baixa concentração parcial de CO₂ (15%), observam-se desempenhos inferiores nas capacidades de adsorção em relação ao componente puro. Além disso, os resultados teóricos da mistura apontam para uma boa concordância com os dados experimentais encontrados.

Diferentes estudos atribuem ao elevado momento quadrupolar do CO₂ (~ $-1,43 \times 10^{13} \text{ cm}^2$) a razão para a elevada adsorção em relação a outros gases, como o nitrogênio. Bonenfant *et al.* (2008) afirmam que o momento quadrupolar permanente interage fortemente com o gradiente do campo elétrico induzido existente no quadro da zeolita. Vale salientar que esse parâmetro é três vezes maior para o dióxido de carbono em relação ao nitrogênio. Dunne *et al.* (1996) observaram que o efeito da interação Na⁺-CO₂ no interior da faujasita interfere

diretamente na medida do calor isostérico de adsorção. Kiselev e Du (1981) afirmam que a interação íon – quadrupolo representam, na energia total do sistema gás-sólido, valores de 41% e 23% para o sistema CO₂-NaX e N₂-NaX, respectivamente.

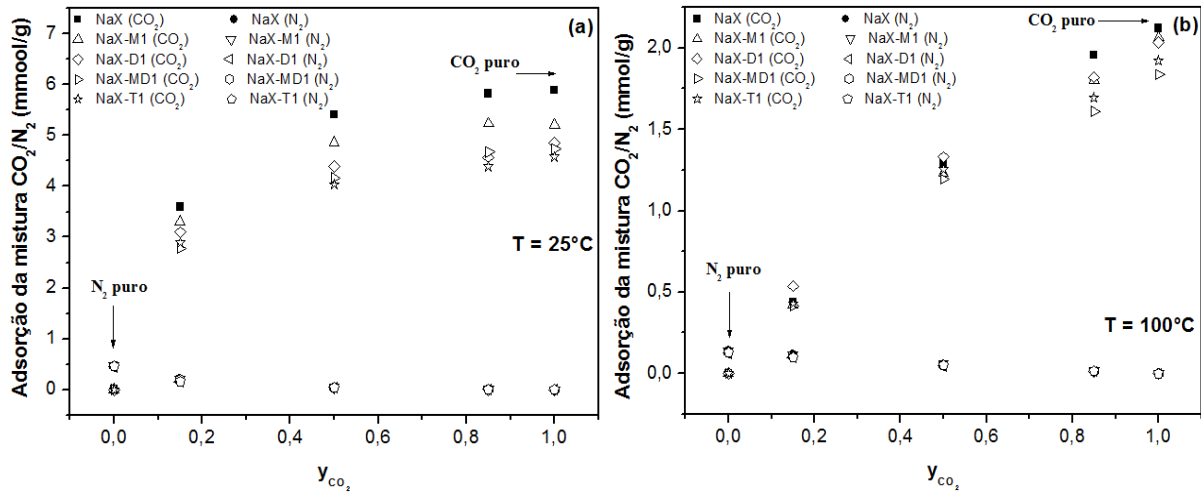
Figura 40 – Comparação entre resultados simulados e experimentais da adsorção da mistura CO₂/N₂ na zeolita NaX a 25 °C e 120 kPa.



Fonte: Dado experimental extraído de Hefti *et al.* (2015). Legenda: Símbolos fechados – Experimental; Símbolos abertos – Simulado.

A Figura 41 (a-b) mostra os resultados simulados da adsorção seletiva de CO₂/N₂ nos híbridos desenvolvidos em função da composição molar da corrente em duas diferentes temperaturas. Nota-se que, à baixa temperatura (25 °C), o comportamento é similar ao apresentado na Figura 35, ou seja, há um impacto decrescente na capacidade de adsorção de CO₂ e não se evidenciam melhorias em relação à faujasita pura. Nos ensaios à alta temperatura (100 °C), há melhorias na capacidade de adsorção de CO₂, principalmente com o híbrido NaX-H5 (DEA).

Figura 41 – Resultados simulados da adsorção da mistura CO_2/N_2 na zeolita NaX e híbridos a 120 kPa: (a) 25 °C e (b) 100 °C.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela A-4.2 (Anexo B) detalha todos os resultados encontrados, bem como a evolução da seletividade nos diferentes materiais. À baixa temperatura, os híbridos apresentam seletividades similares à zeolita não modificada, no entanto nota-se uma maior sensibilidade para esse parâmetro à alta temperatura. Extraíndo uma média das diferentes composições da corrente, observa-se os valores de seletividade iguais a 21,6, 21,6, 28,5, 21,9 e 24,3 em NaX, NaX-M1, NaX-D1, NaX-MD1 e NaX-T1, respectivamente.

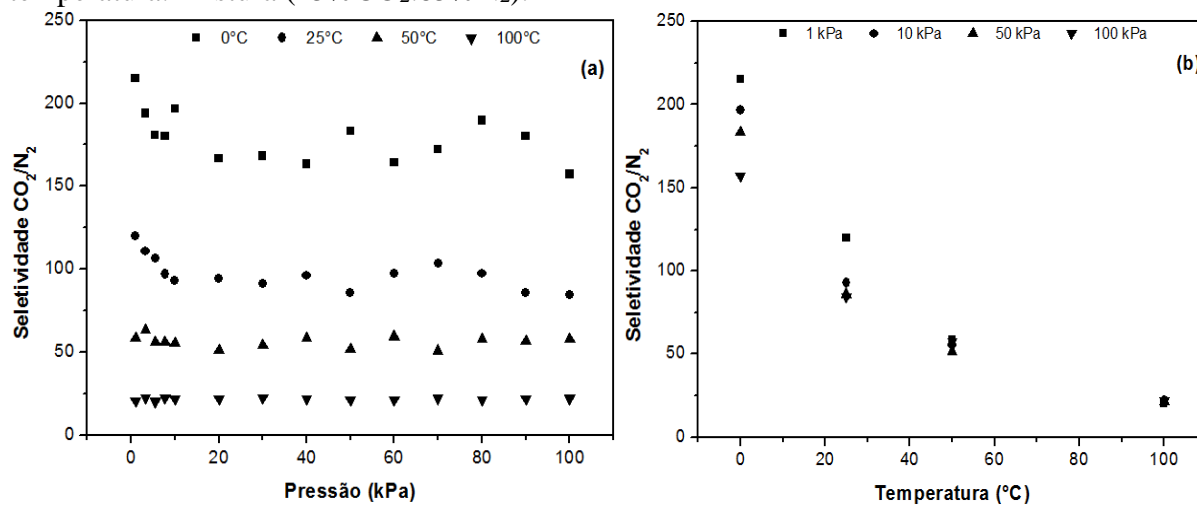
4.7.2 Influência das condições de operação (T e P)

No estudo da seletividade também é importante avaliar o desempenho dos materiais adsorventes em distintas condições de operação de temperatura e pressão, principalmente quando se propõem à construção de novos materiais microporosos, como os híbridos desenvolvidos. Conhecer a faixa de operação que os adsorventes têm melhor performance torna-se uma análise indispensável em estudos teóricos.

Na Figura 42a, observa-se que a pressão do sistema pouco influencia a seletividade CO_2/N_2 na faujasita, uma vez que, nas diferentes temperaturas investigadas, este parâmetro oscila em torno de um valor médio. Nos ensaios à baixa temperatura (0 e 25 °C), nota-se uma maior flutuação da seletividade, principalmente à baixa cobertura (<10 kPa). Isso é devido à forte interação do CO_2 com a faujasita no sítio III. À medida que se aumenta o carregamento, os sítios mais fortes vão sendo preenchidos e a seletividade decresce. Nos ensaios à alta temperatura, a influência da pressão na seletividade é minimizada principalmente devido à

baixa competitividade entre os gases, uma vez que os sítios de adsorção não adsorvem fortemente as moléculas.

Figura 42 – Impacto na seletividade CO_2/N_2 na zeolita NaX em função: (a) pressão e (b) temperatura. Mistura (15% CO_2 :85% N_2).

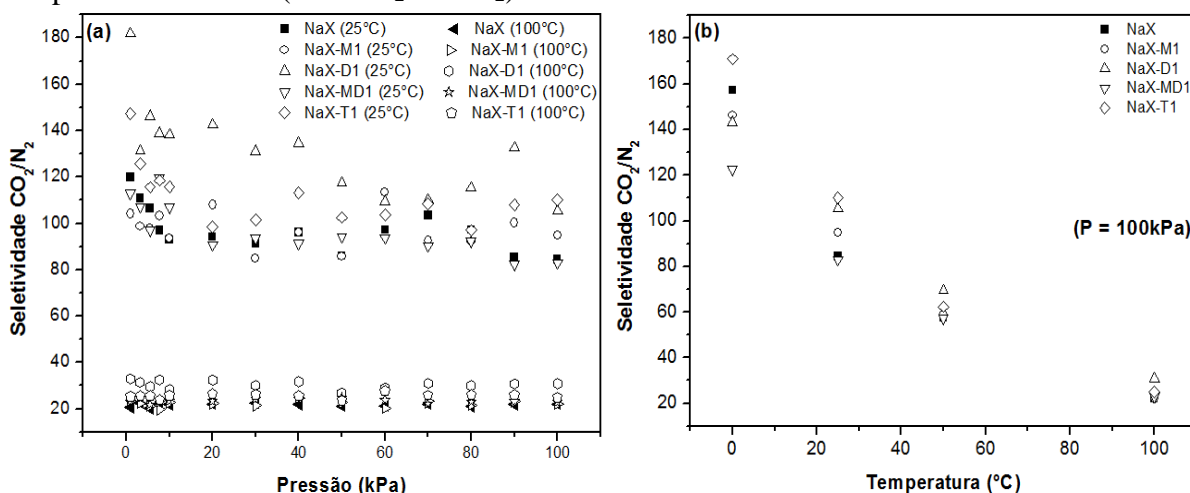


Fonte: Autoria própria.

Por outro lado, a Figura 42b mostra o grande impacto na seletividade do sistema CO_2/N_2 com o aumento da temperatura. Observa-se que, na mesma pressão parcial, a seletividade decresce de, aproximadamente, 200 para 25. Esse resultado evidencia que a seletividade de CO_2/N_2 é governada principalmente pela influência da temperatura do sistema e que uma maior eficiência no processo de separação é alcançada a baixas temperaturas e baixas pressões parciais.

As Figuras 43a e 43b mostram a influência da pressão e temperatura agora nos materiais híbridos desenvolvidos. O comportamento é similar ao mostrado para a matriz não modificada, ou seja, percebe-se novamente pouca influência da pressão (com exceção à baixa cobertura) e dependência da temperatura do sistema no cálculo da seletividade CO_2/N_2 do sistema.

Figura 43 – Impacto na seletividade CO_2/N_2 dos híbridos em função: (a) pressão e (b) temperatura. Mistura (15% CO_2 :85% N_2).



Fonte: Autoria própria.

4.7.3 Influência do efeito da quimissorção

Assumindo as considerações feitas no Tópico 3.6 (Modelos e Métodos), avalia-se a influência da quimissorção na remoção de CO_2 . A Tabela 5 mostra os resultados calculados por simulação com base no percentual mássico de MEA, DEA, MDEA e TEA incorporados à NaX, além de computar o valor da seletividade CO_2/N_2 .

Considerando apenas o efeito da fisissorção, observa-se que, à baixa pressão, todos os híbridos apresentam melhor desempenho que a NaX pura. Em elevadas pressões, o material não imobilizado apresenta uma maior capacidade de adsorção que as demais estruturas. Por outro lado, considerando a ocorrência de reação química, os materiais híbridos passam a apresentar desempenhos melhores que o material não modificado, tendo os híbridos impregnados MEA (NaX-M1) e DEA (NaX-D1) os melhores resultados.

Do ponto de vista da seletividade, nota-se que todos os materiais impregnados apresentam uma seletividade CO_2/N_2 superior que a matriz não modificada nas duas temperaturas investigadas. A NaX não modificada apresenta $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ iguais a 85 e 22 a 25 e 100 °C, respectivamente. Já os materiais híbridos apresentam seletividades que oscilam em torno de 100 (a 25 °C) e 35 (a 100 °C) a 100 kPa.

Avaliando-se individualmente cada híbrido, observa-se que os materiais impregnados com MEA e DEA conseguem os melhores desempenhos na remoção total de CO_2 na mistura de gases, além de serem também os materiais mais seletivos.

Tabela 5 – Cálculo teórico CO₂ removido da mistura com N₂ (85%) utilizando a faujasita NaX impregnada com MEA, DEA, MDEA e TEA.

Estrutura	CO ₂ removido por fisissorção (mmol/g)		CO ₂ removido por quimissorção (mmol/g)	CO ₂ total removido (mmol/g)		Seletividade CO ₂ /N ₂	
	10 kPa	100 kPa		10 kPa	100 kPa	10 kPa	100 kPa
25 °C							
NaX	0,5652	3,1622	-----	0,5652	3,1622	~ 93	~ 85
NaX-M1	0,5765	3,1031	0,1703	0,7468	3,2734	~ 121	~ 100
NaX-D1	0,7601	2,8837	0,1660	0,9261	3,0497	~ 168	~ 111
NaX-MD1	0,6430	2,6492	0,1624	0,8054	2,8116	~ 134	~ 88
NaX-T1	0,6735	2,8139	0,1629	0,8364	2,9768	~ 144	~ 117
100 °C							
NaX	0,0383	0,3699	-----	0,0383	0,3699	~ 22	~ 22
NaX-M1	0,0396	0,3624	0,1703	0,2099	0,5327	~ 120	~ 32
NaX-D1	0,0457	0,4411	0,1660	0,2117	0,6071	~ 132	~ 43
NaX-MD1	0,0387	0,3620	0,1624	0,2011	0,5244	~ 123	~ 33
NaX-T1	0,0418	0,3755	0,1629	0,2047	0,5384	~ 126	~ 36

Fonte: Autoria própria.

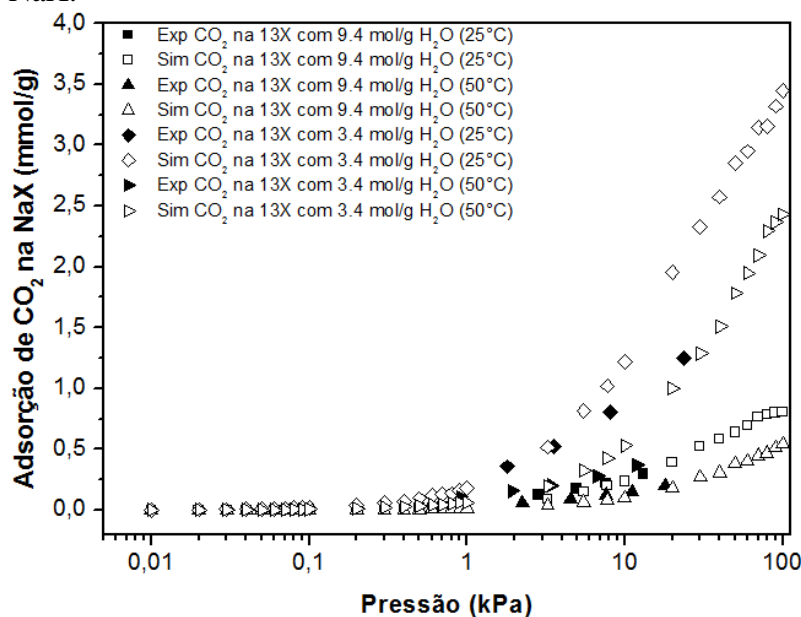
4.8 Adsorção competitiva CO₂/H₂O

Como já destacado na caracterização do cenário de captura de dióxido de carbono pós-combustão, é extremamente importante estudar a influência do vapor d'água na corrente de gases. Dessa forma, esse tópico mostrará o efeito da competitividade adsorptiva do CO₂ e H₂O na faujasita NaX, bem como nos híbridos NaX-H1 (MEA), NaX-D1 (DEA), NaX-MD1 (MDEA) e NaX-T1 (TEA).

A Figura 44 mostra o comparativo entre os dados experimentais reportados por Wang e LeVan (2010) com os simulados em duas diferentes temperaturas. Os autores destacam que as isotermas de adsorção foram levantadas no experimento mantendo-se a carga de água constante em 3,4 mmol/g (46 moléculas/C.U.) e 9,4 mmol/g (127 moléculas/C.U.).

Brandani e Ruthven (2004) afirmam que a alta polaridade da molécula de água favorece uma interação muito forte com os cátions do cristal, promovida principalmente pelo potencial eletrostático. Uma vez que a água interage com os átomos de sódio da NaX, há uma redução considerável da força e da heterogeneidade do campo elétrico do quadro zeolítico.

Figura 44 – Comparação entre resultados simulados e experimentais da adsorção da mistura CO₂/H₂O na zeolita NaX.



Fonte: Coelho *et al.* (2017). Legenda: Símbolos fechados – Experimental; Símbolos abertos – Simulado.

Dessa forma, foi calculado o número de moléculas equivalente a essa concentração e utilizou-se o ensemble NVT para incorporar as moléculas de água na faujasita. Em seguida, levantou-se as isotermas de adsorção de CO₂ utilizando o ensemble μ VT. Os resultados apontam para uma boa concordância com os dados experimentais, mesmo considerando as simplificações do modelo teórico utilizado e o efeito do ligante do cristal “peletizado” experimentalmente.

Além disso, esses resultados demonstram claramente a competição existente entre o dióxido de carbono e o vapor d’água pelos sítios de adsorção da faujasita. No ensaio com corrente de 9,4 mmol/g de água, observa-se que o adsorvente apresenta capacidades de adsorção a 10 kPa iguais a 0,23 e 0,10 mmol/g a 25 °C e 50 °C, respectivamente. Já no ensaio com 3,4 mmol/g de água, notam-se valores de capacidades de adsorção a 10 kPa 1,22 e 0,53 mmol/g a 25 e 50 °C.

Assim, observa-se que, elevando-se a concentração de água na corrente de gases, há de fato uma redução considerável na adsorção de dióxido de carbono pela zeolita. Essa informação é muito importante, pois revela a sensibilidade que o adsorvente tem quando ensaiado em correntes com a presença de umidade.

Mesmo o dióxido de carbono apresentando um elevado momento quadrupolar, a interação CO₂-zeolita é afetada e a adsorção é drasticamente reduzida. Além disso, com o

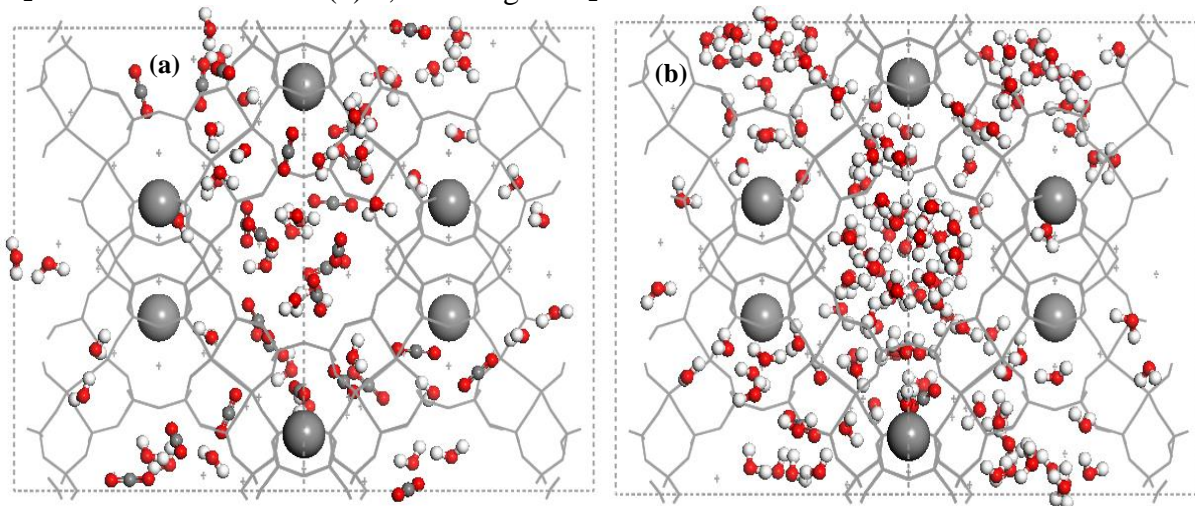
aumento do carregamento de água no interior do cristal, há uma competição direta com o CO₂ no preenchimento do poro próximo ao sítio III. Esse fato é evidenciado no trabalho experimental reportado por Hunger *et al.* (2006) e apresentado no estudo teórico proposto por Di Lella *et al.* (2006).

A Figura 45 (a-b) mostra arranjos típicos da competição existente entre as moléculas de água e dióxido de carbono, principalmente pelas regiões de interface da supercavidade com o sítio II e III da faujasita. No ensaio com baixa concentração de água, nota-se que o CO₂ se acomoda com maior facilidade na região de maior energia. Por outro lado, com o aumento da carga há uma maior ocupação das moléculas de água e, conseqüentemente, o decaimento da adsorção de CO₂.

Avaliando-se o desempenho nos híbridos, simulou-se uma corrente de dióxido de carbono contendo 1% de umidade como impureza. A Figura 46a mostra o perfil de adsorção encontrado em todos os materiais. Observa-se novamente que a adsorção de CO₂ é extremamente afetada com a presença de água na corrente. Preliminarmente, é possível visualizar apenas que a NaX apresenta a maior capacidade de adsorver o vapor d'água em relação aos híbridos.

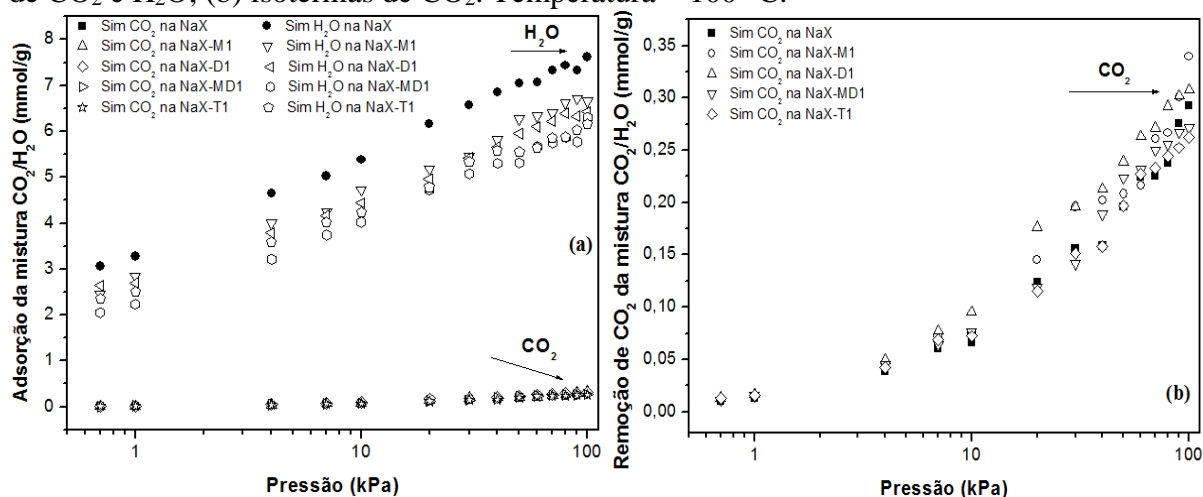
Por outro lado, a Figura 46b dá destaque aos resultados de adsorção apenas para o CO₂. Nota-se que em todos os híbridos há suaves melhorias no desempenho de adsorção de CO₂ em relação à matriz não modificada. O híbrido NaX-D1 (DEA) apresenta melhores resultados na ampla faixa de pressão investigada.

Figura 45 – Localização das moléculas de CO₂ e H₂O na NaX: (a) Ensaio com 3,4 mmol/g de H₂O a 100 kPa e 25 °C e (b) 9,4 mmol/g de H₂O a 100 kPa e 25 °C.



Fonte: Autoria própria.

Figura 46 – Perfil de adsorção de CO₂/H₂O (99:1) nos adsorventes impregnados: (a) isotermas de CO₂ e H₂O; (b) isotermas de CO₂. Temperatura = 100 °C.



Fonte: Autoria própria.

4.9 Remoção de CO₂ em uma corrente de gases hipotética (Flue Gas)

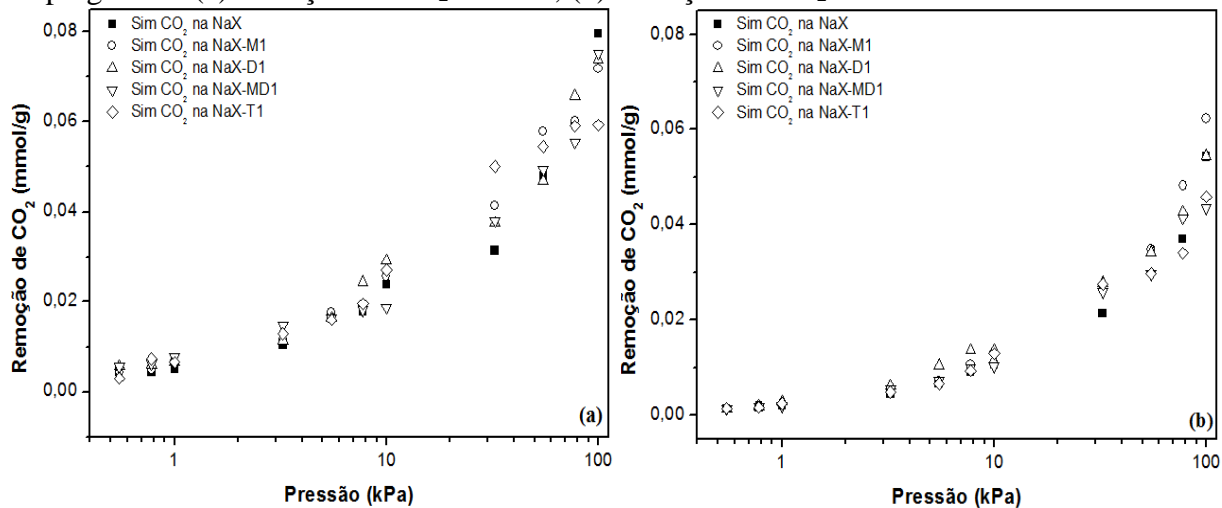
Em uma perspectiva mais realística, simulou-se a performance dos adsorventes híbridos na remoção de dióxido de carbono em uma corrente enriquecida de nitrogênio e contendo umidade como impureza. A Figura 47 (a-b) mostra esse comportamento em duas temperaturas diferentes. Observa-se um perfil de adsorção muito semelhante ao investigado no tópico 4.8, ou seja, a presença de vapor d'água, mesmo que em pequenas quantidades, é suficiente para saturar os adsorventes e promover um drástico decaimento de adsorção de CO₂. Mesmo assim, nota-se que os materiais modificados com aminas apresentam uma maior energia de interação com o gás ácido.

Ao comparar-se as Figuras 35, 37 e 46, é possível observar claramente o impacto na capacidade de adsorção de dióxido de carbono com a presença de nitrogênio e H₂O na corrente de gases. Nos materiais híbridos o desempenho é também reduzido, porém percebe-se uma maior afinidade do material pelo dióxido de carbono. Analisando o comportamento a 100 kPa e 100 °C, observa-se que a capacidade de adsorção de CO₂ decresce na ordem NaX-M1 > NaX-D1 > NaX > NaX-T1 > NaX-MD1.

Embora a caracterização da corrente de exaustão de gases tenha sido simplificada à presença apenas do CO₂, N₂ e H₂O, o comportamento evidenciado nesse estudo aponta para melhorias na eficiência de captura de CO₂ utilizando materiais híbridos impregnados na faujasita NaX. No que diz respeito à seletividade e capacidade de adsorção, os materiais híbridos apresentaram resultados significativos em relação à matriz não modificada. Uma

abordagem mais precisa sobre a temática exigiria uma avaliação detalhada sobre os custos de produção e utilização dos híbridos, além de sua avaliação em processos cíclicos, nesse momento inviável sob a ótica teórica.

Figura 47 – Adsorção multicomponente de $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ (14:85:1) nos adsorventes impregnados: (a) remoção de CO_2 a 25 °C; (b) remoção de CO_2 a 100 °C.



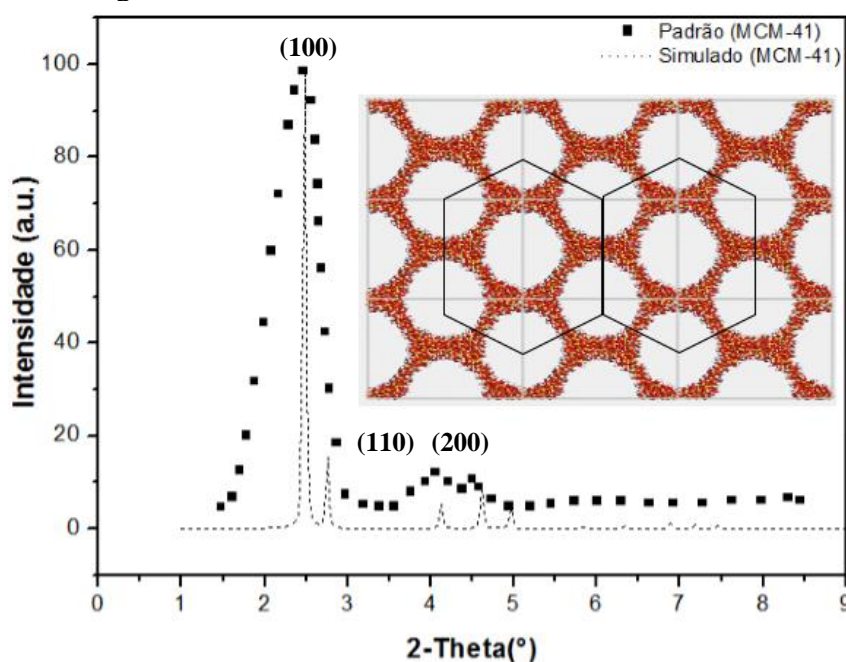
Fonte: Autoria própria.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO (SÍLICA)

5.1 Caracterização da sílica

Após a construção da sílica, como descrito no Tópico 3.2.2 dessa tese, avaliaram-se algumas propriedades do sólido desenvolvido. A Figura 48 apresenta o comparativo de difração de raio-X entre os dados simulado e experimental. Nota-se a presença dos três picos característicos da MCM-41, cujas intensidades 2θ simuladas são iguais a 2.50, 3.60 e 4.65 com difrações em (100), (110) e (200), similar ao padrão experimental típico do adsorvente MCM-41 em um arranjo hexagonal.

Figura 48 – DRX da sílica MCM-41 construída.



Fonte: Padrão extraído de Meléndez-Ortiz *et al.* (2012).

Para o levantamento das propriedades texturais da sílica, utilizou-se a abordagem proposta por Connolly (1983) definida na seção 3 dessa tese. Novamente, utilizando-se como molécula sonda um átomo esférico com diâmetro de 3,6 Å, foi possível avaliar diferentes propriedades do adsorvente mesoporoso, entre eles: Densidade (ρ_{silica}), Área Superficial (S_{acc}), Volume da célula unitária ($V_{\text{c.u}}$), Volume livre de poro (V_{livre}) e Volume ocupado (V_{ocup}). Além disso, observa-se que a criação de grupos silanóis na superfície do adsorvente faz com que a cavidade, inicialmente esculpida com raio de 17,5 Å, modifique-se deixando, ao final, a célula

unitária com quatro poros com dimensão em torno de 35 Å. A Tabela 6 sumariza todas as propriedades obtidas por simulação molecular.

Em âmbito teórico, Jing *et al.* (2013) encontraram resultados para d_{pore} e S_{acc} na sílica com diâmetro de 35,2 Å iguais a 0,79 g/cm³ e 1287 m²/g, respectivamente. Resultados similares também foram reportados por Ho *et al.* (2011) e Chang *et al.* (2015). Por outro lado, alguns trabalhos experimentais apresentam valores de área superficial da sílica MCM-41 semelhantes ao valor encontrado teoricamente nesse estudo. Xu *et al.* (2002) encontraram S_{BET} igual a 1480 m²/g em uma sílica com 27,5 Å de diâmetro de poro. Franci *et al.* (2005) encontraram uma S_{BET} igual a 1.138 m²/g em mesoporo de 36 Å de diâmetro. He e Seaton (2006) mediram área superficial igual a 1047 m²/g na MCM-41 com poro com diâmetro igual a 30,1 Å. Recentemente, os trabalhos propostos por Mello *et al.* (2011) e Ray *et al.* (2013) encontraram valores de área superficial da MCM-41, respectivamente, iguais a 1.021 m²/g e 1.057 m²/g em sólidos com diâmetro aproximadamente 35 Å. Essa análise indica que a metodologia escolhida para a construção do modelo da sílica foi bem-sucedida.

Tabela 6 – Propriedades texturais das MCM-41.

Propriedade	Valor
d_{pore} (Å)	~35
ρ_{silica} (g/cm ³)	0,73
S_{acc} (m ² /g)	1388
$V_{\text{c.u.}}$ (cm ³ /g)	1,36
V_{livre} (cm ³ /g)	0,90
V_{ocup} (cm ³ /g)	0,46

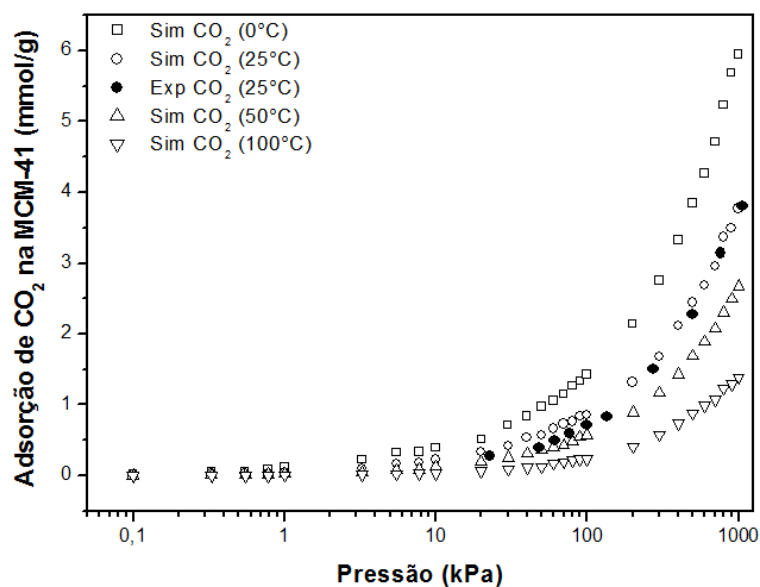
Fonte: Autoria própria.

5.2 Adsorção de CO₂

A Figura 49 mostra o perfil de adsorção monocomponente de CO₂ na sílica MCM-41 em diferentes temperaturas e em uma ampla faixa de pressão. Nota-se uma boa correlação entre a isotermas teórica e experimental, embora o carregamento simulado seja um pouco maior. À baixa pressão parcial (~100 kPa) estima-se um erro relativo aproximadamente igual a 14% em relação ao experimento. Por outro lado, em pressões elevadas (~1000 kPa), o erro é calculado em torno de 5%.

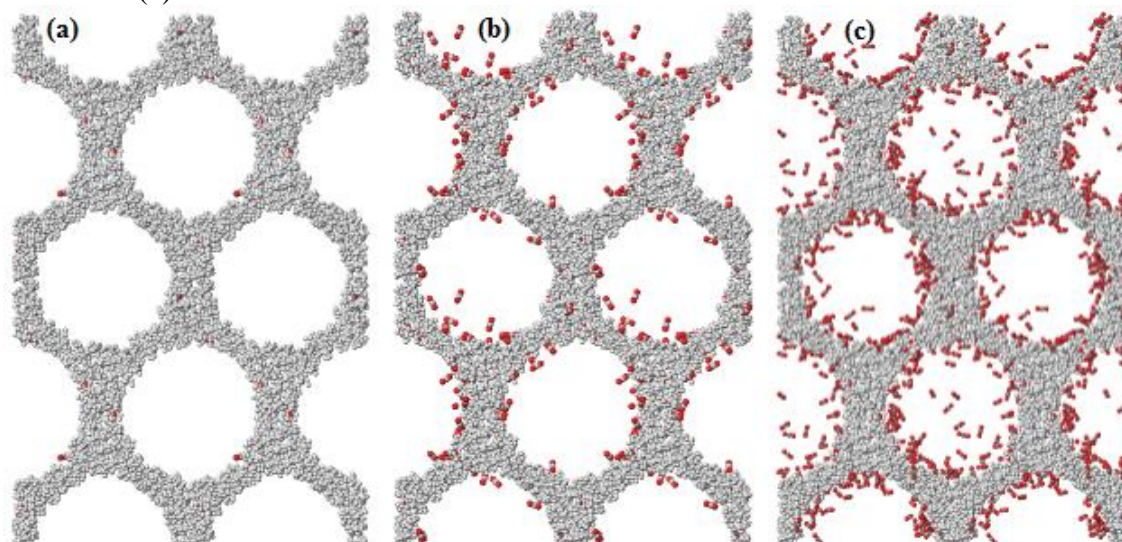
No processo de adsorção de CO_2 , as moléculas tendem a ocupar as regiões próximas às paredes da sílica mesoporosa, possivelmente pela maior energia de interação entre os átomos do gás com os grupos silanóis (Si-O-H) presentes na superfície do adsorvente. Com o aumento da carga a superfície da parede é preenchida, fazendo com que as moléculas do gás ocupem regiões vizinhas de menor energia. A Figura 50 (a-c) mostra a evolução do carregamento de CO_2 na MCM-41 em três diferentes pressões.

Figura 49 – Comparação entre resultados simulados e experimental da adsorção de CO_2 na sílica MCM-41.



Fonte: Dado experimental extraído de He e Seaton (2006).

Figura 50 – Instantâneos de adsorção de CO_2 na MCM-41 a 25°C e: (a) – 10 kPa, (b) – 100 kPa e (c) – 1000 kPa.



Fonte: Autoria própria.

Em relação à capacidade de adsorção de CO₂, estima-se que a sílica mesoporosa consegue reter no interior de seus poros a 100 kPa, aproximadamente 1,42, 0,86, 0,57 e 0,24 mmol/g a 0, 25, 50 e 100 °C, respectivamente. Esses resultados são similares a muitos estudos experimentais já reportados.

Xu e colaboradores (2002), após a síntese da MCM-41, levantaram capacidades de adsorção de CO₂ iguais a 0,33, 0,20 e 0,15 mmol/g a 50, 75 e 100 °C, respectivamente. Anteriormente, Belmabkhout *et al.* (2009), em seu estudo, apresentaram uma capacidade de adsorção de CO₂ na MCM-41 próximo a 0,66 mmol/g a 1 bar e 25 °C. Ho *et al.* (2011), ao realizarem um estudo teórico e experimental com híbridos de MCM-41, mostraram capacidade de adsorção de CO₂ iguais a 0,75 e 0,55 mmol/g a 30 e 40 °C, respectivamente. Em comparação com outras sílicas mesoporosas, como SBA-15 e MCM-48, a MCM-41 apresenta-se como um material mais promissor no cenário da captura de CO₂ (ver Tabela 7).

5.3 Adsorção de N₂

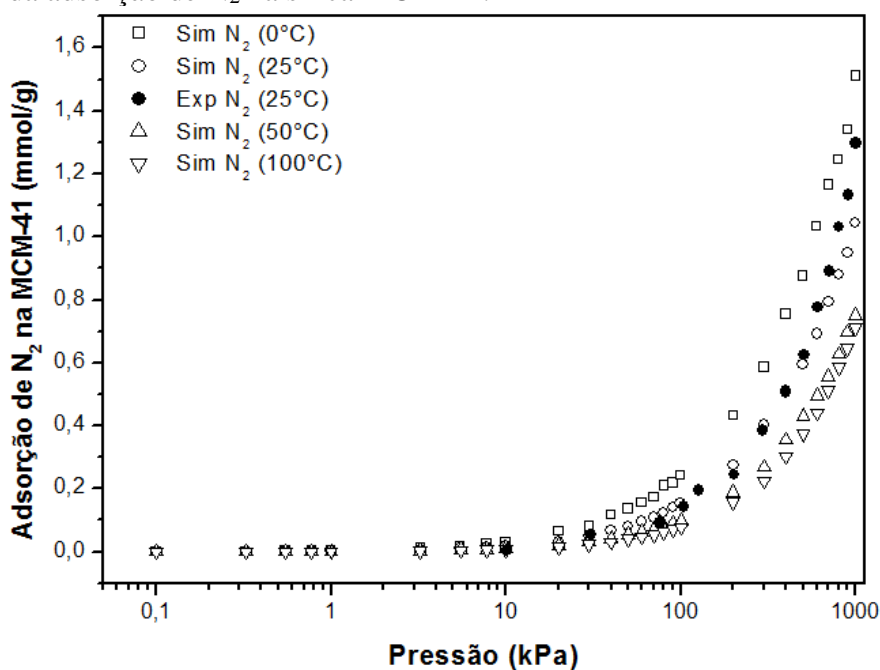
A Figura A-5.1 (Anexo C) apresenta a comparação da adsorção de N₂ na MCM-41 utilizando diferentes modelos do adsorbato. Comparando-se com o resultado experimental, escolheu-se o modelo 3 (RAVIKOVITCH *et al.*, 2000) para os diferentes ensaios aqui apresentados com a sílica mesoporosa.

A Figura 51 apresenta as isotermas teóricas de N₂ na sílica MCM-41 em uma faixa de 0-100 °C e 0,1-1000 kPa. Nota-se que o perfil de adsorção é sempre crescente com o aumento da pressão do sistema, no entanto em quantidades inferiores aos ensaios com CO₂. Em ambos os casos (CO₂ e N₂), a saturação não é atingida na faixa de pressão investigada. Comparando-se os dados teórico e experimental (25 °C), observa-se boa correlação entre estes, encontrando erros iguais a 16% (~100 kPa) e 19% (~1000 kPa). Isso indica que os modelos moleculares e campos de forças utilizados nos sistemas MCM-41-N₂ foram representativos.

A Figura 52 (a-c) mostra os instantâneos de adsorção de N₂ no decorrer da corrida de simulação. Diferentemente do dióxido de carbono, o nitrogênio tende a ficar adsorvido no interior da sílica, tendo baixa interação com os grupos hidroxilados da superfície. Isso acontece devido à inexistência de interação eletrostática do gás com o material, conseqüentemente, baixa energia no processo adsortivo. Em elevadas pressões (ver Figura 52c), o N₂ tende a ocupar toda a região interna do mesoporos, inclusive parte da superfície do material.

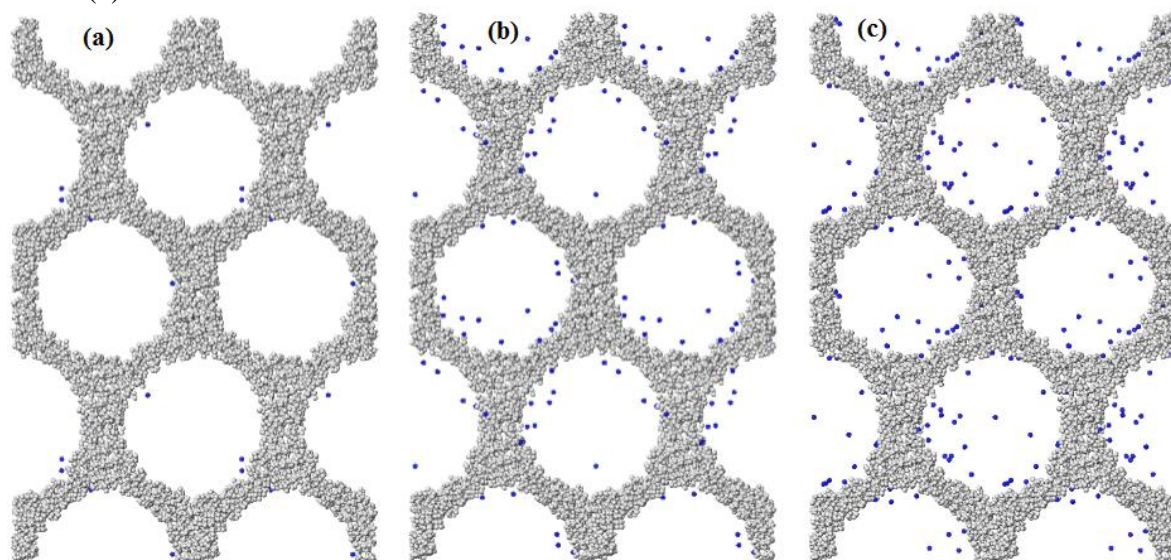
Do ponto de vista da capacidade de adsorção de N_2 , estima-se que, em baixa pressão parcial (~ 100 kPa), a sílica mesoporosa é capaz de reter em seu interior, aproximadamente, 0,24, 0,15, 0,10 e 0,08 mmol/g em uma faixa de 0-100 °C. Em pressões elevadas (~ 1000 kPa), os valores calculados de adsorção de N_2 são iguais a 1,5, 1,0, 0,75 e 0,71 mmol/g a 0, 25, 50 e 100 °C, respectivamente. Belmabkhout e Sayari (2009), ao realizarem estudo de adsorção mono e multicomponente de CO_2 , N_2 , CH_4 na MCM-41, estimaram adsorção de N_2 puro na sílica aproximadamente igual a 0,85 mmol/g a 25 °C e 1.000 kPa. Recentemente, ao estudarem adsorção de nitrogênio em uma ampla faixa de temperatura e pressão, Moreno *et al.* (2016) observaram que, a 30 °C e 100 °C, a capacidade de adsorção medida a 100 kPa foi, aproximadamente, 0,60 e 0,30 mmol/g utilizando uma sílica com área superficial igual a 984 m^2/g e diâmetro de poro igual a 43,9 Å.

Figura 51 – Comparação entre resultados simulados e experimental da adsorção de N_2 na sílica MCM-41.



Fonte: Dado experimental extraído de Jing *et al.* (2013).

Figura 52 – Instantâneos de adsorção de N_2 na MCM-41 a 25 °C e: (a) – 100 kPa, (b) – 500 kPa e (c) – 1.000 kPa.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 7 – Comparação entre capacidades de adsorção de CO₂ em sílicas mesoporosas obtidas neste trabalho e disponíveis na literatura.

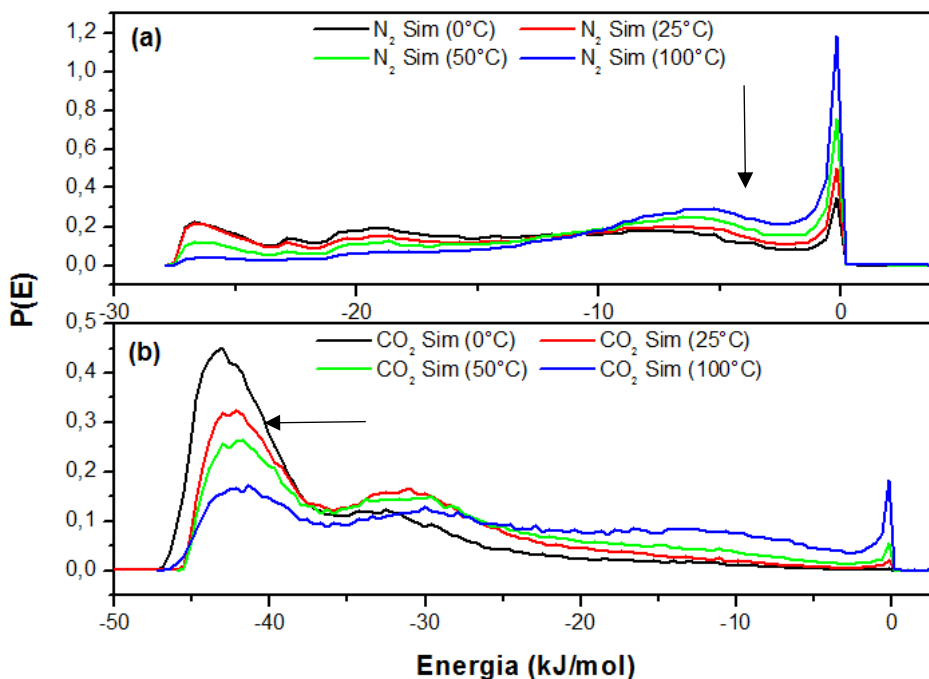
Material	Impregnante	%Amina (massa)	T(°C) ^[a]	pCO ₂ (kPa) ^[b]	p (kPa) ^[c]	q (mmol g ⁻¹) ^[d]	Método ^[e]	Referência
MCM-41	---	---	25	100	100	0,86	GCMC	Esse estudo
MCM-41	---	---	100	100	100	0,24	GCMC	Esse estudo
SBA-15	---	---	25	100	100	0,65	AV	Ullah <i>et al.</i> (2015)
SBA-15	---	---	45	100	100	0,49	AV	Olea <i>et al.</i> (2013)
SBA-15	---	---	25	100	100	0,41	AV	Nascimento (2014)
MCM-48	---	---	25	100	100	0,72	AV	Nascimento (2014)
MCM-48	---	---	25	100	100	0,52	AV	Gil <i>et al.</i> (2011)
MCM-41-M1	MEA	~1,39	25	100	100	0,81	GCMC	Esse estudo
MCM-41-M1	MEA	~1,39	100	100	100	0,29	GCMC	Esse estudo
MCM-41-M2	MEA	~6,55	25	100	100	1,09	GCMC	Esse estudo
MCM-41-M2	MEA	~6,55	100	100	100	0,68	GCMC	Esse estudo
MCM-41-M3	MEA	~9,90	25	100	100	1,49	GCMC	Esse estudo
MCM-41-M3	MEA	~9,90	100	100	100	1,19	GCMC	Esse estudo
MCM-41-D1	DEA	~1,84	25	100	100	0,86	GCMC	Esse estudo
MCM-41-D1	DEA	~1,84	100	100	100	0,34	GCMC	Esse estudo
MCM-41-D2	DEA	~8,56	25	100	100	1,05	GCMC	Esse estudo
MCM-41-D2	DEA	~8,56	100	100	100	0,64	GCMC	Esse estudo
MCM-41-D3	DEA	~15,98	25	100	100	1,50	GCMC	Esse estudo
MCM-41-D3	DEA	~15,98	100	100	100	1,15	GCMC	Esse estudo
MCM-41	PEI	~15,00	75	100	100	0,44	AV	Xu <i>et al.</i> (2002)
MCM-41	PEI	~30,00	75	100	100	1,56	AV	Xu <i>et al.</i> (2002)
MCM-41	DEA	~77,00	25	100	100	3,30	AV	Franchi, Harlick e Sayari (2005)
MCM-41	TEPA	~50,00	75	100	100	4,54	AV	Yue <i>et al.</i> (2008)
SBA-15	TEPA	~50,00	75	100	100	3,23	AV	Yue <i>et al.</i> (2006)
SBA-15	APTES	-----	25	10	100	2,01	EM	Gray <i>et al.</i> (2005)
KIT-6	PEI	~50,00	75	5	100	1,95	EM	Son <i>et al.</i> (2008)

Fonte: Autoria própria. Legenda: [a] Temperatura do sistema; [b] Pressão parcial do CO₂; [c] Pressão total do sistema; [d] Capacidade de adsorção do CO₂; [e] GCMC – Grand Canonical Monte Carlo, VA – Aparato Volumétrico, EM – Espectrofotômetro de Massa.

Os resultados do estudo de adsorção monocomponente na MCM-41 indicam que a adsorção de dióxido de carbono foi, aproximadamente, quatro vezes maior em toda faixa de pressão e temperatura que a de nitrogênio. A explicação para esse perfil se deve à elevada energia de interação entre as moléculas de CO₂ e a superfície do sólido. A molécula de CO₂, disposta em três sítios, apresenta um elevado momento quadrupolar que interage fortemente com a superfície polar do adsorvente. Por outro lado, as moléculas de nitrogênio representadas pelo modelo esférico e neutro interagem com menor intensidade de energia, principalmente, pela ausência de interações eletrostáticas.

A evidência que demonstra a afinidade CO₂-sílica em relação à interação N₂-sílica pode ser vista na Figura 53. É possível observar por meio do histograma de energia o comparativo entre os calores de adsorção de CO₂ e N₂ à baixa cobertura em diferentes temperaturas. Os resultados apresentam probabilidade acentuada em picos de adsorção de N₂ e CO₂ na ordem de 8,0 e 40,0 kJ/mol, respectivamente. Mello *et al.* (2011) apresentam um calor de adsorção de CO₂ na MCM-41 igual a 33,0 kJ/mol. He e Seaton (2006) estimam calores de adsorção de CO₂ na ordem de 28,0 kJ/mol. Resultado similar foi reportado por Belmabkhout e Sayari (2009), aproximadamente, 23,0 kJ/mol. Moreno *et al.* (2016) apontam calores de adsorção a baixo carregamento de CO₂ e N₂ iguais a 24,0 kJ/mol e 10,0 kJ/mol, respectivamente.

Figura 53 – Calores isostéricos de adsorção à baixa cobertura na MCM-41: (a) N₂ e (b) CO₂.



Fonte: Autoria própria.

5.4 Seletividade CO₂:N₂

A Figura 54(a-b) mostra o perfil de adsorção de CO₂ na sílica MCM-41 a 25 °C e 100 °C, em uma corrente gasosa enriquecida com nitrogênio. O perfil de adsorção evidenciado no estudo dos componentes puros é novamente encontrado à baixa temperatura, ou seja, em toda a faixa de pressão investigada, nota-se uma maior capacidade de adsorção de CO₂ frente ao N₂.

No entanto, em pressões elevadas esse perfil é invertido, sendo o nitrogênio o gás que é mais retido no interior da sílica. Observa-se capacidades de adsorção de CO₂ a 100 e 1.000 kPa, aproximadamente, iguais a 0,27 e 1,01 mmol/g a 25 °C. Por outro lado, a 100 °C encontram-se capacidades de adsorção na ordem de 0,05 e 0,03 a 100 e 1.000 kPa, respectivamente. Em relação ao nitrogênio, estima-se que a sílica mesoporosa é capaz de reter, a 25 °C, 0,095 mmol/g (100 kPa) e 0,64 mmol/g (1.000 kPa), enquanto que a 100 °C, calcula-se 0,06 (100kPa) e 0,58 mmol/g (1.000 kPa).

O modelo IAST foi utilizado para prever o comportamento do sistema binário CO₂/N₂ (à baixa temperatura), e seus resultados se assemelham aos resultados obtidos por simulação molecular, principalmente em relação ao dióxido de carbono. Observa-se que resultados teóricos (GCMC) se assemelham mais aos dados obtidos por IAST-Toth. Os resultados estimados para N₂ diferem um pouco, especialmente em pressões acima de 300 kPa. O modelo IAST-Langmuir consegue prever a tendência de adsorção do sistema binário, porém, em pressões mais baixas (< 350 kPa), o modelo subestima a adsorção de CO₂. A Figura A-5.2 (Anexo C) mostra os parâmetros estimados das equações de Langmuir e Toth para CO₂ e N₂ monocomponentes.

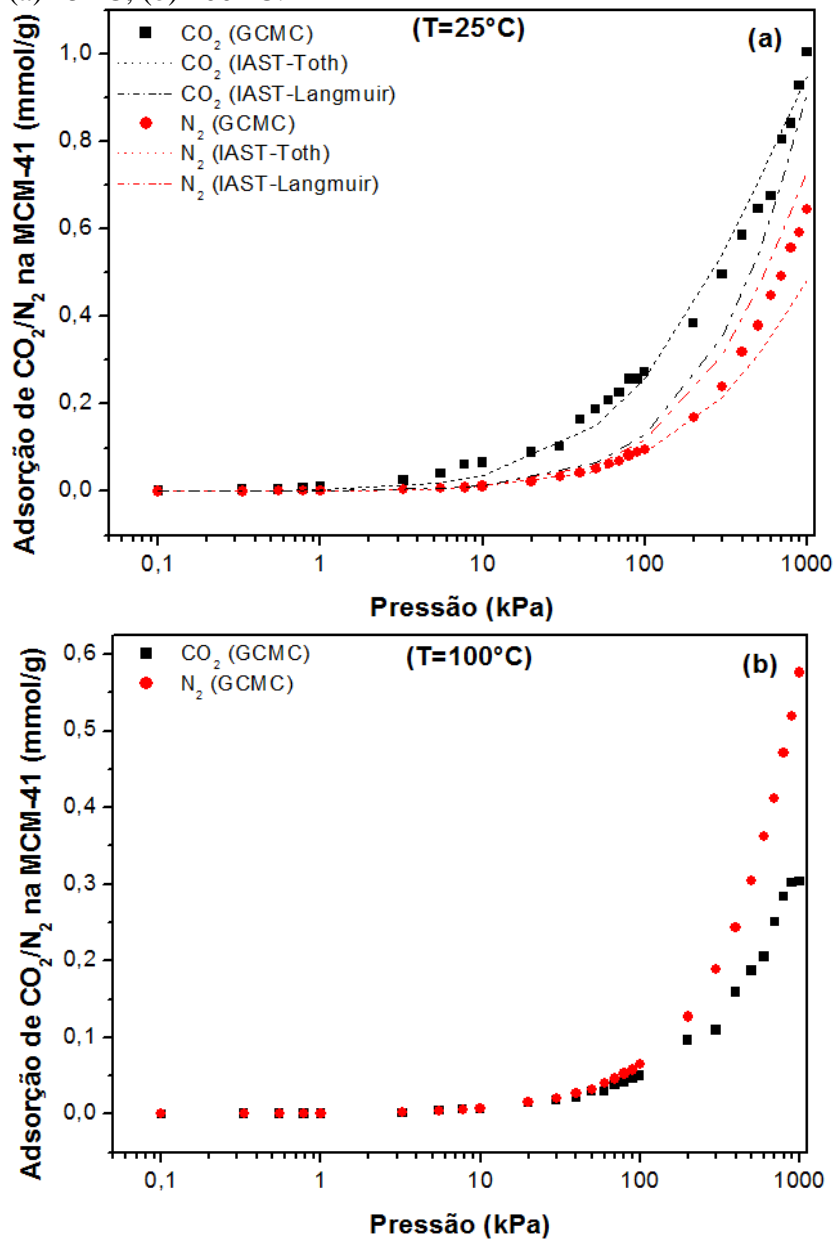
Em relação à seletividade, observa-se um perfil decrescente acentuado principalmente na região de baixo carregamento. No entanto, em pressões acima de 100 kPa, a seletividade tende a ficar constante no decorrer da simulação. À baixa pressão, a competição entre os gases pelos sítios de maior energia é evidenciada, tendo o dióxido de carbono maior afinidade mesmo em baixa composição na corrente de gases.

A Figura 55a mostra a evolução da seletividade CO₂/N₂ à baixa e alta temperatura. Estima-se, à baixa pressão, valores de seletividade aproximadamente iguais a 22 e 5 para 25 e 100 °C, respectivamente. O modelo de IAST-Toth consegue prever a tendência seletiva do CO₂ em relação ao N₂ em toda a faixa de pressão, porém tem pouca sensibilidade a baixo

carregamento. O modelo IAST-Langmuir apresenta discrepâncias na estimativa da seletividade; isso é evidenciado principalmente à baixa pressão parcial.

Na Figura 55b é possível verificar detalhadamente a tendência da S_{CO_2/N_2} com influência da temperatura. Nota-se que a S_{CO_2/N_2} é mais sensível com o aumento da pressão em temperaturas menores (0 e 25 °C). Por outro lado, no estudo em temperatura maiores, percebe-se pouco impacto no cálculo da referida propriedade.

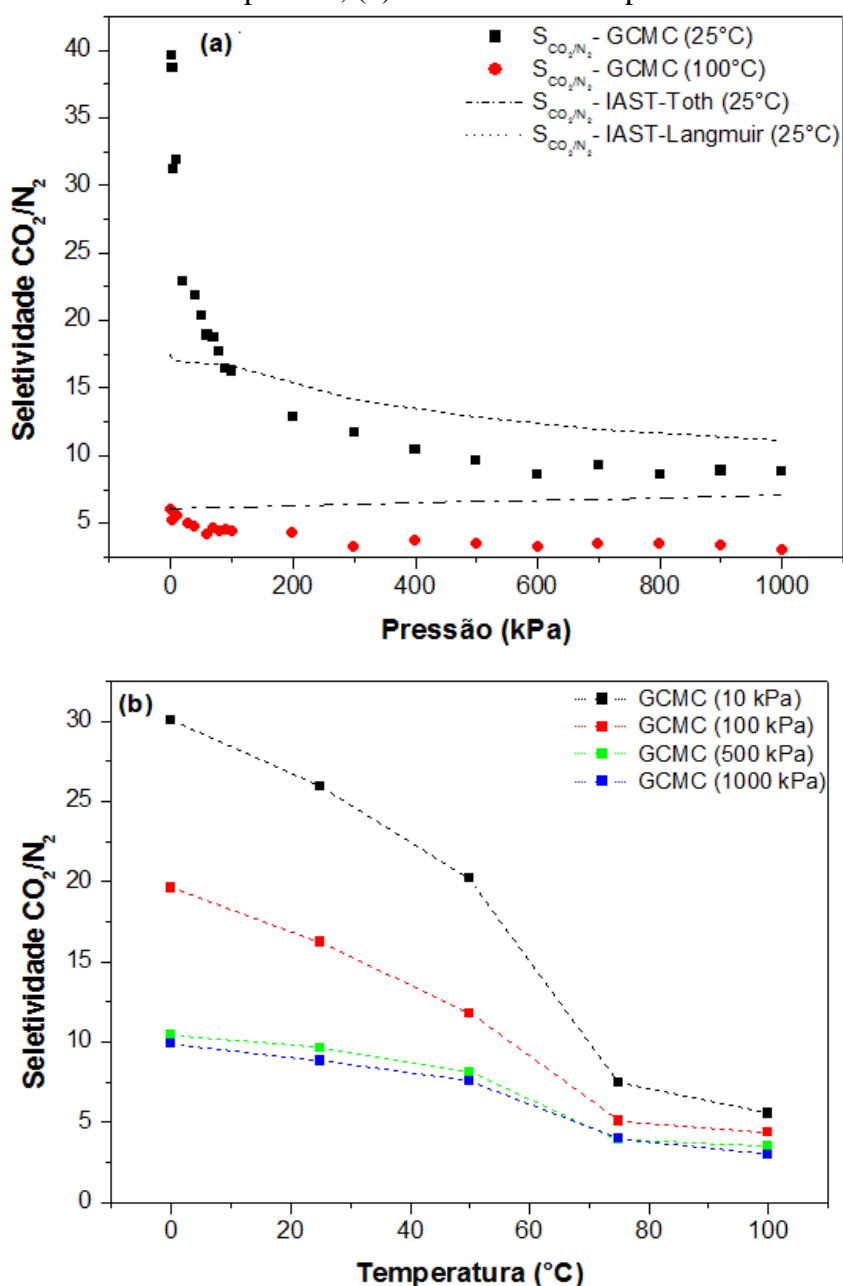
Figura 54 – Adsorção da mistura CO_2/N_2 (15:85) na MCM-41: (a) 25 °C, (b) 100 °C.



Fonte: Autoria própria.

É possível encontrar, ainda, alguns trabalhos teóricos e experimentais capazes de validar o sistema CO₂/N₂ – MCM-41 aqui desenvolvido. O estudo teórico proposto por Zhuo *et al.* (2008), ao simularem adsorção binária CO₂/N₂ (15:85) na MCM-41 por GCMC, reportam valores de seletividades a 25 °C e 100 °C iguais a 8,1 e 3,6 a 100 kPa. Jing *et al.* (2013), simulando uma corrente 12% de CO₂ e 88% de N₂, estimam seletividades a 25 °C iguais a 10,5 (100 kPa) e 7,0 (1000 kPa). Belmabkhout e Sayari (2009) apontam, em um estudo experimental de adsorção binária CO₂/N₂ (20:80), seletividade em torno de 12,5 a 100 kPa e 25 °C.

Figura 55 – Evolução da seletividade CO₂/N₂ na MCM-41: (a) Influência da pressão, (b) Influência da temperatura.

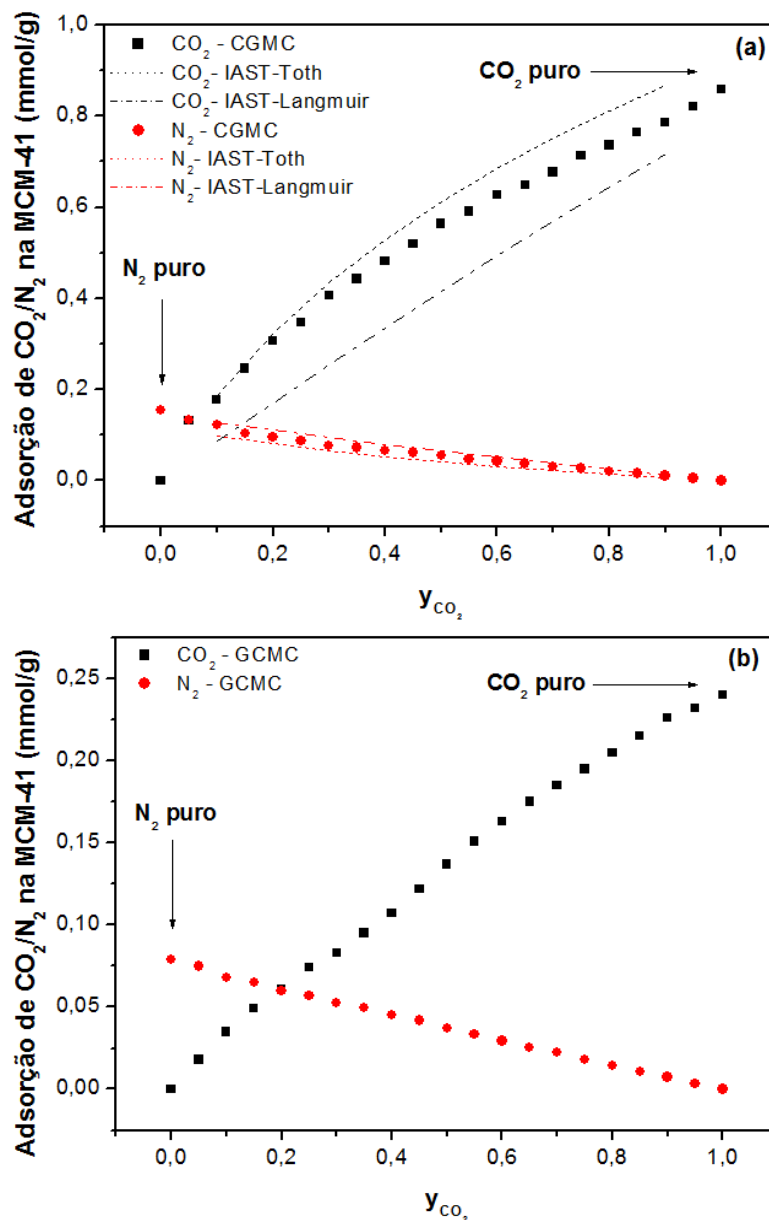


Fonte: Autoria própria.

5.4.1 Influência da composição molar

A Figura 56 (a-b) mostra o perfil de adsorção de CO₂ em mistura com N₂ em diferentes composições molares e temperaturas. Inicialmente, observa-se que o modelo IAST-Toth consegue prever com boa concordância os resultados gerados por GCGM. Suaves diferenças devem estar associadas à natureza idealizada da superfície do material, assim como no ajuste dos parâmetros de entrada do modelo IAST. Novamente, o modelo IAST-Langmuir mostra-se deficiente para o sistema em estudo.

Figura 56 – Evolução da adsorção da mistura CO₂/N₂ na MCM-41 a 100 kPa em função da composição da corrente: (a) 25 °C e (b) 100 °C.



Fonte: Autoria própria.

Nota-se que, em temperaturas baixas, a MCM-41 tende a reter mais dióxido de carbono que nitrogênio em quase toda a faixa de composição investigada. Apesar da elevada interação CO₂-sílica, em baixas composições molares de CO₂ na corrente de gases ($y_{CO_2} < 0,05$), observa-se maior preenchimento dos poros pelo nitrogênio. O estudo em elevadas temperaturas (100 °C) também evidencia esse comportamento, encontrando-se em composições molares de CO₂ próximas a 20% ($y_{CO_2} < 0,2$).

Esses resultados podem indicar preliminarmente que, em um cenário mais realístico onde diferentes gases estejam presentes na corrente de exaustão, a sílica possa ser rapidamente saturada e/ou apresentar baixa eficiência na remoção dos gases ácidos, em especial ao dióxido de carbono.

5.4.2 Influência da mesoporosidade (tamanho de poro)

Utilizando a mesma estratégia definida no tópico 3.2.2, avaliou-se o impacto do tamanho do poro da sílica na adsorção de dióxido de carbono e seletividade com nitrogênio, com a construção de mais três MCM-41 com poros de raio iguais a 12, 15, 23 Å, além do já utilizado de 17,5 Å. A Tabela A-5.2 (Anexo C) detalha as propriedades das sílicas com diferentes tamanhos de poro.

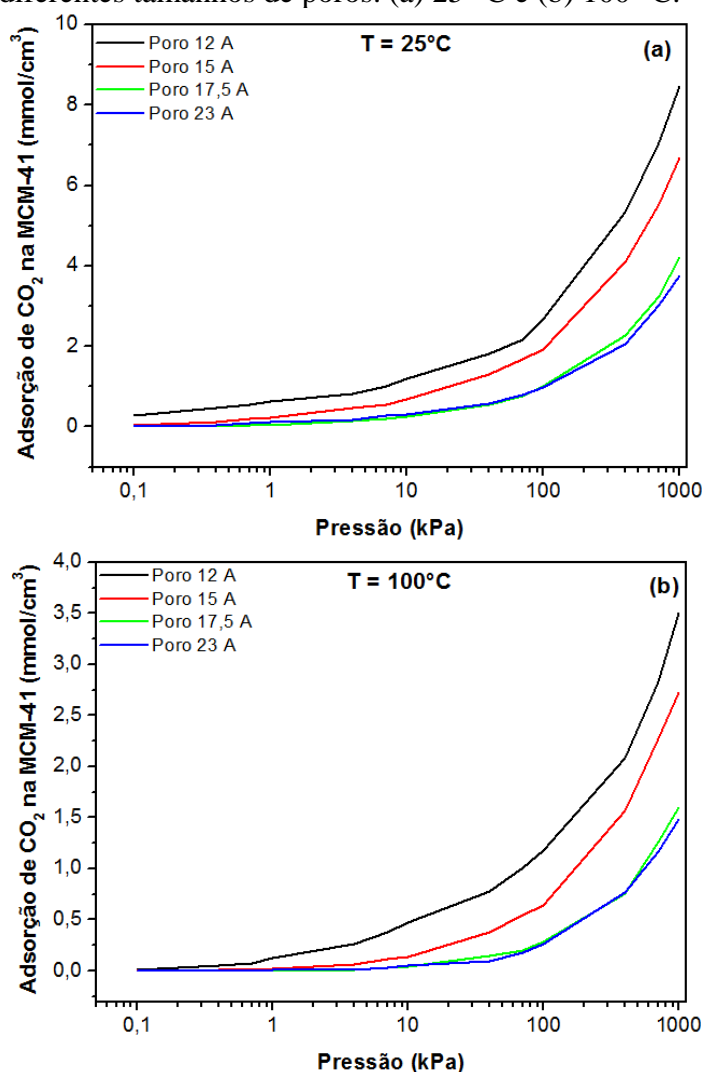
A Figura 57 (a-b) mostra o perfil de adsorção de CO₂ monocomponente nos diferentes materiais à baixa e alta temperatura. Os resultados revelam que os materiais com menor tamanho de poro tendem a reter mais CO₂ em seu interior. Com o aumento da pressão do sistema, conseqüentemente, o carregamento de moléculas nos poros da sílica, as estruturas com diâmetro menores apresentam melhor performance. Avaliando-se todos os poros em toda a faixa de pressão nas duas temperaturas investigadas, nota-se que os poros de 12 e 15 Å apresentam os melhores resultados na retenção do CO₂.

A explicação para esse comportamento se deve à tendência na adsorção em multicamada nos materiais com poros estreitos. Com baixo carregamento, as moléculas de CO₂ ocupam os sítios mais energéticos da superfície do material, próximo aos grupos silanóis, sendo observada a adsorção em monocamada. À medida que o gás é confinado em poros mais estreitos, as interações fluido-fluido são favorecidas, promovendo, assim, uma maior acomodação das moléculas adsorvidas.

Alguns trabalhos recentes envolvendo sílicas mesoporosas reforçam esses resultados. He e Seaton (2006) mediram experimentalmente adsorção de CO₂, CH₄ e C₂H₆ em

MCM-41 com poros de raio iguais a 13,5, 15,0 e 19,5 Å e observaram que, nos poros mais estreitos, a retenção de dióxido de carbono é maior. Zhuo *et al.* (2011), ao investigarem adsorção seletiva em MFI e compósitos micro/mesoporos de MFI/MCM-41, observaram que os poros mais estreitos são preferencialmente preenchidos com dióxido de carbono à baixa pressão.

Figura 57 – Adsorção de CO₂ na sílica MCM-41 com diferentes tamanhos de poros: (a) 25 °C e (b) 100 °C.



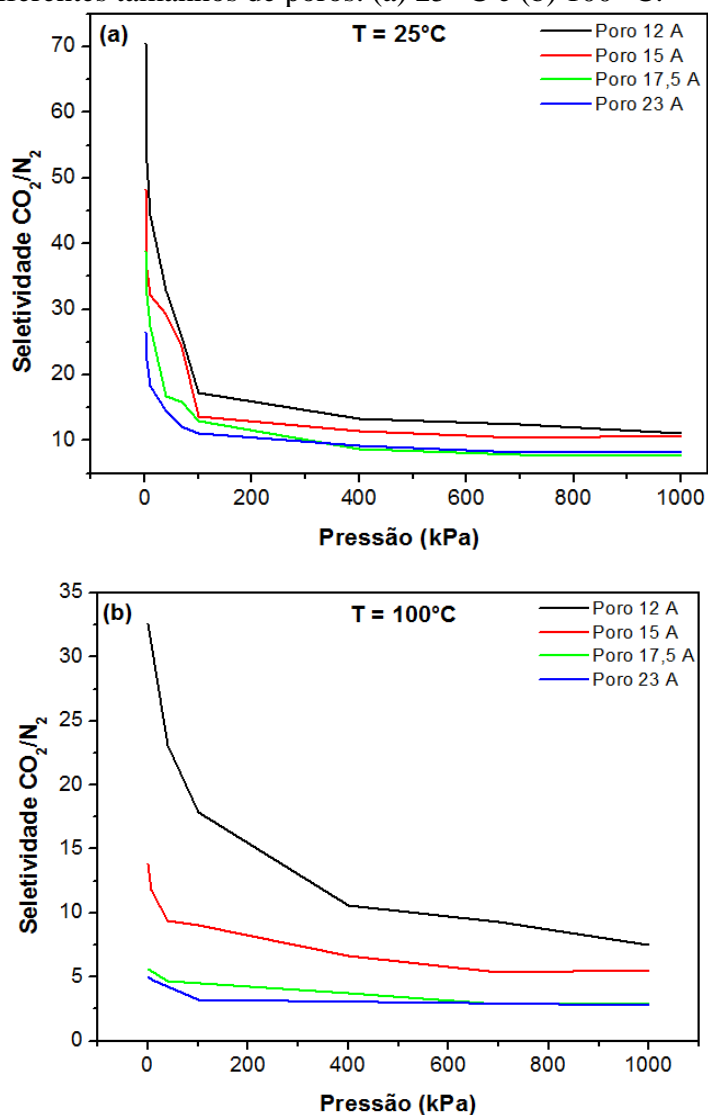
Fonte: Autoria própria.

Do ponto de vista da seletividade CO₂/N₂, observa-se o mesmo perfil de decaimento já apresentado na Figura 55. Além disso, os resultados da seletividade nos diferentes tamanhos de poros (Figura 58) acompanham a mesma tendência dos resultados da adsorção monocomponente de CO₂ (Figura 57), ou seja, os poros mais estreitos tendem a ser mais

seletivos. À baixa temperatura e pressão (<100 kPa) observa-se uma maior sensibilidade na determinação desse parâmetro, estimando-se S_{CO_2/N_2} em uma faixa de 11-17. Com o aumento da pressão do sistema, a seletividade cai e atinge valores entre 8-11 a 1.000 kPa. Em alta temperatura o perfil é mantido, encontrando-se valores de S_{CO_2/N_2} (100 kPa) aproximadamente iguais a 17, 9, 3 e 3 para os poros com 12, 15, 17,5 e 23 Å, respectivamente.

Esse estudo demonstra a sensibilidade do cálculo da seletividade com o aumento do tamanho do mesoporo. Como as interações sólido-fuido têm grande contribuição nessa abordagem, é nítido o impacto no cálculo da seletividade devido à baixa retenção de N_2 nos materiais. Ao contrário do dióxido de carbono, o nitrogênio tem forte interação adsorbato-adsorbato, mas baixo potencial energético na interação adsorbato-adsorvente.

Figura 58 – Seletividade CO_2/N_2 na sílica MCM-41 com diferentes tamanhos de poros: (a) 25 °C e (b) 100 °C.



Fonte: Autoria própria.

5.4.3 Influência do agente impregnante

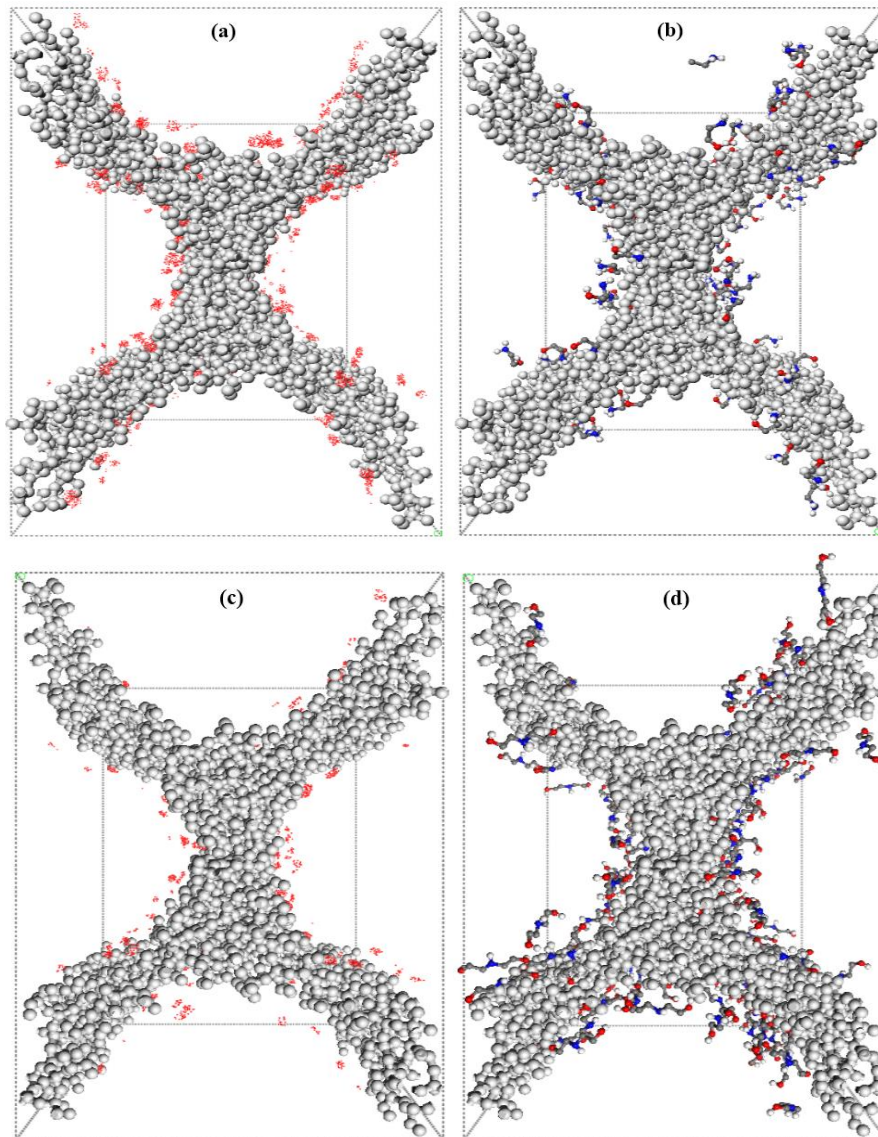
Utilizando-se o procedimento descrito no Tópico 3.2.2, criaram-se adsorventes híbridos com a sílica mesoporosa por meio de imobilização de monoetanolamina e dietanolamina em diferentes concentrações mássicas. Inserindo-se 10, 50 e 100 moléculas de ambas as aminas no interior dos poros da MCM-41, constroem-se materiais impregnados com MEA contendo 1,10 (MCM-41-M1), 5,20 (MCM-41-M2) e 9,90 % mássico (MCM-41-M3) e com DEA apresentando 1,84 (MCM-41-D1), 8,56 (MCM-41-D2) e 15,98% (MCM-41-D3) em massa, como detalhado na Tabela A-5.1 (Anexo C).

No processo de impregnação, observa-se que as aminas são acomodadas, preferencialmente, nos canais dos poros, próximo aos grupos silanóis, possivelmente pela elevada energia de interação entre o núcleo nitrogenado da amina com a hidroxila da superfície dos poros (ver Figura 59 a-d). Experimentalmente, isso é comprovado por meio da difração de raio-x, em que se evidencia a redução do pico (plano 100) em sólidos imobilizados com MEA e DEA (KAMARUDIN; ALIAS, 2013).

Calculando-se o impacto no volume dos materiais híbridos, observa-se pouca redução de volume do mesoporo mesmo incorporando uma grande quantidade de moléculas. Assumindo-se 100 moléculas de MEA e DEA no interior da sílica, estima-se um impacto na redução do volume de apenas 19,95 e 21,24%, respectivamente.

Em âmbito experimental, Choi e Bae (2014) observaram que a impregnação na MCM-41 com 10% wt de monoetanolamina reduziu o volume de poros em 29%. Ramli, Ahmed e Yusup (2014) observaram uma redução de, aproximadamente, 40% do volume de poros da MCM-41 com a imobilização de 10% em massa de MEA. Kamarudin e Alias (2013) apresentam o mesmo perfil de redução ao investigarem adsorção de CO₂ em híbridos de MCM-41 com MEA e DEA. Além disso, nos estudos em híbridos imobilizados com polímeros de massa molar semelhantes a MEA e DEA – como a PEI (polietilenoimina) –, observa-se impacto nas propriedades texturais do suporte na mesma ordem de grandeza (LE; LEE; PARK, 2014; XU *et al.*, 2003).

Figura 59 – Localização dos grupos aminados nos poros da MCM-41: a,b – MCM-41-M3, c,d – MCM-41-D3. Dados: T = 25 °C, P = 100 kPa.

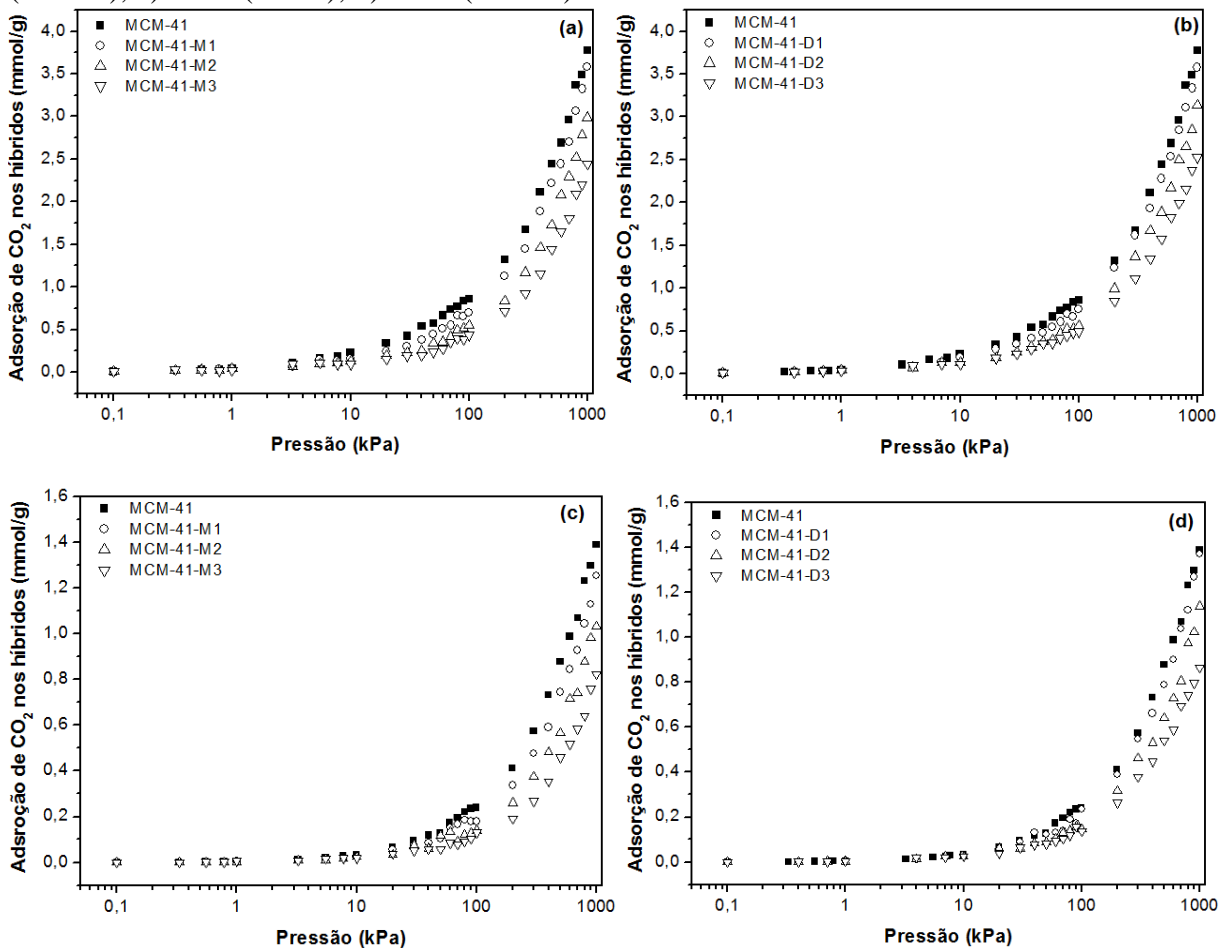


Fonte: Autoria própria.

A Figura 60 (a-d) apresenta o perfil de adsorção de CO₂ nos híbridos de MCM-41 à baixa e alta temperatura. Os resultados mostram que o aumento da incorporação das aminas na sílica desfavorece a retenção de CO₂ no interior dos materiais, principalmente em pressões acima de 10 kPa. Nos materiais imobilizados com monoetanolamina, estima-se capacidades de adsorção de CO₂ a 100 kPa e 25 °C iguais a 0,70, 0,55 e 0,43 mmol/g na MCM-41-M1, MCM-41-M2 e MCM-41-M3, respectivamente. A 100 °C, a tendência é a mesma calculando-se capacidade de adsorção de CO₂ a 100 kPa iguais a 0,18, 0,14 e 0,13 mmol/g para MCM-41-D1, MCM-41-D2 e MCM-41-D3, respectivamente.

Nos híbridos impregnados com DEA, o mesmo perfil de adsorção é mantido, ou seja, com a incorporação da amina variando-se de 1,84-15,98% em massa, observou-se capacidades de adsorção de CO₂ decrescendo de 0,75-0,49 mmol/g (25 °C e 100 kPa) e 0,23-0,14 mmol/g (100 °C e 100 kPa).

Figura 60 – Isoterma de adsorção de CO₂ nos híbridos impregnados: a) MEA (25 °C), b) MEA (100 °C), c) DEA (25 °C), d) DEA (100 °C).



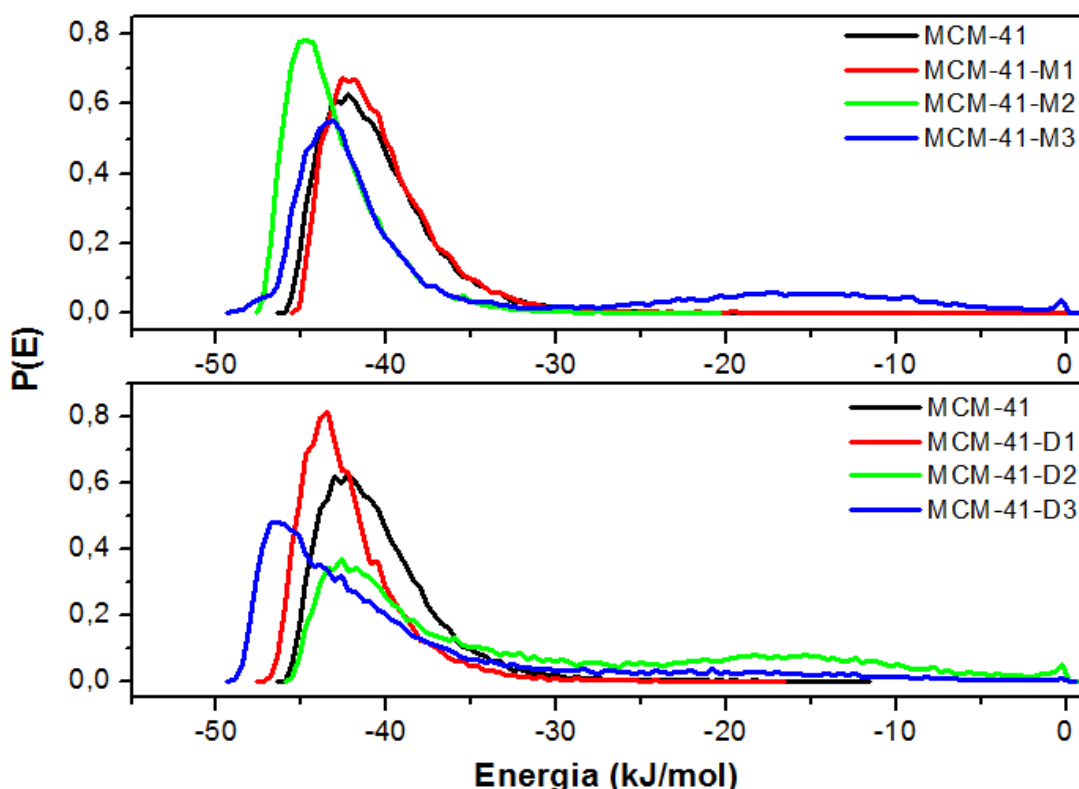
Fonte: Autoria própria.

Com o aumento do carregamento de amina no interior dos poros da sílica, já era esperada uma redução no perfil de adsorção de CO₂, considerando apenas o processo de adsorção física, uma vez que o volume de poros diminui, bem como a área superficial disponível para o confinamento do gás. No entanto, a imobilização de aminas cria sítios de adsorção com elevada afinidade ao dióxido de carbono (ver Figura 61). Observa-se que os híbridos incorporados com MEA e DEA apresentam uma maior energia na adsorção, que é evidenciada claramente à baixa cobertura. Os sólidos incorporados com 5,2 e 9,9% de MEA

apresentam picos de energia entre 44,1-46,2 kcal/mol, enquanto nos materiais imobilizados com 8,56 e 15,98% de DEA encontram-se energias na faixa de 44,1-47,5 kJ/mol.

O aumento de energia na adsorção encontrado nos híbridos não refletiu em melhorias no desempenho desses materiais no que diz respeito à capacidade de adsorção de CO₂. Esses resultados vão de encontro a uma vasta literatura de estudos experimentais em materiais mesoporosos impregnados (ver Tabela 7). Assim, é razoável assumir que o modelo MCM-41-Amina-CO₂, considerando apenas interações físicas (fisissorção), não foi capaz de revelar com precisão as propriedades do sistema real. Dessa forma, faz-se necessário incluir diretamente a influência da reação química no estudo da remoção de CO₂ desse sistema.

Figura 61– Calor de adsorção de CO₂ à baixa cobertura nos materiais híbridos.
Dados: T = 0 °C.



Fonte: Autoria própria.

Dessa forma, recorrendo-se ao percentual mássico de amina incorporada, assumindo ausência de umidade no sistema, que a reação com a amina é completa sem a ocorrência de reações paralelas e com rendimento máximo no sistema reacional, estima-se os valores teóricos de CO₂ removido por quimissorção. A Tabela 8 detalha os resultados estimados por adsorção química e física em todos os híbridos construídos.

Nota-se que, considerando apenas o efeito da fisissorção, a remoção de CO₂ de uma corrente rica em N₂, a MCM-41 sem modificação, apresenta melhores resultados em todas as condições de operação. Por outro lado, assumindo a ocorrência de reação química, os híbridos passam a apresentar desempenhos melhores que o material não modificado, tendo os híbridos impregnados MCM-41-M3 (MEA) e MCM-41-D3 (DEA) os melhores resultados.

Esses resultados impactam diretamente no cálculo da seletividade dos materiais. Enquanto o estudo realizado na sílica não modifica, apresenta S_{CO₂/N₂} iguais a 16 e 4 a 25 e 100 °C, respectivamente. Os materiais híbridos mostram-se promissores, uma vez que apresentam seletividades que oscilam de 11 a 115 na faixa de temperatura e a 100 kPa. Comparando-se individualmente cada híbrido, nota-se que os materiais impregnados com monoetanolamina conseguem melhores desempenhos na remoção total de CO₂ na mistura de gases. No entanto, os híbridos imobilizados com dietanolamina apresentam-se como materiais mais seletivos para o referido gás.

Tabela 8 – Cálculo teórico CO₂ removido da mistura com N₂ (85%) utilizando a sílica MCM-41 impregnada com MEA e DEA.

Estrutura	CO ₂ removido por fisissorção (mmol/g)		CO ₂ removido por quimissorção (mmol/g)	CO ₂ total removido (mmol/g)		Seletividade CO ₂ /N ₂	
	10 kPa	100 kPa		10 kPa	100 kPa	10 kPa	100 kPa
25 °C							
MCM-41	0,0665	0,2736	-----	0,0665	0,2736	~32	~16
MCM-41-M1	0,0537	0,1902	0,0900	0,1437	0,2803	~86	~18
MCM-41-M2	0,0604	0,1359	0,4257	0,4860	0,5616	~374	~46
MCM-41-M3	0,0630	0,1286	0,8104	0,8734	0,9390	~816	~99
MCM-41-D1	0,0546	0,2150	0,0875	0,1421	0,3025	~73	~18
MCM-41-D2	0,0455	0,1726	0,4071	0,4526	0,5796	~255	~45
MCM-41-D3	0,0674	0,1283	0,7599	0,8274	0,8883	~664	~92
100 °C							
MCM-41	0,0066	0,0501	-----	0,0066	0,0501	~6	~4
MCM-41-M1	0,0041	0,0340	0,0900	0,0941	0,1241	~80	~11
MCM-41-M2	0,0030	0,0216	0,4257	0,4286	0,4473	~445	~49
MCM-41-M3	0,0052	0,0290	0,8104	0,8155	0,8394	~1016	~115
MCM-41-D1	0,0078	0,0418	0,0875	0,0953	0,1293	~85	~13
MCM-41-D2	0,0048	0,0327	0,4071	0,4119	0,4397	~453	~51
MCM-41-D3	0,0069	0,0359	0,7599	0,7669	0,7958	~1077	~117

Fonte: Autoria própria.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO (MOFS)

6.1 Caracterização das MOFs

Antes do levantamento de isotermas de adsorção dos gases de interesse, é importante avaliar algumas propriedades estruturais e texturais das MOFs construídas, bem como examinar desvios em relação a dados experimentais.

Utilizando-se uma molécula esférica como sonda com diâmetro cinético referente à molécula de N₂ (d = 3,6 Å), estimam-se propriedades texturais das MOFs utilizando a metodologia proposta por Connolly (1983) definida no módulo Atom Volume & Surfaces (*Materials Studio Inc.*). A Tabela 9 mostra os resultados obtidos.

Tabela 9 – Propriedades texturais das MOFs.

MOF	d _{pore} (Å)	ρ _{moF} (g/m ³)	S _{acc} (m ² /g)	V _{free} (cm ³ /g)
Cu-BTC	5/9	0,88	2696	0,78
IRMOF-1	12/15	0,59	3118	1,31
UiO-66	8/11	1,20	2482	0,41

Fonte: Autoria própria.

Entre as três MOFs, a isoreticulada é o adsorvente que apresenta os maiores valores de área superficial e volume livre de poros, seguido da Cu-BTC e UiO-66. Os valores encontrados nesse estudo estão próximos aos reportados em muitos trabalhos teóricos e experimentais. Liang, Marshall e Chaffee (2009), ao medirem isotermas de N₂ a 77K, estimaram a área superficial BET do cristal Cu-BTC igual a 1.571 m²/g. Resultado similar foi publicado por García-Perez *et al.* (2009), em que o valor de S_{acc} encontrado foi igual a 1.366 m²/g. Jung *et al.* (2013), ao avaliarem o comportamento da MOF-5 em elevadas pressões, mostram uma área superficial igual a 2.547 m²/g.

Anteriormente, no estudo experimental proposto por Millward e Yaghi (2005), observou-se um valor de 2.833 m²/g para área superficial BET da IRMOF-1. Babarao, Hu e Jiang (2007) estimam para a IRMOF-1 valores de S_{acc} e V_{free} iguais a 2.833 m²/g e 0,79 cm³/g, respectivamente. Yang *et al.* (2008), em um estudo teórico, reportam valores de S_{acc} e V_{free} iguais a 2.368 m²/g e 0,82 cm³/g para a Cu-BTC e 3.748 m²/g e 1,36 cm³/g para IRMOF-1.

Na MOF de zircônio, o estudo de Cavka *et al.* (2008) observou um valor de S_{acc} igual a $1.187 \text{ m}^2/\text{g}$. Cmarik *et al.* (2012) realizaram medidas experimentais de $1.105 \text{ m}^2/\text{g}$ e $0,55 \text{ cm}^3/\text{g}$ para S_{acc} e V_{free} , respectivamente. Em um estudo mais recente, Hong e Suh (2014) reportam um valor de área superficial igual a $1.057 \text{ m}^2/\text{g}$.

A MOF UiO-66 apresenta maiores diferenças em relação ao experimento para os dados de área superficial. A explicação para essa discrepância está associada a imperfeições existentes nos cristais de UiO-66 sintetizados. Wu *et al.* (2013) confirmam por meio de difração de neutron de alta resolução que o metal Zr não está totalmente coordenado pelo ligantes orgânicos, o que cria defeitos na superfície do cristal.

6.2 Adsorção monocomponente

6.2.1 Adsorção de CO_2

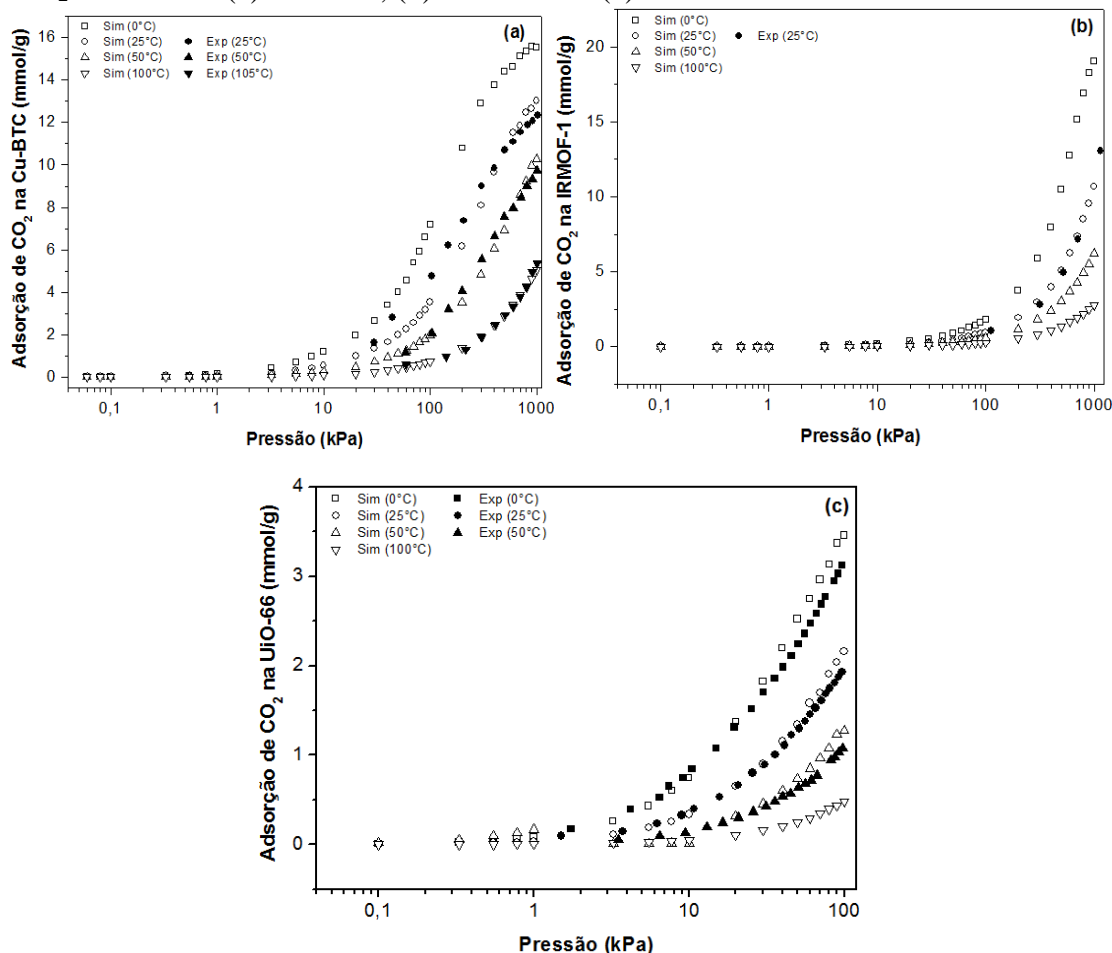
Assim como no estudo realizado com a NaX e a MCM-41, a etapa inicial no estudo das MOFs será a validação dos modelos desenvolvidos mediante comparação com dados experimentais. Dessa forma, procedeu-se à obtenção de isotermas monocomponentes de CO_2 , N_2 , O_2 e NO_2 em uma ampla faixa de temperatura e pressão.

A Figura 9 (a-c) mostra o perfil de adsorção de CO_2 puro nas três MOFs investigadas. Nota-se que os modelos adotados para a Cu-BTC, IRMOF-1 e UiO-66 apresentam excelentes resultados, apresentando erros em comparação ao experimento de no máximo 17%. Infelizmente, estudos experimentais de adsorção de CO_2 em MOFs a elevadas temperaturas são escassos. Mesmo assim, considerando a idealidade dos modelos desenvolvidos, a simplificação na utilização de um campo de força genérico para representar as 3 MOFs e o perfil das isotermas encontradas considera-se representativo nos modelos assumidos.

Do ponto de vista da capacidade de adsorção, observa-se que a Cu-BTC retém mais dióxido de carbono que as outras MOFs. Estima-se uma capacidade de adsorção à baixa pressão (100 kPa) igual a 3,55 e 0,75 mmol/g a 25 e 100 °C, respectivamente. Na IRMOF-1, os valores encontrando são iguais a 0,95, e 0,27 mmol/g nas mesmas condições anteriormente citadas. Já para a UiO-66, calculam-se valores aproximadamente iguais a 2,16 e 0,48 mmol/g à baixa e alta temperatura e a 100 kPa.

A Tabela 10 detalha os resultados de capacidade de adsorção monocomponente de CO_2 nas três MOFs investigadas nesta tese e compara com outros adsorventes, também dessa classe de sólidos, disponíveis na literatura.

Figura 62 – Comparação entre resultados simulados e experimentais da adsorção de CO₂ nas MOFs: (a) Cu-BTC, (b) IRMOF-1 e (c) UiO-66.



Fonte: Dados experimentais para Cu-BTC (LIANG; MARSHALL; CHAFFEE, 2009), IRMOF-1 (MILLWARD; YAGHI, 2005) e UiO-66 (HONG; SUH, 2014).

A Figura 63 mostra “instantâneos” na corrida de adsorção de CO₂ no interior das MOFs em diferentes pressões. Observa-se na Cu-BTC que o dióxido de carbono, a baixo carregamento (10 kPa), se acomoda nos bolsos laterais dentro das pequenas gaiolas octaédricas (ver Figura 63a). Com o aumento da carga (100 kPa), observa-se que as moléculas do gás tendem a ocupar regiões próximas aos sítios metálicos da MOF, ou seja, nas cavidades próximas aos átomos de cobre (ver Figura 63d). A localização do CO₂ no interior da Cu-BTC está de acordo com outros estudos teóricos, a citar: Yang *et al.* (2007), Wang *et al.* (2011), Grajciar *et al.* (2011) e Gutierrez-Sevillano *et al.* (2013).

Tabela 10 – Comparação entre capacidades de adsorção de CO₂ nas MOFs obtidas neste trabalho e disponíveis na literatura.

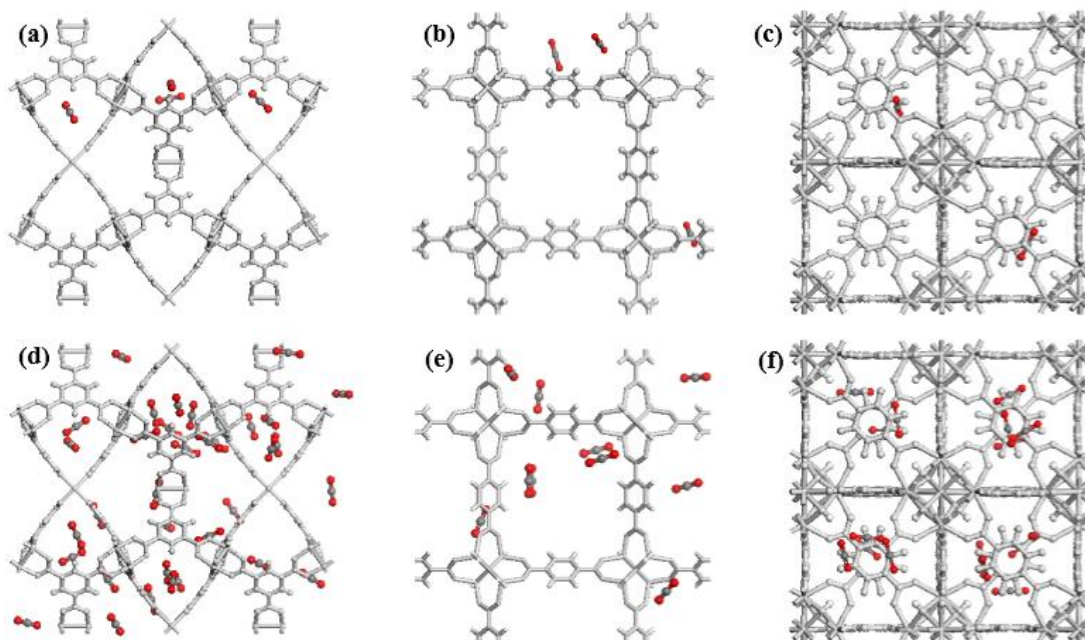
Material	T(°C) ^[a]	pCO ₂ (kPa) ^[b]	p (kPa) ^[c]	q (mmol g ⁻¹) ^[d]	S _{CO₂/N₂}	Método ^[e]	Referência
Cu-BTC	25	100	100	3,55	---	GCMC	Esse estudo
Cu-BTC	100	100	100	0,75	---	GCMC	Esse estudo
IRMOF-1	25	100	100	0,95	---	GCMC	Esse estudo
IRMOF-1	100	100	100	0,27	---	GCMC	Esse estudo
UiO-66	25	100	100	2,16	---	GCMC	Esse estudo
UiO-66	100	100	100	0,48	---	GCMC	Esse estudo
MIL-53	30	100	100	0,50	---	EM	Finsky <i>et al.</i> (2009)
MIL-101	30	100	100	1,50	---	AV	Ye <i>et al.</i> (2013)
Ni-MOF-74	22	100	100	5,80	---	AV	Caskey, Wong e Matzer (2008)
Mg-MOF-74	22	100	100	8,00	---	AV	Caskey, Wong e Matzer (2008)
Zn-MOF-74	22	100	100	5,10	---	AV	Caskey, Wong e Matzer (2008)
Co-MOF-74	22	100	100	2,80	---	AV	Caskey, Wong e Matzer (2008)
PCN-61	25	100	100	2,80	---	AV	Yuan <i>et al.</i> (2010)
PCN-66	25	100	100	1,80	---	AV	Yuan <i>et al.</i> (2010)
PCN-68	25	100	100	1,40	---	AV	Yuan <i>et al.</i> (2010)
PCN-88	25	15	100	4,20	15,2	AV	Li <i>et al.</i> (2013)
PCN-200	22	15	100	0,60	205	GCMC	Wriedt <i>et al.</i> (2012)
Cu-BTC	25	15	100	0,69	15,7	GCMC	Esse estudo
Cu-BTC	100	15	100	0,13	6,4	GCMC	Esse estudo
IRMOF-1	25	15	100	0,15	5,4	GCMC	Esse estudo
IRMOF-1	100	15	100	0,04	2,3	GCMC	Esse estudo
UiO-67	25	15	100	1,00	15,9	AV	Wang <i>et al.</i> (2014)
ZIF-68	25	100	100	1,74	18,0	AV	Banerjee <i>et al.</i> (2009)
ZIF-69	25	100	100	2,23	20,0	AV	Banerjee <i>et al.</i> (2009)
ZIF-70	25	100	100	1,12	17,0	AV	Banerjee <i>et al.</i> (2009)
ZIF-78	25	100	100	2,72	50,0	AV	Banerjee <i>et al.</i> (2009)
ZIF-79	25	100	100	1,56	23,0	AV	Banerjee <i>et al.</i> (2009)
ZIF-81	25	100	100	2,23	24,0	AV	Banerjee <i>et al.</i> (2009)
ZIF-82	25	100	100	2,23	35,0	AV	Banerjee <i>et al.</i> (2009)
ZIF-95	25	100	100	0,85	18,0	AV	Banerjee <i>et al.</i> (2009)
ZIF-100	25	100	100	0,90	25,0	AV	Banerjee <i>et al.</i> (2009)

Fonte: Autoria própria. Legenda: [a] Temperatura do sistema; [b] Pressão parcial do CO₂; [c] Pressão total do sistema; [d] Capacidade de adsorção do CO₂; [e] GCMC – Grand Canonical Monte Carlo, AV – Aparato Volumétrico, EM – Espectrofotômetro de Massa.

Para a IRMOF-1, observa-se que o CO₂ inicialmente ocupa regiões centrais aos grandes poros (ver Figura 63b), e, com o aumento da pressão do sistema, as moléculas de CO₂ ocupam regiões próximas aos tetraedros de zinco (ver Figura 64e). Rowsell *et al.* (2005) encontraram esse mesmo perfil de adsorção ao realizarem o estudo de adsorção de argônio na IRMOF-1. Walton e Snurr (2007) observaram que, à baixa cobertura, o nitrogênio ocupa a região de canto (*corner region*) no interior dos grandes poros onde a energia de interação N₂-MOF foi mais forte.

Já para a MOF UiO-66, nota-se que os sítios preferenciais de adsorção de CO₂ concentram-se no interior e nas janelas das gaiolas tetraédricas tanto à baixa quanto em elevada pressão (ver Figura 63 c-f). Resultados similares foram reportados por Wiersum *et al.* (2011), onde os autores comprovam esse perfil de adsorção estimando distâncias entre o grupo -OH (MOF) com oxigênio (CO₂), em média, iguais a 2,36 Å.

Figura 63 – Instantâneos de adsorção de CO₂ nas MOFs a 25 °C: (a) Cu-BTC (10 kPa), (b) IRMOF-1 (10 kPa), (c) UiO-66 (10 kPa), (d) Cu-BTC (100 kPa), (e) IRMOF-1 (100 kPa) e (f) UiO-66 (100 kPa).



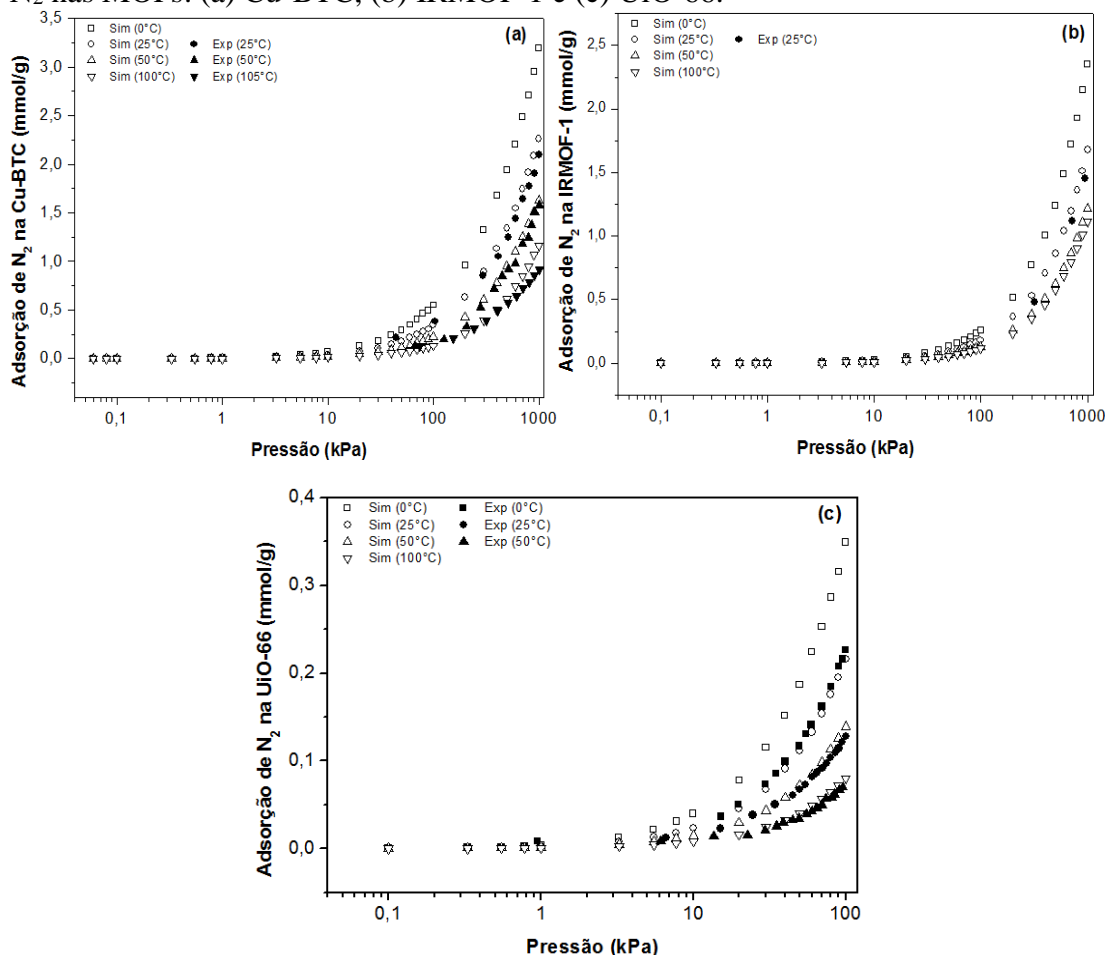
Fonte: Autoria própria.

6.2.2 Adsorção de N₂

A Figura 64 (a-c) mostra os resultados simulados de adsorção de N₂ puro nas Cu-BTC, IRMOF-1 e UiO-66. Para validação do nosso sistema, comparam-se os dados simulados

com resultados experimentais reportados por Liang, Marshall e Chaffee (2009) (Cu-BTC), Karra e Walton (2010) (IRMOF-1) e Zhang *et al.* (2012) (UiO-66). Novamente, observa-se uma boa concordância entre os dados simulados com o experimento. Além disso, a capacidade adsortiva encontrada no estudo com CO₂ repetiu-se para o N₂, ou seja, a MOF Cu-BTC adsorve 48 e 37% mais nitrogênio que a IRMOF-1 e UiO-66 a 25 e 100 °C, respectivamente. O Anexo D (Figura A-6.1) mostra a comparação da adsorção de N₂ nas MOFs utilizando diferentes modelos do adsorbato. Comparando-se com o resultado experimental, escolheu-se o modelo 3 (MURTHY *et al.*, 1980) para os ensaios com as três MOFs aqui investigadas.

Figura 64 – Comparação entre resultados simulados e experimentais da adsorção de N₂ nas MOFs: (a) Cu-BTC, (b) IRMOF-1 e (c) UiO-66.



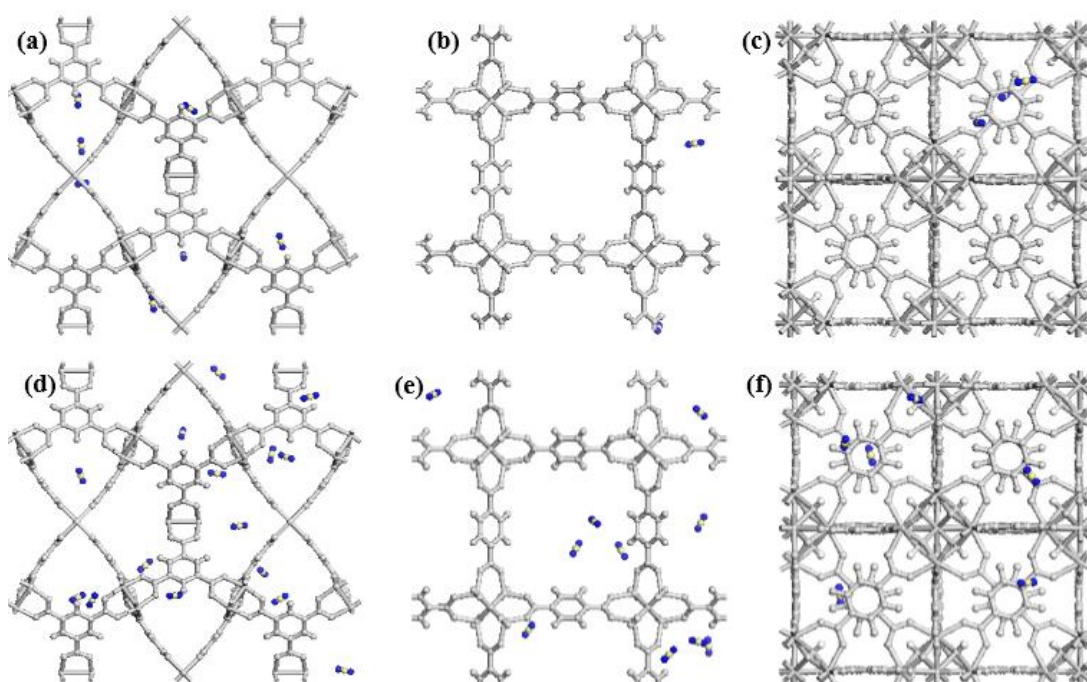
Fonte: Dados experimentais para Cu-BTC (LIANG; MARSHALL; CHAFFEE, 2009), IRMOF-1 (KARRA; WALTON, 2010) e UiO-66 (ZHANG *et al.*, 2012).

A Figura 65 (a-f) mostra as regiões em que o nitrogênio é adsorvido no interior das MOFs. Observam-se similaridades dos sítios de adsorção em relação ao estudo conduzido com

o dióxido de carbono. As moléculas de N_2 tendem a ocupar os mesmos sítios de adsorção que o CO_2 , porém em pressões maiores.

O efeito competitivo não deve ser tão acentuado no estudo de seletividade entre esses gases devido à baixa energia existente na adsorção do N_2 com as MOFs. Esse perfil é explicado pela baixa energia envolvida na interação eletrostática N_2 -MOFs e baixa interação existente entre o momento quadrupolar do gás com o campo elétrico dos sítios metálicos da MOF.

Figura 65 – Instantâneos de adsorção de N_2 nas MOFs a 25 °C: (a) Cu-BTC (100 kPa), (b) IRMOF-1 (100 kPa), (c) UiO-66 (100 kPa), (d) Cu-BTC (500 kPa), (e) IRMOF-1 (500 kPa) e (f) UiO-66 (500 kPa).



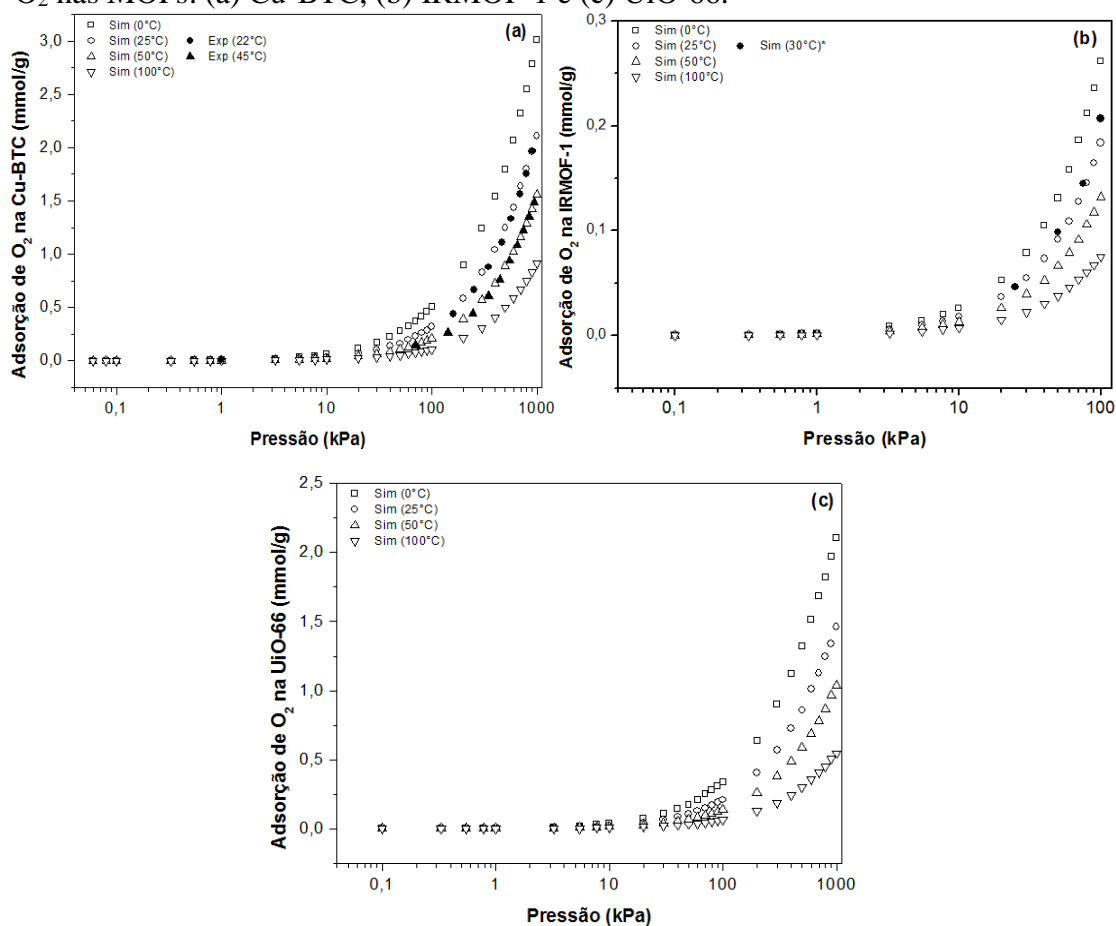
Fonte: Autoria própria.

6.2.3 Adsorção de O_2

A Figura 66 (a-c) destaca o desempenho das MOFs na retenção de oxigênio no interior de seus poros. Dados experimentais para a Cu-BTC mostram que o perfil de adsorção calculado teoricamente se assemelha com os dados experimentais reportados por Chowdhury *et al.* (2009). Para a IRMOF-1, notam-se similaridades com os dados simulados reportados por Sun *et al.* (2014). Vale ressaltar que não foram encontrados dados experimentais de adsorção de O_2 na UiO-66.

Nota-se também que, em todas as MOFs, há baixa interação do gás com os sítios metálicos dos adsorventes, assim como encontrado nos resultados de adsorção de nitrogênio. Isso pode ser comprovado pela baixa retenção de gás no interior dos sólidos porosos.

Figura 66 – Comparação entre resultados simulados e experimentais da adsorção de O₂ nas MOFs: (a) Cu-BTC, (b) IRMOF-1 e (c) UiO-66.

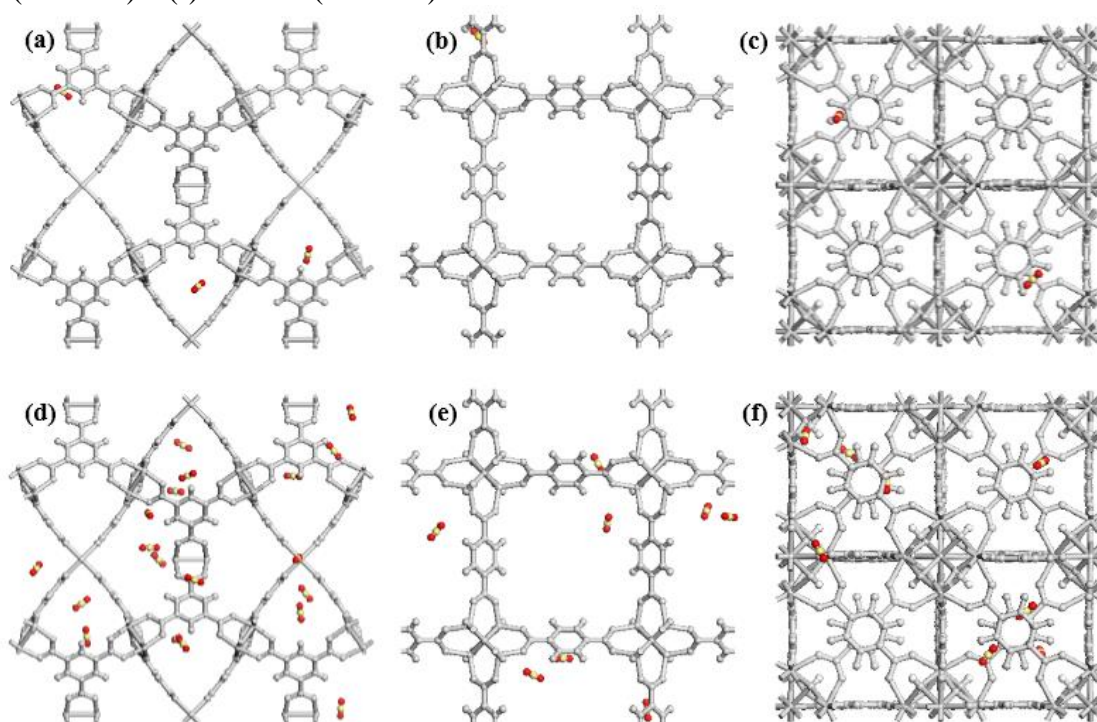


Fonte: Dado experimental para Cu-BTC (CHOWDHURY *et al.*, 2009). Dado simulado para IRMOF-1 (SUN *et al.*, 2014).

Assim como no estudo com nitrogênio, a adsorção de O₂ apresenta patamares inferiores ao do CO₂. Enquanto as MOFs adsorvem valores entre 0,95-3,55 mmol/g de CO₂ a 100 kPa e 25 °C, para o O₂, os valores nas mesmas condições de temperatura e pressão não ultrapassam 0,18-0,34 mmol/g. A explicação para essa baixa capacidade de adsorção do oxigênio está associada novamente à baixa interação e, conseqüentemente, baixa energia na interação gás-MOF. Em comparação com o CO₂ e N₂, o momento quadrupolar do O₂ é igual a $-1,33 \times 10^{-40} \text{ C m}^2$, ou seja, cerca de 4 vezes menor que o do nitrogênio ($-4,67 \times 10^{-40} \text{ C m}^2$) e 11 vezes menor que o do CO₂ ($-1,51 \times 10^{-39} \text{ C m}^2$).

A Figura 6.6 (a-f) detalha o posicionamento preferencial das moléculas de oxigênio no interior das MOFs. Em ambas pressões investigadas, os instantâneos de O₂ no interior das MOFs só confirmam o que já foi discutido nos tópicos anteriores. De fato, os sítios de adsorção preferencial para o O₂ são os mesmos relatados para o CO₂ e N₂. Anteriormente, Martín-Calvo *et al.* (2008), ao estudarem a adsorção de metano, etano, propano, dióxido de carbono e nitrogênio em uma faixa de pressão de 1-5000 kPa e a 25 °C, demonstraram a adsorção preferencial desses gases nessa região.

Figura 67 – Instantâneos de adsorção de O₂ nas MOFs a 25 °C: (a) Cu-BTC (100 kPa), (b) IRMOF-1 (100 kPa), (c) UiO-66 (100 kPa), (d) Cu-BTC (500 kPa), (e) IRMOF-1 (500 kPa) e (f) UiO-66 (500 kPa).



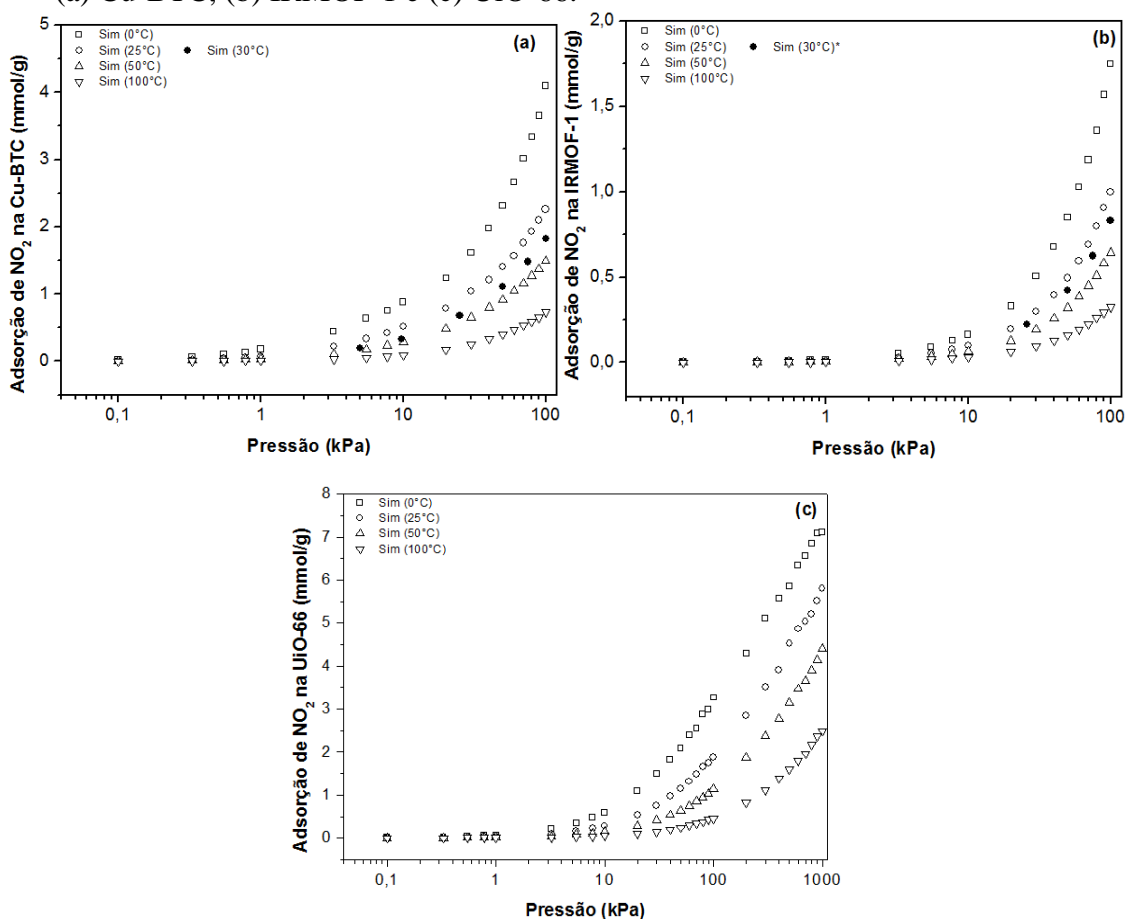
Fonte: Autoria própria.

6.2.4 Adsorção de NO₂

A Figura 68 (a-c) mostra a adsorção do gás NO₂ puro nas três MOFs investigadas, e os resultados apontam para uma elevada adsorção do referido gás. Comparando-se com o resultado exposto na Figura 62, nota-se capacidades de adsorção de NO₂ similares ao encontrado para o CO₂. Infelizmente não há relatos de dados experimentais que possam ser utilizados na validação desse sistema, apenas um trabalho teórico apresentado por Sun *et al.* (2014). Mesmo assim, considerando a boa correlação entre os dados teóricos e experimentais

apresentados nas Figuras 62, 64 e 66 e assumindo a capacidade de transferibilidade do campo de força adotado, é razoável afirmar que os sistemas Cu-BTC-NO₂, IRMOF-1-NO₂ e UiO-66-NO₂ representam o perfil de adsorção real.

Figura 68 – Comparação entre resultados simulados da adsorção de NO₂ nas MOFs: (a) Cu-BTC, (b) IRMOF-1 e (c) UiO-66.

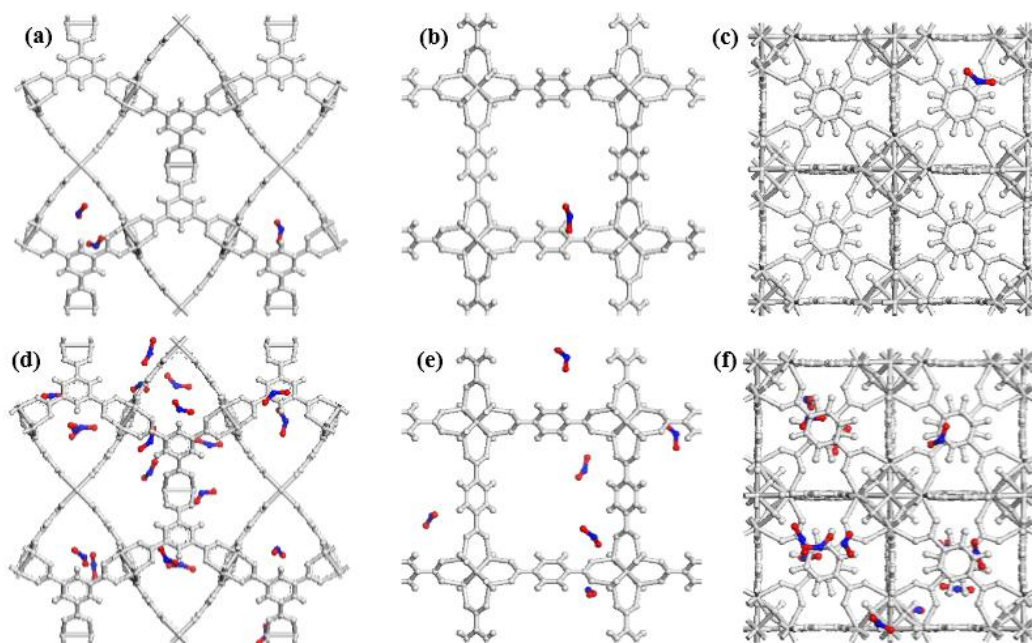


Fonte: Dados simulados de referência para Cu-BTC (SUN *et al.*, 2014) e IRMOF-1 (SUN *et al.*, 2014).

A Figura 69 revela a localização preferencial de adsorção do NO₂ nas MOFs em diferentes carregamentos. É possível perceber que o padrão de adsorção observado iniciado no estudo de adsorção de CO₂ é mantido em ambas as MOFs.

Observando individualmente cada MOF, nota-se que, na Cu-BTC, a capacidade de adsorção decresce seguindo a sequência CO₂>NO₂>N₂~O₂ em uma grande faixa de pressão e temperatura. Na UiO-66, há uma modificação nessa ordem, pois em pequenas quantidades o O₂ é mais adsorvido que o N₂. Vale ressaltar que, em pressões superiores a 350 kPa, a IRMOF-1 apresenta capacidade de adsorção superior para o dióxido de carbono e nitrogênio.

Figura 69 – Instantâneos de adsorção de NO₂ nas MOFs a 25 °C: (a) Cu-BTC (10 kPa), (b) IRMOF-1 (10 kPa), (c) UiO-66 (10 kPa), (d) Cu-BTC (100 kPa), (e) IRMOF-1 (100 kPa) e (f) UiO-66 (100 kPa).



Fonte: Autoria própria.

A explicação para esse comportamento pode ser atribuída ao elevado momento quadrupolar e momento dipolar presentes no CO₂ e NO₂ em relação aos gases N₂ e O₂, bem como ao tamanho dos poros da IRMOF-1 em relação a Cu-BTC. Liang, Marshall e Chaffee (2009) afirmam que interações entre moléculas com elevado momento quadrupolar e os sítios metálicos carregados positivamente, como na Cu-BTC, IRMOF-1 e UiO-66, geram maior retenção por adsorção. Além disso, as MOFs que apresentam sítio metálicos abertos (*Open Metal Sites – OMS*), como no caso da Cu-BTC, são favorecidas no processo de adsorção, principalmente à baixa pressão, onde a interação adsorbato-adsorvente é predominante e o efeito da interação eletrostática é acentuado (CHEN; MORRISON; DÜREN, 2012).

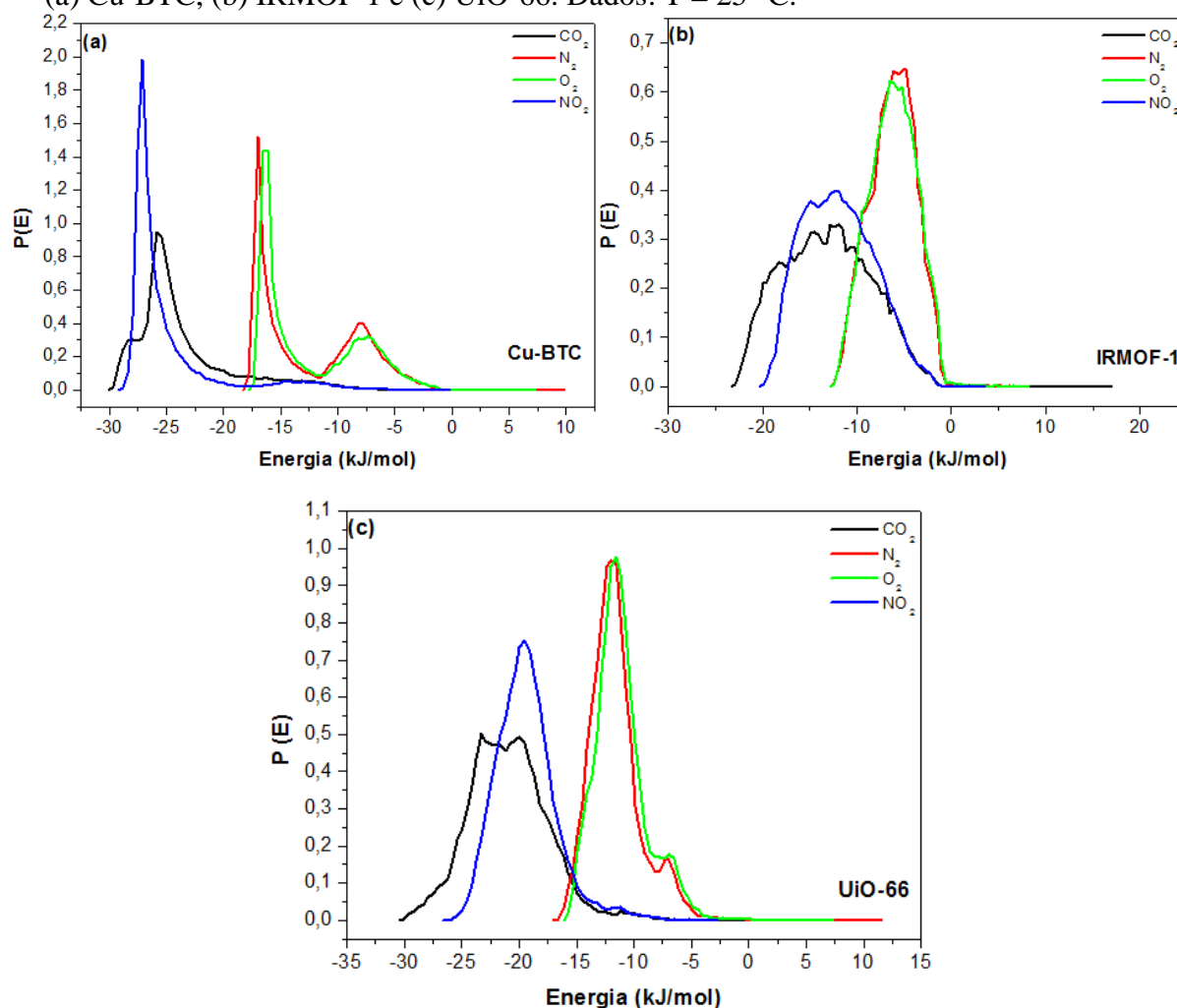
Suaves diferenças entre os resultados podem ser resultado da presença de impurezas ou defeitos nas amostras reais. No âmbito experimental, impurezas podem bloquear poros e, conseqüentemente, reduzir a capacidade de adsorção das referidas MOFs (KARRA; WALTON, 2010). Além disso, é importante destacar que os modelos das MOFs desenvolvidas nesse estudo são considerados rígidos, enquanto em amostras experimentais são muitas vezes flexíveis.

A Figura 70 evidencia a influência da exposição dos sítios metálicos das MOFs pelo histograma de energia obtido à baixa cobertura dos gases CO₂, N₂, O₂ e NO₂ nas MOFs

investigadas. Na Cu-BTC, observa-se que os gases CO_2 e NO_2 geram energias com picos na ordem de 25 kJ/mol, enquanto os gases N_2 e O_2 apresentam picos na magnitude de 16 kJ/mol (ver Figura 70a). Para a IRMOF-1 (ver Figura 70b), as energias associadas à adsorção à baixa cobertura dos gases são estimadas, aproximadamente, em 12,5 kJ/mol (CO_2 e NO_2) e 4,2 kJ/mol (N_2 e O_2). Na Figura 71c nota-se comportamento similar para a MOF UiO-66, onde se estima picos energéticos de adsorção próximos a 21 kJ/mol (CO_2 e NO_2) e 12,6 kJ/mol (N_2 e O_2).

Esses resultados estão de acordo com o estudo proposto por Supronowicz Mavrandonakis e Heine (2013). Os autores calcularam por DFT a interação de diferentes gases (CO , CO_2 , OCS , SO_2 , NO , NO_2 , N_2O , O_2 , N_2 , H_2O , H_2S , NH_3 e PH_3) com o sítio metálico da Cu-BTC e observaram que o CO_2 e NO_2 apresentam entalpia de adsorção entre 18,2-24,5 kJ/mol, enquanto o O_2 e N_2 , valores entre 5,7 – 15,5 kJ/mol.

Figura 70 – Calor de adsorção dos gases CO_2 , N_2 , O_2 e NO_2 à baixa cobertura nas MOFs: (a) Cu-BTC, (b) IRMOF-1 e (c) UiO-66. Dados: $T = 25^\circ\text{C}$.



Fonte: Autoria própria.

6.3 Estudo de seletividade

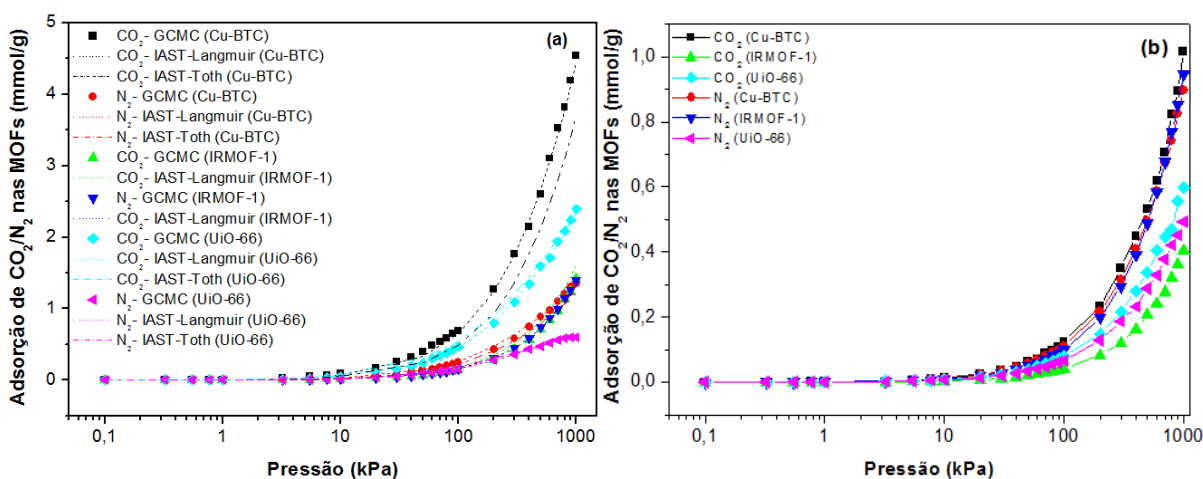
6.3.1 Seletividade CO_2/N_2

Após o estudo preliminar de adsorção monocomponente e, conseqüentemente, validação dos modelos moleculares das MOFs de cobre, zinco e zircônio com os diferentes gases, inicia-se o estudo da seletividade desses adsorventes para o dióxido de carbono.

A Figura 71(a-b) mostra o desempenho das MOFs na adsorção de CO_2 presente em uma corrente enriquecida de N_2 (85% v/v) investigadas em duas temperaturas (25 e 100°). Observa-se que, em ambas as temperaturas, a adsorção é maior seguindo a sequência Cu-BTC > UiO-66 > IRMOF-1. Os resultados à baixa temperatura e baixa pressão (100 kPa) mostram valores de capacidades de adsorção de CO_2 iguais a 0,69, 0,47 e 0,15 mmol/g.

Por outro lado, à elevada temperatura os valores máximos de carregamento não ultrapassam os 0,12, 0,08 e 0,04 mmol/g para a Cu-BTC, UiO-66 e IRMOF-1, respectivamente. Os modelos IAST-Langmuir e IAST-Toth foram utilizados para cálculos de isotermas binárias e comparados com os dados obtidos por GCMC (25 °C). Os resultados apresentam similaridades, tendo IAST-Langmuir como o modelo que prevê com mais acurácia os dados gerados por Monte Carlo. O ajuste da regressão não linear, bem como os parâmetros de entrada do modelo IAST, podem ser consultados no Anexo D (Figuras A.6.2 – A.6.4).

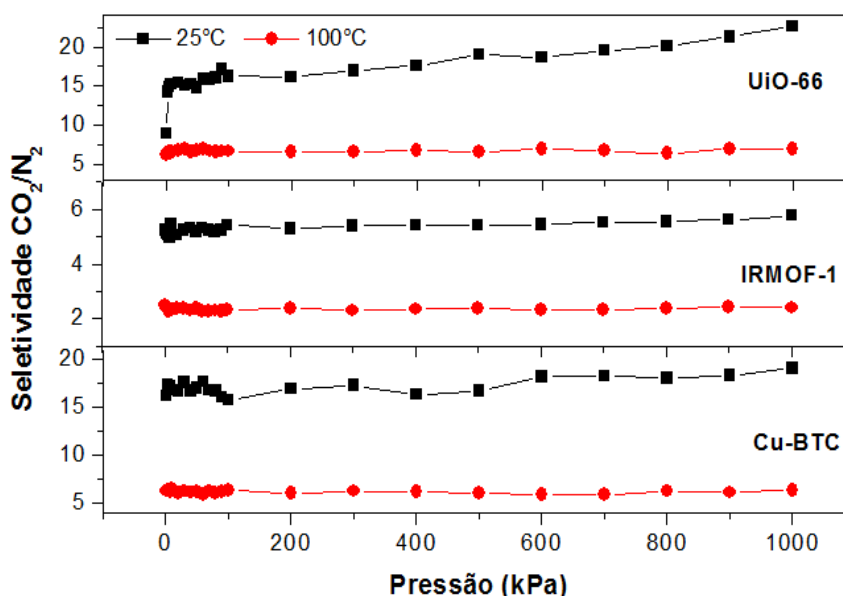
Figura 71 – Simulação de adsorção da mistura CO_2/N_2 (15:85) nas MOFs Cu-BTC, IRMOF-1 e UiO-66: (a) 25 °C e (b) 100 °C.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 72 apresenta a evolução da seletividade com o aumento da pressão do sistema. Notam-se resultados similares entre as MOFs Cu-BTC e UiO-66 nas duas temperaturas em estudo. A 25 °C, os valores de seletividade CO_2/N_2 oscilam em torno de 17. Em contrapartida, no estudo à elevada temperatura as seletividades das MOFs de cobre e zircônio caem e não ultrapassam o valor de 6,5. A IRMOF-1 apresenta os piores resultados, atingindo valores para seletividade de 6 e 2,5 a 25 e 100 °C, respectivamente.

Figura 72 – Evolução da seletividade CO_2/N_2 (15:85) com o aumento da pressão nas MOFs Cu-BTC, IRMOF-1 e UiO-66.



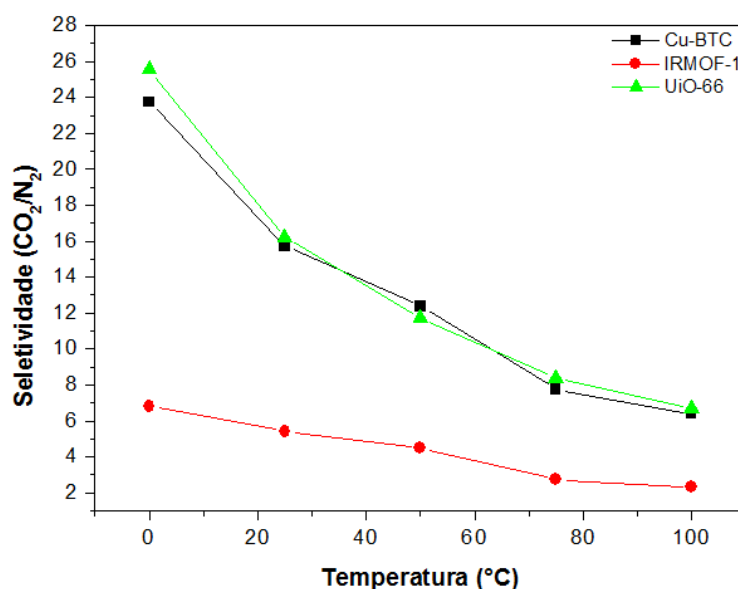
Fonte: Autoria própria.

Os resultados obtidos nesse trabalho para seletividade CO_2/N_2 estão de acordo com muitos estudos (experimentais e teóricos) publicados. Por exemplo, Yang e colaboradores (YANG *et al.*, 2007), ao estudarem adsorções binárias CO_2/N_2 (15,6:84,4) na Cu-BTC à baixa temperatura, observaram que a seletividade oscila em valores próximos a 20. Yu, Ma e Balbuena (2012) reportam valores de seletividade CO_2/N_2 (15:85 v/v) em torno de 16 a 25 °C e 0-1,6 bar na Cu-BTC. Karra e Walton (2010), ao investigarem a adsorção da mistura CO_2/N_2 (5:95) a 25 °C, estimam valores de seletividade próximos a 20 e 4 nas MOFs Cu-BTC e IRMOF-1, respectivamente.

Resultados similares também foram reportados por Martín-Calvo *et al.* (2008) ao estudarem a adsorção seletiva de CO_2/N_2 (10:90) à temperatura ambiente. Os autores reportaram nas MOFs Cu-BTC e IRMOF-1 seletividades em torno de 17 e 5,5 na faixa de

pressão de 1-1000 kPa. Para a UiO-66, o trabalho proposto por Cmarik *et al.* (2012) mostrou valores de seletividade CO_2/N_2 (15:85) próximos a 29 a 25 °C. Hu *et al.* (2015) mostram que a seletividade CO_2/N_2 (15:85) a 25 °C na UiO-66 aumenta de, aproximadamente, 15 a 19 em um intervalo de pressão de 1-100 kPa. A Figura 73 mostra a evolução da seletividade com o aumento da temperatura do sistema. Nota-se, em todas as MOFs, um perfil de decaimento no valor da seletividade; porém, em temperaturas a partir de 75 °C, percebe-se que os valores desse parâmetro tendem a oscilar em valores constantes. Observa-se que a MOF UiO-66 apresenta suaves melhorias na adsorção seletiva do CO_2 em mistura com N_2 , seguido pelas MOFs Cu-BTC e IRMOF-1.

Figura 73 – Evolução da seletividade CO_2/N_2 (15:85) com o aumento da temperatura nas MOFs Cu-BTC, IRMOF-1 e UiO-66. Dado: Pressão = 100 kPa.



Fonte: Autoria própria.

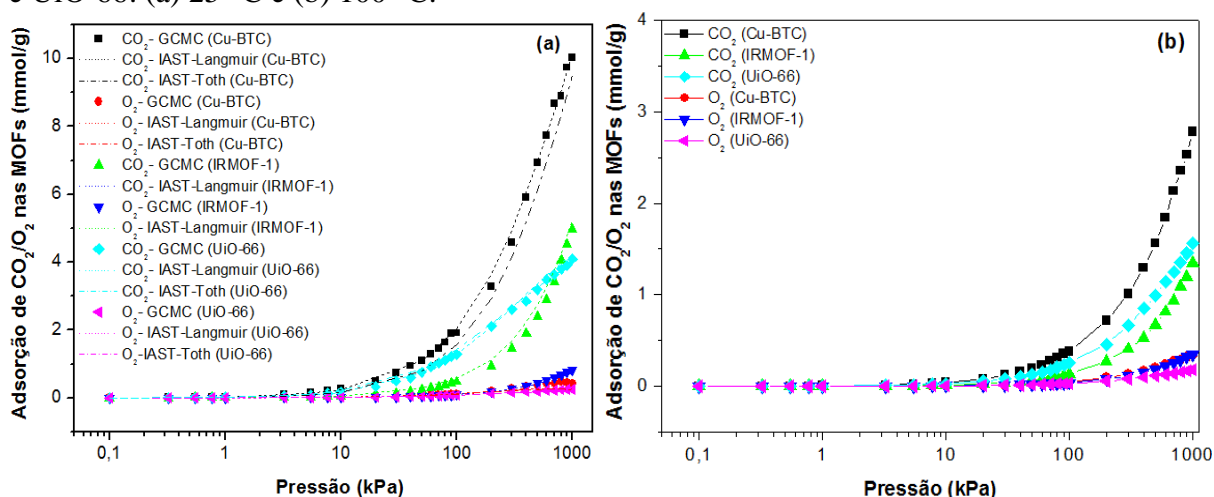
6.3.2 Seletividade CO_2/O_2

A Figura 74 (a-b) apresenta os resultados de adsorção seletiva do CO_2 contido em uma corrente equimolar com O_2 . Observa-se que o dióxido de carbono é preferencialmente adsorvido em todas as MOFs e nas duas temperaturas investigadas. Nota-se novamente que a MOF de cobre apresenta os melhores resultados de capacidade de adsorção de CO_2 , seguida das MOFs de zircônio e zinco, respectivamente. Na região de baixa pressão (100 kPa), estima-se capacidades de adsorção de CO_2 a 25 °C iguais a 1,91, 0,47 e 1,29 mmol/g, e a 100 °C iguais

a 0,38, 0,14 e 0,26 mmol/g. Os modelos IAST-Langmuir e IAST-Toth foram utilizados para validar o sistema CO_2/O_2 nas MOFs à baixa temperatura. Observa-se que o perfil de adsorção gerado por GCMC é similar ao obtido pelo método IAST em ambos os modelos.

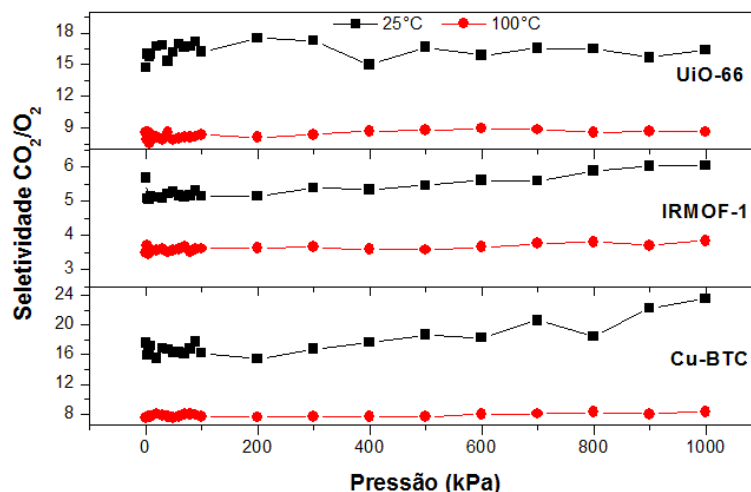
A Figura 75 mostra o perfil de seletividade CO_2/O_2 nas MOFs em diferentes temperaturas. Observa-se que a seletividade na MOF Cu-BTC apresenta um perfil crescente com o aumento da carga do sistema. À baixa pressão, a seletividade calculada é de, aproximadamente, 16 e 8 nos ensaios a 25 e 100° C, respectivamente. Com o aumento da pressão do sistema, observa-se que a seletividade oscila em torno de 18 e 8,5.

Figura 74 – Simulação de adsorção da mistura CO_2/O_2 (50:50) nas MOFs Cu-BTC, IRMOF-1 e UiO-66: (a) 25 °C e (b) 100 °C.



Fonte: Autoria própria.

Figura 75 – Evolução da seletividade CO_2/O_2 (50:50) com o aumento da pressão nas MOFs Cu-BTC, IRMOF-1 e UiO-66.

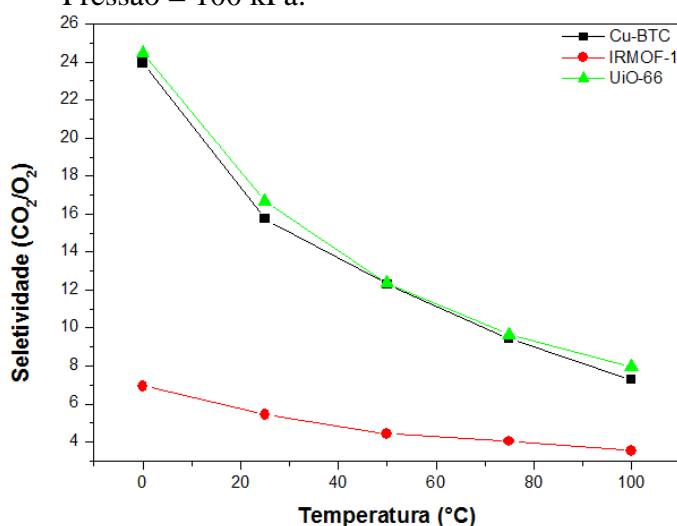


Fonte: Autoria própria.

Por outro lado, a MOF de zircônio apresenta o melhor desempenho no que diz respeito à seletividade. Observa-se que, em temperaturas elevadas, a capacidade de retenção do dióxido de carbono é superior aos outros adsorventes. Estima-se valores de seletividade S_{CO_2/O_2} em torno de 9, enquanto as MOFs de cobre e zinco apresentam seletividade próxima a 8 e 3,5.

A evolução da S_{CO_2/O_2} em função da temperatura do sistema (Figura 76) comprova a eficiência da UiO-66. Nota-se que, na ampla faixa de temperatura investigada, suaves melhorias são evidenciadas em relação à MOF de cobre. Novamente observa-se o baixo desempenho da IRMOF-1, onde se estima a S_{CO_2/O_2} , no intervalo de 0-100° C, valores entre 3,5-7,0.

Figura 76 – Evolução da seletividade CO_2/O_2 (50:50) com o aumento da temperatura nas MOFs Cu-BTC, IRMOF-1 e UiO-66. Dado: Pressão = 100 kPa.



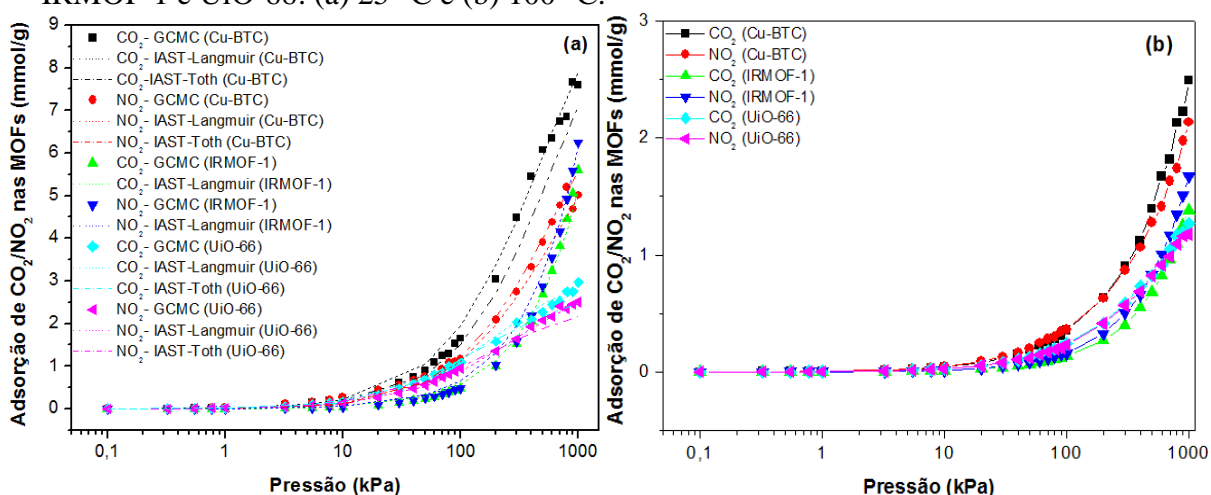
Fonte: Autoria própria.

6.3.3 Seletividade CO_2/NO_2

Considerando-se uma corrente equimolar contendo dióxido de carbono e dióxido de nitrogênio, foi avaliado o comportamento das MOFs teóricas em diferentes condições de operação. A Figura 77 (a-b) contabiliza a capacidade de adsorção de cada um desses gases à baixa e alta temperatura. Nota-se, em ambas as temperaturas, que a 100 kPa o perfil de adsorção dos gases é similar em cada MOF investigada. Novamente, os modelos IAST-Langmuir e IAST-Toth foram utilizados e encontraram-se resultados similares ao compará-los com as isotermas obtidas por simulação molecular.

Na Cu-BTC, estima-se capacidade de adsorção de CO₂ e NO₂, à baixa temperatura, iguais a 1,65 e 1,17 mmol/g, respectivamente. Com o aumento da temperatura, observa-se uma inversão nesse comportamento, encontrando-se o NO₂ com maior retenção nos poros da MOF de cobre. Estima-se capacidade de adsorção de CO₂ e NO₂ iguais a 0,35 e 0,36 mmol/g, respectivamente.

Figura 77 – Simulação de adsorção da mistura CO₂/NO₂ (50:50) nas MOFs Cu-BTC, IRMOF-1 e UiO-66: (a) 25 °C e (b) 100 °C.



Fonte: Autoria própria.

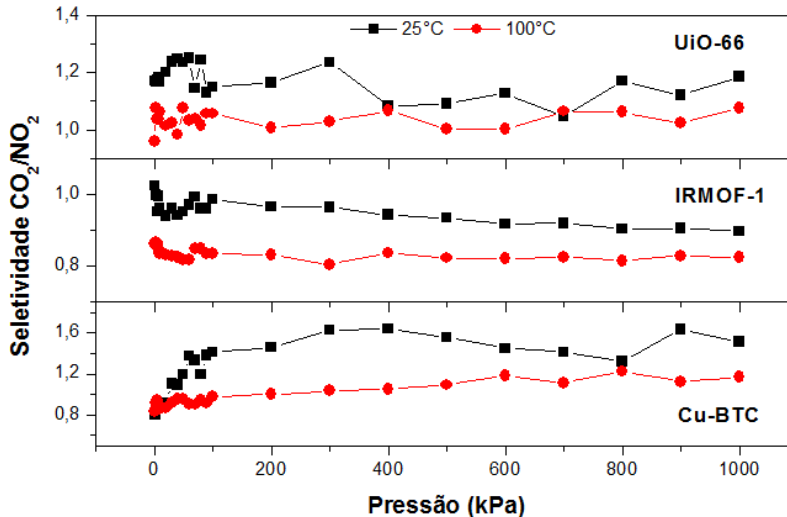
Comportamento similar também foi encontrado na IRMOF-1. À baixa temperatura a MOF retém, aproximadamente, 0,48 e 0,49 mmol/g de CO₂ e NO₂. Com o aumento da temperatura do sistema, a interação energética CO₂-IRMOF-1 diminui ainda mais em relação à interação NO₂-IRMOF-1, conseqüentemente, o dióxido de nitrogênio ocupa preferencialmente os sítios fortes da MOF. Estima-se capacidade de adsorção de 0,13 mmol/g (CO₂) e 0,16 mmol/g (NO₂).

A UiO-66 apresenta um comportamento diferente das outras duas MOFs. Apesar de se evidenciar uma forte competição entre os gases, nota-se que o dióxido de carbono interage mais fortemente com átomos que compõem a MOF de zircônio. Estima-se capacidade de adsorção de CO₂ e NO₂ na ordem de 1,1 e 0,95 mmol/g (25 °C) e 0,25 e 0,23 mmol/g (100 °C).

A natureza competitiva existente entre os gases CO₂ e NO₂ reflete diretamente em diferentes propriedades relacionadas à adsorção, entre elas a seletividade. A Figura 78 avalia a seletividade (S_{CO_2/NO_2}) com o aumento da carga do sistema. Observa-se que, ao longo da pressão, esse parâmetro tende a manter-se constante com suaves diferenças. Tanto a MOF Cu-

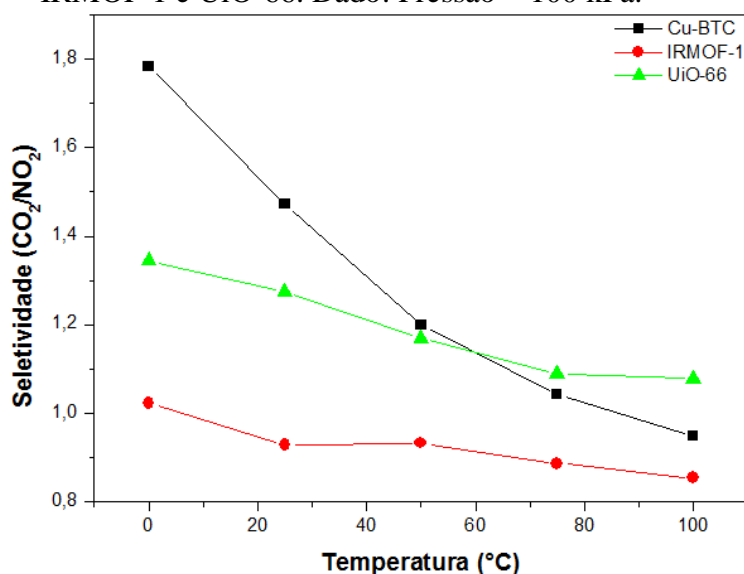
BTC quanto a IRMOF-1 apresentam adsorção seletiva ao dióxido de nitrogênio, e isso é mais bem evidenciado em temperaturas elevadas.

Figura 78 – Evolução da seletividade CO_2/NO_2 (50:50) com o aumento da pressão nas MOFs Cu-BTC, IRMOF-1 e UiO-66.



Fonte: Autoria própria.

Figura 79 – Evolução da seletividade CO_2/NO_2 (50:50) com o aumento da temperatura nas MOFs Cu-BTC, IRMOF-1 e UiO-66. Dado: Pressão = 100 kPa.



Fonte: Autoria própria.

Por outro lado, a MOF de zircônio consegue reter mais dióxido de carbono do que dióxido de nitrogênio no interior dos seus poros. O valor de $S_{\text{CO}_2/\text{NO}_2}$ na Cu-BTC oscila em

torno de 1,2 e 0,8 a 25 e 100 °C, respectivamente. A IRMOF-1 apresenta os piores resultados, encontrando-se S_{CO_2/NO_2} em torno de 1,0 (25 °C) e 0,8 (100 °C). Na UiO-66, a seletividade calculada à baixa temperatura oscila em torno de 1,1, enquanto à alta temperatura os valores estão, em média, iguais a 1,0.

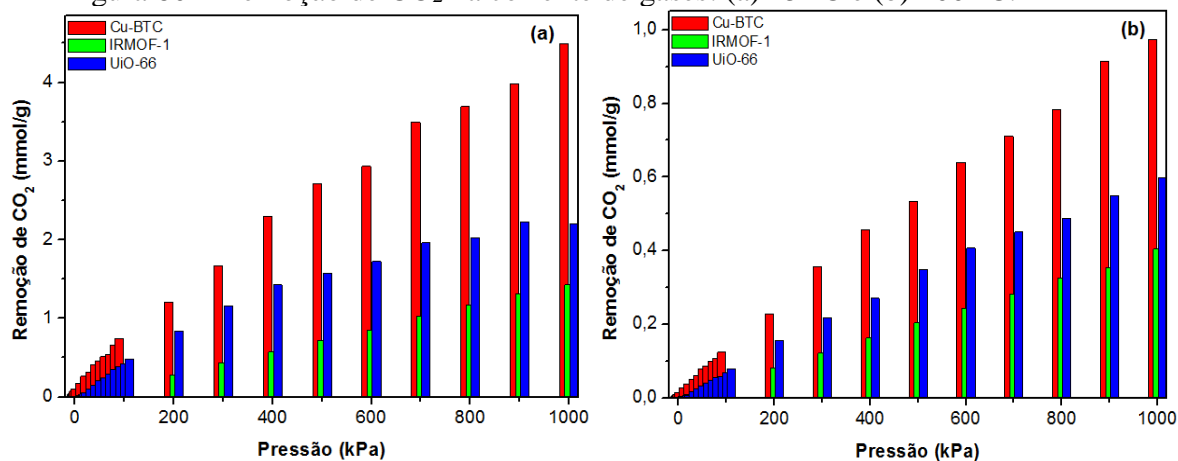
A Figura 79 mostra o efeito da S_{CO_2/NO_2} com o aumento da temperatura do sistema. Percebe-se o ponto de inflexão em 60 °C, ou seja, em temperaturas superiores a essa, a UiO-66 mostra-se com o adsorvente ideal para remover CO₂ em correntes com NO₂. Além disso, evidencia-se que a eficiência na seletividade do CO₂ nas três MOFs investigadas é pouco influenciada pela pressão do sistema e muito sensível com o aumento da temperatura.

6.4 Remoção de CO₂ em uma corrente de gases hipotética (Flue Gas)

Na tentativa de representar uma corrente de exaustão de gases próxima às condições existentes no cenário pós-combustão, utiliza-se uma corrente hipotética de gases contendo 15% de dióxido de carbono, 5% de oxigênio, 1% de dióxido de nitrogênio e 79% de nitrogênio. Assim, testaram-se as estruturas metalorgânicas desenvolvidas com o intuito de avaliar a capacidade de remoção de CO₂ da corrente, considerando a corrente de exaustão de gases seca, ou seja, sem a presença de vapor d'água na corrente.

A Figura 80 (a-b) mostra a quantidade removida de dióxido de carbono à baixa e alta temperatura. Observa-se que, em ambos os casos, a MOF de cobre remove uma maior quantidade de CO₂. Estima-se que a Cu-BTC adsorve, à baixa temperatura, 81% e 36% a mais CO₂ que a IRMOF-1 e UiO-66, respectivamente. Em elevadas temperaturas (100 °C), esse perfil é mantido calculando-se melhorias da MOF de cobre em até 67% e 35% em relação às MOFs de zinco e zircônio.

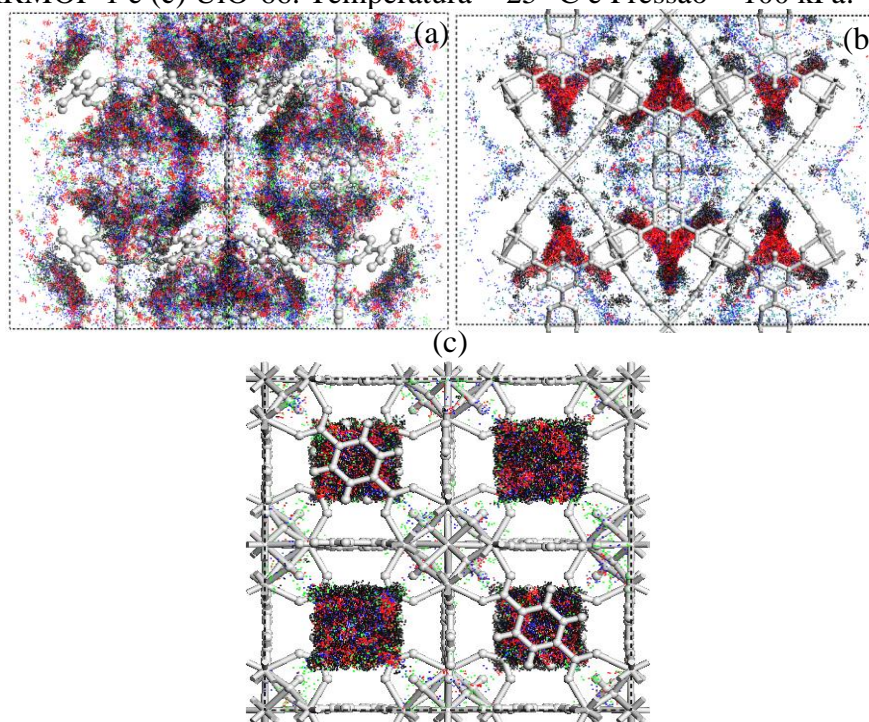
Figura 80 – Remoção de CO₂ na corrente de gases: (a) 25 °C e (b) 100 °C.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 81 detalha a distribuição de probabilidade para os centros de massa dos adsorbatos na simulação multicomponente. Na Cu-BTC é possível notar que, mesmo sendo ensaiada em baixa concentração na corrente, o dióxido de carbono e dióxido de nitrogênio dominam o preenchimento dos sítios de adsorção nas proximidades do metal. A presença de O₂ e N₂ é evidenciada apenas nos bolsos laterais.

Figura 81 – Distribuição de probabilidade para os centros de massa de CO₂ (preto), NO₂ (vermelho), N₂ (azul) e O₂ (verde): (a) Cu-BTC, (b) IRMOF-1 e (c) UiO-66. Temperatura = 25 °C e Pressão = 100 kPa.



Fonte: Autoria própria.

Na IRMOF-1, as moléculas de CO_2 e NO_2 são adsorvidas com maior intensidade energética nas proximidades do agrupamento óxido metálico. Como as regiões de canto são preenchidas rapidamente a baixo carregamento, os adsorbatos tendem a ocupar as cavidades centrais da MOF.

Na UiO-66, observa-se que predominantemente nas regiões no interior das gaiolas tetraédricas são encontrados os centros de massa dos adsorbatos. Com o aumento da pressão do sistema na adsorção multicomponente, os gases saturam rapidamente o interior dos arranjos tetraédricos e parte das moléculas (principalmente CO_2 e NO_2) migram para o interior dos arranjos octaédricos.

7 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

7.1 Conclusões

Faujasita

Neste trabalho foi investigado o desempenho de adsorventes micro e mesoporosos no estudo da captura de CO₂ em diferentes condições de operação, utilizando técnicas de simulação molecular.

O modelo da faujasita NaX conseguiu prever com boa concordância isotermas monocomponentes de CO₂, N₂ e H₂O e os binários CO₂/N₂ e CO₂/H₂O em diferentes temperaturas, bem como estimar valores de calores de adsorção na mesma ordem de grandeza de dados experimentais já reportados.

Do ponto de vista da capacidade de adsorção, nota-se que o cristal retém, aproximadamente, 14 vezes mais CO₂ que N₂. Observou-se que esse resultado foi conseguido devido à forte interação das moléculas de CO₂ com os cátions do sítio III da faujasita, ocasionado principalmente pelo elevado momento quadrupolar do referido gás. Esse desempenho foi melhorado com a inclusão do efeito da quimissorção, observando-se que todos os materiais híbridos apresentavam capacidade de adsorção e seletividade maior que a NaX não modificada, principalmente em baixa pressão.

No estudo com H₂O, observou-se a rápida saturação da zeolita (~1 kPa), que se comprovou por meio da medida de calor de adsorção (~73kJ/mol). Em comparação com dados experimentais, observou-se boa concordância, principalmente nos ensaios à baixa temperatura (<50 °C), estimando-se erros próximos a 20%. No ensaio a 100 °C, observaram-se erros mais elevados, mostrando que o modelo é pouco sensível à elevada temperatura.

Na estimativa da seletividade CO₂/N₂, observou-se que a variação de pressão do sistema pouco interferiu naquela propriedade. Por outro lado, notou-se um grande impacto na seletividade do sistema CO₂/N₂ com o aumento da temperatura, estimando-se uma variação de 200 para 25 no intervalo de 0-100 °C. Nessa abordagem, o híbrido impregnado com 3,49% em massa de dietanolamina apresentou melhor desempenho à baixa e alta temperatura.

No estudo com corrente úmida, observou-se que a presença de vapor d'água, mesmo que em pequenas quantidades (1%), foi suficiente para saturar os adsorventes e promover um drástico decaimento de adsorção de CO₂. Nos materiais híbridos o desempenho

foi também reduzido, tendo seu desempenho decrescendo na ordem NaX-M1 > NaX-D1 > NaX > NaX-T1 > NaX-MD1.

Sílica Mesoporosa

O modelo desenvolvido para a sílica MCM-41 mostrou-se eficiente e capaz de reproduzir o perfil de adsorção de CO₂ e N₂, além de propriedades texturais do material. Comparando-se com isotermas experimentais, observaram-se erros que não ultrapassam 19% em uma ampla faixa de pressão. O estudo monocomponente mostrou que a sílica adsorve cerca de quatro vezes mais CO₂ que N₂. Além disso, foi visto que as moléculas de CO₂ tendem a ser adsorvidas nas regiões próximas às paredes da sílica mesoporosa, próximas aos grupos silanóis, diferentemente das moléculas de N₂, que ocupam preferencialmente a superfície do material.

O estudo da seletividade CO₂/N₂ na MCM-41 mostrou que, à baixa temperatura, o CO₂ é preferencialmente adsorvido em todo o intervalo de pressão. No entanto, em temperaturas elevadas esse perfil é invertido, sendo o nitrogênio o gás mais retido no interior da sílica. O perfil de adsorção do sistema binário foi previsto com acurácia pelos modelos IAST-Langmuir e IAST-Toth, tendo este último melhores resultados.

Os resultados com a MCM-41 mostraram, ainda, que o modelo desenvolvido apresenta S_{CO_2/N_2} muito sensível na região de baixa pressão, ou seja, acima de 100 kPa a seletividade pouco oscila. Em relação à temperatura, esse comportamento se modifica, sendo a seletividade extremamente afetada com a variação de temperatura do sistema.

Resultado similar foi observado também avaliando-se a influência da composição molar. Apesar da elevada interação CO₂-sílica, em baixas composições molares ($y_{CO_2} < 0,1$) observou-se maior preenchimento dos poros pelo nitrogênio. O estudo em elevadas temperaturas confirma ainda mais essa tendência, indicando para uma rápida saturação e/ou baixa eficiência na remoção dos gases ácidos em um cenário mais realístico.

Ao avaliar o tamanho do mesoporo, observou-se que os poros com tamanho entre 12-17,5Å apresentam os melhores resultados na remoção de CO₂. Os resultados mostraram ainda que, à baixa pressão (<100 kPa), os materiais com menor tamanho de poro tendem a reter mais CO₂ em seu interior.

Por fim, o estudo com materiais híbridos construídos com imobilização de MEA e DEA mostrou, a princípio, uma ineficiência desses materiais, ou seja, com o aumento da massa da amina incorporada, observou-se uma redução acentuada na capacidade de adsorção de CO₂,

exceto em regiões de baixo carregamento (<10 kPa), onde os materiais híbridos mostraram suaves melhorias, comprovadas pelo cálculo do calor de adsorção à baixa cobertura.

Esses resultados mostraram que o modelo Híbrido- CO_2 não foi representativo, assumindo apenas interações eletrostáticas e de dispersão-repulsão promovidas pelo potencial de LJ12-6. Com a inclusão do efeito da reação química (quimissorção), observou-se a tendência amplamente difundida na literatura para sílicas mesoporosas, ou seja, os materiais híbridos apresentarem melhor desempenho que suas matrizes não modificadas.

Estruturas metalorgânicas

No estudo com as estruturas metalorgânicas Cu-BTC, IRMOF-1 e UiO-66, foi possível prever com acurácia o perfil de adsorção monocomponente de CO_2 , N_2 , O_2 e NO_2 em uma ampla faixa de temperatura e pressão.

Observando individualmente cada MOF, nota-se que a capacidade de adsorção decresce seguindo a sequência $\text{CO}_2 > \text{NO}_2 > \text{N}_2 \sim \text{O}_2$, sendo que, na UiO-66, há uma modificação nessa ordem, pois em pequenas quantidades o O_2 é mais adsorvido que o N_2 . Esse estudo revelou também que a MOF Cu-BTC consegue reter 2,8 vezes mais CO_2 que a IRMOF-1, e 1,5 vezes mais CO_2 que a MOF UiO-66 em elevadas temperaturas. Além disso, foi possível observar com clareza a localização preferencial desses gases no interior das MOFs investigadas.

Por meio do estudo de adsorção binário de CO_2/N_2 , CO_2/O_2 e CO_2/NO_2 , observou-se que as seletividades desses materiais são pouco afetadas pela diferença de pressão do sistema, no entanto nota-se uma sensibilidade acentuada com a evolução da temperatura. No sistema CO_2/N_2 , percebem-se resultados similares entre as MOFs Cu-BTC e UiO-66, estimando-se valores de seletividade iguais a 17 (25 °C) e 6,5 (100 °C). A IRMOF-1 apresentou menor desempenho, encontrando-se valores de $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ a 25 e 100 °C iguais a 6 e 2,5, respectivamente.

Nos sistemas CO_2/O_2 e CO_2/NO_2 observou-se que a MOF de cobre retém mais CO_2 que as outras duas MOFs, porém a seletividade CO_2/O_2 e CO_2/NO_2 medidas em elevadas temperaturas foi maior na MOF de zircônio. Além disso, esse resultado revelou a natureza competitiva entre os gases CO_2 e NO_2 no processo de adsorção das MOFs.

No ensaio multicomponente, onde todos os gases foram considerados em uma corrente hipotética, observou-se que tanto à baixa quanto à alta temperatura a MOF de cobre remove uma maior quantidade de CO_2 que as outras MOFs. Os resultados mostraram que Cu-BTC remove 67% e 35% a mais CO_2 que a IRMOF-1 e UiO-66 a 100 °C, e 81% e 26% a mais CO_2 que a IRMOF-1 e UiO-66 a 25 °C.

7.2 Sugestões para trabalhos futuros

Esse estudo evidenciou a complexidade que existe na indústria no que diz respeito à captura de dióxido de carbono em uma mistura de gases típica do processo pós-combustão. Mesmo se tratando de um estudo teórico, observou-se a necessidade de simplificações nos modelos moleculares, bem como nas técnicas de simulação molecular. Além disso, o “estado da arte” na área de adsorção de gases, especialmente com os gases ácidos, aponta ainda para uma infinidade de adsorventes micro e mesoporosos não testados e sequer experimentados a nível teórico. Nesse contexto, como sugestão, propõe-se investigar novas matrizes sólidas (com e sem impregnação), assumindo também uma corrente de gases mais realística, ou seja, envolvendo outros gases, como SO₂, NO e CO, entre outros contaminantes.

REFERÊNCIAS

- AHMED, S.; RAMLI, A.; YUSUP, S. CO₂ adsorption study on primary, secondary and tertiary amine functionalized Si-MCM-41. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 51, p. 230-238, 2016.
- ALAERTS, L. *et al.* Probing the lewis acidity and catalytic activity of the metal – Organic framework [Cu₃(btc)₂] (BTC=Benzene-1,3,5-tricarboxylate). **Chemistry European Journal**, v. 12, p. 7353-7363, 2006.
- ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. **Computer simulation of liquids**. [S.l]: Ed. Oxford Press, 1987.
- ALOTHMAN, Z. A.; APBLETT, A. W. Metal ion adsorption using polyamine-functionalized mesoporous materials prepared from bromopropyl-functionalized mesoporous silica. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, p. 581-590, 2010.
- ARAÚJO, J. C. S. **Levantamento experimental e modelagem da adsorção de gás natural em materiais porosos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2004.
- BABARAO, R.; HU, Z.; JIANG, J. Storage and separation of CO₂ and CH₄ in silicalite, C₁₆₈ schwarzite, and IRMOF-1: A comparative study from Monte Carlo simulation. **Langmuir**, v. 23, p. 659-666, 2007.
- BAE, Y-S.; YAZAYDIN, A. O.; SNURR, R. Q. Evaluation of the BET method for determining surface areas of MOFs and zeolites that contain ultra-micropores. **Langmuir**, v. 26, p. 5475-5483, 2010.
- BAERLOCHER, C. L. B.; OLSON, D. H. **Atlas of Zeolite Framework Types**. 6. ed. [S.l]: [s.n], 2007.
- BAERLOCHER, C.; MEIER, W. M.; OLSON, D. H. **Atlas of zeolites framework types**. Fifth Revised Edition. Elsevier: Amsterdam, 2001.
- BANERJEE, R. *et al.* Control of pore size and functionality in isorecticular zeolitic imidazolate frameworks and their carbon dioxide selective capture properties. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, p. 3875-3877, 2009.
- BARRER, R. M. Synthesis and reactions of mordenite. **Journal of the Chemical Society**, v. 21, n. 58, 1948.
- BARRER, R. M.; GIBBONS, R. M. Zeolitic carbon dioxide: energetics and equilibria in relation to exchangeable cations in faujasite. **Transactions of the Faraday Society**, v. 61, p. 948-961, 1965.
- BEAUVAIS, C.; BOUTIN, A.; FUCHS, A. H. Adsorption of water in zeolite sodium – faujasite: A molecular simulation study. **Comptes Rendus Chimie**, v. 8, p. 485-490, 2005.

BELMABKHOUT, Y.; SAYARI, A. Adsorption of CO₂ from dry gases on MCM-41 silica at ambient temperature and high pressure. 2: Adsorption of CO₂/N₂, CO₂/CH₄ and CO₂/H₂ binary mixtures. **Chemical Engineering Science**, v. 64, p. 3.729-3.735, 2009b.

BELMABKHOUT, Y.; SERNA-GUERRERO, R.; SAYARI, A. Adsorption of CO₂ from dry gases on MCM-41 silica at ambient temperature and high pressure.1: Pure CO₂ adsorption. **Chemical Engineering Science**, v. 64, p. 3721-3728, 2009a.

BEN-MANSOUR, R. *et al.* Carbon capture by physical adsorption: Materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations – A review. **Applied Energy**, v. 161, p. 225-255, 2016.

BERENDSEN, H. J. C.; GRIGERA, J. R.; STRAATSMA, T. P. The missing term in effective pair potentials. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 91, p. 6269-6271, 1987.

BEZERRA, D. P. *et al.* Adsorption of CO₂ on nitrogen-enriched activated carbon and Zeolite 13X. **Adsorption**, v. 17, p. 235-246, 2011.

_____. CO₂ adsorption in amine-grafted zeolite 13X. **Applied Surface Science**, v. 314, p. 314-321, 2014.

BEZUS, A. G. *et al.* Molecular statistical calculation of the thermodynamic adsorption characteristics of zeolites using the atom-atom approximation. Part 1 – Adsorption of methane by zeolite NaX. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 74, p. 367-379, 1978.

_____. Molecular-statistical calculation of the thermodynamics adsorption characteristics of ethane adsorption by zeolite NaX and NaY. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 45, p. 386-395, 1973.

BLOMEN, E.; HENDRIKS, C, NEELE, F. Capture technologies: improvements and promising developments. **Energy Procedia**, v. 1, p. 1505-1512, 2009.

BOGER, T. *et al.* Influence of the aluminum content on the adsorptive properties of MCM-41. **Microporous Materials**, v. 8, p. 79-91, 1997.

BONENFANT, D. *et al.* Advances in principal factors influencing carbon dioxide adsorption on zeolites. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 9, p. 01-07, 2008.

BOZBIYIK, B. *et al.* Adsorption and Separation of n-hexane and cyclohexane on the UiO-66 Metal-Organic Framework. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 183, p. 143-149, 2014.

BRANDANI, F.; RUTHVEN, D. M. The effect of water on the adsorption of CO₂ and C₃H₈ on type X zeolites. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, p. 8339-8344, 2004.

BRECK, D. W. **Zeolite Molecular Sieve**. New York: John Wiley & Sons, 1974.

BRUNAUER, S. *et al.* On a theory of the van der Waals adsorption of gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, p. 1723-1732, 1940.

BUHRE, B. J. P. *et al.* Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 31, p. 283-307, 2005.

BUILES, S. *et al.* Analysis of CO₂ adsorption in amine-functionalized porous silicas by molecular simulations. **Energy & Fuels**, v. 29, p. 3855-3862, 2015.

BUILES, S.; VEGA, L. F. Effect of immobilized amines on the sorption properties of solid materials: Impregnation versus grafting. **Langmuir**, v. 29, p. 199-206, 2012b.

_____. Understanding CO₂ capture in amine-functionalized MCM-41 by molecular simulation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 3017-3024, 2012a.

BURDYN, T.; STRUCHTRUP, H. Hydrid membrane / cryogenic separation of oxygen from air for use in the oxy-fuel process. **Energy**, v. 35, p. 1884-1897, 2010.

CAPLOW, M. Kinetics of carbamate formation and breakdown. **Journal of the American Chemical Society**, v. 90, p. 6795-6803, 1968.

CASKEY, S. R.; WONG-FOY, A. G.; MATZGER, A. J. Dramatic tuning of carbon dioxide uptake via metal substitution in a coordination polymer with cylindrical pores. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, p. 10870-10871, 2008.

CASTELLAN, G. W. **Adsorção sobre sólidos: em fenômenos de superfície**. 3. ed. Físico-Química, Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 1978.

CASTILLO, J. M. *et al.* Evaluation of various water models for simulation of adsorption in hydrophobic zeolites. **Molecular Simulation**, v. 35, p. 1.067-1.076, 2009.

CASTILLO, J. M.; VLUGT, T. J. H.; CALERO, S. Understanding water adsorption in Cu-BTC metal-organic frameworks. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 112, p. 15.934-15.939, 2008.

CAVENATI, S.; GRANDE, C. A.; RODRIGUES, A. E. Adsorption equilibrium of methane, carbon dioxide, and nitrogen on zeolite 13X at high pressures. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 49, p. 1.095-1.101, 2004.

_____. Metal Organic Framework Adsorbent for Biogas Upgrading. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, p. 6.333-6.335, 2008.

CAVKA, J. H. *et al.* A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, p. 13.850-13.851, 2008.

CHAFFEE, A. L. *et al.* Webley, CO₂ capture by adsorption: materials and process development. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 1, p. 11-18, 2007.

CHANG, S. C. *et al.* Analyzing adsorption characteristics of CO₂, N₂ and H₂O in MCM-41 silica by molecular simulation. **Applied Surface Science**, v. 331, p. 225-233, 2015.

CHARPENTIER, J. C. Among the trends for a modern chemical engineering, the third paradigm: The time and length multiscale approach as an efficient tool for process intensification and product design and engineering. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 88, p. 248-254, 2010.

CHATTI, R. Amine loaded zeolites for carbon dioxide capture: Amine loading and adsorption studies. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 121, p. 84-89, 2009.

CHEN, C. Y. *et al.* Engineering strategies for simultaneous enhancement of C-phycoerythrin production and CO₂ fixation with *Spirulina platensis*. **Bioresource Technology**, v. 145, p. 307-312, 2013.

CHEN, J. *et al.* Mesoporous carbon spheres: synthesis, characterization and supercapacitance. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 4, p. 1063-1073, 2009.

CHEN, L.; MORRISON, C.A.; DÜREN, T. Improving predictions of gas adsorption in metal-organic frameworks with coordinatively unsaturated metal sites: model potentials, ab initio parametrization and GCMC simulations. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 899-909, 2012.

CHOI, J. G.; DO, D. D.; DO, H. D. Surface diffusion of adsorbed molecules in porous media: monolayer, multilayer, and capillary condensation regimes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, p. 4.005- 4.031, 2001.

CHOI, S. W.; BAE, H. K. Adsorption of CO₂ on amine-impregnated mesoporous MCM-41 silica. **KSCE Journal of Civil Engineering**, v. 18, p. 1.977-1.983, 2014.

CHOI, S.; DRESE, J. H.; JONES, C. W. Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources. **ChemSusChem**, v. 2, p. 796-854, 2009.

CHOUHARY, V. R.; MAYADEVI, S.; SINGH, A. P. Sorption isotherms of methane, ethane, ethene and carbon dioxide on NaX, NaY and Na-mordenite zeolites. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 91, p. 2.935-2.944, 1995.

CHOWDHURY, P. *et al.* Comparison of adsorption isotherms on Cu-BTC metal organic frameworks synthesized from different routes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 117, p. 406-413, 2009.

CHUI, S. S. Y. *et al.* A chemically functionalizable nanoporous material. **Science**, v. 283, p. 1.148-1.150, 1999.

CMARIK, G. E. *et al.* Tuning the adsorption properties of UiO-66 via ligand functionalization. **Langmuir**, v. 28, p. 15.606-15.613, 2012.

COASNE, B. *et al.* Molecular simulation of nitrogen adsorption in nanoporous silica. **Langmuir**, v. 26, p. 10.872-10.881, 2010.

COASNE, B.; PELLENQ, R. J. M. A grand canonical Monte Carlo study of capillary condensation in mesoporous media: Effect of the pore morphology and topology. **Journal of Chemical Physics**, v. 121, p. 3.767-3.774, 2004b.

_____. Grand canonical Monte Carlo simulation of argon adsorption at the surface of silica nanopores: Effect of pore size, Pore morphology, and surface roughness. **Journal of Chemical Physics**, v. 120, p. 2.913-2.922, 2004a.

CONNOLLY, M. L. Solvent-accessible surfaces of proteins and nucleic acids. **Science**, v. 221, p. 709-713, 1983.

CORMA, A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. **Chemical Reviews**, v. 97, p. 2.373-2.419, 1997.

CORTÉS, E. B. *et al.* Water adsorption on zeolite 13X: Comparison of the two methods based on mass spectrometry and thermogravimetry. **Adsorption**, v. 16, p. 141-146, 2010.

COUTINHO, K. Método Monte Carlo aplicado à simulação de líquidos. **Livro de Resumos da VII Escola Brasileira de Estruturas Eletrônicas**, p. 48-73, 2000.

DECOSTE, J. B. *et al.* A UiO-66 analogue with uncoordinated carboxylic Acids for the broad-spectrum removal of toxic Chemicals. **New Journal of Chemistry**, v. 39, p. 2.396-2399, 2015.

DENG, H. *et al.* Adsorption equilibrium for sulfur dioxide, nitric oxide, carbon dioxide, nitrogen on 13X and 5A zeolites. **Chemical Engineering Journal**, v. 188, p. 77-85, 2012.

DI LELLA, A. *et al.* Molecular simulation studies of water physisorption in zeolites. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 8, p. 5.396-5.406, 2006.

DU, C.; YANG, H. Investigation of the physicochemical aspects from natural kaolin to Al-MCM-41 mesoporous materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 369, p. 216-222, 2012.

DUBBELDAM, D. *et al.* Exceptional negative Thermal expansion in isorecticular metal-organic frameworks. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, p. 4.496-4.499, 2007.

DUERINCK, T. *et al.* Understanding hydrocarbon adsorption in the UiO-66 metal-organic framework: separation of (un)saturated linear, branched, cyclic adsorbates, including stereoisomers. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, p. 12.567-12.578, 2013.

DUNNE, J. A. *et al.* Calorimetric heats of adsorption and adsorption isotherms. 2. O₂, N₂, Ar, CO₂, CH₄, C₂H₆, and SF₆ on NaX, H-ZSM-5, and Na-ZSM-5 zeolites. **Langmuir**, v. 12, p. 5.896-5.904, 1996.

DÜREN, T.; SNURR, R. Q. Assessment of isorecticular metal-organic frameworks for adsorption separations: a molecular simulation study of methane/n-butane mixtures. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 15.703-15.708, 2004.

DZHIGIT, O. M. *et al.* Heats of adsorption of water vapour on X-zeolites containing Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ and Cs⁺ cations. **Transactions of the Faraday Society**, v. 67, p. 458-467, 1971.

EBNER, A. D.; RITTER, J. A. State-of-the-art Adsorption and Membrane Separation Processes for Carbon Dioxide Production from Carbon Dioxide Emitting Industries. **Separation Science and Technology**, v. 44, p. 1.273-1.421, 2009.

EDDAOUDI, M. *et al.* Modular chemistry: secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks. **Accounts of Chemical Research**, v. 34, p. 319-330, 2001.

_____. Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage. **Science**, v. 295, p. 469-472, 2002.

EICHHORN, H. Ueber die Einwirkung verdünnter Salzlösungen auf Silicate. **Annals of Physics**, v. 181, p. 126-133, 1958.

FIGUEROA, J. D. *et al.* Advances in CO₂ capture technology – The U.S. department of energy's carbon sequestration program. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 2, p. 09-20, 2008.

FINSY, V. *et al.* Separation of CO₂ mixtures with the MIL-53(Al) metal-organic framework. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 120, p. 221-227, 2009.

FISHER II, J. C.; TANTHANA, J.; CHUANG, S. C. Oxide – supported tetraethylenepentamine for CO₂ capture. **AIChE**, v. 28, p. 589-598, 2009.

FRANCHI, R. S.; HARLICK, P. J. E.; SAYARI, A. Applications of pore-expanded mesoporous silica. 2. Development of a high-capacity, water-tolerant adsorbent for CO₂. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 8.007-8.013, 2005.

FRENKEL, D.; SMIT, B. **Understanding Molecular Simulation**. New York: Ed. Academic Press, 2002.

GARCÍA-PEREZ, E. *et al.* Identification of adsorption sites in Cu-BTC by experimentation and molecular simulation. **Langmuir**, v. 25, p. 1.725-1.731, 2009.

GHOULI, A. *et al.* Adsorption of CO₂, CH₄ and their Binary Mixture in Faujasite NaY: a combination of molecular simulations with gravimetry-manometry and microcalorimetry Measurements. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 119, p. 117-128, 2009.

GIL, M. *et al.* Monoamine-grafted MCM-48: an efficient material for CO₂ removal at low partial pressures. **Chemical Engineering Journal**, v. 175, p. 291-297, 2011.

GIRALDO, L. F. *et al.* Mesoporous silica applications. **Macromolecular Symposia**, v. 258, p. 129-141, 2007.

GOMES, V. A. M. **Campos de força para predição da adsorção em faujasitas: metodologia empírica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

GOMES, V. A. M. *et al.* Easily tunable parameterization of a force field for gas adsorption on FAU zeolites. **Adsorption**, v. 21, p. 25-35, 2015.

GONÇALVES, D. V. **Simulação molecular da adsorção de gases em estruturas metalorgânicas mesoporosas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

GRAJCIAR, L. *et al.* Understanding adsorption in Cu-BTC MOF: Comparing combined DFT ab initio calculations with microcalorimetry experiments. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 17.925-17.933, 2011.

GRANATO, M. A. *et al.* Adsorption of xylene isomers in MOF UiO-66 by molecular simulation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 190, p. 165-170, 2014.

GRANDJEAN, F. Optical study of the absorption of the heavy vapors by certain zeolites. **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences**, v. 149, p. 866-868, 1910.

GRAY, M. L. *et al.* Improved immobilized carbon dioxide capture sorbents. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1.449-1.455, 2005.

_____. Performance of immobilized tertiary amine solid sorbents for the capture of carbon dioxide. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 2, p. 03-08, 2008.

GUILLOT, B. A reappraisal of what we have learnt during three decades of computer simulations on water. **Journal of Molecular Liquids**, v. 101, p. 219-260, 2002.

GUSTAFSSON, M. **Metal–organic frameworks (MOFs) for heterogeneous catalysis**. PhD Thesis, Stockholm University, Sweden, 2012.

GUTIERÉRRIZ-SEVILLANO. J. J. *et al.* Molecular simulation investigation into the performance of Cu–BTC metal–organic frameworks for carbon dioxide – methane separations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, p. 20.453-20.460, 2011.

_____. Adsorption of hydrogen sulfide on metal-organics frameworks. **RSC Advances**, v. 3, p. 14.737-14.749, 2013.

HARRIS, J. G.; YUNG, K. H. Carbon dioxide's liquid-vapor coexistence curve and critical properties as predicted by a simple molecular model. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, p. 12.021-12.024, 1995.

HE, Y.; SEATON, N. A. Experimental and computer simulation studies of the adsorption of ethane, carbon dioxide, and their binary mixtures in MCM-41. **Langmuir**, v. 19, p. 10.132-10.138, 2003.

_____. Heats of adsorption and adsorption heterogeneity for methane, ethane, and carbon dioxide in MCM-41. **Langmuir**, v. 22, p. 1.150-1.155, 2006.

HEFTI, M. *et al.* Adsorption equilibrium of binary mixtures of carbon dioxide and nitrogen on zeolites ZSM-5 and 13X. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 215, p. 215-228, 2015.

HINKOV, I. *et al.* Carbon dioxide capture by adsorption (Review). **Journal of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 51, p. 609-626, 2016.

HO, L. N. *et al.* Enhanced CO₂ solubility in hybrid MCM-41: Molecular simulation and experiments. **Langmuir**, v. 27, p. 8.187-8.197, 2011.

HO, M. T.; ALLINSON, G. W.; WILEY, D. E. Reducing the cost of CO₂ capture from flue gases using pressure swing adsorption. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, p. 4.883-4.890, 2008.

HOEGER, C. *et al.* **Cryogenic CO₂ capture for improved efficiency at reduced cost.** Proceedings of the AIChE Annual Meeting, November 2010.

HOFFMANN, F. *et al.* Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, p. 3216-3251, 2006.

HONG, D. H.; SUH, M. P. Enhancing CO₂ separation ability of a metal-organic framework by post-synthetic ligand exchange with flexible aliphatic carboxylates. **Chemistry – A European Journal**, v. 20, p. 426-434, 2014.

HORCAJADA, P. *et al.* Flexible porous metal-organic frameworks for a controlled drug delivery. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, p. 6.774-6.780, 2008.

HU, Z. *et al.* Combination of optimization and metalated-ligand exchange: an effective approach to functionalize UiO-66(Zr) MOFs for CO₂ separation. **Chemistry – A European Journal**, v. 21, p. 17.246-17.255, 2015.

HUANG, Y. Y. Adsorption in AgX and AgY zeolites by carbon monoxide and other simple molecules. **Journal of Catalysis**, v. 32, p. 482-491, 1974.

HUNGER, J. *et al.* Adsorption structures of water in NaX studied by DRIFT spectroscopy and neutron powder diffraction. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 342-353, 2006.

IDEM, R. *et al.* Pilot plant studies of the CO₂ capture performance of aqueous MEA and mixed MEA/MDEA solvents at the University of Regina CO₂ capture technology development plant and the boundary dam CO₂ capture demonstration plant. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 2.414-2.420, 2006.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **2017 News.** 2017. Disponível em: <<https://www.iea.org/newsroom/news/2017/>>. Acesso em: 01 set. 2017.

JADHAV, P. D. *et al.* Monoethanol amine modified zeolite 13X for CO₂ adsorption at different temperatures. **Energy & Fuels**, v. 21, p. 3.555-3.559, 2007.

JIANG, T. *et al.* Stability and characterization of mesoporous molecular sieve using natural clay as a raw material obtained by microwave irradiation. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 4797-4805, 2008.

JING, Y. Molecular simulation of MCM-41: Structural properties and adsorption of CO₂, N₂ and flue gas. **Chemical Engineering Journal**, v. 220, p. 264-275, 2013.

JOOS, L.; SWISHER, J. A.; SMIT, B. Molecular simulation study of the competitive adsorption of H₂O and CO₂ in zeolite 13X. **Langmuir**, v. 51, p. 15.936-15.942, 2013.

JUNG, J. Y. *et al.* Limitations and high pressure behavior of MOF-5 for CO₂ capture. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, p. 14.319-14.327, 2013.

KAMARUDIN, K. S. N.; ALIAS, N. Adsorption performance of MCM-41 impregnated with amine for CO₂ removal. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 332-337, 2013.

KANEKO, K.; CRACKNELL, R. F.; NICHOLSON, D. Nitrogen adsorption in slit pores at ambient temperatures: Comparison of simulation and experiment. **Langmuir**, v. 10, p. 4.606-4.609, 1994.

KANNICHE, M. *et al.* Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO₂ capture. **Applied Thermal Engineering**, v. 30, p. 53-60, 2010.

KAO, H. M.; WU, J. D.; CHENG, C. C. Direct synthesis of vinyl-functionalized cubic mesoporous silica SBA-1. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 88, p. 319, 2006.

KARRA, J. R.; WALTON, K. S. Effect of Open Metal Sites on Adsorption of Polar and Nonpolar Molecules in Metal Organic Framework Cu-BTC. **Langmuir**, v. 24, p. 8.620-8.626, 2008.

_____. Molecular simulations and experimental studies of CO₂, CO, and N₂ adsorption in metal-organic frameworks. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 15.735-15.740, 2010.

KASSIM, M. A. *et al.* Enzymatic saccharification of dilute alkaline pre-treated microalgal (*Tetraselmis suecica*) biomass for biobutanol production. **International Journal of Biological, Biomolecular, Agricultural, Food and Biotechnological Engineering**, v. 8, p. 1.006-1.011, 2014.

KASSIM, M. A.; MENG, T. K. Carbon dioxide (CO₂) biofixation by microalgae and its potential for biorefinery and biofuel production. **Science of the Total Environment**, v. 584, p. 1.121-1.129, 2017.

KATOH, M. *et al.* Adsorption characteristics of ion-exchanged ZSM-5 zeolites for CO₂/N₂ mixtures. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 226, p. 145-150, 2000.

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

KESKIN, S.; SHOLL, D. S. Screening metal-organic framework materials for membrane-based methane/carbon dioxide separations. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 14.055-14.059, 2007.

KIM, I.; SVENDSEN, H. F. Heat of absorption of carbon dioxide (CO₂) in monoethanolamine (MEA) and 2-(aminoethyl)ethanolamine (AEEA) solutions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, p. 5.803-5.809, 2007.

KIM, J. M.; STUCKY, G. D. Synthesis of highly ordered mesoporous silica materials using sodium silicate and amphiphilic block copolymers. **Chemical Communications**, p. 1.159, 2000.

KIM, J. N. *et al.* Non-isothermal Adsorption of nitrogen-carbon dioxide mixture in a fixed bed of zeolite-X. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 27, p. 45-51, 1994.

KISELEV, A. V.; DU, P. Q. Molecular statistical calculation of the thermodynamic adsorption characteristics of zeolites using the atom-atom approximation. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 77, p. 01-15, 1981.

KNUDSEN, J. N. *et al.* Experience with CO₂ capture from coal flue gas in pilot-scale: testing of different amine solvents. **Energy Procedia**, v. 1, p. 783-790, 2009.

KOH, C. A. *et al.* Experimental and computer simulation studies of the removal of carbon dioxide from mixtures with methane using AlPO₄-5 and MCM-41. **Langmuir**, v. 15, p. 6.043-6.049, 1999.

KRESGE, C. T. *et al.* Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, v. 359, p. 710-712, 1992.

KUMAR, P. *et al.* Mesoporous materials prepared using coal fly ash as the silicon and aluminium source. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, p. 3.285-3.290, 2001.

KUPPLER, R. J. *et al.* Potential applications of metal-organic frameworks. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 253, p. 3.042-3.066, 2009.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Current status and challenges on microalgae based carbon capture. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 10, p. 456-469, 2012.

LAMIA, N. *et al.* Adsorption of propane, propylene and isobutane on a metal-organic framework: molecular simulation and experiment. **Chemical Engineering Science B**, v. 64, p. 3.246-3.259, 2009.

LE, M. U. T.; LEE, S. Y.; PARK, S. J. Preparation and characterization of PEI-loaded MCM-41 for CO₂ capture. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 12.340-12.346, 2014.

LEE, J. S. *et al.* Adsorption Equilibria of CO₂ on Zeolite 13X and Zeolite X/Activated Carbon Composite. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 47, p. 1.237-1.242, 2002.

LENNARD-JONES, J. E. Processes of adsorption and diffusion on solid surfaces. **Transactions of the Faraday Society**, v. 28, p. 333-359, 1932.

LEUNG, D. Y. C.; CARAMANNA, G.; MAROTO-VALER, M. M. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 426-443, 2014.

LI, H. *et al.* Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework, **Nature**, v. 402, p. 276-279, 1999.

LI, J. R. *et al.* Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 255, p. 1.791-1.823, 2011.

_____. Porous materials with pre-designed single-molecule traps for CO₂ selective adsorption. **Nature Communications**, v. 4, p. 1.538-1.545, 2013.

LIANG, Z.; MARSHALL, M.; CHAFFEE, A. L. CO₂ Adsorption – based separation by metal-organic framework (Cu-BTC) versus zeolite (13X). **Energy & Fuels**, v. 23, p. 2.785-2.789, 2009.

LIMA, A. E. O. **Estudo da captura de CO₂ utilizando adsorventes modificados via simulação molecular**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

LIMA, A. E. O. *et al.* **Estudo da adsorção da mistura CO₂/N₂/O₂/NO₂ nas MOFs Cu-BTC e UiO-66 através de simulação molecular**. In: XI ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, Aracaju-SE, 2016.

LIMA, A. E. O.; GOMES, V. A. M.; LUCENA, S. M. P. Theoretical study of CO₂:N₂ adsorption in faujasite impregnated with monoethanolamine. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 32, p. 663-669, 2015.

LIMA, A. E. O.; GONÇALVES, D. V.; LUCENA, S. M. P. **Estudo da adsorção de CO₂/N₂ em MCM-41 previsto por simulação molecular**. In: ANAIS DO X ENCONTRO BRASILEIRO DE ADSORÇÃO, Guarujá-SP, 2014.

LIN, Y. *et al.* Metal-organic frameworks for carbon dioxide capture and methane storage. **Advanced Energy Materials**, v. 7, p. 01-29, 2017.

LIU, J. *et al.* Progress in adsorption-based CO₂ capture by metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 41, p. 2.308-2.322, 2012.

LIU, L. **Multicomponent metal-organic framework**. PhD Thesis, Massey University, Manawatu, New Zeland, 2015.

LLEWELLYN, P. L. *et al.* How hydration drastically improves adsorption selectivity for CO₂ over CH₄ in the flexible chromium terephthalate MIL-53. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, p. 7751-7754, 2006.

LLWELLYN, P.; MAURIN, G. Gas adsorption microcalorimetry and modelling to characterize zeolites and related materials. **Comptes Rendus Chimie**, v. 8, p. 283-302, 2005.

LÓPEZ-ARANGUREN, P. *et al.* Understanding the Performance of New Amine-Functionalized Mesoporous Silica Materials for CO₂ Adsorption. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, p. 15.611-15.619, 2014.

LÓPEZ-RENDÓN, R.; MORA, M. A.; ALEJANDRE, J. Molecular dynamics simulations of aqueous solutions of ethanolamines. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 14.652-14.658, 2006.

LOWENSTEIN, W. The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates. **American Mineralogist**, p. 92-96, v. 39, 1954.

LUCENA, S. M. P. **Simulação molecular da adsorção de hidrocarbonetos em aluminofosfatos**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade de Campinas, Campinas, 2006.

MADDOX, M. W.; GUBBINS, K. E. Molecular simulation of fluid adsorption in buckytubes and MCM-41. **International Journal of Thermophysics**, v. 15, p. 1.115-1.123, 1994.

MADDOX, M. W.; OLIVIER, J. P.; GUBBINS, K. E. Characterization of MCM-41 using molecular simulation: Heterogeneity effects. **Langmuir**, v. 13, p. 1.737-1.745, 1997.

MAGINN, E. J. **Molecular theory and modeling chemical engineering**. Notre Dame, USA: University of Notre Dame, 1997.

MARGINN, E. J.; ELLIOTT, J. R. Historical perspective and current outlook for molecular dynamics as a chemical engineering tool. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, p. 3.059-3.078, 2010.

MARTÍN-CALVO, A. *et al.* Molecular simulations for adsorption and separation of natural gas in IRMOF-1 and Cu-BTC metal-organic frameworks. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, p. 7.085-7.091, 2008.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. **Química Nova**, v. 29, p. 358-364, 2006.

MAURIN, G. *et al.* Adsorption of argon and nitrogen in X-faujasites: relationships for understanding the interactions with monovalent and divalent cations. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 79, p. 53-59, 2005c.

_____. Adsorption of non polar and quadrupolar gases in siliceous faujasite: Molecular simulations and experiments. **Adsorption**, v. 11, p. 331-336, 2005a.

MAURIN, G.; LLEWELLYN, P. L.; BELL, R. G. Adsorption mechanism of carbon dioxide in faujasites: Grand canonical monte carlo simulations and microcalorimetry measurements. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 16.084-16.091, 2005b.

McEWEN, J.; HAYMAN, J. D.; YAZAYDIN, A. O. A comparative study of CO₂, CH₄ and N₂ adsorption in ZIF-8, Zeolite-13X and BPL activated carbon. **Chemical Physics**, v. 412, p. 72-76, 2013.

MEDEIROS, J. L.; VERSIANI, B. M.; ARAÚJO, O. Q. F. A model for Pipeline Transportation of Supercritical CO₂ Geological Storage. **Journal of Pipeline Engineering**, v. 7, p. 253-279, 2008.

MEEK, S. T.; GREATHOUSE, J. A.; ALLENDORF, M. D.; Metal-organic frameworks: a rapidly growing class of versatile nanoporous materials. **Advanced Materials**, v. 23, p. 249-267, 2011.

MELÉNDEZ-ORTIZ, H. I. *et al.* Preparation of spherical MCM-41 molecular sieve at room temperature: Influence of the synthesis conditions in the structural properties. **Ceramics International**, v. 38, p. 6.353-6.358, 2012.

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

MERA, H. A.; GOMEZ-BALLESTEROS, J. L.; BALBUENA, P. B. Structure and Dynamics of Carbon Dioxide, Nitrogen, Water, and Their Mixtures in Metal Organic Frameworks. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 59, p. 2.973-2.981, 2014.

METROPOLIS, N. *et al.* Equation of state calculations by fast computing machines. **The Journal of Chemical Physics**, v. 21, p. 1.087, 1953.

MILEO, P. G. M. **Utilização da simulação molecular na predição da acumulação de alcanos em estruturas metalorgânicas**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

MILLWARD, A. R.; YAGHI, O. M. Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature. **Journal of the American Chemical Society**, p. 127, p. 17.998-17.999, 2005.

MILTON, R. M. Molecular sieve science and technology: a historical perspective. In: Zeolite Synthesis, ACS Symposium Series 398 (eds M.L. Occelli and H.E. Robson). **American Chemical Society**, Washington, p. 01-10, 1989.

MOHAMEDALI, M. *et al.* **Review of recent developments in CO₂ capture using solid materials: Metal Organic Frameworks (MOFs)**. In: MOYA, B. L.; POUS, J. (Org.). Greenhouse Gases. [S.l]: InTech, 2016.

MORENO, M. J. R. *et al.* CO₂ adsorption at high pressures in MCM-41 and derived alkali-containing samples: the role of the textural properties and chemical affinity. **Journal of Porous Materials**, v. 23, p. 1.155-1.162, 2016.

MUELLER, U. *et al.* Metal-organic frameworks-prospective industrial applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, p. 626-636, 2006.

MURTH, C. S. *et al.* Additive effective potentials for nitrogen. **Molecular Physics**, v. 41, p. 1.387-1.399, 1980.

MYERS, A. L.; PRAUSNITZ, J. M. Thermodynamics of mixed-gas adsorption. **AIChE Journal**, v. 11, p. 121-127, 1965.

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

OLAJIRE, A. A. CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications – A review. **Energy**, v. 35, p. 2.610-2.628, 2010.

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

OLIVIER, J. G. J.; JANSSENS-MAENHOUT, G.; PETERS, J. A. H. W. **Trends in global CO₂ emissions**. Tech. Rep., PBL Netherlands Environmental Assessment Agency, Ispra, Italy, 2012.

PAKSERESHT, S.; KAZEMEINI, M.; AKBARNEJAD, M. M. Equilibrium isotherms for CO, CO₂, CH₄ and C₂H₄ on the 5. A molecular sieve by a simple volumetric apparatus. **Separation and Purification Technology**, v. 28, p. 53-60, 2002.

PELLENQ, R. J. M.; ROUSSEAU, B.; LEVITA, P. E. A Grand Canonical Monte Carlo study of argon Adsorption / condensation in mesoporous silica glasses. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 2, p. 1.207-1.212, 2001.

PETUSHKOV, A. **Synthesis and characterization of nanocrystalline and mesoporous zeolites**. PhD Thesis, University of Iowa, USA, 2011.

PFAFF, I.; KATHER, A. Comparative thermodynamic analysis and integration issues of CCS steam power plants based on oxy-combustion with cryogenic or membrane based air separation. **Energy Procedia**, v. 1, p. 495-502, 2009.

PILLAI, R. S.; PETER, S. A.; JASRA, R. V. CO₂ and N₂ adsorption in alkalimetalionex changed X-Faujasite: Grand canonical Monte Carlo simulation and equilibrium adsorption studies. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 162, p.143-151, 2012.

PIRES, J. C. M. *et al.* Recent developments on carbon capture and storage: An overview. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, p. 1446-1460, 2011.

PIRNGRUBER, G. D. The role of extraframework cations in the adsorption of CO₂ on faujasite Y, **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, p. 13.534-13.546, 2010.

PLANT, D. F. *et al.* CO₂ adsorption in alkali cation exchanged Y faujasites: a quantum chemical study compared to experiments. **Chemical Physics Letters**, v. 426, p. 387-392, 2006.

RADA, Z. H. **Adsorption of gases (CO₂, CH₄) using novel porous materials (MOFs)**. PhD Thesis, Curtin University, Bentley, Austrália, 2006.

RAMLI, A.; AHMED, S.; YUSUP, S. Effect of monoethanolamine loading on the physicochemical properties of amine-functionalized Si-MCM-41. **Sains Malaysiana**, v. 43, p. 253-259, 2014.

RAPPÉ, A. K. *et al.* Application of a universal force field to organic molecules. **Journal of the Chemical Society**, p. 114, 1992.

RAVIKOVITCH, P. I. *et al.* Unified Approach to pore size characterization of microporous carbonaceous materials from N₂, Ar and CO₂ adsorption isotherms. **Langmuir**, v. 16, p. 2.311-2.320, 2000.

RAY, S. *et al.* A new MCM-41 supported HPF₆ catalyst for the library synthesis of highly substituted 1,4-dihydropyridines and oxidation to pyridines: report of one-dimensional packing towards LMSOMs and studies on their photophysical properties. **Green Chemistry**, v. 15, p. 1.910-1.924, 2013.

REED, T. B.; BRECK, D.W. Crystalline zeolites. II. Crystal structure of synthetic zeolite, type A. **Journal of the American Chemical Society**, v. 78, p. 5.972-5.977, 1956.

RIVERA-RAMOS, M. E. *et al.* Separation of CO₂ from light gas mixtures using ion-exchanged silicoaluminophosphate nanoporous sorbents. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, p. 5.602-5.610, 2008.

ROCHELLE, G. T. Amine scrubbing for CO₂ capture. **Science**, v. 325, p. 1.652-1.654, 1960.

ROQUE-MALHERBE, R. M. A. **Adsorption and diffusion in nanoporous materials**. Boca Raton: CRC Press, 2007. ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. Adsorption by Powders & Porous Solids. **Academic Press**, San Diego, v. 1, [s.n], 1999.

ROUQUEROL, J. *et al.* Recommendations for the characterization of porous solids. **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, p. 1.739-1.758, 1994.

ROWSELL, J. L. C. *et al.* Gas adsorption sites in a large-pore metal-organic framework. **Science**, v. 309, p. 1.350-1.354, 2005.

ROWSELL, J. L. C.; YAGHI, O. M. Strategies for hydrogen storage in metal-organic frameworks. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, p. 4.670-4.679, 2005.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. Ed. John Wiley & Sons: New York, 1984.

SABOUNE, R. **Carbon dioxide adsorption by metal organic frameworks – Synthesis, Testing and Modeling**. PhD Thesis, University of Western Ontario, Canadá, 2013.

SAMANTA, A. *et al.* Post-combustion CO₂ capture using solid sorbents: a review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 1.438-1.463, 2012.

SAYARI, A.; BELMABKHOUT, Y.; SERNA-GUERRERO, R. Flue gas treatment via CO₂ adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 760-774, 2011.

SEAN, D.; YOSHIO, I. **Zeolites**. Chemical Economics Handbook, SRI Consulting, 2009.

SEBESTYEN, V. M. **Synthesis and characterization of metal-organic frameworks**. PhD Thesis, University of Bath, Reino Unido, 2015.

SHAO, W. *et al.* Adsorption of CO₂ and N₂ on synthesized NaY zeolite at high temperatures. **Adsorption**, v. 15, p. 497-505, 2009.

SILVA, F. W. M. *et al.* Adsorption microcalorimetry applied to the characterisation of adsorbents for CO₂ capture. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 90, p. 1.372-1.380, 2012.

SILVINO, P. F. G. **Modelagem molecular aplicada à caracterização de carbono ativado via isoterma de adsorção**. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

_____. **Uso de modelos virtuais para caracterização de carbono ativado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

SING, K. S. W. *et al.* Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, p. 603-619, 1982.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 54, p. 201-218, 1982.

SIRIWARDANE, R. V.; SHEN, M. S.; FISHER, E. P. Adsorption of CO₂ on zeolites at moderate temperatures. **Energy & Fuels**, v. 19, p. 1.153-1.159, 2005.

SON, W. J.; CHOI, J. S.; AHN, W. S. Adsorptive removal of carbon dioxide using polyethyleneimine-loaded mesoporous silica materials. **Microporous Mesoporous Materials**, v. 113, p. 31-40, 2008.

SONG, K. *et al.* Post-treatment of mesoporous material with high temperature for synthesis super-microporous materials with enhanced hydrothermal stability. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 5.843-5.846, 2009.

SONGOLZADEH, M. *et al.* Carbon Dioxide Separation from Flue Gases: A Technological Review Emphasizing Reduction in Greenhouse Gas Emissions. **The Scientific World Journal**, v. 1, p. 01-34, 2014.

SONGOLZADEH, M.; RAVANCHI, M. T.; SOLEIMANI, M. Carbon Dioxide Capture and Storage: A general review on Adsorbents. *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear. **Materials and Metallurgical Engineering***, v. 6, p. 900-907, 2012.

SPRINGER, U. The market for tradable GHG permits under the Kyoto Protocol: a survey of model studies. **Energy Economics**, v. 25, p. 527-551, 2003.

STUART, R. B. *et al.* Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). **Pure and Applied Chemistry**, v. 85, p. 1.715, 2013.

SUMIDA, K. *et al.* Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks. **Chemical Reviews**, v. 112, p. 724-781, 2012.

SUN, W. *et al.* Computational screening of porous metal-organic frameworks and zeolites for the removal of SO₂ and NO_x from flue gases. **AIChE**, v. 60, p. 2.314-2.323, 2014.

SUPRONOWICZ, B.; MAVRANDONAKIS, A.; HEINE, T. Interaction of small gases with the unsaturated metal centers of the HKUST-1 metal organic framework. **The Physical Chemistry C**, v. 117, p. 14.570-14.578, 2013.

TANEV, P. T.; PINNAVAIA, T. J. A Neutral Templating Route to Mesoporous Molecular Sieves. **Science**, v. 267, p. 865, 1995.

TUINIER, M. J.; HAMERS, H. P.; van Sint Annaland, M. Technoeconomic evaluation of cryogenic CO₂ capture – A comparison with absorption and membrane technology. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 5, p. 1.559-1.565, 2011.

ULLAH, R. *et al.* Insights of CO₂ adsorption performance of amine impregnated mesoporous silica (SBA-15) at wide range pressure and temperature conditions. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 43, p. 22-32, 2015.

UNGERER, P. *et al.* Molecular simulation of the thermophysical properties of fluids: From understanding toward quantitative predictions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 134, p. 71-89, 2007.

UNGERER, P.; TAVITIAN, B.; BOUTIN, A. **Applications of molecular simulation in the oil and gas industry: Monte-Carlo methods.** Editions Technip: Paris, 2005.

VAN BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M.; JACOBS, P. A. **Introduction to zeolite science and practice, studies in surface science and catalysis.** 2. ed. Elsevier: Amsterdam, 2001.

VARTULI, J. C. *et al.* Effects of surfactant/silica molar ratios on the formation of mesoporous molecular sieves: Inorganic mimicry of surfactant liquid-crystal phases and mechanistic implications. **Chemistry of Materials**, v. 6, p. 2.317-2.326, 1994.

VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; DEGNAN, T. F. Mesoporous materials (M41S): from discovery to application. **Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**, p. 1.791, 2004.

VICENT-LUNA, J. M. *et al.* Effect of Room-Temperature Ionic Liquids on CO₂ Separation by a Cu-BTC Metal – Organic Framework. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, p. 20.762-20.768, 2013.

VOORT, P. V.; BENJELLOUN, M.; VANSANT, E. F. Rationalization of the Synthesis of SBA-16: Controlling the Micro- and Mesoporosity. **J. Phys. Chem. B**, v. 106, p. 9.027, 2002.

WALTON, K. S. *et al.* Understanding inflections and steps in carbon dioxide adsorption isotherms in metal-organic frameworks. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, p. 406-407, 2008.

WALTON, K. S.; ABNEY, M. B.; LEVAN, M. D. CO₂ adsorption in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 91, p. 78-84, 2006.

WALTON, K. S.; SNURR, R. Q. Applicability of the BET method for determining surface areas of microporous metal organic frameworks. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, p. 8.552-8.556, 2007.

WAN, Y.; ZHAO, D. On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates. **Chemical reviews**, v. 107, n. 7, p. 2.821-2.860, 2007.

WANG, B. *et al.* Tuning CO₂ selective adsorption over N₂ and CH₄ in UiO-67 analogues through ligand functionalization. **Inorganic Chemistry**, v. 53, p. 9.254-9.259, 2014.

WANG, H. *et al.* Experimental and numerical study of CO₂ adsorption on copper Benzene – 1,3,5-tricarboxylate (Cu-BTC) metal organic framework. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 92, p. 859-863, 2016.

WANG, M. *et al.* Post combustion CO₂ capture with chemical absorption: a state-of-the-art review, **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, p. 1.609-1.624, 2011.

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

WANG, Y.; LEVAN, M. D. Adsorption equilibrium of binary mixtures of carbon dioxide and water vapor on zeolites 5A and 13X. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 55, p. 189-195, 2010.

_____. Adsorption equilibrium of carbon dioxide and water vapor on zeolites 5A and 13X and silica gel: Pure components. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 54, p. 839-844, 2009.

WATANABE, K.; AUSTIN, N.; STAPLETON, M. R. Investigation of the air separation properties of zeolites types A, X and Y by Monte Carlo simulations. **Molecular Simulations**, v. 15, p. 197-221, 1995.

WEIGEL, O.; STEINHOFF, E. Adsorption of organic liquid vapors by chabazite. **Zeitschrift für Kristallographie**, v. 61, p. 125-154, 1925.

WIERSUM, A. D. *et al.* An evaluation of UiO-66 for gas-based applications. **Chemistry – The Asian Journal**, v. 6, p. 3.270-3.280, 2011.

WILLAMS, C. D. *et al.* A new method for the generation of realistic atomistic models of Siliceous MCM-41. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 228, p. 215-223, 2016.

WILMER, C. E. *et al.* Large-scale screening of hypothetical metal–organic frameworks. **Nature Chemistry**, v. 4, p. 83-89, 2012.

WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION. **WMO website**. 2014. Disponível em: <http://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/ozone_2014/ozone_asst_report.html>. Acesso em: 01 set. 2017.

WRIEDT, M. *et al.* Low-energy selective capture of carbon dioxide by a pre-designed elastic single-molecule trap. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, p. 9.804-9.808, 2012.

WU, H. *et al.* Unusual and highly tunable missing-linker defects in zirconium metal–organic framework UiO-66 and their important effects on gas adsorption. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, p. 10.525-10.532, 2013.

XU, S. *et al.* Influence of Moisture on Carbon Dioxide Separation from Simulated Flue Gas by A Novel “Molecular Basket” Adsorbent. **American Chemical Society**, v. 49, p. 300-301, 2004.

_____. Influence of Moisture on CO₂ Separation from Gas Mixture by a Nanoporous Adsorbent Based on Polyethylenimine – Modified Molecular Sieve MCM-41. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 113-119, 2005.

XU, X. *et al.* Adsorption separation of carbon dioxide, methane and nitrogen on monoethanolamine modified β -zeolite. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 18, p. 167-172, 2009.

_____. Novel polyethylenimine-modified mesoporous molecular sieve of MCM-41 type as high-capacity adsorbent for CO₂ capture. **Energy & Fuels**, v. 16, p. 463-469, 2002.

_____. Preparation and characterization of novel CO₂ “molecular basket” adsorbents based on polymer-modified mesoporous molecular sieve MCM-41. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 62, p. 29-45, 2003.

YAGHI, O. M. *et al.* Reticular synthesis and the design of new materials. **Nature**, v. 423, p. 705-714, 2003.

YAGHI, O. M.; LI, G.; LI, H. Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework. **Nature**, v. 378, p. 703-706, 1995.

YANG, H. *et al.* Progress in carbon dioxide separation and capture: a review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, p. 14-27, 2008.

YANG, J.; REN, Y.; TIAN, A. Compass force field for 14 inorganic molecules, He, Ne, Ar, Kr, Xe, H₂, O₂, N₂, NO, CO, CO₂, NO₂, CS₂, and SO₂, in Liquid Phases. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 4.951-4.957, 2000.

YANG, Q. *et al.* Functionalizing porous zirconium terephthalate UiO-66(Zr) for natural gas upgrading: a computational exploration. **Chemical Communications**, v. 47, p. 9.603-9.605, 2011a.

_____. Molecular simulation of separation of CO₂ from flue gas in Cu-BTC Metal-Organic Framework. **AIChE**, v. 53, p. 2.832-2.840, 2007.

_____. Understanding the thermodynamic and kinetic behavior of the CO₂/CH₄ gas mixture with in the porous zirconium terephthalate UiO-66 (Zr): a joint experimental and modeling approach. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 13.768-13.774, 2011b.

YANG, Q.; ZHONG, C. Molecular simulation of carbon dioxide/methane/hydrogen mixture adsorption in metal-organic frameworks. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 17.776-17.783, 2006.

YANG, Q.; ZHONG, C.; CHEN, J. F. Computational study of CO₂ storage in metal-organic frameworks. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 1.562-1.569, 2008.

YANG, R. T. **Adsorbents: fundamentals and applications**. New Jersey: J. Wiley, 2003.

YANG, X.Y. *et al.* Stable ordered mesoporous silica materials templated by high-temperature stable surfactant micelle in alkaline media. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 4.696-4.700, 2004.

YANG, Y. **Preparation of novel metal-organic frameworks for selective gas adsorption**. PhD Thesis, University of Queensland, Australia, 2014.

YE, S. *et al.* Post-combustion CO₂ capture with the HKUST-1 and MIL-101(Cr) metal-organic frameworks: adsorption, separation and regeneration investigations. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 179, p. 191-197, 2013.

YU, J.; BALBUENA, P. B. How Impurities Affect CO₂ Capture in Metal – Organic Frameworks Modified with Different Functional Groups. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 3, p. 117-124, 2014.

YU, J.; MA, Y.; BALBUENA, P. B. Evaluation of the impact of H₂O, O₂, and SO₂ on post-combustion CO₂ capture in metal-organic frameworks. **Langmuir**, v. 28, p. 8.064-8.071, 2012.

YUAN, D. Q. *et al.* An isorecticular series of metal – organic frameworks with dendritic hexacarboxylate ligands and exceptionally high gas-uptake capacity. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, p. 5.357-5.361, 2010.

YUE, M. B. *et al.* CO₂ capture by as-prepared SBA-15 with an occluded organic template. **Advanced Functional Materials**, v. 16, p. 1.717-1.722, 2006.

_____. Promoting the CO₂ adsorption in the amine-containing SBA-15 by hydroxyl group. **Microporous Mesoporous Materials**, v. 114, p. 74-81, 2008.

ZANGANEH, K. E.; SHAFEEEN, A.; SALVADOR, C. CO₂ capture and development of an advanced pilot-scale cryogenic separation and compression unit. **Energy Procedia**, v. 1, p. 247-252, 2009.

ZEVENHOVEN, R.; KILPINEM, P. **Control of pollutants in flue gases and fuel gases**. Helsinki University of Technology/Mechanical Engineering, USA, 2001.

ZHANG, W. *et al.* Cooperative effect of temperature and linker functionality on CO₂ Capture from industrial gas mixtures in metal-organic frameworks: a combined experimental and molecular simulation study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, p. 2.317-2.325, 2012.

ZHAO, B. *et al.* Post-combustion CO₂ capture by aqueous ammonia: A state-of-the-art review. **Intern. Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 9, p. 355-371, 2012.

ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, p. 6.024-6.036, 1998.

ZHAO, D.; *et al.* Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. **Science**, v. 279, p. 548-552, 1998.

ZHU, L.; SEFF, K. Reinvestigation of the Crystal Structure of Dehydrated Sodium Zeolite X. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p. 9.512-9.518, 1999.

ZHUO, S. *et al.* Atomistic simulations for adsorption and separation of flue gas in MFI zeolite and MFI/MCM-41 micro/mesoporous composite. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v. 5, p. 264-273, 2011.

_____. Computer simulation for adsorption of CO₂, N₂ and flue gas in a mimetic MCM-41. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 112, p. 295-300, 2008.

ZIMMERMANN, W.; KELLER, J. U. A new calorimeter for simultaneous measurement of isotherms and heats of adsorption. **Thermochimica Acta**, v. 403, p. 31-41, 2003.

ANEXOS

Anexo A

Tabela A-3.1 – Campo de força para a faujasita NaX

Sítio	σ (Å)	ϵ (kcal/mol)	q(e)
Si	3,826 ^a	0,092 ^b	+1,208 ^b
Al	4,008 ^a	0,116 ^b	+1,200 ^b
O	3,118 ^a	0,070 ^b	-0,751 ^b
Na (sítio I', II)	2,657 ^a	0,030 ^a	+0,768 ^b
Na (sítio III)	2,657 ^a	0,030 ^a	+0,610 ^b

Fonte: Autoria própria. Legenda: a – Rappé *et al.* (1992); b – Este trabalho.

Tabela A-3.2 – Campo de força para a sílica MCM-41

Sítio	σ (Å)	ϵ (kcal/mol)	q(e)
O	3,033 ^a	0,0956 ^a	-0,0615 ^b
Si	3,804 ^a	0,3097 ^a	+0,1222 ^b
H	2,846 ^a	0,0152 ^a	+0,0319 ^b

Fonte: Autoria própria. Legenda: a – Mayo *et al.* (1990); b – Zhuo *et al.* (2008).

Tabela A-3.3 – Campo de força para a MOF Cu-BTC

Sítio	σ (Å)	ϵ (kcal/mol)	q(e)
Cu	2,783 ^a	0,069 ^a	+2,008 ^c
C _a	3,473 ^b	0,095 ^b	+0,625 ^c
C _b	3,473 ^b	0,095 ^b	-0,002 ^c
C _c	3,473 ^b	0,095 ^b	-0,121 ^c
O	3,033 ^b	0,096 ^b	-0,582 ^c
H	2,846 ^b	0,015 ^b	0,495 ^c

Fonte: Autoria própria. Legenda: a – Rappé *et al.* (1992); b – Mayo *et al.* (1990); c – Castillo *et al.* (2008).

Tabela A-3.4 – Campo de força para a IRMOF-1

Sítio	σ (Å)	ϵ (kcal/mol)	q(e)
Zn	4,044 ^a	0,055 ^a	+1,275 ^c
C ₁	3,473 ^a	0,095 ^a	+0,475 ^c
C ₂	3,473 ^a	0,095 ^a	+0,125 ^c
C ₃	3,473 ^a	0,095 ^a	-0,150 ^c
O ₁	3,033 ^a	0,096 ^a	-0,600 ^c
O ₂	3,033 ^a	0,096 ^a	-1,500 ^c
H	2,846 ^a	0,015 ^a	0,150 ^c

Fonte: Autoria própria. Legenda: a – Mayo *et al.* (1990); b – Dubbeldam *et al.* (2007).

Tabela A-3.5 – Campo de força para a MOF UiO-66

Sítio	σ (Å)	ϵ (kcal/mol)	q(e)
Zr	2,700 ^a	0,06693 ^a	+1,980 ^b
C ₁	3,370 ^a	0,09225 ^a	+0,593 ^b
C ₂	3,370 ^a	0,09225 ^a	-0,081 ^b
C ₃	3,370 ^a	0,09225 ^a	-0,066 ^b
O ₁	2,940 ^a	0,09283 ^a	-0,580 ^b
O ₂	2,940 ^a	0,09283 ^a	-0,785 ^b
O ₃	2,940 ^a	0,09283 ^a	-1,008 ^b
H ₁	2,760 ^a	0,01474 ^a	+0,134 ^b
H ₂	2,760 ^a	0,01474 ^a	+0,359 ^b

Fonte: Autoria própria. Legenda: a – Zhang *et al.* (2012); b – Yang *et al.* (2011a).

Tabela A-3.6 – Campo de força para a CO₂

Sítio	σ (Å)	ϵ (kcal/mol)	q(e)
C	2,757 ^a	0,056 ^a	+0,6512 ^a
O	3,033 ^a	0,160 ^a	-0,3256 ^a

Fonte: Autoria própria. Legenda: a – Harris e Yung (1995).

Tabela A-3.7 – Campo de força para a N₂

Sítio	σ (Å)	ϵ (kcal/mol)	q(e)
N _j	3,263 ^a	0,077 ^a	-----
N _m	3,320 ^b	0,0724 ^b	-0,408 ^b
<i>Dummy</i> ¹	-----	-----	+0,816 ^b
N _r	3,651 ^c	0,2017 ^c	-----
N _k	3,318 ^d	0,0751 ^d	-----
<i>Dummy</i> ²	-----	-----	+0,373 ^d
<i>Dummy</i> ³	-----	-----	-0,373 ^d

Fonte: Autoria própria. Legenda: a – Jing *et al.* (2013); b – Murthy *et al.* (1980); c – Ravikovitch *et al.* (2000); d – Kaneko, Cracknell e Nicholson (1994).

Tabela A-3.8 – Campo de força para a H₂O

Sítio	σ (Å)	ϵ (kcal/mol)	q(e)
O	3,166 ^a	0,15535 ^a	-0,8476 ^a
H	-----	-----	+0,4238 ^a

Fonte: Autoria própria. Legenda: a – Berendsen, Grigera e Straatsma (1987).

Tabela A-3.9 – Campo de força para a O₂

Sítio	σ (Å)	ϵ (kcal/mol)	q(e)
O	3,090 ^a	0,088 ^a	-0,120 ^a
<i>Dummy</i>	-----	-----	+0,240 ^a

Fonte: Autoria própria. Legenda: a – Yu, Ma e Balbuena. (2012).

Tabela A-3.10 – Campo de força para a NO₂

Sítio	σ (Å)	ϵ (kcal/mol)	q(e)
O	2,930 ^a	0,124 ^a	-0,073 ^a
N	3,240 ^a	0,100 ^a	+0,146 ^a

Fonte: Autoria própria. Legenda: a – Yang, Ren e Tian (2000).

Tabela A-3.11 – Campo de força para alcanolaminas

Sítio	σ (Å)	ϵ (kcal/mol)	q(e)
MEA			
H-(O)	----	0,0077	+0,369
H-(N)	0,980	0,0077	+0,344
O	3,070	0,1699	-0,660
CH ₂ -(O)	3,905	0,1181	+0,291
CH ₂ -(N)	3,905	0,1181	+0,250
N	3,250	0,1699	-0,938
DEA			
H-(O)	----	0,00775	+0,369
H-(N)	0,980	0,00775	+0,344
O	3,070	0,1699	-0,660
CH ₂ -(O)	3,905	0,1181	+0,291
CH ₂ -(N)	3,905	0,1181	+0,114
N	4,600	0,1699	-0,572
MDEA			
H-(O)	----	0,00775	+0,369
O	3,070	0,1699	-0,660
CH ₂ -(O)	3,905	0,1181	+0,291
CH ₂ -(N)	3,905	0,1181	+0,030
N	3,250	0,1699	-0,090
CH ₃	4,050	0,1181	+0,030
TEA			
H-(O)	----	0,00775	+0,369
O	3,07	0,1699	-0,660
CH ₂ -(O)	3,905	0,1181	+0,291
CH ₂ -(N)	3,905	0,1181	-0,170
N	3,050	0,1699	+0,510

Fonte: Autoria própria. Legenda: a – López-Rendón, Mora e Alejandre (2006).

Anexo B

Tabela A-4.1 – Híbridos desenvolvidos na faujasita e suas propriedades.

Nome	Amina incorporada	% Amina (mássico)	Volume livre (A³)	Redução do volume livre (%)
NaX	----	----	5912,44	----
NaX -M1	MEA	2,08	5531,52	6,44
NaX -M2	MEA	5,99	4463,71	24,50
NaX -M3	MEA	11,38	3056,46	48,30
NaX -M4	MEA	16,06	1314,19	77,78
NaX -D1	DEA	3,49	5043,03	14,70
NaX -D2	DEA	9,79	3158,64	46,58
NaX -D3	DEA	15,31	1490,65	74,79
NaX -MD1	MDEA	3,87	5009,11	15,28
NaX -MD2	MDEA	7,45	3951,39	33,17
NaX -MD3	MDEA	13,87	1774,06	69,99
NaX -T1	TEA	4,86	4821,06	18,46
NaX -T2	TEA	9,27	3697,46	37,46
NaX -T3	TEA	13,28	2499,72	57,72

Fonte: Autoria própria.

Tabela A-4.2 – Seletividade em função da composição molar da corrente gasosa.

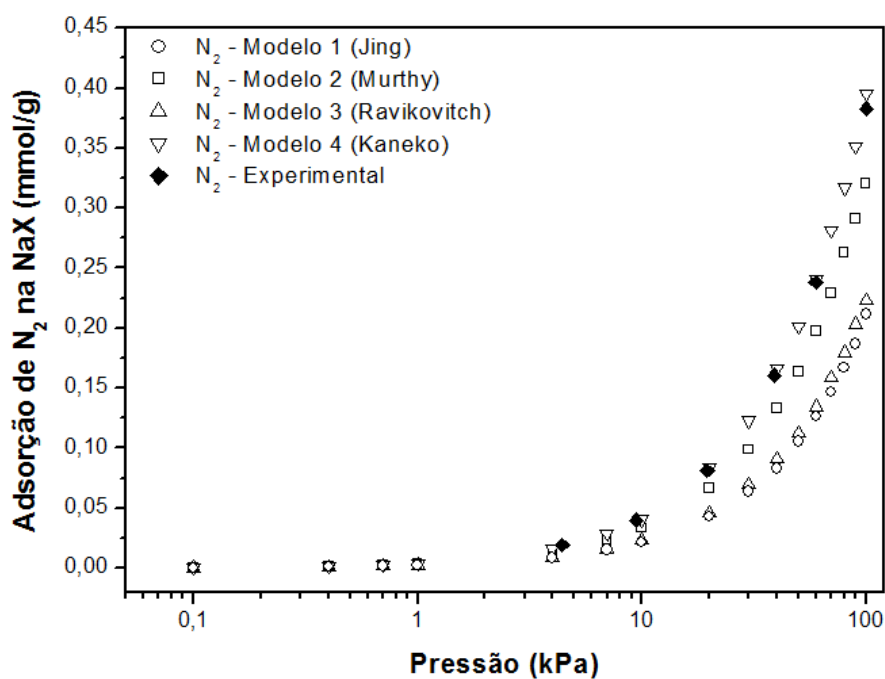
Adsorvente (CO ₂ :N ₂)	Temperatura (°C)	qCO ₂ (mmol/g)	qN ₂ (mmol/g)	Seletividade (CO ₂ /N ₂)
NaX				
0:100	25	----	0,47149	----
	100		0,13881	
15:85	25	3,59646	0,21078	96,7
	100	0,43494	0,11398	21,6
50:50	25	5,41242	0,04725	114,6
	100	1,29484	0,05912	21,9
85:15	25	5,82163	0,01045	93,3
	100	1,95696	0,01610	21,5
100:0	25	5,89191	----	----
	100	2,04717		
NaX-H1 (MEA)				
0:100	25	----	0,47263	----
	100		0,13592	
15:85	25	3,30311	0,19730	94,9
	100	0,42081	0,11066	21,5
50:50	25	4,86010	0,04608	105,5
	100	1,23201	0,05701	21,6
85:15	25	5,23575	0,00802	115,3
	100	1,80370	0,01460	21,8
100:0	25	5,20979	----	----
	100	2,06478		

NaX-D1 (DEA)				
0:100	25	----	0,45044	----
	100		0,12554	
15:85	25	3,09753	0,15036	116,7
	100	0,53670	0,09605	31,7
50:50	25	4,38792	0,04398	99,8
	100	1,33012	0,04713	28,2
85:15	25	4,57233	0,00812	99,4
	100	1,82200	0,01259	25,5
100:0	25	4,84792	----	----
	100	2,03666		
NaX-MD1 (MDEA)				
0:100	25	----	0,46988	----
	100		0,13064	
15:85	25	2,78291	0,19814	79,6
	100	0,41641	0,10484	22,5
50:50	25	4,16934	0,04345	95,9
	100	1,19489	0,05160	23,2
85:15	25	4,67565	0,00866	95,3
	100	1,60930	0,01405	20,2
100:0	25	4,73137	----	----
	100			
NaX-T1 (TEA)				
0:100	25	----	0,46263	----

	100		0,12788	
15:85	25	2,89274	0,16553	99,0
	100	0,43072	0,09836	24,8
50:50	25	4,03731	0,04258	94,8
	100	1,25437	0,04965	25,3
85:15	25	4,38776	0,00623	124,3
	100	1,69523	0,01305	22,9
100:0	25	4,58157	----	----
	100	1,92345		

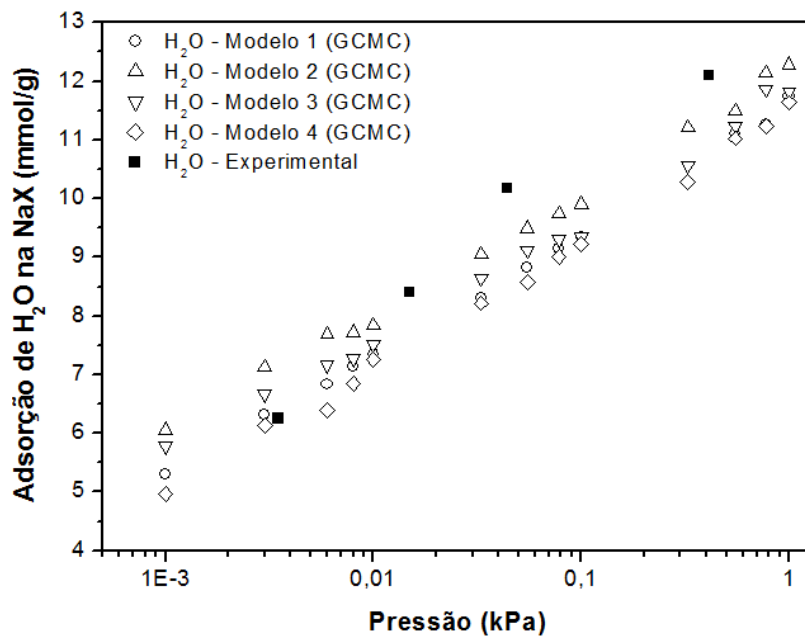
Fonte: Autoria própria.

Figura A-4.1 – Comparação entre os modelos moleculares de N_2 na adsorção em NaX. Dados: Temperatura = 25 °C.



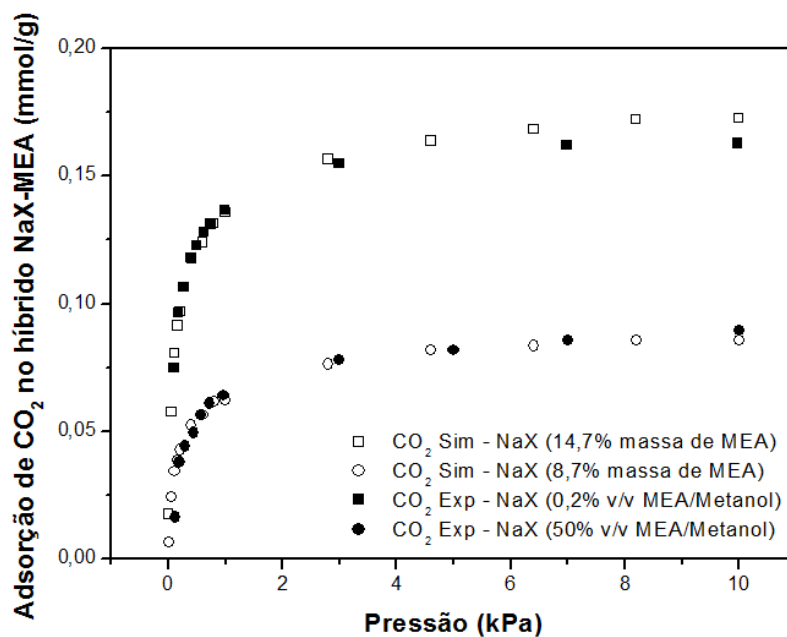
Fonte: Autoria própria. Legenda: Modelo 1 – Jing *et al.* (2013), Modelo 2 – Murthy *et al.* (1980), Modelo 3 – Ravikovitch *et al.* (2000), Modelo 4 – Kaneko, Cracknell e Nicholson (1994). Dado experimental extraído de Hefi *et al.* (2015).

Figura A-4.2 – Comparação entre os modelos moleculares de H₂O na adsorção em NaX. Dados: Temperatura = 25 °C.



Fonte: Autoria própria. Legenda: Modelo 1 – SPC, Modelo 2 – SPCe, Modelo 3 – TIP3p, Modelo 4 – TIP4p. Dado experimental extraído de Wang e LeVan (2009).

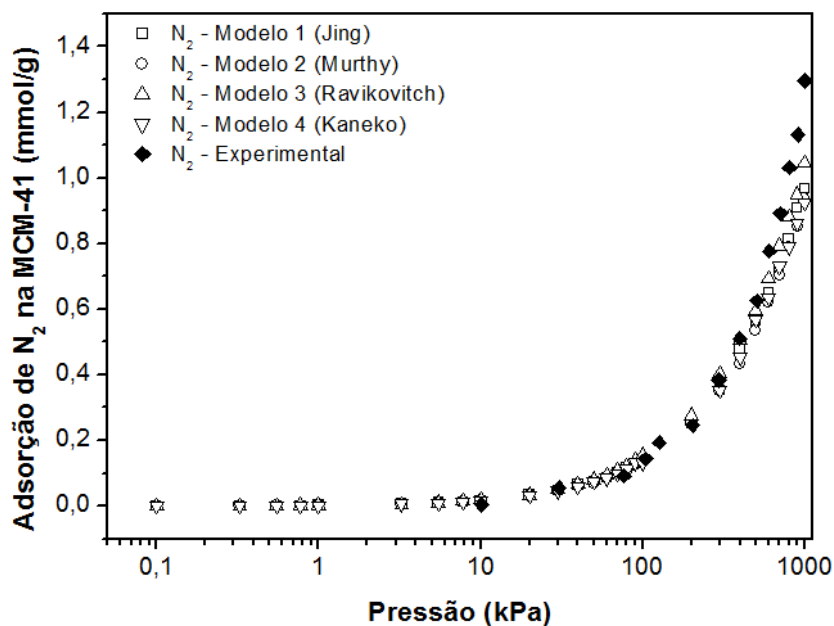
Figura A-4.3 – Comparação entre isotermas simuladas e experimentais de CO₂ na NaX impregnada com MEA.



Fonte: Autoria própria. Legenda: Dado experimental extraído de Bezerra *et al.* (2011). Temperatura = 25 °C.

Anexo C

Figura A-5.1 – Comparação entre os modelos moleculares de N₂ na adsorção em MCM-41.



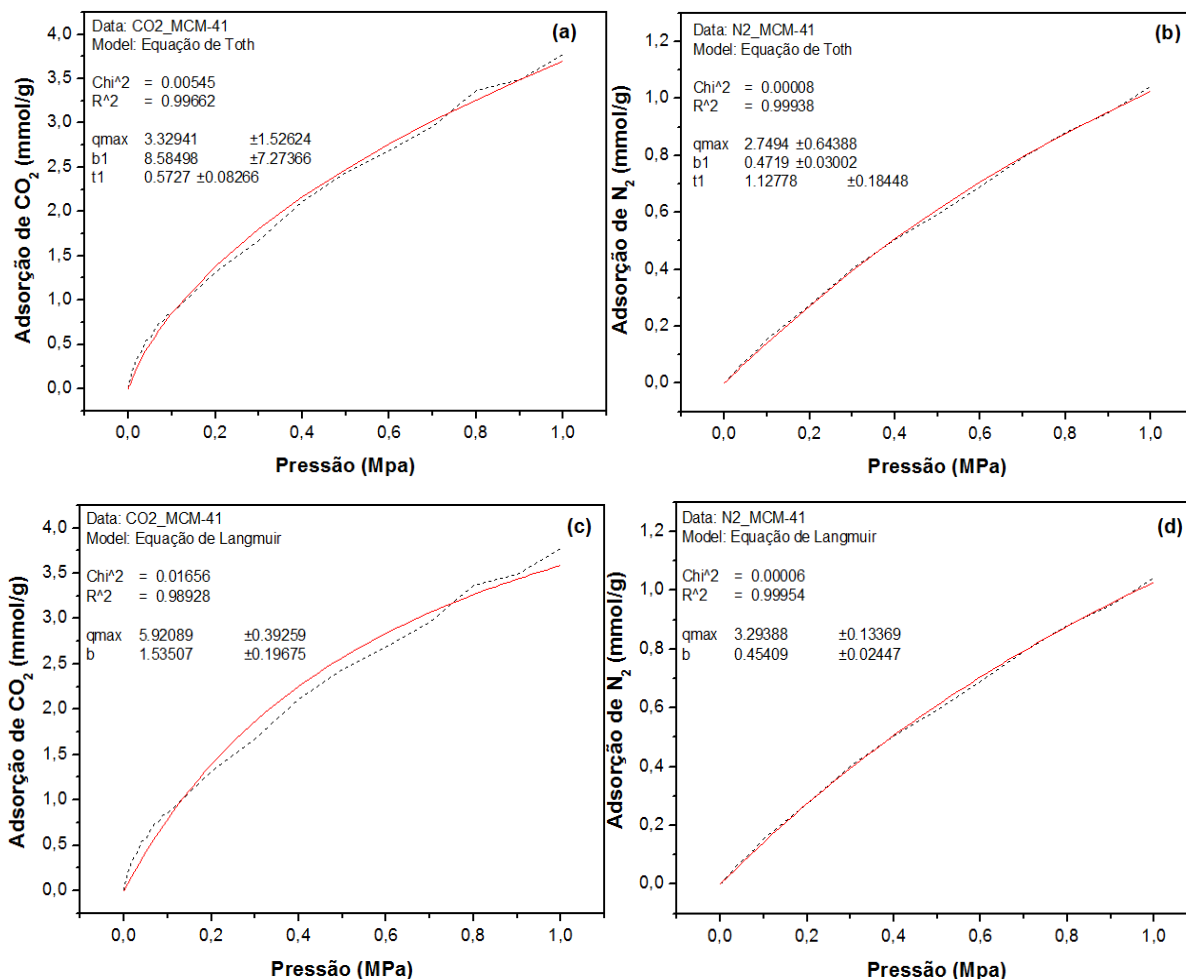
Fonte – Autoria própria. Legenda: Legenda: Modelo 1 – Jing *et al.* (2013), Modelo 2 – Murthy *et al.* (1980), Modelo 3 – Ravikovitch *et al.* (2000), Modelo 4 – Kaneko, Cracknell e Nicholson (1994). Dado experimental extraído de Jing *et al.* (2013). Dados: Temperatura = 25 °C.

Figura A-5.2 – Propriedades texturais da sílica MCM-41.

Sílica	d_{pore} (Å)	ρ_{mof} (g/m ³)	S_{acc} (m ² /g)	V_{free} (cm ³ /g)	λ	Espessura da parede
MCM-41(1)	12	1,52	643	0,26	1,22	~16,6
MCM-41(2)	15	1,12	915	0,49	1,28	~10,6
MCM-41(3)	17,5	0,73	1388	0,90	1,36	~5,6
MCM-41(4)	23	1,86	827	0,69	1,92	~9,5

Fonte: Autoria própria.

Figura A-5.2 – Parâmetros dos modelos de Langmuir e Toth estimados através das monocamadas de CO₂ e N₂ na MCM-41.



Fonte: Autoria própria.

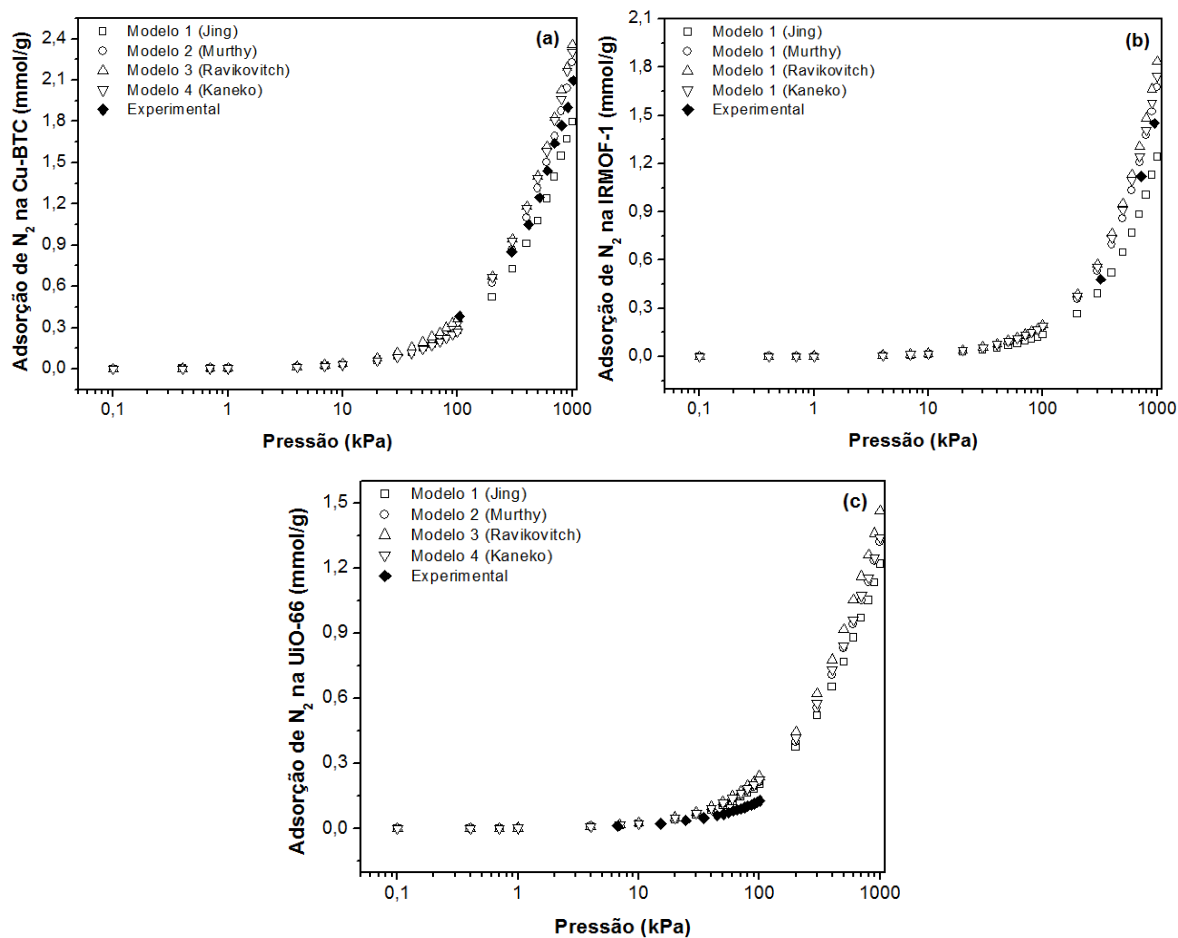
Tabela A-5.1 – Híbridos desenvolvidos na sílica mesoporosa e suas propriedades.

Nome	Amina incorporada	% Amina (mássico)	Volume livre (A ³)	Redução do volume livre (%)
MCM-41	----	----	77249,02	----
MCM-41-M1	MEA	1,10	76171,15	1,39
MCM-41-M2	MEA	5,20	72190,67	6,55
MCM-41-M3	MEA	9,90	67242,74	12,95
MCM-41-D1	DEA	1,84	75572,95	2,17
MCM-41-D2	DEA	8,56	69215,15	10,40
MCM-41-D3	DEA	15,98	60843,60	21,24

Fonte: Autoria própria

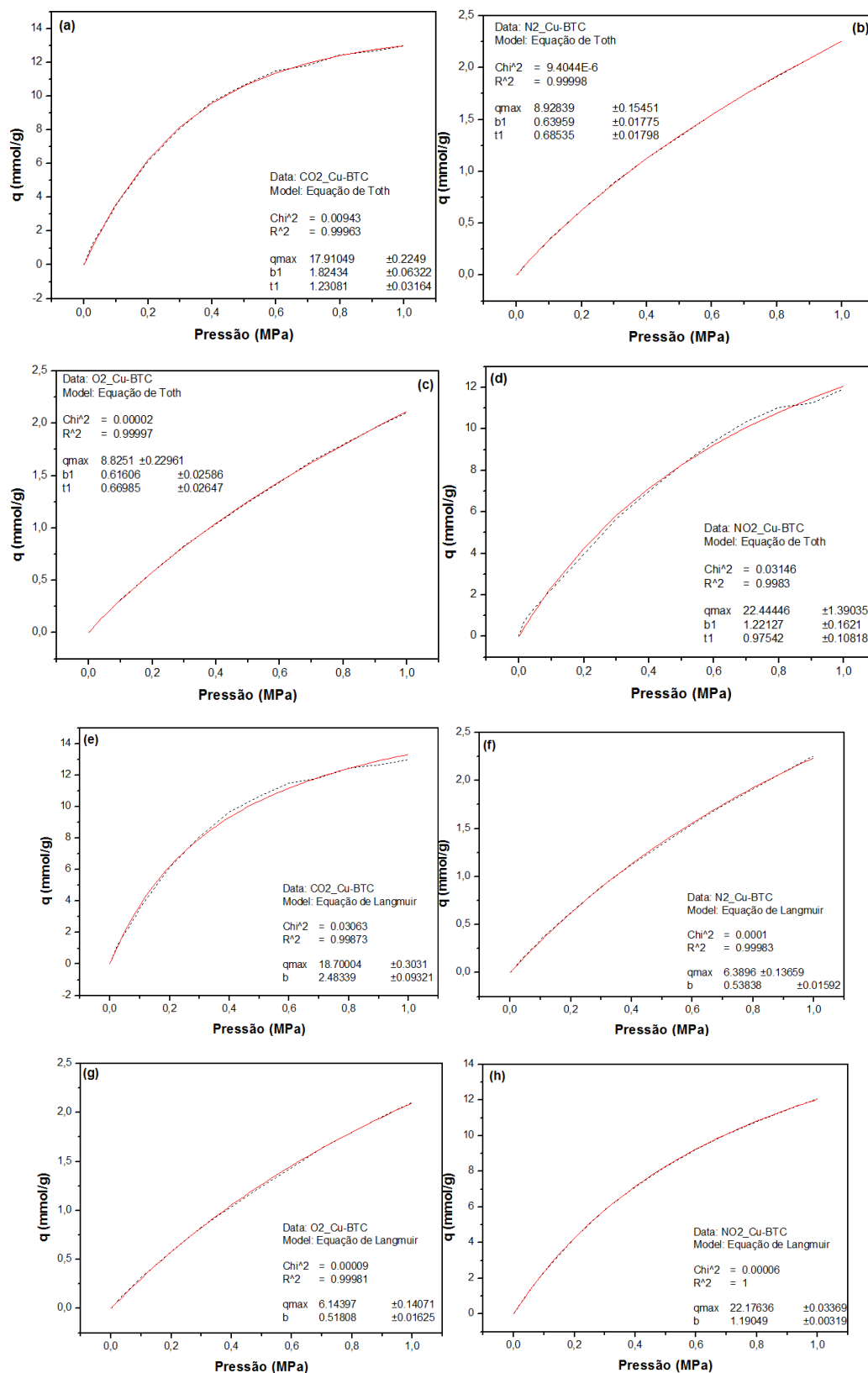
Anexo D

Figura A-6.1 – Comparação entre os modelos moleculares de N_2 na adsorção nas MOFs: (a) Cu-BTC, (b) IRMOF-1 e (c) UiO-66. Dados: Temperatura = 25 °C.



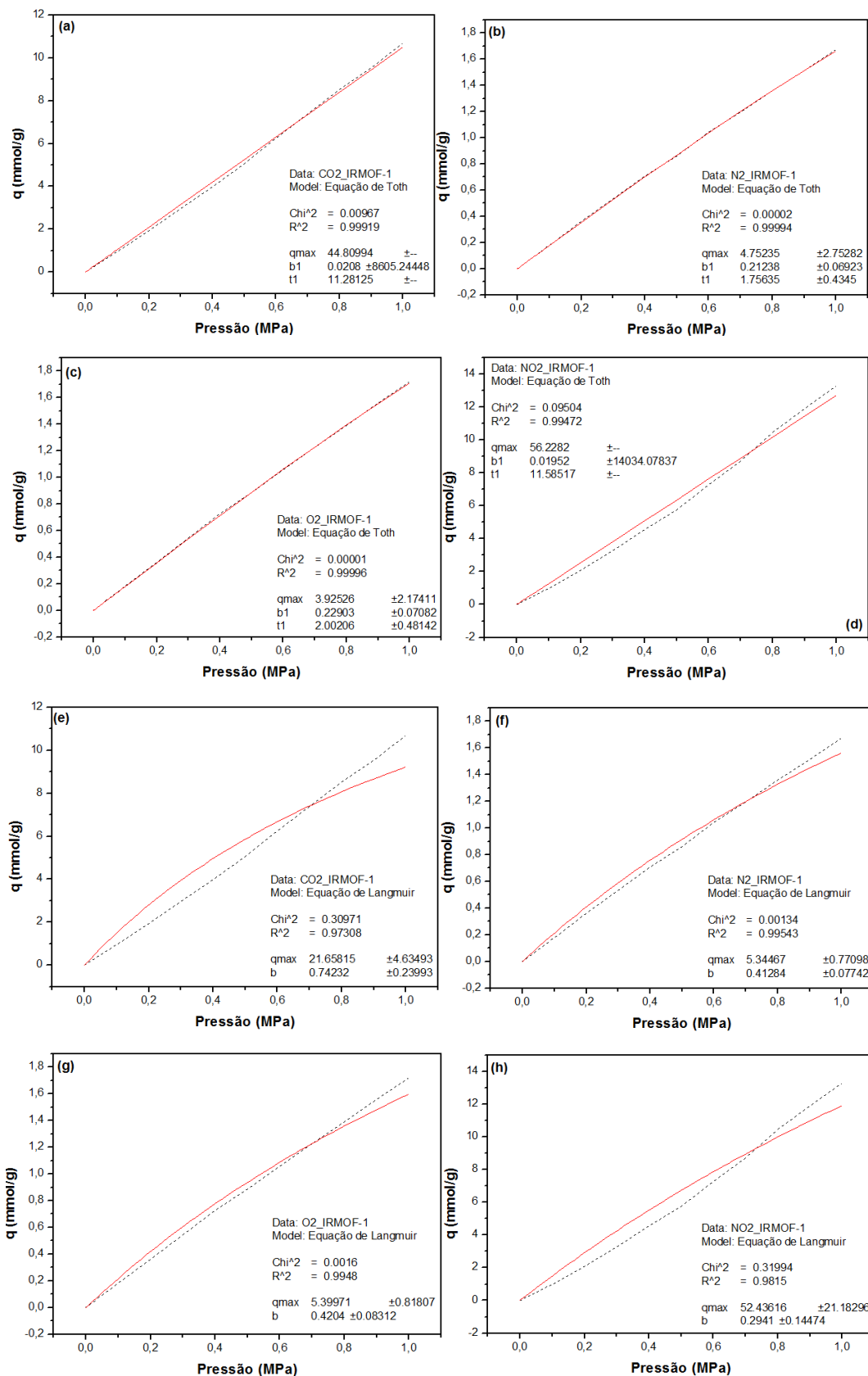
Fonte: Autoria própria. Legenda: Dados experimentais: Cu-BTC (LIANG; MARSHALL; CHAFFEE, 2009), IRMOF-1 (KARRA; WALTON, 2010) e UiO-66 (ZHANG *et al.*, 2012). Modelo 1 – Jing *et al.* (2013), Modelo 2 – Murthy *et al.* (1980), Modelo 3 – Ravikovitch *et al.* (2000), Modelo 4 – Kaneko, Cracknell e Nicholson (1994).

Figura A-6.2 – Parâmetros dos modelos de Langmuir e Toth estimados através das isotermas monocomponentes de CO₂, N₂, O₂ e NO₂ na Cu-BTC.



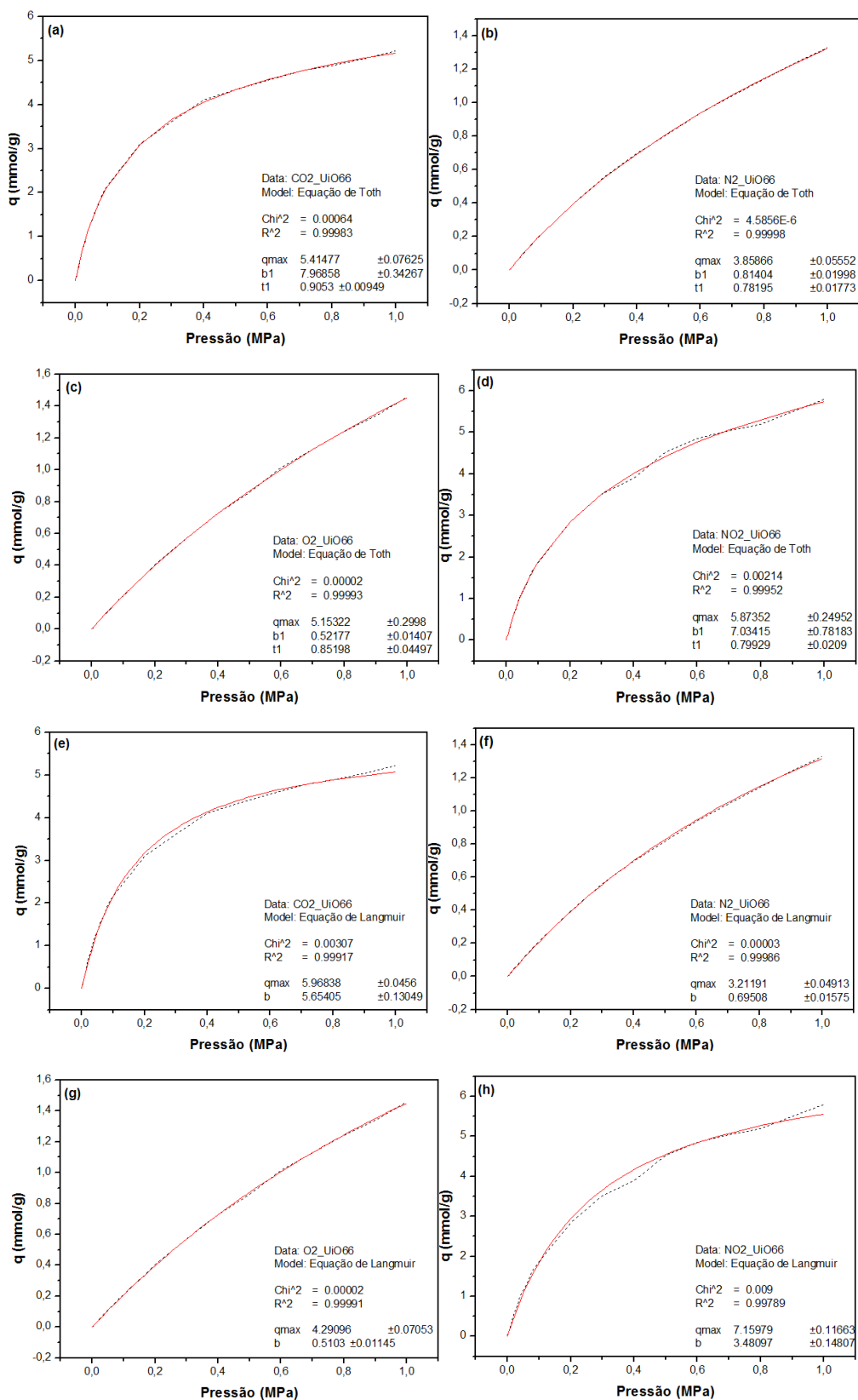
Fonte: Autoria própria.

Figura A-6.3 – Parâmetros dos modelos de Langmuir e Toth estimados através das isotermas monocomponentes de CO₂, N₂, O₂ e NO₂ na IRMOF-1.



Fonte: Autoria própria.

Figura A-6.4 – Parâmetros dos modelos de Langmuir e Toth estimados através das isotermas monocomponentes de CO₂, N₂, O₂ e NO₂ na UiO-66.



Fonte: Autoria própria.