UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós- Graduação em Química

SIMONE GARCIA DE ÁVILA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E MODIFICAÇÃO
DE SURPERFÍCIES DE SÍLICAS
MESOPOROSAS ORDENADAS PARA CAPTURA
DE CO₂**

(Versão corrigida da tese defendida em 19/11/2015)

São Paulo

Data de depósito na SPG:
04/09/2015

SIMONE GARCIA DE ÁVILA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E MODIFICAÇÃO
DE SUPERFÍCIES DE SÍLICAS
MESOPOROSAS ORDENADAS PARA CAPTURA
DE CO₂**

*Tese de Doutorado apresentado ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutor em Química.*

Orientador: Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos

**São Paulo
2015**

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Ávila, Simone Garcia de
A958s Síntese, caracterização e modificação de superfícies de sílicas
mesoporosas ordenadas para captura de CO₂ / Simone Garcia
de Ávila. -- São Paulo, 2015.
251p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Matos, Jivaldo do Rosário

1. Química ambiental 2. Análise térmica 3. Materiais I. T.
II. Matos, Jivaldo do Rosário, orientador.

540amb CDD

Simone Garcia de Ávila

Síntese, caracterização e modificação de superfícies de sílica mesoporosas ordenadas para captura de CO₂

*Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Química.*

Aprovado em: 19/11/2015

Banca Examinadora

Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos

Instituição: Instituto de Química - USP

Assinatura: _____

Profa. Dra. Silva Helena Pires Serrano

Instituição: Instituto de Química – USP

Assinatura: _____

Profa. Dra. Luci Diva Brocardo Machado

Instituição: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares -IPEN

Assinatura: _____

Profa. Dra. Christiane de Arruda Rodrigues

Instituição: Universidade Federal de São Paulo - UNIFESP

Assinatura: _____

Profa. Dra. Lilian Rothschild

Instituição: Instituto de Química – USP

Assinatura: _____

*Dedico esse trabalho aos meus pais,
Antonio e Maria, que são os
responsáveis pela minha existência e
por tudo que sou e conquistei até
hoje.*

“Deus nos concede, a cada dia, uma página de vida nova no livro do tempo. Aquilo
que colocarmos nela, corre por nossa conta.

Nasceste no lar que precisavas.

Vestiste o Corpo Físico que merecias.

Moras onde melhor Deus te proporcionou, de acordo com teu adiantamento.
Possuístes os recursos financeiros coerentes com as tuas necessidades, nem mais,
nem menos, mas o justo para as tuas lutas terrenas.

Teu ambiente de trabalho é o que elegeste espontaneamente para tua realização.

Teus Parente e AMIGOS, são as almas que atraíste, com a tua própria afinidade.

Portanto, teu DESTINO está constantemente sob teu controle.

Tu escolhes, eleges, atraís, buscas, expulsas, modificas.

Tudo aquilo que te rodeia a existência.

Teus pensamentos e vontades são a chave de teus atos e atitudes.

São as fontes de atração e repulsão na tua JORNADA, vivência.

Não reclames nem te faças de vítima;

Antes de tudo, analisa e observa;

A mudança está em tuas mãos,

Reprograma tuas metas,

Busca o bem e viverás melhor,

Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo

Qualquer um pode começar agora e fazer um novo Fim.”

CHICO XAVIER

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por me dar força e saúde, possibilitando que o trabalho almejado fosse alcançado;

Aos meus pais, pelo apoio, incentivo, força e também por me proporcionarem sempre o melhor;

A uma pessoa muito especial, Cristiano, que sempre me apoiou, incentivou e me deu força até mesmo nos momentos mais difíceis;

Ao professor Jivaldo do Rosário Matos pela oportunidade, incentivo, carinho, amizade e por toda colaboração oferecida para a realização deste trabalho;

À professora Lilian Rothschild (IQ-USP) que possibilitou a realização de alguns experimentos em seu laboratório;

Às professoras Silvia Pires Serrano e Vera Constantino pelas sugestões;

Ao professor Dr. Fábio Toniolo e à Leila Merat (UFRJ) pelas medidas de adsorção de N_2 ;

À empresa Oxiteno pela doação das amostras e pela possibilidade de realização dos testes de adsorção de CO_2 ;

Ao Dr. Marcos Logli pelo apoio e parceria;

A empresa DOW pela doação de amostras de MDEA e DEA;

Ao Prof. Dr. Luís Carlos Cides pelo apoio na realização dos ensaios de difração de raio X a baixo ângulo, assim como ao técnico Antônio Carlos e à Profa. Dra. Márcia Fantini (IF-USP) que também contribuíram para que essas medidas fossem realizadas;

Ao Dr. Thiago Lewis Reis Hower e ao prof. Dr. Renato Sanches Freire pelo auxílio nas medidas de adsorção de N_2 ;

À aluna Liliam Cristina Barbosa Lima pela colaboração;

Ao Alfredo Duarte (Central Analítica) e à Mestre Juliana Ferreira de Oliveira pelo auxílio nas imagens de MEV;

Aos amigos do LATIG, em especial às amigas Cibele, Juliana, Roxana, Dulce, Luciana e Márcia.

Aos meus amigos féis Mike (*in memoriam*) e Toddy;

Ao CNPQ e à CAPES pela bolsa concedida e apoio financeiro;

Ao IQ-USP pela oportunidade concedida;

E a todos que, de alguma forma, contribuíram para a elaboração deste trabalho.

RESUMO

(Ávila, S.G.) **Síntese, Caracterização e Modificação de Superfícies de Sílica Mesoporosa Ordenada para Captura de CO₂**. 2015. 251 p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Processos como a purificação do metano (CH₄) e a produção de hidrogênio gasoso (H₂) envolvem etapas de separação de CO₂. Atualmente, etanolaminas como monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), metildietanolamina (MDEA) e trietanolamina (TEA) são as substâncias mais utilizadas no processo de separação/captura de CO₂ em processos industriais. Entretanto, o uso destas substâncias apresenta alguns inconvenientes devido à alta volatilidade, dificuldade de se trabalhar com material líquido, também ao alto gasto energético envolvido das etapas de regeneração e à baixa estabilidade térmica e química. Com base nessa problemática, esse trabalho teve por objetivo a síntese de um tipo de sílica mesoporosa altamente ordenada (SBA-15) de modo a utilizá-la no processo de captura de CO₂. O trabalho foi dividido em quatro etapas experimentais que envolveram a síntese da SBA-15, o estudo do comportamento térmico de algumas etanolaminas livres, síntese e caracterização de materiais adsorventes preparados a partir de incorporação de etanolaminas à SBA-15 e estudo da eficiência de captura de CO₂ por esses materiais. Novas alternativas de síntese da SBA-15 foram estudadas neste trabalho, visando aperfeiçoar as propriedades texturais do material produzido. Tais alternativas são baseadas na remoção do surfatante, utilizado como molde na síntese da sílica mesoporosa, por meio da extração por Soxhlet, utilizando diferentes solventes. O processo contribuiu para melhorar as propriedades do material obtido, evitando o encolhimento da estrutura que pode ser ocasionado durante a etapa de calcinação. Por meio de técnicas como TG/DTG, DSC, FTIR e Análise Elementar de C, H e N foi realizada a caracterização físico-química e termoanalítica da MEA, DEA, MDEA e TEA, visando melhor conhecer as características destas substâncias. Estudos cinéticos baseados nos métodos termogravimétricos isotérmicos e não isotérmicos (Método de Ozawa) foram realizados, permitindo a determinação de parâmetros cinéticos envolvidos nas etapas de volatilização/decomposição térmica das etanolaminas. Além das técnicas acima mencionadas, MEV, MET, SAXS e Medidas de Adsorção de N₂ foram utilizadas na caracterização da SBA-15 antes e após a incorporação das etanolaminas. Dentre as etanolaminas estudadas, a TEA apresentou maior estabilidade térmica, entretanto, devido ao seu maior impedimento estérico, é a etanolamina que apresenta menor afinidade com o CO₂. Diferentemente das demais etanolaminas estudadas, a decomposição térmica da DEA envolve uma reação intramolecular, levando a formação de MEA e óxido de etileno. A incorporação destes materiais à SBA-15 aumentou a estabilidade térmica das etanolaminas, uma vez que parte do material permanece dentro dos poros da sílica. Os ensaios de adsorção de CO₂ mostraram que a incorporação da MEA à SBA-15 catalisou o processo de decomposição térmica da mesma. A MDEA foi a etanolamina que apresentou maior poder de captura de CO₂ e sua estabilidade térmica foi consideravelmente aumentada quando a mesma foi incorporada à SBA-15, aumentando também seu potencial de captura de CO₂.

Palavra chaves: SBA-15, etanolaminas, captura de CO₂.

ABSTRACT

(Ávila, S.G.) **Synthesis, Characterization and Mesoporous Surface of Silica Modification for CO₂ Capture.** 2015. 251 p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Processes as methane (CH₄) purification from natural gas and gas hydrogenous (H₂) production have stages involving CO₂ separation. Nowadays, ethanolamine as monoethanolamine (MEA), diethanolamine (DEA), methyldiethanolamine (MDEA) and triethanolamine (TEA) are the substances more used in industrial processes involving CO₂ separation/purification. However, the use of these substances has some inconvenient due to high volatility of these species, the inconvenient working with liquid, the use of high energy during the regeneration processes and low chemical and thermal stability. The object of this work was the synthesis of mesoporous ordinated silica (SBA-15) and its use in the CO₂ capture process. This work was divided in four experimental stages: SBA-15 synthesis, the study of ethanolamine thermal behavior, the synthesis and characterization of adsorbent materials prepared using SBA-15 and ethanolamine and the study about the efficiency of CO₂ capture using these materials. New alternatives for SBA-15 synthesis were studied in this work, due to increase the material proprieties. This study had the objective removing part of the surfactant used as template in mesoporous materials synthesis, using Soxhlet extractor and different solvents. This work contributed to increase the silica proprieties, eviting the shrinkage of silica structure caused by calcination stage. By means of TG/DTG, DSC, FTIR and Elemental Analysis techniques was realized physical-chemical and thermal characterization of MEA, DEA, MDEA and TEA. Kinetics studies using thermalgravimetric isothermal and no isothermal (Ozawa Method) method were used. This study permitted the determination of kinetics parameters involved in the thermal decomposition of the ethanolamines. Additionally, techniques as SEM, TEM, SAXS and Isotherm Adsorption of N₂ were used for the characterization of SBA-15 incorporated with ethanolamine. TEA was the ethanolamine the biggest thermal stability, however, the CO₂ absorption is not favorable because the steric impediment. The thermal decomposition of DEA involves the intramolecular reaction, producing MEA and ethylene oxide. The ethanolamines incorporation in SBA-15 increased the thermal stability of the ethanolamines, because part of these substances was in the SBA-15 porous. The experiments of CO₂ capture showed that the MEA incorporation in the SBA-15 catalyzed the MEA decomposition process. The MDEA was the ethanolamine that had the major efficiency in the CO₂ capture and its thermal stability was considerably increased when this space was incorporated in SBA-15, increasing its CO₂ capture potential.

Key words: SBA-15, ethanolamine, CO₂ capture.

LISTA DE ABREVIações, SIGLAS E SÍMBOLOS

AE	Análise elementar C, H e N
BET	Brunauer, Emmett and Teller
BJH	Barret, Joyner and Halenda
CG	Cromatografia a gás
CGMS	Cromatografia a gás acoplada com espectrômetro de massas
DSC	Calorimetria exploratório diferencial
DEA	Dietanolamina
DTG	Termogravimetria derivada
Ea	Energia de ativação
FTIR	Espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier
GtC	Gigatoneladas de carbono
IPCC	Painel Intergovernamental das Mudanças Climáticas
IV	Infravermelho
MCM	Mobil Composition of Mater
MCM-41	Mobil Composition of Mater (face hexagonal)
MCM-48	Mobil Composition of Mater (face cúbica)
MCM-50	Mobil Composition of Mater (face lamelar)
MDEA	Metildietanolamina
MEA	Monoetanolamina
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MOFs	Metal organic frameworks
OMM	Organização Meteorológica Mundial
P/P0	Pressão relativa

PSA Pressure swing adsorption

R Constante dos gases

SAXS Espalhamento de raio X a baixo ângulo

SBA Santa Barbara Amorfos

SBA-11 Santa Barbara Amorfos (estrutura cúbica)

SBA-12 Santa Barbara Amorfos (estrutura hexagonal 3D)

SBA-15 Santa Barbara Amorfos (estrutura hexagonal 2D)

SBA-16 Santa Barbara Amorfos (cúbica em forma de gaiola)

STA Pressão e temperatura

UNEP Programa Ambiental das Nações Unidas

T Temperatura

TDC Thermal detector conductivity

TEA Trietanolamina

TEOS Tetraetil-orto-silicato

TG Termogravimetria

TREN tri – 2 aminoetilamina

α Fração de massa decomposta em um ensaio de termogravimetria em modo dinâmico

β Razão de aquecimento

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Fluxograma representativo do desenvolvimento deste estudo.....	36
Figura 2.1	Mecanismo de síntese da SBA-15. Adaptado de XIANG <i>et al.</i> (2012).....	62
Figura 2.2	Curvas genéricas TG (linha tracejada) e DTG (linha cheia), representando a decomposição térmica de um material em etapa única. Fonte: Matos e Machado, 2004.....	66
Figura 2.3	a.) Representação das curvas TGs obtidas em diferentes β . b.) Gráfico de Ozawa construído a partir dos dados obtidos por meio das curvas TGs em diferentes β	70
Figura 2.4	Representação genérica das curvas TGs obtidas em modo isotérmicos e Gráfico de Arrhenius.....	72
Figura 2.5	Representação de um Analisador Elementar para C, H, N e S. Fonte: Adaptado de Miyano <i>et al.</i> , 1996 apud: Oliveira, 2014.....	73
Figura 2.6	Tipos de Isotermas de Adsorção de N ₂ . Fonte: Sing, 1982.....	80
Figura 2.7	Tipos de histereses. Fonte: Sing, 1982.....	81
Figura 2.8	Comparação das isotermas de adsorção de amostras de MCM-41, SBA-15 e FDU-1.....	82
Figura 3.1	Fluxograma da síntese da SBA-15	98
Figura 3.2	Representação do processo de extração utilizando um sistema de Soxhlet.....	101
Figura 3.3	Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de ar sintético (vazão de 50 mL min ⁻¹), $\beta=10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, cadinho de Pt e 15 mg de amostra de CaC ₂ O ₄ .H ₂ O (padrão analítico).....	103
Figura 3.4	Curvas DSC obtidas a 10°C min ⁻¹ , sob atmosfera dinâmica de N ₂ (100mL min ⁻¹), utilizando cápsulas de Al de amostras de padrões de In e Zn.....	105
Figura 3.5	Imagens de MEV da SBA-15 sintetizada, considerando os seguintes aumentos: a) 1000 vezes, b) 2500 vezes, c) 5000 vezes e d) 10000 vezes.....	110

Figura 3.6	Imagens de MEV da sílica sintetizada utilizando H_2SO_4 em substituição ao HCl , considerando aumentos de 500 e 1000 vezes.....	111
Figura 3.7	Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da amostra de SBA-15.....	112
Figura 3.8	Difratograma de raio X a alto ângulo da SBA-15.....	113
Figura 3.9	Isoterma de adsorção de N_2 da amostra	114
Figura 3.10	Distribuição de tamanho de poros da amostra de SBA-15	114
Figura 3.11	Difratograma de raio X obtido por SAXS para a amostra de SBA-15 obtida após calcinação.....	115
Figura 3.12	Representação dos poros de um material que apresenta ordenamento hexagonal	116
Figura 3.13	Curvas TG obtidas a 5°C min^{-1} , sob atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL min^{-1}) até 500°C e atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min^{-1}) entre 500 e 540°C , utilizando cadinhos de Pt, de amostras de SBA-15 de três sínteses distintas.....	118
Figura 3.14	Curvas TG/ DTG e DTA obtidas a 5°C min^{-1} e sob atmosfera dinâmica de N_2 e ar sintético (50 mL min^{-1}) até 540°C , utilizando cadinho de Pt contendo cerca de 15 mg de amostras de SBA-15 antes de serem submetidas ao processo de extração do surfatante via Soxhlet.....	119
Figura 3.15	Curvas TG/DTG obtidas a 5°C min^{-1} e sob atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL min^{-1}) até 500°C e atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) entre 500 e 540°C , utilizando cadinho de Pt, de amostras de SBA-15 após a extração do surfatante por diferentes solventes e também do material não submetido à extração.....	120
Figura 3.16	Correlação entre o percentual de P123 na SBA-15 após a extração do surfatante e temperatura de pico da curva DTG.....	123
Figura 3.17	Curvas DSC obtidas a $10^\circ\text{C min}^{-1}$, sob atmosfera dinâmica de N_2 (100 mL min^{-1}), utilizando cápsulas de Al e 15 mg de amostras de SBA-15 após a extração do surfatante com	

	diferentes solventes.....	124
Figura 3.18	Espectro de absorção na região do Infravermelho das amostras de SBA-15 não submetida ao processo de extração por Soxhlet e extraídas com diferentes solventes.....	127
Figura 3.19	Curvas TG obtidas utilizando cadinhos de Pt a $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, entre 25 e 500°C , sob atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL min^{-1}) e sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min^{-1}) entre 500 e 540°C , realizando uma isoterma a 540°C por 60 minutos, das amostras de SBA-15 antes e após a extração do surfatante.....	128
Figura 3.20	Curvas DSC das amostras antes e após a extração. Ensaios realizados a $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob atmosfera dinâmica de N_2 (100 mL min^{-1}), utilizando cápsulas de Al contendo cerca de e 3,0 mg de amostra.....	131
Figura 3.21	Isoterma de adsorção de N_2 e gráfico de distribuição de tamanho de poros da amostra de SBA-15 não submetida ao processo de extração com solvente.....	134
Figura 3.22	Isoterma de adsorção de N_2 e gráfico de distribuição de tamanho de poros da amostra de SBA-15 submetida ao processo de extração com água.....	135
Figura 3.23	Isoterma de adsorção de N_2 e gráfico de distribuição de tamanho de poros da amostra de SBA-15 submetida ao processo de extração com acetonitrila.....	135
Figura 3.24	Isoterma de adsorção de N_2 e gráfico de distribuição de tamanho de poros da amostra de SBA-15 submetida ao processo de extração com diclorometano.....	136
Figura 3.25	Isoterma de adsorção de N_2 e gráfico de distribuição de tamanho de poros da amostra de SBA-15 submetida ao processo de extração com etanol.....	136
Figura 3.26	Isoterma de adsorção de N_2 e gráfico de distribuição de tamanho de poros da amostra de SBA-15 submetida ao processo de extração com acetona.....	137

Figura 3.27	Isoterma de adsorção de N ₂ e gráfico de distribuição de tamanho de poros da amostra de SBA-15 submetida ao processo de extração com metanol.....	137
Figura 3.28	Difratograma de raio X obtido por SAXS para as amostras de SBA-15 submetidas ao processo de extração do surfatante com solvente via Soxhlet. Tempo de extração = 24 horas.....	139
Figura 4.1	Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL min ⁻¹), β = de 10°C min ⁻¹ , entre 25 e 200°C, utilizando cadinho de Pt e 15 mg de MEA. Curva DSC obtida sob atmosfera dinâmica de N ₂ (100 mL min ⁻¹), β = 10°C min ⁻¹ , entre 25 e 200°C, utilizando cápsulas de Al e 2 mg de MEA.....	153
Figura 4.2	Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL min ⁻¹), β = de 10°C min ⁻¹ , entre 25 e 300°C, utilizando cadinho de Pt e 15 mg de DEA. Curva DSC obtida sob atmosfera dinâmica de N ₂ (100 mL min ⁻¹), β = 10°C min ⁻¹ , entre 25 e 300°C, utilizando cápsulas de Al e 2 mg de DEA.....	154
Figura 4.3	Sobreposição das curvas TG obtidas sob atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL min ⁻¹), entre 25 e 300°C, utilizando cadinho de Pt com 15 mg de amostras da MEA e DEA.....	155
Figura 4.4	Mecanismo e equação da reação de conversão da DEA em MEA e óxido de etileno.....	156
Figura 4.5	Espectro de massas obtido por CG/MS, utilizando a técnica de “headspace”. A injeção foi feita após aquecimento a 80°C de 10 g de amostra de DEA por 10 minutos em estufa.....	157
Figura 4.6	Produtos de decomposição de diferentes aminas. Adaptado: Lepaumier <i>et al.</i> , 2009.....	158
Figura 4.7	Curvas TG/ DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL min ⁻¹), β = de 10°C min ⁻¹ , entre 25 e 500°C, utilizando cadinho de Pt e 15 mg de amostra de TEA. Curva DSC obtida sob atmosfera dinâmica de N ₂ (100 mL min ⁻¹), β = 10°C min ⁻¹ , entre 25 e 500°C, utilizando cápsulas de Al e 2 mg de amostra de	

	TEA.....	159
Figura 4.8	Curvas TG / DTG obtidas em atmosfera dinâmica de ar (50 mL min ⁻¹), β = de 10°C min ⁻¹ , entre 25 e 300°C, utilizando cadinho de Pt e 15 mg de amostra de MDEA. Curva DSC obtida sob atmosfera dinâmica de N ₂ (100 mL min ⁻¹), β = 10°C min ⁻¹ , entre 25 e 300°C, utilizando cápsulas de Al e 2 mg de amostra de MDEA.....	160
Figura 4.9	Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera de ar sintético (50 mL min ⁻¹), utilizando diferentes razões de aquecimento (β = 2,5 e 10 °C min ⁻¹) e 15 mg de amostra de MDEA.....	162
Figura 4.10	Ilustração do mecanismo de captura de CO ₂ utilizando a MEA..	164
Figura 4.11	Ilustração do mecanismo de captura de CO ₂ utilizando DEA.....	164
Figura 4.12	Ilustração do mecanismo de captura de CO ₂ utilizando TEA.....	165
Figura 4.13	Ilustração do mecanismo de captura de CO ₂ utilizando MDEA...	165
Figura 4.14	Sobreposição das curvas TG obtidas em diferentes razões de aquecimento (2,5; 5; 10; 15 e 20 °C min ⁻¹) e sob atmosfera dinâmica de ar e gráfico de Ozawa para 0,10 < α < 0,96 da amostra de MEA.....	167
Figura 4.15	Sobreposição das curvas TG obtidas em diferentes razões de aquecimento (2,5; 5; 10; 15 e 20 °C min ⁻¹) e sob atmosfera dinâmica de N ₂ e gráfico de Ozawa para 0,10 < α < 0,96 da amostra de MEA.....	167
Figura 4.16	Sobreposição das curvas TG obtidas em diferentes razões de aquecimento (2,5; 5; 10 e 20 °C min ⁻¹) e em atmosfera de nitrogênio e gráfico de Ozawa para 0,18 < α < 0,90 da amostra de DEA.....	168
Figura 4.17	Sobreposição das curvas TG obtidas em diferentes razões de aquecimento (2,5; 5; 10 e 20 °C min ⁻¹) e em atmosfera de ar e gráfico de Ozawa para 0,18 < α < 0,90 da amostra de DEA.....	168
Figura 4.18	Sobreposição das curvas TG obtidas em diferentes razões de aquecimento (2,5; 5; 10; 15 e 20 °C min ⁻¹) e em atmosfera de nitrogênio e gráfico de Ozawa para 0,18 < α < 0,90 da amostra	

	de MDEA.....	169
Figura 4.19	Sobreposição das curvas TG obtidas em diferentes razões de aquecimento (2,5; 5; 10; 15 e 20 °C min ⁻¹) e em atmosfera de ar e gráfico de Ozawa para 0,18 < α < 0,90 da amostra de MDEA.....	169
Figura 4.20	Sobreposição das curvas TG obtidas em diferentes razões de aquecimento (2,5; 5; 10; 15 e 20 °C min ⁻¹) e em atmosfera de ar e gráfico de Ozawa para 0,18 < α < 0,90 da amostra de TEA.....	170
Figura 4.21	Sobreposição das curvas TG obtidas em diferentes razões de aquecimento (2,5; 5; 10; 15 e 20 °C min ⁻¹) e em atmosfera de N ₂ e gráfico de Ozawa para 0,18 < α < 0,90 da amostra de TEA.....	170
Figura 4.22	Ordem de estabilidade térmica das etanolaminas estudadas.....	172
Figura 4.23	Curvas TG isotérmicas obtidas até a perda de 10% da massa inicial de amostra. Isotermas obtidas sob atmosfera de N ₂ . Gráfico de Arrhenius obtidos a partir das isotermas das amostras de DEA.....	174
Figura 4.24	Curvas TG isotérmicas obtidas até a perda de 10% da massa inicial de amostra. Isotermas obtidas sob atmosfera de ar. Gráfico de Arrhenius obtidos a partir das amostras de DEA.....	175
Figura 4.25	Curvas TG isotérmicas obtidas até a perda de 10% da massa inicial de amostra. Isotermas obtidas sob atmosfera de N ₂ . Gráfico de Arrhenius obtidos a partir das isotermas das amostras de TEA.....	175
Figura 4.26	Curvas TG isotérmicas obtidas até a perda de 10% da massa inicial de amostra. Isotermas obtidas sob atmosfera de ar sintético. Gráfico de Arrhenius obtidos a partir das isotermas das amostras de TEA.....	176
Figura 5.1	Amostras obtidas após a incorporação de MEA e DEA, respectivamente, à SBA-15 na proporção mássica 1:1.....	183
Figura 5.2	Curvas TG obtidas sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50	

	mL min ⁻¹), entre 25 e 900°C, utilizando cadinhos de Pt ⁰ e 15 mg de amostras de MEA, SBA-15 pura e impregnada com MEA (1:1 m/m).....	187
Figura 5.3	Curvas TG obtidas sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min ⁻¹), β = 10°C min ⁻¹ , utilizando cadinho de Pt ⁰ e 15 mg de amostras de DEA, de SBA-15 pura e impregnadas com DEA.....	188
Figura 5.4	Curvas TG obtidas em atmosfera de ar sintético (50 mL min ⁻¹), entre 25 e 900°C (10°C min ⁻¹), utilizando cadinhos de Pt ⁰ e 15 mg de amostras de SBA-15 + DEA (1:1), sílica gel + DEA (1:1) e sílica obtida por meio da casca de arroz + DEA (1:1).	190
Figura 5.5	Imagens de MEV de diferentes amostras de sílicas.....	191
Figura 5.6	Curvas TG obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min ⁻¹), entre 25 e 900°C utilizando cadinhos de Pt ⁰ das amostras de SBA-15 + DEA em diferentes proporções mássicas.....	192
Figura 5.7	Espectros de infravermelhos das amostras de SBA-15, DEA isolada, DEA incorporada na SBA-15 assim como dos resíduos gerados após cada etapa de perda de massa presente na curva TG.....	193
Figura 5.8	Curvas TG obtidas em atmosfera de N ₂ (50 mL min ⁻¹), entre 25 e 600 °C (10°C min ⁻¹), utilizando cadinhos de Pt ⁰ e 15 mg de SBA-15 + DEA.....	195
Figura 5.9	Curvas TG obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min ⁻¹), entre 25 e 900°C utilizando cadinhos de Pt ⁰ das amostras de SBA-15 + MDEA em diferentes proporções mássicas.....	196
Figura 5.10	Curvas TG obtidas em diferentes razões de aquecimento (5;7,5; 10; 15 e 20 °C min ⁻¹) e sob atmosfera de N ₂ (50 mL min ⁻¹), entre 25 e 600°C das amostras de SBA-15 + DEA (1:1).....	198
Figura 5.11	Isotermas de adsorção de N ₂ da amostra de SBA-15 pura e incorporada com DEA em diferentes proporções.....	201
Figura 5.12	Distribuição de tamanhos de poros das amostras de SBA-15	

	incorporadas com DEA em diferentes proporções.....	202
Figura 5.13	Difratograma de raio X obtido por SAXS para a amostra de SBA-15 pura e incorporada com diferentes etanolaminas.....	204
Figura 6.1	Porta amostras contendo os adsorventes utilizados nos testes de adsorção de CO ₂ feitos em laboratório.....	217
Figura 6.2	Ilustração do micro reator utilizado no processo de adsorção e dessorção de CO ₂	220
Figura 6.3	Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de MEA pura e após o processo de captura de CO ₂	224
Figura 6.4	Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de DEA pura e após o processo de captura de CO ₂	225
Figura 6.5	Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de MDEA pura e após o processo de captura de CO ₂	225
Figura 6.6	Espectro de absorção na região do infravermelho das amostras de SBA-15 pura e incorporada com MEA antes e depois do processo de captura de CO ₂	229
Figura 6.7	Espectro de absorção na região do infravermelho das amostras de SBA-15 pura e incorporada com DEA antes e depois do processo de captura de CO ₂	230
Figura 6.8	Espectro de absorção na região do infravermelho das amostras de SBA-15 pura e incorporada com MDEA antes e depois do processo de captura de CO ₂	231

LISTA DE TABELA

Tabela 3.1	Lista de matérias primas utilizadas no processo de síntese da SBA-15.....	97
Tabela 3.2	Parâmetros obtidos por SAXS e espessura da parede de poros calculada	116
Tabela 3.3	Dados obtidos a partir das curvas TG e DTG e dos ensaios de análise elementar.....	121
Tabela 3.4	Dados obtidos a partir das curvas TG das amostras de SBA-15 antes e após extração.....	129
Tabela 3.5	Parâmetros obtidos por meio das isotermas de adsorção de N ₂ da SBA-15 sem extração e submetidas ao processo de extração utilizando diferentes solventes.....	138
Tabela 3.6	Parâmetros obtidos por SAXS e espessura da parede de poros calculada da amostra de SBA-15 não submetida ao processo de extração.....	139
Tabela 3.7	Parâmetros obtidos por SAXS e espessura da parede de poros calculada da amostra de SBA-15 submetida ao processo de extração com água.....	140
Tabela 3.8	Parâmetros obtidos por SAXS e espessura da parede de poros calculada da amostra de SBA-15 submetida ao processo de extração com acetonitrila.....	140
Tabela 3.9	Parâmetros obtidos por SAXS e espessura da parede de poros calculada da amostra de SBA-15 submetida ao processo de extração com diclorometano.....	141

Tabela 3.10	Parâmetros obtidos por SAXS e espessura da parede de poros calculada da amostra de SBA-15 submetida ao processo de extração com etanol.....	141
Tabela 3.11	Parâmetros obtidos por SAXS e espessura da parede de poros calculada da amostra de SBA-15 submetida ao processo de extração com acetona.....	142
Tabela 3.12	Parâmetros obtidos por SAXS e espessura da parede de poros calculada da amostra de SBA-15 submetida ao processo de extração com metanol.....	142
Tabela 4.1	Resultados de Análise elementar da amostra de DEA.....	156
Tabela 4.2	Resultados de Análise elementar da MDEA	161
Tabela 4.3	Parâmetros cinéticos – Método de Ozawa (T=40°C)	171
Tabela 4.4	Equação da reta e R ² obtidos por meio do estudo cinético baseado no método isotérmico para as amostras de DEA e TEA (t= tempo (min) a T= temperatura (K)).....	174
Tabela 4.5	Tempo de decomposição da DEA e TEA (T=40°C e 120°C), calculados por meio do método isotérmico.....	177
Tabela 5.1	Dados obtidos por meio da curva TG para as amostras de DEA incorporadas à diferentes tipos de sílica.....	190
Tabela 5.2	Dados obtidos por meio das curvas TG das amostras de SBA-15 impregnadas com DEA em diferentes proporções.....	192
Tabela 5.3	Quantidade máxima de DEA (g) existente nos poros da SBA-15/g SBA-15.....	194
Tabela 5.4	Dados obtidos por meio das curvas TG das amostras de	

	SBA-15 impregnadas com MDEA em diferentes proporções.....	197
Tabela 5.5	Quantidade máxima de MDEA (g) existente nos poros da SBA-15/g SBA-15.....	197
Tabela 5.6	Parâmetros Cinéticos – Método de Ozawa ($T = 40^{\circ}\text{C}$).....	199
Tabela 5.7	Tempo de volatilização/decomposição térmica da DEA livre, existente na superfície e confinada no interior dos poros da SBA-15.....	200
Tabela 5.8	Área superficial (BET), volume de poros e tamanho de poros da SBA-15 pura e incorporada com DEA em diferentes proporções.....	202
Tabela 5.9	Parâmetros obtidos por SAXS e espessura da parede de poros calculada da amostra de SBA-15 isolada.....	205
Tabela 5.10	Parâmetros obtidos por SAXS e espessura da parede de poros calculada da amostra de SBA-15 + DEA 1:1.....	205
Tabela 5.11	Parâmetros obtidos por SAXS e espessura da parede de poros calculada da amostra de SBA-15 + DEA 1:2.....	206
Tabela 5.12	Parâmetros obtidos por SAXS e espessura da parede de poros calculada da amostra de SBA-15 + DEA 1:3.....	206
Tabela 5.13	Parâmetros obtidos por SAXS e espessura da parede de poros calculada da amostra de SBA-15 + DEA 1:4.....	207
Tabela 5.14	Parâmetros obtidos por SAXS e espessura da parede de poros calculada da amostra de SBA-15 + DEA Poros.....	207
Tabela 5.15	Parâmetros obtidos por SAXS e espessura da parede de poros calculada da amostra de SBA-15 + MEA 1:2.....	208

Tabela 5.16	Parâmetros obtidos por SAXS e espessura da parede de poros calculada da amostra de SBA-15 + MDEA 1:2.....	208
Tabela 6.1	Percentual de captura de CO ₂ utilizando etanolaminas isoladas	223
Tabela 6.2	Percentual de C, H e N das amostras de MEA, DEA e MDEA isoladas após o processo de captura de CO ₂	223
Tabela 6.3	Percentual de captura de CO ₂ utilizando diferentes etanolaminas incorporadas à SBA-15 na proporção 1:2 (m/m – SBA-15: etanolamina).....	227
Tabela 6.4	Percentual de C, H e N das amostras de MEA, DEA e MDEA incorporadas à SBA-15 na proporção de 1:2 (m/m – SBA-15: etanolamina) após o processo de captura de CO ₂	228
Tabela 6.5	Dados obtidos por meio das curvas TG/DTG/DSC dos adsorventes preparados por meio da incorporação da DEA na SBA-15 em diferentes proporções utilizando fluido gasoso contendo 50% de CO ₂ em N ₂	232
Tabela 6.6	Dados obtidos por meio das curvas TG/DTG/DSC dos adsorventes preparados por meio da incorporação da DEA na SBA-15 em diferentes proporções utilizando fluido gasoso contendo 15% de CO ₂ em N ₂	233
Tabela 6.7	Dados obtidos por meio das curvas TG/DTG/DSC dos adsorventes preparados por meio da incorporação da DEA na SBA-15 em diferentes proporções utilizando fluido gasoso contendo 5% de CO ₂ em N ₂	233
Tabela 6.8	Resultados de adsorção de CO ₂ realizados em reator com	

material virgem e com ciclos de regeneração.....	234
--	-----

SUMÁRIO

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	30
1.1. INTRODUÇÃO	31
1.2. OBJETIVOS	33
1.2.1 Gerais	33
1.2.2 Específicos	33
1.3 JUSTIFICATIVAS	34
1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO	34
Figura 1.1. Fluxograma representativo do desenvolvimento deste estudo.....	36
1.5 REFERÊNCIAS	37
CAPÍTULO II - CONSIDERAÇÕES GERAIS	39
2.1 EMISSÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO (CO ₂).....	40
2.2 CAPTURA DE CO ₂	45
2.2.1 Principais interesses	45
2.2.2 Absorvedores e adsorventes existentes.....	50
2.3 SÍLICA MESOPOROSA	58
2.3.1 Uso da SBA-15 como matriz adsorvente para CO ₂	62
2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	63
2.4.1 Análise Térmica.....	63
2.4.1.1 Termogravimetria /Termogravimetria Derivada (TG/DTG).....	64
2.4.1.2 Calorimetria Exploratória Diferencia (DSC)	66
2.4.1.3 Estudo cinético de decomposição térmica	67
2.4.1.3.1 Método termogravimétrico não isotérmico (Método de Ozawa)	68
2.4.1.3.2 Método termogravimétrico isotérmico	70
2.4.2 Análise elementar (AE)	72
2.4.3 Espectroscopia Molecular na Região do Infravermelho	73
2.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	75
2.4.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	76
2.4.6 Medidas de Adsorção de N ₂	77
2.4.7 Espalhamento de raio X a baixo ângulo (SAXS)	83
2.5 REFERÊNCIAS	85
CAPÍTULO III – SÍNTESE DA SBA-15	94
3.1 INTRODUÇÃO	95
3.2 OBJETIVO	96

3.3 MATERIAL E MÉTODOS	96
3.3.1 Matérias primas	96
3.3.2 Síntese da SBA-15	97
3.3.2.1 Método convencional	97
3.3.2.2 Extração do surfatante utilizando sistema Soxhlet	99
3.3.2.2.1 Escolha do solvente	100
3.3.2.2.2 Eficiência do tempo de extração	101
3.3.2.2.3 Monitoramento da eficiência de extração	102
3.3.2.2.3.1 Estudo termoanalítico	102
3.3.2.2.3.1.1 Termogravimetria (TG)	102
3.3.2.2.3.1.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	104
3.3.2.2.3.2 Análise Elementar de C, H e N	105
3.3.3 Caracterização da SBA-15	106
3.3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	106
3.3.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	106
3.3.3.3 Espectroscopia Molecular na Região do Infravermelho	106
3.3.3.4 Medidas de Adsorção de N ₂	107
3.3.3.5 Difractometria de Raio X a alto ângulo	108
3.3.3.6 Espalhamento de Raio X a baixo ângulo	109
3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	109
3.4.1 Caracterização da SBA-15	109
3.4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	109
3.4.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	112
3.4.1.3 Difractometria de raio X a alto ângulo	112
3.4.1.4 Isoterma de Adsorção de N ₂	113
3.4.1.5 Espalhamento de Raio X a baixo ângulo (SAXS)	114
3.4.2 Monitoramento da extração do surfatante no processo de síntese da SBA-15	117
3.4.2.1 Avaliação da eficiência do solvente	117
3.4.2.2 Estudo da influência do tempo de extração	127
3.4.2.3 Caracterização dos materiais submetidos a extração Soxhlet	132
3.5 CONCLUSÃO	143
3.6 REFERÊNCIAS	145
CAPÍTULO IV – ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DA MEA, DEA, MDEA E TEA	147
4.1 INTRODUÇÃO	148
4.2 OBJETIVO	148

4.3 MATERIAL E MÉTODOS	149
4.3.1 Matérias primas	149
4.3.2 Caracterização das etanolaminas	149
4.3.2.1 Análise Elementar de C, H e N	149
4.3.2.2 Comportamento térmico	149
4.3.2.2.1 Termogravimetria	150
4.3.2.2.1.1 Estudo inicial	150
4.3.2.2.1.2 Estudo cinético da decomposição térmica	151
4.3.2.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial	151
4.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	152
4.4.1 Comportamento térmico de amostras de MEA, DEA, MDEA e TEA	152
4.4.1.1 Caracterização das amostras	152
4.4.1.2 Estudo cinético das etanolaminas	166
4.4.1.2.1 Método não isotérmico – Método de Ozawa	166
4.4.1.2.2 Método isotérmico	172
4.5 CONCLUSÃO	177
4.6 REFERÊNCIAS	179
CAPÍTULO V – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES	180
5.1 INTRODUÇÃO	181
5.2 OBJETIVO	182
5.3 MATERIAL E MÉTODOS	182
5.3.1 Síntese dos adsorventes	182
5.3.1.1 Matérias primas	182
5.3.1.2 Procedimento	182
5.3.2 Caracterização dos materiais sintetizados para captura de CO ₂	183
5.3.2.1 Comportamento térmico dos adsorventes	184
5.3.2.2.1 Termogravimetria	184
5.3.2.2.2 Estudo cinético de decomposição térmica – Método de Ozawa	184
5.3.2.2 Medidas de Adsorção de N ₂	185
5.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	185
5.4.1 Caracterização dos materiais sintetizados para a captura de CO₂	185
5.4.1.1 Comportamento térmico da SBA-15 impregnada com MEA, DEA e MDEA	185
5.4.1.2 Estudo cinético / SBA-15 + DEA (1:1)	197
5.4.1.3 Medidas de Adsorção de N ₂	200
5.4.1.4 Difractometria de raio X a baixo ângulo (SAXS)	202

5.5 CONCLUSÃO	209
5.6 REFERÊNCIAS	211
CAPÍTULO VI – CAPTURA DE CO₂	212
6.1 INTRODUÇÃO	213
6.2 OBJETIVO	215
6.3 MATERIAL E MÉTODOS	215
6.3.1 Matérias primas	215
6.3.2 Avaliação da capacidade de adsorção de CO₂	215
6.3.2.1 Etanolaminas isoladas	215
6.3.2.2 Etanolaminas incorporadas à SBA-15	216
6.3.2.2.1 Medidas em laboratório – testes gravimétricos	216
6.3.2.2.2 Testes termogravimétricos	217
6.3.2.2.3 Estudo da eficiência de adsorção de CO ₂ utilizando um reator	218
6.3.2.2.4 Caracterização	221
6.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	221
6.4.1 Determinação da capacidade de captura de CO₂	221
6.4.1.1 Etanolanimas livres	221
6.4.1.2 Etanolanimas incorporadas a SBA-15	226
6.4.1.2.1 Em laboratório	226
6.4.1.2.2 Termogravimetria	231
6.4.1.2.3 Teste em reator	233
6.5 CONCLUSÃO	234
6.6 REFERÊNCIAS	236
CAPÍTULO VII – CONSIDERAÇÕES FINAIS	238
6.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS	239
SÚMULA CURRICULAR	242
FICHA DE ALUNOS EGRESSOS	255

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Neste capítulo serão introduzidos os aspectos gerais envolvendo a importância e motivação que nortearam esse trabalho, destacando os principais objetivos deste estudo. Também será apresentada a maneira como o trabalho foi estruturado, mencionando as principais etapas da pesquisa em questão.

“Não é o mais forte que sobrevive, nem o mais inteligente, mas o que melhor se adapta às mudanças. ”

CHALES DARWIN

1.1. INTRODUÇÃO

O dióxido de carbono (CO_2) é um gás produzido por diversos seres vivos, estando presente no planeta decorrente de processos naturais e também antrópicos, como a queima de biomassa e de derivados do petróleo. Trata-se de uma espécie química muito importante para manutenção das condições de vida na Terra, uma vez que sua capacidade de absorção de radiação infravermelha contribui para a manutenção da temperatura do planeta e é uma das espécies químicas responsáveis pelo Efeito Estufa.

Os principais problemas ambientais atuais são decorrentes da intensificação das atividades antrópicas. Um grande aumento na concentração de CO_2 na atmosfera foi registrado a partir da Revolução da Industrial, decorrente de processos relacionados à queima do carvão. Atualmente, atividades como a queima de biomassa e o uso de combustíveis fósseis têm contribuído para o aumento da concentração de CO_2 , o que pode ocasionar a intensificação do Efeito Estufa e, conseqüentemente, o aumento da temperatura média do planeta (INTERGOVERNAMENTAL PANEL OF CLIMATE CHANGE, 2013; PENG *et al.*, 2012; SAYARI *et al.*, 2012).

O CO_2 também é um gás interferente em diversos processos industriais. Sua capacidade corrosiva o torna uma espécie preocupante quando é formado como subproduto, podendo ocasionar a corrosão de tubulações. O processo de reforma a vapor é o principal método de produção de hidrogênio (H_2) em escala industrial no Brasil, que gera CO_2 além de H_2 . Neste caso, etapas de separação são necessárias, visando a purificação do H_2 obtido. Processos envolvendo a extração do petróleo também apresentam etapas de remoção de CO_2 , visando a purificação do CH_4

obtido por meio do gás natural (CHOI et al., 2009; D' ALESSANDRO, 2010; LEE, 1999).

Atualmente, as etanolaminas são as substâncias mais utilizadas em processos industriais visando a separação e captura de CO₂, sendo a monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) e metiletanolamina (MDEA) as mais utilizadas. Entretanto, apesar da alta seletividade e capacidade de interação com CO₂, o uso das etanolaminas apresentam diversas desvantagens uma vez que são substâncias tóxicas e altamente instáveis química e termicamente. A decomposição destas espécies gera produtos tóxicos e corrosivos, dificultando o processo. Devido a isso, dados da literatura apresentam diversos estudos visando a obtenção de materiais estáveis e seletivos que possam ser utilizados no processo de captura de CO₂ (CHANG et al., 2009; EPP et al., 2011; SAYARI et al., 2011; SHIMIZU et al., 2011)

Sílicas mesoporosas altamente ordenadas são materiais que apresentam elevada área superficial, alto volume de poros e estreita distribuição de tamanho de poros, apresentando, logo, características interessantes para o uso como adsorventes e suportes catalíticos. A utilização de misturas sólidas preparadas por meio desta matriz de sílica e etanolaminas poderá representar uma alternativa interessante no processo de captura de CO₂. Tal matriz, por apresentar elevado volume de poros, grande quantidade de etanolaminas poderá ser mantida nos poros da sílica, aumentando a estabilidade térmica e química dessas substâncias, dessa forma, o material sólido gerado, poderá ser utilizado eficientemente para a captura de CO₂.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1 Gerais

Sintetizar a sílica SBA-15 e modificá-la a partir da impregnação com etanolaminas (MEA, DEA e/ou MDEA) de modo a desenvolver um adsorvente sólido para a captura CO₂.

1.2.2 Específicos

- Realizar a caracterização química e físico-química de algumas etanolaminas (MEA, MDEA, DEA e TEA);
- Avaliar a estabilidade térmica de algumas etanolaminas (MEA, DEA, MDEA e TEA), por meio dos métodos cinéticos isotérmico e não isotérmico (Método de Ozawa);
- Sintetizar e caracterizar a SBA-15 isolada e incorporada à MEA, DEA e MDEA;
- Estudar processos de otimização da remoção do surfatante utilizado como molde na síntese da SBA-15, de modo a melhorar as propriedades texturais do material;
- Realizar estudos cinéticos da decomposição térmica de diferentes etanolaminas incorporadas à SBA-15;
- Estudar o comportamento térmico da SBA-15 impregnada com MEA, DEA e MDEA em diferentes proporções mássicas;

- Avaliar a eficiência de adsorção de CO₂ da SBA-15 incorporada com MDEA, MEA e/ou DEA;

1.3 JUSTIFICATIVAS

O principal interesse relacionado à captura de CO₂ é o desenvolvimento de adsorventes sólidos que sejam seletivos para este gás. Uma vez que as soluções absorvedoras existentes (etanolaminas) são eficientes quanto à captura de CO₂, entretanto, apresentam baixa estabilidade química e térmica, além de serem espécies corrosivas. Dessa forma, o uso da SBA-15 impregnada com MEA, DEA e/ou MDEA pode apresentar uma alternativa interessante, uma vez que esta sílica apresenta elevada área superficial, estreita distribuição de tamanhos de poros, tamanho de poros homogêneo e grande volume de poros. Tais propriedades possibilitam a impregnação de uma grande quantidade de etanolamina, de modo que, estas substâncias preencham os poros e também estejam na superfície da SBA-15. A matriz formada pode constituir um adsorvente sólido, estável termicamente e seletivo para o CO₂, pois a presença de grupos amina torna a estrutura capaz de capturar seletivamente o CO₂ por meio de um processo químico e não físico, como é o caso da maioria dos adsorventes sólidos existentes.

1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO

Para a realização desse estudo foi feito um levantamento bibliográfico, (**Capítulo II – CONSIDERAÇÕES GERAIS**), ressaltando os principais processos que necessitam de etapas de separação e captura de CO₂, assim como os principais

métodos existentes para tal finalidade, de modo a discutir os problemas existentes nesse processo. Também foi realizado um levantamento na literatura sobre materiais mesoporosos e seu uso com adsorvente para CO₂, assim como os princípios básicos de cada técnica de caracterização de materiais utilizada neste trabalho.

A parte experimental deste trabalho foi dividida em quatro etapas (Capítulos III a VI). A primeira etapa consistiu na síntese da SBA-15, assim com a otimização das propriedades texturais do material. Estudos envolvendo a extração do surfatante utilizado como molde na síntese da sílica foram realizados com o objetivo de minimizar os efeitos causados pela etapa de calcinação. A segunda etapa deste trabalho consistiu na caracterização físico-química das etanolaminas e também realização de um estudo cinético da volatilização/decomposição térmica destas espécies, visando conhecer melhor as propriedades e o comportamento térmico das etanolaminas. As etapas seguintes consistiram em sintetizar e caracterizar os materiais para captura de CO₂ a partir da sílica SBA-15 incorporada com as etanolaminas. Posteriormente, foi estudado o comportamento destes materiais em relação à eficiência de captura de CO₂. Cada uma das etapas presentes neste estudo foi dividida em capítulos individuais. A Figura 1.1 apresenta um fluxograma que ilustra cada etapa desenvolvida neste trabalho.

Figura 1.1. Fluxograma representativo do desenvolvimento deste estudo.

1.5 REFERÊNCIAS

- CHANG, F.; CHAO, K.J.; CHENG, H.H.; TAN, C.S. Adsorption of CO₂ onto amine-grafted mesoporous silicas. **Separation and Purification Technology**, v.70, n.1, p.87-95, 2009.
- CHOI, S.; DRESE, J.H.; JONES, C.W. Adsorbent materials of carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. **ChemSusChem**, v.2, n.9, p.796-854, 2009.
- D'ALESSANDRO, D.M.; SMIT, B.; LONG, J.R. Carbon dioxide capture: prospects of new materials. **Angewandte Chemie, International Edition**, v.49, n.35, p.6058-6082, 2010.
- EPP, B.; FAHLEMKAMP, H.; VOGT, M. Degradation of solution of monoethanolamine, diglycolamine and potassium glycinate in view of tail-end CO₂ adsorption. **Energy Procedia**, v.4, p.75-80, 2011.
- INTERGOVERNAMENTAL PANEL OF CLIMATE CHANGE. **Climate change 2007: synthesis informes**. Genebra: IPCC, 2007. 104p. Disponível em: https://www.ipcc.ch/publications_and_data/publications_ipcc_fourth_assessment_report_synthesis_report.htm. Acesso em: 05 maio. 2015.
- LEE, J.D. **Química Inorgânica não tão concisa**. São Paulo: Edgar Blücher, 1999. 527p.
- PENG, Y.; ZHAO, B.; LI, L. Advance in post-combustion CO₂ capture with alkaline solution: a brief review. **Energy Procedia**, v.14, p.1515-1522, 2012.
- SAYARI, A.; BELMABKHOUT, Y.; SERNA-GUERRERO, R. Flue gas treatment via CO₂ adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v.171, n.3, p.760-774, 2011.

SHIMIZU, S.; SONG, C.; STRANO, M. Role of specific amine surface configurations for grafted surfaces: implications for nanostructured CO₂ adsorbents. **Langmuir**, v.27, n.6, p.2861-2872, 2011.

CAPÍTULO II - CONSIDERAÇÕES GERAIS

Este capítulo é dedicado à revisão da literatura sobre os principais aspectos envolvendo os interesses pela separação e captura de CO₂, destacando os problemas ambientais e também processos que necessitam de remoção desta espécie para purificação de gases de interesse industrial, enfatizando a indústria do petróleo e a produção de H₂. Também é apresentado um breve histórico sobre os materiais e processos existentes para a captura de CO₂ e sobre a síntese e utilização de materiais mesoporosos para este fim, incluindo uma apresentação das principais técnicas de caracterização de materiais utilizadas ao longo deste estudo.

“Nossa maior fraqueza é a desistência. O caminho mais certo para o sucesso é sempre tentar apenas uma vez mais.”

THOMAS EDSON

2.1 EMISSÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂)

O CO₂ é um gás fundamental para a existência das formas de vidas que conhecemos hoje, visto que é um dos componentes fundamentais para a realização da fotossíntese. Por ser um dos gases que contribui para a ocorrência do Efeito Estufa, sua concentração na atmosfera influencia na manutenção da temperatura da Terra. Entretanto, a grande preocupação de muitos cientistas é que o aumento da sua concentração nos últimos anos possa estar relacionado às mudanças climáticas e à intensificação do Efeito Estufa em nosso planeta.

O aumento da concentração de CO₂ ao longo das últimas décadas tem sido atribuído às atividades antrópicas como queima de combustíveis fósseis, processos industriais e atividades relacionadas ao uso da terra como queimadas e desmatamento. O aumento da utilização energética pelo ser humano é tido como o principal responsável pela emissão de CO₂. O advento da Revolução Industrial e os demais avanços tecnológicos contribuíram para o aumento da emissão deste gás. A porcentagem do volume de CO₂ existente na atmosfera aumentou desde $2,84 \times 10^{-4}\%$ antes da Revolução Industrial, para $3,56 \times 10^{-4}\%$ após a Revolução Industrial. Além disso, estima-se que houve um aumento de 80% da emissão deste gás entre 1970 e 2004 (INTERGOVERNAMENTAL PANEL OF CLIMATE CHANGE, 2007; PENG *et al.*, 2012).

Processos naturais e biogênicos também são responsáveis pela emissão de CO₂, uma vez que esse gás é liberado durante o metabolismo dos vegetais e de alguns micro-organismos. Todavia, dados da literatura apontam que o aumento da concentração desta espécie na atmosfera nas últimas décadas é atribuído às atividades antrópicas (D' ALESSANDRO *et al.*, 2010; FLORIDES e

CHRISTODOULIDES, 2009).

Dados da literatura apontam que a concentração média de CO₂ na atmosfera oscila em torno de 365 mL m⁻³, apresentando uma tendência de crescimento que teve seu início no final do século XVIII, período marcado pelo aumento do uso de combustíveis fósseis. Anualmente, cerca de 2650 bilhões de toneladas de CO₂ são lançadas na atmosfera. Devido ao tempo médio de residência desta espécie química ser próximo de cem anos, a diminuição ou estabilização desta substância na atmosfera requer diminuição significativa de sua emissão (TOLENTINO e ROCHA-FILHO, 1998).

O CO₂ é um dos gases que contribuem para a intensificação do Efeito Estufa e, conseqüentemente, para o aquecimento do planeta, devido à sua capacidade de absorver a radiação infravermelha incidente sobre a Terra, armazenando energia na forma de calor, o que leva ao aumento da temperatura média do planeta.

O aquecimento global pode trazer graves conseqüências ao planeta, dentre elas, o aumento da temperatura das águas oceânicas, que pode intervir na captação de CO₂ pelos oceanos, devido à diminuição da solubilidade desta espécie, favorecendo a concentração deste gás na atmosfera, além disso, o aumento da temperatura do ar pode induzir a uma maior liberação de CO₂ dos solos, devido ao aumento da taxa de decomposição da matéria orgânica, podendo provocar também o derretimento das geleiras e, conseqüentemente, aumento do nível do mar (BAIRD, 2002; FLORIDES e CHRISTODOULIDES, 2009).

Grande parte do aumento da contribuição antropogênica na emissão de CO₂ deve-se ao uso de combustíveis fósseis, principalmente nos grandes centros urbanos, destacando as emissões veiculares e industriais. No Brasil, as queimadas de florestas tropicais (Floresta Amazônica) se destacam entre as principais

contribuições na emissão de CO₂. Queimadas decorrentes de regiões de canaviais também representam fontes significativas de emissão deste gás, assim como as emissões veiculares. É importante ressaltar que apesar das queimadas representarem fontes locais e pontuais, as mesmas podem contribuir de modo global, pois os poluentes podem ser transportados de um local ao outro por meio do transporte de massas de ar. Estudos mostram a presença de espécies características de queima de biomassa e de aerossol marítimo em grandes centros urbanos como São Paulo, justificando o transporte de poluentes do seu local de emissão a outros pontos mais distantes, podendo contribuir para a poluição global (ÁVILA, S.G., 2011, CHAFFEE *et al.*, 2007, INTERGOVERNAMENTAL PANEL OF CLIMATE CHANGE, 2013, TOLENTINO e ROCHA-FILHO, 1998).

A emissão de CO₂ a partir do uso de combustíveis fósseis aumentou em 29% entre 2000 e 2008 e em 41% entre 1990 e 2008 (MENG e PARK, 2010). Dados presentes no relatório de Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC) de 2013 mostram um aumento médio da temperatura da superfície da Terra e dos oceanos entre 0,85 e 1,06°C, respectivamente, entre 1880 e 2012. Além disso, o relatório afirma que as emissões de CO₂ proveniente da queima de combustíveis fósseis entre 2002 e 2011 foram de 9,5 GtC/ano, o que representa um aumento de 54% em relação as emissões deste gás no ano de 1990.

Uma quantidade significativa de CO₂ é adicionada à atmosfera quando as florestas são devastadas e a madeira é queimada no preparo da terra para uso agrícola. A emissão de CO₂ decorrente do desmatamento representa, aproximadamente, um quarto da emissão anual deste gás e é mais evidente nos países em desenvolvimento, como é o caso do Brasil (BRAID, 2002; REES *et al.*, 2014).

A principal fonte de informações relacionadas às mudanças climáticas globais é o Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC), que foi estabelecido pelo Programa Ambiental das Nações Unidas (UNEP) e a Organização Meteorológica Mundial (OMM) com o objetivo de fornecer informações científicas a respeito das mudanças climáticas e seus impactos ambientais e socioeconômicos. Trata-se, então, de um órgão que reúne as produções científicas mundiais relevantes ao entendimento das mudanças climáticas.

O IPCC não realiza pesquisas e nem monitora parâmetros relacionados às mudanças climáticas, a organização apenas avalia de maneira objetiva e aberta a literatura científica, técnica e sócio econômica mais recente produzida mundialmente e que seja relevante ao risco das mudanças climáticas relacionadas às atividades antrópicas (INTERGOVERNAMENTAL PANEL OF CLIMATE CHANGE, 2012).

Uma das principais menções feitas nos relatórios do IPCC é que a concentração de CO₂ está crescendo como consequência do processo de industrialização e modernização, e que estaria influenciando a manutenção do Efeito Estufa natural, atribuindo a esta espécie a responsabilidade pelo aumento da temperatura média global do planeta. O relatório menciona também que tal aumento é fruto exclusivo das atividades antrópicas e não das emissões naturais de CO₂, outro fator importante ressaltado no relatório é que as mudanças climáticas não estão apenas relacionadas ao aumento da concentração de CO₂, como também ao aumento da concentração de outros gases estufas (CH₄ e N₂O), variação da cobertura terrestre e aumento da incidência de radiação solar, pois todos estes fatores alteram o equilíbrio energético do sistema climático (INTERGOVERNAMENTAL PANEL OF CLIMATE CHANGE, 2007; INTERGOVERNAMENTAL PANEL OF CLIMATE CHANGE, 2013).

Por outro lado, mesmo o IPCC sendo considerado a fonte de informação principal no que diz respeito às mudanças climáticas e ao aquecimento global, o advento de que o CO₂ é o principal responsável por estas alterações climáticas é contestado por alguns cientistas, os quais questionam a influência humana sobre o clima global.

Segundo Singer (2008), 97% das emissões de CO₂ são naturais e apenas 3% destas emissões são decorrentes de atividades humanas, afirmando que as alterações climáticas observadas até o momento são consequentes da própria natureza. O autor também afirma que a emissão de CO₂ antropogênico pode sim causar algum aquecimento no planeta, entretanto, tal aquecimento não apresenta contribuição significativa no que diz respeito às alterações climáticas globais.

A principal argumentação de que o CO₂ antropogênico não é o principal responsável pelo aquecimento global é o fato de não haver evidências físicas que atribuam às mudanças climáticas globais observadas desde a Revolução Industrial (Século XVIII) que sejam divergentes das mudanças ocorridas no passado histórico e geológico do planeta, não provando, portanto, a influência humana nas alterações climáticas observadas hoje. Previsões relacionadas ao aumento da temperatura global, assim como qualquer efeito negativo resultante de lançamento de CO₂ antropogênico, são baseadas em modelos matemáticos simplificados, cujas equações não representam adequadamente os fenômenos físicos envolvidos (BARRETO e STEINKE, 2008; MOLION, 2008; SINGER, 2008).

Este questionamento também foi contestado recentemente (2012) por pesquisadores brasileiros, em meio a uma carta aberta enviada à presidente Dilma Rousseff, na qual cientistas de universidades e institutos brasileiros renomados afirmam que não há evidências físicas sobre a influência humana no clima global.

Assim, em meio a tantas controvérsias, é importante que mais estudos relacionados ao tema sejam desenvolvidos para melhor auxiliar na compreensão de questões que envolvam a emissão antropogênica de CO₂ e as mudanças climáticas. Tais divergências podem estar relacionadas à maneira pela qual as diferentes áreas da ciência e tecnologia (Química, Física, Biologia, Climatologia, Geografia, Geologia e Engenharia) enfatizam o tema, não havendo, logo, uma interconexão destas diferentes áreas, de modo a proporcionar um conhecimento multidisciplinar sobre o assunto. Entretanto, há evidências de que as ações humanas estão mudando o quadro natural da composição atmosférica, e isso está relacionado, principalmente, ao uso de combustíveis fósseis e aos processos industriais, que outrora não eram presentes. Desta forma, minimizar a emissão antrópica de diversos gases, incluindo o CO₂, é fundamental para a manutenção e conservação das condições naturais do planeta.

2.2 CAPTURA DE CO₂

2.2.1 Principais interesses

Processos envolvendo a separação e captura de CO₂ vêm sendo praticados há muito tempo e envolvem diversos interesses industriais que vão além dos problemas ambientais, ou seja, o interesse pela captura do CO₂ não envolve apenas a problemática ambiental, relacionada às mudanças climáticas, mas também o aprimoramento e melhoria de diversos processos industriais que envolvem a produção e purificação de espécies químicas importantes dentro do ponto de vista industrial.

Segundo Choi *et al.* (2009) e D' Alessandro (2010), a separação de CO₂ presente em misturas gasosas já é praticada há décadas. Um exemplo desta prática é a separação de CO₂ presente no gás natural com o objetivo de purificar o metano (CH₄) existente nesta mistura, aumentando o teor energético do gás natural. Além disso, o CO₂ apresenta caráter ácido, assim, em presença de água, essa espécie torna-se corrosiva [$\text{CO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{H}_2\text{CO}_{3(aq)} = \text{H}^+_{(aq)} + \text{HCO}_3^-_{(aq)}$ $K_{a1} = 4,45 \times 10^{-7}$, $T=25^\circ\text{C}$], o que dificulta o processo de extração de gás natural, necessitando desenvolver materiais que sejam mais resistentes à corrosão, o que torna o processo mais custoso. Nas reservas de gás natural, o CH₄ está presente em uma mistura gasosa que pode conter até 40% de CO₂ em N₂. O processo de purificação envolve a separação sob pressão elevada.

Atualmente, mais estudos estão sendo desenvolvidos com o objetivo da separação de CO₂ existente em fluídos gasosos industriais resultantes do processo de combustão. O principal interesse para tal estudo é o fato desta espécie poder estar associada ao processo de intensificação do Efeito Estufa e às mudanças climáticas globais, sendo que seu aumento nos últimos anos tem sido resultante de ações antropogênicas associadas ao uso energético de material de origem fóssil, segundo dados do IPCC (2007 e 2013).

De acordo com Choi *et al.* (2009) e Sayari *et al.* (2011), dentre as várias fontes de emissão de CO₂, aproximadamente 30% é decorrente da queima de combustíveis fósseis utilizados em processos industriais. Os autores reforçam que a tendência do uso destes combustíveis como fonte energética ainda continuará por muito tempo, o que justifica o desenvolvimento de materiais capazes de capturar CO₂ em gases de pós-combustão.

Apesar da constante associação entre a emissão de CO₂ e as alterações

climáticas globais, este não é o único interesse no qual a captura deste gás é importante. Esta espécie pode estar presente em diversas misturas gasosas de interesse industrial, sendo necessária sua eliminação, de modo a purificar o produto industrial de interesse.

O CO₂ pode ser separado de misturas de hidrocarbonetos antes, durante e após a queima dos mesmos. Uma das vantagens da captação de CO₂ antes da queima (pré-combustão) é a purificação do H₂, uma vez que este é um subproduto do craqueamento do petróleo, processo no qual moléculas de massas molares elevadas são convertidas em moléculas menores. Além disso, a fase gasosa resultante do craqueamento do petróleo pode apresentar também hidrocarbonetos voláteis como CH₄ e etano (CH₃CH₃), havendo a necessidade de purificação destas espécies, assim como é feito com o gás natural. Segundo D' Alessandro *et al.* (2010), os gases de pré-combustão apresentam predominantemente H₂ em sua composição e o teor de CO₂ que pode variar entre 5 e 40% (em volume).

O principal processo de produção de H₂ em escala industrial envolve a reação de hidrocarbonetos de baixo peso molecular, como CH₄, por exemplo, com vapor de água. O processo é conhecido como reforma a vapor. A primeira etapa da reação leva a formação de H₂ e CO. Entretanto, a presença de excesso de vapor de água proporciona uma segunda etapa reacional, na qual a água reage com o monóxido de carbono (CO) gerado na etapa inicial, produzindo H₂ e CO₂, assim, a mistura gasosa final é composta por H₂ e CO₂ e vapores de água. A remoção da umidade é feita por resfriamento do fluido gasoso, promovendo a condensação das moléculas de água, o que não é difícil de ser separado devido à alta polaridade desta substância, entretanto a separação do CO₂ e do H₂ é dificultada, uma vez que ambos são gases à temperatura ambiente (LEE, J.D., 1999). As reações estão

exemplificadas a seguir:

Para que o H₂ gerado neste processo seja empregado em outras finalidades industriais, é necessário a purificação do efluente gasoso obtido, o que resulta na captação do CO₂ e consequente purificação de H₂.

Outro processo de produção de H₂ é baseado na reação de carvão coque com água sob aquecimento a 1000°C, resultando em uma mistura de CO e H₂. A mistura obtida é de difícil separação. O fluido é submetido a altas pressões e a baixas temperaturas, de modo a liquefazer o CO formado, separando-o do H₂, entretanto, o processo requer alto custo. Alternativamente, à mistura gasosa pode ser adicionado vapor de água, resfriando-a a 400°C e passando a mesma sobre uma superfície catalítica de Fe₂O₃, formando um fluido gasoso contendo H₂ e CO₂. Posteriormente, o CO₂ deverá ser removido do fluido (LEE, J.D., 1999). As reações abaixo exemplificam o processo em questão:

Um dos maiores obstáculos para captura de CO₂ em gases de pós-combustão (resultante da queima de combustíveis fósseis em meio a ar atmosférico) é a baixa pressão do fluido gasoso. A concentração de CO₂ é baixa, aproximadamente 15%, assim, a captura envolve a separação desta espécie de um grande volume gasoso, sendo N₂ a espécie predominante (D' ALESSANDRO *et al.*, 2010).

O fluido gasoso resultante do processo de oxi-combustão apresenta grande teor de CO₂ quando comparado aos fluidos gasosos resultantes dos processos de

pré e pós-combustão, pois neste processo a queima é realizada em meio a O₂ ao invés de ar atmosférico, como no processo de combustão tradicional. Neste caso, a tendência à ocorrência de um processo de combustão completa é maior, uma vez que a quantidade de O₂ existente no meio reacional é mais elevada, resultando, logo, em uma maior quantidade de CO₂ emitido em relação ao processo de combustão utilizando ar atmosférico.

A descoberta em 2006 de uma grande quantidade de petróleo existente em camadas inferiores à camada de sal (pré-sal) fez com que a Petrobras tomasse novos rumos em suas pesquisas envolvendo a extração do petróleo brasileiro. A descoberta implica na existência de mais de 8 bilhões de barris de petróleo em uma área de aproximadamente 800 km de extensão, localizada entre o litoral dos Estados do Espírito Santo e de Santa Catarina.

Além dos muitos desafios envolvendo esta descoberta, um deles é a existência de uma grande quantidade de CO₂ na camada pré-sal. Segundo a Petrobras (2013), é estimado que a quantidade de CO₂ presente na bacia de Santos seja igual a 20% em relação ao volume total dos gases, entretanto, a quantidade presente desta espécie em outras bacias que compõem o pré-sal varia muito, existindo até mesmo regiões que não apresentam CO₂. A quantidade de CO₂ existente nas camadas do pré -sal é superior ao teor deste gás presente nas demais jazidas brasileiras, que apresentam no máximo 5% de CO₂.

A presença de CO₂ na fase gasosa (gás natural) encontrada junto ao petróleo é decorrente da decomposição química das rochas sedimentares, que tem como componente principal o carbonato de cálcio (CaCO₃), assim como ilustrado pela equação de reação:

Uma das propostas da Petrobrás é capturar o CO₂ presente por meio de membranas e desenvolver uma maneira de reinjetá-lo nas rochas. Tal medida minimizaria a emissão de CO₂ atmosférico e também auxiliaria na extração do petróleo, pois a presença de CO₂ facilita a remoção de resíduos de petróleo existentes nos poros da rocha. Todavia, a eficiência de captação de CO₂ por essas membranas ainda é limitada, apresentando bom desempenho para a captação de baixas concentrações deste gás, assim, sua eficiência para extração do petróleo existente na camada pré-sal dependerá da real quantidade de CO₂ existentes nas reservas.

2.2.2 Absorvedores e adsorventes existentes

A principal característica para se escolher um bom material para a captação de CO₂ é a identificação da fonte emissora deste gás, assim como das espécies contaminantes presentes no fluido gasoso. A quantidade de CO₂ existente no fluido dependerá da origem da fonte emissora.

Dados da literatura apontam que há quatro diferentes métodos para a separação de CO₂ atualmente: destilação criogênica, purificação por membranas, absorção utilizando líquidos e adsorção utilizando sólidos (CHEW *et al.*, 2010; CHOI *et al.*, 2009 e D' ALESSANDRO *et al.*, 2010, MOFARAH *et al.*, 2008).

A destilação criogênica é considerada uma técnica pouco viável para separação de misturas gasosas contendo CO₂, pois seu uso requer alto consumo energético, devido à necessidade de refrigeração. O processo se dá pela liquefação do CO₂, que ocorre a baixas temperaturas e elevadas pressões (condições criogênicas -56,6°C e 5,18 bar). Segundo Mofarahi *et al.* (2008), a técnica é eficiente

quando se tem misturas gasosas com alta concentração de CO_2 ($< 50\%$).

No processo de purificação por membranas, as membranas utilizadas geralmente apresentam constituição polimérica ou cerâmica. O princípio de separação é baseado na permeação gasosa. Devido a diferentes propriedades físicas e químicas, a velocidade com que diferentes moléculas permeiam através da membrana é diferente, possibilitando a separação. Esses materiais não promovem um alto grau de separação, por isso, muitas vezes são usados em vários estágios de separação, os mesmos são colocados em série, de modo que a mistura gasosa atravesse o conjunto de membranas. Outra alternativa, quando se tem um fluido muito concentrado, é a utilização de um material absorvedor após a passagem da mistura gasosa pela membrana. Esse material deverá capturar o excesso de CO_2 . A necessidade do uso de várias membranas e de até mesmo de um agente absorvedor torna o processo pouco viável economicamente.

O fenômeno de adsorção é baseado na aderência de um soluto à superfície de um sólido. A utilização de processos de adsorção para a separação de fluidos gasosos alcançou amplo campo de aplicação após o desenvolvimento de adsorventes do tipo peneiras moleculares, em especial as zeólitas sintéticas, e de novos processos de separação, como os ciclos PSA (“Pressure Swing Adsorption”), que consistem na passagem de uma mistura gasosa, sob pressão, por um leito contendo um adsorvente de alta área superficial específica que tem a função de aprisionar um determinado componente da mistura, separando-o dos demais (NEVES e SCHVARTZMAN, 2005).

Os adsorventes para CO_2 encontrados atualmente são baseados em dois tipos de adsorção: física e química. No primeiro caso, o fenômeno é baseado apenas em interações intermoleculares entre o adsorvente e a substância de

interesse, enquanto no segundo caso há formação de ligações químicas entre as espécies em questão.

Os processos de absorção/adsorção física são diretamente proporcionais à pressão parcial do gás no sistema. Seguindo a Lei de Raoult ($P_a = X_a P_t$), a qual diz que a pressão parcial (P_a) de um componente presente numa mistura gasosa ideal é o produto da fração molar (X_a) deste componente pela pressão total (P_t) do sistema, significa dizer que quanto maior a concentração de CO_2 e/ou maior a pressão do fluido gasoso, maior será a absorção/adsorção. Portanto, o processo é indicado para fluido com alta concentração de CO_2 e também sob altas pressões (ELECTRIC POWER RESEARCH INSTITUTE, 2009).

Os adsorventes a base de carbono representam um dos principais adsorventes físicos para CO_2 e apresentam vantagens devido à alta estabilidade térmica e ao baixo custo. Esses materiais normalmente são produzidos por meio de carvão, resíduos industriais orgânicos, madeira ou qualquer outra fonte de biomassa, o que diminui o custo do produto.

Segundo Sayari *et al.* (2011), adsorventes à base de carbono ativado e também os nanotubos de carbono são os adsorventes à base de carbono mais estudados atualmente, sendo que o primeiro apresenta uma variedade de estruturas microporosas e mesoporosas. Esses materiais apresentam desvantagem, pois, quando submetidos a baixas pressões não apresentam boa capacidade de adsorção e, apesar de seu caráter hidrofóbico, a adsorção do CO_2 é comprometida na presença de vapores de água.

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados com estrutura cristalina de geometria precisa e poros de tamanho uniforme, representando importantes adsorventes físicos para CO_2 . Choi *et al.* (2009) relatam que os primeiros estudos

envolvendo a captura de CO₂ utilizando estes materiais iniciou-se em meados de 1960. Estudos de espectroscopia na região do infravermelho revelaram que o processo de adsorção ocorria por meio de um fenômeno físico, decorrente do campo elétrico criado pela presença de sítios contendo Al ao invés de Si e também por meio de ligações de hidrogênio devido à presença de grupos silanóis na superfície do material. Assim, a eficiência de adsorção de CO₂ pelas zeólitas está relacionada à proporção Al/Si existente na estrutura do material. Outro fator relacionado que melhora a capacidade de captura de CO₂ é a porosidade da zeólita. A presença de umidade no fluido gasoso dificulta a adsorção de CO₂, pois as moléculas de água interagem mais facilmente com a superfície das zeólitas em relação ao CO₂, devido à alta polaridade da água.

Uma vez feito o processo de adsorção, a zeólita pode ser facilmente regenerada sem haver perda das propriedades do material e eficiência de adsorção. Enquanto a adsorção de CO₂ ocorre sob pressões elevadas, a regeneração do adsorvente ocorre sobre baixas pressões, o que facilita o processo.

Segundo trabalho desenvolvido por Neves e Schwartzman (2005), as zeólitas sintéticas mostraram-se eficientes para a separação de CO₂ em misturas contendo N₂ e O₂ em grandes proporções. Entretanto, de acordo com Yang *et al.* (2010), a capacidade de adsorção do CO₂ em zeólitas depende, além da estrutura do material, da pressão exercida pelo gás em questão, em geral, os processos de adsorção física apenas são eficientes sob alta pressão.

Estruturas organometálicas também estão sendo testadas nos processos de adsorção física do CO₂. Esses materiais são conhecidos por MOFs (“metal organic frameworks”) e são caracterizados por apresentarem uma estrutura porosa e cristalina, constituída por material orgânico e metais. Todavia, assim como os

demais adsorventes físicos, apenas são eficientes sob altas pressões e na ausência de vapor de água, o que mostra que os adsorventes químicos são mais interessantes para o sequestro de CO₂ (SAYARI *et al.*, 2011).

Soluções de carbonato de potássio (K₂CO₃) e carbonato de sódio (Na₂CO₃) foram as primeiras soluções utilizadas para a absorção de gases ácidos. A absorção de CO₂ por soluções de K₂CO₃ ou Na₂CO₃ leva à formação dos respectivos hidrogenocarbonatos (KHCO₃ e NaHCO₃). Estudos envolvendo a cinética de absorção mostraram que o processo apresenta bom rendimento a 80°C, enquanto a regeneração da solução e consequente liberação de CO₂ deverá ser realizada a 120°C. A necessidade de aquecimento para promover a absorção e dessorção de CO₂ envolve elevado consumo energético, o que torna o processo pouco interessante (D'ALESSANDRO *et al.*, 2010).

Soluções líquidas de etanolaminas são utilizadas para a captura de CO₂ em processos industriais. As soluções mais comumente empregadas são à base de monoetanolamina (MEA), metildietanolamina (MDEA) e dietanolamina (DEA). Um fluxo do gás ácido é submetido à solução básica, de modo que a regeneração da mesma ocorre sob aquecimento, o que envolve um consumo energético elevado. O mecanismo de captura de CO₂ é baseado no princípio da adsorção química, no qual o CO₂ reage com os grupos aminas presente na estrutura da MEA, DEA e/ou MDEA, formando carbamatos, bicarbonatos e/ou carbonatos, assim como ilustrado nas equações das reações seguintes (CHANG *et al.*, 2009; PIRNGRUBER *et al.*, 2009; SAYARI *et al.*, 2011; SHIMIZU *et al.*, 2011):

Além do elevado consumo energético necessário para a regeneração destes materiais, outra desvantagem do uso de etanolaminas na captura de CO₂ é o fato dessas substâncias estarem no estado líquido, o que dificulta o manuseio, e também por se oxidarem facilmente, levando à formação de produtos corrosivos (amônia e ácidos orgânicos), além disso, pode ocorrer volatilização das mesmas, o que requer uma etapa de lavagem do reator, de modo a minimizar impactos ambientais.

Segundo Epp *et al.* (2011), a presença de O₂ no fluido gasoso pode ocasionar a degradação da MEA e DEA, levando a formação de amônia (NH₃) e a uma mistura de compostos orgânicos como aldeídos e ácidos orgânicos, em especial, ácido acético (CH₃COOH) e fórmico (CHOOH) e tal processo é irreversível, o que requer a substituição do material de partida constantemente.

A eficiência de adsorção de CO₂ pelas etalonaminas aumenta na seguinte ordem: terciária < secundária < primária. Tal comportamento pode ser explicado devido ao efeito do impedimento estérico. Aminas terciárias apresentam maior impedimento, o que torna a molécula menos reativa, diminuindo, portanto, a capacidade de interação com o CO₂. Entretanto, apesar das aminas primárias como a MEA serem mais eficientes no processo de captação de CO₂, essas aminas geralmente apresentam peso molecular menor, portanto, são mais voláteis e menos estáveis termicamente. Assim, a eficiência quanto à adsorção de CO₂ aumenta à medida que a estabilidade térmica das etalonaminas diminui.

A baixa estabilidade térmica e química das etalonaminas é considerada o principal problema relacionado ao emprego destes solventes orgânicos como absorvedores de CO₂. Além disso, não se pode descartar o desconforto de se trabalhar com o material no estado líquido. Por conta disso, faz-se necessário o desenvolvimento de adsorventes/absorventes sólidos para CO₂ baseados em

princípios químicos, de modo a se obter um material eficiente quanto à captura de CO₂ e que, também, seja estável nas condições de uso. A utilização de materiais mesoporosos modificados com grupos amina pode representar uma alternativa interessante.

A funcionalização de suportes do tipo zeolítico com grupos amina, assim, como a funcionalização de suportes a base de carbono e MOFs já apresentam comportamento conhecido frente à adsorção do CO₂ e representaram um material interessante para captura deste gás (BHAGIYALAKSHMI *et al.*, 2010; COUCK *et al.*, 2009; SAYARI *et al.*, 2011; VAIDHHYANATHAN *et al.*, 2009).

Sayari *et al.* (2011) destaca a possibilidade de dois tipos de adsorção química para o CO₂ a partir de grupos amino e materiais mesoestruturados: no primeiro caso, compostos contendo a função amina são impregnados na matriz mesoporosa, sem modificar sua estrutura, enquanto, no segundo caso, os grupos amino são incorporados ao material a partir do uso de agentes sililantes, estando estes grupos ligados covalentemente ao material.

A utilização destes suportes modificados torna-se interessante, pois a presença dos grupos amina ligados covalentemente à superfície do material aumenta a seletividade em relação ao CO₂ e o processo de adsorção não é afetado pela presença de água, entretanto, dados da literatura mostram que a capacidade de adsorção destes materiais ainda é limitada. Bhagiyalakshmi *et al.* (2010) desenvolveu materiais amino funcionalizados a partir da sílica mesoporosa ordenada do tipo SBA-15, encontrando valores de capacidade de adsorção para CO₂ que variaram entre 2 a 8% (em massa), sob temperaturas entre 25 a 75°C e em atmosfera contendo 99% de CO₂. Em outro trabalho desenvolvido por Bhagiyalakshmi *et al.* (2010)^b, a superfície da SBA-15 foi modificada com o uso do

reagente TREN (tri – 2 aminoetilamina), o que possibilitou o enriquecimento da superfície da sílica por grupos amina, por meio da utilização de grupos ramificados contendo essas função orgânica. Os resultados deste estudo também apresentaram a mesma eficiência quanto à capacidade de adsorção do CO₂ pelo material.

Pirngruber *at al.* (2009) relata que a capacidade de adsorção de CO₂ por sílicas funcionalizadas também é limitada, além de citar que o processo de funcionalização é dificultado, pois requer o uso de solventes orgânicos anidro.

Um bom adsorvente para CO₂ deve apresentar alta capacidade de adsorção a baixas pressões, facilidade de regeneração, elevada velocidade nos processos de adsorção e dessorção, alta sensibilidade, deve ser estável durante o processo de adsorção e dessorção, ser tolerante a substâncias presentes no fluído gasoso e também deve apresentar baixo custo. Como os adsorventes convencionais (químicos e físicos) não atendem a todas essas qualidades, mais estudos devem ser realizados para a otimização do processo de adsorção de CO₂ por adsorventes sólidos.

Não foram encontrados na literatura relatos sobre a produção de materiais sólidos obtidos por meio da mistura de sílica mesoporosa ordenada do tipo SBA-15 com etanolaminas, visando a sua utilização no processo de captura de CO₂. A incorporação de etanolaminas a esses materiais poderá aumentar a estabilidade térmica e química dessas espécies, otimizando a capacidade de captura de CO₂ das etanolaminas. Outra característica importante é que o processo de captura de CO₂ por esses materiais ocorrerá por meio de uma reação química, tornando o processo mais eficiente, uma vez que a intervenção de espécies químicas interferentes é minimizada, devido à alta seletividade do grupo amina.

2.3 SÍLICA MESOPOROSA

A sílica é um polímero inorgânico, constituído por grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior e por grupos silanóis (Si-OH) na superfície. Estes últimos são os responsáveis pela reatividade do material, conferindo à sílica estruturas polares, as quais são consideradas eficientes sítios de adsorção, podendo ser facilmente hidratada. A desigual distribuição de densidade eletrônica nos grupos silanóis faz com que os mesmos tenham comportamento ácido, o que confere reatividade ao material (AIROLDI e FARIAS; 2000).

De acordo com Zhuravlev (2000), a principal propriedade da sílica está relacionada à sua superfície, o que leva ao interesse de estudar suas propriedades de adsorção, devido à alta estabilidade química, térmica e mecânica. A forma amorfa é geralmente a mais desejável para obtenção de novos materiais, pois apresenta maior área superficial, o que torna o material mais reativo.

A busca por materiais com homogeneidade no tamanho de poro, estreita distribuição de tamanhos de poros, alto volume de poros, estrutura amorfa e alta área superficial, características úteis para diferentes aplicações acadêmicas e industriais, fez com que surgisse uma nova classe de materiais nanoestruturados e mesoporosos (diâmetro de poro entre 2 e 50 nm) à base sílica.

De acordo com a IUPAC os materiais porosos são divididos em três classes:

- **Microporosos:** diâmetro de poro < 2 nm;
- **Mesoporosos:** diâmetro de poro entre 2 e 50 nm;
- **Macroporosos:** diâmetro de poro > 50 nm;

Um material poroso ideal deve apresentar elevada área superficial, alto volume de poro, tamanho de partícula apropriado, pureza, alta estabilidade térmica,

hidrotérmica e mecânica, além de estreita distribuição de tamanho de poros para que o mesmo possa ser aplicado de forma seletiva como catalisador ou em separação de misturas gasosas, nas quais o tamanho molecular possa ser determinante (CIESLA e SCHÜTH, 1999).

As zeólitas apresentam aplicações interessantes na área catalítica e de separação, entretanto, seu uso ainda é limitado devido a seu pequeno tamanho de poro (< 2 nm). Os sólidos com poros maiores, como vidros e géis porosos possuem um sistema de poros desordenado e com grande variação de tamanho de poros. Devido a isso, pesquisas foram motivadas objetivando o desenvolvimento de materiais com poros maiores que as zeólitas e que apresentassem homogeneidade de tamanho de poros (CEJKA e VAN BEKKUM, 2005; CIESLA e SCHÜTH, 1999).

No início dos anos 90, a Mobil Oil Corporation desenvolveu uma nova classe de peneiras moleculares denominadas M41S, as quais são sintetizadas utilizando um surfatante iônico como direcionador de estrutura, promovendo a ampliação da estrutura microporosa para mesoporosa. A classe das M41S apresenta diâmetro de poro entre 2 e 10 nm e paredes amorfas. Os materiais mais conhecidos desta classe incluem a MCM (Mobil Composition of Mater)-41(fase hexagonal), MCM-48, (face cúbica) e a MCM-50 (face lamelar) (CIESLA e SCHUTH, 1999; HOFFMAN *et al.*, 2006).

A síntese de materiais mesoporosos é feita utilizando surfatantes, que atuam como agentes direcionadores de estrutura. A estrutura desses materiais depende exclusivamente da natureza do surfatante. No caso da MCM-41, material mais estudado da classe M41S, utilizam-se sais de amônio quaternário como surfatante, e o meio reacional é alcalino. Uma importante característica deste material é que o mesmo apresenta estrutura tubular hexagonal ordenada, porém, não há uma

interconexão entre os tubos da estrutura, o que contribui para a diminuição da área interna do material e também para menor estabilidade da estrutura.

Em 1998, uma nova classe de materiais a base de sílica com mesoporos altamente ordenados foi sintetizada em meio ácido, pelo uso de copolímeros tri-blocos não iônicos comercialmente disponíveis (Pluronic P 123). Esse copolímero atua como um surfatante e é constituído por extensos blocos de óxido de polietileno e óxidos de polipropileno. Diferentes materiais com diversos arranjos periódicos foram preparados e denominados materiais SBA (Santa Barbara Amorfos). Esses materiais surgiram devido à dificuldade de se sintetizar MCM-41 com tamanho de poro maior do que 7 nm (MATOS *et al.*, 2001; ZHAO *et al.*, 1998^a).

Os materiais denominados por SBA apresentam tamanho de poro entre 2 e 30 nm e foram denominados por SBA-11 (estrutura cúbica), SBA-12 (hexagonal 3D), SBA-15 (hexagonal) e SBA-16 (cúbica em forma de gaiola) (CIESLA e SCHUTH, 1999).

A SBA-15, material mais estudado da série, apresenta certa similaridade estrutural com a MCM-41, uma vez que ambas apresentam estrutura hexagonal. Entretanto, a SBA-15 apresenta maior tamanho de poros e paredes de poros mais espessas e interconectividade de poros, o que lhe confere maior estabilidade hidrotérmica, térmica e mecânica. Sua área superficial pode variar entre 690 e 1040 m² g⁻¹, volume de poros próximos a 2,5 cm³ g⁻¹, diâmetro de poro entre 4,6 e 30 nm e espessura de parede entre 3,1 e 6,4 nm. Devido a estas características, a SBA-15 apresenta propriedades interessantes para sua aplicação como adsorvente e catalisadores (MARIANO-NETO *et al.*, 2014; TANG *et al.*, 2015; ZHAO *et al.*, 1998^a; ZHAO *et al.*, 1998^b; ZUBRZYCKI, R. e RESSLER, T., 2015).

Diferentemente da MCM-41, a SBA-15 é sintetizada em meio ácido. Durante

a síntese, o surfatante interage com a superfície do material, permanecendo adsorvido, enquanto, outra parte das moléculas desse composto orgânico preenche os poros ordenados da estrutura da sílica. Como a presença do surfatante no material afeta as propriedades da sílica, é preciso a remoção total desta espécie. A primeira etapa de remoção envolve a lavagem com água destilada após a síntese. Este procedimento garante a remoção de grande parte do surfatante que permanece na superfície. A remoção completa do material orgânico, só ocorre numa segunda etapa que envolve a calcinação da SBA-15. Tal procedimento deve ser executado de forma controlada, para minimizar o encolhimento e/ou colapso da estrutura do material, ou danos estruturais que, conseqüentemente, poderão comprometer as propriedades físicas e químicas da SBA-15. A etapa de lavagem com água destilada também é necessária para remoção de Cl^- , uma vez que para determinadas aplicações do material a presença desta espécie pode ser um interferente, como é o caso do uso como catalisadores (BAE e HAN, 2007; BÉRUBÉ e KALIAGUINE, 2008; SILVA *et al.*, 2008).

A Figura 2.1, adaptada do trabalho de Xiang *et al.* (2012), ilustra o mecanismo de síntese da SBA-15. A protonação dos grupos silanois presentes na superfície da sílica e também dos grupos siloxanos promove a atração dos íons cloretos (Cl^-) provenientes da ionização do HCl, formando uma dupla camada eletrônica. A formação da dupla camada promoverá a atração e acomodação da micela, moldando a estrutura do material. Esse mecanismo é conhecido como “templating neutro” e foi proposto por Tannev e Pinnavia (1996). A interação entre as espécies envolvidas se dá por meio de ligações de hidrogênio. Dessa forma, a força iônica do ânion proveniente do ácido utilizado é um fator determinante para a formação da estrutura desejada. Alterações da natureza química do ácido utilizado

assim como a concentração podem influenciar de maneira direta a estrutura e a forma do material obtido.

Figura 2.1. Mecanismo de síntese da SBA-15. Adaptado de XIANG *et al.* (2012)

2.3.1 Uso da SBA-15 como matriz adsorvente para CO₂

Propriedades como elevada área superficial, tamanho de poros homogêneos, estreita distribuição de tamanhos de poros e alto volume de poros conferem à SBA-15 características interessantes para a sua utilização como adsorvente. Devido à grande quantidade de grupos silanóis, há a possibilidade de funcionalização do material, agregando a ele grupos amina. Também é possível desenvolver outras superfícies modificadas por meio da impregnação direta do material com outra

substância química capaz de interagir com o CO₂.

Substâncias como MEA e DEA apresentam comportamento conhecido quanto à adsorção de CO₂ em processos industriais. As mesmas são eficientes quanto à adsorção de CO₂, porém, a baixa estabilidade química e térmica e a alta volatilidade dificultam o trabalho com estes materiais. Além disso, também há o desconforto de se trabalhar com o material no estado líquido. Assim, estudos envolvendo a impregnação da SBA-15 com MEA e DEA podem representar uma alternativa interessante para o desenvolvimento de adsorventes sólidos para CO₂, entretanto isso requer um estudo mais detalhado sobre o comportamento isolado destas substâncias frente ao CO₂, assim como o comportamento das etanolaminas impregnadas à SBA-15. Desse modo, é possível não apenas um estudo das propriedades de adsorção e dessorção de CO₂, como também um estudo cinético de volatilização/decomposição térmica destes materiais antes e após a impregnação à SBA-15.

2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

2.4.1 Análise Térmica

Análise térmica refere-se a um conjunto de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida em função do tempo ou da temperatura quando a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura, sob uma atmosfera específica (MATOS e MACHADO, 2004). Quando a propriedade física medida é a massa, temos a Termogravimetria (TG), enquanto, quando a propriedade física medida é a entalpia,

temos a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), duas técnicas termoanalíticas utilizadas neste trabalho para caracterização das amostras estudadas.

2.4.1.1 Termogravimetria /Termogravimetria Derivada (TG/DTG)

Esta técnica permite estudar o comportamento térmico de uma determinada amostra quanto à variação de massa, enquanto a amostra é aquecida de forma controlada ou resfriada. É possível conhecer os valores de temperatura em que a amostra apresenta massa fixa e constante, e o intervalo de temperatura em que ocorre variação de massa. Assim, pode-se acompanhar fenômenos físicos (desidratação, adsorção, dessorção) e/ou químicos (decomposições térmicas oxidativas ou não).

Os ensaios de TG podem ser operados em três modos (MATOS e MACHADO, 2004):

- **Isotérmico:** A medida de massa da amostra é registrada em função do tempo sob temperatura constante;
- **Quase-isotérmico:** A amostra é aquecida em razão linear enquanto não ocorre variação de massa. A partir do momento que a balança registra variação de massa, a temperatura é mantida constante até se obter um novo patamar, característico de massa constante, e assim sucessivamente;
- **Dinâmica:** A amostra é aquecida ou resfriada sob uma razão de aquecimento constante.

Os experimentos são executados utilizando uma termobalança, que permite o trabalho com gases diferentes, de modo que possa se estudar também o

comportamento térmico do material sob atmosfera inerte (N_2 , Ar ou He), oxidante (ar sintético ou O_2) ou redutora (CO ou H_2). O experimento possibilita o estudo de processos de desidratação, decomposição química, caracterização de voláteis liberados nos processos de decomposição, processo de oxidação e redução e também adsorção física e química. Dessa forma, a utilização da TG possibilita não apenas a avaliação do comportamento térmico de uma amostra, como também, sua caracterização e estudo da composição química.

A Termogravimetria Derivada (DTG) é a derivada primeira da curva TG. Trata-se de um artifício matemático que facilita a melhor visualização das etapas de variação de massa presentes na curva TG, uma vez que cada etapa é representada por picos que delimitam áreas proporcionais à variação de massa. Essa curva pode ser obtida por método de diferenciação manual dos dados da curva TG ou por diferenciação eletrônica. A Figura 2.2 representa curvas TG/DTG genéricas, das quais é possível concluir que o material em questão é estável termicamente até a temperatura T_i , temperatura na qual se inicia a perda de massa. O processo de decomposição térmica é finalizado à temperatura T_f . A T_{pico} na curva DTG corresponde à temperatura em que a massa está variando mais rapidamente.

É importante ressaltar que a curva DTG não apresenta dados diferentes da curva TG, ela apenas apresenta os dados de outra maneira, facilitando sua interpretação e visualização dos resultados.

A verificação das condições de funcionamento de uma termobalança é feita por meio de um ensaio utilizando um padrão analítico de oxalato de cálcio monohidratado ($CaC_2O_4 \cdot H_2O$) ou sulfato de cobre (II) penta hidratado ($CuSO_4 \cdot 5 H_2O$). Essas substâncias possuem etapas de perda de massa bastante características, permitindo, logo, verificar se o instrumento está medindo corretamente.

Figura 2.2. Curvas genéricas TG (linha tracejada) e DTG (linha cheia), representando a decomposição térmica de um material em etapa única. Fonte: MATOS e MACHADO, 2004.

2.4.1.2 Calorimetria Exploratória Diferencia (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica termoanalítica que mede o calor liberado ou absorvido por uma dada amostra em comparação a um material de referência, enquanto ambos são aquecidos ou resfriados controladamente. A medida é feita utilizando um ou dois fornos, nos quais há dois sensores calorimétricos ou de temperatura. Um deles é destinado à amostra e o outro à referência. A amostra é colocada em um porta amostra composto pelo mesmo material da referência. Assim, ambos, amostra e referência, são submetidos a uma programação controlada de temperatura e sob atmosfera específica. A curva DSC pode apresentar variações de linha e/ou picos ascendentes ou descendentes que estão relacionados à ocorrência de fenômenos endotérmicos e exotérmicos.

Desse modo, a técnica permite identificar alterações químicas ou físicas na amostra, tais como: fusão, cristalização, ebulição, transição de fase, reações de desidratação, oxidação, decomposição, etc.

Historicamente foram criados dois tipos de instrumentos de DSC: DSC com compensação de potência e DSC com fluxo de calor. O primeiro foi desenvolvido e patenteado pela Perkin-Elmer Corporation e o segundo por outras empresas do ramo. Em um sistema de compensação de potência a amostra e a referência são aquecidas em compartimentos diferentes, de modo que a medida que a amostra sofre variação de temperatura devido a eventos endotérmicos ou exotérmicos, ocorre uma variação da potência de entrada no forno, de modo a anular essa diferença. Já em um sistema de fluxo de calor, amostra e referência são aquecidas ou resfriadas em cápsulas idênticas, localizadas sobre termopares e utilizando a mesma fonte de calor. Dessa maneira, são registradas diferenças de temperatura entre a amostra e referência, decorrentes de eventos entálpicos na amostra, que posteriormente são convertidos em valores de entalpia. Assim, a técnica permite não apenas medidas qualitativas de calor (endotérmico ou exotérmico) como também a quantificação do calor liberado ou absorvido (MATOS *et al.*, 2009).

A verificação das condições de funcionamento da célula DSC, assim como a sua calibração, são feitos utilizando padrões analíticos que variam de acordo com a faixa de temperatura desejada.

A combinação das técnicas termoanalíticas de TG/DTG e DSC foram utilizadas neste trabalho com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica dos adsorventes estudados, assim como caracterizar os materiais físico-quimicamente e avaliar a pureza e composição química dos mesmos.

2.4.1.3 Estudo cinético de decomposição térmica

A equação de Arrhenius (equação 2.1) fornece uma relação entre a

constante de velocidade de uma reação química e a temperatura.

$$K(T) = A e^{-E_a/RT} \quad (2.1)$$

Onde:

k= constante de velocidade

A= fator pré-exponencial

E_a= energia de ativação (J mol⁻¹)

R= 8,314 K⁻¹ mol⁻¹

T= temperatura (K)

A equação também pode ser escrita na forma logarítmica, conforme equação 2.2:

$$\ln k = \ln A + E_a/RT \quad (2.2)$$

Plotando os dados do logaritmo natural da constante de velocidade (ln k) versus o inverso da temperatura (1/T) é possível determinar a energia de ativação, a partir da inclinação da reta obtida. O estudo cinético pode ser desenvolvido por métodos gravimétricos isotérmico e não isotérmico.

2.4.1.3.1 Método termogravimétrico não isotérmico (Método de Ozawa)

O método cinético não isotérmico é baseado em ensaios termogravimétricos em diferentes razões de aquecimento. A fração decomposta durante o ensaio termogravimétrico é definida conforme equação 2.3:

$$\alpha = (m_0 - m_\alpha) / (m_0 - m_f) \quad (2.3)$$

Onde m₀ é a massa inicial, m_α a massa restante a uma dada fração

decomposta e m_f a massa final (resíduo).

A taxa de decomposição ($d\alpha /dt$) pode ser escrita de acordo com a equação 2.4:

$$d\alpha /dt = k(T) f(\alpha) \quad (2.4)$$

Onde $k(T)$ é a constante de velocidade de Arrhenius e $f(\alpha)$ uma função relacionada ao mecanismo da reação.

A taxa de aquecimento (β) é dada por uma variação da temperatura (T) em relação ao tempo (t), conforme a equação 2.5:

$$dT/dt = \beta \quad (2.5)$$

Substituindo a equação 2.1 na equação 2.4 tem-se a equação 2.6:

$$d\alpha /dt = A e^{-E_a/RT} f(\alpha) \quad (2.6)$$

Combinando as equações 2.5 e 2.6 obtém-se a equação 2.7:

$$d\alpha/dT = (A / \beta) e^{-E_a/RT} f(\alpha) \quad (2.7)$$

Integrando-se a equação 2.7, obtém-se a equação 2.8:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha d\alpha/f(\alpha) = \int_{T_0}^T (A / \beta) e^{(-E_a/RT)} dT \quad (2.8)$$

A integral acima não apresenta solução analítica, sendo resolvida por métodos aproximados. Uma solução sugerida para a integral em relação à temperatura, fazendo uma mudança nos limites de integração para 0 e T, introduz a função $p(E_a/RT)$, válida somente para $(E_a/RT) > 20$. Com base nesses parâmetros, Ozawa propôs um modelo cinético no qual obtendo as curvas TG dinâmicas em diferentes taxas de aquecimento (Figura 2.3a), é possível medir experimentalmente a temperatura necessária para que determinada fração (α) da amostra se decomponha. O gráfico $\log \beta$ versus $1/T$ (Figura 2.3b) deve ser linear e a inclinação da reta que melhor contém os valores deve ser igual a $-0,4567 E_a/R$, assim, é

possível estimar a energia de ativação e também outros parâmetros cinéticos como tempo e fator pré exponencial. As retas obtidas por meio dos diferentes valores de α devem ser paralelas, indicando uma menor dispersão dos valores de energia de ativação (KOGA, 2013).

Figura 2.3. a.) Representação genérica das curvas TGs obtidas em diferentes β .
b.) Gráfico de Ozawa genérico construído a partir dos dados obtidos por meio das curvas TGs em diferentes β .

2.4.1.3.2 Método termogravimétrico isotérmico

O método termogravimétrico isotérmico pode ser utilizado para acompanhar a cinética de decomposição de um material. O estudo é realizado a partir de no mínimo três curvas termogravimétricas obtidas em diferentes temperaturas de isoterma, de modo que as temperaturas de isoterma escolhidas representem valores dentro do intervalo de estudo de interesse. O material é mantido à essas temperaturas de isoterma até que ocorra a perda de 3, 5 ou 10% de sua massa inicial.

Esse método permite a realização de medidas diretas de diferentes frações decompostas em função do tempo. O grande inconveniente de se trabalhar com

esse método é o fato de que, dependendo do material a ser estudado, o tempo estimado para a perda da fração mássica desejada pode ser muito longo, dificultando a obtenção dos dados.

O método permite estimar parâmetros cinéticos como energia de ativação, tempo de decomposição, fator frequência e a constante de velocidade. O cálculo destes parâmetros é baseado na equação de Arrhenius (equação 2.1).

$$k(T) = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (2.1)$$

Onde A representa o fator frequência, k a constante de velocidade, T a temperatura, E_a a energia de ativação e R a constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$).

Experimentalmente, são obtidas curvas TG do material de interesse em modo dinâmico, o que permite conhecer o comportamento térmico do material e definir valores de temperatura no intervalo onde dm/dt deixou de ser zero e a T_{onset} , uma vez que valores dentro desta faixa representam o início da decomposição térmica do material. O tratamento de dados é feito a partir da construção do gráfico de Arrhenius ($\ln t \times 1/T$) (Figura 2.4). Por meio da equação da reta obtida é possível estimar o tempo necessário para a decomposição de fração mássica estabelecida para qualquer valor de temperatura, considerando que a equação seja válida até a temperatura de interesse, desse modo, pode-se estimar o tempo de estocagem de um material.

Figura 2.4. Representação genérica das curvas TGs obtidas em modo isotérmicos e Gráfico de Arrhenius.

2.4.2 Análise elementar (AE)

O percentual de C, H e N de uma amostra pode ser determinado por meio de um analisador elementar. Este equipamento consiste em um forno de combustão acoplado a um sistema de Cromatografia a Gás (CG) com detecção por condutividade térmica.

O ensaio é feito a partir da combustão da amostra. A amostra é pesada empregando uma cápsula de estanho (Sn) e introduzida em reator de combustão, por meio de um amostrador automático. Após a combustão, são gerados gases como N_2 , CO_2 , e vapor de H_2O . Esses gases e vapores são transportados por meio de um fluxo de gás hélio (He), através de uma superfície de cobre (Cu) para redução dos óxidos de nitrogênio a N_2 . Os gases são separados por meio de uma coluna cromatográfica e a detecção é feita por condutividade térmica (TDC). A quantidade

de gases gerados permite determinar o percentual de C, H, e N na amostra.

O esquema presente na Figura 2.5 representa um sistema de AE.

Figura 2.5. Representação de um Analisador Elementar para C, H, N e S. Fonte: Adaptado de MIYANO *et al.*, 1996 apud: OLIVEIRA, J.F., 2014, p. 45.

2.4.3 Espectroscopia Molecular na Região do Infravermelho

A radiação infravermelha (IV) abrange a radiação correspondente à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e de micro-ondas. Grande parte dos compostos orgânicos absorvem radiação na região entre 4000cm^{-1} e 400 cm^{-1} (SILVERSTEIN *et al.*, 2012).

A espectroscopia abrange qualquer tipo de interação da radiação eletromagnética com a matéria. No caso da radiação infravermelha, toda molécula composta por dois ou mais átomos diferentes pode interagir com a radiação IV, apresentando vibrações que são características da ligação existente. Toda molécula que apresenta átomos diferentes possui um desequilíbrio de cargas, decorrente da diferença de eletronegatividade dos átomos ligados. Essa característica define o momento dipolo intrínseco da molécula, que está relacionado com a presença de

ligações polares e não necessariamente da polaridade da molécula, propriedade essa que depende não apenas das ligações, mas também da geometria molecular (OLIVEIRA, 2001; SILVESTEIN *et al.*, 2012).

Quando a radiação IV interage com a molécula, para que o movimento vibracional possa ser interpretado experimentalmente, o momento dipolo intrínseco da molécula deve variar com a vibração molecular. Para vibrações moleculares que não causam variação no momento dipolo a transição vibracional não será observada, é o caso de moléculas diatômicas homonucleares como N₂ e O₂ (OLIVEIRA, 2001).

Essa característica faz com que um grupo muito grande de moléculas absorvam radiação IV, o que dificulta as medidas quantitativas, uma vez que grande parte dos solventes também absorvem radiação IV, apresentando grandes interferências. Entretanto, a absorção da radiação IV é muito útil para determinação estrutural de compostos orgânicos, pois cada grupo funcional absorve em uma região específica do espectro IV.

Um dos primeiros instrumentos para análises utilizando radiação IV era baseado na passagem do feixe de luz IV através da amostra. Essa radiação era varrida por dispersão utilizando uma rede de difração. O espectro era obtido por difração e as áreas de absorção (picos) eram detectadas e lançadas em gráficos das frequências contra as intensidades (SALA, 2008, SILVESTEIN *et al.*, 2012).

O instrumento é operado utilizando dois feixes de radiação, um que passa através da célula que contém a amostra e outro por uma célula de referência. O feixe de referência e o feixe da amostra são então recombinados em um único feixe alternado, através da rotação de um espelho, e as intensidades de absorção são balanceadas por um alternador colocado no feixe de referência. Isso faz com que o

espectro registrado contenha apenas os picos de absorção da amostra (SILVESTEIN *et al.*,2012).

Atualmente, o Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) representa um dos equipamentos mais modernos para medidas de absorção na região do IV. O arranjo instrumental é baseado na separação dos feixes de radiação, fazendo com que um deles permaneça fixo e outro em movimento, por meio de um espelho móvel. Fazendo-se variar as distâncias percorridas pelos dois feixes, obtêm-se uma sequência de interferências construtivas e destrutivas e, conseqüentemente, variações na intensidade da radiação recebida pelo detector (LOPES e FASCIO, 2004; SILVESTEIN *et al.*,2012).

Dentre as várias técnicas de preparo de amostra para medidas de absorção na região do IV, a utilização de pastilhas de KBr representa uma das técnicas mais versáteis e práticas para medidas de amostras sólidas. A amostra normalmente é moída e misturada com KBr seco e pulverizado. Posteriormente a mistura é prensada, formando pastilhas. Quando se trata de amostras líquidas, normalmente uma gota da amostra é prensada entre placas de KBr.

A utilização desta técnica de caracterização foi útil neste trabalho para caracterizar as amostras isoladas e incorporadas à matriz de sílica e também antes e após o processo de captura de CO₂.

2.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica muito utilizada na caracterização de materiais, pois a técnica possibilita a aquisição de imagens tridimensionais que fornecem informações precisas sobre a morfologia e superfície

de materiais sólidos.

As imagens são possíveis devido à emissão de um feixe de elétrons por um filamento de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 5,0 kV a 30,0 kV. Variando a voltagem é possível controlar a aceleração dos elétrons, que são atraídos para o eletrodo positivo.

Ao interagirem com a amostra, os elétrons perdem energia por dispersão e absorção. A intensidade de interação com a amostra dependerá da energia dos elétrons (aceleração), número atômico dos átomos constituintes da amostra e também da densidade da amostra. Essa interação resulta na emissão de uma série de radiações (elétrons secundários, elétrons retroespalhados raios X, elétrons Auger, fótons, etc.) que quando detectadas corretamente, fornecem informações precisas sobre a superfície da amostra (MALISKA, 2014).

É possível obter imagens utilizando MEV com aumentos de até 300 000 vezes em relação à amostra original. A capacidade de aumento depende das características superficiais da amostra e também de sua composição química.

Umas das vantagens da utilização do MEV como técnica de caracterização de amostra é a rapidez de aquisição de dados e facilidade do preparo da amostra. Alguns materiais não condutores elétricos precisam ser recobertos com ouro ou carbono, possibilitando a condução de eletricidade na superfície da amostra, o que garante imagens de melhor qualidade (DUARTE *et al.*, 2003).

2.4.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) é uma técnica de caracterização que pode trazer informações adicionais quando comparada à MEV,

permitindo a identificação de defeitos estruturais e fases internas, possibilitando, logo, a identificação da porosidade do material, quando este é da ordem de micro ou mesoporos.

O arranjo instrumental de MET é muito similar ao MEV, a principal diferença entre as duas técnicas é que no MET a imagem é formada a partir de elétrons transmitidos. Esses elétrons atravessam a amostra e atingem uma tela fluorescente. Para que esse fenômeno ocorra, é necessária uma tensão de aceleração maior do que a observada no MEV, na faixa de 30 a 1 000 kV, requerendo também que a amostra apresente uma espessura de até 500 nm e que esteja limpa e polida. Essas exigências fazem com que o preparo de amostras para MET seja uma das etapas que exija mais cuidados (SMITH, 2005).

Por meio de MET é possível obter informações sobre a estrutura interna do material, obtendo aumentos que podem chegar até 300 000 vezes, com resolução da ordem de 0,3 nm, possibilitando a visualização e caracterização de mesoporos.

2.4.6 Medidas de Adsorção de N₂

Medidas de adsorção de N₂ é um processo físico-químico de caracterização que permite a obtenção do tamanho de poros e da área superficial de materiais sólidos a partir de registros da isoterma de adsorção. A isoterma de adsorção é representada pela quantidade de gás adsorvido no equilíbrio em função da pressão parcial P/P_0 , para uma temperatura constante. A quantidade de gás adsorvido por um sólido é expressa em função da massa de amostra (g) ou volume de gás nas condições padrões de pressão e temperatura, mas depende da temperatura, da pressão e do tipo de sólido (SCHMAL, 2011).

O fenômeno de adsorção pode ser definido como a interação de uma superfície sólida (adsorvente) com uma substância líquida ou gasosa (adsorvato). Essa interação pode ocorrer tanto por meio de ligações químicas (adsorção químicas) como por meio de interações intermoleculares (adsorção física). Quando as moléculas do adsorvato penetram no interior do material, o fenômeno não é mais chamado de adsorção, mas sim absorção. O fenômeno contrário à adsorção é chamado de dessorção e é caracterizado pela ruptura da interação entre a superfície adsorvente e o adsorvato.

A técnica de medida de adsorção de N_2 é baseada em processos de adsorção/dessorção física utilizando gás N_2 ou outro gás inerte. Em condições especiais de temperatura e pressão, o gás passa a ter comportamento não ideal, favorecendo a ocorrência de interações intermoleculares, do tipo interação dipolo-dipolo induzido.

As curvas de adsorção e dessorção podem mostrar informações interessantes em relação à superfície e à porosidade do material. Quando não há sobreposição das curvas de adsorção e dessorção, o fenômeno é chamado de histerese, o que é bastante comum em materiais mesoporosos com estrutura semelhante à SBA-15. Isso ocorre devido ao fenômeno de condensação capilar. O gás adsorvido é retido nos poros da sílica, de modo que a adsorção não ocorre formando apenas uma monocamada (Isoterma de Langmuir). A formação de multicamadas possibilita a aglomeração das moléculas, facilitando a condensação dentro dos poros.

A Figura 2.6 mostra uma relação de tipos de isotermas de adsorção/dessorção que podem ser obtidos de acordo com a característica de cada material. A isoterma do tipo I é característica de materiais microporosos. A adsorção

ocorre por meio da formação da microcamada (Isoterma de Langmuir). O perfil mostra a reversibilidade do processo de adsorção/dessorção. Já a isoterma tipo II é característica de superfícies planas (não porosas ou macroporosas). Também indica reversibilidade do processo de adsorção/dessorção, entretanto, a adsorção envolve a formação de multicamadas.

A isoterma do tipo III é decorrente de materiais sólidos que interagem fracamente com o gás, também apresentando um processo de adsorção/ dessorção reversível.

As isotermas tipo IV e V são características de materiais mesoporosos. A parte inicial da isoterma representa a adsorção em mono e multicamadas. As curvas de histerese estão associadas à condensação capilar que ocorre nos mesoporos durante o processo de adsorção e também à evaporação capilar durante a fase de dessorção. Devido ao grande volume dos mesoporos, a etapa de evaporação capilar não coincide com a condensação capilar gerada na histerese.

Materiais que apresentam isoterma do tipo VI são espécies não porosas e energeticamente não uniforme. Cada patamar representa a capacidade de adsorção da monocamada em cada camada adsorvida (SCHMAL, 2011; SING, 1982).

Figura 2.6. Tipos de Isothermas de adsorção de N_2 . Fonte: SING, 1982).

As curvas de histereses (Figura 2.7) são características da estrutura de cada material. Histereses do tipo H3 e H4 são típicas de sólidos lamelares. Esses materiais são formados por aglomerados de partículas, formando fendas. Nesses materiais a histerese é pequena indicando que há baixa presença de mesoporos.

Figura 2.7. Tipos de histereses. Fonte: SING, 1982.

Os demais tipos de histereses estão mais bem representados na Figura 2.8. Essas isotermas são referentes a sílicas porosas de diferentes estruturas sintetizadas em nosso laboratório. A primeira é referente à sílica MCM-41. Trata-se de um material mesoporoso, com poros até 4 nm, em que, não se observa o fenômeno de histerese. Entretanto, nos demais casos, observa-se um “loop” decorrente da histerese. A diferença principal entre esses dois materiais é que a sílica do tipo SBA-15, por apresentar arranjo hexagonal, mesoporos e microporos, a condensação capilar ocorre com menor intensidade quando comparada à sílica do tipo FDU-15, que apresenta estrutura no formato de um tinteiro, apresentando,

poros com a entrada estreita e grande área interna, o que permite um acúmulo grande de quantidade de moléculas em seu interior, entretanto a saída das moléculas do interior do poro é dificultada, havendo uma maior irregularidade nas curvas de adsorção/dessorção quando comparado à sílica do tipo SBA-15.

Figura 2.8. Comparação das isotermas de adsorção de amostras de MCM-41, SBA-15 e FDU-1.

2.4.7 Espalhamento de raio X a baixo ângulo (SAXS)

Os raios X são produzidos a partir da colisão de elétrons acelerados com a matéria. A colisão promove a desaceleração dos elétrons, o que resulta em diversos fenômenos complexos, resumidamente, o choque entre o elétron e a matéria provoca a ruptura de elétrons mais internos (nível K) dos átomos que compõem o material, gerando uma espécie ionizada. Quando esta camada interna fica ionizada, um elétron de uma camada mais externa pode migrar para essa posição vazia, liberando energia na forma de raio X, sendo esta característica dos átomos envolvidos na transição eletrônica (KLUNG e ALEXANDER, 1974).

Quando um feixe de raio X incide na superfície de uma amostra a um ângulo θ , parte do feixe é espalhado pelos átomos que estão na superfície. A parte não espalhada penetra na segunda camada de átomos e novamente parte da radiação é espalhada enquanto outra porção penetra na camada seguinte, fazendo com que esse fenômeno se repita diversas vezes (HOLLER *et al.*, 2009). A interação com a superfície da amostra fornece informações precisas sobre características estruturais do material analisado.

O espalhamento de raio X é baseado na relação inversa entre o tamanho da partícula e o ângulo de espalhamento 2θ . A intensidade de radiação espalhada é representada como a radiação espalhada em função do vetor de espalhamento (q), sendo este $q = 4\pi \sin 2\theta / \lambda$. O ângulo de espalhamento é o ângulo entre o feixe de raio X incidente e o detector que mede a intensidade de radiação espalhada (HOLLER *et al.*, 2009).

Um dos grandes avanços da técnica de espalhamento de raio X é a possibilidade de obter informações sobre a morfologia e estrutura de materiais que

se apresentam em escala nanométrica, além de ser uma técnica não destrutiva.

Sistemas que apresentam baixa correção estrutural (amorfos), mas que apresentam variação da densidade eletrônica na ordem de dezenas a centenas de Angstroms, podem ser caracterizados morfologicamente utilizando difração de raio X a baixo ângulo. Sistemas cristalinos podem ser facilmente estudados utilizando técnicas de raio X que apresentam sistemas convencionais de varredura.

Considerando a sílica SBA-15 utilizada neste trabalho como um material amorfo, a técnica de espalhamento de raio X a baixo ângulo pode representar uma ferramenta importante para a caracterização estrutural dos adsorventes produzidos.

2.5 REFERÊNCIAS

- AIROLDI, C.; FARIAS, R.F. O uso da sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. **Química Nova**, v.23, n.4, p.496–503, 2000.
- ÁVILA, S.G. **Determinação de íons solúveis em água no material particulado MP₁₀ coletado na Cidade Universitária - São Paulo, 2003**. São Paulo, 2010. 100p. Dissertação de Mestrado - Instituto de Química - Universidade de São Paulo.
- BAE, Y. K. e HAN, O.H. Removal of copolymer template from SBA-15 studied by ¹H MAS NMR. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 106, p. 304- 307, 2007.
- BAIRD, C. Efeito estufa e o aquecimento global. **Química ambiental**. 2.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. p.196-236.
- BARRETO, M.M.; STEINKE, E.T. As controvérsias sobre o aquecimento global e um parecer preliminar da abordagem do tema em sala de aula no distrito federal. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE CLIMATOLOGIA GEOGRÁFICA, 8., Alto Caparaó, 2008. **Anais**. Alto Caparaó, 2008. p.84-98. Disponível em: <http://www.fakeclimate.com/arquivos/ArtigosFake/TEC15.pdf>. Acesso em: 24 dez. 2014.
- BÉRRUBÉ, F e KALIAGUINE, S. Calcination and thermal degradation mechanisms of triblockcopolymer template in SBA-15 materials. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 115, p. 469- 479, 2008.
- BHAGIYALAKSHMI, M.; ANURADHA, R.; PARK, S.D.; JANG, H.T. Octa (aminophenyl) silsesquioxane fabrication on chlorofunctionalized mesoporous SBA-15 for CO₂ adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.131, n.1/3, p.265-273, 2010.

- BHAGIYALAKSHMI, M.; PARK, S.D.; CHA, W.S.; JANG, H.T. Development of TREN dendrimers of mesoporous SBA-15 for CO₂ adsorption. **Applied Surface Science**, v.256, n.22, p.6660-6666, 2010.
- CEJKA, J.; VAN BEKKUM, H. **Zeolites and ordered mesoporous materials: progress and prospects**. Amsterdam: Elsevier, 2005. 394p. (Studies in surface science and catalysis, 157) [1st FEZA School on Zeolites, Prague, Czech Republic, August 20-21, 2005].
- CHAFFEE, A.L.; KNOWLES, G.P.; LIANG, Z.; ZHANG, J.; XIAO, P.; WEBLEY, P.A. CO₂ capture by absorption: materials and process development. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v.1, n.1, p.11–18, 2007.
- CHANG, F.; CHAO, K.J.; CHENG, H.H.; TAN, C.S. Adsorption of CO₂ onto amine-grafted mesoporous silicas. **Separation and Purification Technology**, v.70, n.1, p.87-95, 2009.
- CHEW, T.-L.; AHMAD, A.L.; BHATIA, S. Ordered mesoporous silica (OMS) as an adsorbent and membrane separation of carbon dioxide (CO₂). **Advances in Colloid and Interface Science**, v.153, n.1/2, p.43-57, 2010.
- CHOI, S.; DRESE, J.H.; JONES, C.W. Adsorbent materials of carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. **ChemSusChem**, v.2, n.9, p.796-854, 2009.
- CIESLA, U.; SCHÜTH, F. Ordered mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.27, n.2/3, p.131-149, 1999.
- COUCK, S.; DENAYER, J.F.M.; BARON, G.V.; RÉMY, T.; GASCON, J.; KAPTEIJN, F. An amine-functionalized MIL-53 metal organic framework with large separation power for CO₂ e CH₄. **Journal of the American Chemical Society**, v.131, n.18, p.6326-6327, 2009.

D'ALESSANDRO, D.M.; SMIT, B.; LONG, J.R. Carbone dioxide capture: prospects of new materials. **Angewandte Chemie, International Edition**, v.49, n.35, p.6058-6082, 2010.

DUARTE, L.C.; JUCHEN, P.L.; PULZ, G.M.; BRUM, T.M.M.; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FISCHER, A.C.; ACAUAN, R.B. Aplicações da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no estudo de gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisa em Geociências**, v.30, n.2, p.3-15, 2003.

ELECTRIC POWER RESEARCH INSTITUTE. **Program of technology and innovator**: post- combustion CO₂ capture technology and development. Palo Alto: Electric Power Research Institute, 2008. 136p.

EPP, B.; FAHLEMKAMP, H.; VOGT, M. Degradation of solution of monoethanolamine, diglycolamine and potassium glycinate in view of tail-end CO₂ adsorption. **Energy Procedia**, v.4, p.75-80, 2011.

FLORIDES, G.A.; CHRISTODOULIDES, P. Global warming and carbon dioxide through science. **Environment International**, v.35, n.2, p.390-401, 2009.

HOFFMAN, F.; CORNELIUS, M.; MORRELL, J.; FROBA, M. Silica based-mesoporous organic-inorganic hybrid materials. **Angewandte Chemie, International Edition in English**, v.45, n.20, p.3216-3251, 2006.

GASCON, V.; DÍAZ, I.; ALVAREZ, C.M.; BLANCO, R. Mesoporous silicas with tunable morphology for the immobilization of Laccase. **Molecules**, v.19, n.6, p.7057-7071, 2014.

HOLLER, J.F.; SKOOG, D.; CROUCH, S.R. Espectrometria de raio X. In: _____. **Princípios de análise instrumental**. 6.ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. cap.12, p.317-324.

INTERGOVERNMENTAL PANEL OF CLIMATE CHANGE. **Climate change 2007:** synthesis informes. Geneva: IPCC, 2007. 104p. Disponível em: https://www.ipcc.ch/publications_and_data/publications_ipcc_fourth_assessment_report_synthesis_report.htm. Acesso em: 15 maio. 2012.

INTERGOVERNMENTAL PANEL OF CLIMATE CHANGE. **Climate change 2013:** the physical science basis. Geneva: IPCC, 2013. 27p. Disponível em: https://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/wg1/WG1AR5_SummaryVolume_FINAL.pdf. Acesso em: 25 ago. 2014.

INTERGOVERNMENTAL PANEL OF CLIMATE CHANGE. **Review of ipcc processes and procedures.** Disponível em: http://www.ipcc.ch/organization/organization.shtml#.UC6_991IQQs. Acesso em: 17 ago. 2012.

KOGA, N. Ozawa's kinetic method for analyzing thermoanalytical curves. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.113, n.3, p.1527-1541, 2013.

KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials.** 2.ed. New York: Wiley – Interscience, 1974. 966p.

LEPAUMIER, H.; PICQ, D.; CARRETTE, P.L. Degradation study of new solvents of CO₂ capture in post-combustion. **Energy Procedia**, v.1, n.1, p.893-900, 2009.

LEE, J.D. **Química Inorgânica não tão concisa.** São Paulo: Edgar Blücher, 1999. 527p.

LI, W.; ZHOU, G.; LI, C.; QIN, D.; QIAO, W.; CHU, B. Adsorption and catalytic activity of Porcine pancreatic lipase on rod-like SBA-15 mesoporous material. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**,

v.341, n.1/3, p.79-85, 2009.

LOPES, W.A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v.27, n.4, p.670–673, 2004.

MALISKA, A.M. **Microscopia eletrônica de varredura**. [Florianópolis]: Universidade Federal de Santa Catarina, [2014]. 97p. [Apostila]. Disponível em: http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf. Acesso em: 29 dez. 2014.

MARIANO-NETO, F.; MATOS, J.R.; SILVA, L.C.C.; CARVALHO, L.V.; SCARAMUZZI, K.; SANT'ANNA, O.A.; OLIVEIRA, C.P.; FANTINI, M.C.A. Physical properties of ordered mesoporous SBA-15 silica as immunological adjuvante. **Journal of Physics D: Applied Physics**. v. 47, p. 1-10, 2014.

MATOS, J.R.; MACHADO, L.D.B. Análise térmica: termogravimetria. In: CANEVAROLO Jr., S.V., coord. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. p.229-261.

MATOS, J.R.; MERCURI, L.P.; ARAÚJO, A.A.S. Análise térmica aplicada a fármacos e medicamentos. In: STORPIRTIS, S.; GONÇALVES, J.E.; CHIAN, C.; GAI, M.N. **Biofarmacotécnica**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2009. p.32-65. (Ciências farmacêuticas).

MATOS, J.R.; MERCURI, L.P.; KRUK, M.; JARONIEC, M. Toward the synthesis of extra-large-pore MCM-41 analogues. **Chemistry of Materials**, v.13, n.5, p.1726–1731, 2001.

MENG, L.Y.; PARK, S.J. Effect of heat treatment on CO₂ adsorption of KOH-activated graphite nanofibers. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.352, n.2, p.498–503, 2010.

MIYANO, M.H.; NARIMATSU, L.E.S.; WANDERMUREN, M.N.; MATOS, J.R. Resultados de análise elementar associados à termogravimetria. **Anais da Associação Brasileira de Química**, v.45, n.4, p.185-190, 1996.

MOFARAHI, M.; KHOJASTEH, Y.; KHALEDI, H. FARAHNAK, A. Design of CO₂ absorption plant for recovery of CO₂ from flue gases of gas turbine. **Energy**, v.33, n.8, p.1311–1319, 2008.

MOLLION, L.C.B. Aquecimento global: uma visão crítica. **Revista Brasileira de Climatologia**, p.7–24, 2008. Disponível em: <http://ojs.c3sl.ufpr.br/ojs/index.php/revistaabclima/article/view/25404/17024>. Acesso em: 21 ago. 2013.

NEVES, C.F.C.; SCHVARTZMAN, M.M.A.M. Separação de CO₂ por meio de tecnologia PSA. **Química Nova**, v.28, n.4, p.622-628, 2005.

OLIVEIRA, J.F. **Obtenção de sílicas mesoporsas altamente ordenadas a partir de cinzas de casca de arroz e de bagaço de cana-de-açúcar**. São Paulo, 2014. 154p. Dissertação de Mestrado - Instituto de Química - Universidade de São Paulo.

OLIVEIRA, L.F.C. Espectroscopia molecular. **Química Nova na Escola**, v.4, p.24-30, 2001.

PENG, Y.; ZHAO, B.; LI, L. Advance in post-combustion CO₂ capture with alkaline solution: a brief review. **Energy Procedia**, v.14, p.1515-1522, 2012.

PETROBRAS. Buscando o crescimento sustentável: no clima do futuro. 2010. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt/energia-e-tecnologia/tecnologia-e-pesquisa/buscando-crescimento-sustentavel/>. Acesso: 25 ago. 2012.

PETROBRAS. Captura de CO₂: visão CENPES. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE

CO₂ NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO, GÁS E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2., Rio de Janeiro, 2013. **Resumos**. Rio de Janeiro, 2013.

PIRNGRUBER, G.D.; CASSIANO-GASPAR, S.; LOURET, S.; CHAUMONNOT, A.; DELFORT, B. Amines immobilized on a solid support for post combustion CO₂ capture-A preliminary analysis of the performance in a VSA or TSA process based on the adsorption isotherms and kinetics data. **Energy Procedia**, v.1, n.1, p.1335-1342, 2009.

REES, R.M.; FLACK, S.; MAXWELL, K.; MISTRY, A. Air: greenhouse gases from agriculture. In: VAN ALFEN, N.K., eds. **Encyclopedia of agriculture and food systems**. Amsterdam: Elsevier, 2014. v.1, p.293-304.

SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. 2.ed. São Paulo: UNESP, 2008. 274p.

SAYARI, A.; BELMABKHOUT, Y.; SERNA-GUERRERO, R. Flue gas treatment via CO₂ adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v.171, n.3, p.760-774, 2011.

SCHMAL, M. **Catálise heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia, 2011. 358p.

SHIMIZU, S.; SONG, C.; STRANO, M. Role of specific amine surface configurations for grafted surfaces: implications for nanostructured CO₂ adsorbents. **Langmuir**, v.27, n.6, p.2861-2872, 2011.

SILVA, E.M.; SILVA, F.A.; PESSOTO, C.C.; MERCURI, L.P.; CONSENTINO, I.C.; MATOS, J.R. Monitoring of the template removal of as synthesized SBA-15 sample by TG/DTG and DSC. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY, 14.; CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 6., São Pedro, 2008. **Resumos**. São Paulo: ICTA/ABRATEC, 2008.

- SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 490p.
- 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, n.11, p.2201-2218, 1982.
- SINGER, F.S., ed. **Nature, not human activity, rules climate**: summary for policymakers of the report of the nongovernmental international panel on climate change. Chicago: The Heartland Institute, 2008. 40p. Disponível em: http://www.co2web.info/NIPCC-Final_080303.pdf. Acesso em: 10 set. 2014.
- SMITH, D.J. High resolution transmission electron microscopy. In: YAO, N.; WANG, Z.L., eds. **Handbook of microscopy for nanotechnology**. Boston: Kluwer Academic, 2005. cap.14, p.427-453.
- TANG, Y.; YANG, M.; DONG, W.; TAN, L.; ZHANG, X.; ZHAO, P.; PENG, C.; WANG, G. Temperature difference effect induced self-assembly method for Ag/SBA-15 nanostructures and their catalytic properties for epoxidation of styrene. **Microporous and Mesoporous Materials**. v.215, p. 199- 205, 2015.
- TANEV, P.T.; PINNAVAIA, T.J. Mesoporous silica molecular sieves prepared by ionic and neutral surfactant templating: a comparison of physical properties. **Chemistry of Materials**, v.8, n.8, p.2068-2079, 1996.
- TOLENTINO, M.; ROCHA-FILHO, R.C. A química no efeito estufa. **Química Nova na Escola**, v.8, p.10-14, 1998.
- VAIDHYANATHAN, R.; IREMONGER, S.S.; DAWSON, K.W.; SHIMIZU, G.K.H. An amine functionalized metal organic framework for preferential CO₂ adsorption at low pressures. **Chemical Communications**, v.35, p.5230-5232, 2009.

- YANG, S.T.; KIM, J.; AHN, W. CO₂ adsorption over ion-exchanged zeolite beta with alkali and earth metal ions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.135, n.1/3, p.90–94, 2010.
- XIANG, Y., LU, S.; JIANG, S.P. Layer-by-layer self-assembly in the development of electrochemical energy conversion and storage devices from fuel cells to supercapacitors. **Chemical Society Reviews**, v.41, n.21, p.7291–7321, 2012.
- ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDERICKSON, G.H.; CHMELKA, B.F.; STUCKY, G.D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. **Science**, v.279, n.5350, p.548–552, 1998.
- ZHAO, D.; YANG, P.; HUO, Q.; CHMELKA, B.F.; STUCKY, G.D. Topological construction of mesoporous materials. **Current Opinion in Solid State & Materials Science**, v.3, n.1, p.111-121, 1998.
- ZHURAVLEV, L.T. The surface chemistry of amorphous silica: Zhuravlev model. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.173, n.1/3, p.1–38, 2000.
- ZUBRZYCKI, R. e RESSLER, T. Influence of pore size of SBA-15 on activity and selectivity of H₃[PMo₁₂O₄₀] supported on tailored SBA-15. **Microporous and Mesoporous Materials**. V. 214, p. 8 -14, 2015.

CAPÍTULO III – SÍNTESE DA SBA-15

Neste capítulo será abordada a metodologia de síntese da SBA-15 seguindo o método convencional (proposto na literatura). Também é apresentada uma proposta de síntese utilizando o sistema de extração de Soxhlet com o objetivo de realizar a remoção do surfatante utilizado como molde na síntese da sílica mesoporosa altamente ordenada, visando minimizar, a etapa de calcinação, que é comumente utilizada para a remoção do surfatante. Esse estudo foi dividido em duas partes: uma abordando a escolha do melhor solvente e outra o melhor tempo de extração. Tanto os materiais sintetizados pelo método convencional como aqueles submetidos ao processo de extração de Soxhlet foram caracterizados, visando averiguar se tal processo de extração pode melhorar as propriedades texturais e superficiais da SBA-15.

“Se você encontrar um caminho sem obstáculos, ele provavelmente não leva a lugar nenhum.”

FRANK CLARK

3.1 INTRODUÇÃO

Materiais mesoporosos altamente ordenados apresentam grande interesse acadêmico e tecnológico. Devido às suas propriedades como elevada área superficial, elevado volume de poros e alta estabilidade térmica e mecânica, podem ser utilizados como catalisadores, adsorventes, etc. Esses materiais são sintetizados utilizando um surfatante como agente direcionador de estrutura ou molde e uma fonte de sílica, sendo esta normalmente representada por tetraetilortosilicato (TEOS). As estruturas geradas dependem exclusivamente da natureza do surfatante e das condições experimentais controladas (SHEN *et al.*, 2004).

A SBA-15 representa um tipo de sílica mesoporosa de configuração 2D e estrutura de poros hexagonal. É sintetizada utilizando como molde o copolímero tribloco pluronic P123 (MATOS *et al.*, 2001).

Durante a síntese ocorre a precipitação e/ou polimerização da sílica na estrutura cristal líquido do surfatante. O mesmo permanece adsorvido, enquanto outra parte de suas moléculas preenchem os poros ordenados da sílica. Após tratamento hidrotérmico, filtração, lavagem e secagem do material, deve-se promover a remoção total do surfatante empregado como molde. Comumente, essa remoção é realizada por calcinação à aproximadamente 500°C. O processo deve ser realizado de forma controlada para que não ocorram imperfeições estruturais no material e também para que não haja diminuição de grupos silanóis, o que afetaria as propriedades da SBA-15 (BENAMOUR *et al.*, 2012; MARIANO-NETO *et al.*, 2014; XIAO *et al.*, 2006). Com base nessa problemática, métodos alternativos para remoção do surfatante devem ser desenvolvidos. Neste trabalho foi proposto a remoção do surfatante via extração com diferentes solventes utilizando o sistema de

extração Soxhlet.

3.2 OBJETIVO

São objetivos deste estudo:

- a.) Sintetizar a SBA-15 por meio do método convencional e também promovendo a extração do surfatante presente no material utilizando diferentes solventes via extração por Soxhlet;
- b.) estudar a influência do tempo de extração;
- c.) monitorar a eficiência da extração de cada solvente;
- d.) estudar as etapas de decomposição térmica do surfatante por meio da TG/DTG e DSC;
- e.) promover a caracterização dos materiais obtidos por meio do método convencional e daqueles submetidos à extração por Soxhlet.

3.3 MATERIAL E MÉTODOS

3.3.1 Matérias primas

A Tabela 3.1 apresenta a lista de matérias primas utilizadas durante a síntese da SBA-15, considerando a síntese por meio do método convencional (calcinação direta) e também realizando a extração do surfatante por meio do sistema Soxhlet. Os solventes utilizados também estão listados na tabela seguinte.

Tabela 3.1- Lista de matérias primas utilizadas no processo de síntese da SBA-15

Matéria Prima	Procedência	Utilização
Acetona	Sigma Aldrich	Extração do surfatante
Acetonitrila	Labsynth	Extração do surfatante
Diclorometano	Labsynth	Extração do surfatante
Etanol	Labsynth	Extração do surfatante
HCl (2,0 mol L ⁻¹)	-----	Síntese da SBA-15
Isopropanol	Labsynth	Extração do surfatante
Metanol	Labsynth	Extração do surfatante
Polióxido de etileno – polióxido de propileno – polióxido de etileno (Pluronic P123)	Basf	Síntese da SBA-15
Tetracloroeto de carbono	Labsynth	Extração do surfatante
Tetraetilortosilicato (TEOS)	Sigma Aldrich	Síntese da SBA-15

3.3.2 Síntese da SBA-15

3.3.2.1 Método convencional

A síntese da SBA-15 foi realizada baseada no método de síntese proposto por Matos *et al.* (2001), propondo algumas modificações. O esquema presente na Figura 3.1 ilustra o processo de síntese.

Considerando a quantidade das espécies envolvidas em mol, foi empregada

a seguinte proporção estequiométrica:

1,0 TEOS/0,0167 Pluronic P 123/ 5,82 HCl/ 190 H₂O

Figura 3.1 Fluxograma de síntese da SBA-15

Após o tratamento hidrotérmico, o material foi filtrado e lavado com água destilada, de modo a remover o excesso de surfatante e, posteriormente, o mesmo

foi calcinado em forno tubular, inicialmente sob atmosfera de N_2 e, posteriormente, sob atmosfera de ar, de modo a remover o surfatante utilizado como molde. Na calcinação o material foi aquecido lentamente a $1^\circ C \text{ min}^{-1}$ até $540^\circ C$, visando conservar as propriedades do material. Em $540^\circ C$, o material foi mantido por ao menos 2 horas. A utilização do N_2 permite que a decomposição do surfatante ocorra de modo menos agressivo, visto que nestas condições o processo é endotérmico, portanto, contribui para conservar as propriedades da sílica. Após período de aquecimento sob N_2 , a atmosfera foi trocada para ar e o material foi mantido a $540^\circ C$ por pelo menos 2 horas para eliminação de resíduos carbonáceos formados pela decomposição térmica do surfatante.

É importante ressaltar que a rota de síntese descrita acima refere-se ao método convencional, o qual utiliza exclusivamente o processo de calcinação para remoção total do surfatante utilizado como molde na sílica.

Também foi realizada uma síntese substituindo o HCl por H_2SO_4 em mesma concentração, porém o material obtido não apresentou as características desejadas.

3.3.2.2 Extração do surfatante utilizando sistema Soxhlet

O processo de remoção do surfatante utilizando o sistema de Soxhlet foi realizado após a etapa de lavagem e filtração da sílica. Os materiais foram colocados em estufa a $80^\circ C$ por 24 horas para secagem, em seguida, foi realizado o processo de extração. Esse estudo foi dividido em duas etapas: a.) Escolha dos solventes; b.) Verificação da influência do tempo de extração.

3.3.2.2.1 Escolha do solvente

Visando averiguar o melhor solvente a ser utilizado para garantir a eficiência do processo de extração do surfatante, foram realizados estudos de solubilidade do Pluronic P123 em diferentes solventes. O estudo foi feito submetendo à agitação magnética uma determinada massa do surfatante em diferentes solventes, medindo o tempo necessário para total solubilização do surfatante. Para cada ensaio de solubilidade, foram utilizados 1 g do surfatante e 100 mL dos seguintes solventes: água destilada, etanol, metanol, isopropanol, acetonitrila, acetona, diclorometano, tetracloreto de carbono e hexano. Os ensaios mostraram a seguinte ordem de solubilidade do Pluronic P123 nos solventes estudados: hexano < água < tetracloreto de carbono < isopropanol < diclorometano = acetonitrila < etanol < metanol = acetona.

Foram escolhidos os cinco solventes nos quais o surfatante apresentou maior solubilidade (diclorometano, acetonitrila, etanol, metanol e acetona) e também água destilada, por se tratar de um solvente de baixa toxicidade, apesar dos ensaios terem indicado baixa solubilidade do surfatante em meio aquoso, quando comparado aos demais solventes.

A extração foi feita em um sistema de Soxhlet (Figura 3.2), utilizando 6,0 g de SBA-15 e 250 mL de cada solvente escolhido. A temperatura de extração foi ajustada considerando a temperatura de ebulição de cada solvente utilizado. As extrações ocorreram simultaneamente durante 24 horas.

Após a extração, as amostras foram colocadas em estufa a 80°C (24 horas) para evaporação do solvente presente na SBA-15.

Figura 3.2. Representação do processo de extração utilizando um sistema de Soxhlet.

3.3.2.2.2 Eficiência do tempo de extração

Realizou-se um estudo para averiguar a influência do tempo de extração do surfatante utilizando o sistema de Soxhlet. Para tal estudo, foram escolhidos os solventes que apresentaram melhor eficiência de extração a partir do estudo inicial com diferentes solventes. A extração foi feita utilizando os solventes: água, etanol, acetona e metanol. As extrações ocorreram de modo simultâneo, considerando os seguintes tempos de extração: 6, 24 e 48 horas. Para cada extração foram utilizados 250 mL de cada solvente e 6,0 g de amostra. A temperatura de extração foi ajustada considerando a temperatura de ebulição de cada solvente. Após a extração, as

amostras foram colocadas em estufa a 80°C por 24 horas para evaporação do solvente.

Todas as extrações foram realizadas no Laboratório de Estudo do Meio Ambiente (LEMA) sob supervisão da professora Dra. Lilian Rothschild, no Instituto de Química da USP.

3.3.2.2.3 Monitoramento da eficiência de extração

3.3.2.2.3.1 Estudo termoanalítico

Para monitorar a eficiência de extração foram feitos ensaios termogravimétricos e ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) da SBA-15 antes e após as extrações. Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Análise Térmica Professor Ivo Giolito (LATIG).

3.3.2.2.3.1.1 Termogravimetria (TG)

Os ensaios foram realizados a partir da termobalança modelo TGA-51 da marca Shimadzu, utilizando aproximadamente 20 mg de amostra, cadinho de Pt⁰, atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL min⁻¹), razão de aquecimento (β) de 5°C min⁻¹, entre 25 e 500°C. Em seguida a atmosfera foi trocada para ar sintético (50 mL min⁻¹) entre 500 e 540°C e foi mantida uma isoterma a 540°C por 60 minutos. As condições escolhidas simulam o processo de calcinação no qual o material comumente é submetido após sua síntese.

Antes de iniciar os ensaios, verificaram-se as condições de calibração do

equipamento, executando um ensaio utilizando uma amostra padrão de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich). As curvas TG/DTG referentes a este ensaio estão presentes na Figura 3.3. É possível verificar três eventos de perda de massa característicos da decomposição do $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. O primeiro evento é referente à eliminação de água de hidratação, enquanto o segundo está relacionado à decomposição térmica do oxalato de cálcio anidro com eliminação de CO e formação de CaCO_3 e o terceiro é referente a decomposição térmica do CaCO_3 , que conduz à formação de CaO e liberação de CO_2 . Os resultados obtidos são coincidentes aos valores calculados estequiometricamente, conforme indicados na Figura 3.3, evidenciando que o equipamento está calibrado, portanto, indicado para utilização.

Figura 3.3. Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min^{-1}), $\beta=10^\circ\text{C min}^{-1}$, cadinho de Pt e 15 mg de amostra de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (padrão analítico).

As equações a seguir ilustram os fenômenos ocorridos em cada etapa de perda de massa dessa amostra:

1ª etapa: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{s}) \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$

2ª etapa: $\text{CaC}_2\text{O}_4 (\text{s}) \rightarrow \text{CaCO}_3 (\text{s}) + \text{CO} (\text{g})$

3ª etapa: $\text{CaCO}_3 (\text{s}) \rightarrow \text{CaO} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g})$

3.3.2.2.3.1.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC da SBA-15 antes e após a extração foram obtidas no equipamento DSC-50 da marca Shimadzu, utilizando cadinhos de Al. Os ensaios ocorreram em atmosfera dinâmica de N_2 (100 mL min^{-1}), utilizando $\beta=10^\circ\text{C min}^{-1}$ na faixa de temperatura de 25°C a 500°C .

A calibração do equipamento foi verificada utilizando padrões de In ($m= 10,81 \text{ mg}$) e Zn ($3,25 \text{ mg}$). A Figura 3.4 ilustra a curva DSC das amostras citadas utilizadas para calibração e/ou verificação das condições da instrumentação. O procedimento consiste em verificar a resposta do equipamento tanto para os valores de ΔH como para os valores de temperatura, que são medidos a partir do ΔH e evento de fusão. Para verificação do calor medido, foi utilizado apenas o In ($\Delta H_{\text{fusão}} = 28,6 \text{ J mol}^{-1}$, $T_{\text{fusão}} = 156,6^\circ\text{C}$) enquanto, para verificação da temperatura utilizou-se tanto as temperaturas de fusão do In com do Zn ($T_{\text{fusão}} = 419,5^\circ\text{C}$).

Observa-se, por meio da curva DSC dos padrões, que os valores experimentais obtidos para o ΔH de fusão do In⁰ e as temperaturas de fusão de ambos os metais são concordantes com os valores esperados, mostrando que o equipamento se encontra calibrado e, portanto, indicado para utilização.

Figura 3.4. Curvas DSC obtidas a 10°C min⁻¹, sob atmosfera dinâmica de N₂ (100 mL min⁻¹), utilizando cápsulas de Al e amostras de padrões de In e Zn.

3.3.2.2.3.2 Análise Elementar de C, H e N

Os teores de C e H presentes no material após a extração foram determinados utilizando o equipamento Elementar Analyser 2400 CHN (Perkin Elmer). Os ensaios foram realizados na Central Analítica do IQ-USP.

3.3.3 Caracterização da SBA-15

3.3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram registradas imagens de MEV do material obtido após a calcinação da SBA-15. Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura Quanta 600 FEI, aplicando-se um potencial de 10 kW em filamento de tungstênio, sendo suportadas em fita de cobre. As imagens foram feitas na Central Analítica do IQ-USP.

3.3.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens de MET foram realizadas utilizando um Microscópio Eletrônico de Transmissão LEO 906e no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) sob supervisão do Dr. Luís Carlos Cides. A amostra foi coletada em uma ponta de palito de madeira e colocada dentro do furo da cápsula de feixe número 1. A cápsula foi preenchida com resina (Embed-812, Electron Microscopy Sciences) e centrifugada a 14000 rpm durante 2 minutos em uma centrífuga Jouan A14. A polimerização da resina foi realizada em uma estufa a 60°C por 4 dias. Foram obtidas seções ultrafinas de aproximadamente 60 nm obtidas no Ultramicrotomo MT6000 Sorvall, colocadas sobre uma grade de cobre de 300 mesh e então examinada no LEO 906e transmission electron microscope entre 80 e 100 kV.

3.3.3.3 Espectroscopia Molecular na Região do Infravermelho

Os espectros foram obtidos utilizando um espectrômetro por transformada da

Fourier Perkin Elmer, modelo Spectrum One, equipado com acessório de refletância total atenuada (ATR) com cristal de ZnSe, à temperatura ambiente, na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹ e com resolução de 4 cm⁻¹. Para cada espectro foram realizadas oito varreduras. Os ensaios foram realizados na Central Analítica do IQ-USP.

3.3.3.4 Medidas de Adsorção de N₂

Foram feitos ensaios para obtenção das isotermas de adsorção de N₂ após a calcinação do material tanto para SBA-15 obtida por meio do processo convencional como para os materiais submetidos ao processo de extração Soxhlet. Os ensaios foram realizados em um Analisador de Adsorção da Quantachrome, modelo NOVA 1000e. Foi realizada a degaseficação à pressão reduzida a 200°C. As isotermas foram obtidas a -196°C, pressão relativa entre 0,009 e 0,992, utilizando N₂ com 99,999% de pureza. A área superficial do material foi calculada pelo método de BET (Brunauer, Emmett and Teller) e a distribuição dos tamanhos de poros pelo método BJH (Barret, Joyner and Halenda), conforme equações 3.1 e 3.2, respectivamente:

Método de BET:

$$\frac{P}{V_a \cdot P_o - P} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_o} \right) \quad (3.1)$$

Onde:

V_a = volume do gás adsorvido na pressão P;

P₀= pressão de vapor do gás;

V_m=volume aparente da monocamada

C= constante

Método BJH

$$\Delta V_i^x = \frac{r_i^2}{(r_{T_i} + \Delta t_i)^2} \left(\Delta V_i - \Delta t_i \sum_{j=1}^{j=i-1} \frac{r_j - t_j}{r_j} \Delta S_j^x \right) \quad (3.2)$$

Onde:

ΔV_i^x = volume de mesoporosos vazio dado pela variação de pressão no estágio de dessorção;

r_i^2 = o raio médio efetivo do poro esvaziado durante o i e j estágios de dessorção e adsorção, respectivamente;

r_{Ti} = a média Kelvin, no centro do raio do poro esvaziado durante o estágio i;

Δt_i = a espessura da camada de adsorção que restou no poro

S_x = é a área superficial do poro esvaziado de adsorbato durante o processo de dessorção;

Estes ensaios foram realizados no Instituto de Química da USP, em parceria com o professor Dr. Renato Sanches Freire.

3.3.3.5 Difractometria de Raio X a alto ângulo

Os difratogramas de raios X foram obtidos no difratômetro do tipo Bragg-Brentano, da marca Siemens modelo Bruker D5000. Os parâmetros experimentais foram: 40 kV, 40 μ A, varredura de 3 até 65 (2θ), passo de 0,5 e 1 s por passo. Os ensaios foram realizados no Instituto de Geociências da USP, sob supervisão do prof. Dr. Flávio Machado de Souza Carvalho.

3.3.3.6 Espalhamento de Raio X a baixo ângulo

A técnica de espalhamento de Raio X a baixo ângulo foi utilizada para a caracterização da amostra calcinada e após os processos de extração do surfatante com os diferentes solventes. Os ensaios foram realizados em um equipamento Nanostar da Bruker Instruments e com um detector de filamento bidimensional. As amostras foram submetidas em uma câmara à vácuo. Os parâmetros utilizados para essas medidas foram: comprimento de onda do raio X (λ) = 1,542 Å; 1,5 kW, colimado por um sistema de espelhos da Gobel e um sistema de 3 fendas. Os ensaios foram realizados no Instituto de Física da USP.

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.4.1 Caracterização da SBA-15

Os resultados apresentados neste subitem referem-se à caracterização do material obtido por meio do método convencional (calcinação direta).

3.4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura obtidas logo após a síntese da SBA-15 estão ilustradas na Figura 3.5. As imagens foram ampliadas 1000, 2500, 5000 e 10 000 vezes, respectivamente

As imagens de MEV da SBA-15 após a síntese mostraram que o material apresenta estrutura ordenada em forma de bastões, assim como o previsto pela

literatura (MATOS *et al.*, 2001; LIE *et al.*, 2009).

Figura 3.5. Imagens da MEV da SBA-15 sintetizada, considerando os seguintes aumentos: a.) 1000 vezes; b.) 2500 vezes, c.) 5000 vezes e d.) 10 000 vezes.

Visando averiguar a influência do HCl na síntese do material, foi realizada uma nova síntese substituindo HCl por H₂SO₄. Ambas as soluções utilizadas nas diferentes sínteses (HCl e H₂SO₄) apresentavam a mesma concentração de H⁺. A

imagem de MEV referente a este material está presente na Figura 3.6, mostrando uma forma muito diferente da esperada. Assim, a formação da estrutura mesoporosa em forma de bastonetes não depende apenas do fornecimento de íons H^+ , uma vez que ambos os ácidos utilizados são fortes. Essa característica depende também da força iônica da solução, sendo este um parâmetro decisivo para a obtenção do material com a estrutura desejada. Considerando as concentrações utilizadas, a força iônica das soluções de HCl e H_2SO_4 são 2,56 e 10,24, respectivamente. Assim, a força iônica da solução de HCl é 4 vezes menor que da solução de H_2SO_4 . Uma vez que a força iônica é diferente, as propriedades da solução são alteradas, justificando o comportamento diferente do molde nas soluções citadas.

Apesar do ânion SO_4^{2-} apresentar maior carga eletrostática em relação ao ânion Cl^- , a atração do ânion SO_4^{2-} pelas superfícies protonadas da sílica é dificultada, devido à elevada massa molar desta espécie (96 g mol^{-1}), que é aproximadamente três vezes maior quando comparada àquela do Cl^- .

Figura 3.6. Imagens de MEV da sílica sintetizada utilizando H_2SO_4 em substituição ao HCl, considerando aumentos de 500 e 1000 vezes.

3.4.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Figura 3.7 apresenta as imagens de MET da SBA-15, possibilitando a obtenção de informações sobre a forma do material. É possível observar uma estreita distribuição de tamanhos de poros, os quais estão arranados de maneira simétrica, formando uma estrutura hexagonal 2D. As imagens obtidas apresentam características similares às apresentadas na literatura para a SBA-15 (GASCON *et al.*, 2014; ZHAO *et al.*, 1998^a, ZHAO *et al.*, 1998^b).

Figura 3.7. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da amostra de SBA-15.

3.4.1.3 Difratometria de raio X a alto ângulo

A Figura 3.8 apresenta o difratograma de Raio X a alto ângulo da amostra de SBA-15. O resultado permite concluir que o material não apresenta estrutura cristalina, ou seja, é amorfo.

Figura 3.8. Difratoograma de raio X a alto ângulo da SBA-15.

3.4.1.4 Isoterma de Adsorção de N₂

A Figura 3.9 ilustra a isoterma de adsorção/dessorção de N₂ da amostra de SBA-15 após lavagem com água e calcinação direta e a Figura 3.10 ilustra o gráfico de distribuição de tamanho de poros. De acordo com a classificação da IUPAC, a isoterma obtida é do tipo IV e apresenta “loop” de histerese do tipo H1, característico de materiais mesoporosos.

A parte inicial da isoterma representa a adsorção da monocamada, seguida da multicamada e as curvas de histerese, que estão associadas à condensação capilar (curva de adsorção) que ocorre com a entrada do gás nos mesoporos e a evaporação capilar (curva de dessorção), que ocorre com a saída do gás dos mesoporos do material. Devido ao tamanho dos mesoporos, os fenômenos de condensação e evaporação capilar não se sobrepõem. A Tabela 3.5 lista os

parâmetros como área superficial, volume de poros e tamanho de poros.

Figura 3.9. Isoterma de adsorção de N₂ da amostra de SBA-15.

Figura 3.10. Distribuição de tamanhos de poros da amostra de SBA-15.

3.4.1.5 Espalhamento de Raio X a baixo ângulo (SAXS)

A Figura 3.11 ilustra o difratograma de raio X obtido por espalhamento a baixo ângulo da amostra de SBA-15 após o processo de calcinação convencional. São observados 5 picos bem resolvidos, indexados nas posições 100, 110, 200, 210 e 300, típicos de materiais com ordenamento hexagonal.

A Tabela 3.2 apresenta os parâmetros calculados como espessura da parede de poros, raio dos poros, diâmetros dos poros (obtido por meio da isoterma de adsorção de N₂), assim como os parâmetros de rede, que compreende a distância entre dois centros. Esses parâmetros podem ser melhor compreendidos, observando a Figura 3.12. O valor referente ao diâmetro do poro foi igual a 9,5 nm, obtido por meio da Isoterma de Adsorção de N₂.

Figura 3.11. Difratoograma de raio X obtido por SAXS para a amostra de SBA-15 obtida após calcinação.

Os dados presentes na Tabela 3.2 mostram que o material apresenta um ordenamento hexagonal. Em todos os picos, a espessura de parede (t) apresentou o mesmo valor, sendo este igual a 1,8 nm, indicando que o material está regularmente estruturado em um arranjo hexagonal.

Tabela 3.2 – Parâmetros obtidos por SAXS e espessura da parede de poros calculada

hkl	2θ	q/Å	d /nm	a /nm	t /nm
100	0,90	6,40	9,82	11,3	1,8
110	1,56	11,1	5,66	11,3	1,8
200	1,80	12,8	4,91	11,3	1,8
210	2,36	16,8	3,74	11,3	1,8
300	2,68	19,0	3,30	11,3	1,8

Figura 3.12. Representação dos poros de um material que apresenta ordenamento hexagonal.

Os parâmetros calculados tiveram como base as equações abaixo:

$$q = (4\pi \sin 2\theta) / \lambda$$

$$d = 2\pi / q$$

$$a_{100} = 2d / \sqrt{3}$$

$$a_{110} = 2d$$

$$a_{200} = 4d/\sqrt{3}$$

$$a_{210} = 3d$$

$$a_{300} = 6d/\sqrt{3}$$

Onde, λ = comprimento de onda

3.4.2 Monitoramento da extração do surfatante no processo de síntese da SBA-15

3.4.2.1 Avaliação da eficiência do solvente

A Figura 3.13 ilustra as curvas TG/T para três sínteses da SBA-15 realizadas separadamente. As curvas foram obtidas após lavagem do material com água destilada e secagem em estufa. Os perfis das curvas TG e as perdas de massa aproximadamente iguais reforçam que os materiais obtidos em cada síntese apresentam características semelhantes.

A pequena variação observada quando se comparam as curvas TG das diferentes sínteses pode ser explicada devido ao fato das lavagens do material obtido pós síntese não serem uniformes, portanto, a quantidade de surfatante presente na sílica pode apresentar pequenas variações. No entanto, essas diferenças não alteraram as características dos materiais obtidos após a calcinação. Os resultados mostraram uma variação entre 42 e 45% de perda de massa na etapa referente à eliminação do surfatante em três sínteses distintas. Esse resultado evidencia a similaridade entre as amostras e que os materiais produzidos em diferentes sínteses podem ser misturados. O processo de lavagem não é suficiente para remoção completa do surfatante, sendo necessário um processo de remoção

completa do molde.

Figura 3.13. Curvas TG obtidas a $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e sob atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL min^{-1}) até 500°C e atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) entre 500 e 540°C , utilizando cadinho de Pt de amostras de SBA-15 de três sínteses distintas.

Foi realizado um estudo termoanalítico mais detalhado do material obtido após a mistura e homogeneização das amostras obtidas em diferentes sínteses. A Figura 3.14 ilustra as curvas TG/DTG e DTA desse material tanto em atmosfera de ar sintético como de N_2 .

É possível observar uma perda de massa inicial (até 100°C), que é atribuída à eliminação de moléculas de água adsorvidas fisicamente no material. A interpretação das curvas TG/DTG e DTA permite concluir que a decomposição térmica do surfatante ocorre em duas etapas e de forma exotérmica. Entretanto, esse evento é intensificado em atmosfera de ar sintético, devido à presença de O_2 que conduz a oxidação dos voláteis libertados, que também é exotérmica, portanto, aumenta a temperatura da amostra acelerando o processo de perda de massa. Esse

fato pode ser melhor evidenciando por meio das curvas DTG e DTA. A temperatura de pico da curva DTG é menor para o ensaio feito em ar (169°C) em relação ao ensaio feito em N₂ (189°C), além disso a curva DTG é mais estreita para o ensaio feito em ar é maior, indicando que o processo ocorre mais rapidamente nessa atmosfera. Similarmente, a curva DTA evidencia que primeira etapa é mais acentuada e ocorre entre 149 e 200°C sob atmosfera de ar e entre 149 e 217°C sob atmosfera de N₂, que está relacionada à decomposição térmica do surfatante presente na superfície do material, enquanto a segunda etapa, que ocorre entre 201 e 279°C (ar) e entre 218 e 277°C (N₂), pode representar a decomposição térmica do surfatante presente nos poros da SBA-15. As principais diferenças em relação aos ensaios realizados sob atmosfera de ar e N₂ é a antecipação do processo de perda de massa e o maior calor liberado quando a atmosfera é oxidante.

Figura 3.14. Curvas TG, DTG e DTA obtidas a 5°C min⁻¹, sob atmosfera dinâmica de N₂ e ar sintético (50 mL min⁻¹) até 540°C, utilizando cadinho de Pt contendo cerca de 15 mg de amostras de SBA-15 antes de serem submetidas ao processo de extração do surfatante via Soxhlet.

Com o objetivo de monitorar a eficiência de extração do surfatante via extração por Soxhlex, assim como, estudar o melhor solvente indicado para o processo, foram realizados ensaios termogravimétricos das amostras de SBA-15 extraídas com diferentes solventes (tempo de extração = 24 horas). A Figura 3.15 ilustra o perfil das curvas TG obtidas para cada amostra, o que é possível realizar uma análise comparativa sobre a eficiência dos diferentes solventes empregados.

Figura 3.15. Curvas TG/DTG obtidas a $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL min^{-1}) até 500°C e sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min^{-1}) entre 500 e 540°C , utilizando cadinho de Pt, contendo cerca de 15 mg de amostra de SBA-15 após a extração do surfatante por diferentes solventes e também do material não submetido à extração.

A partir da Figura 3.15 foi possível concluir que a utilização de água no processo de extração por Soxhlet praticamente não promove a remoção do

surfatante. O valor de Δm_1 observado nas curvas TG do material de partida e daquele submetido à extração por Soxhlet são muito próximos. Assim, o aumento da temperatura, da água devido à extração de Soxhlet, não altera a solubilidade do surfatante quando se utiliza esse solvente no extrator, ou seja, não foi possível remover quantidades de surfatante acima do valor removido durante a lavagem com água a frio. Os demais solventes utilizados proporcionaram a remoção parcial do surfatante presente na SBA-15, e o metanol foi o solvente que apresentou maior capacidade de remoção do surfatante, seguido da acetona.

A Tabela 3.3 apresenta alguns dados obtidos a partir das curvas TG/DTG (relacionadas à remoção do surfatante) das amostras de SBA-15 individuais após a extração com diferentes solventes e o percentual de C obtido a partir da análise elementar das amostras (%C experimental) e também a partir do cálculo teórico da composição centesimal do Pluronic P123.

Tabela 3.3 – Dados obtidos a partir das curvas TG e DTG e dos ensaios de análise elementar

Solvente utilizado	% Δm_2 (175 a 540°C)	T_{pico DTG} (°C)	%P123 (na base seca)	% C (baseado em análise elementar)	% C (baseado em Δm_2)
Sem extração	45,6	192	47,4	21,8	26,9
Água	44,5	193	45,9	23,0	27,8
Acetonitrila	30,9	193	31,7	15,5	18,6
Diclorometano	26,0	204	26,5	12,3	15,5
Etanol	18,8	207	19,2	9,8	11,2
Acetona	12,6	229	13,2	5,6	7,7
Metanol	10,1	244	10,3	4,8	6,2

Os dados presentes na Tabela 3.3 mostram que a extração em meio a metanol possibilitou a obtenção da SBA-15 contendo 10,3% de surfatante, não havendo diferenças significativas em relação ao percentual de surfatante presente na amostra extraída com acetona (13,2%). Os resultados encontrados mostraram concordância com os testes preliminares de solubilidade do Pluronic P123 em meio a cada solvente utilizado e também com o percentual de carbono, determinado por análise elementar, uma vez que a massa de carbono presente no material é decorrente do conteúdo do surfatante existente.

Observando os valores da temperatura de pico obtidos pelas curvas DTG, que representam a temperatura na qual o processo de perda de massa ocorreu mais intensamente, é possível notar um aumento dessa temperatura de pico a medida que a capacidade de extração do surfatante pelo solvente aumenta.

O gráfico da Figura 3.16 ilustra a correlação entre a massa de surfatante presente na SBA-15 após o processo de extração e a temperatura de pico obtida pela curva DTG. É possível observar que os dados estão correlacionados de maneira quadrática, apresentando um coeficiente de correlação (R^2) igual a 0,9642. Observa-se um grande aumento da temperatura de pico a medida que a quantidade de surfatante diminui, indicando que quanto menor a quantidade de molde na sílica, mais internamente esta espécie está localizada, aumentando, portanto, as interações entre o surfatante e as paredes da sílica, o que dificulta sua remoção.

Figura 3.16. Correlação entre o percentual de P123 na SBA-15 após a extração do surfatante e temperatura de pico da curva DTG.

Foram realizados ensaios de DSC para todas as amostras de SBA-15 após da extração do P123. Os resultados estão na Figura 3.17 e podem auxiliar a compreender a variação da temperatura de pico fornecidas nas curvas DTG.

As curvas DSC exibem nitidamente picos exotérmicos referentes à decomposição térmica do surfatante. Para as amostras de SBA-15 não submetidas à extração e para aquelas submetidas à extração empregando água e acetonitrila, pode-se atribuir que os picos estão associados à degradação do surfatante presente na superfície da sílica e do surfatante presente nos os poros do material, respectivamente.

Em relação aos demais solventes orgânicos, observa-se apenas um pico que corresponde a degradação térmica do surfatante que permanece nos poros do material. Pode-se observar que a intensidade deste pico diminui à medida que a eficiência de extração do solvente aumenta e isso está relacionado à maior quantidade de surfatante existente. Dessa forma, a variação da temperatura de pico,

conforme evidenciado na curva DTG (Figura 3.16), pode ser explicada em função da remoção do surfatante, que devido a maior atração do surfatante em relação às paredes da sílica como consequência da maior quantidade.

Figura 3.17. Curvas DSC obtidas a 10°C min⁻¹, sob atmosfera dinâmica de N₂ (100 mL min⁻¹), utilizando cápsulas de Al e 15 mg das amostras de SBA-15 após a extração do surfatante com diferentes solventes.

Não foi observado variação da temperatura de pico na amostra extraída com acetonitrila, porque este solvente promove apenas a remoção do surfatante presente na superfície do material. Entretanto, quando se observa as temperaturas de pico das amostras extraídas com os demais solventes, é notório o aumento da temperatura, ao ponto que a intensidade do pico referente à degradação do surfatante que preenche os poros do material diminui. Quanto mais internamente o surfatante está ligado à SBA-15, maior será a temperatura necessária para sua

degradação.

As imagens da Figura 3.18 ilustram os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de SBA-15 não submetidas à extração por solvente e também das amostras em que o surfatante foi extraído com diferentes solventes (tempo de extração = 24 horas). Os espectros foram obtidos antes do processo de calcinação.

Os espectros mostram bandas de absorção referentes às vibrações fundamentais da rede de sílica, em torno de 460, 810, 960, 1080, 1600 e 3400 cm^{-1} .

Observa-se uma grande semelhança em relação as principais bandas de absorção de grupos característicos da sílica. Estes grupos estão presentes tanto no material não submetido à extração como também nas amostras submetidas à extração do surfatante.

A banda larga localizada aproximadamente em 3400 cm^{-1} é característica do estiramento dos silanois (SiO-H), enquanto, a banda menor, localizada em 1600 cm^{-1} é decorrente da deformação angular de grupos OH das moléculas de água que permanecem adsorvidas ao material. A banda em torno de 1080 cm^{-1} é característica do estiramento dos grupos Si-O-Si, enquanto a banda presente em 460 cm^{-1} é devido ao modo de deformação angular do grupo Si-O-Si. A banda presente em 950 cm^{-1} é característica da deformação angular (fora do plano) das ligações Si-OH.

Uma diferença interessante entre os espectros corresponde à intensidade das bandas localizada em 3400 e 1600 cm^{-1} . As amostras que foram extraídas com água, acetonitrila e diclorometano não apresentaram diferenças significativas em relação à intensidade destas bandas quando comparadas ao espectro da amostra do material não submetido à extração, todavia, quando se compara a intensidade

das bandas referentes ao estiramento e deformação os grupos silanóis, é observado um aumento das intensidades destas bandas nas amostras extraídas com etanol, acetona e metanol, o que pode ser explicado devido ao fato destes solventes proporcionarem uma maior extração do surfatante, fazendo com que a contribuição relativa dos grupos silanóis seja maior.

Outra diferença interessante nos espectros de absorção são as bandas referentes a grupos orgânicos (bandas de menor intensidade). A banda presente em 2951 cm^{-1} é característica do estiramento assimétrico do grupo CH_2 . Essa banda está presente em maior intensidade nos espectros correspondentes às amostras extraídas com água, acetonitrila e diclorometano, solventes estes que apresentaram menor poder de extração. Observa-se uma leve diminuição da intensidade desta banda na amostra extraída com etanol. Nos espectros correspondentes às amostras extraídas com metanol e acetona essa banda não está visível. Esses dados corroboram os resultados obtidos por meio de TG, conforme representado na Tabela 3.3 (amostras que apresentam maior quantidade de surfatante).

Figura 3.18 Espectro de absorção na região do Infravermelho das amostras de SBA-15 não submetida ao processo de extração por Soxhlet e extraídas com diferentes solventes.

3.4.2.2 Estudo da influência do tempo de extração

A Figura 3.19 mostra as curvas TG da SBA-15 antes e após o processo de extração com etanol, acetona, metanol e água, considerando os seguintes tempos de extração: 6, 24 e 48 horas. Esses solventes foram escolhidos, pois foram os

solventes que apresentaram maior eficiência de extração do surfatante no estudo prévio realizado com diferentes solventes considerando 24 horas de extração. A água também foi considerada pelo fato de ser um solvente não tóxico para o meio ambiente.

Figura 3.19. Curvas TG obtidas utilizando cadinhos de Pt a $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, entre 25 e 500°C , sob atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL min^{-1}) e sob atmosfera de ar sintético (50 mL min^{-1}) entre 500 e 540°C , realizando uma isoterma a 540°C por 60 minutos, das amostras de SBA-15 antes e após a extração do surfatante.

Os dados relacionados às variações de massa, assim como a percentagem de surfatante nas amostras estão presentes na Tabela 3.4. As curvas TG mostram dois eventos principais de perda de massa. O primeiro se inicia em aproximadamente

40°C e é atribuído à perda de moléculas de água fisiossorvidas na estrutura da sílica. O segundo evento, que se inicia em 172°C, é atribuído à eliminação e/ou degradação térmica do surfatante.

Tabela 3.4 - Dados obtidos a partir das curvas TG das amostras de SBA-15 antes e após extração

Solvente utilizado	t _{extração} (h)	Δm_1 (%)	Δm_2 (%)	% P123*
Sem extração	-----	2,8	41,7	42,9
Água	48	7,9	33,1	35,9
Água	24	5,4	39,6	41,9
Água	6	4,0	40,4	42,1
Etanol	48	14,2	13,4	15,6
Etanol	24	10,5	15,3	17,1
Etanol	6	14,5	15,4	18,0
Acetona	48	9,5	12,1	13,4
Acetona	24	15,6	12,0	14,5
Acetona	6	13,6	14,0	16,2
Metanol	48	10,4	10,7	11,9
Metanol	24	11,4	11,1	12,5
Metanol	6	14,2	9,4	10,9

*Calculada a partir de Δm_2 , considerando o material na base seca.

Observa-se que os materiais submetidos à extração apresentaram maior quantidade de água, o que pode ser atribuído ao fato destas amostras possuírem maior número de poros livres, quando comparadas ao material que não sofreu

extração. Os resultados de TG/DTG mostraram que o metanol foi o solvente que melhor removeu o surfatante presente na SBA-15, seguido pela acetona, etanol e água. Nenhum dos solventes foi capaz de remover completamente o Pluronic P123 presente na SBA-15. Praticamente não se observa alterações no percentual do surfatante para as amostras submetidas à extração com água por 6 e 24 h, enquanto que a amostra que permaneceu no sistema de Soxhlet por 48 h apresentou uma diferença de 7% em relação ao material que não foi submetido ao processo de extração. Em relação aos demais solventes, os tempos de extração não mostraram grandes diferenças quanto à eficácia de remoção de surfatante. Isto mostra que não é necessário efetuar o processo por um tempo superior a 6 h.

A Figura 3.20 apresenta as curvas DSC do material antes e após a extração. A curva DSC da amostra não submetida à extração apresenta dois eventos exotérmicos, evidenciando que a decomposição térmica do *Pluronic* P123 na SBA-15 ocorre em duas etapas. A primeira decorrente do material que permanece na superfície da sílica, enquanto a segunda está relacionada ao material que preenche os poros da SBA-15.

Figura 3.20. Curvas DSC das amostras antes e após a extração. Ensaios realizados a $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob atmosfera dinâmica de N_2 (100 mL min^{-1}), utilizando cápsulas de Al contendo cerca de 3 mg de amostra.

As curvas DSC das amostras extraídas com água apresentaram um perfil termoanalítico similar ao material não submetido à extração, uma vez que a quantidade de surfatante removida por esse solvente foi pouco significativa. As curvas DSC das amostras submetidas ao processo de extração com etanol, acetona e metanol não apresentam o evento exotérmico relacionado à degradação térmica do surfatante presente na superfície da SBA-15. Isto indica que esses solventes removeram completamente o material existente na superfície da sílica e parte do material existente nos poros, uma vez que há uma redução da intensidade do pico

na curva DSC correspondente ao segundo evento exotérmico. Diferentemente dos demais solventes, observa-se um evento exotérmico, que se inicia próximo a 450°C para todas as amostras extraídas com metanol, indicando que deve ocorrer algum tipo de interação entre esse solvente e o surfatante, catalisada pela sílica.

3.4.2.3 Caracterização dos materiais submetidos a extração Soxhlet

Com o objetivo de comparar as propriedades do material obtido pelo método convencional (calcinação direta) com as propriedades do material obtido utilizando o processo de extração com solvente seguido de calcinação, as amostras foram caracterizadas por medidas de isothermas de adsorção de N₂ (Figuras 3.21 – 3.27) e por difratometria de raios X a baixo ângulo (Figura 3.28). É importante ressaltar que, após o processo de extração (t= 24 horas), os materiais também foram submetidos ao processo de calcinação, uma vez que não foi possível a remoção completa do surfatante. Entretanto, o processo ocorreu de maneira menos agressiva, pois a quantidade de surfatante presente era menor quando comparada ao material submetido à calcinação direta.

Os dados obtidos por meio das isothermas de adsorção/dessorção de N₂ (Figuras 3.21 – 3.27 e Tabela 3.5) mostram que todos os materiais estudados são mesoporosos. Entretanto, algumas diferenças nos perfis das isothermas de N₂ foram observados.

As amostras extraídas com água e acetonitrila apresentaram propriedades muito semelhantes à amostra obtida pelo método convencional (sem extração), fato que pode ser justificado pela baixa eficiência de remoção do surfatante por esses solventes. Tanto o perfil da isoterma de N₂ (Figuras 3.21, 3.22 e 3.23) como os

valores de áreas superficial, tamanho de poros e volume de poros para essas amostras são muito próximos.

A amostra extraída com diclorometano apresentou uma isoterma de adsorção de nitrogênio inclinada em relação às amostras apresentadas anteriormente, conseqüentemente, observa-se um deslocamento da curva de distribuição de tamanho de poros para cerca de 10 nm até 17 nm, com valor médio de tamanho de poros de 13,3 nm, porém, os valores de área superficial e volume de poros pouco se alteraram.

As amostras extraídas com etanol, acetona e metanol foram as que apresentaram maior otimização de suas propriedades, apresentando aumentos significativos da área superficial, volume de poros e tamanho de poros. Os materiais extraídos com esses solventes também apresentaram maior discrepância entre as curvas de adsorção e dessorção, evidenciando ainda mais o caráter mesoporoso, justificado pelo aumento do tamanho de poros. O alargamento dos poros favorece o fenômeno de condensação capilar e, promoveu, uma maior discrepância entre as curvas de adsorção e dessorção, possivelmente, pelo número de pontos escolhido para obtenção das isotermas. Por outro lado, os materiais extraídos com esses solventes apresentaram maior homogeneidade em relação à distribuição de tamanho de poros. A distribuição de tamanho de poros tornou-se cada vez mais estreita quanto maior foi a quantidade de surfatante removida durante a etapa de extração por Soxhlet.

As diferenças observadas nos materiais extraídos com acetona e metanol são pouco significativas, uma vez que o poder de remoção do surfatante por esses solventes é muito semelhante (Tabelas 3.3 e 3.4).

Os resultados mostraram que o processo de extração de parte do surfatante

antes de realizar a calcinação alteraram significativamente as propriedades da SBA-15, uma vez que a remoção do excesso de surfatante faz com que a calcinação ocorra de modo menos agressivo.

Figura 3.21 Isotherma de adsorção de N₂ e gráfico de distribuição de tamanho de poros da amostra de SBA-15 não submetida ao processo de extração com solvente.

Figura 3.22 Isoterma de adsorção de N_2 e gráfico de distribuição de tamanho de poros da amostra de SBA-15 submetida ao processo de extração com água.

Figura 3.23 Isoterma de adsorção de N_2 e gráfico de distribuição de tamanho de poros da amostra de SBA-15 submetida ao processo de extração com acetonitrila.

Figura 3.24 Isotherma de adsorção de N₂ e gráfico de distribuição de tamanho de poros da amostra de SBA-15 submetida ao processo de extração com diclorometano.

Figura 3.25 Isotherma de adsorção de N₂ e gráfico de distribuição de tamanho de poros da amostra de SBA-15 submetida ao processo de extração com etanol.

Figura 3.26 Isotherma de adsorção de N_2 e gráfico de distribuição de tamanho de poros da amostra de SBA-15 submetida ao processo de extração com acetona.

Figura 3.27 Isotherma de adsorção de N_2 e gráfico de distribuição de tamanho de poros da amostra de SBA-15 submetida ao processo de extração com metanol.

Tabela 3.5 – Parâmetros obtidos por meio das isotermas de adsorção de N₂ da SBA-15 sem extração e submetidas ao processo de extração utilizando diferentes solventes.

Solvente	Área (BET)/ m² g⁻¹	Volume de poros/ cm³ g⁻¹	Diâmetro de poros/nm
-----	476	0,757	9,5
Água	488	0,761	9,5
Acetonitrila	495	0,785	9,8
Diclorometano	501	0,787	13,3
Etanol	545	0,856	13,7
Acetona	689	0,989	15,1
Metanol	703	0,995	15,2

Visando melhor entender as propriedades dos materiais produzidos, os resultados de Isoterma de Adsorção de N₂ foram relacionados com os resultados de SAXS (Figura 3.28 e Tabelas 3.6 - 3.12).

Figura 3.28 Difratoograma de raio x obtido por SAXS para as amostras de SBA-15 submetidas ao processo de extração do surfatante com solvente via Soxhlet. Tempo de extração = 24 horas.

Tabela 3.6 - Parâmetros obtidos por SAXS e espessura da parede de poros calculada da amostra de SBA-15 não submetida ao processo de extração.

Sem Extração					
hkl	2θ	q/Å	d /nm	a /nm	t /nm
100	0,90	6,40	9,82	11,3	1,8
110	1,56	11,1	5,66	11,3	1,8
200	1,80	12,8	4,91	11,3	1,8
210	2,36	16,8	3,74	11,3	1,8
300	2,68	19,0	3,30	11,3	1,8

Tabela 3.7 - Parâmetros obtidos por SAXS e espessura da parede de poros calculada da amostra de SBA-15 submetida ao processo de extração com água.

Extração com Água					
hkl	2 θ	q/Å	d /nm	a /nm	t /nm
100	0,90	6,40	9,8	11,3	1,8
110	1,56	11,1	5,7	11,3	1,8
200	1,80	12,8	4,9	11,3	1,8
210	2,36	16,8	3,7	11,3	1,8
300	2,68	19,0	3,3	11,3	1,8

Tabela 3.8 - Parâmetros obtidos por SAXS e espessura da parede de poros calculada da amostra de SBA-15 submetida ao processo de extração com acetonitrila.

Extração com Acetonitrila					
hkl	2 θ	q/Å	d /nm	a /nm	t /nm
100	0,90	6,40	9,82	11,3	1,5
110	1,56	11,1	5,66	11,3	1,5
200	1,80	12,8	4,91	11,3	1,5
210	2,36	16,8	3,74	11,3	1,5
300	2,68	19,0	3,30	11,3	1,5

Tabela 3.9- Parâmetros obtidos por SAXS e espessura da parede de poros calculada da amostra de SBA-15 submetida ao processo de extração com diclorometano.

Extração com Diclorometano					
hkl	2 θ	q/Å	d /nm	a /nm	t /nm
100	0,70	5,0	12,6	14,5	1,2
110	1,21	8,6	7,3	14,6	1,3
200	1,40	10,0	6,2	14,6	1,3
210	1,80	12,8	4,9	14,6	1,3
300	2,12	15,0	4,2	14,6	1,3

Tabela 3.10- Parâmetros obtidos por SAXS e espessura da parede de poros calculada da amostra de SBA-15 submetida ao processo de extração com etanol.

Extração com Etanol					
hkl	2 θ	q/Å	d /nm	a /nm	t /nm
100	0,69	4,9	12,9	14,9	1,2
110	1,19	8,5	7,4	14,8	1,1
200	1,38	9,8	6,4	14,8	1,1
210	1,80	12,8	4,9	14,8	1,1
300	2,06	14,61	4,3	14,8	1,1

Tabela 3.11- Parâmetros obtidos por SAXS e espessura da parede de poros calculada da amostra de SBA-15 submetida ao processo de extração com acetona.

Extração com acetona					
hkl	2 θ	q/Å	d /nm	a /nm	t /nm
100	0,72	5,15	12,2	14,1	1,0
110	1,26	8,98	7,0	14,1	1,0
200	1,45	10,30	6,1	14,1	1,0
210	1,92	13,7	4,7	14,1	1,0
300	2,16	15,32	4,1	14,1	1,0

Tabela 3.12- Parâmetros obtidos por SAXS e espessura da parede de poros calculada da amostra de SBA-15 submetida ao processo de extração com metanol.

Extração com metanol					
hkl	2 θ	q/Å	d /nm	a /nm	t /nm
100	0,72	5,15	12,2	14,1	1,0
110	1,26	8,98	7,0	14,1	1,0
200	1,45	10,30	6,1	14,1	1,0
210	1,92	13,7	4,7	14,1	1,0
300	2,16	15,32	4,1	14,1	1,0

Os difratogramas de raio X a baixo ângulo para todas as amostras estudadas apresentaram 5 picos bem resolvidos, indexados nas posições 100,110,200,210 e

300, indicando que os materiais apresentam estrutura hexagonal. Não se observa diferenças significativas entre os difratogramas, reforçando que o processo de extração não influenciou na forma dos materiais estudados.

Correlacionando os dados obtidos por meio de SAXS com os ensaios de isoterma de adsorção de N₂, observa-se que o aumento do diâmetro dos poros está relacionado com a diminuição da espessura da parede do material, ressaltando que os materiais que apresentaram maior diâmetro de poros e menor espessura de parede foram aqueles que tiveram uma maior remoção do surfatante no processo de extração por Soxhlet.

3.5 CONCLUSÃO

Por meio de técnicas termoanalíticas (TG/DTG e DSC) foi possível monitorar o processo de extração do surfatante utilizado na síntese da SBA-15.

Os resultados mostraram que a etapa de extração do surfatante utilizando o sistema Soxhlet pode ser uma alternativa interessante no processo de síntese da SBA-15, uma vez que essa etapa contribuiu para uma modificação significativa das propriedades superficiais e texturais do material obtido. O processo de calcinação direto, comumente utilizado na síntese da SBA-15, provoca o encolhimento da estrutura da sílica, ocasionando a diminuição do tamanho de poros e da área superficial.

Solventes como etanol, acetona e metanol promoveram não apenas a remoção do surfatante presente na superfície da sílica como também parte do surfatante existente nos poros do material.

O metanol foi o solvente que apresentou maior eficiência de extração.

Poucas diferenças em relação ao percentual de P123 no material após a extração foram observadas em relação aos tempos de extração utilizados neste trabalho (6, 24 e 48h), considerando que 6h de extração são suficientes para remoção do surfatante.

O aumento da área superficial do material assim como o aumento do tamanho de poros e do volume de poros são características interessantes quando se deseja a utilização do material em processo de adsorção, catálise ou incorporação de substâncias, assim, a utilização de extração do P123 utilizando o sistema Soxhlet deve ser uma etapa considerada no processo de síntese da SBA-15, evitando, logo, danos estruturais causados pelo processo de calcinação direta do material.

3.6 REFERÊNCIAS

- BENAMOR, T.; MICHELIN, L.; LEBEAU, B.; MARICHAL, C. Flash induction calcinations: A powerful tool of total template removal and fine tuning of the hydrophobic/hydrophilic balance in SBA-15 type silica mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 147, p. 334 – 342, 2012.
- GASCON, V.; DÍAZ, I.; ALVAREZ, C.M.; BLANCO, R. Mesoporous silicas with tunable morphology for the immobilization of Laccase. **Molecules**, v.19, n.6, p.7057-7071, 2014.
- LI, W.; ZHOU, G.; LI, C.; QIN, D.; QIAO, W.; CHU, B. Adsorption and catalytic activity of Porcine pancreatic lipase on rod-like SBA-15 mesoporous material. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.341, n.1/3, p.79-85, 2009.
- MARIANO-NETO, F.; MATOS, J.R.; SILVA, L.C.C.; CARVALHO, L.V.; SCARAMUZZI, K.; SANT'ANNA, O.A.; OLIVEIRA, C.P.; FANTINI, M.C.A.; Physical properties of ordered mesoporous SBA-15 silica as immunological adjuvant. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 47, p. 1-10, 2014.
- MATOS, J.R.; MERCURI, L.P.; KRUK, M.; JARONIEC, M. Toward the synthesis of extra-large-pore MCM-41 analogues. **Chemistry of Materials**, v.13, n.5, p.1726–1731, 2001.
- SHEN, S.; LU, Q.; GAO, F.; YAN, Y.; YU, C. TU, B.; ZHAO, D. Synthesis of mesoporous silica with novel structures using rigid bolaform ammonium surfactants. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 154, p. 538-532, 2004.

XIAO, L.; LI, J.; JIN, H.; XU, R. Removal of organic templates from mesoporous SBA-15 at room temperature using UV/ dilute H_2O_2 . **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 96, p. 413-418, 2006.

ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDERICKSON, G.H.; CHMELKA, B.F.; STUCKY, G.D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. **Science**, v.279, n.5350, p.548–552, 1998.

ZHAO, D.; YANG, P.; HUO, Q.; CHMELKA, B.F.; STUCKY, G.D. Topological construction of mesoporous materials. **Current Opinion in Solid State & Materials Science**, v.3, n.1, p.111-121, 1998.

CAPÍTULO IV – ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DA MEA, DEA, MDEA E TEA

Este capítulo tratou do estudo realizado com as principais etanolaminas utilizadas no processo de captura de CO₂, teve como objetivo a caracterização físico-química da MEA, DEA, MDEA e TEA e o conhecimento do comportamento térmico dessas substâncias. Para isso foram utilizadas técnicas com TG/DTG, DSC, AE e CG/MS. Também foi realizado um estudo envolvendo a cinética de decomposição térmica dessas espécies, utilizando métodos baseados em termogravimetria isotérmica e não isotérmica (Método de Ozawa).

“A gravidade explica os movimentos dos planetas, mas não pode explicar quem colocou os planetas em movimento. Deus governa todas as coisas e sabe tudo que é ou que pode ser feito. ”

ISAAC NEWTON

4.1 INTRODUÇÃO

Monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), metildietanolamina (MDEA) e trietanolamina (TEA) são etanolaminas utilizadas no processo de captura de CO₂.

Apesar da boa capacidade de adsorção de CO₂, estas espécies são substâncias voláteis, oxidam-se com facilidade, gerando produtos corrosivos, além disso, a regeneração da solução requer elevado consumo energético e também há o inconveniente de se trabalhar com o material no estado líquido, principalmente quando se pensa em trabalhos “Offshore” (SAYARI *et al.*, 2011; SHIMIZU *et al.*, 2011).

A presença de oxigênio no fluido gasoso pode ocasionar a degradação das etanolaminas, levando a formação de amônia (NH₃) e de uma mistura de compostos orgânicos como aldeídos e ácidos orgânicos, em especial, ácido acético e fórmico, sendo tal processo irreversível, o que requer a substituição do material de partida constantemente. Sendo assim, é importante o conhecimento mais detalhado das etapas de degradação térmica e química destes materiais, de modo a tornar o processo de captura de CO₂ mais eficiente (EPP *et al.*, 2011).

4.2 OBJETIVO

O objetivo deste estudo foi a caracterização físico-química e termoanalítica da MEA, DEA, MDEA e TEA, utilizando técnicas como TG/DTG, DSC, AE e CG/MS. Além disso, também foi realizado um estudo da cinética de decomposição térmica destas substâncias utilizando método termogravimétricos isotérmicos e não isotérmicos (Método de Ozawa).

4.3 MATERIAL E MÉTODOS

4.3.1 Matérias primas

- MEA (doadada pela Empresa Oxitenos) – $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_2$
- DEA (doadada pela Empresa Oxitenos) – $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{-NH}$
- TEA (doadada pela Empresa Oxitenos) - $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{-N}$
- MDEA (doadada pela Empresa DOW) - $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{-N-CH}_3$

4.3.2 Caracterização das etanolaminas

4.3.2.1 Análise Elementar de C, H e N

Assim como descrito no item 3.3.2.2.3.2 deste trabalho.

4.3.2.2 Comportamento térmico

O comportamento térmico das etanolaminas foi avaliado por meio de ensaios de termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os estudos cinéticos da decomposição térmica/volatilização das etanolaminas isoladas também foram realizados utilizando os métodos termogravimétricos isotérmico e não isotérmico (Método de Ozawa).

4.3.2.2.1 Termogravimetria

4.3.2.2.1.1 Estudo inicial

Os ensaios termogravimétricos no modo dinâmico foram realizados empregando a termobalança modelo TGA-51 da marca Shimadzu. Os ensaios foram realizados tanto sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min^{-1}), como sob atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL min^{-1}), utilizando $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$, entre 25 e 200°C para amostras de MEA, entre 25 e 300°C para amostras de DEA e MDEA e entre 25 e 600°C para amostras de TEA. Foram utilizados 15 mg de cada amostra. Foi realizada a verificação das condições de calibração assim como descrito no item 3.3.2.2.3.1.1.

Com o objetivo de melhor entender o comportamento térmico da DEA, foi realizado um ensaio de cromatografia a gás acoplada a um espectrômetro de massas (CG/MS). As condições experimentais foram propostas a partir dos resultados de análise térmica. A amostra foi preparada e injetada utilizando-se a técnica de “headspace”. Um vial fechado contendo cerca de 2 g de amostra foi mantido em estufa a 80°C por 10 minutos. Em seguida, uma porção da fração gasosa foi coletada e analisada por CG/MS. A análise foi feita em um equipamento Shimadzu modelo QP2010. Foi utilizado gás He como gás de arraste ($1,2 \text{ mL min}^{-1}$). O equipamento utilizado apresenta um sistema de ionização por impacto de elétrons (70 eV). O espectro obtido foi identificado utilizando o software NIST 14 Mass Spectral Library.

4.3.2.2.1.2 Estudo cinético da decomposição térmica

Para o estudo da cinética de volatilização/decomposição térmica das etanolaminas (MEA, DEA, MDEA e TEA) foram aplicados os métodos isotérmicos e não isotérmicos a partir de ensaios termogravimétricos.

Os ensaios referentes ao método não isotérmico foram feitos sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min^{-1}) e também sob atmosfera de dinâmica N_2 (50 mL min^{-1}) utilizando as seguintes razões de aquecimento: 2,5, 5, 10, 15 e $20^\circ\text{C min}^{-1}$. Os ensaios foram feitos entre 25 e 200°C para MEA, 25 e 300°C para DEA e MDEA e entre 25 e 600°C para TEA. Foi utilizado um cadinho de Pt contendo cerca de 15 mg de amostra.

Os estudos utilizando o método isotérmico foram realizados sob atmosfera dinâmica de ar sintético e de N_2 (ambos 50 mL min^{-1}). A escolha das temperaturas de isoterma foi baseada na curva termogravimétrica obtida em modo dinâmico ($10^\circ\text{C min}^{-1}$). Foram escolhidas temperaturas situadas entre os valores de temperatura em que dm/dt deixou de ser diferente de zero e a T_{onset} . Os ensaios foram realizados até perda de 10% da massa inicial, utilizando cadinho de Pt contendo cerca de 15 mg de amostra.

4.3.2.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial

Foram realizados ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) utilizando o equipamento modelo DSC-50 da marca Shimadzu, sob atmosfera dinâmica de N_2 (100 mL min^{-1}) e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, entre 25 e 200°C para MEA, 25 e 300°C para DEA e MDEA e entre 25 e 550°C para as

amostras de TEA e utilizando cadinho de Al aberto contendo cerca de 2 mg de amostra. Foram verificadas as condições de calibração do equipamento, assim como descrito no item 3.3.2.2.3.1.2.

4.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.4.1 Comportamento térmico de amostras de MEA, DEA, MDEA e TEA

4.4.1.1 Caracterização das amostras

Com o objetivo de melhor conhecer o comportamento térmico das etanolaminas isoladamente, foram feitos ensaios de TG e DSC das amostras de MEA, DEA, MDEA e TEA.

A Figura 4.1 ilustra as curvas TG/DTG e DSC de uma amostra de MEA. A partir da curva TG é possível observar que o material apresenta baixa estabilidade térmica. O processo de perda de massa inicia-se desde a temperatura ambiente e ocorre em apenas uma etapa, finalizando em 120°C. Como a curva DSC apresenta um único evento endotérmico, coincidente com o intervalo de temperatura (26 a 116°C) no qual ocorreu a perda de massa, conclui-se que houve a volatilização do material durante o aquecimento. Este perfil de curva DSC e DTG com variação gradativa e retorno imediato à linha base é característico das curvas DSC e DTG quando o processo de perda de massa envolve a volatilização. A temperatura de pico da curva DTG mostra que a volatilização ocorreu mais rapidamente em 112,5°C.

Figura 4.1. Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL min⁻¹), $\beta = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, entre 25 e 200°C, utilizando cadinho de Pt e 15 mg de MEA. Curva DSC obtida sob atmosfera dinâmica de N₂ (100 mL min⁻¹), $\beta = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, entre 25 e 200°C, utilizando cápsulas de Al e 2 mg de MEA.

A Figura 4.2 representa as curvas TG/DTG e DSC de uma amostra de DEA. Observa-se que este material é mais estável termicamente quando comparado com a MEA, visto que a decomposição total deste material ocorre entre 25 e 200°C. Diferentemente da MEA, a decomposição térmica da DEA ocorre em duas etapas, o que pode ser constatado por meio dos dois picos endotérmicos presentes na curva DSC. As temperaturas de pico presentes na curva DSC mostram que tais eventos ocorrem mais rapidamente em 104 e 178°C, respectivamente. O perfil da curva TG nos mostra dois eventos de perda de massa, coincidentes com os eventos na curva DSC, o que reforça ainda mais o fato da decomposição térmica do material ocorrer

em duas etapas distintas. O segundo evento de perda de massa, inicia-se em aproximadamente 105°C.

Figura 4.2. Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL min⁻¹), β de 10°C min⁻¹, entre 25 e 300°C, utilizando cadinho de Pt e 15 mg de DEA. Curva DSC obtida sob atmosfera dinâmica de N₂ (100 mL min⁻¹), β = 10°C min⁻¹, entre 25 e 300°C, utilizando cápsulas de Al e 2 mg de DEA.

Visando um melhor entendimento da decomposição térmica da DEA, foi realizado um ensaio termogravimétrico utilizando β de 2,5°C min⁻¹. A Figura 4.3 ilustra a sobreposição das curvas TG das amostras de MEA e DEA obtidas com β de 2,5°C min⁻¹). É possível observar certa similaridade quando se compara o perfil da curva TG da MEA com o perfil da primeira etapa perda de massa na curva TG da DEA. O intervalo de temperatura, no qual ocorre a volatilização da MEA, e o primeiro evento perda de massa da DEA, que é melhor visualizado na curva obtida a 2,5°C min⁻¹, são coincidentes, o que sugere que a decomposição térmica da DEA leva à

formação da MEA e de outra espécie, supostamente óxido de etileno.

Figura 4.3. Sobreposição das curvas TG obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL min^{-1}), entre 25 e 300°C, utilizando cadinho de Pt com 15 mg de amostras da MEA e DEA.

Os resultados de análise elementar da amostra de DEA (Tabela 4.1) foram concordantes com os valores calculados estequiometricamente, indicando que a amostra original não possui MEA na sua composição. Isso reforça a ocorrência de uma reação intramolecular com a DEA já à temperatura ambiente e que esta é acelerada quando a amostra é lentamente aquecida. A equação da reação está ilustrada Figura 4.4. Outro fator que reforça a ocorrência de tal reação é a temperatura de pico da curva DSC da MEA (112, 5°C) e também do primeiro evento endotérmico presente na curva DSC da DEA (104°C). Os valores de temperatura são muito próximos, indicando a eliminação da MEA na primeira etapa de decomposição térmica da amostra de DEA. Além disso, reações envolvendo a

formação de espécies orgânicas cíclicas são endotérmicas, reforçando a ocorrência da formação do óxido de etileno.

Figura 4.4. Mecanismo e equação da reação de conversão da DEA em MEA e óxido de etileno.

Tabela 4.1. Resultados de Análise Elementar da amostra de DEA

	C (%)	N (%)	H (%)
Experimental	45,12	10,88	13,54
Calculado	45,71	10,48	13,33

A reação é iniciada por meio da protonação do átomo de N a partir de um átomo de hidrogênio proveniente de uma das hidroxilas decorrente de uma segunda molécula de DEA. Após protonação, ocorre cisão da molécula, levando à formação de MEA e de epóxido.

O mecanismo acima foi comprovado com a realização de um ensaio de cromatografia a gás com sistema de detecção por espectrometria de massas. A amostra foi preparada utilizando a técnica “headspace”. A amostra foi introduzida em um vial de 2 mL e aquecida a 80°C em estufa, em seguida, uma porção da fração gasosa existente dentro do vial foi injetada no cromatógrafo a gás, obtendo os espectros de massas que corresponde àquele do óxido de etileno (Figura 4.5), identificado por meio da intensidade do fragmento de massa 44, coincidente com a massa molar do óxido de etileno.

Figura 4.5.Espectro de massas obtido por CG/MS, utilizando a técnica de “headspace”. A injeção foi feita após aquecimento a 80°C de 10 g de amostra de DEA por 10 minutos em estufa a 80°C.

Lepaumier *et al.* (2009) realizou um estudo da decomposição de diversas aminas armazenadas sob diferentes condições de temperatura e sob atmosferas de ar, CO₂ e N₂. As amostras foram acondicionadas durante 15 dias e após esse período foram feitos ensaios por cromatografia a gás, de modo a estudar as espécies formadas durante o armazenamento em diferentes atmosferas. A Figura 4.6 ilustra os produtos da decomposição de diferentes aminas. Observando os produtos de decomposição da DEA, o maior percentual formado é referente a compostos decorrentes do fechamento do anel, ou seja, formação do óxido de etileno, o que condiz com o mecanismo proposto para a reação intramolecular da DEA.

Figura 4.6. Produtos de decomposição de diferentes aminas. Adaptado: Lepaumier *et al.*, 2009.

A Figura 4.7 ilustra as curvas TG/DTG e DSC de uma amostra de TEA. O material é estável termicamente até 178°C e se decompõe termicamente em uma única etapa. A curva DSC mostra um evento endotérmico bem definido coincidente ao intervalo de perda de massa presentes nas curvas TG/DTG, confirmando a volatilização do material. Trata-se da etanolamina que apresentou maior estabilidade térmica.

Figura 4.7. Curvas TG/ DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL min⁻¹), β = 10 °C min⁻¹, entre 25 e 500 °C, utilizando cadinho de Pt e 15 mg de amostra de TEA. Curva DSC obtida sob atmosfera dinâmica de N₂ (100 mL min⁻¹), β = 10 °C min⁻¹, entre 25 e 500 °C, utilizando cápsulas de Al e 2 mg de amostra de TEA.

A Figura 4.8 ilustra as curvas TG/DTG e DSC de uma amostra de MDEA. Observa-se uma perda de massa pouco acentuada ($\Delta m_1 = 4,5\%$) que se inicia em aproximadamente 70 °C, e uma segunda etapa de perda de massa, mais acentuada, que se inicia em 100 °C. Esses dados indicam que a amostra de MDEA apresenta 95,5% de pureza. A primeira etapa de perda de massa pode ser atribuída à eliminação água (umidade) presente no material e a segunda ao processo de volatilização da MDEA.

Figura 4.8. Curvas TG / DTG obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min^{-1}), $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$, entre 25 e 300°C , utilizando cadinho de Pt e 15 mg de amostra de MDEA. Curva DSC obtida sob atmosfera dinâmica de N_2 (100 mL min^{-1}), $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$, entre 25 e 300°C , utilizando cápsulas de Al e 2 mg de amostra de MDEA.

Visando uma melhor definição da composição química da amostra, foram realizados ensaios de Análise Elementar de C, H e N. Esses resultados estão listados na Tabela 4.2, assim, como os percentuais teóricos desses elementos calculados estequiometricamente por meio da fórmula molecular e também os dados calculados por estimativa da curva TG.

Os resultados experimentais assim como aqueles obtidos a partir da curva TG são diferentes do valor calculado estequiometricamente, o que indica a presença de outra espécie química no material. Os valores obtidos por meio do ensaio de análise elementar são concordantes com os dados obtidos por meio da curva TG. Sabendo que na composição química da água há $11,16\%$ de H, considerando a quantidade de impureza presente na amostra de MDEA seja água, a quantidade presente

(4,3%), contribuiria para um aumento do teor de H aproximadamente igual a 0,47% na composição do material, o que realmente foi observado, uma vez que o percentual de H calculado é igual a 11,00% e o percentual obtido experimentalmente é 10,72% (curva TG) e 11,62% (análise elementar), comprovando a presença de 4,3% de umidade na composição da MDEA.

Tabela 4.2. Resultados de Análise Elementar da MDEA

	C (%)	N (%)	H (%)
Curva TG	48,24	11,26	10,72
Experimental	48,75	11,28	11,62
Calculado	50,41	11,77	11,00

Visando verificar a ocorrência de reações intramoleculares durante a decomposição térmica da MDEA, foi realizado um ensaio termogravimétrico utilizando menor razão de aquecimento ($\beta = 2,5 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$). O resultado obtido está ilustrado na Figura 4.9, juntamente com as curvas TG/DTG obtidas a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Observa-se que mesmo variando a razão de aquecimento, o perfil obtido e os valores de perda de massas são os mesmos em ambas as curvas, o que permite concluir que não ocorrem reações intramoleculares no processo de decomposição térmica da MDEA, diferentemente da DEA. Esses dados também reforçam que a primeira perda de massa é atribuída à presença de água no material.

Figura 4.9. Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera de ar sintético (50 mL min^{-1}), utilizando diferentes razões de aquecimento ($\beta = 2,5$ e $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$), cadinho de Pt e 15 mg de amostra de MDEA.

Os resultados sugerem que o aumento da estabilidade térmica das etanolaminas ocorre da seguinte maneira: amina primária < amina secundária < amina terciária, quando se compara apenas MEA, DEA e TEA. Entretanto, a eficiência de absorção de CO_2 é inversamente proporcional à estabilidade térmica destas espécies. Assim, a MEA, que apresenta menor estabilidade térmica, é a espécie que apresenta maior eficiência na captura de CO_2 entre as espécies estudadas, uma vez que apresenta menor impedimento estérico do que as demais etanolaminas, facilitando, logo, a reação de absorção de CO_2 . Por conta disso, sugere-se a realização de estudos posteriores com misturas destas etanolaminas, de modo a obter a melhor proporção no que diz respeito à estabilidade térmica do

material e também à eficiência de absorção de CO₂.

Os esquemas apresentados nas Figuras 4.10, 4.11, 4.12 e 4.13 ilustram o mecanismo de adsorção de CO₂ utilizando MEA, DEA, TEA e MDEA respectivamente. O mecanismo foi proposto considerando a formação de carbamatos e a ausência de umidade no meio reacional. É possível observar a influência do impedimento estérico no processo de captura de CO₂ por essas etanolaminas. Quanto mais grupos volumosos ligados ao átomo de nitrogênio, menor será a eficiência de captura de CO₂.

Quando se compara a MDEA às demais etanolaminas, observa-se um comportamento diferente, uma vez que a mesma é uma amina terciária, mas apresenta menor estabilidade térmica que a DEA, que é uma amina secundária. Esse comportamento se deve ao fato do fenômeno estudado por meio dos ensaios de TG ser de origem física, ou seja, o que ocorre é a volatilização do material e não a decomposição térmica, com exceção da DEA. A justificativa para a MDEA ser mais volátil do que a DEA é atribuída à presença do grupo metila ligado ao átomo de N ao invés do átomo de H, como na molécula de DEA. A ligação N-H permite que a molécula de DEA realize interações de hidrogênio com outras moléculas vizinhas, aumentando o seu ponto de ebulição em relação ao ponto de ebulição da MDEA, que apresenta menor polaridade. Entretanto, a presença do grupo metila na MDEA aumenta a estabilidade química da molécula devido à presença de um grupo mais volumoso, aumentando, o impedimento estérico da molécula, consequentemente há uma diminuição da reatividade do material, fazendo com que a mesma seja mais estável quimicamente do que a DEA. Como o grupo CH₃ presente na MDEA é menor do que o grupo CH₂CH₂OH presente na TEA, a reação de captura de CO₂ ainda é favorecida, mesmo ambas sendo aminas terciárias.

MECANISMO DE REAÇÃO: MEA + CO₂

Figura 4.10. Ilustração do mecanismo de captura de CO₂ utilizando MEA.

MECANISMO DE REAÇÃO: DEA + CO₂

Figura 4.11. Ilustração do mecanismo de captura de CO₂ utilizando DEA.

MECANISMO DE REAÇÃO: TEA + CO₂

Figura 4.12. Ilustração do mecanismo de captura de CO₂ utilizando TEA.

MECANISMO DE REAÇÃO: MDEA + CO₂

Figura 4.13 Ilustração do mecanismo de captura de CO₂ utilizando MDEA.

4.4.2.2 Estudo cinético das etanolaminas

4.4.2.2.1 Método não isotérmico – Método de Ozawa

As Figuras 4.14 a 4.21 ilustram as curvas TG e os gráficos de Ozawa obtidos por meio do estudo cinético não isotérmico para as amostras de MEA, DEA, MDEA e TEA. As curvas TG foram obtidas sob atmosfera dinâmica de N₂ e de atmosfera de ar sintético, respectivamente, em diferentes β . Os ensaios foram realizados utilizando 15,0 $\pm$ 0,5 mg de amostra. É notório que sob razões de aquecimento mais elevadas há um descolamento do evento de perda de massa para temperaturas mais altas. As retas observadas no gráfico de Ozawa estão paralelas, o que mostra precisão nos resultados.

Figura 4.14. Sobreposição das curvas TG obtidas em diferentes razões de aquecimento (2,5; 5; 10; 15 e 20 °C min⁻¹) e sob atmosfera dinâmica de ar sintético e gráfico de Ozawa para 0,10 < α < 0,96 da amostra de MEA.

Figura 4.15. Sobreposição das curvas TG obtidas em diferentes razões de aquecimento (2,5; 5; 10; 15 e 20 °C min⁻¹) e sob atmosfera dinâmica de N₂ e gráfico de Ozawa para 0,10 < α < 0,96 da amostra de MEA.

Figura 4.16. Sobreposição das curvas TG obtidas em diferentes razões de aquecimento (2,5; 5; 10 e 20 °C min⁻¹) e em atmosfera de dinâmica ar sintético e gráfico de Ozawa para $0,18 < \alpha < 0,90$ da amostra de DEA.

Figura 4.17. Sobreposição das curvas TG obtidas em diferentes razões de aquecimento (2,5; 5; 10 e 20 °C min⁻¹) e em atmosfera de dinâmica N₂ e gráfico de Ozawa para $0,18 < \alpha < 0,90$ da amostra de DEA.

Figura 4.18. Sobreposição das curvas TG obtidas em diferentes razões de aquecimento (2,5; 5; 10; 15 e 20 °C min⁻¹) e em atmosfera dinâmica de ar sintético e gráfico de Ozawa para 0,18 < α < 0,90 da amostra de MDEA.

Figura 4.19. Sobreposição das curvas TG obtidas em diferentes razões de aquecimento (2,5; 5; 10; 15 e 20 °C min⁻¹) e em atmosfera dinâmica de N₂ e gráfico de Ozawa para 0,18 < α < 0,90 da amostra de MDEA.

Figura 4.20. Sobreposição das curvas TG obtidas em diferentes razões de aquecimento (2,5; 5; 10; 15 e 20 °C min⁻¹) e em atmosfera dinâmica de N₂ e gráfico de Ozawa para 0,18 < α < 0,90 da amostra de TEA.

Figura 4.21. Sobreposição das curvas TG obtidas em diferentes razões de aquecimento (2,5; 5; 10; 15 e 20 °C min⁻¹) e em atmosfera dinâmica de ar sintético e gráfico de Ozawa para 0,18 < α < 0,90 da amostra de TEA.

A Tabela 4.3 lista os parâmetros cinéticos obtidos por meio do método de Ozawa para as etanolaminas estudadas, considerando uma temperatura de 40 °C, como sendo a temperatura na qual comumente é feita a captura de CO₂ em processos industriais.

Tabela 4.3 – Parâmetros cinéticos – Método de Ozawa (T = 40°C)

Amostra/ atmosfera	Energia de ativação (Ea) (J mol ⁻¹)	Fator frequência (x 10 ³ min ⁻¹)	Ordem	α	K (x 10 ⁻⁶ min ⁻¹)
MEA – N ₂	50 ± 2	450	0	0,10 – 0,96	2054
MEA – ar	47 ± 2	163	0	0,10 -0,96	2354
MDEA – N ₂	58 ±1	1038	0	0,10 – 0,96	217
MDEA – ar	49 ± 2	109	0	0,10 -0,96	731
DEA – N ₂	61 ± 1	2062	0	0,18 – 0,90	138
DEA – ar	63 ±2	936	0	0,18 – 0,90	30
TEA – N ₂	72± 2	511	0	0,18 – 0,90	499
TEA - ar	68 ± 2	1478	0	0,18r – 0,90	7

Por meio dos valores de Ea é possível avaliar a influência da atmosfera (ar sintético ou N₂) no processo de decomposição térmica das etanolaminas estudadas. Observa-se que a atmosfera não influenciou na volatilização/decomposição térmica destas substâncias, uma vez que não foram observadas variações significativas nos valores de Ea nas diferentes atmosferas utilizadas.

Todas as substâncias estudadas apresentaram ordem de reação igual a zero, indicando que a velocidade de decomposição/volatilização destas espécies é independente da concentração. Além disso, como a ordem de reação é a mesma em todas as situações, é possível comparar a estabilidade térmica destes materiais apenas por meio dos valores de Ea. Considerando que, quanto maior a Ea, maior a

estabilidade térmica do material, as etanolaminas estudadas apresentam a seguinte ordem de estabilidade térmica TEA > DEA > MDEA > MEA (Figura 4.22).

É interessante ressaltar que, apesar dos resultados mostrarem que a MDEA é menos estável termicamente que a DEA, ela não sofre decomposição térmica, apenas volatilização. A presença do grupo metila (CH_3) ligado ao átomo de nitrogênio estabiliza a molécula, uma vez que é adicionado à estrutura um grupo de maior volume, aumentando o impedimento estérico, diminuindo a reatividade do material. Entretanto, a presença deste radical diminui a quantidade de ligações de hidrogênio quando se compara a MDEA com a DEA, o que faz com que a MDEA seja mais volátil que a DEA.

Figura 4.22. Ordem de estabilidade térmica das etanolaminas estudadas.

4.4.2.2.2 Método isotérmico

Ensaio termogravimétrico em modo isotérmico são bastante utilizados para estudos cinéticos. São baseados na perda de 5 ou 10% da massa da amostra em função do tempo, sob diferentes temperaturas. O tratamento dos dados é baseado na equação de Arrhenius, assim, o gráfico obtido a partir dos valores do logaritmo natural do tempo em função do inverso da temperatura conduz a uma reta, na qual a

razão E_a/R é a inclinação da reta.

A partir do estudo de uma curva TG do material em modo dinâmico, é possível conhecer o intervalo de temperatura na qual dm/dt deixou de ser zero e a T_{onset} , ou seja, é possível saber em qual temperatura se iniciou o processo de perda de massa. A escolha das temperaturas de isothermas foi definida dentro deste intervalo, sendo iguais e 105, 110, 115, 120, 125 e 130°C para a DEA e 115, 120, 125, 130 e 135°C para TEA. As amostras foram aquecidas até 10°C abaixo da temperatura de isoterma ($\beta = 20^\circ\text{C min}^{-1}$), em seguida utilizou-se uma razão de 2°C min^{-1} até atingir T_{iso} . As amostras foram mantidas na T_{iso} até a perda de 10% da massa inicial.

Por meio das equações da reta foi possível determinar o tempo necessário para que 10% da massa inicial da DEA e da TEA fossem decompostas/ volatilizadas termicamente na T_{iso} .

As Figuras 4.23 a 4.26 ilustram as isothermas obtidas para as amostras de DEA e TEA sob atmosfera de N_2 e ar, respectivamente e os gráficos de $\ln t$ em função do inverso da temperatura ($1/T$). As equações da reta e o valor de R^2 para esses dados estão presentes na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Equação da reta e R^2 obtidos por meio do estudo cinético baseado no método isotérmico para as amostras de DEA e TEA (t = tempo (min) a T = temperatura (K)).

Amostra/atmosfera	Equação da Reta	R^2
DEA-N ₂	$\ln t = 9555,9 (1/T) - 20,6$	0,9912
DEA-ar	$\ln t = 9745,5 (1/T) - 21,3$	0,9945
TEA-N ₂	$\ln t = 8622,11 (1/T) - 15,6$	0,9904
TEA-ar	$\ln t = 8676,4 (1/T) - 16,2$	0,9959

Figura 4.23. Curvas TG isotérmicas obtidas até a perda de 10% da massa inicial de amostra. Isotermas obtidas sob atmosfera de N₂. Gráfico de Arrhenius obtidos a partir das isothermas das amostras de DEA.

Figura 4.24. Curvas TG isotérmicas obtidas até a perda de 10% da massa inicial de amostra. Isotermas obtidas sob atmosfera de ar. Gráfico de Arrhenius obtidos a partir das amostras de DEA.

Figura 4.25. Curvas TG isotérmicas obtidas até a perda de 10% da massa inicial de amostra. Isotermas obtidas sob atmosfera de ar sintético. Gráfico de Arrhenius obtidos a partir das isotermas das amostras de TEA.

Figura 4.26 Curvas TG isotérmicas obtidas até a perda de 10% da massa inicial de amostra. Isotermas obtidas sob atmosfera de N₂. Gráfico de Arrhenius obtidos a partir das isotermas das amostras de TEA.

Considerando que o processo de captura de CO₂ por etanolaminas comumente ocorre a 40°C, os resultados mostraram (Tabela 4.5) que, sob esta temperatura, o tempo gasto para perda de 10% da massa inicial da TEA foi cerca de 5 vezes maior quando comparado a DEA (atmosfera de ar), comprovando que a TEA apresenta maior estabilidade térmica que a DEA. Este cálculo foi possível por meio da equação da reta obtida a partir do gráfico de Arrhenius.

A Tabela 4.5 também apresenta o tempo de decomposição/volatilização destas amostras considerando T=120°C. Essa temperatura é utilizada no processo de dessorção utilizando etanolaminas. Os dados mostram um aumento significativo do tempo de decomposição quando comparado ao processo à 40°C. Além disso, há uma maior variação do tempo de decomposição em relação ao uso de diferentes atmosferas, evidenciando que sob essa condição há maior contribuição do oxigênio no processo de decomposição. Assim, com o aumento da temperatura a

decomposição não é apenas influenciada por efeito térmico, mas também pela presença de oxigênio.

Tabela 4.5 -Tempo de decomposição da DEA e TEA (T=40°C e 120°C), calculados por meio do método isotérmico

Amostra/Atmosfera	Tempo (dias) a 40°C	Tempo (min) a 120°C
DEA-N ₂	14	41
DEA-ar	13	33
TEA-N ₂	107	562
TEA-ar	70	354

4.5 CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que a TEA é a espécie mais estável termicamente entre as etanolaminas estudadas. A ordem de estabilidade térmica das etanolaminas é: amina primária <amina secundária <amina terciária. No entanto, a eficiência de captura de CO₂ é inversa em relação à estabilidade térmica, pois o impedimento estérico, mais evidente nas aminas terciárias, dificulta a reação com CO₂. Assim, embora MEA seja menos estável do que a outras etanolaminas estudadas, sua estrutura facilita o processo de captura de CO₂.

Diferentemente das demais etanolaminas, a decomposição térmica de DEA envolve uma reação intramolecular que produz MEA e óxido de etileno. A presença do radical metila aumenta a estabilidade térmica da MDEA, devido a impedimento estérico.

O estudo cinético permitiu a determinação do tempo de decomposição e

outros parâmetros cinéticos envolvidos na decomposição térmica das etanolaminas. A equação linear obtida por um método isotérmico permitiu a determinação do tempo de decomposição de DEA e TEA quando estas espécies são submetidas a diferentes condições de temperatura. Assim, por meio desta equação, é possível determinar o prazo de validade da DEA e TEA. Esta informação é importante tendo em conta o processo de adsorção de CO_2 e o processo de dessorção. Ambos os processos ocorrem em diferentes condições de temperatura, de modo que o conhecimento sobre os eventos envolvendo a decomposição destas espécies é importante para a otimização de captura de CO_2 .

O comportamento térmico das amostras estudadas foi diferente sob alta temperatura. A 120°C não ocorre apenas decomposição térmica. A esta temperatura, é possível observar a influência do oxigênio no processo de decomposição.

Métodos termogravimétricos permitiram o estudo dos parâmetros cinéticos envolvidos na decomposição térmica dos etanolaminas e os resultados podem contribuir para estimar as melhores condições para o processo de captura de CO_2 . Entretanto, é importante ressaltar que todas as considerações foram feitas levando em conta as amostras isoladas.

4.6 REFERÊNCIAS

- EPP, B.; FAHLEMKAMP, H.; VOGT, M. Degradation of solution of monoethanolamine, diglycolamine and potassium glycinate in view of tail-end CO₂ adsorption. **Energy Procedia**, v.4, p.75-80, 2011.
- LEPAUMIER, H.; PICQ, D.; CARRETTE, P.L. Degradation study of new solvents of CO₂ capture in post-combustion. **Energy Procedia**, v.1, n.1, p.893-900, 2009.
- SAYARI, A.; BELMABKHOUT, Y.; SERNA-GUERRERO, R. Flue gas treatment via CO₂ adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v.171, n.3, p.760-774, 2011.
- SHIMIZU, S.; SONG, C.; STRANO, M. Role of specific amine surface configurations for grafted surfaces: implications for nanostructured CO₂ adsorbents. **Langmuir**, v.27, n.6, p.2861-2872, 2011.

CAPÍTULO V – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES

Neste capítulo será abordada a síntese dos adsorventes produzidos por meio da incorporação de monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) e metildietanolamina (MDEA) à SBA-15, assim como a caracterização termoanalítica e físico-química destes materiais.

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original.”

ALBERT EISTEN

5.1 INTRODUÇÃO

O aumento da concentração de CO₂ na atmosfera é o principal responsável pelas mudanças climáticas globais. Visando minimizar a concentração desta espécie no ambiente, materiais capazes de capturar CO₂ estão sendo desenvolvidos. Atualmente, soluções líquidas de aminas são utilizadas para a captura de CO₂ em processos industriais, sendo as principais à base de monoetanolamina (MEA) e dietanolamina (DEA). A captura do CO₂ ocorre por meio da passagem do fluxo gasoso através da solução de amina formando carbamatos e/ou bicarbonatos (SAYARI *et al.*, 2011).

Apesar da boa capacidade de adsorção de CO₂, estas aminas são substâncias voláteis, oxidam-se com facilidade, gerando produtos corrosivos, além disso, a regeneração da solução requer elevado consumo energético e também há o desconforto de se trabalhar com o material no estado líquido (CHANG *et al.*, 2009; PIRNGRUBER *et al.*, 2009; SAYARI *et al.*, 2011; SHIMIZU *et al.*, 2011).

Devido a estes problemas, é necessário desenvolver adsorventes sólidos para CO₂, de modo a obter um material estável e também eficiente quanto à captura deste gás. Devido às suas propriedades como alta área superficial, elevado volume de poros, tamanho de poros grandes e estreita distribuição de tamanhos de poros, os materiais mesoporosos altamente ordenados apresentam características interessantes para seu uso como adsorvente.

A incorporação de MEA, DEA e/ou MDEA a estes materiais pode ser uma alternativa interessante para a captação de CO₂, em vista disto torna-se importante o conhecimento da estabilidade e comportamento térmico destas espécies. Este conhecimento pode ser obtido por meio dos métodos termoanalíticos, executando-se

ensaios de Termogravimetria (TG) tanto para espécies isoladas como incorporadas na matriz de sílica.

5.2 OBJETIVO

Este estudo teve como objetivo promover a incorporação da MEA, DEA e MDEA à SBA-15 em diferentes razões mássica e a caracterização físico-química e termoanalítica destes materiais, de modo a otimizar as propriedades destas substâncias quanto ao processo de captura de CO₂.

5.3 MATERIAL E MÉTODOS

5.3.1 Síntese dos adsorventes

5.3.1.1 Matérias primas

- MEA (doadada pela Empresa Oxiten) – HOCH₂CH₂-NH₂
- DEA (doadada pela Empresa Oxiten) – (HOCH₂CH₂)₂-NH
- MDEA (doadada pela Empresa DOW) - (HOCH₂CH₂)₂-N-CH₃
- Acetona de procedência Sigma Aldrich;
- SBA-15;

5.3.1.2 Procedimento

Os adsorventes foram sintetizados a partir das misturas de SBA-15 + MEA,

SBA-15 + DEA e SBA-15 + MDEA em diferentes proporções (m/m), partindo da proporção 1:1 até a adição da maior quantidade da etanolamina à sílica que fosse capaz de resultar ainda em um material sólido. Para as misturas obtidas com MEA e MDEA foram utilizadas proporções de 1:1 até 1:3 e para as misturas obtidas com DEA de 1:1 até 1:4. A impregnação foi realizada adicionando MEA, DEA ou MDEA à uma suspensão de SBA-15 e acetona. Utilizou-se quantidade de acetona suficiente para total solubilização das etanolaminas. A mistura SBA-15, acetona, MEA, MDEA ou DEA foi submetida à agitação magnética até a obtenção de um material pastoso. A secagem do produto final foi feita em dessecador sob pressão reduzida. A Figura 5.1 ilustra os materiais obtidos após a incorporação de MEA e DEA, respectivamente, à SBA-15 na proporção de 1:1. A SBA-15 utilizada neste estudo foi sintetizada de acordo com o esquema descrito na Figura 3.1.

Figura 5.1. Amostras obtidas após a incorporação de MEA e DEA, respectivamente, à SBA-15 na proporção mássica 1:1.

5.3.2 Caracterização dos materiais sintetizados para captura de CO₂

Além das técnicas de caracterização descritas a seguir, também foram utilizadas neste trabalho Análise Elementar de C, H e N, MEV, FTIR e

Espalhamento de Raio X a baixo ângulos. Esses ensaios foram realizados de acordo com os itens 3.3.2.2.3.2, 3.3.3.1, 3.3.3.3 e 3.3.3.6, respectivamente.

5.3.2.1 Comportamento térmico dos adsorventes

Foram realizados estudos termoanalíticos das amostras de SBA-15 pura e incorporadas com as etanolanimas. Também foi realizado um estudo cinético pelo método não isotérmico (Método de Ozawa) para a amostra de SBA-15 incorporada com DEA na proporção de 1:1 (m/m).

5.3.2.2.1 Termogravimetria

Os ensaios termogravimétricos em modo dinâmico foram realizados empregando a termobalança modelo TGA-51 da marca Shimadzu. Os ensaios foram feitos tanto sob atmosfera dinâmica de ar como de N₂ (ambos com vazão de 50 mL min⁻¹) e razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, entre 25 e 900°C. A verificação das condições de calibração do equipamento foi feita de acordo com o item 3.3.2.2.3.1.1.

5.3.2.2.2 Estudo cinético de decomposição térmica – Método de Ozawa

Foi realizado um estudo da cinética de decomposição térmica da amostra obtida por meio da mistura de SBA-15 com DEA na proporção de 1:1 (m/m). Esse estudo foi realizado por meio do método termogravimétrico não isotérmico (Método de Ozawa). Os ensaios foram feitos utilizando uma termobalança modelo TGA 51 da Shimadzu, sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL min⁻¹), utilizando as seguintes

razões de aquecimento: 5, 7,5, 10, 15 e 20 °C min⁻¹. Os ensaios foram feitos entre 25 e 600°C. Foi utilizado um cadinho de Pt contendo cerca de 15 mg de amostra.

5.3.2.2 Medidas de Adsorção de N₂

Foram feitos ensaios de medidas de adsorção de N₂ da SBA-15 antes e após a incorporação das etanolaminas. Os ensaios foram realizados em um Analisador de Adsorção da Micrometrics, modelo ASAP 2020. Foi realizado a degaseificação à pressão reduzida a 200°C (SBA-15) e 50°C (SBA-15 impregnadas com as etanolaminas). As isotermas foram obtidas a -196°C, pressão relativa entre 0,009 e 0,992, utilizando N₂ com 99,999% de pureza. A área superficial do material foi calculada pelo método de BET e a distribuição dos tamanhos de poros pelo método BJH. Os ensaios foram desenvolvidos no Núcleo de Catálise da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

5.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.4.1 Caracterização dos materiais sintetizados para a captura de CO₂

5.4.1.1 Comportamento térmico da SBA-15 impregnada com MEA, DEA e MDEA

A Figura 5.2 ilustra as curvas TG da SBA-15 pura, da MEA e também de uma amostra de SBA-15 impregnada com MEA na proporção mássica 1:1. A curva TG da amostra de SBA-15 pura apresenta uma única perda de massa ($\Delta m = 9,8\%$) entre 25 e 200°C, que é característico da eliminação de água fisiossorvida. Entre

200 e 900°C a perda de massa ($\Delta m = 4,3\%$) ocorre de forma lenta e gradativa e corresponde, ainda, à eliminação parcial de água de adsorção e da eliminação de água resultante da transformação de grupos silanóis em siloxanos.

A curva TG do material impregnado com MEA apresenta nitidamente duas etapas de perda de massa, entre 25 e 700°C. A primeira etapa ocorre entre 25° e 200°C e obedece ao mesmo perfil observado na curva TG da MEA isolada e corresponde a uma variação de massa de 47,8% e pode ser atribuída à eliminação da MEA que está na superfície da SBA-15 e também da água que permanece adsorvida na sílica. A segunda etapa de perda de massa ($\Delta m = 10,3\%$) ocorreu entre aproximadamente 200 e 600°C. Essa variação de massa corresponde ao percentual de MEA que preencheu os poros da SBA-15. Esse resultado permite concluir que essa porção da amostra de MEA está confinada nos poros da sílica e, consequentemente, apresenta uma estabilidade térmica maior.

Figura 5.2. Curvas TG obtidas sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min^{-1}), entre 25 e 900°C , utilizando cadinhos de Pt e 15 mg de amostras de MEA, SBA-15 pura e impregnada com MEA (1:1 m/m).

A Figura 5.3 ilustra as curvas TG da sílica pura, da DEA livre e também de uma amostra de SBA-15 impregnada com DEA na proporção mássica 1:1. Enquanto na curva TG da DEA livre são observadas duas etapas de perda de massa, na amostra de SBA-15 impregnada com DEA são observadas três etapas. A primeira etapa que ocorre entre 25 e 120°C ($\Delta m = 13,1\%$) é mais evidente na curva TG da amostra de sílica impregnada com DEA do que na curva TG da DEA livre. Essa perda de massa está relacionada com a reação de conversão de DEA em MEA e também devido à eliminação parcial de água que permanece adsorvida na superfície da sílica, enquanto que na DEA livre é somente devido à reação de conversão da DEA em MEA. A segunda etapa de perda de massa ($\Delta m = 34,3\%$) está relacionada à volatilização/decomposição térmica da DEA que permanece na superfície da SBA-15 e ocorre muito próximo ao intervalo de temperatura (120 a 250°C) em que a DEA

livre também volatiliza/decompõe. O terceiro evento de perda de massa ($\Delta m = 8,9\%$ entre 250 e 600°C) está relacionado à decomposição térmica da DEA que preencheu os poros da sílica, assim, como ocorreu com o material impregnado com MEA. No aquecimento até a temperatura de 900°C, deve-se considerar a perda de massa correspondente à eliminação de água devido à decomposição térmica dos grupos silanóis em siloxanos.

Figura 5.3. Curvas TG obtidas sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min⁻¹), $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$, utilizando cadinho de Pt e 15 mg de amostras de DEA, de SBA-15 pura e impregnadas com DEA.

Com o objetivo de comparar a capacidade de incorporação da amostra de DEA na SBA-15 com outros tipos de sílica, foi realizado um estudo de incorporação da DEA a outras amostras de sílica [sílica gel e sílica obtida no tratamento térmico da casca de arroz, ambas na proporção 1:1 (m/m)]. Os procedimentos de

incorporação foram realizados adotando o mesmo procedimento empregado para SBA-15. As amostras de sílica obtida por meio da casca de arroz fazem parte do trabalho de mestrado da aluna Juliana Ferreira de Oliveira (OLIVEIRA, 2014).

O material obtido por meio da mistura com sílica gel apresentou uma consistência pastosa, devido à baixa porosidade existente no material. Porém, para sílica obtida da casca de arroz, que apresenta forma esférica, o material foi obtido na forma sólida.

A Figura 5.4 ilustra a sobreposição das curvas TG dos diferentes tipos de sílica incorporados com DEA. Assim como para os materiais isolados com SBA-15, observa-se para os demais materiais que o processo térmico, também, ocorre em três etapas, entre 25 e 800°C. A primeira etapa, que ocorreu entre 25 e 120°C, é atribuída à eliminação de água fisiossorvida à superfície da sílica e, possivelmente, à eliminação de MEA, por meio da reação intramolecular descrita no Capítulo IV. A segunda etapa de perda de massa corresponde à quantidade de DEA que permanece na superfície da sílica e a terceira etapa é devido à decomposição térmica da DEA que preenche os poros do material.

Tanto o material produzido por meio da sílica gel quanto aquele produzido por meio da sílica da casca de arroz apresentaram maior quantidade de DEA na superfície em relação à amostra de SBA-15, indicando que, devido à porosidade do material, a SBA-15 apresenta maior capacidade de incorporação de DEA do que sílicas tradicionais ou sílicas que apresentam formas diferentes da SBA-15 (casca de arroz). Esse resultado evidencia a característica diferenciada da sílica SBA-15 como adsorvente. Os dados obtidos por meio das curvas TG destas amostras estão presentes na Tabela 5.1, assim como a massa de DEA que permanece nos poros dos diferentes tipos de sílica. É possível observar que a quantidade de DEA nos

poros da SBA-15 é 2,3 maior do que a quantidade de DEA presente nos poros da sílica gel e 4,2 maior em relação à quantidade de DEA presente nos poros da sílica obtida por meio da casca de arroz, evidenciando que a SBA-15 apresenta maior porosidade em relação aos demais tipos de sílica.

Figura 5.4. Curvas TG obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min^{-1}), entre 25 e 900°C ($10^\circ\text{C min}^{-1}$), utilizando cadinhos de Pt e 15 mg de amostras de SBA-15 + DEA (1:1), sílica gel + DEA (1:1) e sílica obtida por meio da casca de arroz + DEA (1:1).

Tabela 5.1- Dados obtidos por meio da curva TG para as amostras de DEA incorporadas à diferentes tipos de sílica

Amostra	% Δm_1 (25-102°C)	% Δm_2 (102-287°C)	% Δm_3 (287-600°C)	m DEA (poros)/m sílica
SBA-15 + DEA 1:1	10,4	44,9	13,6	0,437
Sílica da casca de arroz + DEA 1:1	14,7	40,7	4,2	0,104
Sílica gel + DEA 1:1	25,8	29,6	7,0	0,189

A Figura 5.5 ilustra as imagens de MEV das diferentes sílicas mencionadas,

mostrando que todas apresentam características morfológicas diferentes.

Figura 5.5. Imagens de MEV de diferentes amostras de sílicas.

Para melhor compreender o comportamento da SBA-15 impregnada com DEA, foram realizados ensaios termogravimétricos com o material contendo diferentes proporções mássicas SBA-15/DEA, conforme ilustrado na Figura 5.6.

Os resultados de perda de massa de cada amostra estão listados na Tabela 5.2. O perfil das curvas TG são os mesmos, independentemente da quantidade de DEA presente na SBA-15.

Figuras 5.6. Curvas TG obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min^{-1}), entre 25 e 900°C utilizando cadinhos de Pt das amostras de SBA-15 + DEA em diferentes proporções mássicas.

Tabela 5.2 - Dados obtidos por meio das curvas TG das amostras de SBA-15 impregnadas com DEA em diferentes proporções.

SBA-15+ DEA	Δm_1 (%)	Δm_2 (%)	Δm_3 (%)
1:1	13,4	34,3	8,9
1:2	16,3	50,6	5,3
1:3	9,5	60,7	5,6
1:4	10,9	64,1	4,9

Foram realizados experimentos de FTIR das amostras de SBA-15, de DEA isolada e também incorporada na SBA-15, assim como dos produtos intermediários gerados após cada etapa de perda de massa apresentadas nas curvas TG. Os

espectros de FTIR estão ilustrados na Figura 5.7. Os produtos intermediários 1 e 2 apresentaram-se de coloração branca e em ambos os espectros registrados, são observadas as bandas de absorção características de grupos provenientes da DEA, indicando que a espécie está presente na superfície da sílica. Assim, os experimentos de FTIR reforçam a presença da DEA nos poros da SBA-15.

Figura 5.7. Espectros no infravermelho das amostras de SBA-15, DEA isolada, DEA incorporada na SBA-15 assim como dos resíduos gerados após cada etapa de perda de massa presente na curva TG.

Por meio das curvas TG das amostras de SBA-15 impregnadas com DEA, foi possível calcular a quantidade de DEA que preenche os poros da sílica (Tabela 5.3). Os resultados mostram que, independentemente da quantidade de DEA utilizada para incorporação, a quantidade desta substância que preenche os poros da SBA-15 não se altera, evidenciando que o material apresenta homogeneidade no que diz respeito à quantidade, ao tamanho e ao volume de poros. A quantidade máxima média de DEA que é possível utilizar para o preenchimento dos poros da SBA-15 é igual a $0,00207 \pm 0,00023$ mol DEA/g de SBA-15.

Tabela 5.3 - Quantidade máxima de DEA (mol) existente nos poros da SBA-15/g SBA-15

Amostra	DEA (mol) existente nos poros /g SBA-15
SBA-15 +DEA 1:1	0,00195
SBA-15 + DEA 1:2	0,00182
SBA-15+ DEA 1:3	0,00220
SBA-15+ DEA 1:4	0,00232

Objetivando melhor averiguar a presença da DEA nos poros da SBA-15, foi produzido um material incorporando apenas a quantidade de DEA suficiente para o preenchimento dos poros da SBA-15. A curva TG deste material (Figura 5.8) evidenciou apenas a etapa de eliminação de água fisiossorvida e de decomposição térmica da DEA confinada nos poros da SBA-15. Não é observada a etapa de perda de massa correspondente ao material que permanece na superfície da SBA-15. Esse resultado evidencia que durante o processo de impregnação as primeiras

moléculas de DEA são aderidas à superfície interna da sílica, preenchendo os poros por completo e, finalmente, o excesso do material é adsorvido pela superfície da sílica, mesmo o material mantendo-se como um sólido. Nesse caso, como não há moléculas de DEA em excesso na superfície da sílica, a maior parte do material encontra-se protegida no interior dos poros e, portanto, a decomposição térmica só se inicia próximo da 300°C.

Figura 5.8. Curvas TG obtidas em atmosfera de N_2 (50 mL min^{-1}), entre 25 e 600 °C ($10^\circ\text{C min}^{-1}$), utilizando cadinhos de Pt^0 e 15 mg de SBA-15 + DEA.

A Figura 5.9 ilustra as curvas TG das amostras de MDEA livre e também incorporadas à SBA-15 nas porções mássicas de 1:1 e 1:2. É possível observar um perfil similar às curvas TG dos materiais incorporados com MEA e DEA. Observam-se três eventos de perdas de massa. O primeiro é atribuído à presença de umidade no material, enquanto os demais eventos são decorrentes da quantidade de

etanolamina que permanece na superfície e nos poros da SBA-15, respectivamente. A Tabela 5.4 mostra os percentuais de perda de massa decorrente de cada evento da curva TG.

Observou-se que a perda de água foi mais acentuada no material que apresenta menor teor de MDEA. Observando os dados presentes nas Tabelas 5.4 e 5.5, conclui-se que a quantidade de etanolamina presente nos poros da SBA-15 é maior quando se incorpora DEA. Esse fenômeno pode ser atribuído ao maior volume molecular da MDEA em relação à DEA, decorrente da presença do radical metil na MDEA, o que proporciona maior impedimento estérico.

Figura 5.9. Curvas TG obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min^{-1}), entre 25 e 900°C utilizando cadinhos de Pt das amostras de SBA-15 + MDEA em diferentes proporções mássicas.

Tabela 5.4- Dados obtidos por meio das curvas TG das amostras de SBA-15 impregnadas com MDEA em diferentes proporções.

SBA-15+ MDEA	Δm_1 (%) (25-100°C)	Δm_2 (%) (100-210°C)	Δm_3 (%) (210 -600°C)
1:1	37	26	5
1:2	25	47	4

Tabela 5.5- Quantidade máxima de MDEA (mol) existente nos poros da SBA-15/g SBA-15

Amostra	MDEA (mol) existente nos poros /g SBA-15
SBA-15 +MDEA 1:1	0,00128
SBA-15 + MDEA 1:2	0,00116

5.4.1.2 Estudo cinético / SBA-15 + DEA (1:1)

Foi realizado um estudo cinético da decomposição térmica da DEA quando incorporada à SBA-15, utilizando o método Ozawa. Para esse estudo utilizou-se a mistura SBA-15 + DEA na proporção 1:1. A sobreposição das curvas TG obtidas utilizando diferentes razões de aquecimento estão ilustradas na Figura 5.10.

A Tabela 5.6 lista os parâmetros cinéticos obtidos por meio deste estudo para a etapa de volatilização da DEA isoladamente, para a etapa de perda de massa referente a volatilização da DEA presente na superfície da sílica e do material presente no interior dos poros da SBA-15. Comparando com os valores dos parâmetros cinéticos, observa-se que estes são próximos para a volatilização da DEA isoladamente ou para até cerca de 90% de volatilização da espécie presente

na superfície da sílica. Os valores de energia de ativação são muito próximos e ordem de reação zero. Por outro lado, a espécie confinada no interior dos poros da SBA-15 se decompõe termicamente de forma mais complexa. Nesse caso a ordem de reação encontrada foi igual a 2, indicando uma forte influência causada pelo confinamento da espécie no interior dos poros da SBA-15.

Figura 5.10. Curvas TG obtidas em diferentes razões de aquecimento (5; 7,5; 10; 15 e 20 °C min⁻¹) e sob atmosfera de N₂ (50 mL min⁻¹), entre 25 e 600°C. das amostras de SBA-15 + DEA (1:1).

Tabela 5.6- Parâmetros Cinéticos – Método de Ozawa (T = 40°C)

Amostra/ atmosfera	Ea (kJ mol ⁻¹)	Fator frequência (min ⁻¹)	Orde m	α	K (min ⁻¹)
DEA – N ₂	61±1	2,062 x 10 ⁶	0	0,18-0,90	1,377 x 10 ⁻⁴
SBA-15 + DEA 1:1 – N ₂ (Superfície)	62±1	1,992 x 10 ⁶	0	0,18-0,90	1,475 x 10 ⁻⁴
SBA-15 + DEA 1:1 – N ₂ (interior dos poros)	64 ± 1	3,933 x 10 ⁵	2	0,20 -0,90	3,621 x 10 ⁻⁴

Com o objetivo de avaliar a influência da SBA-15 no aumento da estabilidade térmica da DEA, foi calculado o tempo de decomposição térmica, considerando diferentes frações de massas decompostas (α), para a amostra de DEA livre e incorporada à SBA-15, considerando a porção existente na superfície e a porção confinada no interior dos poros da SBA-15. Esses dados estão listados na Tabela 5.7. Comparando os valores dos tempos calculados, é possível observar que não há diferenças significativas em relação à decomposição térmica da DEA livre e presente na superfície da sílica, pois os tempos estimados para diferentes valores de α são praticamente os mesmos. Entretanto, o tempo necessário para a decomposição térmica da etanolamina existente nos poros da SBA-15 é muito maior. Esse resultado comprova que na incorporação da DEA à sílica mesoporosa, cerca de 10% do material torna-se protegido, devido ao aumento da estabilidade térmica dessa etanolamina.

Tabela 5.7. Tempo de volatilização/decomposição térmica da DEA livre, existente na superfície e confinada no interior dos poros da SBA-15

superfície		isolada		interior dos poros	
α	Tempo (dias)	α	Tempo (dias)	α	Tempo (dias)
0,21	3	0,25	5	0,22	26
0,41	6	0,35	7	0,32	67
0,62	13	0,65	14	0,68	157
0,82	17	0,90	19	0,84	437

5.4.1.3 Medidas de Adsorção de N₂

A Figura 5.11 ilustra as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ de alguns materiais sintetizados por meio da incorporação da DEA à SBA-15. As isotermas estão sobrepostas à isoterma da SBA-15 pura, com o objetivo de comparação. As amostras caracterizadas apresentam a proporção mássica de SBA-15: DEA igual a 1:1, 1:2 e 1:3. Também foi preparada uma amostra contendo quantidade de DEA suficiente apenas para o preenchimento dos poros da SBA-15. A determinação da quantidade de DEA utilizada foi baseada em estudos de termogravimetria e estão descritos no item 5.4.1.1 deste trabalho. Essa amostra foi denominada SBA-15 + DEA poros.

A presença da DEA na superfície da sílica é evidenciada pela mudança no perfil das isotermas de adsorção/dessorção. Apenas no material que possui DEA em quantidade suficiente para o preenchimento dos poros da SBA-15 ainda é possível observar um perfil similar ao da isoterma de adsorção/dessorção da sílica pura. Nos

demais materiais, há a presença de DEA em toda a superfície da sílica e ocorre o bloqueio completo dos poros. Este efeito conduz a obtenção de isotermas de adsorção/dessorção com perfis completamente diferentes daquele que é característico de um material mesoporoso.

Figura 5.11. Isotermas de adsorção de N₂ da amostra de SBA-15 pura e incorporada com DEA em diferentes proporções.

A Figura 5.12 apresenta o gráfico de distribuição de tamanho de poros da SBA-15 pura e incorporada com DEA em diferentes proporções. Observa-se a diminuição da presença de poros à medida que aumenta a quantidade de DEA incorporada à SBA-15. Além disso, os dados presentes na Tabela 5.8 também

confirmam a existência de DEA nos poros da sílica mesoporosa, pois, à medida que aumenta a quantidade de DEA incorporada à sílica, parâmetros como área superficial, volume de poros e tamanho de poros diminuem.

Figura 5.12. Distribuição de tamanhos de poros das amostras de SBA-15 incorporadas com DEA em diferentes proporções.

Tabela 5.8- Área superficial (BET), volume de poros e tamanho de poros da SBA-15 pura e incorporada com DEA em diferentes proporções.

	SBA-15	SBA-15 + DEA poros	SBA-15 + DEA 1:1	SBA-15 + DEA 1:2	SBA-15 + DEA 1:3
Área (BET)/ m ² g ⁻¹	476	118	7,0	0,58	0,17
Volume de poro / cm ³ g ⁻¹	0,757	0,239	0,0324	0,000222	0,0000490
Tamanho de poros / nm	9,5	-	-	-	-

5.4.1.4 Difractometria de raio X a baixo ângulo (SAXS)

A Figura 5.13 representa os difratogramas de raio X a baixo ângulo das

amostras de SBA-15 incorporadas com DEA, MEA e MDEA em diferentes proporções, assim como o difratograma da SBA-15 livre. Os parâmetros obtidos por meio destes ensaios estão presentes nas Tabelas 5.9 a 5.16.

Os difratogramas dos materiais incorporados com MDEA e DEA não apresentaram diferenças significativas em relação ao difratograma da SBA-15 pura, indicando que a presença destas etanolaminas não promoveu nenhum tipo de alteração da estrutura da sílica.

Todos os materiais apresentaram cinco picos bem definidos indexados nas posições 100, 110, 200, 210 e 300, mostrando que os materiais apresentaram um arranjo estrutural bem definido, característico de materiais de estrutura hexagonal. Os difratogramas de SAXS assim como os parâmetros obtidos por meio destes são idênticos quando se compara a SBA-15 pura e incorporada com DEA e MDEA.

Observa-se uma pequena variação na intensidade dos picos 100, 110 e 200 na amostra de SBA-15 incorporada com MEA, além de um pequeno aumento no parâmetro de rede. Essas variações podem estar associadas à uma menor ordenação estrutural do material incorporado com a MEA, uma vez que a intensidade dos picos de difração sofreu variações. Esses dados permitem concluir que a incorporação da MEA à SBA-15 pode causar algumas mudanças nos parâmetros estruturais em comparação ao material de partida, entretanto, tais variações não são suficientes para que o material modifique sua estrutura hexagonal mesoporosa.

Figura 5.13 Difratoograma de raio X obtido por SAXS para a amostra de SBA-15 pura e incorporada com diferentes etanolaminas.

Tabela 5.9 - Parâmetros obtidos por SAXS e espessura da parede de poros calculada da amostra de SBA-15 isolada.

SBA-15					
hkl	2 θ	q/Å	d /nm	a /nm	t /nm
100	0,90	6,40	9,82	11,3	1,8
110	1,56	11,1	5,66	11,3	1,8
200	1,80	12,8	4,91	11,3	1,8
210	2,36	16,8	3,74	11,3	1,8
300	2,68	19,0	3,30	11,3	1,8

Tabela 5.10 - Parâmetros obtidos por SAXS e espessura da parede de poros calculada da amostra de SBA-15 + DEA 1:1.

SBA-15 + DEA 1:1					
hkl	2 θ	q/Å	d /nm	a /nm	t /nm
100	0,90	6,40	9,82	11,3	--
110	1,56	11,1	5,66	11,3	--
200	1,80	12,8	4,91	11,3	--
210	2,36	16,8	3,74	11,3	--
300	2,68	19,0	3,30	11,3	--

Tabela 5.11 - Parâmetros obtidos por SAXS e espessura da parede de poros calculada da amostra de SBA-15 + DEA 1:2.

SBA-15 + DEA 1:2					
hkl	2 θ	q/Å	d /nm	a /nm	t /nm
100	0,90	6,40	9,82	11,3	--
110	1,56	11,1	5,66	11,3	--
200	1,80	12,8	4,91	11,3	--
210	2,36	16,8	3,74	11,3	--
300	2,68	19,0	3,30	11,3	--

Tabela 5.12 - Parâmetros obtidos por SAXS e espessura da parede de poros calculada da amostra de SBA-15 + DEA 1:3.

SBA-15 + DEA 1:3					
hkl	2 θ	q/Å	d /nm	a /nm	t /nm
100	0,90	6,40	9,82	11,3	--
110	1,56	11,1	5,66	11,3	--
200	1,80	12,8	4,91	11,3	--
210	2,36	16,8	3,74	11,3	--
300	2,68	19,0	3,30	11,3	--

Tabela 5.13 - Parâmetros obtidos por SAXS e espessura da parede de poros calculada da amostra de SBA-15 + DEA 1:4.

SBA-15 + DEA 1:4					
hkl	2 θ	q/Å	d /nm	a /nm	t /nm
100	0,90	6,40	9,82	11,3	--
110	1,56	11,1	5,66	11,3	--
200	1,80	12,8	4,91	11,3	--
210	2,36	16,8	3,74	11,3	--
300	2,68	19,0	3,30	11,3	--

Tabela 5.14 - Parâmetros obtidos por SAXS e espessura da parede de poros calculada da amostra de SBA-15 + DEA Poros.

SBA-15 + DEA Poros					
hkl	2 θ	q/Å	d /nm	a /nm	t /nm
100	0,90	6,40	9,82	11,3	--
110	1,56	11,1	5,66	11,3	--
200	1,80	12,8	4,91	11,3	--
210	2,36	16,8	3,74	11,3	--
300	2,68	19,0	3,30	11,3	--

Tabela 5.15 - Parâmetros obtidos por SAXS e espessura da parede de poros calculada da amostra de SBA-15 + MEA 1:2.

SBA-15 + MEA 1:2					
hkl	2 θ	q/Å	d /nm	a /nm	t /nm
100	0,94	5,82	10,8	12,4	---
110	1,42	10,2	6,22	12,4	--
200	1,85	11,4	5,45	12,4	--
210	2,46	15,2	4,09	12,4	--
300	2,92	17,2	3,62	12,4	--

Tabela 5.16 - Parâmetros obtidos por SAXS e espessura da parede de poros calculada da amostra de SBA-15 + MDEA 1:2.

SBA-15 + MDEA 1:2					
hkl	2 θ	q/Å	d /nm	a /nm	t /nm
100	0,90	6,40	9,82	11,3	--
110	1,56	11,1	5,66	11,3	--
200	1,80	12,8	4,91	11,3	--
210	2,36	16,8	3,74	11,3	--
300	2,68	19,0	3,30	11,3	--

5.5 CONCLUSÃO

A SBA-15, devido ao seu caráter mesoporoso, mostrou-se diferenciada em relação à sílica gel e também à sílica esférica obtida por meio da casca de arroz. A presença dos mesoporos permite a incorporação de uma maior quantidade de etanolamina, mantendo, ainda o material no estado sólido. Além disso, a permanência das etanolaminas nos poros da SBA-15 aumenta a estabilidade térmica destas substâncias, uma vez que estas espécies se encontram em uma região interna do material, dificultando o processo de decomposição térmica.

Por meio da termogravimetria, foi possível determinar a quantidade máxima de etanolamina que é possível incorporar nos poros da SBA-15. A combinação de técnicas termoanalíticas com FTIR e medidas de adsorção de N₂ permitiu melhor estudar o processo de incorporação da DEA na SBA-15. O estudo mostrou que a incorporação acontece primeiramente com o preenchimento total dos poros da sílica, seguindo da adsorção das moléculas na superfície da sílica.

Apesar da possibilidade de adsorção de grande quantidade de etanolamina à superfície da SBA-15, de modo a obter um material ainda sólido, não foram observadas contribuições significativas em relação ao aumento da estabilidade térmica em relação ao material aderido superficialmente à sílica. Esse resultado corrobora os dados obtidos por meio do estudo cinético de uma amostra preparada a partir da mistura da SBA-15 com DEA (1:1 m/m). Os dados de energia de ativação e ordem de reação mostram que a etanolamina presente na superfície e isolada apresentam mesmo comportamento. Observa-se um

grande aumento do tempo de decomposição em relação ao material que preenche os poros da sílica.

Considerando que a baixa estabilidade térmica é um dos maiores problemas relacionado ao uso de etanolaminas no processo de captura de CO₂, a incorporação dessas substâncias a uma matriz de sílica mesoporosa pode ser uma alternativa interessante, uma vez que a estabilidade térmica destas espécies é aumentada.

5.6 REFERÊNCIAS

- CHANG, F.; CHAO, K.J.; CHENG, H.H.; TAN, C.S. Adsorption of CO₂ into amine-grafted mesoporous silicas. **Separation and Purification Technology**, v.70, n.1, p.87-95, 2009.
- OLIVEIRA, J.F. **Obtenção de sílicas mesoporosas altamente ordenadas a partir de cinzas de casca de arroz e de bagaço de cana-de-açúcar**. São Paulo, 2014. 154p. Dissertação de Mestrado - Instituto de Química - Universidade de São Paulo.
- PIRNGRUBER, G.D.; CASSIANO-GASPAR, S.; LOURET, S.; CHAUMONNOT, A.; DELFORT, B. Amines immobilized on a solid support for post combustion CO₂ capture-A preliminary analysis of the performance in a VSA or TSA process based on the adsorption isotherms and kinetics data. **Energy Procedia**, v.1, n.1, p.1335-1342, 2009.
- SAYARI, A.; BELMABKHOUT, Y.; SERNA-GUERRERO, R. Flue gas treatment via CO₂ adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v.171, n.3, p.760-774, 2011.
- SHIMIZU, S.; SONG, C.; STRANO, M. Role of specific amine surface configurations for grafted surfaces: implications for nanostructured CO₂ adsorbents. **Langmuir**, v.27, n.6, p.2861-2872, 2011.

CAPÍTULO VI – CAPTURA DE CO₂

Este capítulo dá continuidade do Capítulo V e tem como objetivo o estudo do comportamento dos materiais sintetizados (misturas de SBA-15 com etanolaminas) em relação à eficiência de captura de CO₂. Visando promover um estudo comparativo, foram testadas etanolaminas livres (MEA, DEA e MDEA) e também incorporadas à SBA-15. Os testes foram realizados em escala laboratorial e também em uma planta semi- industrial, em parceria com a empresa Oxiteno Ltda.

“Quando se é demasiado curioso de coisas praticadas nos séculos passados, é comum ficar-se ignorante das que se praticam no presente”.

RENÉ DESCARTES

6.1 INTRODUÇÃO

O CO₂ é um dos gases que contribuem para a ocorrência do Efeito Estufa, fenômeno responsável pela manutenção da temperatura média da Terra. Uma das grandes preocupações dos cientistas é que a concentração desta espécie aumentou ao longo dos últimos anos, decorrente da intensificação das atividades antrópicas, devido, principalmente, ao uso de combustíveis fósseis. (INTERGOVERNAMENTAL PANEL OF CLIMATE CHANGE, 2013).

Segundo Choi *et al.* (2009) e D' Alessandro *et al.* (2010), a captura de CO₂ existente em fluídos gasosos de interesse industrial é extremamente importante. Um exemplo disso é o processo de purificação do metano (CH₄) obtido por meio do gás natural. A remoção de CO₂ aumenta a eficiência energética do fluído e evita o processo de corrosão, uma vez que o CO₂ tem caráter ácido. Em processos de produção de hidrogênio (H₂), tanto pelo método de reforma a vapor como pela reação de carvão coque com vapor de água, obtêm-se como produto da reação uma mistura gasosa contendo H₂ e CO₂, tornando-se necessário a remoção do CO₂ produzido.

Dados da literatura apontam quatro métodos utilizados para a captura de CO₂: destilação criogênica, separação utilizando membranas, absorção utilizando líquidos e adsorventes sólidos (Chew *et al.*, 2010; Choi *et al.*, 2009; D' Alessandro *et al.*, 2010; Mofahari *et al.*, 2008). Segundo Mofahari *et al.* (2008), o processo de destilação criogênica é pouco interessante, pois o método é eficiente para separação de CO₂ em fluídos que apresentam alta concentração deste gás. Além disso, como há necessidade de resfriamento, o gasto energético envolvido no processo é elevado. A separação por membranas é decorrente do princípio da

permeação gasosa. Devido a diferentes propriedades físicas e químicas, a velocidade com que diferentes moléculas permeiam através da membrana é diferente, sendo possível, logo, a separação. Esses materiais não promovem um grande grau de separação, por isso, muitas vezes são necessários vários estágios de separação, o que torna o processo complexo.

Soluções líquidas de aminas são utilizadas para a captação de CO₂ em processos industriais, sendo as principais à base de monoetanolamina (MEA) e dietanolamina (DEA). A captura do CO₂ ocorre por meio da passagem do fluxo gasoso através da solução da amina formando carbamatos e/ou bicarbonatos. Apesar da boa capacidade de adsorção de CO₂, estas aminas são substâncias voláteis, oxidam-se com facilidade, gerando produtos corrosivos, além disso, a regeneração da solução requer elevado consumo energético e também há o desconforto de se trabalhar com o material no estado líquido (Sayari *et al.*, 2011; Shimizu *et al.*, 2011).

Devido às suas propriedades como alta área superficial, elevado volume de poros, tamanho de poros grandes e estreita distribuição de tamanhos de poros, os materiais mesoporosos altamente ordenados apresentam características interessantes para seu uso como adsorvente. A incorporação de MEA, DEA e/ou MDEA a estes materiais pode ser uma alternativa interessante para a captação de CO₂, pois a presença destas etanolaminas na estrutura do material garante maior seletividade quanto à captura de CO₂, além da incorporação aumentar a estabilidade das etanolaminas.

6.2 OBJETIVO

Este estudo teve por objetivo estudar a eficiência de captura de CO₂ das MEA, DEA e MDEA isoladas e também incorporadas a uma matriz de sílica mesoporosa ordenada (SBA-15).

6.3 MATERIAL E MÉTODOS

6.3.1 Matérias primas

- MEA (doadada pela Empresa Oxiten) – HOCH₂CH₂-NH₂;
- DEA (doadada pela Empresa Oxiten) – (HOCH₂CH₂)₂-NH;
- MDEA (doadada pela Empresa DOW) - (HOCH₂CH₂)₂-N-CH₃;
- SBA-15;
- SBA-15 incorporada com DEA, MEA e MDEA em diferentes proporções mássicas;

6.3.2 Avaliação da capacidade de adsorção de CO₂

6.3.2.1 Etanolaminas isoladas

Com o objetivo de comparar a eficiência das etanolaminas estudadas em relação ao processo de captura de CO₂, foram realizados testes de adsorção com a MEA, DEA e MDEA isoladas. Os testes foram feitos utilizando um tubo de ensaio contendo aproximadamente 3 g de amostra. Os tubos foram envolvidos em papel

alumínio e vedados com filme plástico. Ao cilindro de CO₂ foi conectada uma mangueira de borracha contendo uma pipeta de Pasteur em sua outra extremidade. Essa pipeta foi introduzida na parte superior do tubo de ensaio contendo a amostra, realizando um pequeno furo sobre o filme plástico, permitindo, portando, o contato da amostra com o gás. Durante o processo, a vazão do gás foi igual à 20 mL min⁻¹. O controle da captura de CO₂ foi realizado por meio de medidas de massa a cada 20 minutos até a obtenção de massa constante.

6.3.2.2 Etanolaminas incorporadas à SBA-15

As medidas de capacidade de adsorção dos materiais obtidos a partir das misturas da SBA-15 com as etanolaminas foram realizadas de três maneiras:

- Algumas medidas foram realizadas em nosso laboratório por meio de testes gravimétricos. Tais testes foram realizados com materiais obtidos a partir de misturas de MEA, DEA e MDEA com a SBA-15;
- Também foram realizados testes em parceria com a Empresa Oxiteno. Foram realizados estudos preliminares por meio de ensaios termogravimétricos e, posteriormente, os testes foram realizados utilizando um pequeno reator em uma planta piloto da própria empresa.

6.3.2.2.1 Medidas em laboratório – testes gravimétricos

Para acomodação do material adsorvente, foi construído um porta amostra utilizando uma pipeta de vidro com volume cerca de 10 mL. A pipeta foi cortada, recheada com o material adsorvente e suas extremidades foram preenchidas com lã

de vidro, assim como ilustrado na Figura 6.1. Antes da introdução do material no porta amostra, os adsorventes foram mantidos em estufa a 50°C (SBA-15 + MEA) e 80°C (SBA-15 + DEA e SBA-15+MDEA), até a obtenção de massa constante. Esse procedimento foi realizado com o objetivo de eliminar possíveis compostos que permanecem adsorvidos no material.

O processo de adsorção foi feito de modo similar ao descrito no item 6.3.2.1 deste trabalho. A avaliação da captura de CO₂ se deu por meio de medidas de massas.

Após a primeira etapa de adsorção, o material foi mantido em estufa (50°C para SBA-15+ MEA e 80°C para SBA-15+DEA e SBA-15 + MDEA) até obtenção da massa inicial e um novo ciclo de adsorção foi realizado.

Figura 6.1. Porta amostras contendo os adsorventes utilizados nos testes de adsorção de CO₂ feitos em laboratório.

6.3.2.2.2 Testes termogravimétricos

Foram realizados testes para avaliar a capacidade de adsorção de SBA-15 + DEA em diferentes proporções. Tais testes foram realizados na Empresa Oxitenio.

Os testes de adsorção de CO₂ foram realizados em um equipamento TG/DSC SDT 600 da TA Instrument. Foram utilizados 20 mg de material adsorvente. O

material foi aquecido entre 25 e 120°C ($\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$), sob atmosfera de N_2 (100 mL min^{-1}) e mantido na temperatura final por 30 minutos, com o objetivo de eliminar moléculas de água e voláteis adsorvidos no material. Posteriormente, o material foi resfriado até 40°C. Sob esta temperatura foram realizados os testes de adsorção, utilizando atmosfera dinâmica contendo misturas de N_2 e CO_2 (50 mL min^{-1}) nas seguintes proporções de CO_2 : 50%, 15% e 5 %. A medida de adsorção procedeu até a estabilização da massa do adsorvente. Foram realizados testes de dessorção, aquecendo o material contendo CO_2 adsorvido até 120° C ($\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$), promovendo, posteriormente, uma nova medida de adsorção, com o objetivo de verificar a eficiência de adsorção após a primeira regeneração do material.

Esse teste foi feito com o objetivo de avaliar qual a eficiência de adsorção de um mesmo material, porém em diferentes proporções mássicas. A partir dos resultados obtidos, os testes foram seguidos em uma planta piloto, utilizando o material que apresentou melhor eficiência de adsorção de CO_2 .

6.3.2.2.3 Estudo da eficiência de adsorção de CO_2 utilizando um reator

Foram realizadas medidas de adsorção de CO_2 em uma unidade de testes na empresa Oxiten. Utilizou-se um micro reator de meia polegada de diâmetro interno (Esquema ilustrado na Figura 6.2). O mesmo foi carregado com quantidade do material adsorvente (não conformado) suficiente para preencher um leito de 12 mL. Foi utilizada uma mistura gasosa de alimentação contendo 5% de CO_2 e 95% de N_2 (v/v), totalizando uma vazão de 50 mL min^{-1} . A temperatura do leito catalítico foi igual a 40°C, a pressão de operação igual a 60 kgf cm^{-2} e GHSV = 250 h^{-1} .

Após carregamento do reator com o adsorvente, o mesmo foi acondicionado a

40°C sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL min⁻¹). Foi realizado um aquecimento até 120°C (β = 10°C min⁻¹), mantendo o sistema nesta temperatura por 30 minutos, posteriormente, houve o abaixamento da temperatura até 40°C. O objetivo desta etapa é de eliminar compostos fisicamente adsorvidos no material.

O procedimento é seguido pela introdução de um fluxo gasoso contendo 5% de CO₂ em N₂. O monitoramento da composição do efluente gasoso que deixa o reator foi realizado simultaneamente ao processo de adsorção no reator, sendo realizado via cromatografia a gás (CG). O monitoramento da concentração de CO₂ existente no efluente do reator foi realizado até a adsorção de 85% do CO₂ alimentado, após tal procedimento, o material foi regenerado. Também foram realizadas medidas de adsorção considerando 90 e 100% de adsorção do CO₂ alimentado.

A regeneração ocorreu com a introdução de um fluxo gasoso contendo exclusivamente N₂ (50 mL min⁻¹), sob pressão ambiente, promovendo a elevação de temperatura até 120°C (β = 60°C h⁻¹). O sistema foi mantido nesta temperatura até não se observar mais CO₂ no gás efluente. Posteriormente, o sistema foi resfriado até 40°C. Após acondicionamento a essa temperatura, a pressão foi elevada para 60 kgf cm⁻² e monitorou-se a presença de CO₂ no gás efluente. Um novo ciclo de adsorção foi realizado com o objetivo de verificar a eficiência do adsorvente após a primeira regeneração.

As condições cromatográficas utilizadas na determinação de CO₂ foram as seguintes:

Equipamento Agilent 6890

Temperatura inicial isotérmica 80° C

He = 25, 3 mL min⁻¹ (“split ratio” 5.3 :1)

Coluna Capilar: J&W 115-3422 GS-Q, 25 m, 530 μm

Velocidade média = 29 cm/seg

Detector – TCD 250°C ,

Vazão de referência = 20 mL/min + *make up*

Make up = He = 7,0 mL min⁻¹

Figura 6.2. Ilustração do micro reator utilizado no processo de adsorção e dessorção de CO₂.

Legenda:

PVC: Válvula controladora de pressão;

FIC: Indicador e controlador de fluxo;

FR: Registrador de fluxo;

PI: Indicador de pressão;

PT: Transmissor de pressão;

PIC: Indicador e controlador de pressão;

PR: Registrador de pressão;

TI: Indicador de temperatura;

TIC: Indicador e controlador de temperatura

TR: Registrador de temperatura

PSV: Válvula de segurança ajustável para pressão adequada.

6.3.2.2.4 Caracterização

Após os processos de adsorção tanto do material livre quanto o material incorporado à SBA-15, foram submetidos a ensaios de FTIR, AE e TG/DTG com o objetivo de obter a caracterização química do resíduo isolado no final do experimento, indicando se houve ou não adsorção química do CO₂.

6.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.4.1 Determinação da capacidade de captura de CO₂

6.4.1.1 Etanolaminas livres

A Tabela 6.1 mostra os resultados dos testes de adsorção/absorção feitos em laboratório, utilizando as etanolaminas livres. Observa-se que a MEA, dentre as etanolaminas estudadas, apresentou maior rendimento no processo de captura de

CO₂, entretanto, a partir do segundo processo de adsorção, foi observado um rendimento negativo, que é atribuído a perda do material inicial, que pode ter sido por volatilização ou decomposição.

A MDEA foi a etanolamina que apresentou segundo maior rendimento no processo de captura de CO₂ e praticamente não se observa diminuição da eficiência de adsorção quando se realiza o processo repetidas vezes, uma vez que não se observaram diferenças significativas após a segunda e terceira adsorção.

Os resultados mostram que a MEA, apesar de apresentar a melhor eficiência de captura de CO₂, é a espécie mais instável. Enquanto, a MDEA apresentou a maior estabilidade entre as etanolaminas estudadas. Esse fato está associado ao impedimento estérico em cada uma das moléculas. A MEA, por ser uma amina primária, apresenta menor impedimento estérico, facilitando a reação com CO₂, entretanto, por apresentar menor peso molecular e menor possibilidade de realização de interações de hidrogênio, é a espécie mais volátil e menos estável.

A diminuição do rendimento do processo da captura de CO₂ utilizando DEA em relação à MDEA pode estar relacionado à menor estabilidade química e térmica da primeira, tendo como consequência uma reação intramolecular que leva a formação de MEA e óxido de etileno, como mostrado anteriormente (Capítulo IV). A ocorrência de tal reação justifica a diminuição do rendimento do processo de captura de CO₂ a partir do segundo ciclo de adsorção.

Tabela 6.1- Percentual de captura de CO₂ utilizando etanolaminas isoladas

Etanolamina	Rendimento (%) 1ª Adsorção	Rendimento (%) 2ª Adsorção	Rendimento (%) 3ª Adsorção
MEA – Amostra 1	73,90	-----	-----
MEA – Amostra 2	77,05	-----	-----
DEA – Amostra 1	52,43	48,11	47,71
DEA- Amostra 2	53,67	48,12	47,23
MDEA – Amostra 1	67,38	66,20	66,13
MDEA – Amostra 2	68,01	67,12	67,03

Visando melhor caracterizar as amostras após o processo de captura de CO₂, foram realizados ensaios de Análise Elementar (Tabela 6.2). Os resultados obtidos são concordantes com os valores esperados para os percentuais de C, H e N após o processo de captura de CO₂.

Tabela 6.2- Percentual de C, H e N das amostras de MEA, DEA e MDEA isoladas após o processo de captura de CO₂.

MEA	% C	% H	% N
Calculado	36,14	6,43	18,88
Experimental	36,22	8,43	16,86
DEA	% C	% H	% N
Calculado	46,15	10,52	9,76
Experimental	45,37	9,997	13,39
MDEA	% C	% H	% N
Calculado	45,16	10,52	9,76
Experimental	45,99	10,67	9,88

As Figuras 6.3 a 6.5 ilustram os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras da etanolaminas livres e após o processo de captura de CO_2 . Todas as etanolaminas estudadas apresentaram um alargamento da banda referente à deformação axial do grupo OH (3400 cm^{-1}), evidenciando que durante o processo, pode haver a protonação do átomo de oxigênio iônico referente ao grupo carboxilato, formando um ácido carboxílico. Tal fato pode ocorrer em maior intensidade quando o processo é feito em presença de umidade. Assim, a formação do par iônico (Figuras 4.10 -4.12) pode ser comprometida, havendo a formação de ácidos carboxílicos. Outra evidência do processo de captura de CO_2 , é a presença da banda entre $1730 - 1760\text{ cm}^{-1}$, mais evidente nas amostras de MEA e MDEA, resultantes da deformação axial do grupo C=O .

Figura 6.3. Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de MEA pura e após o processo de captura de CO_2 .

Figura 6.4. Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de DEA pura e após o processo de captura de CO₂.

Figura 6.5. Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de MDEA pura e após o processo de captura de CO₂.

6.4.1.2 Etanolaminas incorporadas a SBA-15

6.4.1.2.1 Em laboratório

A Tabela 6.3 mostra os resultados dos testes de captura de CO₂ feitos em laboratório para as amostras de SBA-15 incorporadas com MEA, DEA e MDEA na proporção de 1:2 (m/m). Comparando os resultados com o processo realizado com as etanolaminas livres, observa-se uma diminuição do rendimento da reação quando o material é incorporado com MEA. É possível que a sílica tenha catalisado o processo de decomposição da mesma. Esse argumento pode ser sustentado pela alteração da coloração da MEA quando há a incorporação à SBA-15. Entretanto, não se observam variações significativas do rendimento do processo após a segunda etapa de adsorção. Provavelmente, esta estabilização é decorrente do material que permanece nos poros da sílica.

Observa-se um pequeno aumento do rendimento da reação quando se compara o material incorporado com DEA em relação à etanolamina pura. Um aspecto interessante, é que o rendimento se mantém após a segunda e terceira adsorção.

O material incorporado com MDEA foi o que apresentou maior rendimento, chegando muito próximo a 100%, havendo um aumento de quase 30% em relação ao material puro.

Tabela 6.3 - Percentual de captura de CO₂ utilizando diferentes etanolaminas incorporadas à SBA-15 na proporção 1:2 (m/m – SBA-15: etanolamina)

Amostra	Rendimento (%)	Rendimento (%)	Rendimento (%)
	1ª Adsorção	2ª Adsorção	3ª Adsorção
MEA- Amostra 1	17,65	13,70	13,17
MEA – Amostra 2	18,01	14,03	13,80
DEA – Amostra 1	58,98	57,26	57,15
DEA- Amostra 2	59,05	58,78	58,55
MDEA – Amostra 1	98,60	87,40	85,65
MDEA – Amostra 2	99,10	90,56	88,78

A Tabela 6.4 mostra os resultados de Análise Elementar para os materiais preparados por meio da mistura de SBA-15 com as etanolaminas após o processo de captura de CO₂. Os resultados experimentais referentes ao percentual de C, H e N são concordantes com os resultados esperados.

Tabela 6.4 - Percentual de C, H e N das amostras de MEA, DEA e MDEA incorporadas à SBA-15 na proporção de 1:2 (m/m – SBA-15: etanolamina) após o processo de captura de CO₂

MEA	% C	% H	% N
Calculado	24,21	4,31	12,65
Experimental	21,28	6,53	9,62
DEA	% C	% H	% N
Calculado	25,30	12,65	6,59
Experimental	24,47	12,33	6,33
MDEA	% C	% H	% N
Calculado	30,92	7,05	6,54
Experimental	29,66	8,21	6,07

Visando melhor caracterizar as amostras, foram obtidos os espectros de Espectroscopia Vibracional da Região do Infravermelho (Figuras 6.6-6.8) das amostras de SBA-15 e dos materiais incorporados com as etanolaminas (1:2 m/m) antes e após o processo de captura de CO₂.

Os espectros mostram que houve a incorporação das etanolaminas na SBA-15, uma vez que é possível observar a presença de bandas características das etanolaminas nas misturas com SBA-15.

Quando se observam os espectros dos materiais após o processo de captura de CO₂, é possível notar um alargamento da banda correspondente ao estiramento axial do grupo OH (3400 cm⁻¹), evidenciando maior presença deste grupo, provavelmente decorrente de formação de ácidos carboxílicos, devido à presença de umidade no sistema. É possível observar também um ligeiro aumento da banda situada próximo a 1700 cm⁻¹. Essa banda está presente na SBA-15 pura e é decorrente das vibrações de moléculas de água adsorvidas na estrutura da sílica. Entretanto, a formação da ligação C=O também apresenta uma banda nesta região, decorrente da deformação axial desta ligação, o que justificaria o ligeiro aumento de intensidade observado nesta região do espectro.

Figura 6.6. Espectro de absorção na região do infravermelho das amostras de SBA-15 pura e incorporada com MEA antes e depois do processo de captura de CO₂.

Figura 6.7. Espectro de absorção na região do infravermelho das amostras de SBA-15 pura e incorporada com DEA antes e depois do processo de captura de CO₂.

É importante ressaltar que os testes de adsorção realizados também foram feitos com a SBA-15 pura, visando observar se o material é capaz de reter o gás, entretanto, não foi verificado nenhuma variação de massa antes e após a passagem do CO₂.

Figura 6.8. Espectro de absorção na região do infravermelho das amostras de SBA-15 pura e incorporada com MDEA antes e depois do processo de captura de CO₂.

6.4.1.2.2 Termogravimetria

Os dados listados nas Tabelas 6.5, 6.6 e 6.7 são referentes ao estudo de adsorção de CO₂ realizados por meio dos materiais incorporados com DEA sob fluxo gasoso contendo 50, 15 e 5% de CO₂ em N₂, respectivamente. Os resultados mostraram que a capacidade de captura de CO₂ por estes materiais é dependente da concentração deste gás existente na mistura reacional, uma vez que os materiais submetidos a um fluxo gasoso contendo 50% de CO₂ foram os que apresentaram maior eficiência de adsorção, enquanto a adsorção em um meio reacional contendo

5% de CO₂ foi a que apresentou menor eficiência. Os valores de variação de entalpia obtidos por meio da curva DSC confirmam que a adsorção é um fenômeno exotérmico, enquanto a dessorção é um fenômeno endotérmico.

A eficiência de adsorção de CO₂ foi maior nos materiais que apresentaram maior concentração de DEA, porém, estudos adicionais devem ser realizados de modo a verificar a reprodutibilidade dos resultados. Observou-se uma pequena perda do material absorvedor à medida que o adsorvente foi regenerado e esta perda foi mais acentuada no material em que foi utilizada a mistura reacional contendo 5% de CO₂. Tal ocorrência influenciou na segunda etapa de adsorção, sugerindo que a temperatura utilizada para a regeneração possa estar favorecendo o processo de decomposição térmica da DEA que permanece nos poros da SBA-15.

Tabela 6.5. Dados obtidos por meio das curvas TG/DTG/DSC dos adsorventes preparados por meio da incorporação da DEA na SBA-15 em diferentes proporções utilizando fluido gasoso contendo 50% de CO₂ em N₂.

Amostra	Umidade + voláteis	Adsorção de CO ₂ (%)	ΔH de adsorção (J g ⁻¹)	Dessorção de CO ₂ (%)	2 ^a Adsorção CO ₂ (%)	2 ^a Dessorção
1:1	25,24	3,4	-580,9	2,974	2,971	4,132
1:2	23,13	8,5	-1343	8,213	8,213	8,483
1:4	23,11	10,4	-1241	9,844	9,844	8,513

Tabela 6.6. Dados obtidos por meio das curvas TG/DTG/DSC dos adsorventes preparados por meio da incorporação da DEA na SBA-15 em diferentes proporções utilizando fluido gasoso contendo 15% de CO₂ em N₂.

Amostra	Umidade + voláteis	Adsorção de CO ₂ (%)	ΔH de adsorção (J g ⁻¹)	Dessorção de CO ₂ (%)	2ª Adsorção CO ₂ (%)	2ª Dessorção
1:1	26,67	1,170	-103,9	5,918	0,4914	3,583
1:2	29,99	1,579	-126,7	1,821	0,9906	0,996
1:4	30,14	2,978	-209,4	2,185	1,940	2,264

Tabela 6.7 Dados obtidos por meio das curvas TG/DTG/DSC dos adsorventes preparados por meio da incorporação da DEA na SBA-15 em diferentes proporções utilizando fluido gasoso contendo 5% de CO₂ em N₂.

Amostra	Umidade + voláteis	Adsorção de CO ₂ (%)	ΔH de adsorção (J g ⁻¹)	Dessorção de CO ₂ (%)	2ª Adsorção CO ₂ (%)	2ª Dessorção
1:1	28,47	0,4411	34,06	5,768	0,519	3,576
1:2	31,49	0,8621	47,46	8,196	0,4957	4,309
1:4	30,72	0,9879	58,52	12,08	0,5411	8,771

6.4.1.2.3 Teste em reator

Foram realizados testes de adsorção em um reator com os materiais impregnados. Os resultados estão listados na Tabela 6.8. Os resultados referentes à primeira adsorção estão relacionados ao material virgem enquanto os demais processos foram realizados após primeira, segunda e terceira regeneração.

Os testes realizados em reator possibilitaram o trabalho com pressões elevadas, quando comparado ao estudo feito por Termogravimetria. Os resultados

mostraram que o aumento da pressão favoreceu o incremento de adsorção de CO₂ pelos materiais adsorventes utilizados. Entretanto, mais estudos devem ser realizados para melhor compreender o fenômeno.

Tabela 6.8. Resultados de adsorção de CO₂ realizados em reator com material virgem e com ciclos de regeneração

% CO ₂ alimentado	1ª adsorção Tempo (h)/ CO ₂ (kg)/ m ³ (absorvedor)	2ª adsorção Tempo (h)/ CO ₂ (kg)/ m ³ (absorvedor)	3ª adsorção Tempo (h)/ CO ₂ (kg)/ m ³ (absorvedor)	4ª adsorção Tempo (h)/ CO ₂ (kg)/ m ³ (absorvedor)
100	8,15 / 218,13	7,8 / 157,53	10 / 205,4k	10,7 / 214,96
90	17 / 433,17	12,7 / 251,35	15,0 / 302,06	15/301,9
85	18,4/469,88	14,65/286,64	17,7/347,01	17/338,06

6.5 CONCLUSÃO

Considerando a eficiência da captura de CO₂ das etanolaminas livres, a MEA foi a espécie que mostrou maior rendimento no processo de captura de CO₂ em relação à DEA e MDEA. Entretanto, o processo de regeneração compromete significativamente as propriedades da MEA, não permitindo que a solução seja utilizada posteriormente. Entretanto, o mesmo não foi observado com a DEA e MDEA. Os resultados mostraram que praticamente não há diminuição da eficiência da captura de CO₂ após um ou dois ciclos de regeneração. Dessa forma, considerando a possibilidade de utilização do material em diferentes ciclos de adsorção e dessorção, DEA e MDEA mostraram-se mais interessantes do que a MEA.

Os resultados mostraram que a incorporação da MEA à SBA-15 catalisa o

processo de decomposição da MEA, uma vez que se observa uma diminuição significativa da capacidade de captura de CO₂ em relação ao material livre e incorporado, além disso, há alteração da cor do material após a incorporação, indicando a ocorrência de transformações químicas.

O material incorporado com DEA não apresentou diferença em relação à DEA livre quando se refere ao primeiro processo de adsorção, todavia, a partir da segunda adsorção, observa-se um aumento aproximado de 10% na eficiência de captura de CO₂ em relação à etanolamina isolada.

A incorporação da MDEA à SBA-15 resultou em um aumento de aproximadamente 30% na eficiência de captura de CO₂, havendo também um incremento após vários ciclos de regeneração. A mistura MDEA/SBA-15 foi a que apresentou maior otimização das propriedades de captura de CO₂.

6.6 REFERÊNCIAS

CHEW, T.-L.; AHMAD, A.L.; BHATIA, S. Ordered mesoporous silica (OMS) as an adsorbent and membrane separation of carbon dioxide (CO₂). **Advances in Colloid and Interface Science**, v.153, n.1/2, p.43-57, 2010.

CHOI, S.; DRESE, J.H.; JONES, C.W. Adsorbent materials of carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. **ChemSusChem**, v.2, n.9, p.796-854, 2009.

D'ALESSANDRO, D.M.; SMIT, B.; LONG, J.R. Carbon dioxide capture: prospects of new materials. **Angewandte Chemie**, International Edition, v.49, n.35, p.6058-6082, 2010.

INTERGOVERNMENTAL PANEL OF CLIMATE CHANGE. **Climate change 2013: the physical science basis**. Geneva: IPCC, 2013. 27p. Disponível em: https://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/wg1/WG1AR5_SummaryVolume_FINAL.pdf. Acesso em: 02 maio 2015.

MOFARAH, M.; KHOJASTEH, Y.; KHALEDI, H. FARAHNAK, A. Design of CO₂ absorption plant for recovery of CO₂ from flue gases of gas turbine. **Energy**, v.33, n.8, p.1311–1319, 2008.

SAYARI, A.; BELMABKHOUT, Y.; SERNA-GUERRERO, R. Flue gas treatment via CO₂ adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v.171, n.3, p.760-774, 2011.

SHIMIZU, S.; SONG, C.; STRANO, M. Role of specific amine surface configurations for grafted surfaces: implications for nanostructured CO₂ adsorbents.

Langmuir, v.27, n.6, p.2861-2872, 2011.

CAPÍTULO VII – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo serão abordados os aspectos gerais do trabalho realizado, de modo a concluir e relacionar os estudos desenvolvidos nos capítulos III a VI.

“Agradeço todas as dificuldades que enfrentei; não fosse por elas, eu não teria saído do lugar. As facilidades nos impedem de caminhar. Mesmo as críticas nos auxiliam muito”

CHICO XAVIER

6.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Inicialmente, a SBA-15 foi sintetizada conforme metodologia já aplicada em nosso grupo de pesquisa, numa tentativa de substituição do meio ácido clorídrico por sulfúrico, entretanto, o material produzido não apresentou bons resultados, uma vez que as características do material obtido foram muito diferentes daquelas esperadas. Não apresentaram propriedades de superfície e texturais que justificasse prosseguir com os estudos. Em vista disso os estudos foram executados com amostras de SBA-15 obtidas pelo método convencional.

Por meio da TG e DSC foi possível monitorar a extração do surfatante presente na SBA-15 empregando vários solventes. Entre estes, o metanol foi aquele que apresentou maior eficiência de extração, se tornando uma alternativa interessante para remoção parcial do surfatante presente na SBA-15. Entretanto, diferentemente dos demais solventes, há indícios da ocorrência de interações entre este solvente e o surfactante, mas esse fato não impediu que as amostras tivessem suas propriedades melhoradas. Os resultados mostraram que não são necessários longos períodos de extração, uma vez que não foram observadas diferenças significativas quando se realiza extrações durante 6, 24 e 48 h. Independente do solvente empregado para remoção do surfatante, esta não ocorre completamente e, portanto, ainda é necessária a etapa de calcinação. Por outro lado, no caso das amostras em que se extraiu a maior parte do surfatante a calcinação é menos agressiva para os materiais. Verificou-se que, em alguns casos, as amostras de SBA-15 obtidas após o processo de extração tiveram suas propriedades (área superficial, tamanho de poros e volumes de poros) melhoradas. Os materiais que apresentaram as melhores propriedades foram aqueles em que o percentual de surfatante removido foi maior. Isto evidenciou que, mesmo não sendo possível a remoção total do surfatante, a extração por Soxhlet pode representar uma alternativa

na síntese da SBA-15, uma vez que, minimiza a etapa de calcinação e conduz a materiais com propriedades de superfícies e texturais melhoradas.

Os resultados de análise térmica confirmaram que as etanolaminas estudadas para incorporação da SBA-15 apresentam a seguinte ordem de estabilidade térmica: MEA < MDEA < DEA < TEA. As curvas TG/DTG da DEA mostraram duas etapas de perda de massa. A primeira é decorrente de uma reação intramolecular que leva à formação da MEA e óxido de etileno e a segunda devido à volatilização e/ou decomposição térmica da espécie.

Por meio da TG foi possível realizar estudos cinéticos envolvendo a volatilização e/ou decomposição térmica destes materiais, permitindo estimar a energia de ativação e também o tempo necessário para que os eventos térmicos ocorram quando estes materiais são submetidos a uma determinada temperatura.

A incorporação de diferentes etanolaminas à SBA-15 mostrou-se como uma alternativa interessante para a captação de CO₂. Devido ao preenchimento dos poros da SBA-15, a estabilidade térmica das aminas é aumentada e isso dificulta a decomposição/volatilização do material.

A caracterização do material após a incorporação das etanolaminas à sílica mostrou que não houve perdas das propriedades estruturais da SBA-15. Técnicas como a TG e medidas de adsorção de N₂ auxiliaram na caracterização e quantificação das etanolaminas presentes nos poros da sílica.

A MDEA foi a etanolamina que apresentou o segundo maior rendimento no processo de captura de CO₂ e praticamente não se observou a diminuição da eficiência de adsorção quando o processo foi repetido várias vezes. Não se observou diferenças significativas após o segundo e terceiro ciclo de adsorção.

Os resultados mostram que a MEA é a espécie que apresenta a melhor eficiência de captura de CO₂, porém, é a espécie menos estável, entre as etanolaminas estudadas. A MDEA foi a espécie que apresentou a maior estabilidade

no processo de captura de CO₂. Esse fato está associado ao impedimento estérico em cada uma das moléculas. A MEA, por ser uma amina primária e apresentar menor impedimento estérico, a reação com CO₂ é facilitada, entretanto, por apresentar menor massa molar e menor possibilidade de realização de interações de hidrogênio, é a espécie mais volátil e menos estável. Por outro lado, apesar da alta estabilidade térmica da TEA em relação às demais etanolaminas, praticamente não apresenta interação com o CO₂ devido ao elevado impedimento estérico.

Comparando o comportamento das etanolaminas livres e incorporadas à SBA-15 no processo de captura de CO₂, observou-se que o material incorporado apresentou menor perda da eficiência de captura de CO₂ após a primeira regeneração. A eficiência do processo é menor após a regeneração quando se utiliza as etanolaminas livres. A MEA praticamente não pode ser utilizada após a primeira regeneração, pois há alterações nas propriedades do material, diminuindo drasticamente a eficiência de captura de CO₂. Também, foram observadas alterações no material incorporado à SBA-15, como por exemplo, a alteração da cor da amostra.

As amostras de sílica incorporadas com DEA e MDEA apresentaram aumento de rendimento no processo de captura de CO₂ em relação às espécies livre. O rendimento mais significativo ocorre quando se utilizou a MDEA, que apresentou rendimento próximo a 100%. Este estudo mostrou que o uso das etanolaminas, especialmente a MDEA, incorporada a SBA-15 pode ser uma alternativa na separação de misturas de gasosas decorrentes de processos industriais que liberam CO₂ e na etapa de extração do petróleo. No entanto, outros estudos devem ser realizados para estes fins, de modo a averiguar o comportamento dos materiais desenvolvidos em escalas mais próximas da realidade a ser aplicada.

SÚMULA CURRICULAR

Nome: Simone Garcia de Ávila

Naturalidade: São Caetano do Sul, SP, 27/09/1983

FORMAÇÃO/ EDUCAÇÃO

✓ **E.E Dona Idalina Macedo Costa Sodré, São Caetano do Sul, SP, 2001.**

✓ **Centro Universitário Fundação Santo André, Santo André, SP, 2008**

- Licenciatura Plena em Química;
- Bacharelado em Química com Atribuições Tecnológicas;

Prêmio Lavoisier – CRQ: Eleito melhor aluno do curso no período de 2004-2008 (Prêmio concedido pelo Conselho Regional de Química – 4ª Região);

✓ **Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2009.**

Mestrado em Química/ Química Analítica

Dissertação: Determinação de Íons Solúveis em Água na Atmosfera de São Paulo.

Orientador: Dra. Pérola de Castro Vasconcellos

Bolsista do CNPq

OCUPAÇÃO PRINCIPAL

Bolsista de Doutorado do CNPq

LIVROS PUBLICADOS

Ser Protagonista, Edições SM, 2013.

Livros destinado ao ensino de Química na Ensino Médio

Material encontra-se em sua segunda edição (2015).

APÊNDICE 1. Trabalhos Publicados em Eventos Científicos

1. ÁVILA, S.G. e MATOS, J. R. Aplicação da análise térmica na quantificação de surfatante em sílicas sba-15 isoladas na extração por solvente via soxhlet. Trabalho apresentado na forma de pôster no **16° Encontro Nacional de Química Analítica**, realizado entre 23 e 26 de outubro de 2011, Campos do Jordão, SP, Brasil, nº AT-011.
2. ÁVILA, S.G. e MATOS, J.R. Decomposição térmica de adsorventes de CO₂ livres e incorporados em matriz de sílica mesoporosa ordenada. Trabalho apresentado na forma de pôster no **VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Panamericano de Análise Térmica e Calorimetria**, realizado entre 01 a 04 de abril de 2012, Campos do Jordão, SP, Brasil, nº 310C.
3. ÁVILA, S.G.; LIMA, L.C.B.; MATOS, J.R. Análise térmica aplicada no monitoramento da extração do surfatante via soxhlet em sílica mesoporosa-SBA-15. Trabalho apresentado na forma pôster no **VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Panamericano de Análise Térmica e Calorimetria**, realizado entre 01 a 04 de abril de 2012, Campos do Jordão, SP, Brasil, nº 311H.
4. SILVA, V.B.; LEITE, H.D.; LIMA, C.R.R.C.; ÁVILA, S.G.; MATOS, J.R.; SANTORO, M.I.R.M. Avaliação da estabilidade térmica do etinilestradiol e drospiridona em contraceptivos orais por técnicas termoanalíticas. Trabalho apresentado na forma pôster no **VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Panamericano de Análise Térmica e Calorimetria**, realizado entre 01 a 04 de abril de 2012, Campos do Jordão, SP, Brasil, nº 330A.
5. ÁVILA, S.G. **Adsorção de CO₂: Tendência, desafios e possibilidades.**

Trabalho apresentado na forma oral na XV Semana de Ciências do Centro Universitário Fundação Santo André, em 13 de setembro de 2012, Santo André, SP, Brasil.

6. MOTTA, R.; BERNUCCI, L.; VASCONCELLOS, P.C.; ÁVILA, S.G. Emissions of warm and hot mix asphalts in laboratory. Trabalho apresentado na forma oral no **2 nd International Symposium on Asphalt, Pavements and Environment**, realizado entre 01 a 03 de outubro de 2012, Fortaleza, CE, Brasil.
7. ÁVILA, S.G.; LOGLI, M.A.; MATOS, J. R. Caracterização termoanalítica da trietanolamina (TEA). Trabalho apresentado na forma de pôster no **5º Congresso Ibero Americano de Química Analítica e 2º Congreso Uruguayo de Química Analítica**, realizado entre 07 a 10 de outubro de 2012, Montevideu, Uruguai.
8. SILVA, V.B.; ÁVILA, S.G.; LIMA, C.R.R.C.; LEITE, H.D.; MATOS, J. R.; SANTORO, M.I. R.M. Caracterização físico-química e termoanalítica do etinilestradiol utilizando TG/DTG, DSC, FTIR e Análise Elementar. Trabalho apresentado na forma de pôster no **5º Congresso Ibero Americano de Química Analítica e 2º Congreso Uruguayo de Química Analítica**, realizado entre 07 a 10 de outubro de 2012, Montevideu, Uruguai.
9. LIMA, C.R.R.C.; ÁVILA, S. G.; MATOS, J. R. Contribuição da análise térmica para a caracterização química e termoanalítica de manteiga de Ucuuba (*Virola sebifera Aubl.*). Trabalho apresentado na forma de pôster no **5º Congresso Ibero Americano de Química Analítica e 2º Congreso Uruguayo de Química Analítica**, realizado entre 07 a 10 de outubro de 2012, Montevideu, Uruguai.

10. LIMA, C.R.R.C.; ÁVILA, S. G.; MATOS, J. R. Caracterização físico-química e termoanalítica da manteiga de Bacuri (*Platonia insignis* Mart.). Trabalho apresentado na forma de pôster no **5º Congresso Ibero Americano de Química Analítica e 2º Congreso Uruguayo de Química Analítica**, realizado entre 07 a 10 de outubro de 2012, Montevideu, Uruguai.
11. ÁVILA, S.G.; LOGLI, M.A.; MATOS, J. R. Estudo cinético da decomposição térmica da monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) e trietanolamina (TEA). Trabalho apresentado na forma oral no **2º Congresso Brasileiro de CO₂ na Indústria do Petróleo, Gás e Biocombustível**, realizado entre 08 a 10 de abril de 2013, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
12. ÁVILA, S.G; FLORES, R.L.R.; CUNHA, L.S.; LIMA, C.R.R.C.; MATOS, J. R. Kinetic study of the thermal decomposition of the diethanolamine (DEA) free and incorporated in solid matrices of mesoporous ordered silica. Trabalho apresentado na forma de pôster no **IV Encontro da Pós Graduação IQ-USP**, realizado entre 04 e 6 de setembro de 2013, São Paulo, Brasil.
13. ÁVILA, S.G; MATOS, J. R. Kinetic study of the thermal decomposition of the diethanolamine (DEA) free and incorporated in solid matrices of mesoporous ordered silica. Trabalho apresentado na forma de pôster no **European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes**, realizado entre 08 e 13 de setembro de 2013, Sevilha, Espanha.
14. ÁVILA, S.G; LISBÔA, J.C.F. The use of water as tool for a generation of a scientific knowledge. Trabalho apresentado na forma de pôster no **IUPAC 23rd International Conference on Chemistry Education**, realizado entre 13 e 18 de julho de 2014, Toronto, Canadá.
15. ÁVILA, S.G.; MATOS, J.R. Colored iron compounds: an experimental proposal

for beginners in Chemistry, using low cost materials. Trabalho apresentado na forma de pôster no **IUPAC 23rd International Conference on Chemistry Education**, realizado entre 13 e 18 de julho de 2014, Toronto, Canadá.

16. ÁVILA, S.G.; MATOS, J.R. Estudo cinético da decomposição térmica da metildietanolamina (MDEA) utilizando método gravimétrico não isotérmico (Método de Ozawa). Trabalho apresentado na forma de pôster no **IX Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria**, realizado entre 9 e 12 de novembro de 2014, Serra Negra- SP, Brasil.
17. FLORES, R.L.R.; ÁVILA, S.G.; OLIVEIRA, J.F.; CARVALHO, F.M.S.; MATOS, J.R. Estudo termoanalítico e espectroscópico do albendazol. Trabalho apresentado na forma de pôster no **IX Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria**, realizado entre 9 e 12 de novembro de 2014, Serra Negra- SP, Brasil.
18. FLORES, R.L.R.; ÁVILA, S.G.; OLIVEIRA, J.F.; CARVALHO, F.M.S.; ARAÚJO, G.L.B.; MATOS, J.R. Caracterização físico-química e termoanalítica do glanciclovir. Trabalho apresentado na forma de pôster no **IX Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria**, realizado entre 9 e 12 de novembro de 2014, Serra Negra- SP, Brasil.

APÊNDICE 2 : Participação em Cursos, Palestras e Simpósios

2012

- **Catálise Heterogênea.** Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil. Carga horária: 9 horas.
- **XXV Semana de Ciências** – Fundação Santo André. **Palestra ministrada:**

Adsorção de CO₂: Desafios e Possibilidades. Centro Universitário Fundação Santo André, Santo André, Brasil.

2013

- **Cristalografia Básica e Método Rietveld.** Universidade Federal do ABC, Santo André, Brasil. Carga horária: 8 horas.
- **Mini Curso Comunicação.** XX Semana da Química, IQ-USP. Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil. Carga horária: 4 horas.
- **Informações Quantitativas da Estrutura Eletrônica.** Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil. Carga horária: 2 horas.
- **RMN – Brincando de Quebra- Cabeça em Nível Molecular.** Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, Brasil. Carga horária: 1hora.
- **Preparo de Amostra para Técnicas Espectroanalíticas.** Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, Brasil. Carga horária: 1hora.
- **Satellite Meeting of 6th International Conference of Polyphenols and Health and VIII Meeting of the Society for Free Radical Biology and Medicine-South America.** Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.
- **XII Simpósio de Biossegurança e Descartes de Produtos Químicos Perigosos em Instituições de Ensino e Pesquisa.** Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil. Carga horária: 8 horas.
- **30ª Semana da Química,** IQ-USP, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil. Realizado entre 23 e 27 de setembro de 2013.

2014

- **A arte da Perfumaria.** Semana da Química, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil;
- **Biodiversidade e Ciclagem de Nutrientes.** Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, São Paulo, Brasil. Carga horária: 4 horas.
- **Brazil- Canada Molecular Sciense Workshop.** Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.
- **Curso Avançado de Análise Térmica – Cinética,** IX CBRATEC, Serra Negra – SP, Brasil;
- **Curso Técnico: Inventário de Emissões de Gases do Efeito Estufa: Gestão para uma Economia de Baixo Carbono,** Conselho Regional de Química – IV Região, São Paulo, Brasil.
- **Escola de Inverno de Radiofarmácia e Radioquímica,** Instituto de Radiologia, Faculdade de Medicina da USP, São Paulo, Brasil.
- **I Fórum de Ensino Superior de Química,** Conselho Regional de Química – IV Região, São Paulo, Brasil.
- **Mini-curso: An Introdution to Pratical Green Chemistry,** University of Toronto, IUPAC 23 rd International Congress on Chemistry Education, Toronto, Canada.
- **Nanotecnologias: Desenvolvimento, Oportunidade e Desafios,** Conselho Regional de Química – IV Região, São Paulo, Brasil.
- **Pegada de Carbono de Produtos: A Tendência da Indústria Química,** Conselho Regional de Química – IV Região, São Paulo, Brasil.
- **Semana da Química/ Matemática 2014.** Universidade Anhanguera de São Paulo – UNIAN. **Mini -curso ministrado: Principais Reações do Fe: Síntese de Compostos e Estudo de Equilíbrios Químicos.** Santo André, Brasil.

- **Algas marinhas como fonte de antioxidantes naturais: análise dos resultados de *Halimeda spp* e *Bryothamnion sp***, Faculdade de Ciências Farmacêuticas da USP, São Paulo, Brasil.
- **Atmosferas Explosivas**, EDUTECH Ambiental, São Paulo, Brasil.
- **Boas Práticas de Fabricação para a Indústria de Alimentos**, Conselho Regional de Química-IV Região. São Paulo, Brasil.
- **Correlação PK/PD no controle das infecções hospitalares em pacientes críticos**, Faculdade de Ciências Farmacêuticas da USP, São Paulo, Brasil.
- **Entendendo a Responsabilidade Técnica**, Conselho Regional de Química-IV Região. São Paulo, Brasil.
- **II Fórum de Ensino Superior de Química: Sustentabilidade e Inovações Tecnológicas**, Conselho Regional de Química – IV Região, São Paulo, Brasil.
- **III Fórum de Recursos Hídricos**, Conselho Regional de Química – IV Região, São Paulo, Brasil.
- **Geoprocessamento Aplicado a Estudos Ambientais**, EDUTECH Ambiental, São Paulo, Brasil.
- **Licenciamento Ambiental: Aspectos Técnicos e Jurídicos**, EDUTECH Ambiental, São Paulo, Brasil.
- **Maison de la Beauté: Tendências Cosméticas Internacionais**, Faculdade de Ciências Farmacêutica da USP, São Paulo, Brasil.
- **Microrreatores na Síntese de Fármacos**, Faculdade de Ciências Farmacêutica da USP, São Paulo, Brasil.
- **O sucesso da redução de tamanho de partícula na indústria farmacêutica: “tecnologia de moagem e mistura & caracterização de tamanho”**, Faculdade de Ciências Farmacêutica da USP, São Paulo, Brasil.

- **Operação de Estação de Tratamento de Efluentes: Processos Físicos Químicos e Biológicos**, EDUTECH Ambiental, São Paulo, Brasil.
- **Parcerias em P&D como forma de potencializar a cadeia de valor**, Faculdade de Ciências Farmacêuticas da USP, São Paulo, Brasil.
- **Perícia Ambiental**, EDUTECH Ambiental, São Paulo, Brasil.
- **Princípios de Toxicologia Forense**, Faculdade de Ciências Farmacêuticas da USP, São Paulo, Brasil.
- **Produção de L-asparaginase extracelular: da bioprospecção à engenharia de um biofármaco anti leucêmico**, Faculdade de Ciências Farmacêuticas da USP, São Paulo, Brasil.
- **Remediação Ambiental**, EDUTECH Ambiental/ Conselho Regional de Químicas – IV Região, São Paulo, Brasil.
- **Responsabilidade Técnica na Área de Alimentos e Bebidas**, Conselho Regional de Química – IV Região, São Paulo, Brasil.
- **Responsabilidade Técnica na Área de Saneantes**, Conselho Regional de Química – IV Região, São Paulo, Brasil.
- **Semana da Química – Centro Universitário Fundação Santo André. Minicurso ministrado: Análise Térmica: Princípios Básicos e Aplicações**, Santo André, SP, Brasil.
- **Semana da Química – Universidade Cruzeiro do Sul. Palestra ministrada: Adsorção de CO₂: Desafios e Possibilidades**. Universidade Cruzeiro do Sul, São Paulo, Brasil.
- **Toxicologia Forense: Princípios e Aplicações**, Faculdade de Ciências Farmacêuticas da USP, São Paulo, Brasil.
- **Transition Metal Catalysis as an entry to diversity – oriented synthesis of**

heterocycles, Faculdade de Ciências Farmacêuticas da USP, São Paulo, Brasil.

- **V Escola de Separações, Instituto de Química**, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil.
- **Validação de Metodologia Analítica**, Conselho Regional de Química – IV Região, São Paulo, Brasil.
- **VIBROS III - Curso de Espectroscopia Vibracional Prof. Oswaldo Sala**, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.

APÊNDICE 3: Artigos

Publicados

1. ÁVILA, S. G. ; CARDOSO, E. F. ; VASCONCELLOS, S. ; PEREIRA, T. C. A. ; SOTELO, A. F. . Recuperação de gases residuais de enxofre(s) e reaproveitamento como matéria prima na síntese de ácido sulfúrico (H₂SO₄). **Ensaio e Ciência** (Campo Grande. Impresso), v. 18, p. 163-172, 2015.
2. LIMA, C. R. R. C ; ÁVILA, S. G. ; MATOS, J. R. . Kinetic Study Thermal Decomposition Of Bacuri (*Platonia insignis* Mart.) and Ucuúba (*Virola sebifera* Aubl.) Butter Using TG-Isothermic Method. **Latin American Journal of Pharmacy**, v. 34, p. 364-369, 2015.
3. ÁVILA, S. G. ; LOGLI, M. ; MATOS, J. R. . Kinetic study of the thermal decomposition of monoethanolamine (MEA), diethanolamine (DEA), triethanolamine (TEA) and methyldiethanolamine (MDEA). **International Journal of Greenhouse Gas Control** , v. 42, p. 666-671, 2015.
4. ÁVILA, S. G. ; Motta, R. ; VASCONCELLOS, P.C. ; BERNUCCI, L. ; CORNETI, T. . Comparison of the n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons concentrations in the atmosphere during the preparation of warm and hot mixtures asphalt for pavements. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, p. 1501-1505, 2012.
5. ÁVILA, S. G. ; ROCHA, G. O. ; VASCONCELLOS, P.C. ; SOUZA, D. Z. ; REIS, E. A. ; OLIVEIRA, P. V. ; SANCHEZ-CCOYLLO, O. . Seasonal distribution of airborne trace elements and water-soluble ions in São Paulo Megacity, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, p. 1915, 2012.
6. VASCONCELLOS, P.C. ; SOUZA, D. Z. ; ÁVILA, S. G. ; ARAÚJO, M. P. ; NAOTO, E. ; NASCIMENTO, K. H. ; CAVALCANTE, F. S. ; SANTOS, M. Dos ; SMICHOWSKI, P. ; BEHRENTZ., E. Comparative study of the atmospheric chemical composition of three South American cities. **Atmospheric Environment** (1994) , v. 45, p. 5770-5777, 2011.

FICHA DE ALUNOS EGRESSOS

Nome: Simone Garcia de Ávila

Telefone: +55 (11) 3091-2698

Endereço: Av. Prof. Lineu Prestes, 748 Bloco 8 Inferior, salas 800/801,
Cidade Universitária, São Paulo, SP, Brasil.

E-mail: simonegavila@usp.br

Home Page:

Twitter:

Blog:

Facebook:

SKYPE: avilasimonegarcia

Observações e sugestões para CPG:

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....