



Universidade Federal do Rio de Janeiro  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
de Processos Químicos e Bioquímicos

IMPREGNAÇÃO DE QUITOSANA EM SÍLICAS MESOPOROSAS  
PARA A CAPTURA DE CO<sub>2</sub>.

Dayanne Evelyn Firmo de Oliveira

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como cumprimento parcial dos requisitos para o grau de Mestre em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Claudio J. A. Mota, D.Sc.

Co-Orientadora: Prof. Ana Lúcia Lima, D.Sc.

Agosto/2020

IMPREGNAÇÃO DE QUITOSANA EM SÍLICAS MESOPOROSAS PARA A CAPTURA DE CO<sub>2</sub>.

Dayanne Evelyn Firmo de Oliveira

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS (EPQB) DA ESCOLA DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS.

Examinada por:

---

Prof. Claudio Jose de Araujo Mota, D.Sc.

---

Prof. Ana Lúcia Lima, D.Sc.

---

Prof. Armando Lucas Cherem da Cunha, DSc.

---

Prof. Emerson Schwingel Ribeiro, DSc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

AGOSTO/2020

FO48ii Firmo de Oliveira, Dayanne Evelyn  
IMPREGNAÇÃO DE QUITOSANA EM SÍLICAS MESOPOROSAS  
PARA A CAPTURA DE CO2. / Dayanne Evelyn Firmo de  
Oliveira. -- Rio de Janeiro, 2020.  
65 f.

Orientador: Claudio José de Araujo Mota.  
Coorientadora: Ana Lúcia Lima.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do  
Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós  
Graduação em Engenharia de Processos Químicos e  
Bioquímicos, 2020.

1. Quitosana. 2. Silicas Mesoporosas. 3. MCM-41.  
4. SBA-15. 5. Adsorção de CO2. I. de Araujo Mota,  
Claudio José, orient. II. Lima, Ana Lúcia,  
coorient. III. Título.

## Agradecimentos

Agradeço primeiramente à Deus, pela oportunidade concedida a mim, de me qualificar profissionalmente e por me dar forças para trilhar essa jornada.

À minha família que me apoia em minhas escolhas, celebra minhas conquistas e se faz presente nos momentos difíceis.

Aos meus amigos, companheiros de todas as horas, agradeço pela amizade, pela compreensão e por tornarem minha vida mais leve e feliz.

Aos meus orientadores, meu profundo obrigado pela oportunidade de participar desse projeto, pela confiança depositada no meu trabalho e por se colocarem a disposição para me ajudar e tornar essa jornada menos penosa.

À comunidade LARHCO que me recebeu e acolheu carinhosamente. A todos os profissionais do grupo que me auxiliaram durante os experimentos. Agradeço por tornarem a rotina de trabalho mais prazerosa e divertida.

Aos professores da banca que prontamente aceitaram ao convite

À Shell pelo financiamento desse projeto.

E a todos que de alguma maneira contribuíram com esse trabalho.

Resumo da Dissertação de Mestrado apresentada ao EPQB/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.).

## IMPREGNAÇÃO DE QUITOSANA EM SÍLICAS MESOPOROSAS PARA A CAPTURA DE CO<sub>2</sub>.

Dayanne Evelyn Firmo de Oliveira

Agosto / 2020

Orientador: Prof. Cláudio Jose de Araujo Mota, D.Sc.

Programa: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Quitosana, um biopolímero natural contendo grupos aminos na estrutura, foi impregnada por via úmida sobre sílicas mesoporosas MCM-41 e SBA-15, em diferentes proporções mássicas (20 a 50%) para uso em captura de CO<sub>2</sub>. As análises de caracterização por FTIR e CHN confirmaram a presença da quitosana nos suportes, indicando que a impregnação foi bem sucedida. No entanto, para os adsorventes à base de MCM-41, a análise de DRX revelou uma diminuição do grau de ordenação da estrutura do suporte após a impregnação. Já para os adsorventes à base de SBA-15 o grau de ordenação foi mantido, conforme revelado por DRX. A sílica mesoporosa SBA-15 apresenta maior estabilidade térmica e estrutural por possuir uma maior espessura de parede de poro, o que pode explicar a preservação da estrutura organizada após o processo de impregnação. Os ensaios de adsorção de CO<sub>2</sub> revelaram que o suporte de SBA-15 impregnado com o maior teor de quitosana apresentou a maior capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub>, a 25 °C e 1 atm. A explicação pode estar, muito provavelmente, relacionada ao maior volume de poros e, assim, permitir uma maior difusão do CO<sub>2</sub> no interior dos poros do adsorvente, disponibilizando, também, um maior percentual de sítios básicos disponíveis para adsorção. Em comparação com a quitosana de partida, todos os materiais impregnados apresentaram maiores valores de adsorção de CO<sub>2</sub>, indicando que a impregnação levou à uma melhor exposição dos grupos amino básicos do biopolímero.

**Palavras-chave:** Quitosana, sílica mesoporosa, MCM-41, SBA-15, adsorção de CO<sub>2</sub>

Abstract of Master's thesis presented to EPQB/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.).

## IMPREGNATION OF CHITOSAN IN MESOPOROUS SILICES FOR CO<sub>2</sub> CAPTURE.

Dayanne Evelyn Firmo de Oliveira

August / 2020

Advisor: Prof. Claudio Jose de Araujo Mota, D.Sc.

Program: Chemical and Biochemical Process Engineering

Chitosan, a natural biopolymer containing amino groups in the structure, was impregnated by wet way on mesoporous silicas MCM-41 and SBA-15, in different mass proportions (20 to 50%) for use in CO<sub>2</sub> capture. Characterization analyzes by FTIR and CHN confirmed the presence of chitosan in the substrates, indicating that the impregnation was successful. However, for MCM-41 based adsorbents, XRD analysis revealed a decrease in the degree of ordering of the support structure after impregnation. As for SBA-15 adsorbents, the degree of ordering was maintained, as revealed by DRX. Mesoporous silica SBA-15 has greater thermal and structural stability due to its greater pore wall thickness, which may explain the preservation of the organized structure after the impregnation process. The CO<sub>2</sub> adsorption tests revealed that the SBA-15 support impregnated with the highest chitosan content showed the highest CO<sub>2</sub> adsorption capacity, at 25 °C and 1 atm. The explanation may, most likely, be related to the greater volume of pores and, thus, allow a greater diffusion of CO<sub>2</sub> inside the pores of the adsorbent, also making available a higher percentage of basic sites available for adsorption. In comparison with the starting chitosan, all the impregnated materials showed higher CO<sub>2</sub> adsorption values, indicating that the impregnation led to a better exposure of the basic amino groups of the biopolymer.

**Keywords:** Chitosan, mesoporous silica, MCM-41, SBA-15, CO<sub>2</sub> adsorption

# Conteúdo

Lista de Figuras .....	viii
Lista de Tabelas .....	ix
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>3</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
3.1 CONTEXTUALIZAÇÃO DO PROBLEMA .....	4
3.2 CAPTURA DE CO <sub>2</sub> .....	7
<b>3.2.1 Pré-Combustão.....</b>	<b>7</b>
<b>3.2.2 Pós-Combustão .....</b>	<b>8</b>
<b>3.2.3 Oxi-Combustão.....</b>	<b>8</b>
3.3 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO DE CO <sub>2</sub> .....	9
3.3.1 Absorção.....	9
3.3.2 Adsorção.....	11
3.3.3 Separação por Membranas .....	12
3.3.4 Destilação Criogênica .....	12
3.4 ADSORVENTES MESOPOROS PARA A CAPTURA DE CO <sub>2</sub> .....	13
3.4.1 Síntese dos Materiais Mesoporosos .....	18
3.4.2 Mecanismo de Adsorção de CO <sub>2</sub> .....	19
3.5 A QUITOSANA .....	20
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>22</b>
4.1 MATERIAIS .....	22
4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	22
4.3 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS.....	25
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>28</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	28
5.1.1 Difração de Raios X.....	28
5.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho .....	31
5.1.3 Isotermas de Adsorção e Dessorção de N <sub>2</sub> .....	35
5.1.4 Análise Elementar.....	38
5.1.5 Análise Termogravimétrica.....	39
5.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE CO <sub>2</sub> .....	46
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>51</b>

# Lista de Figuras

<b>Figura 1:</b> Concentração média global de CO <sub>2</sub> na atmosfera. FONTE: NOAA, 2020. ....	4
<b>Figura 2:</b> Emissão global de CO <sub>2</sub> relacionada à energia. Fonte: (IEA, 2020).....	5
<b>Figura 3:</b> Consumo de energia por categoria. FONTE: BP, 2020. ....	6
<b>Figura 4:</b> Tecnologias para realização de captura de CO <sub>2</sub> . FONTE: IPCC, 2018 .....	9
<b>Figura 5:</b> Representação estrutural das espécies a) MCM-41, b) MCM-48 e c) MCM-50. Fonte: COSTA et al, 2012 .....	14
<b>Figura 6:</b> Representação estrutural da SBA-15. Fonte: ROBERTS et al, 2014.....	15
<b>Figura 7:</b> Tipos de isotermas de adsorção. Fonte: (IUPAC, 2015).....	15
<b>Figura 8:</b> Regiões da isoterma do tipo IV (a). Fonte: (SCHWANKE e PERGHER 2012).....	17
<b>Figura 9:</b> Tipos de histereses. Fonte: (IUPAC, 2015). ....	18
<b>Figura 10:</b> Mecanismo para a síntese de MCM-41 e SBA-15. Fonte: Adaptado de GIBSON, 2014. ....	19
<b>Figura 11:</b> Adsorção de CO <sub>2</sub> em suportes de sílica impregnados com uma amina primária. ....	20
<b>Figura 12:</b> Estrutura molecular da quitosana. Fonte: Adaptado de SNEDDON, 2015.....	21
<b>Figura 13:</b> Etapas da impregnação. ....	24
<b>Figura 14:</b> Termobalança XEMIS para ensaios de adsorção.....	27
<b>Figura 15:</b> Representação da seção plana da estrutura hexagonal de poros. Fonte: Adaptado de JOHANSSON, 2010.....	28
<b>Figura 16:</b> Difratoograma da MCM-41 e das espécies impregnadas com quitosana.....	29
<b>Figura 17:</b> Difratoograma da SBA-15 e das espécies impregnadas com quitosana.....	30
<b>Figura 18:</b> Espectro de FTIR dos suportes MCM-41 e SBA-15 calcinados e não calcinados. ....	31
<b>Figura 19:</b> Espectro de FTIR da MCM-41 e das espécies impregnadas.....	32
<b>Figura 20:</b> Espectro de FTIR da quitosana com realce da região entre 400 e 1600 cm <sup>-1</sup> . ....	33
<b>Figura 21:</b> Representação dos grupos funcionais da quitosana e quitina. ....	34
<b>Figura 22:</b> Espectro de FTIR da SBA-15 e das espécies impregnadas. ....	34
<b>Figura 23:</b> Isotermas de adsorção de N <sub>2</sub> dos adsorventes a base de MCM-41. ....	36
<b>Figura 24:</b> Isotermas de adsorção de N <sub>2</sub> dos adsorventes a base de SBA-15. ....	36
<b>Figura 25:</b> Curvas TG e DTG da MCM-41.....	40
<b>Figura 26:</b> Curvas TG e DTG da SBA-15. ....	41
<b>Figura 27:</b> Curvas TG e DTG da quitosana.....	41
<b>Figura 28:</b> Curvas TG da MCM-41 e das espécies impregnadas. ....	42
<b>Figura 29:</b> Curvas TG da SBA-15 e das espécies impregnadas. ....	44



## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1:</b> Lista de reagentes utilizados no procedimento experimental. ....	22
<b>Tabela 2:</b> Nomenclatura dos adsorventes sintetizados e suas composições em massa de quitosana por grama de suporte .....	24
<b>Tabela 3:</b> Atribuição das bandas observadas nos espectros na região do infravermelho. ....	35
<b>Tabela 4:</b> Propriedades texturais dos suportes MCM-41 e SBA-15 puros e impregnados. ....	38
<b>Tabela 5:</b> Análise elementar dos adsorventes e o conteúdo de nitrogênio. ....	39
<b>Tabela 6:</b> Perda de massa da MCM-41 e das espécies impregnadas. ....	43
<b>Tabela 7:</b> Perda de massa da SBA-15 e das espécies impregnadas. ....	44
<b>Tabela 8:</b> Verificação do teor de quitosana impregnada pelas técnicas CHN e TGA. ....	45
<b>Tabela 9:</b> Potencial de adsorção de CO <sub>2</sub> dos adsorventes à base de MCM-41 e SBA-15. ....	47
<b>Tabela 10:</b> Comparação da capacidade de adsorção de diferentes adsorventes. ....	48

## 1 INTRODUÇÃO

O crescente consumo mundial de energia atingiu, em 2018, um aumento de 2,3%; aproximadamente o dobro da taxa média de crescimento desde 2010. Como resultado, as emissões globais de CO<sub>2</sub> aumentaram 1,7% nesse mesmo ano, alcançado uma marca histórica de 33,1 Gt CO<sub>2</sub> emitido. Dessa forma, os esforços para a redução das emissões de gases de efeito estufa (GEE) devem se concentrar, principalmente, no setor energético, já que as emissões de CO<sub>2</sub> são sobretudo oriundas da queima de combustíveis fósseis (IEA, 2019).

Dessa maneira, muitos estudos estão voltados para o desenvolvimento de técnicas e de novos materiais que possam separar o CO<sub>2</sub> de outros gases emitidos. Sendo assim, tecnologias de Captura e Estocagem de Carbono (CCS) se destacam como uma alternativa viável para a mitigação dos efeitos dos gases estufa na atmosfera. Pode-se capturar o CO<sub>2</sub> em processos de oxi-combustão, pré-combustão e pós-combustão, sendo este último executável para plantas emissoras de CO<sub>2</sub> e de geração de energia, sejam elas novas ou já existentes (KHRAISHEH, 2020).

A absorção química é uma tecnologia amplamente difundida para a captura de CO<sub>2</sub> em fluxos de gás natural, efluentes gasosos de refinaria e gás de síntese. No entanto, esse processo requer um alto consumo de energia para regenerar o solvente, além da degradação térmica e oxidativa da amina por outros componentes presentes nos gases de combustão, como SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, HCl e O<sub>2</sub>. Além disso, os absorventes apresentam alta toxicidade e seu emprego pode provocar corrosão de equipamentos (SAMANTA, 2012, SNEDDON, 2015).

A adsorção tem se destacado por ser um processo capaz de atingir fluxos de alta pureza e com baixo consumo de energia (SERNA-GUERRERO & SAYARI, 2010). Além de ser um método fácil de ser implementado nas usinas de energia já existentes, também pode ser empregada tanto em sistemas de pré-combustão quanto em pós-combustão, uma vez que esse processo pode ser adaptado para uma extensa faixa de temperatura e pressão (BUI, 2018).

Nesse sentido, muitos materiais adsorventes foram desenvolvidos para esse fim. Os suportes de sílica mesoporosa, MCM-41 e SBA-15, são considerados excelentes adsorventes devido à sua estrutura de poros uniforme hexagonal, alta área superficial e estabilidade térmica (BARBOSA, 2011). No entanto, a superfície da sílica, sem qualquer funcionalização, fornece interações fracas e, portanto, baixa capacidade de adsorção (NANDA, 2016; RAO, 2017).

Assim, para aumentar o potencial de adsorção, os suportes foram impregnados com quitosana, um heteropolissacarídeo obtido da desacetilação da quitina, considerado um dos maiores resíduos da indústria de frutos do mar (ZAGAR et al, 2015). Os adsorventes derivados da quitosana são atraentes para serem utilizados no processo de captura de CO<sub>2</sub> devido à presença de grupos amino, o que permite a adsorção por ligação covalente entre os sítios básicos da quitosana e a molécula de CO<sub>2</sub> (SINGO, 2017).

Desse modo, a principal motivação desse trabalho foi o desenvolvimento de adsorventes que combine as vantagens estruturais da sílica mesoporosa com as propriedades básicas da quitosana, para que se obtenha um material com alta capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> e que atenda aos princípios de sustentabilidade, já que a quitosana é um componente derivado de biomassa.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVOS GERAIS

Sintetizar adsorventes de sílica mesoporosa MCM-41 e SBA-15 impregnadas com quitosana, pelo método de impregnação úmida, e avaliá-los quanto a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub>.

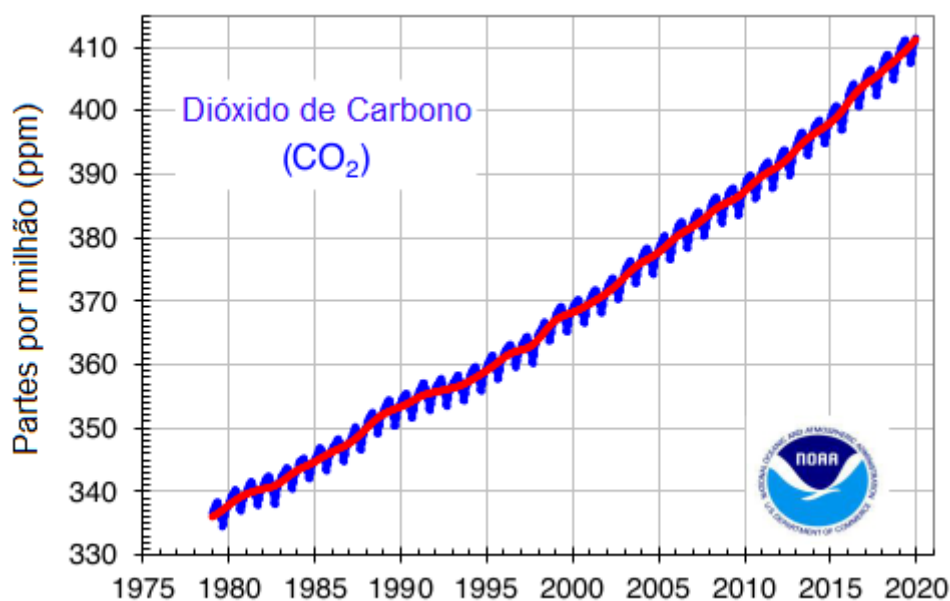
### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar os suportes puros (MCM-41 e SBA-15) e os suportes impregnados com quitosana em diferentes percentuais e caracterizá-los por meio das seguintes técnicas:
  - Difração de Raios X;
  - Espectroscopia na Região do Infravermelho;
  - Isotermas de Adsorção e Dessorção de N<sub>2</sub>;
  - Análise Termogravimétrica;
  - Análise Elementar.
- Realizar ensaios de adsorção de CO<sub>2</sub>.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 CONTEXTUALIZAÇÃO DO PROBLEMA

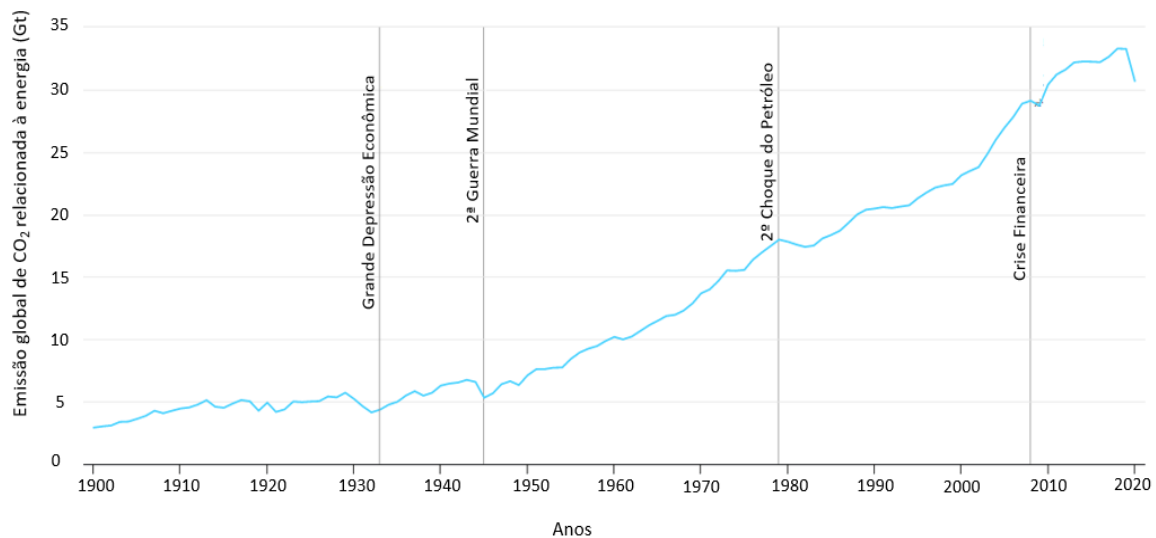
O dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) é um gás de efeito estufa. Ele absorve menos calor por molécula do que outros gases de efeito estufa, como o metano e o óxido nitroso, mas por ser mais abundante na atmosfera que os demais, as atenções das autoridades mundiais voltaram-se para esse gás. O aumento dos níveis de  $\text{CO}_2$  atmosférico, visto na Figura 1, se deu inicialmente pelo desmatamento e outras atividades de mudança no uso da terra. As emissões decorrentes à queima de combustíveis fósseis tornaram-se dominante após a Era Industrial, continuando a crescer até o final de 2019, quando as emissões começaram a decair devido à redução de 3,8 % da demanda global de energia, em relação ao primeiro trimestre de 2019, como consequência da pandemia do Covid-19 (NOAA, 2020; IEA, 2020).



**Figura 1:** Concentração média global de  $\text{CO}_2$  na atmosfera. FONTE: NOAA, 2020.

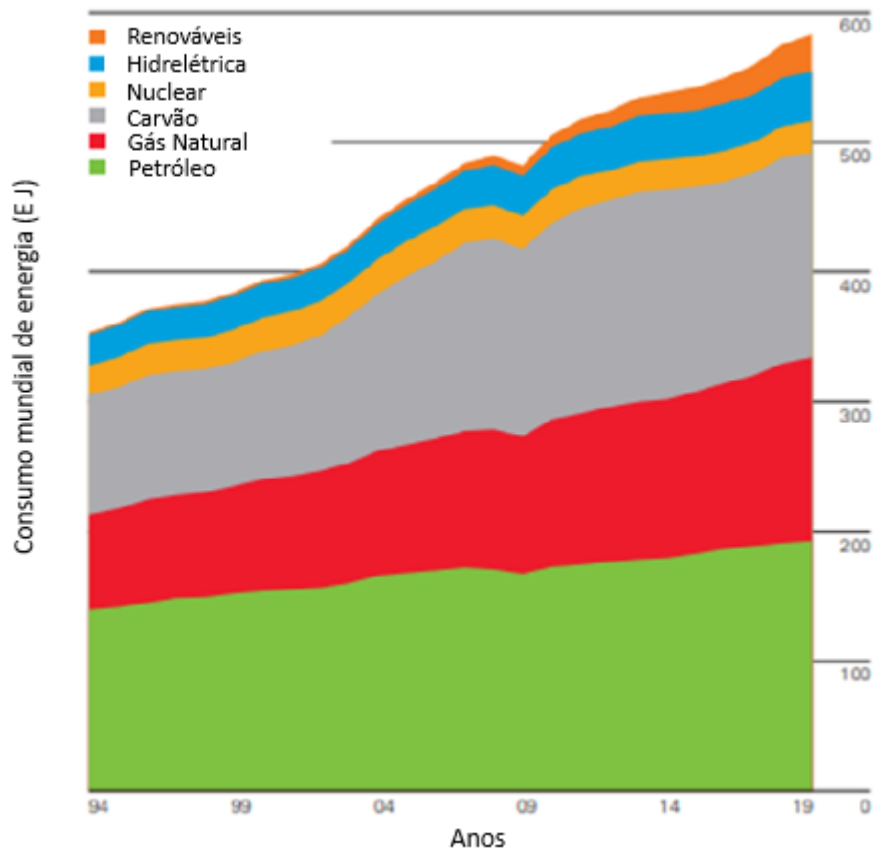
Dessa forma, a redução das emissões é devida à uma diminuição forçada da demanda de energia frente à pandemia. Além disso, durante crises econômicas anteriores, a diminuição das emissões durou pouco, com uma recuperação pós-crise que restaurou as emissões para sua trajetória original. A exemplo, a crise financeira global de 2008–2009

registrou um declínio global de emissões de CO<sub>2</sub> de -1,4 % em 2009, seguido imediatamente por um crescimento de + 5,1 % em 2010. Logo, a maioria das mudanças observadas em 2020 provavelmente será temporária, pois não refletem mudanças estruturais nos sistemas econômicos de transporte ou de energia. O Fundo Monetário Internacional e a Agência de Energia Internacional (IEA) preveem, ainda, que as emissões mundiais se recuperem em +5,8 % em 2021 (LE QUÉRÉ, 2020). O panorama das emissões globais de CO<sub>2</sub> referentes ao consumo energético pode ser visualizado na Figura 2.



**Figura 2:** Emissão global de CO<sub>2</sub> relacionada à energia. Fonte: (IEA, 2020).

As emissões de CO<sub>2</sub> proveniente do consumo de energia derivada da queima de combustíveis fósseis são responsáveis por cerca de dois terços das emissões totais de CO<sub>2</sub>. O terço restante é dividido entre a indústria e a construção civil. Tais combustíveis, de diferentes origens, possuem suas parcelas de contribuição nessas emissões, como visto na Figura 3. O consumo de petróleo e gás continua crescendo e alguns países ainda estão usando o carvão para alimentar grande parte da sua matriz energética (IEA, 2019, FIGUERES, 2018).



**Figura 3:** Consumo de energia por categoria. FONTE: BP, 2020.

Dentro desse cenário, ações voltadas para a redução das emissões, principalmente no setor energético, devem ser impulsionadas para que seja possível alcançar metas climáticas globais, impostas pelo Acordo de Paris que foi estabelecido em 2015 e visa, a longo prazo, limitar o aumento da temperatura média global abaixo de 2 °C em relação ao níveis pré-industriais (IEA, 2019). Segundo o IPCC - *Intergovernmental Panel on Climate Change*, as emissões de GEE devem ser reduzidas de 40 a 70 % até 2050, abaixo dos níveis de 2010, e cair para próximo de zero ou abaixo até 2100, para que se tenha uma chance provável de limitar o aquecimento a 2 °C.

Para tal, medidas climáticas que visem a mitigação dos efeitos do CO<sub>2</sub> na atmosfera estão sendo desenvolvidas com essa finalidade; para se alcançar esse objetivo, há três estratégias que precisam ser implementadas:

1) Eficiência Energética – A eficiência na produção de energia elétrica, que atualmente corresponde a cerca de 30%, poderia atingir mais de 50% de eficiência com o uso de tecnologias inovadoras. Uma maior eficiência energética poderia reduzir o uso de

combustíveis fósseis e diminuir as emissões de CO<sub>2</sub>. Entretanto, a conversão de todas as usinas de baixa eficiência seria inviável, além de requerer um longo prazo para sua implementação (ARESTA, 2014).

2) Utilização de combustíveis não-fósseis – A substituição de combustíveis fósseis é um processo de longo prazo. Cerca de 85% da demanda mundial de energia é suprida pelo uso de combustíveis fósseis, o que indica que a matriz energética continuará sendo majoritariamente fóssil por muitos anos ainda (BP, 2018).

3) Captura e Estocagem de Carbono (*Carbon Capture and Storage - CCS*) – Essa técnica compreende a captação de CO<sub>2</sub> proveniente do uso de combustíveis fósseis na geração de energia e em processos industriais. Após a captura, o CO<sub>2</sub> é transportado e armazenado em reservatórios geológicos subterrâneos. Dessa maneira, a técnica CCS é uma importante estratégia tecnológica, pois permite que os combustíveis fósseis continuem a ser utilizados sem que haja uma contribuição significativa para o efeito estufa (RAO, 2017; RUBIN, 2002). Há também a Captura e Utilização de Carbono (*Carbon Capture and Utilization – CCU*), onde o CO<sub>2</sub> capturado é convertido em produtos químicos e combustíveis, no que se conhece como economia circular.

## 3.2 CAPTURA DE CO<sub>2</sub>

Como a maior parte do CO<sub>2</sub> emitido é oriundo da queima de combustíveis fósseis, as tecnologias de captura são comumente classificadas em relação à combustão. Se a remoção do carbono é feita antes da queima se classifica como pré-combustão; se é feita depois da queima, pós-combustão. Por fim, se o processo de combustão é realizado com oxigênio puro, ele é classificado como por oxi-combustão (RUBIN, 2008).

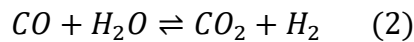
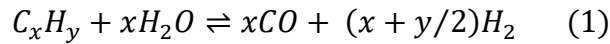
Para cada tecnologia, o CO<sub>2</sub> é separado de uma mistura com diferentes gases: H<sub>2</sub> na pré-combustão, N<sub>2</sub> na pós-combustão e H<sub>2</sub>O na oxi-combustão. Em todos os casos, o objetivo é produzir um fluxo de CO<sub>2</sub> comprimido, tornando mais fácil e barato o transporte e armazenamento. A escolha do método a ser empregado depende da concentração de CO<sub>2</sub> na corrente gasosa, da pressão e temperatura do gás formado (ARAÚJO, MEDEIROS, 2017).

### 3.2.1 Pré-Combustão

A captura de CO<sub>2</sub> na pré-combustão é majoritariamente utilizada na indústria de



fertilizantes nitrogenados e na produção de hidrogênio. A captura pré-combustão envolve a reação de reforma a vapor de um combustível para um gás de síntese, composto por monóxido de carbono e hidrogênio, conforme a reação (1). Em seguida, o gás de síntese reage com vapor d'água, via WGS (water-gas shift), para formar CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, conforme a reação (2).



Sendo assim, o CO<sub>2</sub> pode ser removido da mistura gasosa CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. A concentração de CO<sub>2</sub> nessa mistura pode estar na faixa de 15 a 60% (base seca) e a pressão total é tipicamente de 2 a 7 MPa. A separação de CO<sub>2</sub> geralmente é realizada por absorção física ou química, resultando assim em um combustível rico em H<sub>2</sub> com várias aplicações em turbinas à gás, caldeiras e células de combustível (IPCC, 2005).

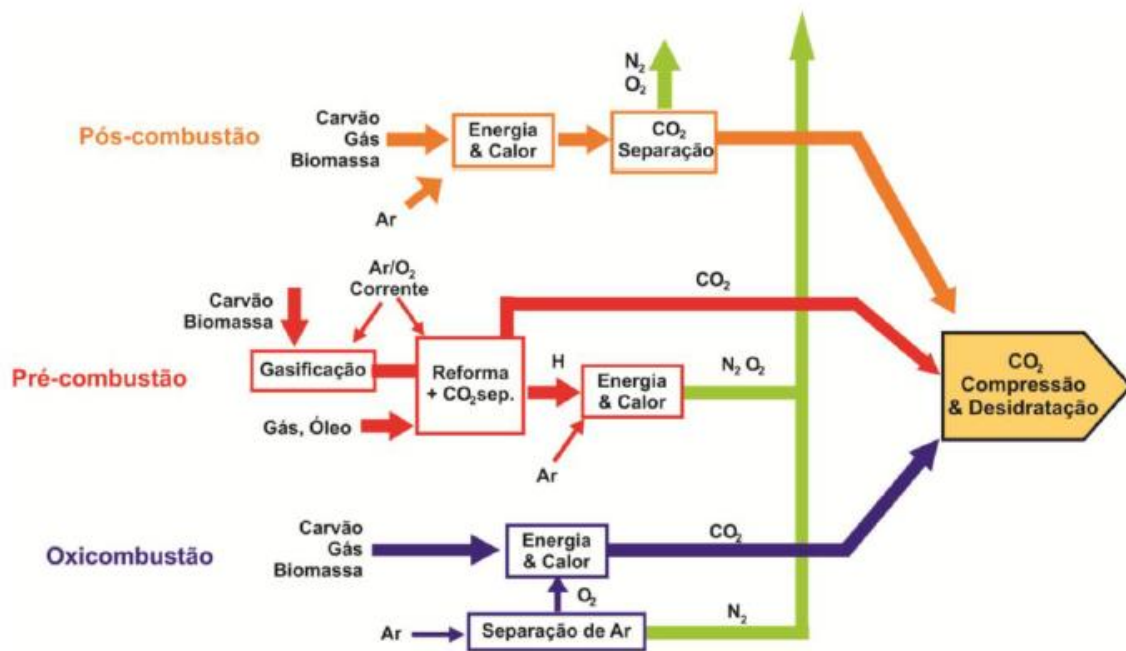
### 3.2.2 Pós-Combustão

A captura do CO<sub>2</sub> proveniente do processo de combustão de combustíveis fósseis e/ou biomassa é denominada como captura pós-combustão. Ao invés de ser liberado diretamente para a atmosfera, o CO<sub>2</sub> é separado dos produtos de combustão, que contém oxigênio residual, vapor d'água, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> e alto teor de nitrogênio (IPCC, 2005). Em capturas pós-combustão, tem-se como característica a baixa pressão (cerca de 1 atm) e concentração de CO<sub>2</sub> (cerca de 15%), o que se torna um obstáculo para o processo de separação (D'ALESSANDRO et al, 2010).

### 3.2.3 Oxi-Combustão

Os sistemas de oxi-combustão são semelhantes aos sistemas convencionais com a diferença de que se utiliza oxigênio ao invés de ar na combustão. Como consequência, o gás de combustão consiste principalmente de vapor de água e CO<sub>2</sub>, além de baixas concentrações de poluentes como NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub>. O vapor de água é facilmente removido por resfriamento e compressão, deixando a corrente de CO<sub>2</sub> quase pura. Esse sistema requer uma unidade de separação de ar para gerar o oxigênio relativamente puro (95-99 %)

necessário para a combustão. Nesse processo as temperaturas de combustão são muito mais altas do que com o ar; sendo assim, a oxidação requer cerca de 70% do gás inerte,  $N_2$ , a ser reciclado de volta para a caldeira para manter as temperaturas de operação (IPCC, 2018, RUBIN, 2008). Na figura 4 é apresentada uma visão geral dos processos e sistemas de captura de  $CO_2$  já descritas anteriormente.



**Figura 4:** Tecnologias para realização de captura de  $CO_2$ . FONTE: IPCC, 2018

### 3.3 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO DE $CO_2$

Os sistemas de captura fazem uso de tecnologias para promover a separação do  $CO_2$  de outros gases presentes na combustão, conforme relatados anteriormente. Dessa maneira, serão abordados nesse tópico os principais métodos empregados na separação do gás de interesse. Dentre as técnicas mais comuns empregadas na separação incluem absorção, adsorção, separações por membrana e destilação criogênica (MARKEWITZ, 2012).

#### 3.3.1 Absorção

Essa tecnologia é a mais difundida dentre as demais e tem sido comercializada ao

longo dos anos para absorção de CO<sub>2</sub>. Além disso, por exigir uma simples adaptação, é a mais indicada para a implementação em usinas de energia já existentes. Entretanto, esta tecnologia apresenta como pontos desfavoráveis: (1) a baixa capacidade de carga de CO<sub>2</sub>; (2) alta taxa de corrosão do equipamento; (3) degradação de amina pelos gases SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> presentes nos produtos de combustão, o que promove uma alta taxa de reposição de absorvente; (4) alto consumo de energia durante regeneração do absorvente em alta temperatura e (5) equipamentos de grande porte (SAMANTA, 2012, SNEDDON, 2015, YU *et al*,2012).

### Absorção Física

O processo de absorção física baseia-se na Lei de Henry, a qual determina a relação ente pressão parcial e concentração do componente na fase líquida. Os absorventes removem os gases ácidos, na proporção direta de sua pressão parcial que é dada pelo produto de sua fração molar pela pressão total do sistema, assumindo-se que tal mistura se comporta idealmente.

$$P_i = x_i \cdot P \quad Eq. 1$$

Onde,

P<sub>i</sub> = Pressão parcial do componente i;

x<sub>i</sub> = Fração molar do componente i;

P = Pressão total do sistema.

Dessa maneira, quanto maior a concentração de CO<sub>2</sub>, ou maior a pressão do sistema, mais elevada será a eficiência do processo. Por outro lado, quanto menor a pressão e mais elevada a temperatura o processo reverso é favorecido. Essa tecnologia tem sido bastante aplicada em processos industriais de produção de gás natural, gás de síntese e separação de hidrogênio em mistura com alto teor de CO<sub>2</sub> (NANDA *et al*, 2016; YU *et al* 2012).

### Absorção Química

No processo de absorção química, o gás de combustão contendo CO<sub>2</sub> entra em uma coluna de absorção em contracorrente com o solvente. A corrente rica em CO<sub>2</sub> segue então para uma coluna de regeneração térmica, onde o solvente é recuperado e bombeado

de volta para a absorção. A pressão e temperatura do processo de absorção de CO<sub>2</sub> é igual à 0,1 MPa e 40-50 °C, respectivamente, enquanto que a regeneração do solvente ocorre numa pressão de 0,2 MPa e temperatura por volta de 100-120 °C. Nesse processo são utilizadas, geralmente, aminas como solventes, tais como monoetanolamina, dietanolamina e trietanolamina (YU *et al*, 2012; NANDA *et al*, 2016).

### 3.3.2 Adsorção

As deficiências inerentes ao processo de absorção impulsionaram o desenvolvimento de tecnologias que pudessem promover a captura de CO<sub>2</sub> sem tantos reveses. O uso de adsorventes pode eliminar problemas operacionais diminuindo a corrosão de equipamento e reduzindo o gasto energético do processo. É uma tecnologia que envolve a interface fluido-sólido, na qual as moléculas de um fluido são adsorvidas na superfície de um adsorvente sólido por forças físicas ou reações químicas. O processo de adsorção é um processo exotérmico e favorecido à baixas temperaturas, enquanto que o processo de dessorção (isto é, a regeneração do adsorvente) é favorecido em altas temperaturas (DUCZINSKI, 2018, NANDA *et al*, 2016).

Por se tratar de um fenômeno promovido pelo contato com a superfície, as propriedades do sólido adsorvente tais como área de superficial, polaridade e porosidade exercem papel fundamental na sua escolha. Dessa maneira, para que o processo de captura de CO<sub>2</sub> seja eficaz, a escolha do adsorvente deve satisfazer as seguintes condições: (1) baixo custo; (2) alta disponibilidade; (3) cinética rápida (para a adsorção e dessorção); (4) baixa geração de calor; (5) alta seletividade e capacidade de captura de CO<sub>2</sub>; e (6) estabilidade química e térmica nos ciclos de adsorção e dessorção (NANDA *et al*, 2016; YU *et al*, 2012).

#### Adsorção Física

Em processos nos quais a adsorção física (fisissorção) ocorre os calores de adsorção são, geralmente, baixos (2 – 5 kcal/mol), podendo ser maiores quando a adsorção ocorre em poros mais estreitos. A fisissorção é favorecida a baixas temperaturas devido ao efeito exotérmico do processo de adsorção, sendo muito eficaz, particularmente, quando em temperatura próxima da temperatura crítica da molécula a ser adsorvida. Não há transferência de elétrons e nem dissociação das moléculas

adsorvidas e o processo pode ser considerado reversível (DABROWSKI, 2001, SANTIAGO, 2017).

#### Adsorção Química

A adsorção química ou quimissorção envolve a existência de ligações químicas entre o adsorbato e o adsorvente, apresentando calores de adsorção superiores, na faixa de 15 – 50 kcal.mol<sup>-1</sup>. Ao contrário da fisissorção, a quimissorção ocorre somente em monocamada, em temperaturas mais altas do que a temperatura crítica do gás. É um processo altamente específico, podendo ser lento e irreversível (DABROWSKI, 2001, SANTIAGO, 2017).

### 3.3.3 Separação por Membranas

A separação por membranas é baseada no processo de difusão no qual o permeado, se difunde a uma taxa proporcional ao seu gradiente de pressão parcial através da membrana. Os dois parâmetros fundamentais no funcionamento das membranas são a permeabilidade e a seletividade. O volume de gás que passa através de uma unidade de área por unidade de tempo é denominado permeabilidade. Já a seletividade é definida como a razão entre permeabilidade do componente principal em relação ao outro componente na mistura (THEO *et al*, 2016, NANDA *et al*, 2016).

A tecnologia de separação por membrana é indicada para processos de pré-combustão, já que a pressão parcial de dióxido de carbono é maior. Para o caso de pós-combustão, como a pressão parcial de CO<sub>2</sub> é relativamente baixa, mais energia deve ser fornecida para alcançar a força motriz necessária na separação de CO<sub>2</sub>. Além disso, em processos pós-combustão a corrente gasosa deve passar por um pré-tratamento para remoção NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub> provenientes da combustão (THEO *et al*, 2016, NANDA *et al*, 2016).

### 3.3.4 Destilação Criogênica

A destilação criogênica é um método que consiste na separação de componentes gasosos de uma mistura pela condensação. Essa tecnologia apresenta como vantagem o fato de produzir CO<sub>2</sub> líquido, permitindo assim o transporte econômico de CO<sub>2</sub> (PIRES *et al*, 2011, THEO *et al*, 2016).

No processo criogênico, o ar passa por uma filtração inicial para remoção de particulados e em seguida, é comprimido a cerca de 6 atm, resfriado para a remoção de umidade e permeado através de um leito adsorvedor para a remoção de CO<sub>2</sub> e outros contaminantes (AGRAWAL, 1995; ZHU et al 2006).

O oxigênio é separado por destilação do ar frio em um processo de destilação. No primeiro estágio, a coluna inferior, que opera a uma pressão mais alta, separa o ar de alimentação em um fluxo de vapor de nitrogênio e um fluxo líquido enriquecido com oxigênio. Este fluxo líquido enriquecido com oxigênio alimenta a coluna superior, que opera próximo à pressão ambiente. Essa coluna produz uma corrente de nitrogênio gasoso no topo e oxigênio líquido, no fundo, com alta pureza (AGRAWAL, 1995; ZHU et al 2006).

Entretanto, como esse processo engloba baixas temperaturas e alta pressão, há um grande gasto energético. Além disso, há a possibilidade de formação de gelo durante o processo, o que pode acarretar no bloqueio da tubulação, causando uma queda de pressão no sistema. Para evitar esse tipo de problema é necessário remover a umidade, o que ressalta a importância da etapa de pré-tratamento nesse sistema (PIRES *et al*, 2011, THEO *et al*, 2016).

### 3.4 ADSORVENTES MESOPOROS PARA A CAPTURA DE CO<sub>2</sub>

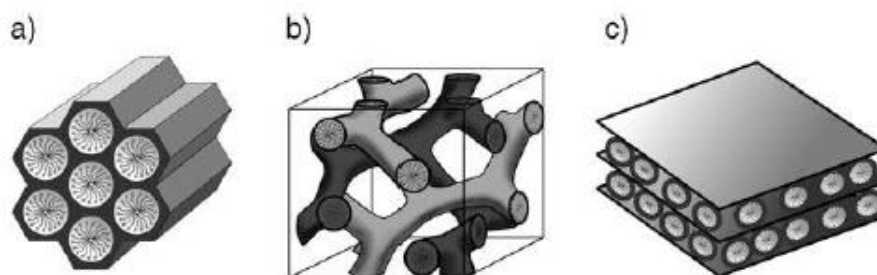
A adsorção de CO<sub>2</sub> envolve a interação deste gás com os grupos reativos na superfície de adsorvente. Com o intuito de aumentar a seletividade e a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub>, os adsorventes sólidos são modificados por meio da incorporação de grupamentos orgânicos básicos (aminas) ou óxidos inorgânicos de metais alcalinos, formando ligações covalentes entre o CO<sub>2</sub> e os grupamentos básicos (YU *et al*, 2012).

Adsorventes sólidos podem sofrer modificações químicas para aumentar a sua seletividade em relação ao CO<sub>2</sub>, através da funcionalização de sua superfície e quando isso ocorre eles são denominados de suporte. Nesse contexto, os suportes de sílica mesoporosas têm se destacado devido às suas excelentes propriedades quanto à adsorção. (DUCZINSKI, 2018).

Os materiais mesoporosos possuem uma faixa de diâmetro entre 2 e 50 nm pela definição da IUPAC. Os suportes mesoporosos a base de sílica, conhecidos como MCM-41 e SBA-15, foram estudados nesse trabalho.

A MCM-41 foi desenvolvida em 1992 pela *Mobil Oil Co.*; uma família de

materiais denominados de M41S. Os membros dessa família foram chamados de MCM-41, MCM-48 e MCM-50 (*Mobil Composition of Matter* number 41, 48 e 50). Esses materiais são considerados peneiras moleculares mesoporosas e possuem áreas superficiais específicas de até  $1400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  com poros cilíndricos na faixa de 15 a  $120 \text{ \AA}$ . Assim como retratado na Figura 5, a estrutura desses materiais podem ser: a) hexagonal com sistema unidimensional de poros, b) cúbica com poros interconectados em sistema tridimensional e c) lamelar, constituída por camadas de sílica na presença de camadas duplas de tensoativos na região intermediária (SCHWANKE *et al*, 2016).



**Figura 5:** Representação estrutural das espécies a) MCM-41, b) MCM-48 e c) MCM-50.

Fonte: COSTA *et al*, 2012

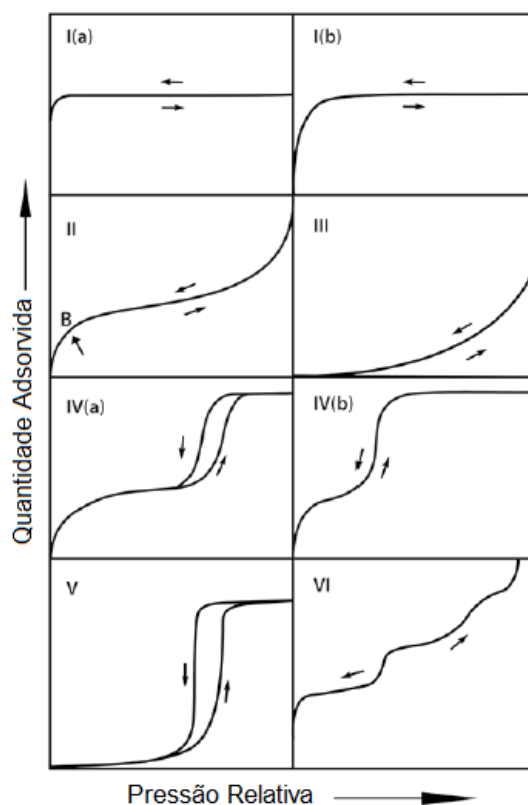
A síntese de outra classe de materiais de sílica mesoporosa foi relatada na literatura em 1998 por Zhao e colaboradores. Estes materiais foram denominados SBA-X (Santa Bárbara Amorfa), em que X é um número correspondente a uma estrutura específica de poro na qual a SBA-15 tem poros cilíndricos ordenados hexagonalmente, enquanto a SBA-16 tem poros esféricos dispostos em uma estrutura cúbica de corpo. A SBA-X possui poros com diâmetro até  $300 \text{ \AA}$  e área superficial específica entre  $600$  e  $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  (SCHWANKE *et al*, 2016). Sua grande vantagem é a existência de microporos interconectados aos mesoporos (Figura 6), que as tornam mais adequadas para catálise porque essas interconexões facilitam a difusão dentro de toda a estrutura porosa. Uma outra característica da SBA-15 é o tamanho de poro maior, com paredes mais espessas, o que confere maior estabilidade hidrotérmica se comparado com a MCM-41 (JOHANSSON, 2010, FULVIO *et al.*, 2005).



**Figura 6:** Representação estrutural da SBA-15. Fonte: ROBERTS et al, 2014

Para melhor caracterizar os materiais mesoporosos quanto à estrutura, as isotermas são fundamentais para a compreensão do processo de adsorção. A isoterma de adsorção é uma função que descreve a quantidade adsorvida em equilíbrio com a pressão de um gás ou vapor a temperatura constante (DICZINSKI, 2018).

Em relação ao formato das isotermas de equilíbrio de adsorção, a IUPAC propôs em 2015 uma nova classificação que diferencia as isotermas entre si. Ao todo, oito tipos de isotermas foram classificadas, sendo cada uma função do tamanho do poro e do processo de adsorção envolvido. Essas isotermas podem ser visualizadas na Figura 7 (IUPAC, 2015).



**Figura 7:** Tipos de isotermas de adsorção. Fonte: (IUPAC, 2015).



As isotermas reversíveis do tipo I são características de sólidos microporosos. As isotermas do tipo I (a) são obtidas para materiais com microporos estreitos (com largura  $< 1$  nm). As isotermas do tipo I (b) são encontradas em materiais com distribuições de tamanho de poros em uma faixa mais ampla incluindo microporos mais largos e mesoporos possivelmente estreitos ( $< \pm 2,5$  nm) (IUPAC, 2015).

As isotermas reversíveis do tipo II são típicas de substâncias não porosas ou macroporosas. O ponto B corresponde à conclusão da cobertura da monocamada e a curvatura mais gradual é indicativo de sobreposição da monocamada e início da adsorção em multicamadas (IUPAC, 2015).

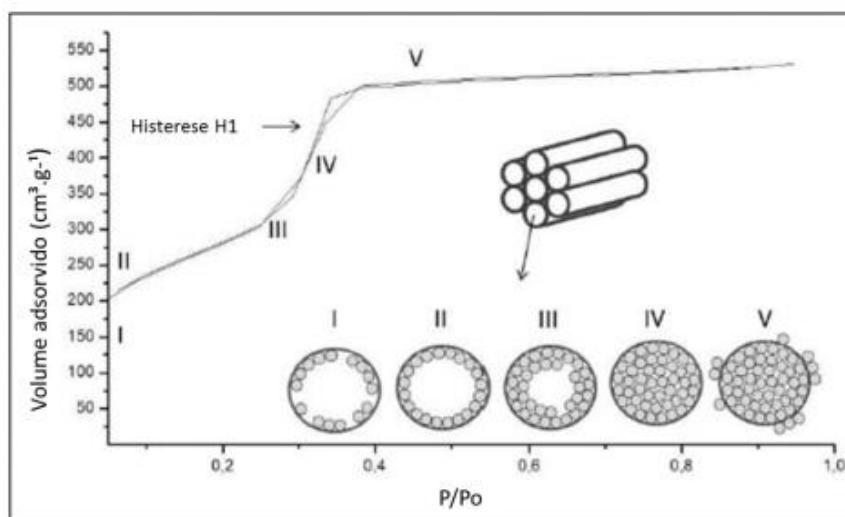
No caso de uma isoterma do tipo III, não há ponto B e, portanto, não há formação de monocamada identificável; as interações adsorvente-adsorbato são relativamente fracas e as moléculas adsorvidas são agrupadas ao redor dos locais mais favoráveis na superfície de um sólido não poroso ou macroporoso (IUPAC, 2015).

As isotermas do tipo IV são obtidas para adsorventes mesoporosos com ciclos de adsorção em multicamada. Uma característica típica das isotermas do tipo IV é um platô de saturação final. No caso de uma isoterma do tipo IV (a), a condensação capilar é acompanhada de histerese. Com adsorventes com mesoporos de largura menor, são observadas isotermas completamente reversíveis do tipo IV (b) (IUPAC, 2015).

A isoterma do tipo V é muito semelhante à do tipo III para baixos valores de  $P/P_0$ , e isso pode ser atribuído para interações entre adsorvente-adsorbato relativamente fracas. As isotermas do tipo V são observadas para adsorção de água em microporos hidrofóbicos e adsorventes mesoporosos (IUPAC, 2015).

A isoterma reversível e progressiva do tipo VI é representativa da adsorção camada por camada em superfície não porosa bastante uniforme (IUPAC, 2015).

Os adsorventes mesoporosos estudados nesse trabalho, MCM-41 e SBA-15 apresentam isotermas do tipo IV(a). Nesse tipo de isoterma se observam regiões distintas, indicadas na Figura 8 (IUPAC, 2015, SCHWANKE e PERGHER, 2012).



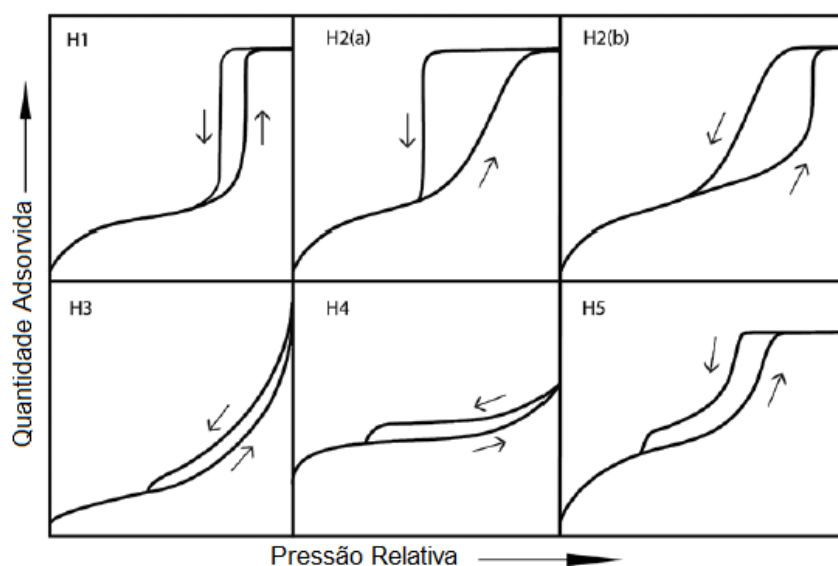
**Figura 8:** Regiões da isoterma do tipo IV (a). Fonte: (SCHWANKE e PERGHER 2012).

- **Região I** – Moléculas de nitrogênio são adsorvidas na superfície do material.
- **Região II** – Formação da monocamada. Neste ponto, é possível calcular a área superficial específica, segundo a equação de BET.
- **Região III** – Formação de multicamadas na superfície do material.
- **Região IV** – Aumento repentino da quantidade de nitrogênio adsorvido; chamada de zona de condensação capilar, onde os poros ficam totalmente preenchidos.
- **Região V** – O poro é saturado e uma pequena quantidade é adsorvida nas paredes externas. Pelo volume adsorvido em pressões relativas  $P/P_0 \sim 0,95-0,99$  pode-se calcular o volume total de poros (SCHWANKE e PERGHER., 2012).

O aparecimento da histerese ocorre devido ao fenômeno resultante da diferença entre os mecanismos de condensação e evaporação. Os suportes MCM-41 e SBA-15 apresentam histerese do tipo H1, característica de materiais com uma distribuição de tamanho de poros estreita do tipo cilíndrica com partículas esféricas. Os tipos de histereses podem ser visualizados na Figura 9 (SCHWANKE e PERGHER, 2012).

A curva de dessorção muito íngreme, que é uma característica da histerese do tipo H2(a), pode ser atribuída ao bloqueio de poros em materiais com uma estreita distribuição de tamanho de poros. Enquanto que a histerese do tipo H2(b) está associada ao bloqueio de poros, para materiais com uma distribuição de tamanho muito maior, a histerese do tipo H3 é característica de agregados não rígidos de partículas semelhantes a placas (por exemplo, certas argilas); a histerese do tipo H4 são frequentemente encontradas para

crystal aggregates of zeolites, some mesoporous zeolites and micro-mesoporous, and finally, the hysteresis of type H5 is an uncommon hysteresis, associated with certain porous structures containing open and partially blocked mesopores (for example, hexagonal obstructed silica models) (IUPAC, 2015).



**Figura 9:** Tipos de histereses. Fonte: (IUPAC, 2015).

### 3.4.1 Síntese dos Materiais Mesoporosos

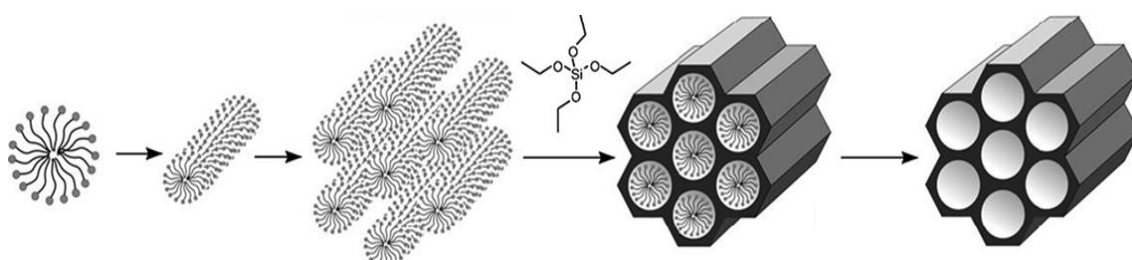
Diversos fatores influenciam na síntese de materiais mesoporosos tais como: tipo de solvente, pH, temperatura, concentração de alcóxidos e tempo de reação. Para o procedimento de síntese dos materiais mesoporosos, um agente direcionador da estrutura, uma fonte de sílica e um solvente adequado são essenciais (GRANDO, 2014).

A concentração onde se inicia o processo de formação das micelas é denominada concentração micelar crítica (CMC). Acima dessa concentração as moléculas do tensoativo formam grandes agregados moleculares de dimensões coloidais denominadas micelas. Abaixo da CMC, o tensoativo está predominantemente na forma de monômeros. A CMC é uma propriedade intrínseca e característica do tensoativo a uma dada temperatura e concentração eletrolítica (LIMA, 2017).

Com o aumento da concentração do surfatante, também chamado de molde ou agente direcionador da estrutura, as micelas se agrupam podendo formar estruturas cilíndricas, lamelares, cúbicas ou desordenadas. Essas estruturas estão fortemente

relacionadas com os parâmetros importantes para a formação da mesofase, tais como temperatura, concentração e pH. Nesse caso, as estruturas cilíndricas se organizam em uma mesofase hexagonal (COSTA *et al* 2012).

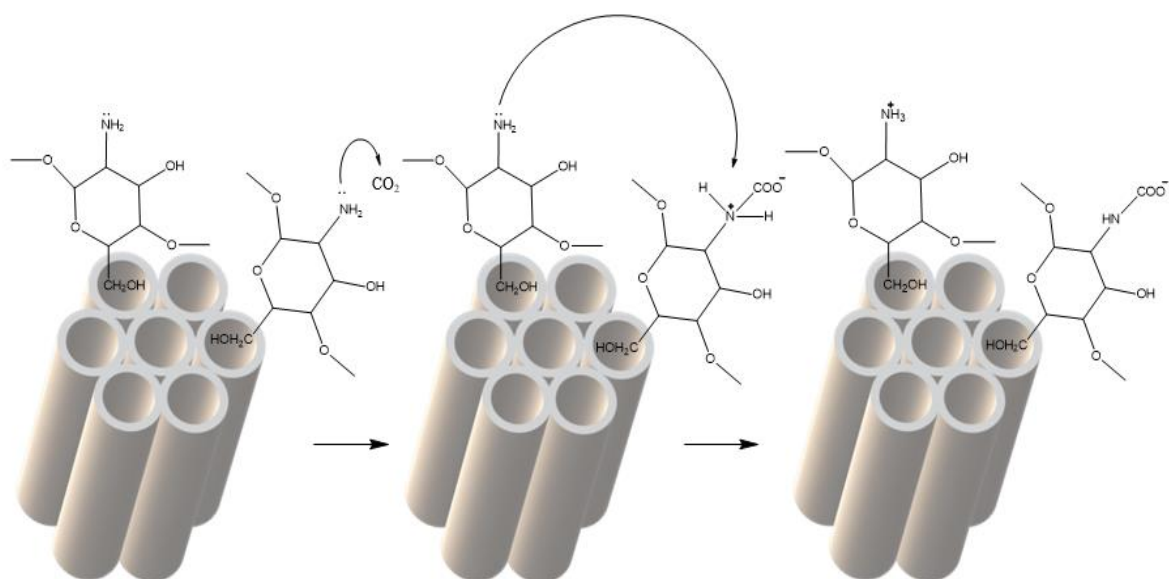
Em seguida, quando a fonte de sílica é adicionada, esta começa a polimerizar em torno da mesofase, formando então a estrutura do material. Os poros são formados após a remoção do molde de seu interior, que pode ser feita por extração em *soxhlet* ou tratamento térmico. A Figura 10 revela as etapas envolvidas na síntese da MCM-41 e SBA-15 (SILVA, 2015).



**Figura 10:** Mecanismo para a síntese de MCM-41 e SBA-15. Fonte: Adaptado de GIBSON, 2014.

### 3.4.2 Mecanismo de Adsorção de CO<sub>2</sub>

O mecanismo aceitável para a quimissorção de CO<sub>2</sub> envolve um processo em duas etapas: (1) formação do intermediário *zwitterion*, seguida de (2) formação do carbamato, para condições anidras. O esquema desse processo pode ser visualizado na Figura 11.



**Figura 11:** Adsorção de CO<sub>2</sub> em suportes de sílica impregnados com uma amina primária.

O grupo amina possui um átomo de nitrogênio com dois elétrons livres disponíveis para um ataque nucleofílico ao átomo de carbono do CO<sub>2</sub>, formando o intermediário *zwitterion*, conforme a reação (3).



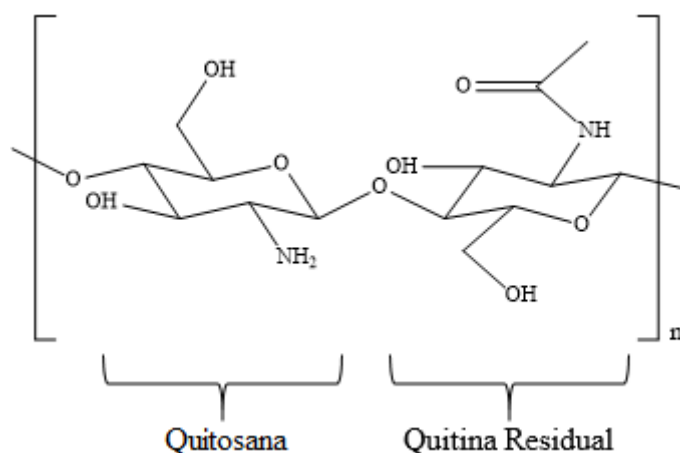
Este é, então, desprotonado por outra molécula de amina originando o carbamato, conforme a reação (4). Importante ressaltar que para capturar uma molécula de CO<sub>2</sub> são necessárias duas moléculas do grupo amina (MELLO, 2011).



### 3.5 A QUITOSANA

Para aumentar a capacidade de adsorção dos suportes, estes foram modificados com a inserção de grupamentos básicos provenientes de recursos naturais, amplamente disponíveis, ecologicamente seguros, com baixo custo e alta eficácia. Trata-se da quitosana, um biopolímero β- (1 → 4) -2-amino-2-desoxi-D-glucopirranose, com

estrutura representada na Figura 12, que é produzido principalmente pela desacetilação com hidrólise química / enzimática da quitina (PHIL *et al* 2018).



**Figura 12:** Estrutura molecular da quitosana. Fonte: Adaptado de SNEDDON, 2015

A quitina é o segundo polissacarídeo natural mais abundante na natureza, depois da celulose. É extraída a partir dos exoesqueletos de crustáceos e, portanto, é um dos maiores rejeitos da indústria de frutos do mar (MA *et al*, 2012; ZAGAR *et al*, 2015).

A quitosana é uma substância não-tóxica, com alta viscosidade, solubilidade em meios ácidos e capacidade de formar filmes. Apresenta propriedades quelantes, alta adesão à superfície, estabilidade química e atividade antibacteriana. Devido às suas propriedades, a quitosana tem sido aplicada em indústrias para tratamento de águas residuais, indústria de alimentos, cosméticos e agricultura e biomedicina (RAFIGH e HEYDARINASAB, 2017, SINGO, 2017).

A presença de funcionalidades como a amina (-NH<sub>2</sub>) e hidroxila (-OH) nas moléculas de quitosana fornece base para interação com outros materiais. Portanto, a quitosana tem se revelado uma alternativa para substituir os solventes sintéticos a base de amina. Além disso, o produto final, suporte impregnado com quitosana, teria muito pouco impacto ambiental (SINGO, 2017).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados seguem listados na Tabela 1:

**Tabela 1:** Lista de reagentes utilizados no procedimento experimental.

REAGENTES	MM(g/mol)	TEOR (%)	FABRICANTE
Tetraetilortosilicato (TEOS)	208,33	98,0	Sigma-Aldrich
Brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB)	364,45	≥ 98,0	Sigma-Aldrich
Pluronic P-123	~5800	--	Sigma-Aldrich
Ácido Clorídrico	36,46	37,0	Isofar
Ácido Acético	60,05	99,7	Vetec
Hidróxido de Sódio	40,00	98,0	Vetec
Hidróxido de Amônio	35,05	24,0	Isofar
Quitosana	7276,85	--	Polymar

### 4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A síntese dos adsorventes foi executada em duas etapas. A primeira etapa consistiu na síntese dos adsorventes puros, seguindo procedimentos já descritos na literatura (KUMAR, *et al.*, 2001) e (FULVIO *et al.*, 2005)., bem como a solubilização da quitosana em solução ácida para, na segunda etapa, a impregnação ser efetuada. A impregnação foi realizada em via úmida, obedecendo a metodologia encontrada na literatura (RAFIGH, 2017), com uma adaptação a se destacar. Foi impregnada nos suportes uma concentração de quitosana superior à encontrada na literatura, justamente para verificar se uma maior quantidade de quitosana promoveria um maior potencial de adsorção de CO<sub>2</sub>.

### Síntese de MCM-41

Em um balão de 500 mL foram dissolvidos 7,2 g de brometo de hexacetiltrimetilamônio (CTAB) em 360 mL de água deionizada. A mistura permaneceu em agitação até se obter uma solução homogênea. Em seguida, foram adicionados 24 mL de hidróxido de amônio à solução, que permaneceu em agitação por 5 minutos. Posteriormente, adicionou-se com auxílio de uma pipeta 30 mL de tetraetilortosilicato (TEOS). O sistema permaneceu sob agitação durante 24 horas. O sólido obtido foi lavado com água deionizada e etanol e calcinado a 550 °C por 6 horas em uma taxa de aquecimento de 14 °C/min (KUMAR, *et al.*, 2001).

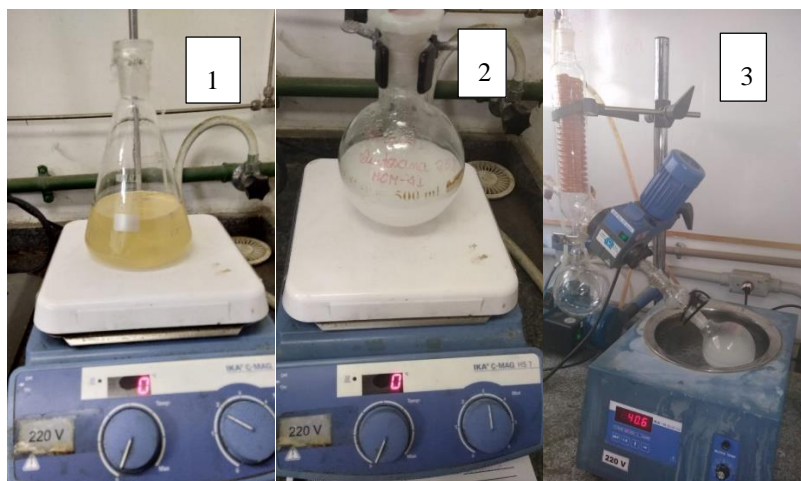
### Síntese de SBA-15

Foram adicionados 4 g de Pluronic (P123) a uma solução aquosa de HCl 1,7 mol/L, sob agitação constante por 4 horas a 40 °C. Em seguida, adicionou-se lentamente TEOS com auxílio de uma proveta em uma proporção de TEOS/Pluronic = 2. A mistura permaneceu sob agitação por 2 horas. Posteriormente, o gel formado permaneceu a 100 °C durante 48 horas. Em seguida, o material foi lavado com água e seco a 80 °C por 12 horas. Por fim, o sólido formado foi calcinado a 540 °C durante 5 horas em uma taxa de aquecimento de 1 °C/min (FULVIO *et al.*, 2005).

### Impregnação de Quitosana

Uma solução de 2,5 % de quitosana foi preparada dissolvendo 2,5 g de quitosana em 100 mL de solução de ácido acético 20 %. A solução permaneceu em agitação por 24 horas. O gel formado foi filtrado à vácuo para remoção de impurezas. Uma vez preparada a solução de quitosana, foi realizada a impregnação desta nos suportes produzidos (MCM-41 e SBA-15). As proporções mássicas de quitosana/suporte foram iguais a 20%, 30%, 40% e 50%. O suporte e a solução de quitosana foram colocados em um banho de ultrassom por 30 minutos e, em seguida, permaneceram em agitação por 24 horas para completa dissolução. Posteriormente, a mistura foi levada para um rotaevaporador. O produto foi lavado com NaOH 0,1 mol/L e água em pH neutro. Por fim secou-se o material produzido a 70 °C por 12 horas e o sólido obtido foi macerado até obter-se um pó fino. As etapas pertinentes ao processo de impregnação podem ser visualizadas na Figura 13.





**Figura 13:** Etapas da impregnação.

*1: Preparo da solução de quitosana; 2: Mistura da solução de quitosana com o suporte; 3: rotaevaporação.*

Os adsorventes sintetizados foram identificados pelas seguintes nomenclaturas, conforme descrito na Tabela 2:

**Tabela 2:** Nomenclatura dos adsorventes sintetizados e suas composições em massa de quitosana por grama de suporte

<b>Nomenclatura</b>	<b>Composição (massa de quitosana (g) / 1g de suporte)</b>
MCM-41 + QUIT 20%	0,2
MCM-41 + QUIT 30%	0,3
MCM-41 + QUIT 40%	0,4
MCM-41 + QUIT 50%	0,5
SBA-15 + QUIT 20%	0,2
SBA-15 + QUIT 30%	0,3
SBA-15 + QUIT 40%	0,4
SBA-15 + QUIT 50%	0,5

### 4.3 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS

Os adsorventes sintetizados foram caracterizados por:

- i) Difração de Raios X (DRX);
- ii) Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV);
- iii) Isotermas de Adsorção e Dessorção de N<sub>2</sub>;
- iv) Análise Elementar;
- v) Análise Termogravimétrica;

#### 4.3.1 Difração de Raios X

As análises de DRX da MCM-41 pura e das amostras impregnadas foram realizadas no Instituto de Química/UFRJ, utilizando um difratômetro modelo Ultima IV - RIGAKU operando com radiação de Cu-K $\alpha$ , voltagem de 40 kV e corrente igual a 20 mA. As análises das amostras foram feitas por meio de uma varredura ( $2\theta$ ) de 2° até 10° e com um passo de 0,02°.

As análises de DRX da SBA-15 pura e das amostras impregnadas foram realizadas pelo Laboratório de Peneiras Moleculares na Universidade Federal do Rio Grande do Norte LABPEMOL/UFRN, utilizando um difratômetro Bruker D2Phaser equipado com um detector Lynxeye e radiação de cobre (Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda=1,54\text{\AA}$ ) com um filtro de Ni, corrente de 10 mA, voltagem de 30 kV. Os dados foram obtidos por meio de uma varredura ( $2\theta$ ) de 0,5° até 5° e com um passo de 0,01°.

#### 4.3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho

As análises de espectroscopia ao infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas no Laboratório de Análises do Instituto de Química IQ/UFRJ. Os espectros foram obtidos por um espectrofotômetro Varian 660-IR FTIR utilizando pastilhas de KBr na região de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>.

#### 4.3.3 Isoterma de Adsorção e Dessorção de N<sub>2</sub>

A análise das propriedades texturais dos adsorventes foi realizada no Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos, Biomassa e Catálise – LARHCO/UFRJ, utilizando um equipamento Micromeritics A.S.A.P. 2020. As amostras foram pré-tratadas a 180 °C durante 10 horas sob vácuo para retirada de umidade adsorvida. Foram obtidas isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> a -196 °C, em pressões relativas de nitrogênio variando de

$0 < P/P_0 < 1$ , para a obtenção dos valores de área superficial (obtida pelo método BET) e volume de poro (obtido pelo método BJH).

#### 4.3.4 Análise Elementar

A análise elementar foi realizada no Centro Analítico de Instrumentação da Universidade de São Paulo – Central Analítica/USP, utilizando um analisador elementar - Perkin Elmer 2400 series ii. O conteúdo de nitrogênio, em mmol, foi calculado pela relação expressa na Eq. 2:

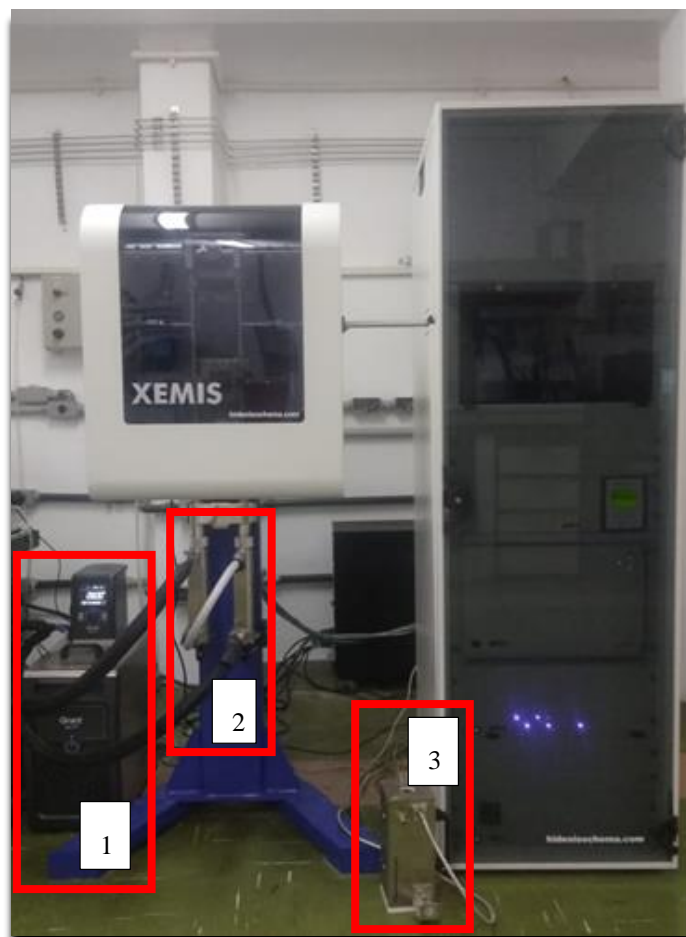
$$Conteúdo_N = \left( \frac{\%N/100}{14} \right) \times 1000 \quad Eq. 2$$

#### 4.3.5 Análise Térmica

Os ensaios de termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) foram realizadas no Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos, Biomassa e Catálise - LARHCO/UFRJ, utilizando um equipamento SHIMADZU modelo TGA-50. Foram utilizadas aproximadamente 5 mg de amostra em um cadinho de platina a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 900 °C em atmosfera de N<sub>2</sub> com fluxo de 50 mL/min.

#### 4.3.6 Ensaios de Adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados no Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos, Biomassa e Catálise - LARHCO/UFRJ, utilizando uma termobalança modelo XEMIS 001. As amostras foram pré-tratadas a 150 °C por 4 h à vácuo para a remoção de umidade. Depois de tratadas, foram submetidas aos ensaios de adsorção a temperatura constante igual a 25 °C com pressão variando de 0 a 1 bar. A Figura 14 retrata o equipamento utilizado nos ensaios de adsorção.



**Figura 14:** Termobalança XEMIS para ensaios de adsorção.

*1: Banho eletrostático; 2: Unidade de adsorção – tubo da esquerda: referência e tubo da direita: amostra; 3: Forno.*

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

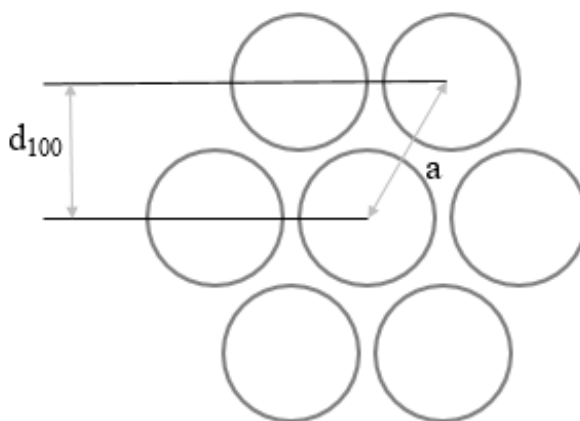
#### 5.1.1 Difração de Raios X

A análise de difração de raios X é uma técnica que permite, de forma rápida e simples, a obtenção de informações sobre o grau de organização estrutural do material por meio da difração de um feixe de raios X sobre o cristal. Cada material cristalino possui padrões de difração de raios X característicos, os quais podem ser utilizados tanto para identificar a existência de outras formas cristalinas e determinar o grau de pureza ou cristalinidade, bem como os parâmetros de célula unitária (ALBERS *et al.*, 2002; SCHWANKE e PERGHER, 2012).

Os parâmetros da rede são calculados pela Lei de Bragg, expressa na Eq. 3:

$$n \lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad \text{Eq. 3}$$

Onde  $n$  é a ordem de difração,  $\lambda$  o comprimento de onda,  $d$  a distância entre planos e  $\theta$  o ângulo de incidência do raio de luz. Uma ilustração da estrutura hexagonal com planos espaçados por uma distância  $d$  está representada na Figura 15.



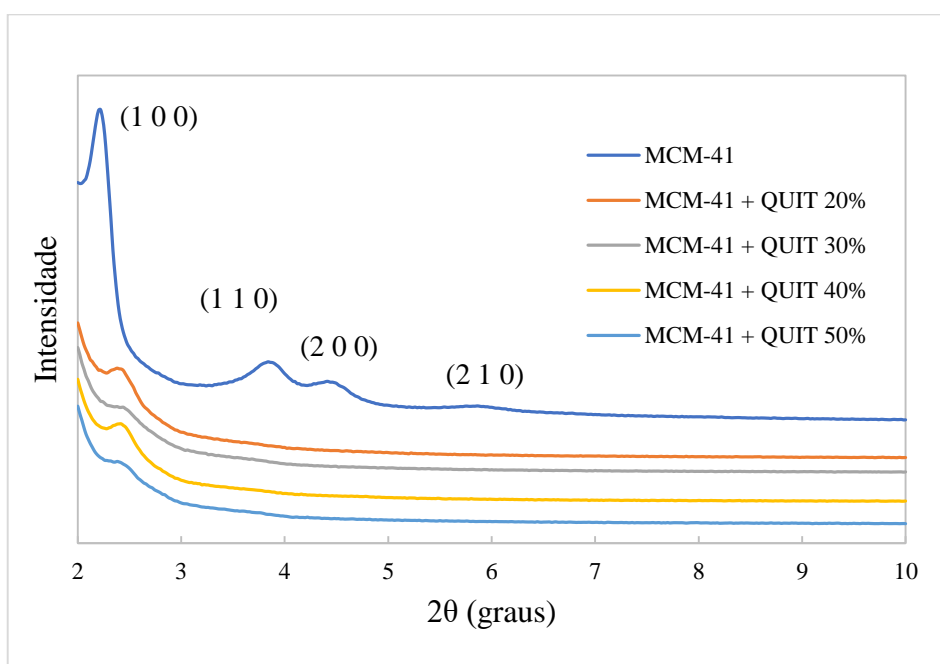
**Figura 15:** Representação da seção plana da estrutura hexagonal de poros.

Fonte: Adaptado de JOHANSSON, 2010

Os difratogramas da MCM-41 e das espécies impregnadas estão apresentados na

Figura 17. Em se tratando de sílica mesoporosa, o conceito de cristalinidade não pode ser aplicado, já que a parede dos poros desses suportes é constituída de sílica amorfa. Entretanto, a MCM-41 apresenta uma rede de poros ordenados hexagonalmente, o que gera as reflexões características desse material. Tais reflexões características correspondem aos picos relativos aos planos (1 0 0), (1 1 0), (2 0 0) e (2 1 0) referentes à estrutura do suporte (MELO, 1999).

É possível analisar, a partir da Figura 16, que as espécies impregnadas apresentaram modificações na estrutura organizada em relação ao material puro. Houve uma drástica redução no pico de maior intensidade e o desaparecimento dos demais, o que é um indicativo de que houve uma diminuição do grau de ordenação da estrutura do suporte. Além disso, houve um deslocamento dos picos no sentido de maiores ângulos. Isso ocorre porque com a deposição e o preenchimento dos poros com a quitosana há uma redução no diâmetro de poro, e como tal medida é inversamente proporcional ao ângulo de difração, o pico é deslocado para ângulos maiores (RAO, 2017).

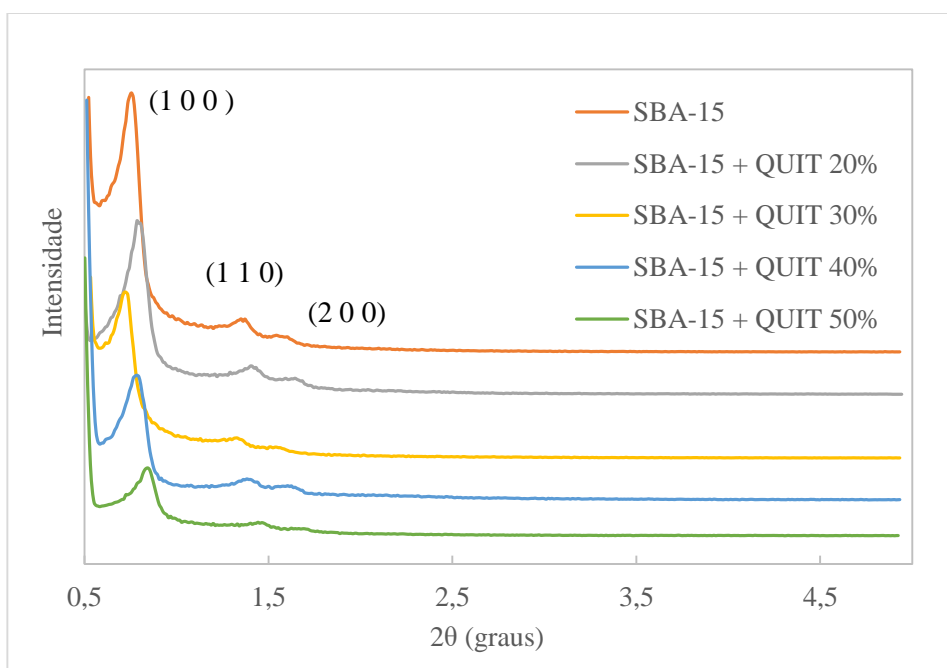


**Figura 16:** Difratograma da MCM-41 e das espécies impregnadas com quitosana.

Os difratogramas da SBA-15 e das espécies impregnadas são exibidos na Figura 17. O difratograma referente ao suporte SBA-15 apresentou os picos característicos correspondentes aos planos (1 0 0), (1 1 0) e (2 0 0) (JOHANSSON, 2010).

As amostras impregnadas apresentaram todos os picos característicos, porém em

intensidade reduzida. Isso ocorre devido à diminuição do contraste de dispersão dos raios X (LIU, 2016). O contraste de dispersão é a diferença da densidade eletrônica entre a parede de sílica e o material de preenchimento dos poros. Dessa forma, o pico de difração de raios X diminui à medida que o contraste de dispersão entre a parede de sílica e a quitosana impregnada é reduzido (MARLER, 1996). Nesse caso, uma redução mais acentuada da intensidade foi observada para as espécies mais impregnadas, indicando assim um maior preenchimento dos poros à medida que o percentual de impregnação da quitosana aumentou.



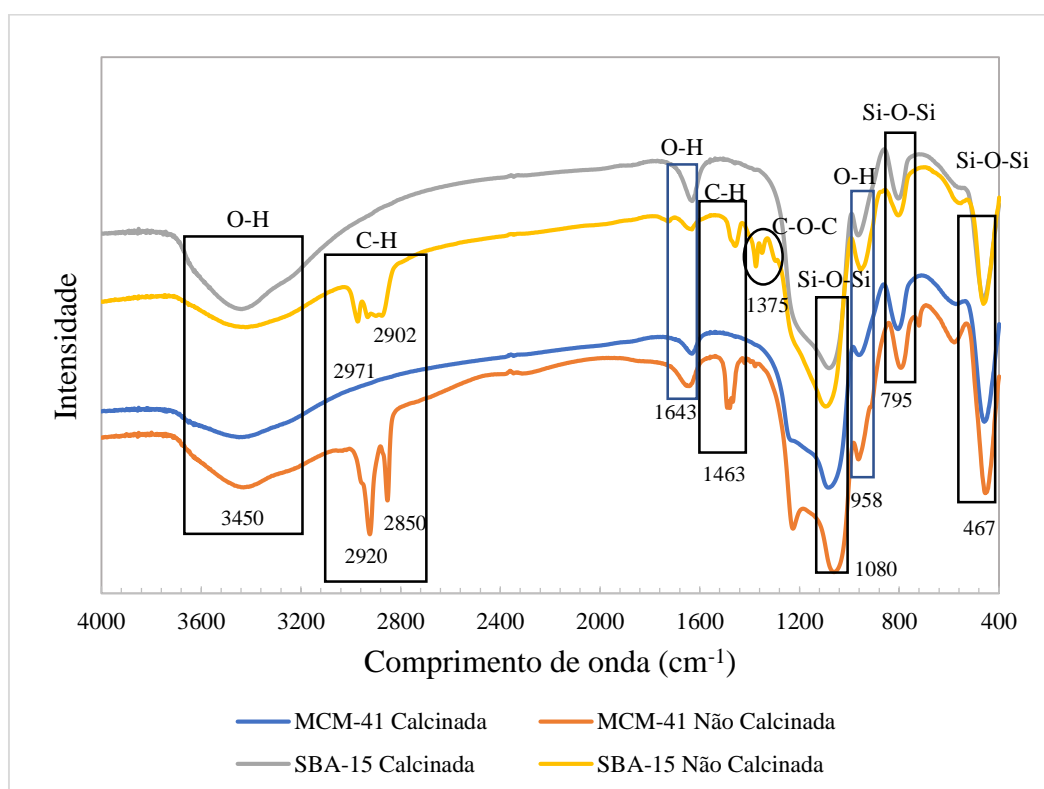
**Figura 17:** Difratograma da SBA-15 e das espécies impregnadas com quitosana.

A impregnação da quitosana no suporte SBA-15, como já visto, não provocou alterações significativas na estrutura organizada do material. Isso pode ser explicado devido à maior espessura na parede dos poros, quando comparado a MCM-41, o que proporciona maior estabilidade térmica e mecânica durante o processo de impregnação (KHRAISHEH, 2020). Quanto maior a espessura de parede do poro, maior a estabilidade da sílica mesoporosa à água ou ao vapor d'água (KUMAR *et al.*, 2001).

### 5.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica que permite identificar as ligações químicas existentes por meio das propriedades vibracionais dos compostos analisados (JOHANSSON, 2010)

A Figura 18 retrata os espectros dos suportes antes e depois da remoção do agente direcionador de estrutura. O espectro do suporte SBA-15 não calcinado apresentou bandas relativas ao estiramento da ligação C-H em 2971 e 2902  $\text{cm}^{-1}$ , além de uma banda de deformação em 1456  $\text{cm}^{-1}$  também referente ao grupo C-H presente no direcionador de estrutura, o copolímero Pluronic (P123). As bandas em 1375 e 1348  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento da ligação C-O-C de P123. (WANG *et al*, 2005).



**Figura 18:** Espectro de FTIR dos suportes MCM-41 e SBA-15 calcinados e não calcinados.

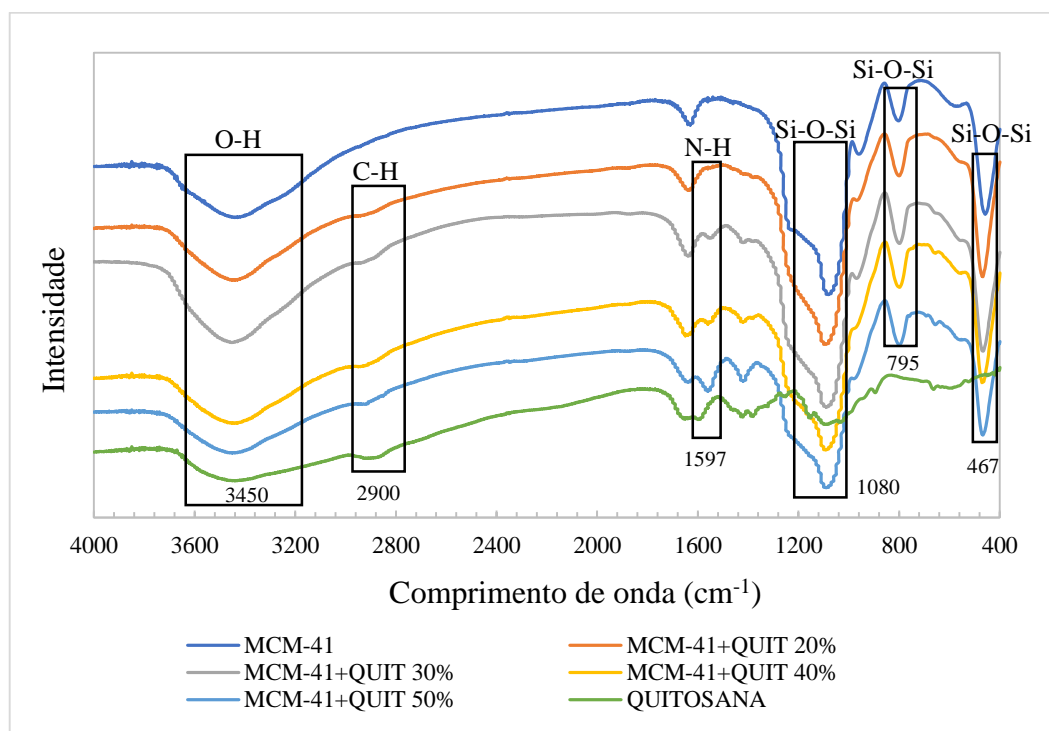
Analisando o espectro do suporte MCM-41 antes da remoção do tensoativo é possível visualizar bandas intensas em 2920 e 2850  $\text{cm}^{-1}$ , referentes ao estiramento C-H e em 1463  $\text{cm}^{-1}$  referente à deformação angular da ligação C-H oriunda do grupamento  $\text{CH}_2$  presente no agente direcionador de estrutura CTAB (LIMA, 2017).



Ainda na Figura 18, em relação aos suportes SBA-15 e MCM-41 já calcinados, foram observadas bandas características aos grupamentos funcionais da sílica. As bandas em  $3450\text{ cm}^{-1}$  e  $958\text{ cm}^{-1}$  estão associadas ao estiramento O-H, e em  $1643\text{ cm}^{-1}$  há a deformação angular da ligação O-H proveniente não somente dos silanóis (Si-OH), mas também da água adsorvida no material. As bandas em  $1080\text{ cm}^{-1}$  e  $467\text{ cm}^{-1}$  se referem ao estiramento assimétrico dos grupos siloxanos (Si-O-Si), enquanto a banda a  $795\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento simétrico dos siloxanos (MELLO *et al.*, 2011; LIMA, 2017; RAFIGH e HEYDARINASAB, 2017).

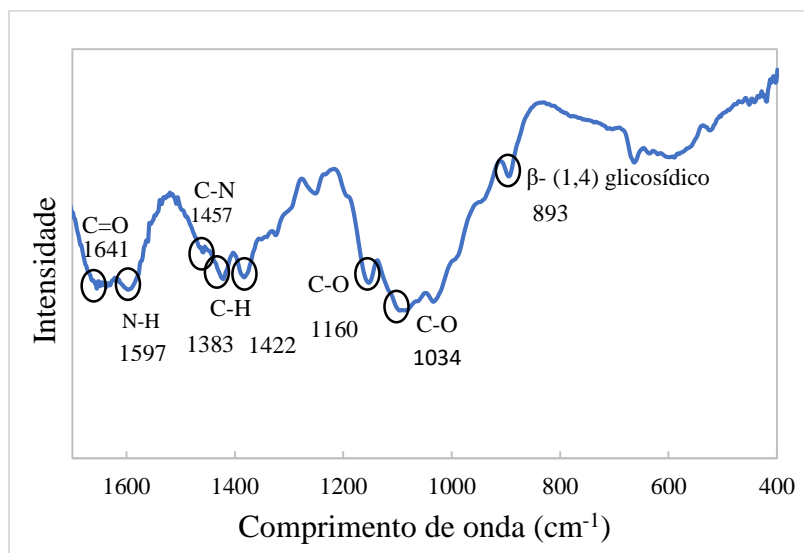
Pode-se verificar que a remoção dos agentes direcionadores de estrutura, seja o copolímero P123 ou o CTAB, foi realizada com sucesso. Dessa maneira, o processo de calcinação foi eficiente na remoção desses tensoativos do interior dos poros dos suportes, deixando os poros livres e desobstruídos para a etapa posterior de impregnação.

As Figuras 19 e 22 exibem os espectros de infravermelho dos suportes MCM-41 e SBA-15 impregnados com quitosana, respectivamente. Os espectros dos suportes puros e da quitosana foram incluídos para uma melhor elucidação e comparação. Em relação à quitosana pura, é possível observar uma banda larga em  $3452\text{ cm}^{-1}$ , correspondendo aos estiramentos de O-H e N-H sobrepostos e em  $2902\text{ cm}^{-1}$  uma pequena banda associada ao estiramento do grupo C-H (RAFIGH e HEYDARINASAB, 2017).



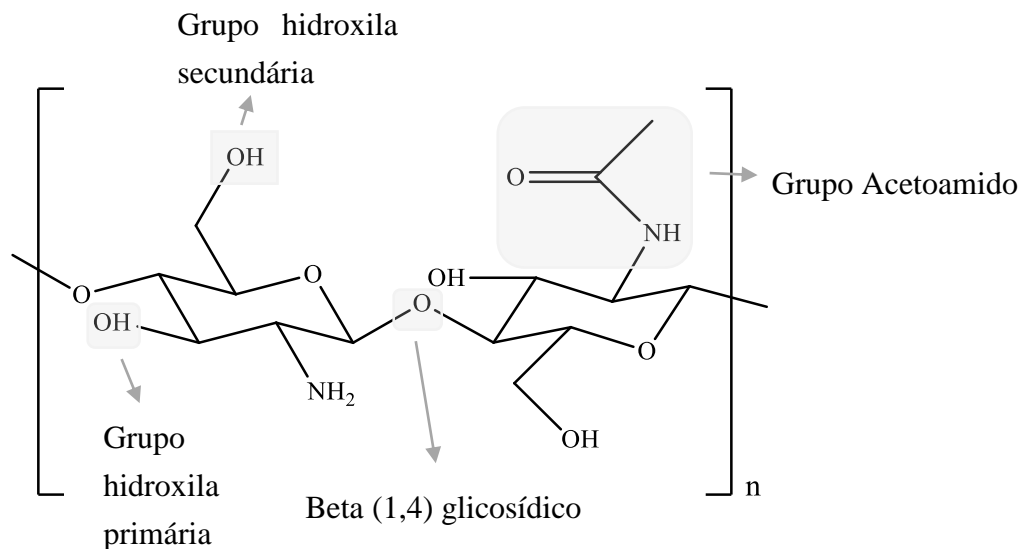
**Figura 19:** Espectro de FTIR da MCM-41 e das espécies impregnadas.

A Figura 20 mostra o espectro de infravermelho da quitosana pura com realce na região de 400 a 1600  $\text{cm}^{-1}$  para melhor visualização.



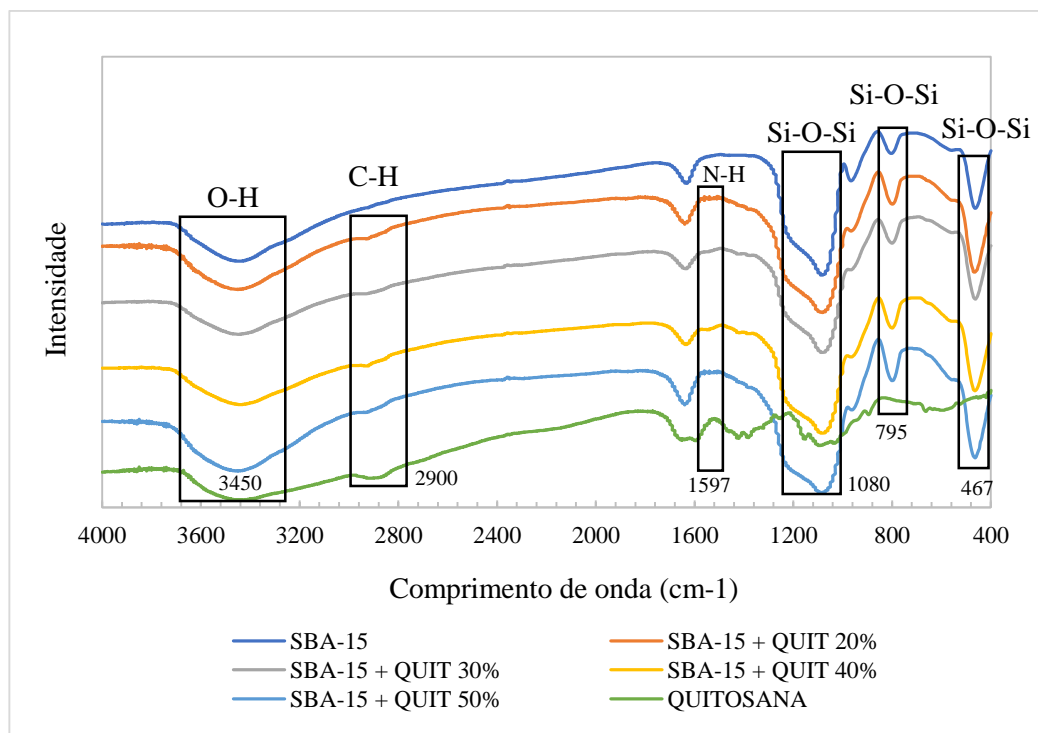
**Figura 20:** Espectro de FTIR da quitosana com realce da região entre 400 e 1600  $\text{cm}^{-1}$ .

A vibração de flexão do  $\text{NH}_2$  aparece em 1597  $\text{cm}^{-1}$  e para as deformações referentes ao grupo C-H são observadas pequenas bandas em 1422 e 1383  $\text{cm}^{-1}$ . Em 1457  $\text{cm}^{-1}$  há o estiramento proveniente do grupo C-N. As bandas de fraca intensidade em 1160  $\text{cm}^{-1}$  e 1034  $\text{cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento de C-O no grupo hidroxila secundário e primário, respectivamente. Há também o estiramento do grupo C=O proveniente da N-acetil- $\beta$ -D-glucosamina referente às unidades residuais de quitina, que aparece em 1640  $\text{cm}^{-1}$ , e em 893  $\text{cm}^{-1}$  referente ao grupamento  $\beta$ - (1,4) glicosídico na quitosana (WANG et al, 2012; RAFIGH e HEYDARINASAB, 2017; SNEDDON, 2015). Na Figura 21 há uma representação dos grupos funcionais pertencentes à quitosana e à quitina (SNEDDON, 2015).



**Figura 21:** Representação dos grupos funcionais da quitosana e quitina.

É possível observar que a impregnação foi bem sucedida pela presença de bandas características da quitosana, principalmente a flexão de N-H perto de  $1600\text{ cm}^{-1}$  e o estiramento de C-H na faixa de  $2900\text{ cm}^{-1}$  nos espectros dos adsorventes sintetizados. Além disso, à medida que o conteúdo de quitosana no suporte aumenta, a intensidade dessas bandas também aumenta, indicando que maiores teores de quitosana estão sendo incorporadas ao suporte (SANTOS *et al*, 2015; RAFIGH e HEYDARINASAB, 2017; SNEDDON, 2015).



**Figura 22:** Espectro de FTIR da SBA-15 e das espécies impregnadas.

A Tabela 3 mostra as atribuições das bandas observadas nos espectros dos materiais sintetizados.

**Tabela 3:** Atribuição das bandas observadas nos espectros na região do infravermelho.

<b>Número de Onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Atribuição</b>
<b>467</b>	$\nu$ (Si-O-Si)
<b>795</b>	$\nu$ (Si-O-Si)
<b>893</b>	$\nu$ ( $\beta$ - (1,4) glicosídico)
<b>958</b>	$\nu$ (O-H)
<b>1080</b>	$\nu$ (Si-O-Si)
<b>1034 e 1160</b>	$\nu$ (C-O)
<b>1348 e 1375</b>	$\nu$ (C-O-C)
<b>1383 e 1422</b>	$\delta$ (C-H)
<b>1457</b>	$\nu$ (C-N)
<b>1454 - 1463</b>	$\delta$ (C-H)
<b>1640</b>	$\nu$ (C=O)
<b>1643</b>	$\delta$ (O-H)
<b>1597</b>	$\nu$ (NH <sub>2</sub> )
<b>2939-2850</b>	$\nu$ (C-H)
<b>3452-3450</b>	$\nu$ (O-H) e $\nu$ (N-H)

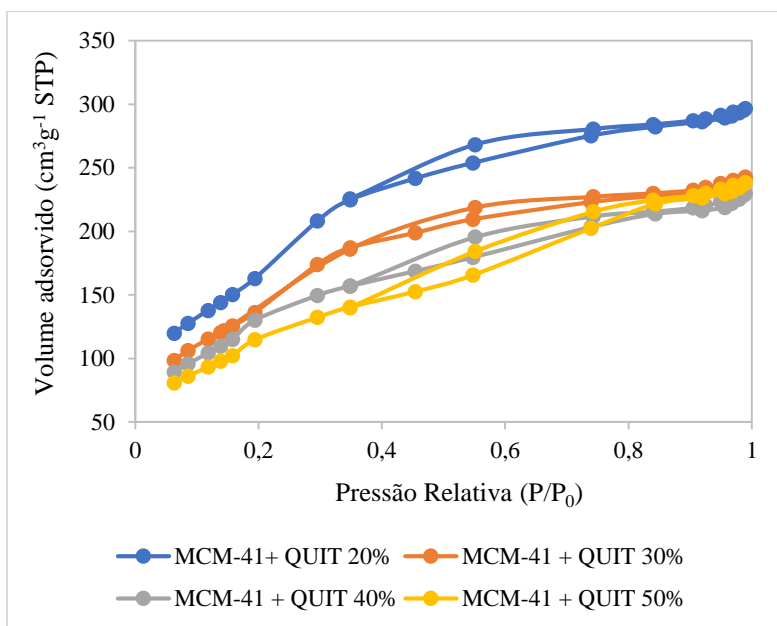
*$\nu$ : estiramento  $\delta$ : deformação*

### 5.1.3 Isotermas de Adsorção e Dessorção de N<sub>2</sub>

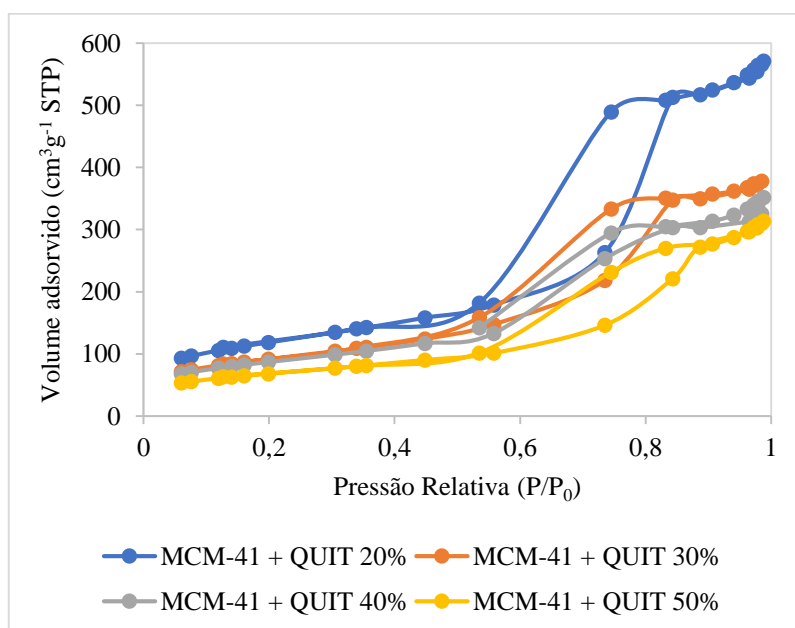
A caracterização textural de materiais porosos foi realizada por meio da fisissorção de N<sub>2</sub>. Com esse método, pode-se determinar a área superficial específica do material, volume de poros e a distribuição de tamanho de poros, que são parâmetros extremamente importantes quando se trata de adsorventes (SCHWANKE e PERGHER, 2012; JOHANSSON, 2010).

Os dados gerados por essa técnica são apresentados em isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio. A isoterma mostra a relação entre a quantidade de gás adsorvido e dessorvido no sólido, a uma temperatura constante, em função da pressão relativa (P/P<sub>0</sub>).

Ou seja, a razão entre a pressão de trabalho e a pressão de vapor do gás na temperatura utilizada, variando entre  $0 < P/P_0 < 1$  (LIMA, 2017). Os materiais sintetizados apresentaram isotermas do tipo IV, de acordo com a classificação da IUPAC, classificando-os como materiais mesoporosos com diâmetro de poros entre 2 a 50 nm. As isotermas desses materiais são apresentadas nas Figuras 24 e 25.



**Figura 23:** Isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> dos adsorventes a base de MCM-41.



**Figura 24:** Isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> dos adsorventes a base de SBA-15.

A histerese presente nas isotermas é um fenômeno resultante da diferença entre os

mecanismos de condensação e evaporação, já que a evaporação nos mesoporos geralmente ocorre a uma pressão inferior à condensação capilar. A histerese também fornece informações importantes sobre a geometria do poro (SCHWANKE e PERGHER, 2012). Histereses do tipo H1, como as visualizadas nas isotermas das Figuras 24 e 25, são características de sólidos com uma estreita distribuição de tamanho de poros e com formatos cilíndricos (SCHWANKE e PERGHER, 2012; LEOFANTI, 1998). Embora as isotermas revelem que a quantidade de nitrogênio adsorvido tenha diminuído de acordo com o aumento da quantidade de quitosana impregnada, o perfil da isoterma e o ciclo da histerese permaneceram com comportamento similares entre si, o que indica que a geometria dos poros não sofreu mudanças significativas (RAFIGH e HEYDARINASAB; 2017).

A área superficial específica foi calculada pelo método BET enquanto que para o cálculo do volume de poros empregou-se o modelo BJH, levando em consideração os dados de adsorção da isoterma. Os dados referentes à área superficial específica e volume de poros dos materiais sintetizados encontram-se na Tabela 4.

Obteve-se um elevado valor de área superficial específica para a MCM-41, igual a  $1031 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , em consonância com valores publicados na literatura (BARBOSA, 2011). Como indicativo de que a impregnação foi realizada, a incorporação da quitosana no suporte MCM-41 provocou uma redução no valor de área e volume de poro, como já esperado. Houve um decréscimo percentual de área de 41 % a 59 % para as espécies impregnadas com 20% a 50% de quitosana, respectivamente, quando comparado ao suporte puro. Entretanto, apesar dessa redução os adsorventes apresentaram valores ainda atrativos para o processo de adsorção.

Em relação ao suporte SBA-15, obteve-se um valor de área superficial específica igual a  $863 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , também em consonância com valores relatados na literatura (BARBOSA, 2011). Para os adsorventes à base de SBA-15, observou-se uma redução percentual da área superficial específica de 60 % a 65 % para as espécies impregnadas com 20 % a 50 % de quitosana, respectivamente. Dessa maneira, o decréscimo tanto da área superficial específica quanto do volume de poro indica não somente o preenchimento dos poros, como também a deposição da quitosana na superfície externa do suporte.

**Tabela 4:** Propriedades texturais dos suportes MCM-41 e SBA-15 puros e impregnados.

Adsorventes	Área Superficial específica ( $S_{BET}/m^2g^{-1}$ )	Volume de Poro ( $V_p/cm^3g^{-1}$ )
<b>MCM-41</b>	1031	0,97
<b>MCM-41 + QUIT 20%</b>	610	0,53
<b>MCM-41 + QUIT 30%</b>	507	0,44
<b>MCM-41 + QUIT 40%</b>	484	0,42
<b>MCM-41 + QUIT 50%</b>	424	0,41
<b>SBA-15</b>	863	1,20
<b>SBA-15 + QUIT 20%</b>	347	0,78
<b>SBA-15 + QUIT 30%</b>	345	0,64
<b>SBA-15 + QUIT 40%</b>	303	0,62
<b>SBA-15 + QUIT 50%</b>	240	0,56

#### 5.1.4 Análise Elementar

A análise elementar dos adsorventes foi realizada para determinar a composição percentual de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) dos materiais após a impregnação. Com os valores obtidos foi calculado o conteúdo de nitrogênio em mmol por grama de adsorvente, como mostrado na Eq. 2. Os resultados são apresentados na Tabela 5.

A partir dos resultados é possível verificar um aumento das composições de C, H e N conforme o percentual de impregnação aumenta. Consequentemente, o conteúdo de nitrogênio segue o mesmo comportamento. Para os adsorventes à base de MCM-41 o teor de nitrogênio aumentou de 0,98 mmol/g referente à amostra **MCM-41 + QUIT 20%** para 1,55 mmol/g da amostra **MCM-41 + QUIT 50%**, enquanto que nos adsorventes à base de SBA-15 o teor aumentou de 0,90 mmol/g da amostra **SBA-15 + QUIT 20%** para 1,35 mmol/g da amostra **SBA-15 + QUIT 50%**.

**Tabela 5:** Análise elementar dos adsorventes e o conteúdo de nitrogênio.

<b>MATERIAIS</b>	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>	<b>mmol N/g</b>
<b>Quitosana</b>	39,78	6,84	7,33	<b>5,23</b>
<b>MCM-41 + QUIT 20%</b>	7,42	2,08	1,38	<b>0,98</b>
<b>MCM-41 + QUIT 30%</b>	7,45	2,32	1,51	<b>1,08</b>
<b>MCM-41 + QUIT 40%</b>	10,95	3,02	2,01	<b>1,43</b>
<b>MCM-41 + QUIT 50%</b>	12,03	3,42	2,18	<b>1,55</b>
<b>SBA-15 + QUIT 20%</b>	7,02	2,05	1,26	<b>0,90</b>
<b>SBA-15 + QUIT 30%</b>	7,24	2,19	1,30	<b>0,93</b>
<b>SBA-15 + QUIT 40%</b>	8,54	2,28	1,53	<b>1,10</b>
<b>SBA-15 + QUIT 50%</b>	10,35	2,55	1,89	<b>1,35</b>

Pode-se observar que para os adsorventes à base de MCM-41 o teor de nitrogênio, se comparado com os adsorventes à base de SBA-15, foi maior em todos os graus de impregnação realizados. Embora a mesma quantidade nominal de quitosana tenha sido impregnada em todos os adsorventes (20, 30, 40 e 50 %), essa diferença entre os adsorventes sintetizados com MCM-41 e SBA-15 pode estar associada aos procedimentos experimentais.

Um aspecto importante para se verificar nessa análise é o teor de nitrogênio, já que a basicidade dos materiais é um dos fatores que está intimamente relacionado com o potencial de adsorção de CO<sub>2</sub> dos adsorventes. Nesse caso, considerando somente o aspecto basicidade, espera-se que os adsorventes com maiores teores de nitrogênio tenham maior potencial para adsorção de CO<sub>2</sub>, já que a interação entre adsorvente e o CO<sub>2</sub> é do tipo ácido-base (MELLO, 2011).

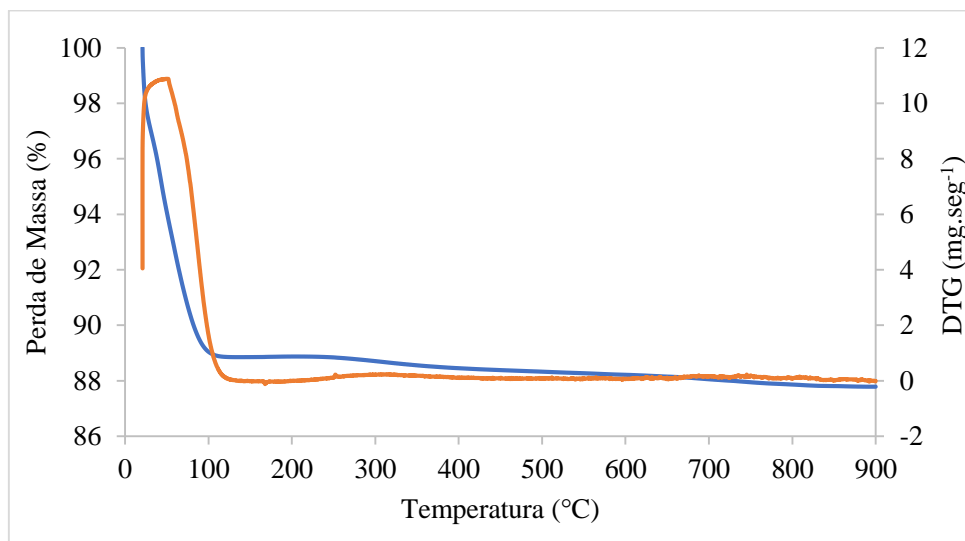
### **5.1.5 Análise Termogravimétrica**

A análise termogravimétrica é uma técnica utilizada para avaliar a variação de massa em função de uma programação de temperatura controlada. Essa análise permite verificar o comportamento térmico de uma amostra e, assim, observar sua estabilidade em uma dada faixa de temperatura (JOHANSSON, 2010).

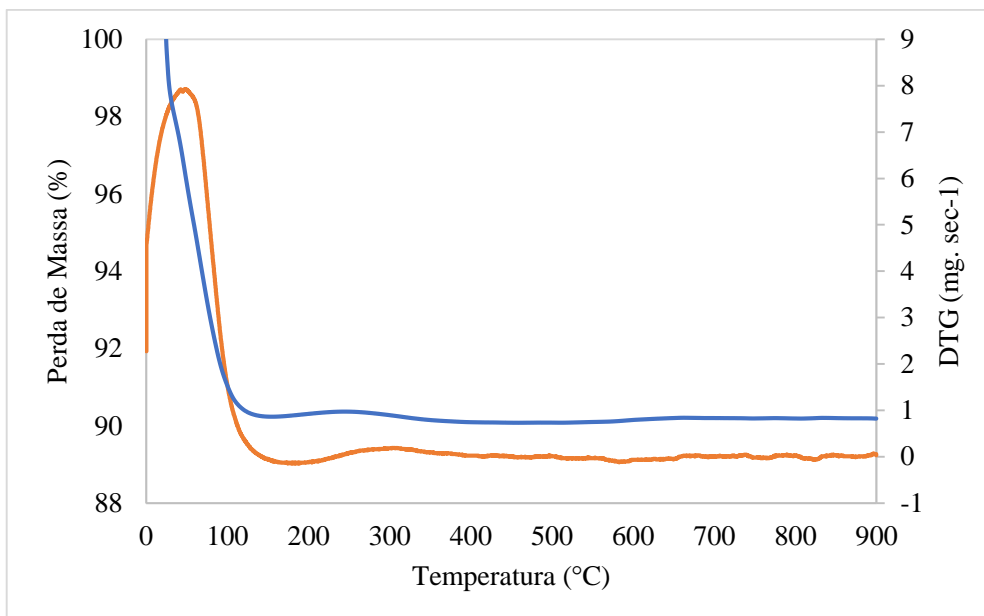
A análise termogravimétrica para os suportes puros, MCM-41 e SBA-15, pode ser observada nas Figuras 25 e 26, respectivamente. Em ambos os termogramas, o primeiro



evento ocorre entre 25 e 150 °C e se refere à adsorção física da água. O segundo evento, que ocorre entre 150 e 600 °C, está relacionado à remoção do tensoativo ainda presente no suporte, segundo a literatura. Entretanto, não se observou perda expressiva de massa, corroborando as análises de infravermelho que indicaram a completa remoção do surfactante. Nessa faixa de temperatura também ocorre a decomposição de material orgânico incorporado no suporte, mas como se tratam de suportes puros não há perda significativa de massa referente a esse evento. Já o terceiro processo de perda, muito sutil para a SBA-15 e um pouco mais evidente para a MCM-41, ocorre em temperaturas superiores à 600 °C, estando associado à condensação dos grupos silanóis remanescentes, formando os grupos siloxano.

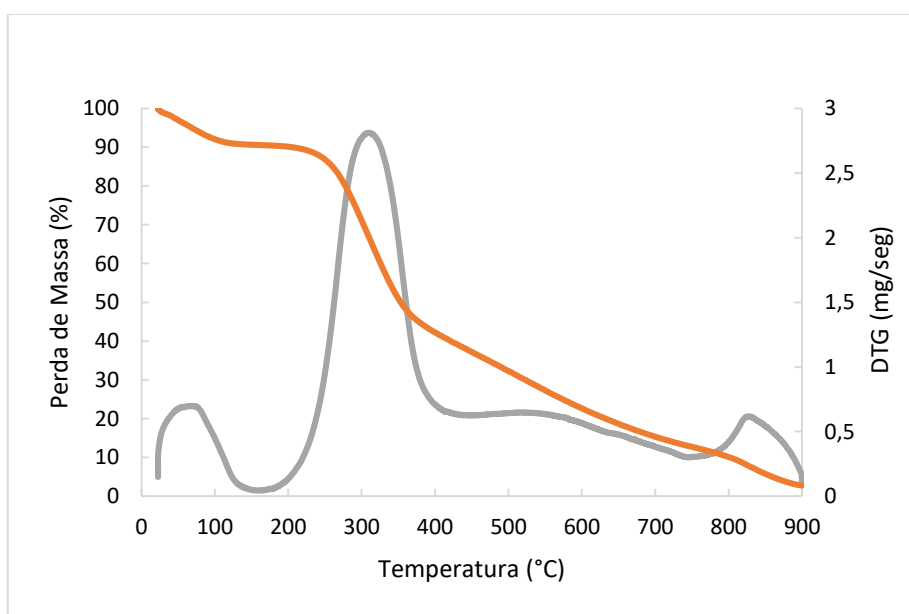


**Figura 25:** Curvas TG e DTG da MCM-41.



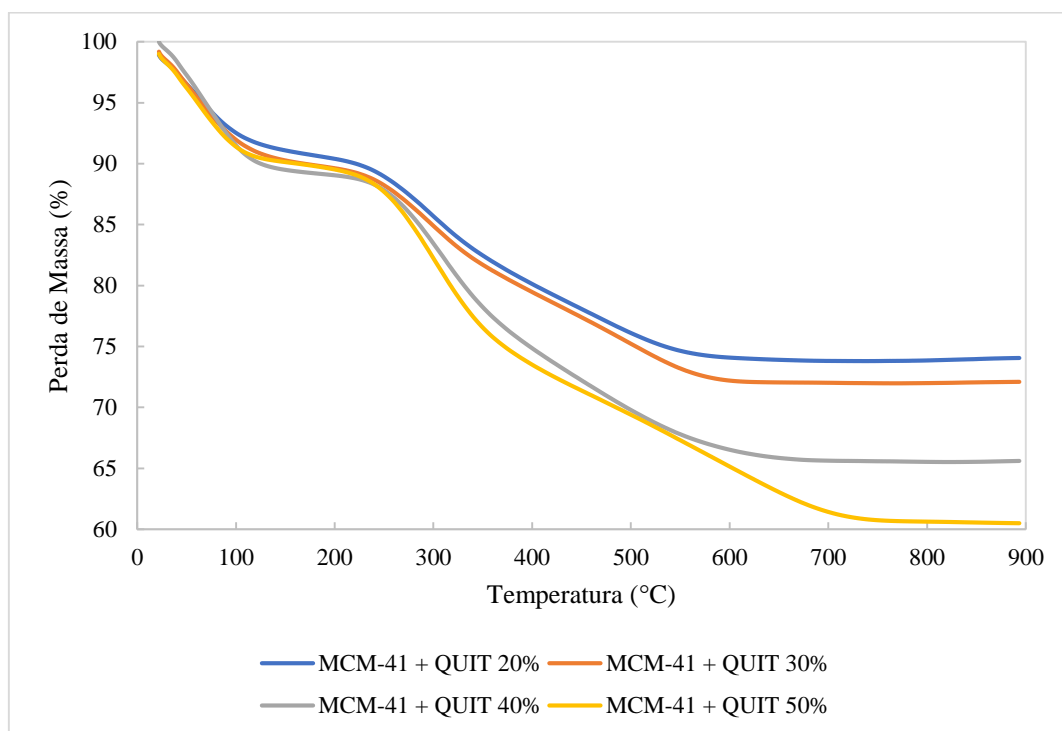
**Figura 26:** Curvas TG e DTG da SBA-15.

Em relação à quitosana pura, Figura 27, a análise termogravimétrica revelou que a perda de massa ocorre em três etapas características. A primeira perda, em uma faixa de temperatura entre 25 e 150 °C está associada à presença de água adsorvida fisicamente. A segunda e mais significativa ocorre entre 150 e 450 °C e é atribuída à desidratação residual, à desacetilação e à despolimerização da quitosana. A terceira etapa, em temperaturas superiores a 450 °C, corresponde à decomposição completa da quitosana (BRITTO, CAMPANA-FILHO, 2007).



**Figura 27:** Curvas TG e DTG da quitosana.

Os termogramas dos suportes MCM-41 e SBA-15 impregnados com quitosana podem ser visualizados nas Figuras 28 e 29, respectivamente. Três eventos característicos marcam a decomposição térmica dos adsorventes. O primeiro, de 25 a 150 °C, revela a perda de água adsorvida no material. O evento seguinte refere-se a uma rápida perda de massa entre 150 e 600 °C e por fim, a degradação da quitosana impregnada juntamente com a condensação dos silanóis presentes no suporte.



**Figura 28:** Curvas TG da MCM-41 e das espécies impregnadas.

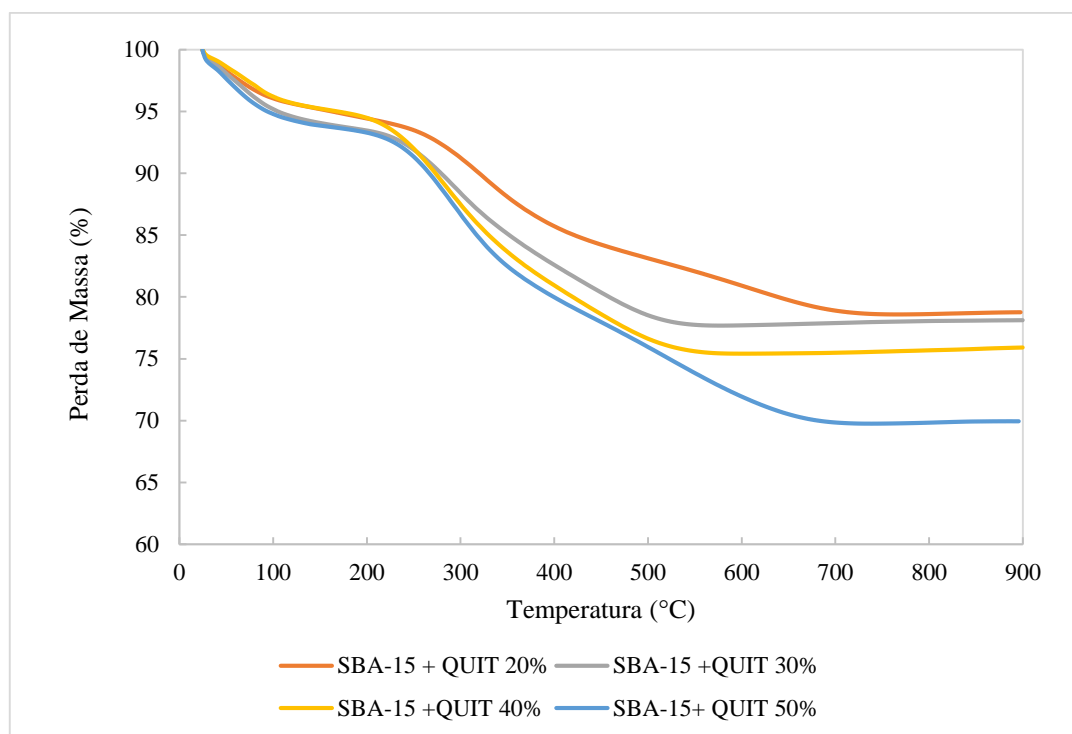
A Tabela 6 mostra o percentual de perda de massa do suporte MCM-41 puro e dos impregnados em três intervalos de temperatura. A decomposição térmica desses materiais compreende uma primeira perda de massa, associada à remoção da água adsorvida, igual a 10,8 %, 7,8 %, 8,9 %, 10,5 %, 8,9 % para o suporte MCM-41 e os materiais impregnados com 20%, 30%, 40% e 50% de quitosana, respectivamente. A segunda perda de massa referente à decomposição do material orgânico incorporado foi igual à 0,6 %, 17,0 %, 18,1 %, 23,0 % e 25,0 % para a MCM-41 pura e adsorventes impregnados com 20%, 30%, 40% e 50% de quitosana, respectivamente. É importante observar que a perda de massa correspondente a esse evento aumentou conforme o aumento do grau de impregnação. Por fim, a terceira perda de massa, correspondente à condensação dos silanóis em siloxanos apresentou uma perda de massa igual a 0,4 %, 0,0 %, 0,1 %, 0,9 %

e 4,7 % para a MCM-41 e os impregnados com 20%, 30%, 40% e 50%, respectivamente.

**Tabela 6:** Perda de massa da MCM-41 e das espécies impregnadas.

<b>Material</b>	<b>Perda de Massa (%)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
MCM-41	10,8	20-150
	0,6	150-600
	0,4	600-900
MCM-41+QUIT 20%	7,8	20-150
	17,0	150-600
	0,0	600-900
MCM-41 + QUIT 30%	8,9	20-150
	18,1	150-600
	0,1	600-900
MCM-41 + QUIT 40%	10,5	20-150
	23,0	150-600
	0,9	600-900
MCM-41 + QUIT 50%	8,9	20-150
	25,0	150-600
	4,7	600-900

A Tabela 7 mostra a variação de massa do suporte SBA-15 puro e dos impregnados nos intervalos de temperatura indicados. O primeiro evento de perda de massa está associado à remoção da água adsorvida, igual à 9,5 %, 4,7 %, 5,7 %, 4,4 %, 5,3 % para o suporte SBA-15 e os impregnados com 20 %, 30 %, 40 % e 50 % de quitosana, respectivamente. O segundo evento referente à decomposição do material orgânico incorporado foi igual à 0,1 %, 14,1 %, 16,3 %, 19,8 % e 21,5 % para a SBA-15 pura e os adsorventes impregnados com 20 %, 30 %, 40 % e 50 % de quitosana, respectivamente. É importante observar que houve um aumento gradual da perda de massa à medida que uma quantidade maior de quitosana foi incorporada no suporte. Por fim, a terceira perda de massa, correspondente à condensação dos silanóis, apresentou uma perda de massa igual a 0,0 %, 2,2 %, 0,4 %, 0,5 %, 2,2 % para a SBA-15 e os impregnados com 20 %, 30 %, 40 % e 50 %, respectivamente.



**Figura 29:** Curvas TG da SBA-15 e das espécies impregnadas.

**Tabela 7:** Perda de massa da SBA-15 e das espécies impregnadas.

Material	Perda de Massa (%)	Temperatura (°C)
SBA-15	9,5	20-150
	0,1	150-600
	0,0	600-900
SBA-15 + QUIT 20%	4,7	20-150
	14,1	150-600
	2,2	600-900
SBA-15 + QUIT 30%	5,8	20-150
	16,3	150-600
	0,4	600-900
SBA-15 + QUIT 40%	4,4	20-150
	19,8	150-600
	0,5	600-900
SBA-15 + QUIT 50%	5,3	20-150
	21,5	150-600
	2,2	600-900

Os dados da análise termogravimétrica (TGA) e da análise elementar (CHN) foram utilizados para verificar a composição de quitosana de cada uma das amostras e, portanto, verificar se o percentual desejado de impregnação (20, 30, 40 e 50 %) foi de fato incorporado aos suportes. O resultado obtido da comparação entre as análises encontra-se na Tabela 8. Os dados provenientes da análise elementar foram obtidos dividindo-se o teor de nitrogênio presente nos adsorventes pelo teor de nitrogênio encontrado na quitosana pura. Já para a análise termogravimétrica, o resultado foi obtido dividindo-se o percentual equivalente ao segundo evento de perda de massa dos adsorventes pelo segundo evento de perda de massa da quitosana pura, já que nesse evento ocorre somente a decomposição dos grupamentos orgânicos incorporados ao suporte.

Sendo assim, pôde-se constatar que houve um aumento percentual da quantidade de quitosana incorporada nos suportes conforme o grau de impregnação aumentou. Entretanto, esse aumento não obedeceu a relação pré-estabelecida de um aumento gradual de 20, 30, 40 e 50 % em massa.

**Tabela 8:** Verificação do teor de quitosana impregnada pelas técnicas CHN e TGA.

<b>MATERIAIS</b>	<b>Teor de quitosana esperado (%)</b>	<b>Teor de quitosana por CHN (%)</b>	<b>Teor de quitosana por TGA (%)</b>
<b>MCM-41 + QUIT 20%</b>	20	19%	25%
<b>MCM-41 + QUIT 30%</b>	30	21%	27%
<b>MCM-41 + QUIT 40%</b>	40	27%	34%
<b>MCM-41 + QUIT 50%</b>	50	30%	37%
<b>SBA-15 + QUIT 20%</b>	20	17%	21%
<b>SBA-15 + QUIT 30%</b>	30	18%	24%
<b>SBA-15 + QUIT 40%</b>	40	21%	29%
<b>SBA-15 + QUIT 50%</b>	50	26%	32%

As dificuldades encontradas no procedimento experimental podem, possivelmente, explicar os resultados observados na Tabela 8. Por se tratar de uma substância muito viscosa, a solução de quitosana torna-se difícil de manusear principalmente para os adsorventes com maiores proporções de quitosana impregnada. Dessa maneira, nenhum dos adsorventes atingiu a proporção mássica de 50 % de quitosana, havendo uma saturação em cerca de 30 % de material impregnado.

Além disso, há de se considerar a diferença entre os resultados obtidos pelo CHN e TGA. A análise termogravimétrica apresentou valores referentes ao teor de quitosana superiores aos encontrados pela análise elementar, o que pode ser explicado pela sensibilidade dos métodos utilizados ou pela variação no tratamento dos dados. De qualquer forma, o principal destes resultados foi evidenciar que os teores reais ficaram abaixo dos nominais, especialmente para os maiores valores de impregnação, independente da técnica utilizada.

## 5.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub>

Os ensaios de adsorção foram realizados pelo método gravimétrico em temperatura constante igual a 25 °C. Os resultados da medida de adsorção foram convertidos para quantidade molar e apresentados por meio de isotermas, que relacionam a quantidade de CO<sub>2</sub> adsorvido, em mmol, por grama de adsorvente em uma faixa de pressão variando entre 0 a 1000 mbar. Os resultados de adsorção para os adsorventes sintetizados são mostrados na Tabela 9.

Considerando o processo de adsorção, dois aspectos são fundamentais para um bom desempenho dos materiais adsorventes. Primeiro, há de se considerar o aspecto físico; ou seja, a área de contato e o volume disponível para adsorver as moléculas de interesse. Segundo, e não menos importante, o aspecto químico, já que a interação entre os sítios básicos da amina e o CO<sub>2</sub> permite a adsorção por ligação covalente (SINGO, 2017).

Como visto na análise das propriedades texturais, o aumento do percentual de impregnação acarretou uma diminuição da área superficial específica e do volume de poro disponível. Entretanto, foi verificado na análise elementar que houve um acréscimo do conteúdo de nitrogênio nos adsorventes, à medida em que se aumentou o teor de quitosana impregnada, o que contrabalanceou o efeito da redução de área, já que apesar da área

superficial específica ter diminuído, esses materiais estariam mais básicos e promoveriam uma melhor interação com o CO<sub>2</sub>.

Entretanto, como visto na análise elementar, os adsorventes à base de MCM-41 apresentaram maior conteúdo de nitrogênio do que os adsorventes à base de SBA-15. Porém, ainda assim, o incremento no valor da capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub>, à medida que se aumentou o grau de impregnação, foi bem reduzido, fazendo com que o potencial de adsorção para esses adsorventes não variasse muito de um para outro, ficando em torno de 0,60 mmol/g. Tal fato deve-se a um sutil incremento na quantidade de quitosana impregnada, como visto na discussão da comparação entre as técnicas de CHN e TGA. Dessa maneira, como a quantidade de quitosana que de fato permaneceu incorporada nos suportes foi inferior ao percentual esperado e tendo em vista que este percentual pouco aumentou nos diversos materiais, há de se esperar que os resultados de adsorção não variassem muito entre si.

**Tabela 9:** Potencial de adsorção de CO<sub>2</sub> dos adsorventes à base de MCM-41 e SBA-15.

<b>Adsorvente</b>	<b>Potencial de Adsorção de CO<sub>2</sub> (mmol/g)</b>
QUITOSANA	0,10
MCM-41 + QUIT 20%	0,56
MCM-41 + QUIT 30%	0,58
MCM-41 + QUIT 40%	0,59
MCM-41 + QUIT 50%	0,61
SBA-15 + QUIT 20%	0,46
SBA-15 + QUIT 30%	0,47
SBA-15 + QUIT 40%	0,61
SBA-15 + QUIT 50%	0,78

Observa-se que os adsorventes à base de MCM-41, exceto para os impregnados a 40 e 50%, apresentaram resultados superiores aos adsorventes à base de SBA-15. Isso pode ser explicado devido ao fato desses materiais apresentarem maior conteúdo de nitrogênio, além de possuírem maior área superficial específica disponível.

Os ensaios de adsorção foram conduzidos em baixas pressões e, nesse caso, a



quimissorção é favorecida; ou seja, a interação com os grupamentos amino da quitosana impulsionam a adsorção (MELLO *et al.*, 2011; SANTOS *et al.*, 2015). Esse raciocínio também se estenderia para os adsorventes com graus de impregnação 40 e 50%, se não fosse a saturação dos poros dos suportes pela impregnação. Além disso, o nitrogênio da quitosana pode não estar totalmente disponível para a adsorção via interação ácido-base. Ou seja, apesar de possuir maior conteúdo de nitrogênio, nem todo nitrogênio pode estar exposto para propiciar a adsorção.

Diferentemente, os adsorventes à base de SBA-15 mantiveram sua estrutura ordenada obtendo assim, melhores resultados com maiores graus de impregnação. Ademais, a SBA-15 apresenta estrutura mais favorável ao fenômeno da difusão do que a MCM-41, devido a um maior diâmetro de poro que facilita a passagem do CO<sub>2</sub> para interagir com os sítios básicos da quitosana (WANG, 2005). Vale ressaltar que a quitosana é uma macromolécula e que sua impregnação, ainda que realizada sob banho de ultrassom para melhorar sua dispersão nos suportes, pode ter obstruído os poros impedindo assim que uma quantidade maior de CO<sub>2</sub> fosse adsorvida.

A Tabela 10 mostra a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> em suportes de sílica mesoporosa impregnadas com diferentes materiais para efeitos de comparação. Dessa maneira, observa-se que os adsorventes sintetizados neste estudo apresentaram resultados similares aos encontrados na literatura.

**Tabela 10:** Comparação da capacidade de adsorção de diferentes adsorventes.

<b>Materiais</b>	<b>Condição</b>	<b>Potencial de Adsorção (mmolg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Referência</b>
MCM-41 + ATPS	T=30 °C P= 2,1 bar %ATPS = 50 %	1,15	Mello, 2011
SBA-15 + DIPA	T=75 °C	1,30	Barbosa, 2011
MCM-41 + DIPA		1,70	
SBA-15 + QUIT	T=25 °C P=1 atm Solução 1,2 %	0,80	Sneddon <i>et al.</i> , 2015

quitosana %QUIT=19 %			
MCM-41		0,51	
MCM-41/NH <sub>2</sub>	T=30 °C	1,01	
MCM-41-N2	P= 1 bar	0,96	Santos, 2015
MCM-41-N3		1,01	
MCM-41-Cl		-	
MCM-41-aminopiridina		0,07	
MCM-41-metilaminopiridina		0,36	
MCM-41-guanidina		0,40	
SiO <sub>2</sub> + QUIT	T=25 °C P=1 atm Solução 1,5 % quitosana %QUIT=33 %	4,39	Raffigh, 2017
MCM-41 + QUIT	T=25 °C P=1 atm Solução 2,5 % quitosana %QUIT=50 %	0,61	Presente trabalho
SBA-15 + QUIT		0,78	

*ATPS: 3-aminopropiltriétoxisilano; DIPA: di-iso-propilamina. N2: [3-(2-aminoetilamino) propil] trimetoxisilano; N3: N<sup>1</sup>- (3-trimetoxisililpropil) dietilenotriamina; Cl: (3-cloropropil) triétoxisilano.*

## CONCLUSÃO

Oito adsorventes foram sintetizados a partir da impregnação úmida de uma solução de quitosana 2,5% em suportes de sílica mesoporosa, MCM-41 e SBA-15, variando-se a proporção mássica de quitosana impregnada. Os adsorventes foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X, espectroscopia de infravermelho, análise elementar, adsorção e dessorção de nitrogênio e análise termogravimétrica. Todas as técnicas utilizadas para a caracterização físico-química dos materiais constataram a impregnação da quitosana nos suportes. Na espectroscopia ao infravermelho pôde-se observar o surgimento de bandas características da quitosana nos materiais sintetizados; na análise termogravimétrica foi possível verificar um aumento gradual da perda de massa referente à decomposição de grupos orgânicos incorporados nos suportes; na análise elementar foi possível quantificar o teor de nitrogênio incorporado aos suportes e com a adsorção e dessorção de nitrogênio foi possível avaliar a diminuição da área superficial específica e o volume de poros dos materiais impregnados em comparação aos suportes puros.

Os ensaios de adsorção de CO<sub>2</sub> foram conduzidos à temperatura de 25 °C e pressão variando de 0 a 1 atm. Foi observado um aumento da capacidade de adsorção à medida que se aumentou o grau de impregnação das amostras. Entretanto, uma maior quantidade de grupos amino presentes no suporte não necessariamente levou à um maior potencial de adsorção de CO<sub>2</sub>. É possível que a impregnação de uma macromolécula nos poros do suporte possa ter provocado um impedimento estérico dos sítios básicos, que não ficaram acessíveis para a adsorção de CO<sub>2</sub>.

O adsorvente SBA-15 + QUIT 50% apresentou o melhor resultado para a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub>. Apesar de estar com um conteúdo de nitrogênio inferior ao adsorvente à base de MCM-41, a SBA-15 permite uma maior difusão do CO<sub>2</sub> por entre os poros do suporte por possuir não só um volume de poro maior, e assim comportar uma maior quantidade de gás adsorvido, mas também por constar de uma rede de microporos que facilitaram a passagem do gás em poros obstruídos pela impregnação.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRAWAL, R. Production of Ultrahigh-Purity Oxygen: A Distillation Method for the Coproduction of the Heavy Key Component Stream Free of Heavier Impurities. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 34(11), p. 3947–3955, 1995.

ARAUJO, O. Q. F., MEDEIROS, J. L. Carbon capture and storage technologies: present scenario and drivers of innovation. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 17, p. 22-34, 2017.

ARESTA, M. DIBENEDETTO, A. ANGELINI, A. Catalysis for the Valorization of Exhaust Carbon: from CO<sub>2</sub> to Chemicals, Materials, and Fuels. **Technological Use of CO<sub>2</sub>. Chem. Rev**, v. 114, p. 1709–1742, 2014.

AZEVEDO, V. V. C., CHAVES, S. A., BEZERRA, D. C., LIA FOOK, M. V., COSTA, A. C. F. M. Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.2.3, p. 27-34, 2007.

BARBOSA, M. N., ARAUJO, A. S., GALVÃO, L. P. F. C., SILVA, E. F. B., SANTOS, A. G. D., LUZ, G. E., & FERNANDES, V. J. Carbon dioxide adsorption over DIPA functionalized MCM-41 and SBA-15 molecular sieves. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 106(3), 779–782, 2011.

BP Statistical Review of World Energy 2018. Disponível em: <<https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2018-full-report.pdf>> Acesso em 27 de fevereiro de 2019.

BRITTO, D., CAMPANA-FILHO, S. P. Kinetics of the thermal degradation of chitosan. **Thermochimica Acta**, 465(1-2), 73–82, 2007.

BUI, M. et al. Carbon capture and storage (CCS): the way forward. **The Royal Society of Chemistry. Energy & Environmental Science**. 2018

COSTA, J. A. S.; Utilização de um novo material mesoporoso funcionalizado PABA-MCM-41 na remoção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). 2013.

Dissertação de mestrado – Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, Sergipe, Brasil.

COSTA, L. S.; Materiais híbridos mesoestruturados funcionalizados via co-condensação aplicados na sorção. 2012. Dissertação de mestrado – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, Brasil.

D’ALESSANDRO, D. M., SMIT, B., & LONG, J. R. (2010). Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49(35), p. 6058–6082, 2010.

DABROWSKI, A. Adsorption: from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93(1-3), p. 135–224, 2001.

DUCZINSKI, R. B. Obtenção De Suportes A Partir Da Casca De Arroz: Imobilização De Líquidos Iônicos e Avaliação em Captura de CO<sub>2</sub>. 2018. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, PUC-RS. Porto Alegre, Brasil.

FIGUERES, C., WHITEMAN, G., LE QUÉRÉ, C., AND PETERS, G. P. Carbon emissions rise again, **Nature**, 564, 27–31, 2018.

FULVIO, P. F., PIKUS, S., JARONIEC, M. Short-time synthesis of SBA-15 using various silica sources. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, p. 717–720, 2005.

GIBSON, L. T. Mesosilica materials and organic pollutant adsorption: part A removal from air. **Chemical Society Reviews**, v. 43, p. 5163-5172, 2014.

GLOBAL CARBON BUDGET 2018. Disponível em: <<https://www.earth-syst-sci-data.net/10/2141/2018/>> Acesso em 19 de fevereiro de 2019.

GRANDO, S. R.; Uso da metodologia sol-gel na preparação de materiais amorfos e nanoestruturados à base de sílica contendo grupos orgânicos com propriedades específicas. 2014. Tese de doutorado – Instituto de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRS, Porto Alegre, Brasil.

IEA – INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. CO<sub>2</sub> Emissions From Fuel Combustion

Highlights, 2018. Disponível em:

<[http://www.indiaenvironmentportal.org.in/files/file/CO<sub>2</sub>\\_Emissions\\_from\\_Fuel\\_Combustion\\_2018\\_Highlights.pdf](http://www.indiaenvironmentportal.org.in/files/file/CO2_Emissions_from_Fuel_Combustion_2018_Highlights.pdf)> Acesso em 12 de março de 2019.

IEA - INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Global Energy Review 2020. Paris. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2020>>

IPCC - INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage 2005. Disponível em: <[https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/srccs\\_wholereport-1.pdf](https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/srccs_wholereport-1.pdf)>. Acessado em 10 de março de 2019.

JOHANSSON, E. M.; **Controlling the pore size and morphology of mesoporous silica**, ISBN: 978-91-7393-305-6, Department of Physics, Chemistry and Biology (IFM) Linköping University, Linköping, Sweden, 2010.

KHRAISHEH, M., ALMOMANI, F. & WALKER, G. Solid Sorbents as a Retrofit Technology for CO<sub>2</sub> Removal from Natural Gas Under High Pressure and Temperature Conditions. **Sci Rep.** v. 10, p. 269, 2020.

KUMAR, D.; SCHUMACHER, K.; von HOHENESCHE, C. F.; GRUN, M.; UNGER, K. K. MCM-41, MCM-48 and related mesoporous adsorbents: their synthesis and characterization. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.** 187–188, 2001.

LE QUÉRÉ, C., JACKSON, R.B., JONES, M.W. *et al.* Temporary reduction in daily global CO<sub>2</sub> emissions during the COVID-19 forced confinement. **Nat. Clim. Chang**, 2020.

LEOFANTI, G., PADOVAN, M., TOZZOLA, G., & VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, 41(1-3), 207–219, 1998.

LIMA, A. L. Síntese, caracterização e avaliação de catalisadores básicos heterogêneos nanoestruturados para produção de biodiesel. Tese de doutorado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.

LIU, R.; SHI, Y.; ZHAO, D. Triconstituent co-assembly to ordered mesostructured

polymer silica and carbon silica nanocomposites and large pore mesoporous carbons with high surface areas. **Journal American Chemical Society**, v. 128, p. 11652- 11662, 2006.

MA, F., WANG, Z., ZHAO, H., & TIAN, S. Plasma Depolymerization of Chitosan in the Presence of Hydrogen Peroxide. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 13(6), p. 7788–7797, 2012.

MARKEWITZ, P., KUCKSHINRICHS, W., LEITNER, W., LINSSEN, J., ZAPP, P., BONGARTZ, R., MÜLLER, T. E. Worldwide innovations in the development of carbon capture technologies and the utilization of CO<sub>2</sub>. **Energy & Environmental Science**. v. 5(6), p. 7281-7305, 2012.

MARLER, B., OBERHAGEMANN, U., VORTMANN, S., GIES, H. Influence of the sorbate type on the XRD peak intensities of loaded MCM-41. **Microporous Materials**, 6 (5-6), 375–383, 1996.

MELLO, M. R., PHANON, D., SILVEIRA, G. Q., LLEWELLYN, P. L., RONCONI, C. M. Amine-modified MCM-41 mesoporous silica for carbon dioxide capture. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 143, p. 174–179, 2011.

MELO, R. A. A.; GIOTTO, M. V., ROCHA, J.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. MCM-41 ordered mesoporous molecular sieves synthesis and characterization. **Materials Research**, v. 2(3), p. 173–179, 1999.

NANDA, S., REDDY, S. N., MITRA, S. K., & KOZINSKI, J. A. The progressive routes for carbon capture and sequestration. **Energy Science & Engineering**, v. 4(2), p. 99–122, 2016.

NOAA – NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION. The NOAA Annual Greenhouse Gas Index (AGGI). Disponível em: <<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/aggi/aggi.html>> Acesso em 24 de junho de 2020.

PHALAKORNKULE, C., FOUNGCHUEN, J., PITAKCHON, T. Impregnation of Chitosan onto Activated Carbon for High Adsorption Selectivity towards CO<sub>2</sub>: CO<sub>2</sub> Capture from Biohydrogen, Biogas and Flue Gas. **Journal of Sustainable Energy & Environment**. v. 3 p. 153-157, 2012.

PIRES, J.C.M., MARTINS, F.G., ALVIM-FERRAZ, M.C.M., SIMÕES, M. Recent developments on carbon capture and storage: An overview. **Chemical Engineering Research and Design**, Porto, v. 89, n. 9, p.1446-1460, set. 2011.

RAFIGH, S. M., HEYDARINASAB, A. Mesoporous Chitosan–SiO<sub>2</sub> Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and CO<sub>2</sub> Adsorption Capacity. **ACS Sustainable Chem. Eng.** v. 5, p. 10379-10386, 2017.

RAO, N., WANG, M., SHANG, Z., HOU, Y., FAN, G., & LI, J. CO<sub>2</sub> Adsorption by Amine-Functionalized MCM-41: A Comparison between Impregnation and Grafting Modification Methods. **Energy & Fuels.** v. 32(1), p. 670–677, 2017.

ROBERTS, A. D., LI, X., & ZHANG, H. Porous carbon spheres and monoliths: morphology control, pore size tuning and their applications as Li-ion battery anode materials. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43(13), p. 4341–4356, 2014.

RUBIN, E. S. CO<sub>2</sub> capture and storage. **ELEMENTS**, v. 4, p. 311–317, 2008.

SAMANTA, A., ZHAO, A., SHIMIZU, G. K. H., SARKAR, P., & GUPTA, R. Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture Using Solid Sorbents: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51(4), p. 1438–1463, 2011.

SANTIAGO, R. S. Sílica mesoporosa funcionalizada com APTES para captura de CO<sub>2</sub> em cenários de pós-combustão: Um estudo em leito fixo. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, 2017.

SANTOS, T. C.; BOURRELLY, S.; LLEWELLYN, P. L.; CARNEIRO, J. W. M.; RONCONI, C. M. Adsorption of CO<sub>2</sub> on amine-functionalised MCM-41: experimental and theoretical studies. **Phys.Chem.Chem.Phys.**, 17, 11095, 2015.

SERNA-GUERRERO, R., & SAYARI, A. Modeling adsorption of CO<sub>2</sub> on amine-functionalized mesoporous silica. 2: Kinetics and breakthrough curves. **Chemical Engineering Journal**, v. 161, p. 182-190, 2010.

SCHWANKE, A. J. PERGHER, S. B. C. Peneiras Moleculares Mesoporosas MCM-41: Uma Perspectiva Histórica, O Papel de Cada Reagente na Síntese e Sua Caracterização



Básica. **Perspectiva, Erechim.** v.36, n.135, p.113-125, 2012

SCHUWANKE, A., SANTOS, A., SANTOS, A. G., BIESEKI, L., SOUZA, L., CAMPOS, P., PERGHER, S. *Materiais Mesoporosos: Um caminho acessível.* Natal, RN: EDUFRN, 2016.

SILVA, S. C. G. S. *Síntese de Materiais Compósitos micro-mesoporosos visando a captura de CO<sub>2</sub>.* Tese de doutorado. 2015. Universidade Federal do Sergipe. Sergipe, Brasil.

SINGO, M. C., MOLEPO, X. C., OLUWASINA, O. O., DARAMOLA, M. O. Chitosan-impregnated sod-Metal Organic Frameworks (sod-ZMOF) for CO<sub>2</sub> capture: Synthesis and performance evaluation. **Energy Procedia** v. 114, p. 2429 – 2440, 2017.

SNEDDON, G.; GANIN, A. Y.; YIU, H. H. P. Sustainable CO<sub>2</sub> Adsorbents Prepared by Coating Chitosan onto Mesoporous Silicas for Large-Scale Carbon Capture Technology. **Energy Technol.** v. 3, p. 249 – 258, 2015.

THEO, W. L., LIM, J. S., HASHIM, H., MUSTAFFA, A. A., HO, W. S. Review of pre-combustion capture and ionic liquid in carbon capture and storage. **Applied Energy**, v. 183, p. 1633–1663, 2016.

WANG, X., LIN, K.S.K., CHAN, J.C.C. e CHENG, S. Direct Synthesis and Catalytic Applications of Ordered Large Pore Aminopropyl-Functionalized SBA-15 Mesoporous Materials. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109 (5), p. 1763-1769, 2005.

YU, C. H., HUANG, C. H., TAN, C. S. A. Review of CO<sub>2</sub> Capture by Absorption and Adsorption. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 12(5), p. 745–769, 2012.

ZARGAR, V., ASGHARI, M., & DASHTI, A. A Review on Chitin and Chitosan Polymers: Structure, Chemistry, Solubility, Derivatives, and Applications. **Chem. Bio. Eng.** 2, v. 3, p. 204–226, 2015

ZHU, Y., LIU, X., & ZHOU, Z. Optimization of Cryogenic Air Separation Distillation Columns. 6<sup>th</sup> World Congress on Intelligent Control and Automation, 2006.