

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**SÍNTESE DE SÍLICA FUNCIONALIZADA ASSISTIDA POR
IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS E SECAGEM SUPERCRÍTICA PARA
APLICAÇÃO NA SEPARAÇÃO CO₂/CH₄**

Autor: Ronney José Oliveira Santos

Orientadores: Prof. Elton Franceschi, D. Sc.

Prof^ª. Silvia Maria Egues Dariva, D.Sc.

ARACAJU, SE – BRASIL

FEVEREIRO DE 2017

SÍNTESE DE SÍLICA FUNCIONALIZADA ASSISTIDA POR IRRADIAÇÃO
MICRO-ONDAS E SECAGEM SUPERCRÍTICA PARA APLICAÇÃO NA
SEPARAÇÃO CO₂/CH₄

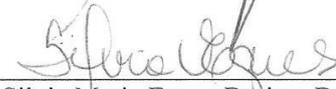
Ronney José Oliveira Santos

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO
PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

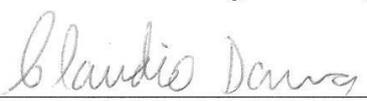
Aprovada por:



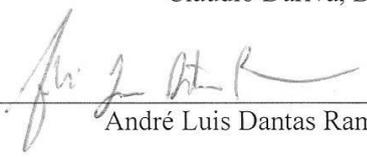
Elton Franceschi, D.Sc.



Silvia Maria Egues Dariva, D.Sc.



Cláudio Dariva, D.Sc.



André Luis Dantas Ramos, D.Sc.

ARACAJU, SE – BRASIL

FEVEREIRO DE 2017

FICHA CATALOGRÁFICA

S237s Santos, Ronney José Oliveira
Síntese de sílica funcionalizada por irradiação micro-ondas e secagem supercrítica para aplicação na separação CO₂/CH₄. / Ronney José Oliveira Santos ; orientação [de] Prof. Dr. Elton Franceschi , Prof^a. Dr^a. Silvia Maria Egues Dariva. – Aracaju: UNIT, 2017.

104 p: il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processo) - Universidade Tiradentes, 2017.

Inclui bibliografia.

1. CO₂. 2. Sílica. 3. Aerogel. 4. APTES. 5. Adsorção. 6. Infravermelho próximo (NIR). I. Franceschi, Elton. (orient.). II. Dariva, Silvia Maria Egues. (orient.). III. Universidade Tiradentes. IV. Título.

CDU: 61.183.7:661.975

“A verdadeira motivação vem de realização, desenvolvimento pessoal, satisfação no trabalho e reconhecimento”.
Frederick Herzberg

Agradecimentos

“Tenho gratidão por quem passa na minha vida e fica na minha memória e coração.”

Maxwell Santos

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da existência, me permitindo sonhar e lutar pelos meus objetivos. Agradeço a minha mãe Maria por todo amor e zelo. Amo-te por vários motivos, mas o principal deles é pela mulher que você é para todos que te rodeiam. Agradeço meu pai Ronaldo, meu maior incentivador aos estudos, me mostrando desde pequeno que a educação é a melhor herança que pode ser deixada. Admiro-te na mesma proporção que te amo, sou seu fã.

Agradeço a Rômulo pela companhia, pela tranquilidade (diária) e pela preocupação (do jeitinho dele) para que tudo desse certo em meu trabalho, seu caráter é incrível. A Marília pelo pontapé inicial, trazendo a pesquisa para minha realidade. Admiro sua personalidade e inteligência, você vai longe. Agradeço pela cumplicidade e parceria de sempre (dentro e fora do laboratório). Meus irmãos, obrigado por existirem e por torcerem sempre por mim, amo vocês.

Agradeço a minha família pela torcida e compreensão. Por se importarem com meu desempenho e compreenderem a minha ausência em reuniões familiares. Agradeço a meus amigos, os de sempre (Penedo), aos novos (Aracaju) e aos construídos ao longo da vida por me incentivarem em cada passo dado. Obrigado por me proporcionarem momentos de diversão e lazer. Família e amigos, amo vocês.

Agradeço aos meus orientadores e professores que me acompanharam e acreditaram em mim. Ao Prof. Elton por toda disponibilidade, sempre se mostrando preocupado e atento com o andamento da dissertação, por consolidar qualidades como pontualidade e honestidade no ambiente de trabalho. Obrigado por tanto ensinamento compartilhado, te admiro muito. À “Profe” Silvia pela delicadeza e atenção, sempre disposta a ajudar dentro e fora do laboratório. Obrigado pelos conselhos e dicas diárias, mostrando que fazendo o correto e ignorando certos comentários, o sucesso é certo. Agradeço aos professores Dariva e Gustavo por toda contribuição dada neste período de mestrado, fazendo papel de orientadores, transmitindo conhecimento e sempre dispostos a ajudar. Obrigado por toda colaboração. Agradeço a Prof. Juliana por todo conhecimento passado, pela preocupação e cuidado. Obrigado por deixar evidente em nosso meio acadêmico, certos conceitos que estão se tornando escassos. Admiro muito você e sua personalidade. Agradeço a equipe que vocês formaram, eu ainda tenho muito que aprender, e o doutorado vem aí para reforçar isto.

O NUESC me apresentou com amigos inteligentes, divertidos e companheiros. A Kelvis, por toda parceria e cumplicidade durante esses dois anos, parceria essa nas disciplinas cursadas, experimentos realizados, idas ao laboratório aos sábados, domingos e feriados (sem esquecer das madrugadas). Obrigado pelo amigo que se tornou, pelos conselhos dados, pelas brigas, pelo bom-humor diário, sempre trazendo diversão para aqueles que estão a sua volta. Agradeço a Monique, Manu, Marcela, José Léo e Aline pelo convívio diário, pela preocupação, risadas, saídas e conselhos. Os quero sempre por perto. Obrigado pela amizade e carinho de vocês.

Outros amigos foram construídos e a amizade com alguns fortalecidos. Obrigado Jamilly, Daiane e Monize (Japa) pelos momentos de descontração e parceria, vocês se mostraram companheiras, sempre me ajudando no que era preciso, principalmente nessa reta final que batalhamos juntos. Agradeço a Regi inicialmente pela atenção dada aos meus experimentos, me ensinando como operar em uma unidade de alta pressão, depois agradecendo ao amigo que se tornou, pelas saídas e momentos de lazer, sempre me divertindo com seu jeito de levar a vida.

A galera da alta pressão, meu muito obrigado pelas manhãs e tardes compartilhadas dentro do laboratório, vocês tornaram o trabalho mais prazeroso (Moema, Matheus Palito, Klebson, Andriele, Isabelle e Arley). Em especial a Katillis, minha amiga e agora parceira de trabalho, vamos adsorver muito CO₂ por aí. E aos demais que compõem o Nuesc, por toda amizade e ajuda dada em diversos momentos (Larissa, Elvio, Myllena, Brendha, Denisson, Thauan, Raul, Ayslan, Jaque, Leo e Aninha). A galera do LSINCROM, outro laboratório a qual faço parte e a galera do LPCI. Obrigado pelas conversas, companhias no café da manhã e ajuda ao longo desses dois anos (Prof Laiza, Anne, Matheus Moura, Mychis, Luana, Fabi, Gabi, Lucas, Leandro e aos demais alunos). Agradeço também a turma de mestrado 2015.1 pela amizade, informações trocadas e angústias compartilhadas.

A CAPES pela bolsa concedida, a UNIT e ao ITP pela infraestrutura disponibilizada para realização desta dissertação de mestrado. Aos laboratórios LCEM e LPA do ITP/UNIT por alguns testes de caracterização de sílica realizados. A Central de Microscopia (CMI/UEM) e ao Grupo de Pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa (PEB/UFS), pela realização das demais caracterizações realizadas neste trabalho. Agradeço também aos professores que fazem parte do Programa em Engenharia de Processos (PEP).

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

SÍNTESE DE SÍLICA FUNCIONALIZADA POR IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS E SECAGEM SUPERCRÍTICA PARA APLICAÇÃO NA SEPARAÇÃO CO₂/CH₄

Ronney José Oliveira Santos

A busca por métodos de captura de dióxido de carbono (CO₂) vem ganhando espaço na comunidade científica devido à importância de se remover o CO₂ presente no gás natural. Logo, este trabalho teve como objetivo principal a síntese e caracterização de sílica funcionalizada com (3-aminopropil)trióxido de silano (APTES) a fim de promover a separação dióxido de carbono (CO₂) / metano (CH₄) através de adsorção a alta pressão utilizando a espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) como técnica de quantificação. A síntese de sílica foi realizada através do processo sol-gel com aquecimento por irradiação micro-ondas e secagem empregando CO₂ supercrítico (aerogel), técnicas escolhidas com o propósito de reduzir o tempo de síntese e secagem. A partir das caracterizações com adsorção/dessorção de N₂, a sílica aerogel obteve altas áreas superficiais (BET) para aerogéis puros, variando entre 807 e 225 m² g⁻¹, sendo estas reduzidas para os aerogéis com APTES, entre 126 e 35 m² g⁻¹. De acordo com o TGA até 500 °C, os aerogéis com APTES perdem o dobro de massa quando comparados com os aerogéis puros. A análise elementar CHN mostrou uma média de 6,0 % de Carbono, 3,0 % de Hidrogênio e 2,5 % de Nitrogênio para os aerogéis funcionalizados. Através da técnica espectroscópica FTIR, foi possível identificar as principais bandas inorgânicas da sílica. A calibração do NIR para quantificação da mistura CO₂/CH₄ apresentou bons resultados de correlação, bem como baixos valores de desvio para a variável composição em diferentes temperaturas. Os testes de adsorção de CO₂ foram realizados com variação de pressão a 20 °C empregando o NIR como técnica de monitoramento on-line. A sílica comercial funcionalizada obteve capacidade de adsorção de CO₂ de aproximadamente 0,2 mmol g⁻¹ a 90 bar e 4,8 mmol g⁻¹ a 130 bar, já um dos aerogéis funcionalizado com APTES (Si-HCl-A) sintetizado neste trabalho obteve capacidade adsorptivas superiores à da sílica comercial, sendo 0,8 mmol g⁻¹ para 90 bar e 5,4 mmol g⁻¹ para 130 bar. Através da síntese e secagem do aerogel de sílica, foi constatada a eficiência do processo, reduzindo o tempo total de síntese, confirmando a diferença dos aerogéis puros e funcionalizados pelas caracterizações químicas realizadas. A adsorção de CO₂ a alta pressão utilizando o NIR como técnica de monitoramento se mostrou capaz de quantificar o processo, obtendo boas correlações.

Palavras-chave: CO₂, sílica, aerogel, APTES, adsorção, infravermelho próximo (NIR).

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

SYNTHESIS OF FUNCTIONALIZED SILICA BY MICROWAVE IRRADIATION AND SUPERCRITICAL DRYING WITH APPLICATION IN CO₂/CH₄ SEPARATION

Ronney José Oliveira Santos

The search for capture methods of carbon dioxide (CO₂) has been gaining space in the scientific community due to the importance of removing the CO₂ present in the natural gas. This work has as the main goal the synthesis and characterization of silica functionalized with (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES) to promote the separation of carbon dioxide (CO₂) / methane (CH₄) through adsorption at high pressures using the near infrared spectroscopy (NIR) as a quantifying technique. The silica synthesis was realized through the sol-gel process with heating via microwave irradiation and the drying process consisted in using supercritical CO₂ (aerogel), techniques chosen for the purpose of reducing the time of synthesis and of the drying. From the characterizations with adsorption/desorption of N₂, the aerogel silica obtained high surface areas (BET) for pure aerogels, varying from 807 to 225 m² g⁻¹, being reduced to the aerogels using APTES, from 126 to 35 m² g⁻¹. According to the TGA results, until 500 °C, APTES aerogels lose double the mass compared to pure aerogels. The elementary analysis CHN showed a median of 6,0 % of carbon, 3,0 % of Hydrogen and 2,5 % of Nitrogen for the functionalized aerogels. Through the FTIR spectroscopic technique, it was possible to identify the main inorganic silica bands. The NIR calibration for quantification of the mixture CO₂/CH₄ has presented good correlation results and low deviation for the concentration variable at different temperatures. The adsorption tests of CO₂ were realized varying the pressure at the temperature of 20 °C using the NIR technique as an online monitoring. The commercial functionalized silica obtained the adsorption capacity of 0,2 mmol g⁻¹ at 90 bar and 4,8 mmol g⁻¹ at 130 bar. The aerogel functionalized with APTES synthesized in this work obtained higher adsorptive capacities than the commercial silica, with the result of 0,8 mmol g⁻¹ to 90 bar and 5,4 mmol g⁻¹ to 130 bar. Through the synthesis and drying of the silica aerogel, it was verified the efficiency of the process, reducing the total time of synthesis, confirming the difference of the pure aerogels and functionalized by the chemical characterizations carried out. The adsorption of CO₂ at high pressure using the NIR as a monitoring technique proved to be able to quantify the process, obtaining good correlations.

Keywords: CO₂, silica, aerogel, APTES, adsorption, near-infrared (NIR)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1 OBJETIVO GERAL	15
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 CENÁRIO ATUAL DE CO ₂	17
2.1.1 Captura de CO ₂	19
2.1.2 Adsorção	20
2.2 SÍNTESE DE SÍLICA ATRAVÉS DO PROCESSO SOL-GEL	23
2.2.1 Irradiação Micro-ondas.....	24
2.2.2 Secagem da sílica.....	26
2.2.3 Aerogel	28
2.2.4 Funcionalização da sílica.....	30
2.3 TÉCNICAS DE QUANTIFICAÇÃO DE CO ₂	32
2.3.1 Espectroscopia de Infravermelho próximo (NIR)	32
3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	35
3.1 OBTENÇÃO DA SÍLICA PELO PROCESSO SOL-GEL	35
3.1.1 Síntese da sílica pura e funcionalizada assistida por irradiação micro-ondas	35
3.1.2 Secagem da sílica com CO ₂ supercrítico	38
3.2 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS	41
3.2.1 Adsorção/Dessorção de N ₂	41
3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	41
3.2.3 Análise Termogravimétrica	41
3.2.4 Análise Elementar.....	41
3.2.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	42
3.3 ADSORÇÃO DE CO ₂ A ALTA PRESSÃO.....	42
3.3.1 Calibração do NIR para quantificação de CO ₂ /CH ₄	42
3.3.2 Adsorção de CO ₂	48
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS	51
4.1.1 Adsorção/Dessorção de N ₂ (BET/BJH).....	51
4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	56
4.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA)	57
4.1.4 Análise Elementar (%CHN)	60
4.1.5 Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	61
4.2 ADSORÇÃO DE CO ₂ A ALTA PRESSÃO UTILIZANDO O NIR.....	64
4.2.1 Calibração do NIR	65
4.2.2 Adsorção de CO ₂ a alta pressão.....	69
5. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	75
5.1 CONCLUSÃO	75
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	76
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Espectro eletromagnético (Adaptado de TYAGI E LO, 2013).....	25
Figura 2: Métodos de secagem de um gel úmido para aerogel e xerogel.....	27
Figura 3: Representação da etapa de preparo da sílica pura (Adaptada de DE CONTO, 2015).....	36
Figura 4: Representação da etapa de preparo da sílica modificada com APTES (Adaptada de DE CONTO, 2015).	36
Figura 5: Gel de sílica funcionalizada obtido através da síntese por irradiação micro-ondas.....	37
Figura 6: Aparato experimental utilizado. [1] banho termostático de recirculação, [2] cilindro de dióxido de carbono, [3] válvula tipo esfera para alimentação da bomba, [4] bomba tipo seringa, [5] controlador digital, [6] válvula esfera para alimentação do gás na câmara, [7] câmara de secagem, [8] manta de aquecimento com controlador de temperatura, [9] válvula tipo agulha para saída do gás, [10] manta de aquecimento com controlador de temperatura, [11] vaso coletor.....	38
Figura 7: Câmara de secagem (de aço inox com volume útil de 30 ml) utilizada na secagem com CO ₂ supercrítico.....	39
Figura 8: Aerogel de sílica obtido após a secagem com CO ₂ supercrítico.....	40
Figura 9: Aparato experimental utilizado. [1] cilindros de dióxido de carbono e metano, [2] válvulas tipo esfera para alimentação das bombas tipo seringa, [3] bombas tipo seringa, [4] válvula dupla tipo agulha para alimentação dos gases na célula, [5] célula de volume variável, [6] pistão, [7] válvula tipo esfera para pressurização do sistema, [8] transdutor de pressão, [9] controle de temperatura através de banho termostático, [10] bloco de alumínio aquecedor/refrigerador, [11] saída de CO ₂ , [12] sonda do espectrofotômetro de infravermelho próximo, [13] espectrofotômetro de infravermelho próximo (NIR), [14] computador para coleta de dados.....	43
Figura 10: Célula de equilíbrio (de aço inoxidável e volume total de 83 ml) com janelas de safira nas laterais para visualização a olho nu e acoplamento para entrada da sonda NIR.	44
Figura 11: Sonda NIR de transflectância (aço inoxidável 316), série 650 da PSD (precision sensing devices, inc) com entrada para quatro parafusos.....	45
Figura 12: Célula de equilíbrio acoplada com a sonda NIR, dentro do bloco de alumínio responsável pela refrigeração ou aquecimento do sistema conectado através de mangueiras ligadas a um banho termostático.....	46
Figura 13: Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ dos aerogéis (A) SI-HCl e Si-HF e (B) Si-HCl-NH ₄ OH e Si-HF-NH ₄ OH.....	52

Figura 14: Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ dos aerogéis (A) Si-HCl-A e Si-HF-A e (B) Si-HCl-NH ₄ OH-A e Si-HF-NH ₄ OH-A.	53
Figura 15: Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para Si-Comercial-A e Si-HCl-A.	55
Figura 16: Micrografia do aerogel Si-HCl.	56
Figura 17: Micrografia do aerogel Si-HCl-A.	57
Figura 18: Análise termogravimétrica (TGA) dos aerogéis puros (A), dos aerogéis funcionalizados e do APTES puro (B).	58
Figura 19: Análise termogravimétrica (TGA) das sílicas: Si-Comercial-A e Si-HCl-A.	59
Figura 20: Espectros de infravermelho com Transformada de Fourier dos aerogéis de sílica sem APTES.	62
Figura 21: Espectros de infravermelho com Transformada de Fourier dos aerogéis de sílica com APTES.	63
Figura 22: Espectros de infravermelho com Transformada de Fourier da Si-Comercial-A em comparação com a Si-HCl-A.	64
Figura 23: Espectros NIR coletados de um sistema homogêneo, contendo diversas composições de CO ₂ e CH ₄ a 90 bar e 20 °C.	65
Figura 24: Gráfico dos valores observados vs valores preditos para composição CO ₂ /CH ₄ à 20 °C.	66
Figura 25: Gráfico dos valores observados vs valores preditos para composição CO ₂ /CH ₄ à 40 °C (a esquerda) e 60 °C (a direita).	67
Figura 26: Gráfico do comportamento do erro padrão da validação cruzada (SECV) em função do número de fatores para temperatura de 20 °C.	68
Figura 27: Gráfico do comportamento do erro padrão da validação cruzada (SECV) em função do número de fatores para temperaturas de 40 °C (a esquerda) e 60 °C (a direita).	69
Figura 28: Cinéticas de adsorção de CO ₂ para Si-Comercial-A nas composições de 5%, 10%, 30% e 50% de CO ₂ a uma temperatura de 20 °C, pressão de 90 bar em função do tempo.	70
Figura 29: Cinéticas de adsorção de CO ₂ para Si-Comercial-A e Si-HCl-A na composição de 10% de CO ₂ , temperatura de 20 °C e pressão de 90 bar em função do tempo.	71
Figura 30: Cinéticas de adsorção de CO ₂ para Si-HCl-A E Si-Comercial-A na composição de 10% de CO ₂ , temperatura de 20 °C em função da variação de pressão, entre 90 a 120 bar.	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades típicas da sílica aerogel e da sílica xerogel	29
Tabela 2: Levantamento bibliográfico de secagem de sílica empregando CO ₂ supercrítico	29
Tabela 3: Plano experimental para síntese de sílica.	37
Tabela 4: Condições experimentais de composição, temperatura e pressão para calibração do espectrofotômetro de infravermelho próximo (NIR).	47
Tabela 5: Propriedades texturais dos aerogéis de sílica e da sílica comercial.....	54
Tabela 6: Perda de massa por Análise Termogravimétrica (até 500 °C) dos aerogéis sintetizados e da sílica comercial em duplicata.	59
Tabela 7: Análise elementar CHN (%) dos aerogéis sintetizados e da sílica comercial e quantidade de grupamento amina (NH ₂) impregnado na matriz dos aerogéis de sílica funcionalizados com APTES.....	60
Tabela 8: Levantamento bibliográfico de capacidade adsortiva de CO ₂ para diferentes tipos de sílica.	74

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

No cenário mundial, o aumento da concentração de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera é considerado o maior responsável pelo aquecimento global, ocasionando mudanças climáticas antropogênicas. Sua emissão é produzida principalmente pela queima de combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás natural) (GARCÉS-POLO *et al.*, 2016). Nos reservatórios de poços de petróleo e gás natural, o CO₂ se torna um inconveniente no processamento, na infraestrutura de transporte e distribuição do gás natural (MOURA *et al.*, 2016).

É contundente explorar o gás natural *offshore*, bem como *onshore* para atender a crescente demanda por este gás (CHEN *et al.*, 2016). Segundo MELO *et al.* (2011) o gás natural dissolvido em reservatório de petróleo no Brasil, a exemplo do campo Lula no Pré-Sal, apresenta concentrações de CO₂ entre 8 e 12%. Como esses valores ultrapassam os previstos para comercialização do gás no Brasil (entre 0 e 2%), o mesmo deve ser removido e descartado.

A separação eficiente de CO₂ do gás natural é um elemento chave no processo de captura e sequestro de carbono (CCS) (LIU *et al.*, 2016a). Tendo em conta este efeito e analisando os métodos existentes, como absorção química e destilação criogênica, a adsorção mostra-se promissora devido a seu baixo custo, eficiente operação energética e alta área de contato entre o gás e o sólido (TSUYOSHI e KATSUNORI, 2013). Para esse tipo de aplicação, dentre uma série de adsorventes existentes, a sílica se mostra eficiente por possuir propriedades texturais fundamentais (SANZ-PÉREZ *et al.*, 2017).

Classificada como um material híbrido e inorgânico, a sílica pode ser obtida em forma comercial ou por síntese através do processo sol-gel. Tal processo é dividido em gelatinização, envelhecimento, secagem e em algumas situações, a funcionalização (BERECZKI *et al.*, 2016). A síntese de sílica através do processo sol-gel pode ser feita pelo método tradicional conhecido como xerogel, que requer um longo tempo de reação, envelhecimento e secagem. A fim de agilizar a etapa reacional, a síntese desses materiais por irradiação micro-ondas (MO) tem sido realizada nos últimos anos. O aquecimento por irradiação MO é considerado uma alternativa simples e eficiente que se destaca em relação ao aquecimento por técnicas convencionais pela eficiência

energética, por obter uma melhor seletividade dos materiais e redução de custos (LAKHI *et al.*, 2016).

Dando sequência no processo sol-gel, a etapa de envelhecimento antecede à de secagem, necessitando de um grande período de tempo para que ocorra a formação estrutural do material, como ocorre com a secagem de sílica por evaporação do solvente a pressões ambientes, denominada xerogel (MEN'SHUTINA *et al.*, 2014). Considerada dispendiosa de tempo, a secagem “xerogel” pode ser substituída pela secagem por fluido supercrítico, denominada “aerogel”, considerada mais vantajosa por reduzir o tempo de envelhecimento e secagem, além de proporcionar melhores propriedades químicas e morfológicas do material (LENZA *et al.*, 2015).

Na secagem por fluido supercrítico, o uso de dióxido de carbono tem se destacado ao longo dos anos, pois apresenta baixo custo, é atóxico e não inflamável, além de apresentar propriedades críticas amenas (SÁNCHEZ-VICENTE *et al.*, 2015). Segundo THAKUR e GUPTA (2005) o CO₂ supercrítico que atua como gás extrator do solvente do sol gel na secagem de sílica é utilizado para transformar o gel obtido em pó.

KONG *et al.* (2016b) mostram que uma forma de ampliar a aplicação de sílicas de forma geral (não só como adsorvente), é modificar sua superfície com agentes de acoplamento silano. MAJOUJ *et al.* (2015) identificam o (3-aminopropil)triétoxissilano (APTES) como um excelente precursor de funcionalização. SANZ-PÉREZ *et al.* (2017) estabelecem que o grupamento amina (-NH₂) presente no APTES sobre a superfície da sílica é diretamente proporcional a adsorção de CO₂, onde a amina primária reage diretamente com CO₂.

No estudo de adsorção de CO₂ faz-se necessária a utilização de uma técnica eficiente no processo quantitativo. Uma ferramenta capaz e que vem sendo empregada nos últimos anos é a espectroscopia de infravermelho próximo (NIR), sendo aplicado a polímeros, compostos orgânicos com CO₂ a alta pressão, frações de petróleo com CO₂ a alta pressão e adsorção gás-sólido (CAI *et al.*, 2015).

No processo de adsorção gás-sólido, a ferramenta de quantificação NIR é capaz de rastrear os componentes químicos e suas alterações no processo a alta pressão, investigando as interações moleculares entre adsorvente e adsorbato (CAI *et al.*, 2008). Segundo BORGES *et al.* (2015) a medição de dados experimentais em condições de

alta pressão se torna imprescindíveis para percepção de fenômenos que ocorrem em sistemas pressurizados. Com isso TAKEBAYASHI *et al.* (2014) afirmam que uma das vantagens de se utilizar o NIR é a análise *in situ* das composições de mistura, porém é necessário que se faça uma calibração prévia do equipamento.

Frente à literatura, pode-se notar uma escassez em trabalhos científicos que realizem a síntese de sílica empregando o aquecimento por irradiação micro-ondas sequenciado de uma secagem com fluido supercrítico. Outra novidade no presente trabalho é a forma que a funcionalização da sílica com APTES é realizada, onde o aminosilano é impregnado no material ainda durante a irradiação micro-ondas. Comumente esta impregnação é realizada por enxerto após a etapa de síntese da sílica, como no trabalho de KISHOR e GHOSHAL (2015).

Sobre a aplicação de sílica em testes de adsorção de CO₂ a alta pressão pode-se ver que alguns trabalhos como o de GRANDE *et al.* (2013) e o de ROCHA *et al.* (2017) realizam testes de adsorção de CO₂ até 70 bar, comprovando o aumento da capacidade adsorptiva com o aumento da pressão, deixando a interrupção para testes a pressões mais elevadas. A literatura também não reporta o emprego do NIR como técnica de monitoramento para testes de adsorção de CO₂ a altas pressões, tornando este trabalho altamente relevante.

1.1 Objetivo geral

Realizar a síntese de sílica e sua modificação com aminosilano utilizando como fonte de aquecimento a irradiação micro-ondas e empregando CO₂ supercrítico em sua secagem, bem como a aplicação do material produzido na adsorção de CO₂ a alta pressão empregando NIR como técnica de quantificação.

1.2 Objetivos específicos

- Sintetizar sílica modificada com APTES empregando irradiação micro-ondas em seu aquecimento e secagem com CO₂ supercrítico;
- Caracterizar a sílica modificada produzida empregando: adsorção/dessorção de N₂ (BET/BJH), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA), análise elementar (CHN) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);

- Realizar a calibração do espectrofotômetro de infravermelho próximo (NIR) em diferentes condições de temperatura, pressão e concentração da mistura CO₂/CH₄;
- Realizar experimentos de adsorção de CO₂ a alta pressão com vistas à separação de CO₂/CH₄ empregando NIR como técnica de quantificação. Comparar a eficiência do aerogel funcionalizado neste trabalho com a sílica modificada adquirida comercialmente.

1.3 Estrutura do trabalho

A estrutura desse trabalho está dividida em 6 capítulos. O Capítulo 1 mostra a importância e relevância do tema escolhido, bem como os objetivos a serem executados. No Capítulo 2 será apresentada uma revisão da literatura sobre os principais tópicos abordados nessa dissertação. Serão abordados assuntos como captura de CO₂, adsorção, síntese de sílica, irradiação micro-ondas, secagem com CO₂ supercrítico, funcionalização da sílica com APTES e espectroscopia de infravermelho próximo (NIR).

O Capítulo 3 apresentará como foi executado cada objetivo específico através da metodologia estabelecida. Inicialmente será mostrada a síntese de sílica pura e funcionalizada com APTES através de aquecimento por irradiação micro-ondas e secagem com CO₂ supercrítico. Em seguida, como foi realizada as caracterizações físico-químicas das sílicas sintetizadas e da sílica adquirida comercialmente. Após, será mostrado como foi realizado os testes de calibração do NIR a partir da mistura CO₂/CH₄, bem como os experimentos de adsorção de CO₂ a alta pressão.

No Capítulo 4 serão mostrados os resultados e a discussão acerca das caracterizações físico-químicas da sílica sintetizada, bem como da sílica comercial adquirida. O capítulo mostrará também os resultados de correlação e erro para calibração do NIR a partir da mistura CO₂/CH₄, além de resultados preliminares de adsorção de CO₂ a alta pressão mostrando curvas cinéticas em relação ao tempo e a pressão. No Capítulo 5 serão levantadas as conclusões obtidas em relação aos resultados encontrados e as sugestões para trabalhos futuros. O Capítulo 6 finaliza com as referências bibliográficas utilizadas para realização dessa dissertação.

Capítulo 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo tem como objetivo apresentar uma revisão bibliográfica sobre a importância da captura de CO₂ nos dias atuais, bem como as técnicas empregadas para alcançar este objetivo. Inicialmente é abordado o cenário atual de emissões de CO₂ e sua captura, demonstrando a adsorção como a técnica utilizada e a necessidade de processos a altas pressões. Posteriormente, é enfatizada a escolha do adsorvente para tal operação, apresentando a sílica. No subtópico seguinte, é destacada sua síntese pelo processo sol-gel, a irradiação micro-ondas como fonte de aquecimento, a secagem por fluido supercrítico e a importância da funcionalização com o grupamento amina. Em seguida, a revisão mostra a relevância da aplicação da espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) como técnica de quantificação de CO₂ nos testes de adsorção.

2.1 Cenário atual de CO₂

Em dias atuais, a redução da emissão de dióxido de carbono (CO₂) para a atmosfera é um dos desafios ambientais e científicos que vêm chamando atenção, uma vez que a emissão em grande escala de CO₂ contribui exageradamente para o aquecimento global e as mudanças climáticas (GARCÉS-POLO *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2016). Considerado um gás de efeito estufa (GEE), o CO₂ tem sido mencionado devido ao aumento gradativo da sua concentração na atmosfera. Esse aumento de concentração, que passou de 280 ppm em tempos pré-industriais (ano de 1750) para cerca de 400 ppm em 2010, é ocasionado principalmente pela queima de combustíveis fósseis, o desmatamento da área florestal e as emissões ocasionadas por meios de transporte. Essa concentração tende a aumentar nos próximos anos, cerca de 450 ppm, suficiente para aumentar a temperatura da superfície global superior a 5 °C da faixa limite (KISHOR e GHOSHAL, 2015; VILARRASA-GARCÍA *et al.*, 2015; FAN *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2016).

De acordo com o painel intergovernamental de mudanças climáticas (IPCC) foi registrado um aumento médio da temperatura global de 1,3 a 5,0 °C durante este século, provocando graves consequências para a humanidade e o ecossistema, tais como derretimento de geleiras, aumento do nível do mar e padrões climáticos mais severos

(FAN *et al.*, 2016; SANZ-PÉREZ *et al.*, 2017). De acordo com um recente relatório estabelecido pelo IPCC sobre as alterações climáticas, foram constatadas que a rápida urbanização e a combustão de combustíveis fósseis são as principais causas do aumento do nível de CO₂ na atmosfera. Com esses resultados, vários países industrializados e países em desenvolvimento vêm implementando regulamentações ambientais e soluções mitigadoras a fim de diminuir a emissão de CO₂ na atmosfera (LAKHI *et al.*, 2016).

Assim, a redução das emissões de CO₂ tornou-se uma questão crucial para o século XXI, e a captura e armazenamento de carbono (do inglês, *carbon capture and storage*, CCS) vem recebendo um enfoque especial em questões ambientais e de eficiência energética (ALHWAIGE *et al.*, 2016; LAKHI *et al.*, 2016; SANZ-PÉREZ *et al.*, 2017). Há um interesse crescente na redução das emissões de gases de efeito estufa (GEE) proveniente de combustíveis fósseis, necessário para manter a viabilidade de geração de energia nos próximos anos (KNOWLES *et al.*, 2005; CHEN *et al.*, 2016).

A captura e sequestro de carbono é uma das opções para reduzir a emissão de CO₂ para a atmosfera a partir de centrais de combustíveis fósseis (SANCHEZ-VICENTE *et al.*, 2015). Atualmente, o carvão, o petróleo e gás natural compreendem os principais combustíveis fósseis, que juntos satisfazem mais de 75% das necessidades de energia do mundo (KISHOR e GHOSHAL, 2015; ULLAH *et al.*, 2015). Em comparação com o carvão e petróleo, o gás natural (GN) é considerado o melhor recurso energético devido às suas baixas emissões e abundantes reservas globais. Estima-se que até 2020 o consumo de gás natural alcance a maior taxa de crescimento entre todas as fontes de energia, superando o consumo de carvão, que vem enfrentando uma crescente penalização (CHEN *et al.*, 2016; POUR *et al.*, 2016).

Os recursos convencionais de gás natural com baixo teor de CO₂ são rapidamente drenados devido à crescente utilização de GN no mundo. Esta situação tem levado muitas empresas de petróleo e gás a explorar recursos alternativos, incluindo reservas de GN inexploradas em todo o mundo. Algumas das reservas de GN estão inexploradas devido ao elevado teor de CO₂ nos campos petrolíferos, fazendo com que a comercialização de gás natural rico em CO₂ proponha desafios técnicos significativos na tecnologia de captura e sequestro (HAIRUL *et al.*, 2017).

2.1.1 Captura de CO₂

O gás natural bruto encontrado em reservatórios de petróleo e gás consiste em uma mistura de hidrocarbonetos gasosos como o etano, propano, butano, dentre outros, sendo metano (CH₄), o composto mais abundante entre 70-90 % (TAIB e MURUGESAN, 2012). Apresenta também em sua composição algumas impurezas, como nitrogênio, água, sulfeto de hidrogênio e dióxido de carbono (CO₂). (QAZVINI e FATEMI, 2015; CHEN *et al.*, 2016; POUR *et al.*, 2016). O teor de CO₂, nitrogênio e compostos de enxofre no gás natural é geralmente elevado e impacta negativamente no seu poder calorífico. Além disso, a presença de CO₂ em contato com a água leva à corrosão de equipamentos e tubulações, reduzindo assim a vida útil das instalações industriais. Essas são as principais razões pela qual o desenvolvimento de um método eficaz para separação de CO₂ do CH₄ tem atraído atenções significativas, devido à crescente importância do gás natural como recurso de energia limpa (WANG *et al.*, 2015; CHEN *et al.*, 2016; MOURA *et al.*, 2016; POUR *et al.*, 2016).

Várias tecnologias vêm sendo desenvolvidas e aprimoradas para a remoção de CO₂ a partir de reservatórios de gás natural, como absorção química, separação por membrana e adsorção a partir de estruturas sólidas (LINNEEN *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2015; CHEN *et al.*, 2016). Entre estas técnicas, a absorção química é a tecnologia mais empregada para remoção de CO₂. Entretanto, devido à necessidade de uma baixa temperatura para a absorção de CO₂ e uma elevada temperatura (250-500 °C) para a regeneração dos solventes, o processo torna-se desinteressante por funções de aquecimento e arrefecimento estarem envolvidas (HANIF *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2015; POUR *et al.*, 2016).

A absorção química é realizada com aminas líquidas (como monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) e metildietanolamina (MDEA)), a qual apresenta algumas desvantagens, como corrosão e decomposição química (YU *et al.*, 2012; OLIVEIRA *et al.*, 2014; VILARASSA-GARCÍA *et al.*, 2015; SANZ-PÉREZ *et al.*, 2017). A MEA tem sido utilizada como agente de captura de CO₂ por várias décadas desde meados de 1950, contudo a energia necessária para regenerar os solventes para o processamento cíclico de CO₂ em grande escala têm desvantagens tanto econômicas, como ambientais (ULLAH *et al.*, 2015).

Em comparação com a absorção com aminas líquidas, o processo com membranas para separação de CO₂ oferece vantagens, como menores custos de operação e consumo de energia, além de ser uma tecnologia de separação mais limpa (LIU *et al.*, 2016b; ZHAO *et al.*, 2016). NAVEIRO (2012) alega que membranas são barreiras físicas compostas de materiais semipermeáveis, que segundo XOMERITAKIS *et al.* (2005) podem ser orgânicas poliméricas ou inorgânicas (zeólitas, carvão ativado ou sílica). Recentemente, as membranas poliméricas desenvolvidas mostraram um bom potencial para separar CO₂ do gás natural a concentrações relativamente elevadas (superior a 5%) (MOGHADAM *et al.*, 2017).

A permeação de CO₂ nos sistemas de membrana poliméricas é baseada em um mecanismo de solução-difusão, onde o fluxo de CO₂ é fortemente afetado pela pressão parcial do gás natural, sendo este fluxo diminuído drasticamente a baixas pressões de CO₂. A separação de CO₂/CH₄ por membranas necessita de várias etapas e fluxos de reciclagem. Um dos desafios para esta técnica é obter uma alta seletividade de CO₂, já que a membrana não consegue separar todo o CO₂ presente no CH₄ (MOGHADAM *et al.*, 2017). Neste sentido, para baixas concentrações de CO₂ é interessante a técnica de adsorção gás-sólido (WANG *et al.*, 2015; POUR *et al.*, 2016).

2.1.2 Adsorção

Fundamentos de Adsorção

A adsorção é uma operação de transferência de massa, a qual estuda o processo para a remoção de um ou mais componentes de uma mistura com ajuda de uma superfície sólida. Uma vez que os componentes adsorvidos estão concentrados sobre a superfície externa, quanto maior for à superfície por unidade de massa sólida (ou seja, a área superficial), melhor será a adsorção. A adsorção pode ser denominada como um processo físico ou químico, a depender do tipo de força envolvido (RUTHVEN 1984; MONDAL *et al.*, 2012; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Considerada instantânea, a adsorção química é causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes, é um fenômeno específico e seletivo, a adsorção só ocorre em monocamadas e o adsorvente pode ser modificado na superfície. Já a adsorção física é causada por forças de van der Waals, onde não há transferência de elétrons. Em relação ao tempo de operação, seu processo pode ser lento ou rápido, o adsorvente quase não é

afetado (podendo ser regenerado) e a adsorção pode ocorrer tanto em monocamadas como em multicamadas (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

Considerada uma adsorção do tipo física, a adsorção de CO₂ ocorre através de interações fracas ou forças de Van der Waals, onde o CO₂ é atraído para a superfície do material adsorvente, podendo ocorrer a altas pressões. Assim, as moléculas de CO₂ são adsorvidas na superfície do adsorvente, podendo ser dessorvidas pela aplicação de calor ou redução de pressão (WIHEEB *et al.*, 2016).

Adsorção de CO₂

A separação de CO₂ por processos de adsorção tem se tornado uma operação unitária de grande importância na indústria química e petroquímica, principalmente pela necessidade de se adsorver CO₂ a altas pressões (ROCHA *et al.*, 2017). Isto ocorre porque as capacidades de adsorção de CO₂ à pressão atmosférica não são abundantemente elevadas, sugerindo melhor funcionalidade a altas pressões (YU *et al.*, 2012; ULLAH *et al.*, 2015). Uma vez que a fonte de gás natural é normalmente encontrada a altas pressões nos reservatórios e a quantidade de CO₂ a ser removida é de extrema importância, o processo de adsorção se torna viável, por ser um processo de separação seletivo, capaz de remover pequenas quantidades de CO₂ (GRANDE *et al.*, 2013).

A adsorção de CO₂ apresenta algumas vantagens, como manipulação sem riscos ao ambiente, baixo custo operacional e de energia térmica (quando comparado com a absorção) e regeneração do material adsorvente (TSUYOSHI e KATSUNORI, 2013; OLIVEIRA *et al.*, 2014). O ponto principal para o sucesso da captura de CO₂ e separação de gás natural, através da adsorção é a escolha de materiais adsorventes porosos que têm uma alta capacidade e grande seletividade para separação de CO₂/CH₄ (WANG *et al.*, 2015).

Em alguns debates sobre a captura de CO₂ por adsorção, pode ser entendido que para desenvolver uma captura apropriada, o adsorvente deve satisfazer: elevada capacidade de adsorção de CO₂, baixo custo de matérias-primas, capacidade calorífica baixa, uma cinética rápida, tolerância à umidade e elevada seletividade para o CO₂ (YU *et al.*, 2012; TSUYOSHI e KATSUNORI, 2013; CHEN *et al.*, 2016). Na captura de CO₂ por tecnologia de adsorção, a coluna empacotada é preenchida principalmente por esferas adsorventes. O CO₂ é atraído para o adsorvente e adere sobre a superfície do adsorvente.

Depois de atingido o equilíbrio, a dessorção ocorre para obter CO₂ na forma pura e regenerada (MONDAL *et al.*, 2012; HERM *et al.*, 2012; POUR *et al.*, 2016).

Nos últimos anos carvão ativado, zeólitas, MOFs (*metal organic frameworks*) e sílicas funcionalizadas com aminas têm mostrado grande potencial de captura de CO₂ (KISHOR e GHOSHAL, 2015; CHEN *et al.*, 2016; SANZ-PÉREZ *et al.*, 2017). Devido a uma ampla disponibilidade, baixo custo e alta estabilidade térmica, adsorventes carbonáceos, como o carvão ativado têm sido bastante utilizados para capturar CO₂. Porém o ponto fraco desse adsorvente é sua baixa seletividade com o CO₂ (YU *et al.*, 2012).

Outro material adsorvente bastante utilizado para remoção de CO₂ são as zeólitas, usadas por diversos autores (DELGADO *et al.*, 2006; CHEN *et al.*, 2016). A produtividade desse adsorvente na maioria das vezes, é prejudicada pela sua densidade de carga e composição química de cátions na sua estrutura porosa. Devido a essa utilização, existem vários relatórios de como concentrar zeólitas com estrutura altamente cristalina e elevada área superficial para alterar sua composição como a razão de Si/Al (Silício/Alumínio). Embora estas abordagens possam aumentar a adsorção de CO₂ por zeólitas, a capacidade de adsorção e a seletividade são relativamente baixas, isso ocorre devido ao declínio drástico da presença de umidade no gás e ao seu caráter hidrofílico, sendo necessário um aumento elevado de temperatura de regeneração (acima de 300 °C) (YU *et al.*, 2012).

Os adsorventes sólidos funcionalizados com amina têm se destacado no cenário científico, estando presentes em diversos trabalhos (TSUYOSHI e KATSUNORI, 2013; VILARRASA-GARCÍA *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2015). Dentre os materiais existentes, a sílica mesoporosa se mostra um excelente adsorvente devido a sua alta área superficial, volume de poro elevado e boa estabilidade térmica e mecânica (ALHWAIGE *et al.*, 2016; SANZ-PÉREZ *et al.*, 2017). Investigações recentes mostraram aerogéis modificados com grupamentos amina como novos suportes para adsorção de CO₂ (KONG *et al.*, 2016a; FAN *et al.*, 2016). Além disso, a microestrutura e composição elementar do aerogel podem ser modificadas usando química da solução através de um processo conhecido como o método sol-gel (LENZA *et al.*, 2015; FAN *et al.*, 2016).

2.2 Síntese de sílica através do processo sol-gel

A sílica é um material polimérico inorgânico inerte, cuja composição química é de dióxido de silício (SiO_2). As características morfológicas da sílica podem ser definidas como cristalina ou amorfa (JOSÉ e PRADO, 2005; CARVALHO *et al.*, 2015), já as propriedades físico-químicas podem ser definidas de acordo com o diâmetro médio de poro, divididas em microporosa (< 2 nm), mesoporosa (2 a 50 nm) ou macroporosa (> 50 nm) (DORCHEH e ABBASI, 2008). Em seu estado natural pode ser encontrado em diversas formas diferentes ou de forma sintética. Entre os métodos utilizados na síntese de sílica, o processo sol-gel é o mais empregado, o qual permite a obtenção de materiais com propriedades adaptadas, tais como, tamanho de partícula, composição química da superfície e estrutura dos poros (JOSÉ e PRADO, 2005; LENZA *et al.*, 2015).

O gel de sílica é obtido pelo processo sol-gel. Onde o sol é constituído de uma suspensão de partículas coloidais em um líquido e o gel é formado pela estrutura rígida de partículas coloidais que retêm a fase líquida nos seus poros (JOSÉ e PRADO, 2005; LENZA *et al.*, 2015). A preparação do sol-gel engloba três etapas principais: gelatinização, envelhecimento e secagem. A primeira etapa consiste na gelatinização, nesta etapa reações de hidrólise e condensação ocorrem entre o precursor de sílica e o solvente da reação. Ácidos ou bases podem ser adicionados na reação promovendo a aceleração da reação química e diminuindo o tempo de gelatinização (CAPUTO *et al.*, 2010; BLASZCZYNSKI *et al.*, 2013; MEN'SHUTINA *et al.*, 2014; BERECZKI *et al.*, 2016). A gelatinização é um fenômeno visível que ocorre quando uma solução perde sua fluidez e adquire a forma de sólido elástico (OMRANPOUR e MOTAHARI, 2013).

Na reação de hidrólise do sol-gel são utilizados como precursores os tetraortoalcoxissilanos, sendo os mais usados o tetrametilortosilicato (TMOS) e o tetraetilortosilicato (TEOS) (produzindo ligações siloxano, além de água como um subproduto), um solvente e pela adição de um ou mais catalisadores. Reações de condensação dão sequência, formando uma rede tridimensional por meio de uma reação de polimerização (DORCHEH e ABBASI, 2008; RUEDA, *et al.*, 2014; LENZA *et al.*, 2015).

A condensação da sílica na etapa de gelatinização requer longos tempos reacionais para assegurar que as ligações químicas foram formadas (DORCHEH e ABBASI, 2008;

OMRANPOUR e MOTAHARI, 2013). Por isso, novas metodologias de síntese de sílica têm surgido com intuito de minimizar o tempo reacional, o custo e a energia, além de manter as características do material. Entre os métodos disponíveis, a irradiação micro-ondas tem atraído muita atenção, por reduzir significativamente o tempo de síntese (JIANG *et al.*, 2016; LAKHI *et al.*, 2016).

2.2.1 Irradiação Micro-ondas

O processo sol-gel com aquecimento assistido por irradiação micro-ondas (MO) oferece algumas vantagens perante o método de aquecimento tradicional, por apresentar rápido aquecimento, melhor seletividade e um menor tempo de gelatinização. Esta técnica também é capaz de possibilitar um eficiente controle na distribuição de tamanho de poros e diâmetro de partícula, bem como na morfologia dos materiais. Estas vantagens são atribuídas ao seu aquecimento volumétrico (FANTINI *et al.*, 2004; HWANG *et al.*, 2004; LAKHI *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2016).

O tratamento por MO tem sido empregado por ser superior ao aquecimento convencional por causa de sua agilidade no potencial de aquecer, além de reduzir consideravelmente o tempo de síntese (FANTINI *et al.*, 2004; TYAGI e LO, 2013). A irradiação MO pode ser considerada uma tecnologia limpa, barata e conveniente de aquecimento, sendo promissora para a preparação de materiais nano-estruturados com diferentes formas. Estes processos são ambientalmente corretos, por necessitar de menos energia que processos convencionais (TOMPSETT *et al.*, 2006; RAGUPATHI *et al.*, 2014).

TOMPSETT *et al.*, (2006) relataram que a energia de MO tem sido amplamente utilizada em estudos de reações químicas em função de sua atuação acelerando a cinética e a seletividade das reações. Estas reações incluem sínteses orgânicas e inorgânicas, oxidações, reduções, polimerizações, entre outros processos. Diante disso, TYAGI e LO (2013) expõem que o mecanismo de MO engloba um efeito térmico e um anti-térmico. O “efeito térmico” refere-se à geração de calor, como resultado da absorção de energia micro-ondas por água ou por complexos orgânicos. Já o “efeito anti-térmico” age como isolante, reduzindo a sua temperatura.

Através de espectros eletromagnéticos vistos na Figura 1, é possível identificar comprimentos de onda. Na irradiação micro-ondas a onda tem o comprimento de 1 m

que corresponde a frequências de 3×10^2 a 3×10^4 MHz (TOMPSETT *et al.*, 2006; TYAGI e LO, 2013). A Figura 1 ainda detalha outras técnicas de radiação de acordo com a escala de frequência e tamanho de onda. São divididas em ondas de rádio, infravermelho, raios ultravioleta, raios-X e ainda raios- γ (TYAGI e LO, 2013).

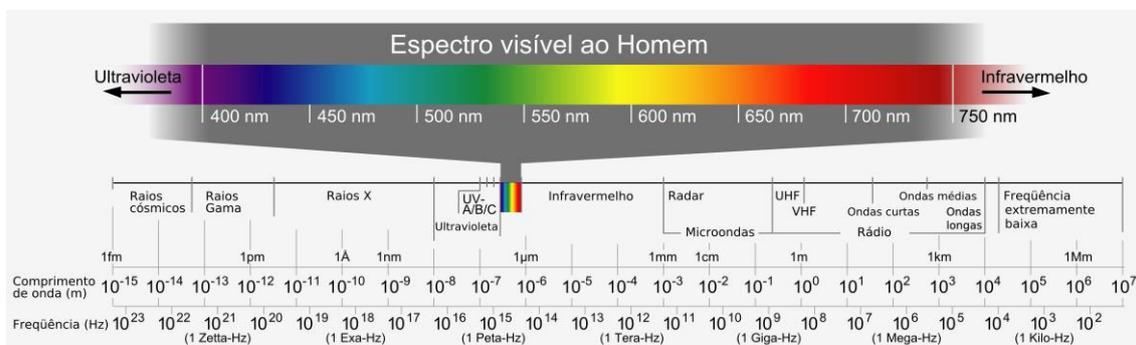


Figura 1: Espectro eletromagnético (Adaptado de TYAGI e LO, 2013).

Segundo TOMPSETT *et al.* (2006) a sílica mesoporosa foi sintetizada pela primeira vez por aquecimento MO por Wu Bein em 1996. Recentemente vários autores vêm sintetizando diferentes sílicas utilizando aquecimento por irradiação MO. MILY *et al.* (2010) sintetizaram sílica pelo processo sol-gel utilizando TEOS em etanol empregando aquecimento por micro-ondas na presença de água e catalisador básico. Os autores ainda estudaram o efeito dessas variáveis durante a síntese. A temperatura de síntese variou entre 30 e 50 °C, e o tempo de reação entre 2 e 18 min. Por fim os dados obtidos pela irradiação micro-ondas foram comparados com os obtidos pelo aquecimento convencional.

BAHADUR *et al.* (2011) utilizaram a irradiação micro-ondas para sintetizar nanopartículas de Ag revestidas com sílica (Ag@SiO_2). O micro-ondas utilizado possui funcionamento de 2,45 GHz com potência máxima de 500 W. A sílica foi sintetizada utilizando TEOS em etanol, na presença de água. A temperatura da síntese por micro-ondas foi de 50 °C durante 2 min. Porém, neste trabalho a funcionalização por APTES das nanopartículas de Ag@SiO_2 foram realizadas sob agitação durante 24 h a temperatura ambiente.

FUKAYA *et al.* (2011) utilizaram sílica gel para realizar a funcionalização orgânica com (3-cloropropil)dimetilsilano (CPDMS) por irradiação micro-ondas a uma temperatura de 80 °C durante 60 min. O presente trabalho apontou como objetivo

principal a impregnação do CPDMS na superfície da sílica e o efeito do tempo de reação utilizando o aquecimento micro-ondas.

DE CONTO (2015) realizou a síntese “one-pot” de sílica funcionalizada com (3-cloropropil)trimetilsilano (CPTMS). A síntese de sílica foi realizada a partir da hidrólise do TEOS em Etanol sob a presença de água. Além disso foi variada a quantidade de CPTMS impregnada na superfície da sílica durante a síntese “one-pot”. A temperatura foi variada em 40, 60 e 80 °C e o tempo em 10, 25 e 40 min de reação, a fim de obter a melhor condição de síntese de sílica modificada por irradiação micro-ondas.

Após a síntese da sílica por irradiação micro-ondas, o envelhecimento é a etapa que sucede, onde a estrutura da sílica é formada, tendo um grande impacto sobre as propriedades texturais do material. O tempo de envelhecimento é crucial para definir as propriedades do material. Nesta fase, a estrutura do material é fortalecida e a distribuição de tamanho de poros formada. Com o aumento do tempo da etapa de envelhecimento, aumenta-se a resistência estrutural da sílica, podendo aumentar também o tamanho de partícula e de poro, assim proporcionando a redução da fissuração e encolhimento do gel de sílica durante a secagem (HE *et al.*, 2009; MEN'SHUTINA *et al.*, 2014).

2.2.2 Secagem da sílica

A secagem do sol-gel é um passo primordial, para definir a microestrutura do material, a área superficial e o volume de poros. Diferentes técnicas têm sido utilizadas para a condução da secagem de acordo com o meio de dispersão. A secagem por evaporação do solvente a temperatura ambiente é denominada xerogel e a secagem utilizando um fluido supercrítico, aerogel (DORCHEH e ABBASI, 2008; RUEDA *et al.*, 2014).

A Figura 2 ilustra como o material se transforma da fase sol para gel e como é feito o agrupamento das moléculas através da técnica de secagem. O método de secagem por evaporação (xerogel) é incapaz de preservar a estrutura do gel, formando interfaces líquido-vapor nos poros do gel, afastando-os das paredes provocando um colapso entre os poros (GARCÍA-GONZÁLEZ *et al.*, 2012; LÓPEZ-ARANGUREN *et al.*, 2014). Já o processo que conduz a presença de fluidos supercríticos nos poros do gel (aerogel) evita a presença de qualquer transição vapor-líquido e tensões superficiais nos poros do

gel, impedindo o colapso de poros na estrutura do gel durante a eliminação do solvente líquido, preservando assim a estrutura do gel (GARCÍA-GONZÁLEZ *et al.*, 2012; LV *et al.*, 2015).

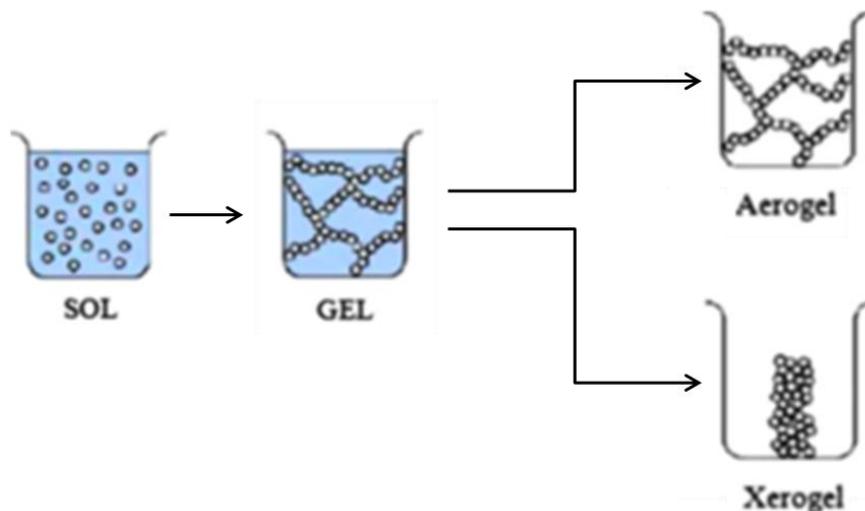


Figura 2: Métodos de secagem de um gel úmido para aerogel e xerogel

Fonte: Adaptado de GARCÍA-GONZÁLEZ *et al.* (2012).

Na secagem xerogel, a estrutura porosa da sílica é reforçada na etapa de envelhecimento sendo preenchido apenas com líquido, tipicamente um solvente orgânico, como o etanol (QUIÑO *et al.*, 2016). Este método de secagem é comumente usado, porém a secagem por fluido supercrítico se distingue apresentando tempos mais curtos de secagem, além de garantir as melhores características do material, mantendo sua estrutura original. Outra característica predominante desta tecnologia é a relação que as amostras de aerogéis estabelecem em forma de volumes, filmes finos e pó (BLASZCZYNSKI *et al.*, 2013; LENZA *et al.*, 2015).

Usualmente, um fluido supercrítico é definido como uma substância cuja temperatura e pressão, simultaneamente estejam acima do ponto crítico. Nesta condição o fluido tem propriedades estabelecidas, onde não condensa ou evapora. Este estado é obtido através de um aumento simultâneo da temperatura e da pressão do sistema de forma a modificar o estado de agregação entre suas moléculas. Esta alteração produz uma modificação na densidade da substância (ou mistura) e, como consequência, de seu poder de solvatação, modificando o comportamento químico da mesma (LANÇAS, 2002; MONTES *et al.*, 2011).

Embora certo número de substâncias seja útil como fluidos supercríticos, como a água e o propano, o dióxido de carbono tem sido usado mais amplamente. O CO₂ em condições normais de temperatura e pressão faz com que sua constante dielétrica tenha comportamento similar a solventes apolares, já em elevadas pressões possui constante dielétrica similar a de solventes polares em condições normais (LANÇAS, 2002; MONTES *et al.*, 2011). O CO₂ supercrítico tem sido amplamente empregado para secagem, devido a sua sustentabilidade, sua não toxicidade e seu baixo valor no mercado, quando comparado a outros gases (GIGNONE *et al.*, 2014; LÓPEZ-ARANGUREN *et al.*, 2014). Através da secagem por CO₂ supercrítico, o material sofre alterações em sua forma física, transformando o gel em pó, denominado aerogel (BLASZCZYNSKI *et al.*, 2013; QUIÑO *et al.*, 2016).

2.2.3 Aerogel

Steven Kistler propôs em 1931 o termo aerogel para caracterizar géis em que o líquido é substituído por gás sem danificar a rede sólida do gel. Porém, devido ao crescimento tecnológico na década de 80, os aerogéis foram reconhecidos por suas propriedades (FRICKE e TILLOSTSON, 1997; HRUBESH, 1998; DORCHEH e ABBASI, 2008; IVANOVA *et al.*, 2015; BERECZKI *et al.*, 2016). Esse material apresenta uma alta área superficial, densidade extremamente baixa, baixo índice de refração, baixa constante dielétrica e elevada porosidade (DORCHEH e ABBASI, 2008; GUAN *et al.*, 2009; CAPUTO *et al.*, 2010; RUEDA *et al.*, 2014; BERECZKI *et al.*, 2016; KONG *et al.*, 2016b; TABATA *et al.*, 2016). A Tabela 1 detalha estas propriedades que tornam o aerogel um material útil para aplicação em diversas áreas como, por exemplo, na catálise, sensoriamento químico, detecção de partículas nucleares, dispositivos termoelétricos, separação e adsorção de gases (HRUBESH, 1998; GUAN *et al.*, 2009; RUEDA *et al.*, 2014; IVANOVA *et al.*, 2015; BERECZKI *et al.*, 2016). A Tabela 1 ainda compara as propriedades da sílica aerogel com as propriedades da sílica xerogel.

Tabela 1: Propriedades típicas da sílica aerogel e da sílica xerogel

Propriedades	Valor	
	Aerogel	Xerogel
Porosidade	80 – 99%	10 – 50%
Área superficial	400 – 1200 m ² g ⁻¹	150 – 900 m ² g ⁻¹
Densidade	0,003 – 0,15 g cm ⁻³	1,10 – 2,30 g cm ⁻³
Índice de refração	~1,05	~1,30
Constante dielétrica	k = 1,0 – 2,0	k = 2,0 – 4,0

Fonte: Adaptado de (FRICKE, 1986; HONG *et al.*, 1997; CAPUTO *et al.*, 2010; RUEDA *et al.*, 2014).

A síntese de aerogéis de sílica vem recebendo significativa atenção (DORCHEH e ABBASI, 2008), sendo tipicamente preparados a partir da síntese do processo sol-gel e da remoção do solvente dos poros empregando CO₂ em condições supercríticas (CAPUTO *et al.*, 2010; RUEDA *et al.*, 2014). A Tabela 2 detalha algumas condições experimentais e propriedades texturais de trabalhos atuais referentes à secagem de sílica empregando CO₂ supercrítico. A aplicação desse material é realizada por diferentes modos.

Tabela 2: Levantamento bibliográfico de secagem de sílica empregando CO₂ supercrítico

Referência	Condições Experimentais					Propriedades Texturais	
	P (bar)	T (°C)	d _{CO2} (g cm ³)	Q _{CO2} (mL min ⁻¹)	t (min)	A _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{poro} (cm ³ g ⁻¹)
RU <i>et al.</i> (2010)	85	42	0,356	-	210	678	1,63
MORÈRE <i>et al.</i> (2011)	85	40	0,382	2	180	651	0,98
GARCÍA-GONZÁLEZ <i>et al.</i> (2012)	110	45	0,553	2	240	234	0,84
MONTES <i>et al.</i> (2013)	120	40	0,689	4	120	53	0,22
RUEDA <i>et al.</i> (2014)	110	40	0,655	4	90	404	0,54
ÖZBAKIR e ERKEY (2015)	100	40	0,629	1,5	-	-	-
BARBOSA <i>et al.</i> (2016)	100	25	0,814	2	360	81	0,04

(P = pressão; T = temperatura; d_{CO2} = densidade calculada; Q_{CO2} = vazão de saída; t = tempo de secagem; A_{BET} = área superficial; V_{poro} = volume de poro)

RU *et al.* (2010) sintetizaram a sílica por polimerização sol-gel em dois passos e os géis obtidos foram secos com CO₂ supercrítico e etanol supercrítico. Com isso, os

autores discutiram a influência da pressão de CO₂ supercrítico usado para substituir o etanol supercrítico em autoclave na estrutura porosa dos aerogéis de sílica, bem como a distribuição de energia de superfície.

MORÈRE *et al.* (2011) apresentaram a deposição de paládio (Pd) em sílica SBA-15 utilizando CO₂ supercrítico. Como a sílica SBA-15 exibe uma morfologia hexagonal com mesoporos cilíndricos, a deposição com metal pode afetar no tamanho do poro e porosidade do material. Portanto foi avaliada a influência do metal na SBA-15 seca por fluido supercrítico. Os autores puderam concluir que o uso de CO₂ supercrítico favorece a dispersão do metal no suporte da sílica.

No trabalho de GARCÍA-GONZÁLEZ *et al.* (2012), foi avaliado o uso de diferentes tempos de processamento durante a secagem supercrítica. Com isto, foram estudadas as propriedades químicas e texturais da sílica aerogel. Além disso, foi estudado o efeito do tipo de precursor da sílica (inorgânico ou orgânico) na estrutura morfológica do aerogel.

MONTES *et al.* (2013) avaliaram o melhor processo entre a secagem utilizando etanol supercrítico e a técnica de precipitação através do processo SAS. Os dois processos foram examinados com foco no tamanho de partícula, distribuição de tamanho de partícula e parâmetros de textura, a fim de avaliar sua viabilidade.

RUEDA *et al.* (2014) estudaram a síntese de micropartículas de aerogel de sílica dopada com borano de amônia para armazenamento sólido de hidrogênio. ÖZBAKIR e ERKEY (2015) identificaram a compreensão da cinética de secagem supercrítica da sílica e realizaram a modelagem do processo. E BARBOSA *et al.* (2016) avaliaram a utilização de métodos de imobilização em aerogel de sílica para avaliar a estabilidade operacional de biocatalisadores.

Uma forma de ampliar a utilização de sílicas mesoporosas é realizando a modificação química da sua superfície. Vários materiais têm sido estudados para essas modificações, incluindo metais, hidrocarbonetos alifáticos, líquidos iônicos e organosilanos (GUAN *et al.*, 2009; CAPUTO *et al.*, 2010; MAJOUL *et al.*, 2015).

2.2.4 Funcionalização da sílica

A modificação ou funcionalização de sílica pode ser realizada pelo método de enxertia ou por co-condensação. A rota de co-condensação tem atraído a atenção de

pesquisadores devido a sua praticidade por consistir na condensação simultânea entre um organossilano (geralmente um aminosilano) e um tetraalcoxissilano (geralmente o TEOS) promovendo a incorporação direta de grupos orgânicos na estrutura da sílica (CHONG *et al.*, 2004). Este método vem se consolidando por ser amplamente empregado para a funcionalização de outros materiais mesoporosos (SHIM e PARK, 2016), sendo os aminopropiltrialcoxissilanos os precursores mais utilizados na funcionalização de sílica mesoporosa, permitindo o acoplamento de grupos funcionais orgânicos (RITTER *et al.*, 2009).

Dentre os aminopropiltrialcoxissilanos, o (3-aminopropil)triétoxissilano (APTES) é comumente empregado para funcionalização de sílica (MAJOUL *et al.*, 2015) por acelerar a taxa de hidrólise e controlar o grau de agregação das partículas primárias, evitando qualquer agregação desfavorável e aglomeração entre nanopartículas (RAHMAN *et al.*, 2009). O aumento de concentração do grupamento amina (-NH₂) leva ao aumento da taxa de hidrólise e de condensação da reação, fazendo com que induza o crescimento das partículas. Por isso se faz necessário uma baixa quantidade de NH₂ na síntese de sílica para evitar a formação de grandes partículas (RAHMAN *et al.*, 2009).

A exemplo da baixa quantidade de NH₂ impregnada na matriz química da sílica, DOADRIO *et al.* (2014) sintetizaram SBA-15 pura e SBA-15 modificada com APTES. A síntese da SBA-15 pura foi realizada através de um procedimento de síntese típico. Já a funcionalização ocorreu após a síntese convencional sob atmosfera inerte durante 1 h e depois submetida a refluxo com 0,08 mL de APTES em 20 mL de acetonitrila durante 24 h sob agitação contínua. As amostras finais foram aquecidas, filtradas e lavadas com acetonitrila e metanol e secas a 60 °C durante a 24 h para obter o material modificado. Os autores observaram a redução de área superficial e volume de poro com os resultados de adsorção/dessorção de N₂, onde obtiveram 920 m² g⁻¹ de área e 1,23 cm³ g⁻¹ de volume para SBA-15 pura e 260 m² g⁻¹ e 0,49 cm³ g⁻¹ para SBA-15 modificada com APTES.

As sílicas funcionalizadas com APTES podem ser usadas como catalisadores, fase estacionária para cromatografia, revestimentos, dispositivo de retenção para certas proteínas e adsorção de CO₂, podendo alcançar uma capacidade de adsorção maior que o aerogel de sílica pura (CUOQ *et al.*, 2013; VILARRASA-GARCÍA *et al.*, 2014; SÁNCHEZ-VICENTE *et al.*, 2015; KONG *et al.*, 2016b). Sílicas com ligações NH₂

com grandes áreas superficiais têm uma alta seletividade com o CO₂ (SANZ-PÉREZ *et al.*, 2017).

Outras vantagens de um sólido que contém amina é que obtém maiores taxas de adsorção-dessorção de CO₂ e uma menor toxicidade de aminas ancoradas em suportes sólidos (SANZ-PÉREZ *et al.*, 2017). Dentre várias técnicas reportadas na literatura para estudar o processo de adsorção gás-sólido, é considerada satisfatória aquela em que se pode detectar quantitativamente a molécula adsorvida, de forma barata, contínua e não invasiva (CAI *et al.*, 2015).

2.3 Técnicas de quantificação de CO₂

Técnicas tradicionais como cromatografia (KAROUSOS *et al.*, 2016, POUR *et al.*, 2016), espectrometria de massa (NIGAR *et al.*, 2016), método volumétrico (WANG *et al.*, 2016) e análise de injeção de fluxo (KONG *et al.*, 2016a) são utilizadas, por já obterem processos bem definidos pela literatura. (NARIN e ÜLKÜ, 2016). POUR *et al.* (2016) utilizaram um cromatógrafo gasoso para separação CO₂/CH₄ via adsorção empregando zeólitas, com o mesmo tipo de adsorvente, CHEN *et al.* (2016) utilizaram um aparelho baseado no método volumétrico para separar o CO₂ do gás natural.

Outra técnica de quantificação para testes de adsorção de CO₂ que vem sendo bastante empregada é a espectrometria de massas. MOURA *et al.* (2016) realizaram a separação CO₂/CH₄ utilizando uma balança de suspensão magnética através da técnica de espectrometria de massa, conseguindo quantificar o CO₂ adsorvido. Em busca de novas técnicas de quantificação, CAI *et al.* (2015) empregaram a espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) no processo adsorptivo, mostrando a aplicabilidade para adsorção gás-sólido. Contudo, na literatura ainda é vaga a utilização do NIR para adsorção de CO₂.

2.3.1 Espectroscopia de Infravermelho próximo (NIR)

A espectroscopia de infravermelho próximo, NIR (do inglês, *near-infrared*) é uma ferramenta de absorção considerada prática e eficiente para análises qualitativas e quantitativas de gases perigosos e de efeito estufa (TAKEBAYASHI *et al.*, 2014; CHONG *et al.*, 2016). A região espectral NIR está situada entre a extremidade da região

espectral visível a 700 nm (14285 cm^{-1}) e o início da região espectral infravermelha a 2500 nm (4000 cm^{-1}) (ARAÚJO *et al.*, 2008).

O NIR vem se destacando nos últimos anos devido sua aplicabilidade em testes de quantificação de gás (CAI *et al.*, 2015; CHONG *et al.*, 2016) e em diferentes áreas de atuação, como na farmácia (ROGGO *et al.*, 2007), química (WANG *et al.*, 2013) e na indústria de petróleo e gás natural (ARAÚJO *et al.*, 2008; BORGES *et al.*, 2015).

Esta técnica apresenta vantagens diante das demais, por (i) ter a capacidade de estipular todos os componentes simultaneamente, possibilitando a quantificação de componentes múltiplos; (ii) possuir rápida coleta de dados, cerca de 10 segundos; (iii) o custo de análise ser relativamente baixo frente a outras técnicas de análise; (iv) os espectros do NIR possibilitarem informações pertinentes de interação entre o adsorvente e as moléculas do adsorbato; e (v) ser uma técnica não invasiva e destrutiva, sugerindo a detecção de gás sem atrapalhar o processo (CAI *et al.*, 2011; CAI *et al.*, 2015; CHONG *et al.*, 2016).

O NIR fundamenta-se em uma técnica baseada na absorção de bandas vibracionais, através de sensores óticos de infravermelho que representam a identidade de diferentes moléculas de gás (ROGGO *et al.*, 2007; CHONG *et al.*, 2016). Os sensores óticos que utilizam a espectroscopia de absorção se destacam devido à alta especificidade de detecção e por ser conduzido em tempo real e *in situ* sem atrapalhar o sistema (CHONG *et al.*, 2016).

Um aspecto que faz o NIR se tornar fundamental para processos de monitoramento on-line é a possibilidade de introduzir feixes de fibra óptica para transmissão de luz. O componente básico da fibra óptica, que é o quartzo, tem excelente transmissão de radiação de comprimentos de onda na região do infravermelho próximo (SKOOG *et al.*, 2002; PASQUINI *et al.*, 2003; ARAÚJO *et al.*, 2008).

Alguns trabalhos vêm adotando a técnica espectroscópica de infravermelho próximo para quantificação de gases. WANG *et al.* (2013) utilizaram o NIR para relatar detalhadamente a solubilidade e interação química da água dissolvida em CO₂ supercrítico a quatro temperaturas (40, 50, 75 e 100 °C) a 90 atm. Além disto foi avaliada a influência de cloreto de cálcio (CaCl₂) na fase aquosa em diferentes concentrações.

Já BORGES *et al.* (2015) utilizaram o NIR para o desenvolvimento e otimização de métodos para estudos de comportamento de fases em condições de alta pressão. No referido trabalho, foi proposto um método híbrido onde uma sonda de infravermelho próximo é acoplada a uma célula de volume variável de alta pressão. Com isto, foi demonstrado que o espectrofotômetro NIR pôde ser aplicado para a identificação de pressões de transição de fases e também para distinguir o tipo de transição de fase para um sistema complexo sem calibração prévia.

CAI *et al.* (2015) selecionaram ortoxileno e anilina como adsorbatos por possuírem estrutura molecular semelhantes, e alumina ativada como adsorvente por ser um material polar comumente utilizado na indústria, bem como na comunidade científica para demonstrar todos os aspectos da metodologia empregada: configuração experimental e tratamento de dados. A partir disto, a metodologia empregada consistiu na utilização do NIR como técnica analítica para estudar a adsorção gás-sólido.

Capítulo 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo descreve os materiais utilizados e a metodologia adotada para o desenvolvimento deste trabalho. Os estudos experimentais foram realizados no Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC/ITP) e no Laboratório de Síntese de Materiais e Cromatografia (LSINCROM/ITP) ambos fazem parte do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), localizados na Universidade Tiradentes (UNIT) em Aracaju-SE.

3.1 Obtenção da sílica pelo processo sol-gel

3.1.1 Síntese da sílica pura e funcionalizada assistida por irradiação micro-ondas

A síntese de sílica pura, adaptada de DE CONTO *et al.* (2014) foi realizada através do processo sol-gel por irradiação micro-ondas (MO). Nesta etapa foram utilizados tetraetilortosilicato (TEOS) (Sigma-Aldrich, 99%) como reagente precursor, etanol (Vetec, 99,5%), água destilada e três diferentes catalisadores: ácido clorídrico (HCl) (Vetec, 37%), ácido fluorídrico (HF) (Merck, 47%) e hidróxido de amônio (NH₄OH) (Vetec, 30%).

Para sintetizar sílica pura, a pré-hidrólise foi realizada com 5 mL de TEOS em 8 mL de etanol e 2 mL de água destilada. A amostra foi acondicionada em um reator micro-ondas (Marca CEM, modelo Discover) e irradiada durante 60 min a 40 °C. Em seguida, adicionou-se 1 mL de solução ácida contendo HCl ou HF na concentração de 0,12 g mL⁻¹ a fim de acelerar a etapa de condensação. A mistura foi colocada no MO durante 40 min à 80 °C. Após a retirada da amostra do MO, foi acrescentado 2 mL de solução aquosa de NH₄OH na concentração de 0,22 g mL⁻¹. A Figura 3 mostra o esquema ilustrativo da etapa reacional para sílica pura.

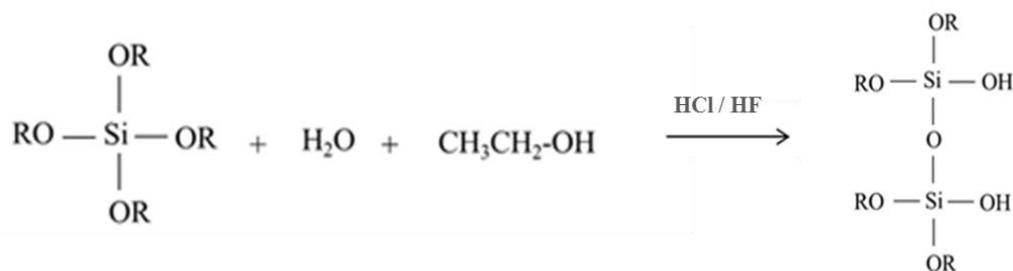
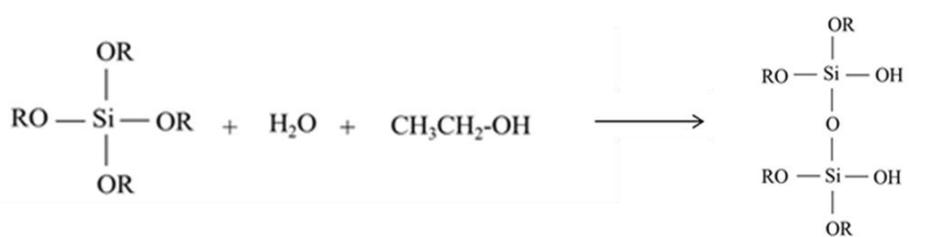


Figura 3: Representação da etapa de preparo da sílica pura (Adaptada de DE CONTO, 2015).

Para síntese das sílicas modificadas, a Figura 4 mostra as etapas reacionais que ocorreram através do processo sol-gel. Na Etapa 1, foi realizada a pré-hidrólise do TEOS da mesma forma que foi feita a síntese de sílica pura. A modificação com (3-aminopropil)triétoxissilano (APTES) (Sigma-Aldrich, 99%), ocorreu na Etapa 2 com um volume de 0,58 mL juntamente com 1 mL de solução ácida contendo HCl ou HF na concentração de 0,12 g mL⁻¹. A mistura foi colocada no MO sob as mesmas condições descritas anteriormente. Por fim, já fora do MO, acrescentou-se 2 mL de solução aquosa de NH₄OH na concentração de 0,22 g mL⁻¹.

Etapa 1



Etapa 2

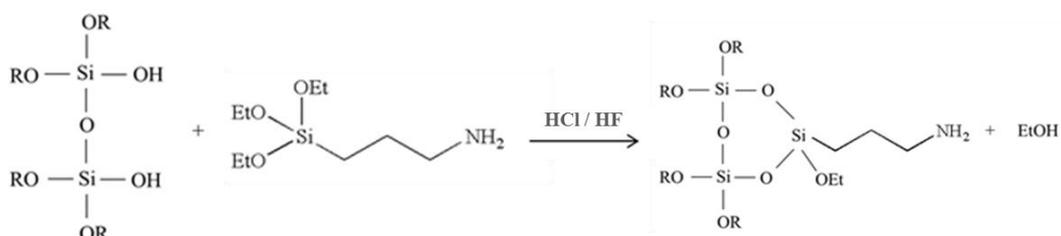


Figura 4: Representação da etapa de preparo da sílica modificada com APTES (Adaptada de DE CONTO, 2015).

A fim de avaliar as propriedades físico-químicas das sílicas sintetizadas neste trabalho foram utilizados dois diferentes catalisadores ácidos, o HCl (SANZ-PÉREZ *et al.*, 2016) e o HF (DE CONTO *et al.*, 2014). E em algumas sílicas foi adicionado um catalisador básico, o NH₄OH (SANZ-MORAL *et al.*, 2014). Foi proposta esta variação de catalisadores devido à busca de maiores resultados de área superficial e volume de poros, já que a escolha do ácido influencia diretamente no processo de gelatinização da sílica. A Tabela 3 apresenta o conjunto de experimentos que foi realizado para as sínteses de sílica no presente trabalho.

Tabela 3: Plano experimental para síntese de sílica.

Amostra	Catalisador	Aditivo
Si-HCl	HCl	-
Si-HCl-NH ₄ OH	HCl/NH ₄ OH	-
Si-HF	HF	-
Si-HF-NH ₄ OH	HF/NH ₄ OH	-
Si-HCl-A	HCl	APTES
Si-HCl-NH ₄ OH-A	HCl/NH ₄ OH	APTES
Si-HF-A	HF	APTES
Si-HF-NH ₄ OH-A	HF/NH ₄ OH	APTES

Após as amostras serem irradiadas no reator MO, as mesmas foram imersas em etanol por um período de 48 h para o envelhecimento, a fim de remover as impurezas presentes e água remanescentes nos poros do gel. Durante este tempo o etanol foi renovado a cada 12 h (OZBAKIR e ERKEY, 2015; SANZ-PÉREZ *et al.*, 2016). A Figura 5 mostra o gel de sílica obtido após este período de envelhecimento, pronto para ser levado a secagem com CO₂ supercrítico.



Figura 5: Gel de sílica funcionalizada obtido através da síntese por irradiação micro-ondas.

3.1.2 Secagem da sílica com CO₂ supercrítico

A secagem da sílica produzida foi realizada empregando CO₂ supercrítico em condições fixas de temperatura, pressão e vazão de CO₂. Todos os experimentos de secagem foram conduzidos em temperatura de 40 °C e pressão de 110 bar. A vazão de CO₂ se manteve constante a 2 mL min⁻¹ e o tempo de secagem foi de 4 h. Estas condições foram selecionadas de acordo com trabalhos da literatura (BARBOSA *et al.*, 2014 e GARCÍA-GONZÁLEZ *et al.*, 2012). O aparato experimental é apresentado na Figura 6.

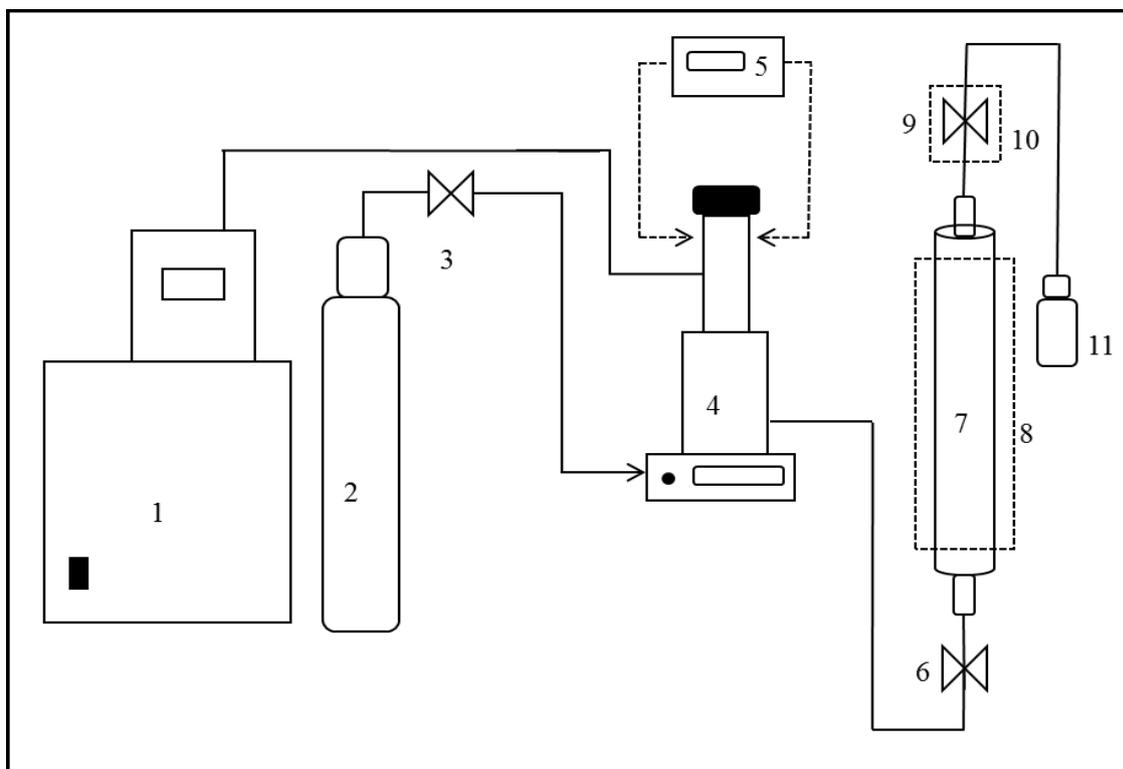


Figura 6: Aparato experimental utilizado. [1] banho termostático de recirculação, [2] cilindro de dióxido de carbono, [3] válvula tipo esfera para alimentação da bomba, [4] bomba tipo seringa, [5] controlador digital, [6] válvula esfera para alimentação do gás na câmara, [7] câmara de secagem, [8] manta de aquecimento com controlador de temperatura, [9] válvula tipo agulha para saída do gás, [10] manta de aquecimento com controlador de temperatura, [11] vaso coletor.

O aparato experimental é composto de um banho termostático de recirculação [1] (Marca JULABO, modelo F32) que tem a finalidade de manter constante a temperatura

(7 °C) do CO₂ (White Martins S.A., 99,9%) armazenado em um cilindro [2] que através de uma válvula tipo esfera [3] (Marca SWAGELOK, modelo SS-83KE2) é transferido para uma bomba tipo seringa [4] (Marca ISCO, modelo 500D). Esta bomba possui cilindro interno com capacidade de aproximadamente 510 mL, pressão de trabalho até 258 bar e taxa máxima de 170 mL min⁻¹ e o controlador digital [5] utilizado para operar o sistema com as condições determinadas.

A câmara de secagem [7] de formato cilíndrico, mostrada na Figura 7 possui volume útil de 30 mL, e é constituída por um tubo de aço inox (Marca SWAGELOK) com diâmetro externo de 1,5 cm, diâmetro interno de 1,1 cm e comprimento de 32 cm. O procedimento experimental inicia com a adição do gel de sílica à câmara de secagem. Para tal, uma das extremidades da câmara é vedada e o gel de sílica (cerca de 15 mL) é adicionado. Na sequência, a outra extremidade também é vedada e a câmara é então acoplada à unidade experimental. Filtros de aço sinterizado (Marca ALLCROM, modelo AQO-0541) foram inseridos nas extremidades da câmara para evitar o arraste de material para as linhas de gás.



Figura 7: Câmara de secagem (de aço inox com volume útil de 30 mL) utilizada na secagem com CO₂ supercrítico.

Após a etapa de montagem, a manta aquecedora [8] (Marca FISATOM, modelo 9-2, 400 W) é envolta na câmara de secagem e a temperatura é ajustada a 40 °C. A temperatura da reação é indicada por um controlador universal de temperatura (Marca NOVUS, modelo N1200) conectado a um termopar (Marca SALCAS, tipo J). Seguindo o procedimento, a válvula de entrada [6] de CO₂ na câmara é lentamente aberta, para que ocorra a estabilização da pressão no sistema. Quando a pressão atinge a marca de 110 bar, dar-se início ao processo de secagem. A secagem foi realizada durante 4 h.

Válvula agulha para saída de gás [9] (Marca HIP, modelo 316 SS), controla a vazão de saída do CO₂ em 2 mL min⁻¹. Uma manta de aquecimento [10] (Marca FISATOM, modelo 5, 200 W) é utilizada a fim de manter aquecida a válvula de saída do gás, evitando o congelamento do mesmo. A temperatura da válvula é controlada e indicada da mesma forma que a da câmara. Passadas as 4 h da secagem supercrítica, o sistema é despressurizado lentamente, para que não ocorra a fragmentação da sílica.

Ao final do processo, obtém-se dentro da câmara de secagem o aerogel em forma de pó, como mostrado na Figura 8. Após coletado, o aerogel de sílica é armazenado em condições adequadas para futuras caracterizações.

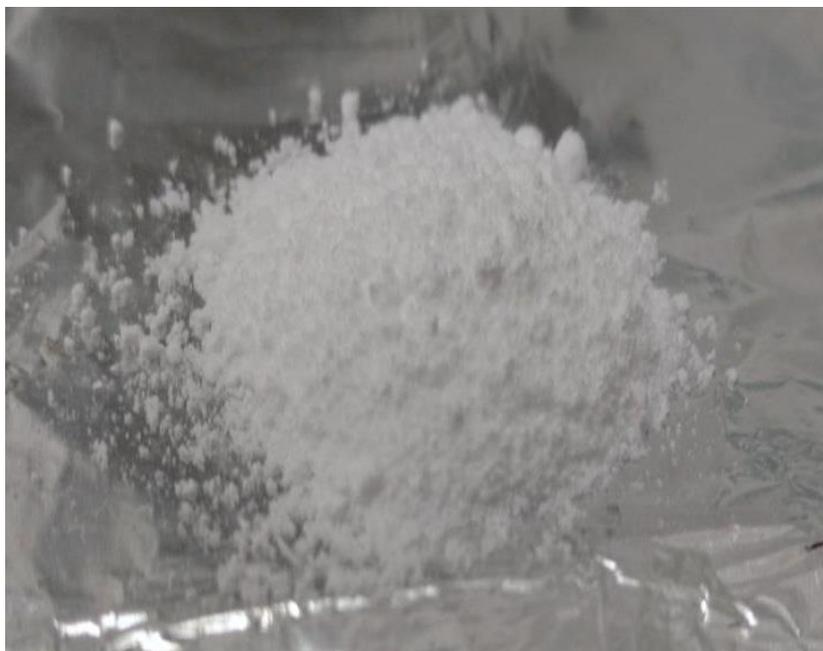


Figura 8: Aerogel de sílica obtido após a secagem com CO₂ supercrítico.

3.2 Caracterizações físico-químicas

3.2.1 Adsorção/Dessorção de N₂

As análises de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K (- 196 °C) foram realizadas em um equipamento (NOVA 1200e – Surface Area & Pore Size Analyser, Quantschrome Instruments – version 11.0) localizado no Laboratório de Catálise, Energia e Materiais (LCEM/ITP/UNIT). O equipamento opera com faixa de pressão relativa (P/P₀) entre 0,0 e 1,0. As amostras de sílica foram pré-tratadas em uma célula de vidro (Tipo: Sample Cell bulb 9mm P/N 74064) a uma temperatura de 120 °C sob vácuo durante 4 h. As áreas superficiais específicas foram determinadas pelo modelo de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e o volume de poro e a média de diâmetro de poro pelo modelo de Barrett, Joyner e Halenda (BJH).

3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia das sílicas foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio Quanta 250 FEI, localizado na Central de Microscopia da Universidade Estadual de Maringá (CMI/UEM). As amostras foram metalizadas com ouro e sobrepostas em um filtro de carbono sob o suporte metálico, com uma tensão de 15 KV e aumento de até 10000 vezes.

3.2.3 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada empregando um analisador SHIMADZU DTG-60H (DTA-TG simultâneo) sob um fluxo de nitrogênio. As amostras de sílicas foram aquecidas em um recipiente de alumínio de 25 °C a 500 °C sob uma taxa de aquecimento constante de 20 °C min⁻¹. O equipamento está localizado no LCEM/ITP/UNIT.

3.2.4 Análise Elementar

A análise elementar das amostras de sílica foi realizada em um equipamento da marca LECO (localizado no Grupo de Pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa (PEB) situado na Universidade Federal de Sergipe (UFS)), modelo CHN628 e os resultados tratados em um software CHN628 versão 1.30. O equipamento operou com Hélio (99,995%) e oxigênio (99,99%), com temperatura do forno a 950 °C. O

equipamento foi calibrado com padrão de EDTA (41% de C, 5,5% de H e 9,5% de N), utilizando o intervalo de massa entre 10-200 mg. O padrão e as amostras foram analisados usando 100 mg de amostras orgânicas e 200 mg para amostras inorgânicas em uma folha de estanho.

3.2.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

As análises de Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier foi realizada empregando um espectrômetro de reflectância total atenuada (ATR) (Marca PERKIN ELMER, modelo Frontier FTIR), localizado no Laboratório de Pesquisa em Alimentos (LPA/ITP/UNIT). Os espectros das amostras de sílica foram analisados em um intervalo de número de onda de 4000 a 650 cm^{-1} , com 32 acumulações e resolução máxima de 2 cm^{-1} .

3.3 Adsorção de CO₂ a alta pressão

3.3.1 Calibração do NIR para quantificação de CO₂/CH₄

O aparato experimental apresentado na Figura 9 descreve o procedimento realizado para os testes de calibração do espectrofotômetro de infravermelho próximo (NIR). A calibração foi realizada em condições de composição de mistura, temperatura e pressão de acordo com dados de equilíbrio de fases do sistema CO₂/CH₄ reportado pela literatura (WEI *et al.*, 1995; WEBSTER e KIDNAY, 2001; NASIR *et al.*, 2015). As composições de mistura CO₂/CH₄ em proporções molares, foram: (0% / 100%), (1% / 99%), (2% / 98%), (3% / 97%), (5% / 96%), (8% / 92%), (9% / 91%), (10% / 90%), (15% / 85%), (20%, 80%), (30% / 70%), (40%, 60%), (50% / 50%) e (100% / 0%) nas temperaturas de 20, 40 e 60 °C. A pressão foi variada de 10 em 10 bar, sendo de 90 a 200 bar para a temperatura de 20 °C e de 50 a 200 bar para as temperaturas de 40 e 60 °C.

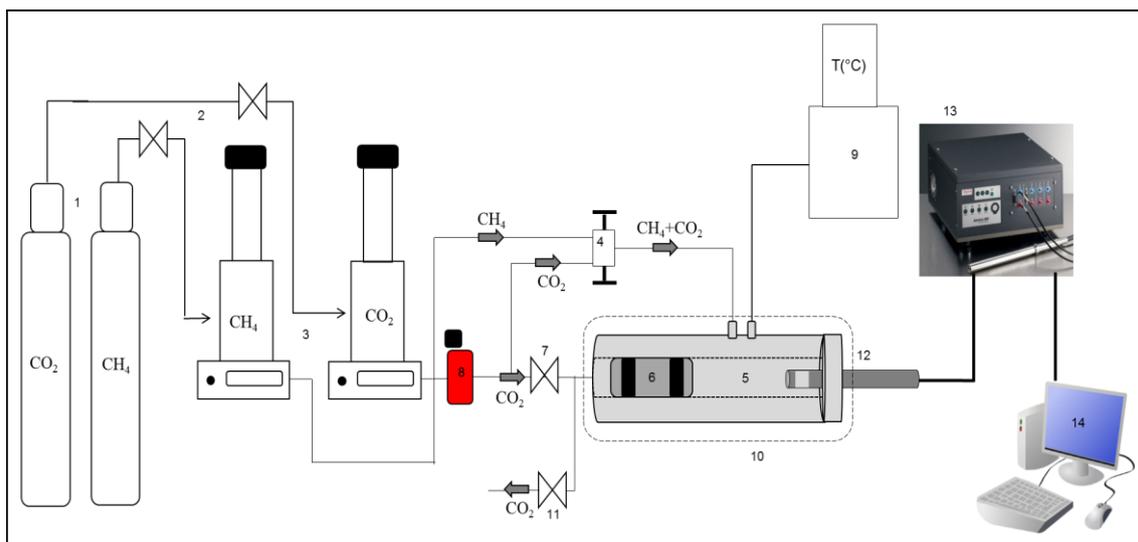


Figura 9: Aparato experimental utilizado. [1] cilindros de dióxido de carbono e metano, [2] válvulas tipo esfera para alimentação das bombas tipo seringa, [3] bombas tipo seringa, [4] válvula dupla tipo agulha para alimentação dos gases na célula, [5] célula de volume variável, [6] pistão, [7] válvula tipo esfera para pressurização do sistema, [8] transdutor de pressão, [9] controle de temperatura através de banho termostático, [10] bloco de alumínio aquecedor/refrigerador, [11] saída de CO₂, [12] sonda do espectrofotômetro de infravermelho próximo, [13] espectrofotômetro de infravermelho próximo (NIR), [14] computador para coleta de dados.

A configuração experimental consiste em dois cilindros de gás, um de CO₂ (White Martins S.A., 99,9%) e outro de CH₄ (White Martins S.A., 99,5%) [1] que são conectados a válvulas do tipo esfera (Marca SWAGelok, modelo SS-83KE2) [2] responsáveis por alimentar as bombas tipo seringa (marca ISCO, modelo 500D) [3]. As bombas são refrigeradas através de um banho ultratermostático não ilustrado no aparato, a uma temperatura fixa de 7 °C. A válvula dupla tipo agulha (Marca HIP, modelo 316 SS) [4] é responsável pela entrada dos gases na célula.

A Figura 10 mostra a imagem da célula [5] cilíndrica de aço inoxidável, com 30 cm de comprimento, 1,9 cm de diâmetro interno e 3,2 cm de espessura. A mesma apresenta um volume total de aproximadamente 83 mL, este volume é reduzido (50 mL) devido à inserção de um pistão [6]. O mesmo se faz necessário para que ocorra a pressurização e despressurização do sistema. O gás escolhido para pressurização foi o CO₂. A válvula tipo esfera [7] permite a pressurização, sendo a pressão monitorada por um transdutor de pressão (Marca NOVUS, TP HUBA, modelo 691) [8].



Figura 10: Célula de equilíbrio (de aço inoxidável e volume total de 83 mL) com janelas de safira nas laterais para visualização a olho nu e acoplamento para entrada da sonda NIR.

A temperatura do sistema é mantida constante no valor desejado através de um banho termostático de circulação externa (Criostato 521TD, Ethik) [9] que é ligado ao bloco de alumínio [10] em que a célula fica inserida, com a finalidade de refrigerar ou aquecer o sistema. A temperatura da célula é monitorada por um termopar (Marca SALCAS, tipo J) conectado ao indicador universal (Marca NOVUS, modelo N1500). A válvula de evacuação do sistema [11] é responsável pela despressurização do sistema.

A célula é conectada a uma sonda NIR [12] série 650 da PSD (*Precision Sensing Devices, Inc*) através de quatro parafusos. A sonda é de aço inoxidável 316 (Figura 11), de diâmetro entre 12,7 a 24,5 mm composta por um feixe de fibras ópticas com 3 m de comprimento. Esta sonda é de transfectância, com caminho ótico ajustável, com espessura entre 1 a 20 mm. A mesma resiste a pressões de até 340 bar e temperaturas até 300 °C. A sonda é conectada ao espectrofotômetro de infravermelho próximo [13],

fabricado pela Thermo Fisher Scientific, modelo Antaris MX Process Analyzer, específico para regiões que possui uma faixa espectral de 14000 cm^{-1} a 3800 cm^{-1} (714–2631 nm) com resolução menor que 1 cm^{-1} . Opera pelo princípio de varredura contínua do interferômetro tipo Michelson (BORGES, 2014), sendo que esta varredura é processada em menos de 1 segundo. Para a coleta de 1 espectro eram realizadas 16 varreduras. A sonda consiste de uma janela de safira e um conjunto de espelho refletivo ajustável. O espectrofotômetro é vinculado a um computador [14] onde são visualizados os espectros coletados através do software *TQ ANALYST*.



Figura 11: Sonda NIR de transflectância (aço inoxidável 316), série 650 da PSD (*Precision Sensing Devices, Inc*) com entrada para quatro parafusos.

Procedimento Experimental

Ao início de cada experimento, a célula é montada e inserida no bloco de alumínio, como mostrado na Figura 12, que é conectado a um banho termostático, que através da circulação de água refrigera ou aquece o sistema. Quando se atinge a temperatura desejada, são adicionados os gases CO_2 e CH_4 nas concentrações desejadas, através das bombas tipo seringa a uma temperatura e pressão definidas para alimentação do sistema ($7\text{ }^\circ\text{C}$ e 150 bar). Para entrada de CO_2 e CH_4 em medida volumétrica (mL) é realizado um cálculo de acordo com a densidade de ambos a $7\text{ }^\circ\text{C}$ e 150 bar. O volume de cada gás é monitorado no visor do controlador de cada bomba.

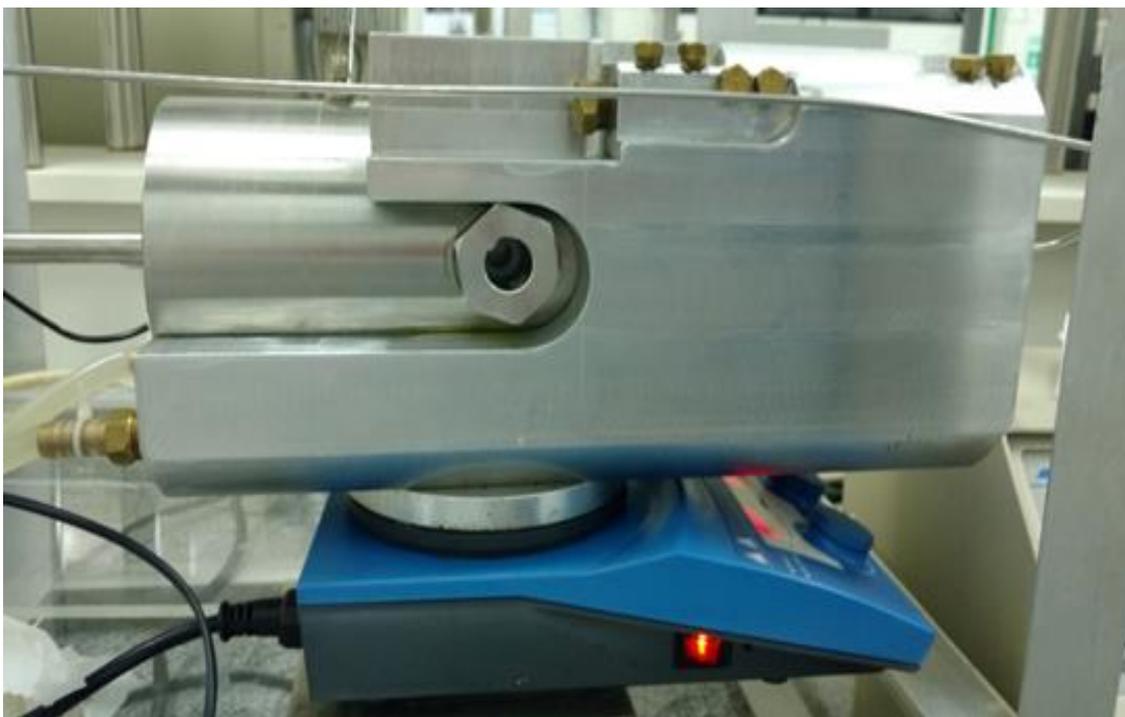


Figura 12: Célula de equilíbrio acoplada com a sonda NIR, dentro do bloco de alumínio responsável pela refrigeração ou aquecimento do sistema conectado através de mangueiras ligadas a um banho termostático.

O sistema é mantido sob agitação contínua, com auxílio de um agitador magnético e uma barra magnética recoberta com teflon. Este sistema de agitação se torna bastante importante para que haja a homogeneidade no interior da célula. Após a injeção dos gases, a pressão é elevada até o valor desejado, através do deslocamento do pistão, para dar início à coleta de dados pela sonda NIR.

Com a pressão e temperatura já estabilizadas, os espectros NIR são coletados com auxílio da sonda de infravermelho. Cinco espectros são coletados e visualizados com o auxílio do software *TQ ANALYST*, o tempo médio para coleta de cada espectro é em torno de 16 segundos. Isto significa que durante a coleta do espectro, com a pressão e temperatura constantes, os espectros coletados serão referentes a essa condição de temperatura e pressão. Em seguida, ao final da coleta da primeira gama de espectros, a pressão é aumentada e após 2 min de estabilização, o procedimento é repetido até o último valor de pressão desejado (200 bar). Assim, o procedimento se repete para as demais temperaturas e composições.

A análise de espectroscopia NIR como método analítico indireto, exige um conjunto de calibração ou treinamento para construir um modelo de calibração, bem como um conjunto de validação ou teste para avaliar a capacidade de predicação do modelo de calibração. Um método conveniente foi usado para preparar misturas de calibração, misturando quantidades dadas de CO₂ e CH₄ formando um vasto banco de dados.

A Tabela 4 apresenta as variáveis utilizadas bem como as condições experimentais para montar o banco de dados para a calibração do NIR. Na temperatura de 20 °C a pressão inicial foi de 90 bar, diferente para as temperaturas de 40 e 60 °C que começaram a 50 bar. A pressão inicial a 20 °C foi diferente das demais temperaturas para permitir que o sistema CO₂/CH₄ permanecesse sempre em uma única fase. A pressão foi aumentada de 10 em 10 bar.

Tabela 4: Condições experimentais de composição, temperatura e pressão para calibração do espectrofotômetro de infravermelho próximo (NIR).

Composição (CO₂ / CH₄)	Temp (°C)	Pressão (bar)	Composição (CO₂ / CH₄)	Temp (°C)	Pressão (bar)
100% / 0% 50,00 mL / 0,00 mL	20	90 a 200	50% / 50% 13,64 mL / 36,36 mL	20	90 a 200
	40	50 a 200		40	50 a 200
	60	50 a 200		60	50 a 200
40% / 60% 10,00 mL/40,00 mL	20	90 a 200	30% / 70% 6,93 mL / 43,07 mL	20	90 a 200
	40	50 a 200		40	50 a 200
	60	50 a 200		60	50 a 200
20% / 80% 4,29 mL / 45,71 mL	20	90 a 200	15% / 85% 3,10 mL / 46,90 mL	20	90 a 200
	40	50 a 200		40	50 a 200
	60	50 a 200		60	50 a 200
10% / 90% 2,00 mL / 48,00 mL	20	90 a 200	9% / 91% 1,79 mL / 48,21 mL	20	90 a 200
	40	50 a 200		40	50 a 200
	60	50 a 200		60	50 a 200
8% / 92% 1,58 mL / 48,42 mL	20	90 a 200	5% / 95% 0,97 mL / 49,03 mL	20	90 a 200
	40	50 a 200		40	50 a 200
	60	50 a 200		60	50 a 200
3% / 97% 0,57 mL / 49,43 mL	20	90 a 200	2% / 98% 0,38 mL / 49,62 mL	20	90 a 200
	40	50 a 200		40	50 a 200
	60	50 a 200		60	50 a 200
1% / 99% 0,18 mL / 49,82 mL	20	90 a 200	0% / 100% 0,00 mL / 50,00 mL	20	90 a 200
	40	50 a 200		40	50 a 200
	60	50 a 200		60	50 a 200

Ao final do conjunto de experimentos necessários para a calibração do NIR, este banco de dados foi submetido ao método de regressão por mínimos quadrados parciais

(PLS, do inglês *Partial Least Square*). Segundo BORGES (2014) e SANTOS (2015) o PLS é um método de estimação de uma informação quantitativa Y, a partir de valores de medida (como absorvância) X, via alguma função de transferência. A calibração multivariada relaciona a matriz de dados das variáveis medidas (X1, X2, ..., Xn) como uma matriz de dados de concentração ou propriedade Y. O método PLS é basicamente um algoritmo de regressão multivariável, capaz de correlacionar entradas a dados de saída. Ainda afirma que o método serve para ajustar e testar o desempenho dos modelos que serão desenvolvidos para cada uma das propriedades individualmente.

Durante o treinamento, o erro quadrático de calibração (SEC) e o coeficiente de correlação R^2 são calculados. O erro SEC pode ser usado como critério de diagnóstico da modelagem. Seu valor não deve exceder em muito o desvio padrão da técnica experimental utilizada nas medidas de referência. A qualidade da calibração foi avaliada através da validação cruzada, onde as amostras disponíveis eram separadas em conjuntos, para calibração e validação. Essa validação também foi feita pelo próprio software. Utiliza-se o coeficiente de correlação R^2 , SECV, número de fatores e análise do gráfico com os valores preditos vs valores observados como critérios para escolha do melhor modelo (BORGES, 2014; SANTOS, 2015).

3.3.2 Adsorção de CO₂

Para a realização dos testes de adsorção de CO₂, foram utilizadas: uma sílica aerogel e a sílica comercial. A sílica aerogel Si-HCl-A, sintetizada neste trabalho, foi escolhida por apresentar a maior área superficial entre as sílicas aerogéis funcionalizadas com APTES. A sílica comercial obtida pelo fabricante é a *3-Aminopropyl-functionalized silica gel* (Marca SIGMA-ALDRICH), nomeada de Si-Comercial-A. A mesma utilizada neste trabalho foi submetida a algumas caracterizações a fim de comparação com os valores fornecidos pelo fabricante, possui área superficial (Langmuir) de 550 m² g⁻¹, diâmetro de poro de 6 nm e 1 mmol g⁻¹ de NH₂ impregnado na matriz da sílica (9% funcionalizado). As caracterizações realizadas foram: Adsorção/dessorção de N₂, análise termogravimétrica e espectroscopia de infravermelho próximo (FTIR). Todas as análises seguem os procedimentos realizados com as sílicas aerogéis sintetizadas, descritos no tópico 3.2.

Pré-tratamento das Sílicas

Antes de iniciar-se o processo adsorptivo, fez-se necessário um pré-tratamento das sílicas utilizadas (Si-Comercial-A e Si-HCl-A) a fim de remover as substâncias indesejadas retidas dentro dos poros da sílica, deixando os sítios livres para a adsorção de CO₂. Logo, a sílica foi embebida em etanol durante 90 min no ultrassom (Marca UNIQUE, modelo USC-1400A), com renovação de etanol (VETEC, 99,5%) a cada 30 min. Ao final dos 90 min, boa parte do etanol é removido com o auxílio de uma pipeta, após, a sílica ainda úmida é seca a 100 °C em estufa durante 12 h.

Procedimento Experimental de Adsorção a Alta Pressão

A unidade experimental utilizada para o processo adsorptivo de CO₂ está esquematizada na Figura 9, presente no tópico 3.3.1. O procedimento experimental segue os mesmos passos feitos na calibração do NIR (tópico 3.3.1.), porém agora com a adição de uma massa específica do adsorvente. A massa do adsorvente (1 g) foi pesada em balança analítica e adicionada na célula de equilíbrio. Após este passo, a célula foi fechada e todo o procedimento segue conforme descrito anteriormente. A temperatura em todos os experimentos de adsorção foi mantida em 20 °C.

Nos experimentos de adsorção a alimentação dos gases foi realizada de maneira diferente daquela empregada nos experimentos de calibração. Aqui, inicialmente o CH₄ é alimentado na célula (na concentração desejada) através da bomba tipo seringa, a uma pressão constante de 150 bar. Logo depois, a célula é pressurizada até 90 bar através de outra bomba tipo seringa, pressão inicial na qual os experimentos de adsorção à 20 °C foram conduzidos. Em seguida, o CO₂ foi adicionado na célula a 150 bar na concentração desejada.

Foram utilizadas duas metodologias para avaliar o comportamento dos adsorventes durante a adsorção de CO₂ a alta pressão. A pressão do sistema variou entre 90 a 120 bar, sendo os primeiros testes a uma pressão fixa de 90 bar e os demais com variação de pressão em um único experimento. A composição mássica de mistura CO₂/CH₄ utilizadas foram as de 5% e 10% de CO₂.

Inicialmente foram realizados alguns experimentos em função do tempo. Então, após a etapa de montagem da célula e da alimentação dos gases, as condições foram

ajustadas. A temperatura foi fixada em 20 °C, a pressão em 90 bar e a composição foi escolhida dentre aquelas mencionadas no parágrafo anterior. Assim sendo, o processo de adsorção deu-se início durante 120 min. Cerca de 600 espectros NIR são coletados ininterruptamente durante todo o tempo estabelecido. Este experimento foi repetido para outras composições e para os dois adsorventes escolhidos.

A outra metodologia foi executada a fim de avaliar a influência do aumento da pressão em relação a capacidade de adsorção dos adsorventes. Após a etapa de montagem da célula, alimentação dos gases, estabilização da temperatura em 20 °C e pressão em 90 bar, o processo de adsorção foi iniciado. Cerca de 120 espectros começam a ser coletados através da sonda NIR durante 40 min na pressão de 90 bar. Passados os 40 min, a pressão é aumentada a uma taxa de 2 bar min⁻¹ (para que não ocorra a fragmentação do adsorvente) dando início a adsorção em 100 bar, onde foram coletados mais cerca de 120 espectros. Esse procedimento foi repetido até a pressão de 120 bar, para as demais composições de mistura CO₂/CH₄ realizadas nos experimentos anteriores e para Si-Comercial-A e Si-HCl-A.

Capítulo 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados serão divididos em três seções. Na primeira seção serão mostradas as caracterizações físico-químicas dos aerogéis sintetizados utilizando aquecimento por irradiação micro-ondas e secagem com CO₂ supercrítico e algumas caracterizações da sílica comercial. Na segunda seção serão apresentadas as investigações acerca da espectroscopia de infravermelho próximo (NIR), mostrando alguns espectros da mistura CO₂/CH₄, em diferentes composições, bem como os gráficos de correlação e erro, referentes à calibração do NIR. Na terceira e última seção, serão mostrados os estudos de adsorção de CO₂ em diferentes concentrações para Si-HCl-A e Si-Comercial-A.

4.1 Caracterizações físico-químicas

4.1.1 Adsorção/Dessorção de N₂ (BET/BJH)

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos aerogéis puros sintetizados neste trabalho estão apresentadas na Figura 13. A Figura 13A corresponde às sílicas puras utilizando como catalisador o HCl e o HF e a Figura 13B é referente às sílicas sintetizadas utilizando os mesmos catalisadores ácidos e a base (NH₄OH). Segundo YE *et al.* (2009) e THOMMES *et al.* (2015) as isotermas encontradas em ambas as figuras são do tipo IVa independente do catalisador utilizado, esse tipo de isoterma é característico de sólidos mesoporosos. E a histerese é a mesma para os quatro materiais, todas do tipo H3, onde os poros apresentam formato de cones e/ou placas paralelas.

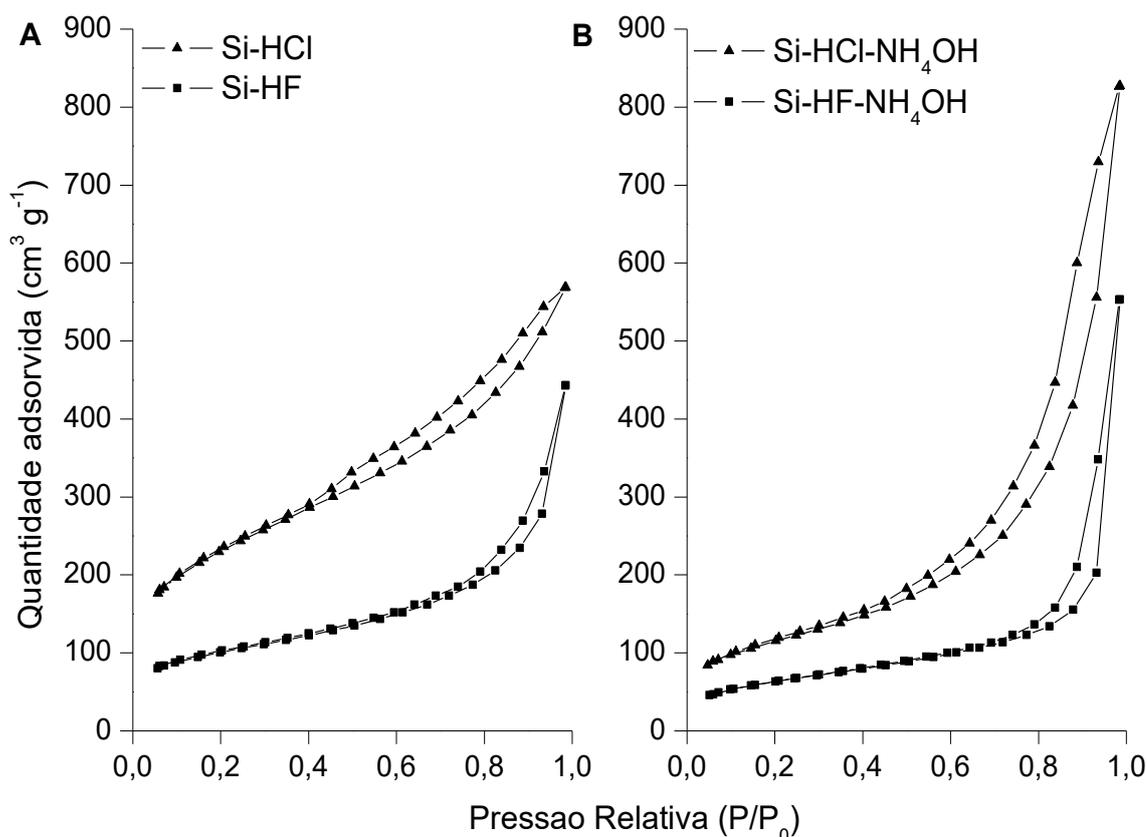


Figura 13: Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos aerogéis (A) Si-HCl e Si-HF e (B) Si-HCl-NH₄OH e Si-HF-NH₄OH.

Na Figura 14 são apresentadas as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ das sílicas funcionalizadas com APTES. As mesmas são do tipo IVa e histerese do tipo H3, mesmo tipo de isoterma observada nos materiais sintetizados sem APTES, mostrando que com adição do composto orgânico, o material sofre modificação química, porém continua sendo um sólido mesoporoso com poro no formato de fenda. Nota-se que os aerogéis funcionalizados com APTES apresentam diminuição de volume adsorvido pelo material quando comparado com as sílicas puras, isso significa que o volume de poro da sílica funcionalizada é menor que os das sílicas puras.

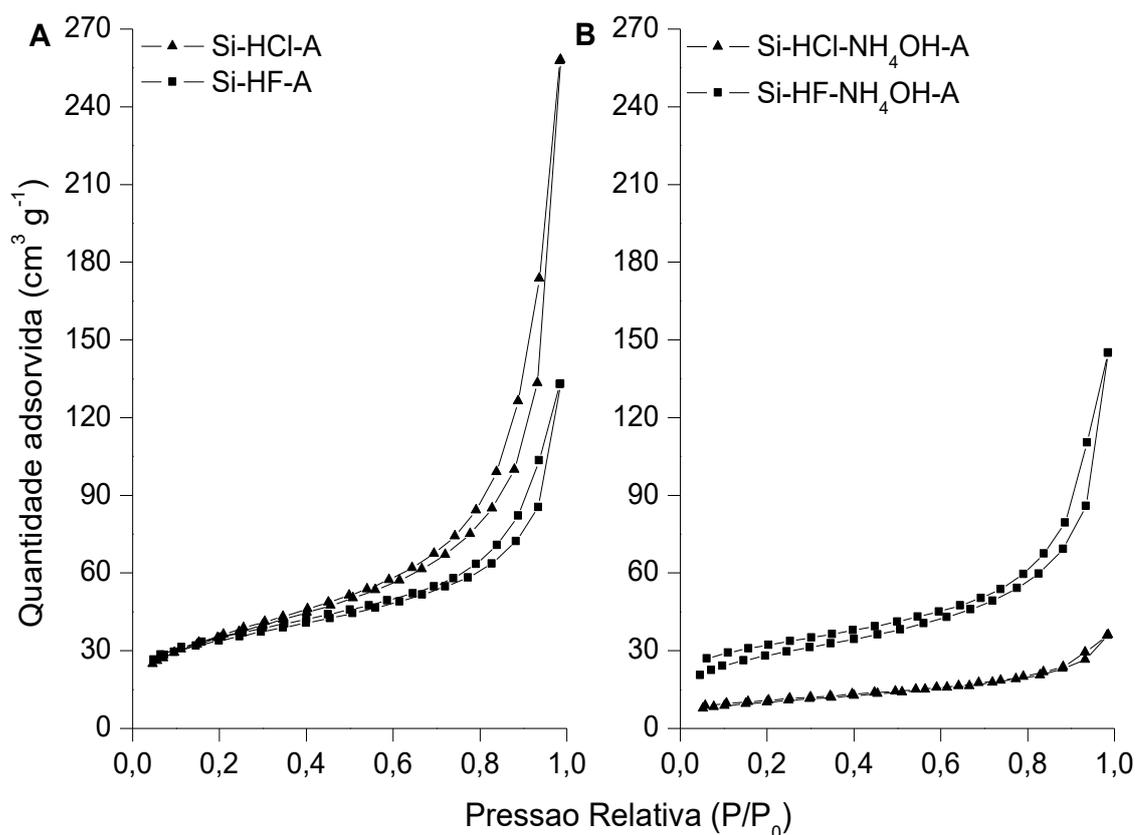


Figura 14: Isothermas de adsorção/dessorção de N₂ dos aerogéis (a) Si-HCl-A e Si-HF-A e (b) Si-HCl-NH₄OH-A e Si-HF-NH₄OH-A.

Os resultados de área superficial e volume de poro dos aerogéis sintetizados neste trabalho, bem como da sílica comercial funcionalizada são apresentados na Tabela 5. O volume de poro foi calculado pelo modelo de Barrett, Joyner e Halenda (BJH), mostrando que os volumes de poro dos materiais funcionalizados com APTES são três vezes menores que os dos materiais sem funcionalização. De acordo com o modelo proposto por Brunauer, Emmett e Teller (BET) foi calculada a área superficial dos aerogéis. É perceptível a redução de área e volume de poro nas amostras que possuem APTES. Segundo KISHOR e GHOSHAL (2015) isto ocorre porque modificações químicas na superfície do material podem obstruir os poros, reduzindo a área superficial e conseqüentemente o volume de poro.

Tabela 5: Propriedades texturais dos aerogéis de sílica e da sílica comercial

Amostra	Área Superficial (m² g⁻¹)	Volume de Poro (cm³ g⁻¹)
Si-HCl	807	0,88
Si-HF	344	0,68
Si-HCl-NH₄OH	408	1,28
Si-HF-NH₄OH	225	0,85
Si-HCl-A	126	0,40
Si-HF-A	116	0,20
Si-HCl-NH₄OH-A	35	0,05
Si-HF-NH₄OH-A	98	0,22
Si-Comercial-A	366 ± 20,33	0,52 ± 0,02

Com relação à área superficial dos materiais sintetizados verifica-se que o material que apresentou maior área superficial foi o Si-HCl, e que com a adição de NH₄OH, a área superficial do aerogel Si-HCl-NH₄OH foi reduzida pela metade. Com os aerogéis sintetizados com HF ocorreu a mesma redução com a adição do catalisador básico, sendo essa redução de 344 para 225 m² g⁻¹. Essa redução de área superficial também foi observada quando se é adicionado o APTES nas sílicas sintetizadas com o catalisador básico (NH₄OH).

Segundo CHONG *et al.* (2004) a diminuição de valores de área superficial das sílicas modificadas com APTES ocorrem porque a ligação do grupo funcional –NH₂ provoca a redução do tamanho e volume de poros. No trabalho de DOADRIO *et al.* (2014) a sílica pura sintetizada obteve área de 920 m² g⁻¹ e volume de poro de 1,23 cm³ g⁻¹, quando funcionalizada com APTES passou a ter valores de 260 m² g⁻¹ para área superficial e 0,49 cm³ g⁻¹ para volume de poro. Outros trabalhos da literatura (KISHOR e GHOSHAL, 2015; LÉON *et al.*, 2015) também comprovam essa redução de valores de área e volume.

A diminuição de área causada pelo NH₄OH também foi observada no trabalho de LI *et al.* (2014). Neste trabalho os autores avaliaram o aumento da concentração de NH₄OH em aerogéis de sílica e perceberam que a área superficial e volume de poro diminuía com o aumento da concentração de NH₄OH. Isto ocorre porque o NH₄OH reduz o tempo de gelatinização, impedindo o crescimento de partículas primárias.

Ainda na Tabela 5, a sílica comercial apresenta uma média de área superficial de $366 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (BET) e uma média de volume de poro de $0,52 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. O fabricante Sigma-Aldrich fornece um valor de $550 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para área superficial através do modelo de Langmuir. Quando calculada a área superficial da sílica comercial pelo modelo de Langmuir obtida através da adsorção/dessorção de N_2 realizada neste trabalho, o valor obtido foi de $563 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Na análise de adsorção/dessorção de N_2 da Si-Comercial-A, a isoterma é apresentada na Figura 15 em comparação com a isoterma do aerogel Si-HCl-A (aerogel escolhido para os testes de adsorção por apresentar maior área superficial, dentre os aerogéis funcionalizados com APTES). A sílica comercial apresenta a mesma isoterma dos aerogéis sintetizados, a do tipo IV, características de materiais mesoporosos e a histerese, do tipo H3, a mesma do aerogel Si-HCl-A.

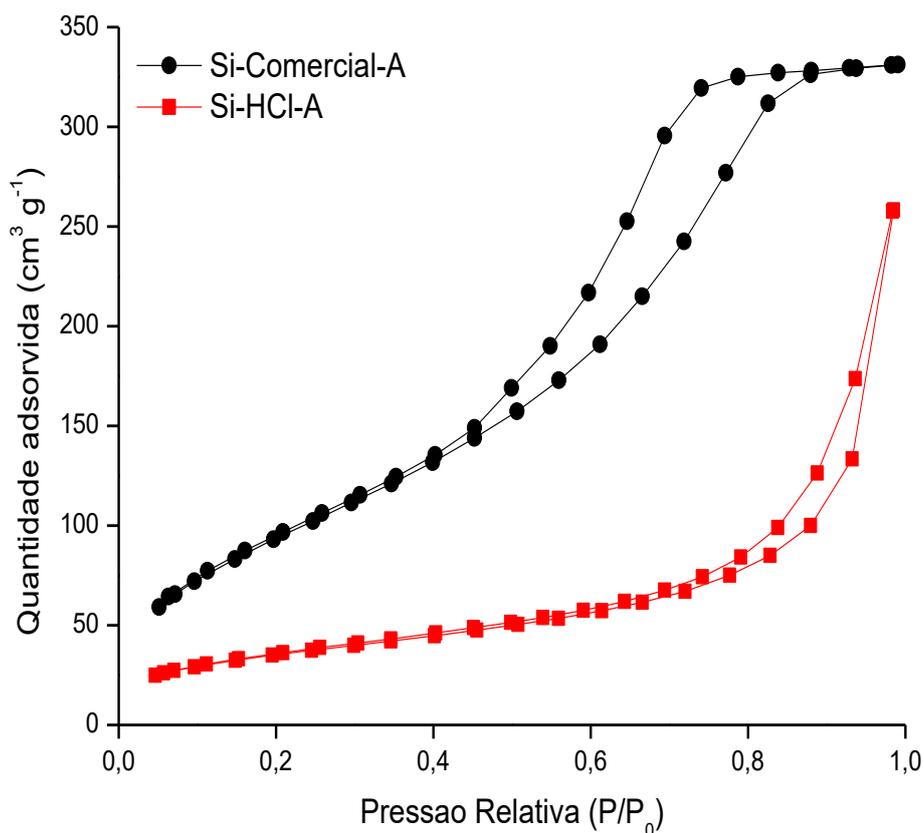


Figura 15: Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para Si-Comercial-A e Si-HCl-A.

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Outra importante análise de um material é a sua morfologia. Foram realizadas algumas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de alguns aerogéis sintetizados neste trabalho. Na Figura 16 é possível a visualização da micrografia MEV do aerogel Si-HCl a uma resolução de 100 μm . É possível observar nas micrografias um material aglomerado e com partículas de diferentes tamanhos em forma de esferas. O formato esférico das partículas do material sintetizado é característico de aerogéis.

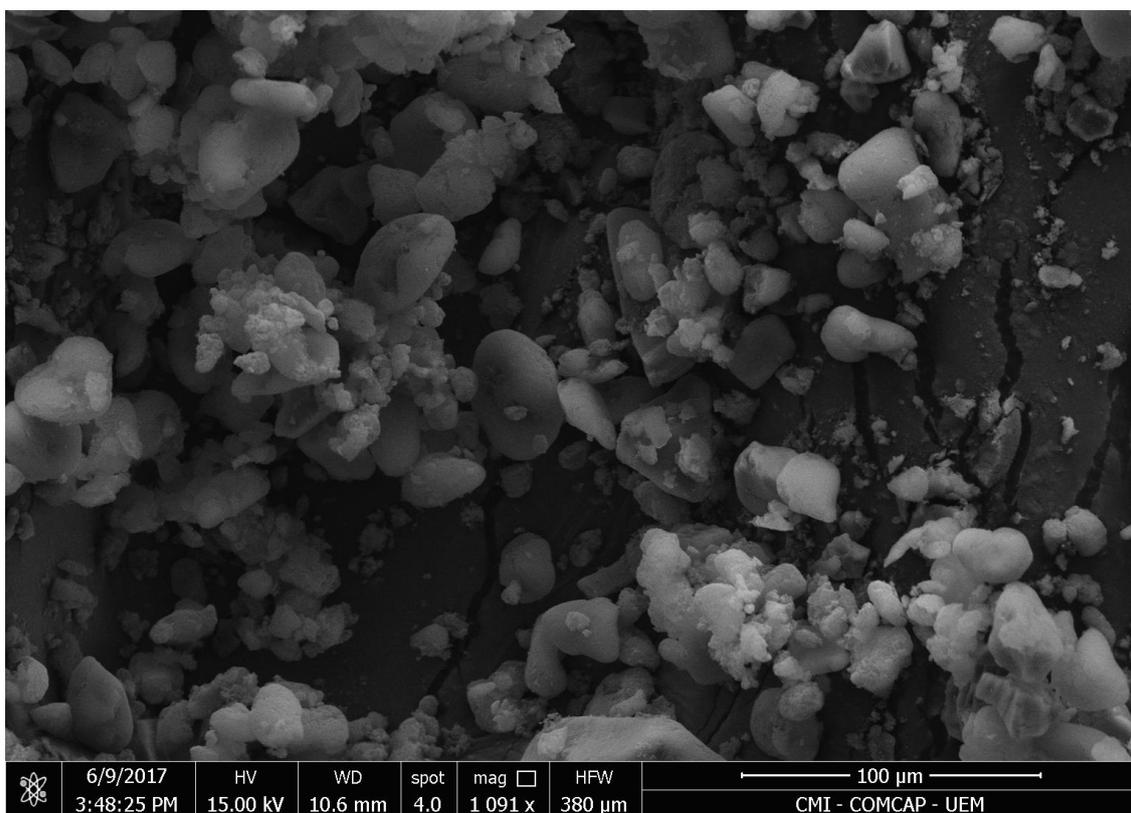


Figura 16: Micrografia do aerogel Si-HCl.

A Figura 17 apresenta micrografias do aerogel escolhido para os testes de adsorção, o Si-HCl-A. As imagens seguem o mesmo padrão de resolução e amplitude da Figura 16. As imagens deste aerogel funcionalizado com APTES mostram uma distribuição de pequenas partículas, na faixa sub micrométrica, não sendo possível definir o tamanho das partículas.

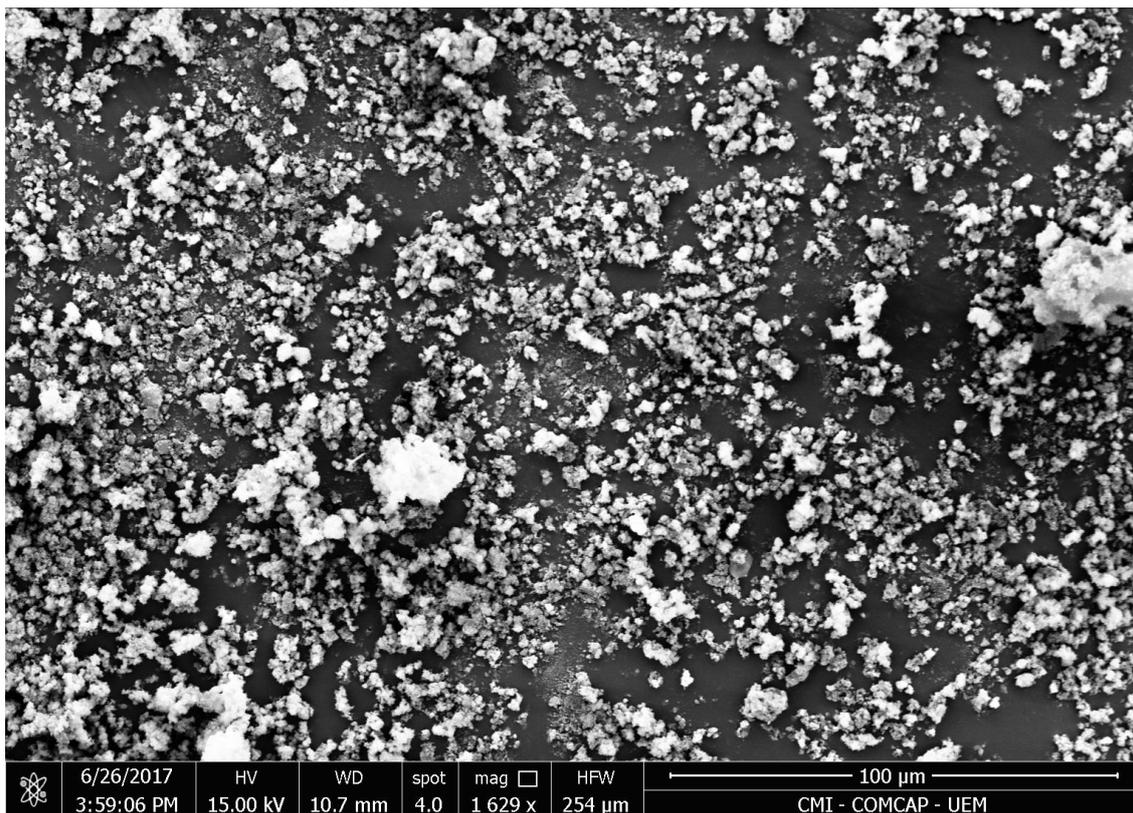


Figura 17: Micrografia do aerogel Si-HCl-A.

4.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A fim de verificar a estabilidade térmica da sílica preparada com e sem material orgânico na superfície foi realizada a análise termogravimétrica. A Figura 18A mostra os aerogéis puros, demonstrando um comportamento de perda de massa bastante similar, em torno de 8 % até 500 °C (MATIAS *et al.*, 2015). A maior perda de massa, em torno de 3,5 % ocorre até 100 °C, que está relacionada com a água adsorvida na sílica e pode estar relacionado também a gases adsorvidos na superfície da sílica (VILARRASA-GARCÍA *et al.*, 2014; KISHOR e GHOSHAL, 2015). A perda de massa acima de 100 °C pode estar relacionada a moléculas hidrolisadas não reagidas do TEOS (LÓPEZ-ARANGUREN *et al.*, 2014). Acima de 500 °C a sílica é termicamente estável, quase não existindo perda de material.

Na Figura 18B é apresentado o perfil térmico dos aerogéis funcionalizados com APTES, bem como o APTES puro. Os aerogéis funcionalizados demonstram uma perda de massa até 100 °C equivalente à dos aerogéis puros, relacionada à água adsorvida. É possível que até 100 °C (aproximadamente 3 %) também ocorra à perda parcial de

APTES não reagido (VILARRASA-GARCÍA *et al.*, 2014; KISHOR e GHOSHAL, 2015), ocorrendo a perda total dele até 250 °C, equivalente a 93%. De acordo com o estudo feito por LÓPEZ-ARANGUREN *et al.* (2014), que avaliaram o comportamento térmico da sílica modificada com 3-(metilamino)propil (MAP) e N-(2-amino etil)-3-aminopropiltrimetoxissilano (AEAP), as aminas decompõem-se em grande parte antes de 250 °C.

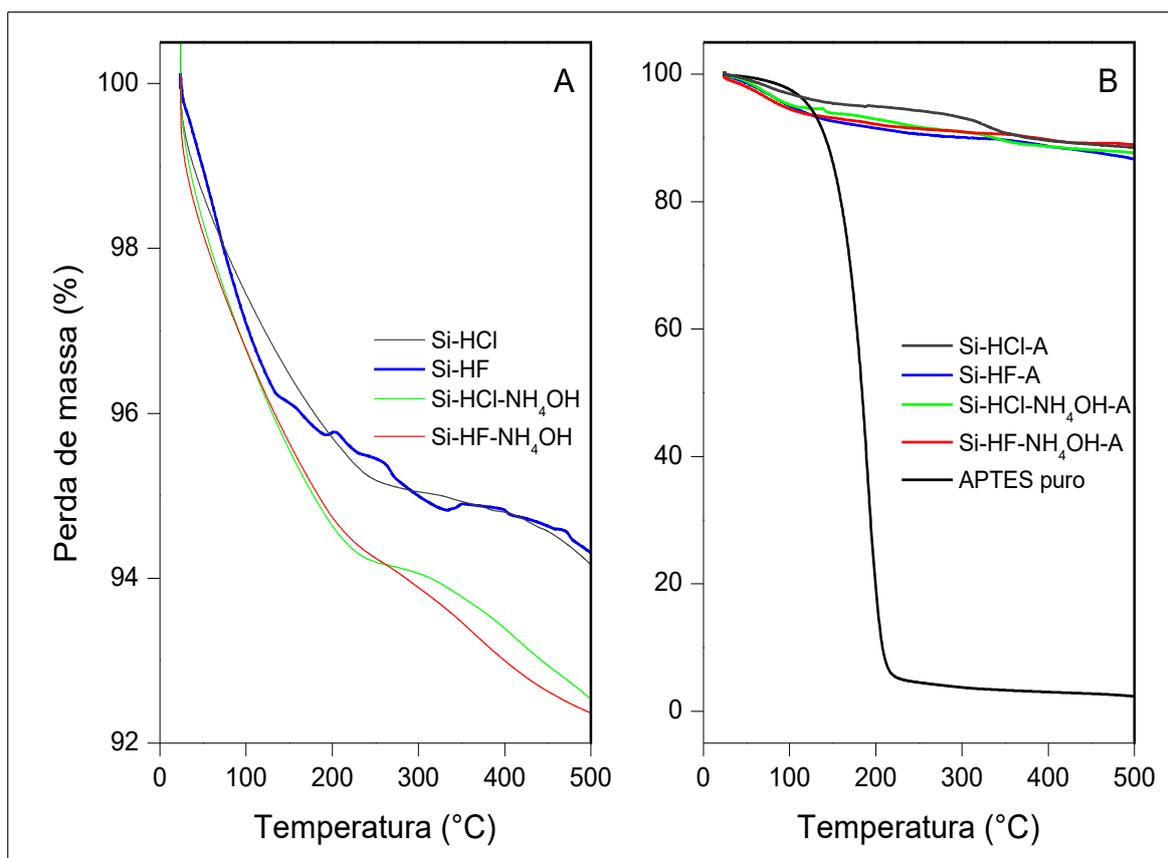


Figura 18: Análise termogravimétrica (TGA) dos aerogéis puros (A), dos aerogéis funcionalizados e do APTES puro (B).

A Tabela 6 descreve o quantitativo (em %) em duplicata da análise termogravimétrica (até 500 °C) dos aerogéis e da sílica comercial, mostrando média e desvio padrão para cada perda de massa. Diante dos resultados mostrados na Figura 18 e descritos na Tabela 6, prova a maior perda de massa para os aerogéis funcionalizados com APTES, devido à presença de material orgânico nestes materiais.

Tabela 6: Perda de massa por análise termogravimétrica (até 500 °C) dos aerogéis sintetizados e da sílica comercial em duplicata.

Amostra	TGA – Perda de massa (%)		
	1 ^a	2 ^a	Média
Si-HCl	6,7	5,9	6,3 ± 0,6
Si-HCl-NH ₄ OH	7,5	6,6	7,0 ± 0,6
Si-HF	7,1	7,6	7,4 ± 0,3
Si-HF-NH ₄ OH	5,6	3,3	4,5 ± 1,6
Si-HCl-A	11,7	11,8	11,8 ± 0,1
Si-HCl-NH ₄ OH-A	12,3	11,8	12,0 ± 0,3
Si-HF-A	13,1	12,7	12,9 ± 0,3
Si-HF-NH ₄ OH-A	14,4	15,8	15,1 ± 1,0
Si-Comercial-A	10,5	10,9	10,7 ± 0,2

Ainda na Tabela 6 é possível a comparação entre a sílica comercial e os aerogéis funcionalizados com APTES, onde mostra uma diferença de quase 50% de seu valor. A Figura 19 comprova a diferença de perda de massa entre a sílica comercial e um dos aerogéis funcionalizados com APTES, onde a Si-Comercial-A perde 6,65% até 500 °C e o aerogel Si-HCl-A perde 11,50%. Este evento pode ser atribuído à quantidade de amina (APTES) presente em ambas as sílicas.

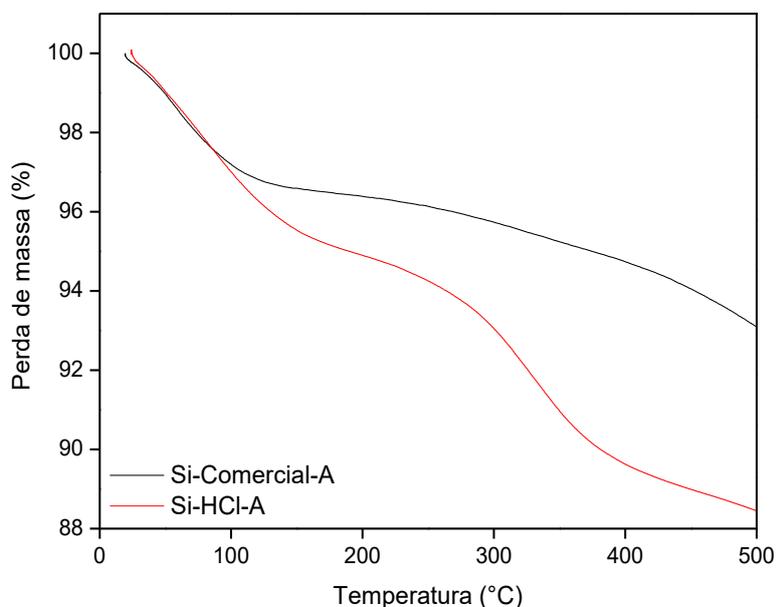


Figura 19: Análise termogravimétrica (TGA) das sílicas: Si-Comercial-A e Si-HCl-A.

4.1.4 Análise Elementar (%CHN)

Para determinar a quantidade de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio presente nos aerogéis de sílica e na Si-Comercial-A foi realizada a análise elementar CHN. Também através da análise foi possível calcular a quantidade de grupamento amina (NH₂) presente em cada aerogel funcionalizado com APTES, esses resultados podem ser vistos na Tabela 7.

Tabela 7: Análise elementar CHN (%) dos aerogéis sintetizados e da sílica comercial e quantidade de grupamento amina (NH₂) impregnado na matriz dos aerogéis de sílica funcionalizados com APTES.

Amostra	Análise Elementar (%)			Quantidade de (NH ₂)
	C	H	N	mmol g ⁻¹
Si-HCl	1,16	0,34	0,48	-
Si-HCl-NH ₄ OH	1,18	1,68	0,56	-
Si-HF	1,61	1,67	0,17	-
Si-HF-NH ₄ OH	1,82	1,24	0,49	-
Si-HCl-A	7,35	3,12	2,83	1,72
Si-HCl-NH ₄ OH-A	5,74	3,01	2,77	1,26
Si-HF-A	8,69	3,36	2,88	1,96
Si-HF-NH ₄ OH-A	5,96	2,94	2,30	1,15
Si-Comercial-A	4,38	1,96	1,59	1,00 ^a

^a Resultado fornecido pelo fabricante Sigma-Aldrich.

Verifica-se que para os aerogéis puros a quantidade de carbono foi em torno de 1,5 %, pode-se atribuir esse valor a hidrólise incompleta do TEOS, bem como de etanol residual, já que a sílica é um material inorgânico. Após a adição do APTES esse percentual aumenta para aproximadamente 7 e 8 % para os materiais sintetizados sem o catalisador básico. Com adição do catalisador básico esse percentual reduziu para aproximadamente 5 %. Além disso, observa-se que em todos os materiais modificados com APTES a quantidade de nitrogênio foi em torno de 2,5 %, lembrando que o grupo funcional do APTES é o NH₂, desta forma pode-se afirmar que ocorreu a modificação da sílica com o APTES. Cabe salientar que os aerogéis Si-HCl-A e Si-HF-A que apresentaram maior percentual de composto orgânico, foram os que também apresentaram maior área superficial quando comparados com os aerogéis sintetizados com o catalisador básico, os aerogéis Si-HCl-NH₄OH-A e Si-HF-NH₄OH-A.

Ainda na Tabela 7, foi realizada a análise elementar para Si-Comercial-A, onde a mesma apresentou menores valores de CHN, quando comparados com os aerogéis

funcionalizados com APTES. Isso comprova uma menor impregnação de APTES na sílica adquirida comercialmente, que segundo o fabricante tem 1 mmol g^{-1} de (NH_2) ancorado a matriz da sílica.

4.1.5 Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Entre os diferentes tipos de caracterizações para determinar a composição química da sílica aerogel pura e funcionalizada, utilizou-se a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para a identificação de grupos químicos presentes no material.

A partir dos espectros de FTIR da Figura 20 é possível observar algumas bandas em comum entre os aerogéis caracterizados. A banda 1600 cm^{-1} encontrada em todas as amostras representa a água livre residual (H-OH), característico de aerogéis de sílica. Estas bandas são resultado da vibração de diferentes grupos O-H (SMIRNOVA e ARLT, 2003; PORTACCIO *et al.*, 2011). O espectro mostra também a mais intensa banda em 1054 cm^{-1} presente em todos os aerogéis referente à cadeia Si-O-Si que tem uma forma assimétrica típica atribuída à presença de grupos siloxanos na amostra. (PORTACCIO *et al.*, 2011; SLOSARCZYK *et al.*, 2015). A banda da cadeia Si-OH, proveniente do alongamento assimétrico do grupo silanol está localizada em 945 cm^{-1} . Já o alongamento simétrico da cadeia Si-O-Si aparece a 780 cm^{-1} , sendo esta banda, presente em todas as amostras (CUI *et al.*, 2011).

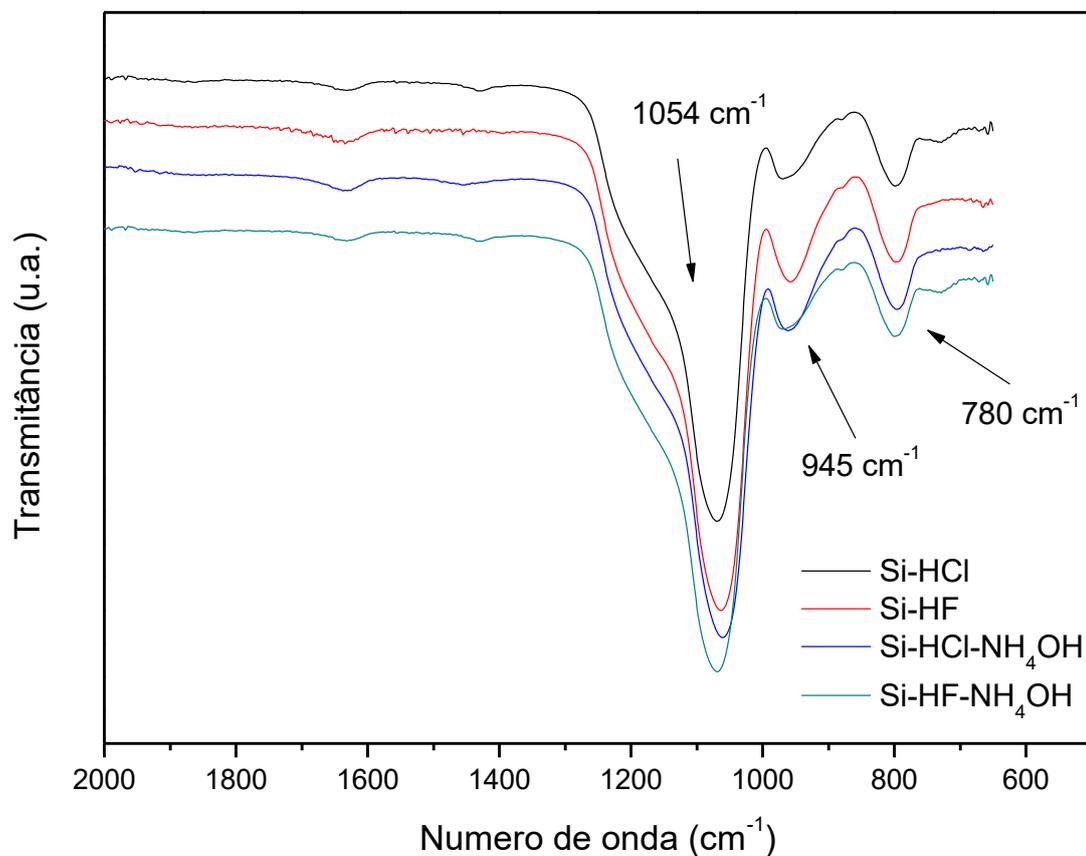


Figura 20: Espectros de infravermelho com transformada de Fourier dos aerogéis de sílica sem APTES.

A Figura 21 mostra a banda referente ao grupo O-H em 1600 cm^{-1} e as principais bandas inorgânicas da sílica, a 1054 cm^{-1} e 780 cm^{-1} referente ao grupo Si-O-Si como mencionado anteriormente na Figura 20. Além disto, é possível identificar a aparição da banda orgânica em 1550 cm^{-1} em todos aerogéis funcionalizados, a mesma se refere ao grupamento amina ($-\text{NH}_2$) do APTES (CUI *et al.*, 2011).

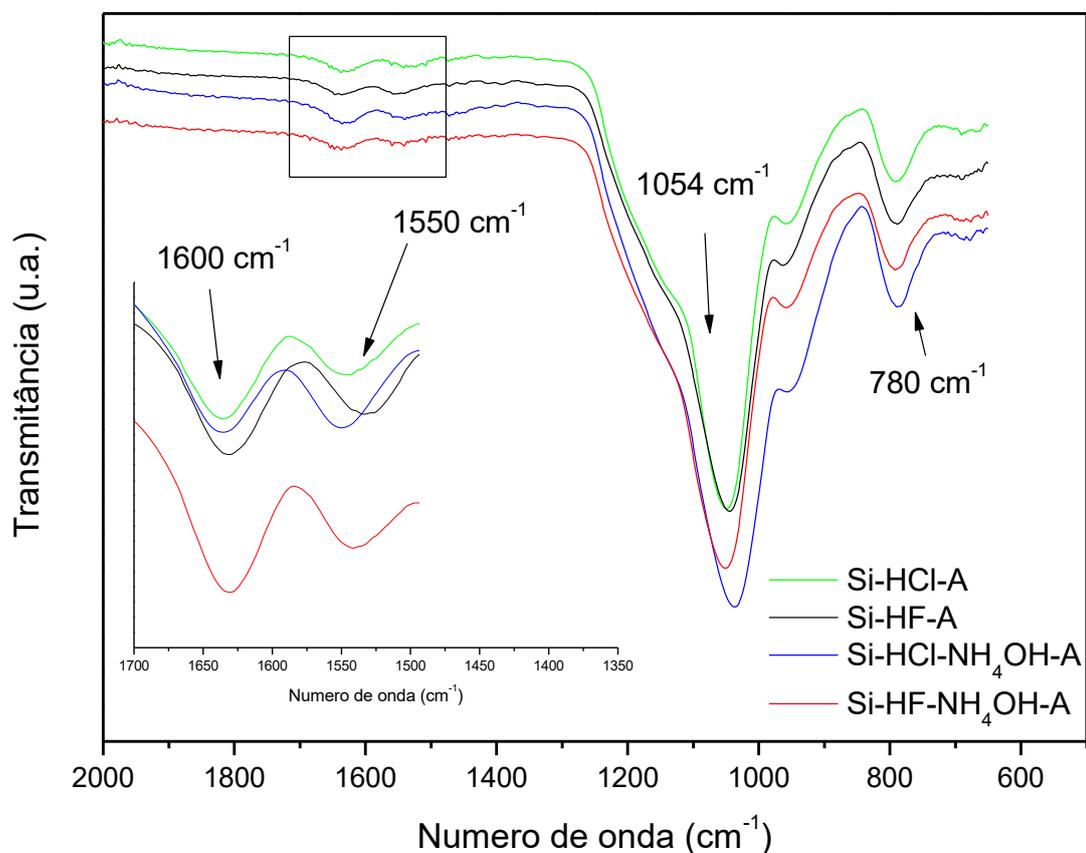


Figura 21: Espectros de infravermelho com transformada de Fourier dos aerogéis de sílica com APTES.

O FTIR da amostra Si-Comercial-A é apresentado na Figura 22 em comparação com o aerogel Si-HCl-A. A partir do espectro mostrado é possível a visualização das bandas inorgânicas existentes na sílica já discutidas anteriormente. Porém, a banda orgânica referente ao APTES não aparece no FTIR da Si-Comercial-A. Isto deve-se à baixa quantidade de material orgânico ($-\text{NH}_2$) impregnado na sílica comercial, como foi mostrado na análise CHN.

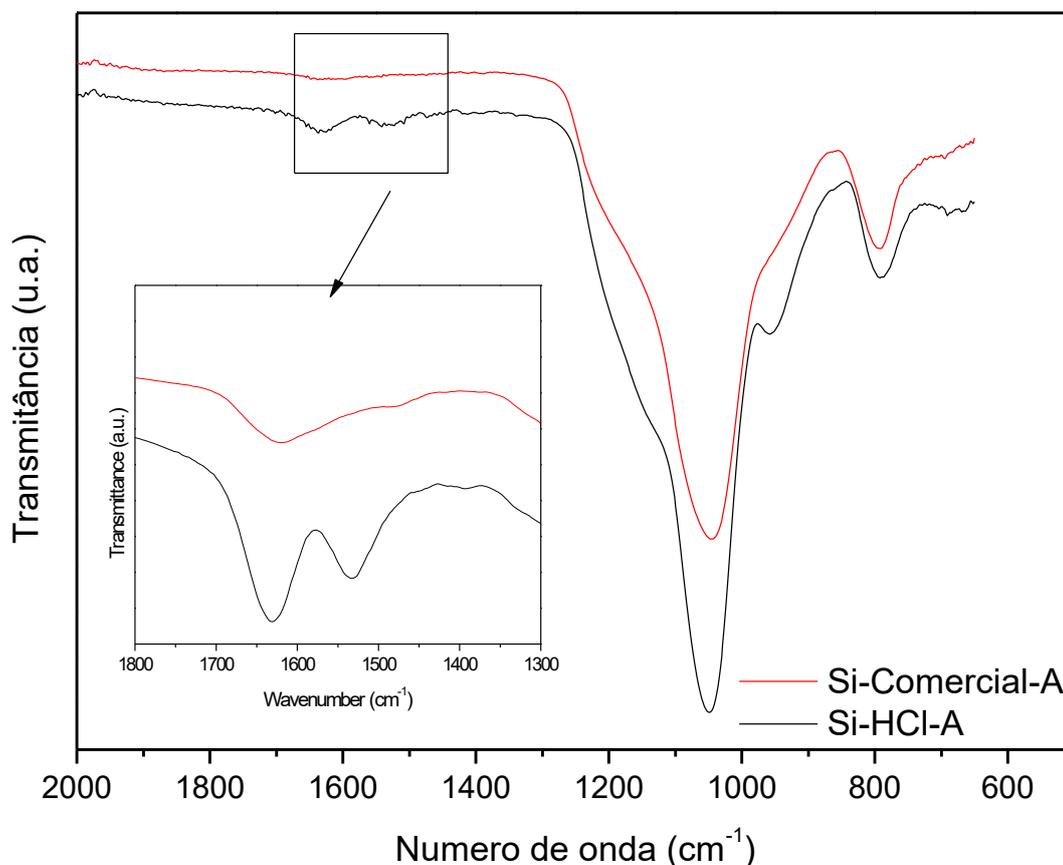


Figura 22: Espectros de infravermelho com transformada de Fourier da Si-Comercial-A em comparação com a Si-HCl-A.

A síntese dos aerogéis de sílica foi realizada neste trabalho a fim de compará-las a sílica comercial através das caracterizações físico-químicas, bem como sua aplicação na separação da mistura CO_2/CH_4 via adsorção a alta pressão empregando o NIR. Desta maneira, os tópicos a seguir mostram resultados provenientes da calibração do NIR e cinéticas de adsorção empregando as duas sílicas escolhidas para realização dos testes.

4.2 Adsorção de CO_2 a Alta Pressão utilizando o NIR

Para mostrar que a técnica baseada na espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) foi capaz de reconhecer o CO_2 e CH_4 em suas bandas absorptivas, a Figura 23 apresenta alguns espectros variando a composição de CO_2 e CH_4 no sistema, na pressão de 90 bar e na temperatura de 20 °C. O CO_2 em seu espectro de absorção, na região do infravermelho, apresenta um pico a 6950 cm^{-1} , uma banda dupla entre 6400 a 6200 cm^{-1}

e uma banda tripla de maior intensidade entre 5200 a 4700 cm^{-1} . Estas bandas perdem a intensidade quando se reduz a concentração de CO_2 no sistema. Já o CH_4 em seu espectro absorptivo, apresenta bandas características em torno de 6100 a 5500 cm^{-1} e 4600 a 4000 cm^{-1} .

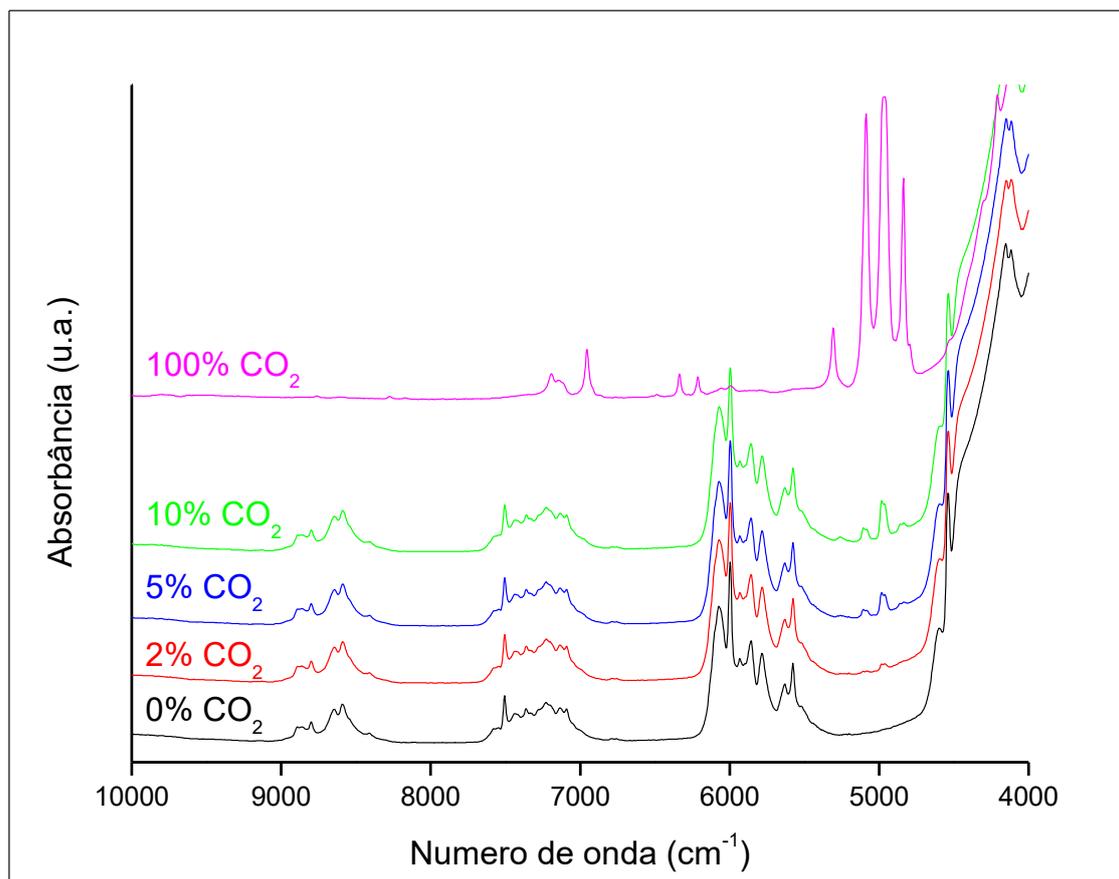


Figura 23: Espectros NIR coletados de um sistema homogêneo, contendo diversas composições de CO_2 e CH_4 a 90 bar e 20 °C.

Ainda na Figura 23, a banda dupla entre 9000 e 8000 cm^{-1} e a banda entre 7600 e 7000 cm^{-1} referem-se à água ou umidade. Como o CH_4 adquirido pela White Martins tem pureza de 99,5%, acredita-se que essas bandas de absorção sejam características de umidade presente no CH_4 , já que no espectro puro de CO_2 elas são inexistentes.

4.2.1 Calibração do NIR

O modelo de calibração do NIR (descrito no tópico 3.3.1) foi desenvolvido para o sistema $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 + T$ °C (onde T representa cada temperatura) empregado nos testes de validação da unidade experimental. Com isto, foi possível acessar ou controlar as

seguintes variáveis do sistema: temperatura, composição e pressão. Logo, buscou-se ajustar modelos de calibração NIR pelo método PLS para cada uma destas propriedades individualmente.

A Figura 24 apresenta os resultados da calibração para todas as composições de mistura CO₂/CH₄ do sistema estudado na temperatura de 20 °C. A correlação (R²) obtida a partir deste conjunto de dados foi de 0,99992, possuindo pequenos valores de erro, sendo o RMSEC (erro quadrático médio de calibração) de 0,263 e RMSEP (erro quadrático médio de predição) de 0,316, mostrando que os dados se ajustaram bem ao método proposto.

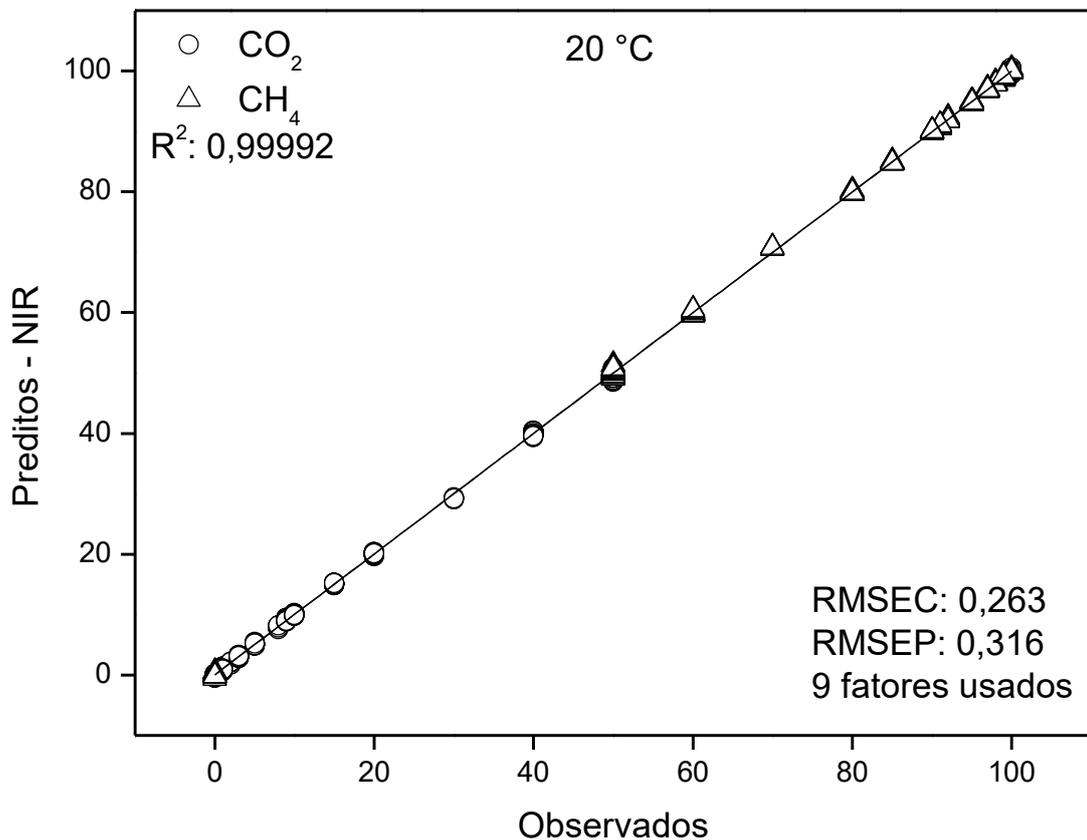


Figura 24: Gráfico dos valores observados vs valores preditos para composição CO₂/CH₄ à 20 °C.

Para todas as composições de mistura CO₂/CH₄ nas temperaturas de 40 °C e 60 °C, o modelo de calibração também se ajustou bem, como mostra a Figura 25. Foram obtidos valores de correlação semelhantes ao obtido pela calibração a 20 °C. Para o conjunto de

dados de composição a 40 °C obteve-se 0,99982 e para 60°C foi de 0,99985. Os valores de erro médio foram considerados baixos, sendo eles menores que 1.

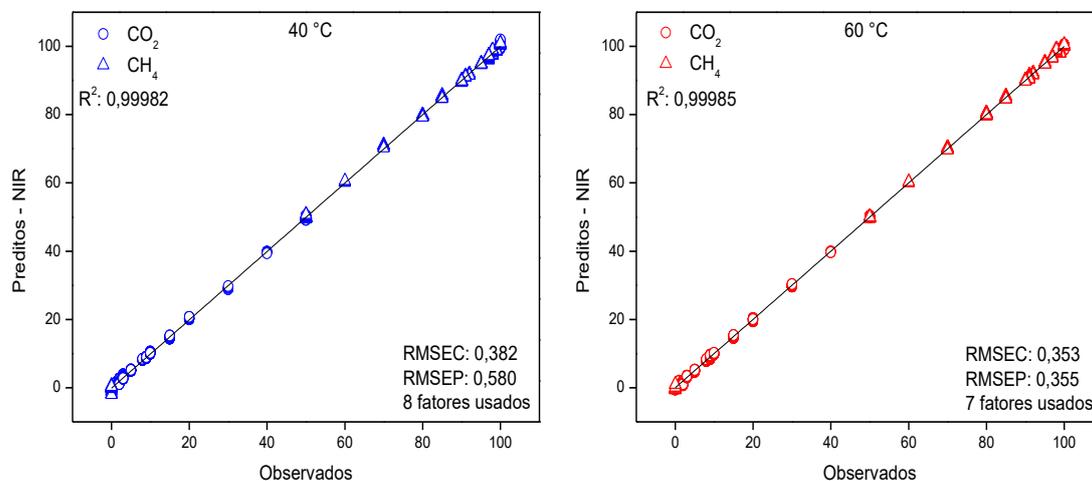


Figura 25: Gráfico dos valores observados vs valores preditos para composição CO₂/CH₄ à 40 °C (a esquerda) e 60 °C (a direita).

O gráfico do comportamento do erro padrão da validação cruzada (SECV) em função do número de fatores utilizados pelo modelo proposto (Figura 26) apresentam os resultados da calibração para composição do sistema estudado na temperatura de 20 °C. Para este conjunto de calibração foram utilizados 9 fatores. Esta quantidade de fatores foi escolhida pelo software TQ ANALYST.

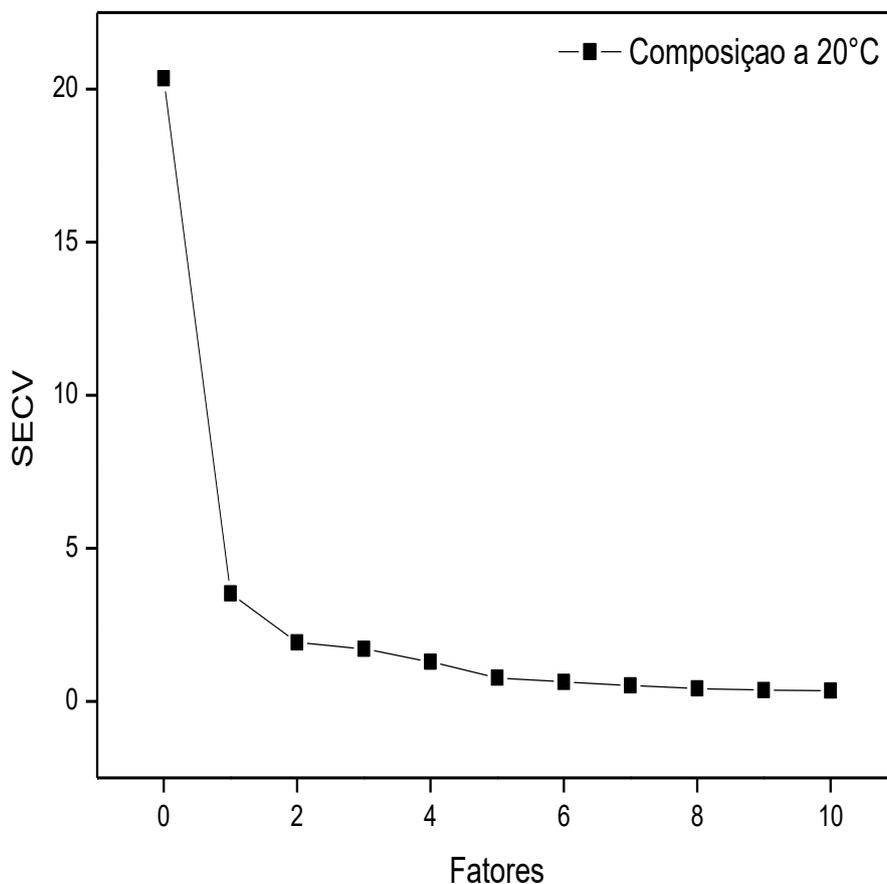


Figura 26: Gráfico do comportamento do erro padrão da validação cruzada (SECV) em função do número de fatores para temperatura de 20 °C.

A Figura 27 apresenta o gráfico do comportamento do erro padrão da validação cruzada (SECV) em função do número de fatores para as temperaturas de 40 °C e 60 °C. Assim como ocorreu para a escolha de fatores na temperatura de 20 °C, o software TQ ANALYST identificou 8 fatores para 40 °C e 7 fatores para 60 °C.

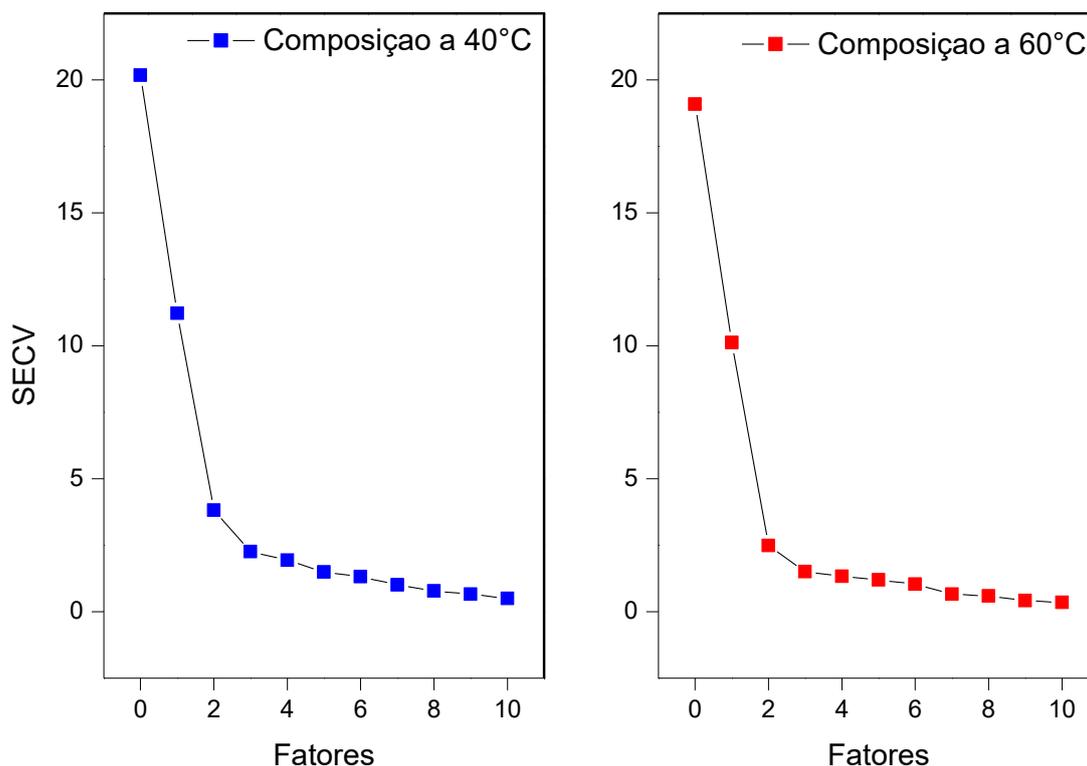


Figura 27: Gráfico do comportamento do erro padrão da validação cruzada (SECV) em função do número de fatores para temperaturas de 40 °C (a esquerda) e 60 °C (a direita).

4.2.2 Adsorção de CO₂ a alta pressão

Inicialmente foram realizados alguns testes de adsorção utilizando a Si-Comercial-A a fim de obter resultados preliminares para realização dos testes com uma das sílicas sintetizadas neste trabalho, no caso o aerogel Si-HCl-A, que obteve uma maior área superficial dentre os aerogéis de sílicas modificados com APTES. Os resultados de adsorção de CO₂ foram obtidos a partir da média e desvio padrão de todos os espectros coletados (em cada intervalo de 5 minutos) através da sonda NIR, onde os mesmos foram quantificados pelo método PLS. A partir destes resultados, foi gerado um gráfico da quantidade de CO₂ adsorvido em relação ao tempo.

A Figura 28 mostra as curvas cinéticas de adsorção para a Si-Comercial-A em diferentes composições de CO₂ a condições de temperatura e pressão fixas, 20 °C e 90 bar respectivamente. Vale lembrar que a pressão inicial definida para os testes de adsorção a 20 °C foi escolhida de acordo com o estudo de equilíbrio de fases da mistura

CO₂/CH₄ (feito com dados reportados pela literatura) para saber em qual condição os gases se encontrariam em uma única fase.

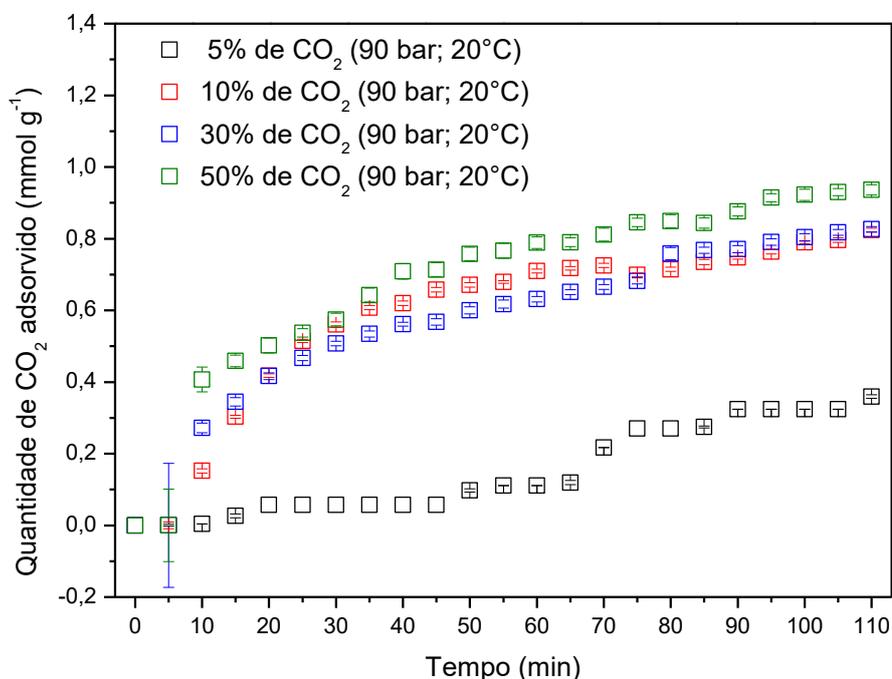


Figura 28: Cinéticas de adsorção de CO₂ para Si-Comercial-A nas composições de 5%, 10%, 30% e 50% de CO₂ a uma temperatura de 20 °C, pressão de 90 bar em função do tempo.

É possível observar uma maior quantidade de CO₂ adsorvido nos 10 minutos iniciais para todas as composições. Ao longo do tempo, pôde-se notar uma maior adsorção para composição de 50% (297,85 mmol) de CO₂, não sendo possível a visualização do equilíbrio cinético até 110 minutos. Isso ocorre também para as composições de 30% (151,23 mmol) e 10% (43,69 mmol) de CO₂, onde ambas possuem praticamente a mesma capacidade adsortiva.

Na condição de 5% (21,14 mmol) de CO₂ essa adsorção inicial é pequena quando comparada com a condição de 10%. Nesse teste, o equilíbrio é alcançado primeiramente aos 20 minutos, continuando estável por mais alguns minutos. Aos 70 minutos pode-se observar um aumento na quantidade de CO₂ adsorvido, alcançando o equilíbrio aos 90 minutos. Esse efeito pode estar relacionado a troca de gases dentro dos poros da sílica, como o CH₄ entra primeiro no sistema, supõe-se que inicialmente haja adsorção de CH₄,

e depois o CH_4 comece a ser desorvido, deixando os sítios ativos da sílica livres para o CO_2 .

De acordo com os resultados obtidos para a Si-Comercial-A, foi realizado um experimento em função do tempo para a Si-HCl-A. Para esse teste, foi escolhida a condição de 10% de CO_2 para avaliar a capacidade de adsorção da sílica sintetizada. A Figura 29 mostra as curvas cinéticas para a Si-HCl-A em comparação com a Si-Comercial-A, em condições fixas de temperatura ($20\text{ }^\circ\text{C}$), pressão (90 bar) e composição (10% de CO_2). O equilíbrio de adsorção de CO_2 mostrado segue a mesma tendência mostrada na Figura 28, onde a adsorção de CO_2 em sistema pressurizado acontece de forma rápida, basicamente nos 20 minutos iniciais, atingindo o equilíbrio nos minutos seguintes.

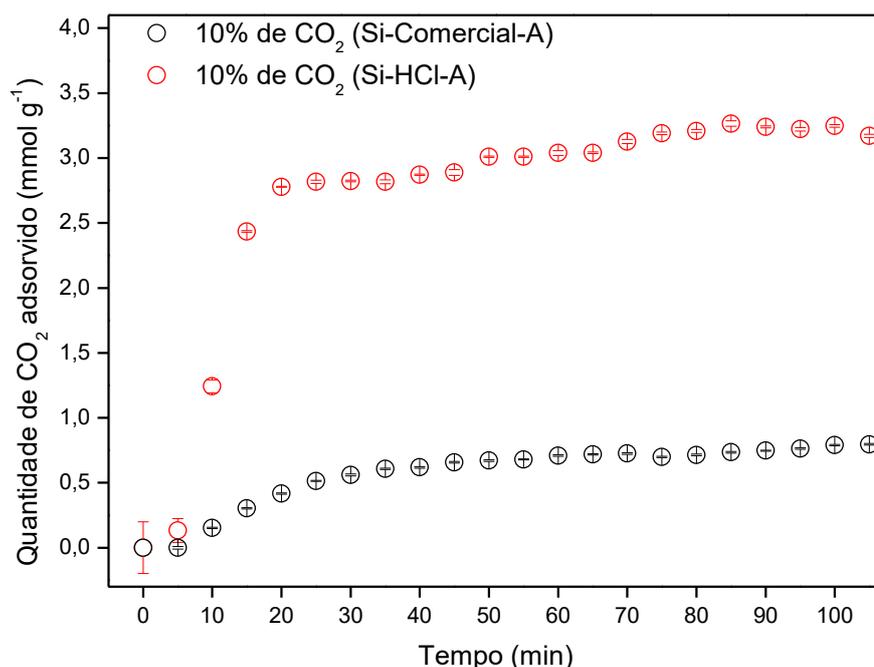
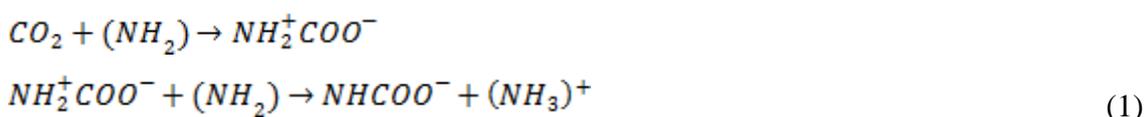


Figura 29: Cinéticas de adsorção de CO_2 para Si-Comercial-A e Si-HCl-A na composição de 10% de CO_2 , temperatura de $20\text{ }^\circ\text{C}$ e pressão de 90 bar em função do tempo.

De acordo com os resultados obtidos na Figura 29, a capacidade de adsorção da Si-HCl-A foi equivalente ao triplo quando comparada com capacidade adsorviva da Si-Comercial-A, sendo aproximadamente 3 mmol g^{-1} para a Si-HCl-A e 1 mmol g^{-1} para a

Si-Comercial-A. Apesar do aerogel Si-HCl-A possuir valores de área superficial e volume de poros inferiores à Si-Comercial-A, o mesmo possuiu uma maior capacidade de adsorção.

Essa maior capacidade adsorptiva para a Si-HCl-A se deve a uma maior quantidade de APTES ancorado a matriz da sílica, cerca de 2 mmol g⁻¹ (mostrado nos resultados de %CHN), quando a Si-Comercial-A possui cerca de 1 mmol g⁻¹ de APTES. Em vista disso, KISHOR e GHOSHAL (2015) observou que nos testes de adsorção, o CO₂ reage diretamente com os grupos primários da amina (NH₂) presentes na superfície do adsorvente produzindo carbamato. Portanto quanto maior a quantidade de APTES na sílica, maior será a capacidade de adsorção de CO₂. A reação (1) mostra como funciona a ligação entre a amina (NH₂) e o CO₂.



A fim de avaliar o efeito do aumento da pressão no processo de adsorção, foram realizados alguns experimentos para a Si-Comercial-A e Si-HCl-A para comprovar o que a literatura relata (ROCHA *et al.*, 2017), que quanto maior a pressão do sistema, maior será a capacidade de adsorção de CO₂. Assim como foi realizado nos experimentos anteriores a uma pressão fixa de 90 bar, neste, para representação gráfica, foi tirada a média e o desvio padrão de todos os espectros na faixa de cada pressão (de 90 a 120 bar). Cabe salientar que este experimento ocorreu de forma ininterrupta, onde o aumento da pressão ocorria ao longo do mesmo experimento, onde a adsorção em cada pressão ocorreu durante 40 min.

A partir da Figura 30 é possível a visualização das cinéticas de adsorção para a composição de 10% (43,69 mmol) de CO₂ a partir da mistura CO₂/CH₄ a uma temperatura de 20 °C. A partir do gráfico exibido é possível perceber o aumento da capacidade de adsorção à medida que a pressão é aumentada para ambas as sílicas. Assim como na Figura 29, o aerogel Si-HCl-A obteve capacidades de adsorção superiores a Si-Comercial-A.

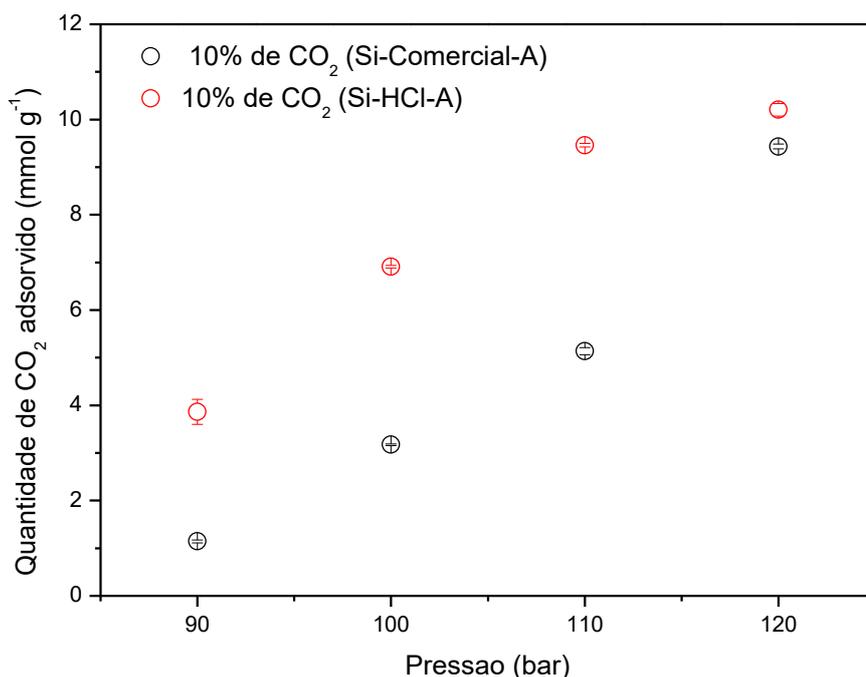


Figura 30: Cinéticas de adsorção de CO₂ para Si-HCl-A e Si-Comercial-A na composição de 10% de CO₂, temperatura de 20 °C em função da variação de pressão, entre 90 a 120 bar.

A 90 bar, o adsorvente Si-HCl-A atingiu uma capacidade de aproximadamente 4 mmol g⁻¹, quando a Si-Comercial-A na mesma condição alcança a capacidade de 1 mmol g⁻¹. Ao final do experimento, quando a pressão está em 120 bar pode-se observar uma maior quantidade de CO₂ adsorvido para Si-HCl-A, entre 10 e 11 mmol g⁻¹. Com isso, pôde-se observar uma maior capacidade de adsorção para sílica sintetizada neste trabalho, por possuir mais APTES ancorado a sua matriz química.

A fim de comparar os resultados de adsorção de CO₂ obtidos neste trabalho foram descritas na Tabela 8, as capacidades máximas de adsorção de CO₂ utilizando diferentes tipos de sílicas. Os resultados descritos foram obtidos a pressão ambiente, já que é escassa a adsorção de CO₂ a alta pressão utilizando sílica como adsorvente.

Tabela 8: Levantamento bibliográfico de capacidade adsortiva de CO₂ para diferentes tipos de sílica.

Autor	Temp. / Pressão (°C / bar)	Adsorvente	Capacidade de adsorção (mmol g ⁻¹)
LÓPEZ-ARANGUREN <i>et al.</i> , (2014)	25 / 1	Sílica +(amina)	1,40
LINNEEN <i>et al.</i> , (2014)	25 / 1	Sílica Aerogel+ (amina)	1,64
SÁNCHEZ-VICENTE <i>et al.</i> , (2015)	25 / 1	SBA-15 pura SBA-15+APTMS	0,64 1,46
NIGAR <i>et al.</i> , (2016)	25 / 1	Silica+(amina)	2,20
SÁNZ-PÉREZ <i>et al.</i> , (2017)	45 / 1	SBA-15 pura SBA-15+(amina)	0,58 1,90

No trabalho de SÁNCHEZ-VICENTE *et al.* (2015) pode-se observar que a sílica funcionalizada com grupos amina (SBA-15+APTMS) obteve uma capacidade adsortiva de CO₂ maior que a sílica pura (SBA-15), mesmo obtendo área superficial e volume de poro menores que a sílica pura. Os valores de área e volume foram 665 m² g⁻¹ e 0,91 cm³ g⁻¹ para SBA-15 pura e 90 m² g⁻¹ e 0,18 cm³ g⁻¹ para SBA-15+APTMS, confirmando uma maior afinidade de grupamentos amina com o CO₂. Vale ressaltar que neste trabalho, os autores também realizaram um teste de adsorção a uma pressão de 40 bar utilizando a SBA-15+APTMS, obtendo uma capacidade máxima de adsorção de CO₂ de 8 mmol g⁻¹.

Cabe salientar que a metodologia empregada para os testes realizados nesse trabalho foi a de adsorção em batelada, onde a quantificação do CO₂ adsorvido foi realizada pela entrada do gás no sistema, não sendo possível a quantificação da saída do CO₂. Faz-se necessário essa adaptação na metodologia de adsorção de gases para obtenção de melhores resultados. Porém, vale lembrar que a adsorção de CO₂ em sistemas pressurizados realizada neste trabalho foi a partir de testes iniciais, já que a proposta da dissertação também envolvia a síntese e caracterização da sílica aerogel.

Além disso, a espectroscopia NIR se mostrou válida e eficaz para monitorar qualitativamente sistemas pressurizados a partir da mistura CO₂/CH₄, mostrando-se satisfatória no monitoramento on-line do processo. A técnica também apresentou boa capacidade para o monitoramento quantitativo da adsorção, porém necessita de um maior aprofundamento acerca dos modelos quimiométricos existentes.

5. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

5.1 Conclusão

De acordo com o trabalho apresentado, pode-se concluir:

Sobre a síntese de sílica pelo processo sol-gel, destacou-se a eficiência do aquecimento por irradiação micro-ondas, capaz de reduzir o tempo de síntese de sílica, além de obter uma boa seletividade e agregação entre as partículas. A etapa de secagem com CO₂ supercrítico (aerogel) se mostrou conveniente à produção de sílica por reduzir o tempo de envelhecimento e secagem. A funcionalização da sílica com APTES através da síntese “one-pot” por irradiação micro-ondas obteve êxito, confirmando a modificação a partir das caracterizações realizadas, assegurando sua funcionalidade quando aplicada nos testes de adsorção. Esta etapa de síntese, secagem e funcionalização da sílica trouxe evolução para trabalhos científicos, otimizando o tempo, reduzindo custos e garantindo melhores características físico-químicas do aerogel de sílica.

O aerogel de sílica obteve propriedades estruturais interessantes, e semelhantes às estabelecidas pela literatura. Através da análise de adsorção/dessorção de N₂ foi observado a redução de área superficial e volume de poros para os aerogéis funcionalizados com APTES, devido à obstrução de poros que o aminosilano ocasiona na matriz da sílica, sendo essa redução de área equivalente à metade a dos aerogéis puros. Através das análises quantitativas (TGA e CHN) pode ser confirmada a diferença entre os aerogéis puros e os funcionalizados com APTES. Houve uma maior perda de material para os aerogéis funcionalizados com APTES, devido à presença de material orgânico em sua superfície. Correlacionando com o CHN, foi observada a maior presença de carbono, hidrogênio e nitrogênio para os aerogéis com APTES. Na análise espectroscópica FTIR pôde ser constatado as bandas características de sílica na estrutura dos aerogéis sintetizados neste trabalho.

A técnica de espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) se mostrou válida para detecção de gases como CO₂ e CH₄, onde foram identificadas as principais bandas dos

dois compostos, que através da calibração do equipamento, pode-se estabelecer o número de onda relativo ao CO₂ e ao CH₄, mostrando os espectros absorptivos em diferentes composições, pressões e temperaturas. A técnica espectroscópica NIR se apontou eficiente para sistemas pressurizados e de rápida coleta de espectros para quantificação de gases e posteriormente testes de adsorção.

Os testes preliminares de separação de CO₂/CH₄ através de adsorção a alta pressão utilizando a sílica comercial e uma sílica sintetizada nesse trabalho obtiveram bons resultados de captura de CO₂. A adsorção foi testada em duas metodologias, uma em relação ao tempo com pressão fixa e outra em função do aumento da pressão. Pode-se concluir que o aerogel Si-HCl-A obteve capacidades adsorptivas superiores a sílica Si-Comercial-A em todos os testes de adsorção de CO₂ que ele foi submetido, comprovando assim uma boa eficiência do material sintetizado.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Diante do trabalho realizado, são sugeridos para trabalhos futuros, os seguintes tópicos:

- Expandir o estudo de síntese e caracterização, utilizando outros tipos de adsorventes com propriedades interessantes para captura de CO₂;
- Buscar diferentes técnicas de caracterização de materiais capazes de obter propriedades físico-químicas satisfatórias para captura de CO₂;
- Explorar o espectrofotômetro de infravermelho próximo (NIR), aperfeiçoando os conhecimentos sobre a técnica, bem como aprofundar os estudos acerca dos modelos quimiométricos para o alcance de melhores resultados de adsorção;
- Realizar testes de adsorção em outras condições, especialmente a pressões maiores, a fim de obter melhores resultados de capacidades de adsorção de CO₂;
- Montar uma unidade experimental de adsorção que seja possível à quantificação de CO₂ na entrada e saída da coluna adsorvedora através do NIR. Conhecer os processos adsorptivos, conhecidos como PSA, TSA, VSA, dentre outros e avaliar o que melhor se encaixa para o processo realizado neste trabalho.

Capítulo 6

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALHWAIGE, A. A.; ISHIDA, H.; QUTUBUDDIN, S. Carbon Aerogels with Excellent CO₂ Adsorption Capacity Synthesized from Clay-Reinforced Biobased Chitosan-Polybenzoxazine Nanocomposites, *Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 4, p. 1286-1295, 2016.
- ARAÚJO, A. M.; SANTOS, L. M. FORTUNY, M.; MELO, R. L. F. V.; COUTINHO, R. C. C.; SANTOS, A. F. Evaluation of Water Content and Average Droplet Size in Water-in-Crude Oil Emulsions by Means of Near-Infrared Spectroscopy, *Energy & Fuels*, v. 22, p. 3450-3458, 2008.
- BAHADUR, N. M.; FURUSAWA, T.; SATO, M.; KURAYAMA, F.; SIDDIQUEY, I. A.; SUZUKI, N. Fast and facile synthesis of silica coated silver nanoparticles by microwave irradiation, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 355, p. 312-320, 2011.
- BARBOSA A. S.; SILVA, M. A. O.; CARVALHO, N. B.; MATTEDI, S.; IGLESIAS, M. A.; FRICKS, A. T.; LIMA, A. S.; FRANCESCHI, E.; SOARES, C. M. F. Imobilização de lipase por encapsulação em sílica aerogel, *Química Nova*, v. 37, n. 6, p. 969-976, 2014.
- BARBOSA A. S.; LISBOA, J. A.; SILVA, M. A. O.; CARVALHO, N. B.; PEREIRA, M. M. FRICKS, A. T.; MATTEDI, S.; LIMA, A. S.; FRANCESCHI, E.; SOARES, C. M. F. The Novel Mesoporous Silica Aerogel modified with protic ionic liquid for lipase immobilization, *Química Nova*, v. 39, n. 4, p. 415-422, 2016.
- BERECZKI, H. F.; DARÓCZI, L.; FÁBIÁN, I.; LÁZÁR, I. Sol-gel synthesis, characterization and catalytic activity of silica aerogels functionalized with copper(II) complexes of cyclen and cyclam, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 234, p. 392-400, 2016.

- BLASZCZYNSKI, T.; SLOSARCZYK, A.; MORAWSKI, M. Synthesis of silica aerogel by supercritical drying method, *Procedia Engineering*, v. 57, p. 200-206, 2013.
- BORGES, G. R. Desenvolvimento de metodologia para estudo do comportamento de fases em altas pressões de sistemas contendo petróleo e CO₂, Tese de Doutorado, Pós-Graduação em Engenharia de Processos/UNIT, Aracaju, SE, Brasil, 2014.
- BORGES, G. R.; LUCAS, M. A.; NUNES, R. B. M.; AMARAL, M. J.; FRANCESCHI, E.; DARIVA, C. Near infrared spectroscopy applied for high-pressure phase behavior measurements, *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 104, p. 221-226, 2015.
- CAI, C-B.; HAN, Q-J.; TANG, L-J.; ZHANG, Y.; YU, R-Q. A novel method for studying multicomponent gas uptake on solid adsorbent with near-infrared process analytical technique, *Kinetics, Catalysis and Reaction Engineering*, v. 47, p. 6835-6840, 2008.
- CAI, C-B.; YANG, H-W.; WANG, B.; TAO, Y-Y.; WEN, M-Q.; XU, L. Using near-infrared process analysis to study gas-solid adsorption process as well as its data treatment based on artificial neural network and partial least squares, *Vibrational Spectroscopy*, v. 56, p. 202-209, 2011.
- CAI, C-B.; XU, L.; ZHONG, W.; TAO, Y-Y.; WANG, B.; YANG, H-W, WEN, M-Q. Studying a gas-solid multi-component adsorption process with near-infrared process analytical technique: Experimental setup, chemometrics, adsorption kinetics and mechanism, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 144, p. 80-86, 2015.
- CAPUTO, G.; MARCO, I. D.; REVERCHON, E. Silica aerogel-metal composites produced by supercritical adsorption, *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 243-249, 2010.
- CARVALHO, N. B.; LIMA, A. S.; SOARES, C. M. F. Uso de sílicas modificadas para imobilização de lipases, *Química Nova*, v. 38, p. 399-409, 2015.

- CHEN, S. J.; FU, Y.; HUANG, Y. X.; TAO, Z. C. ZHU, M. Experimental investigation of CO₂ separation by adsorption methods in natural gas purification, *Applied Energy*, v. 179, p. 329-337, 2016.
- CHONG, A. S. M.; ZHAO, X. S.; KUSTEDJO, A. T.; QIAO, S. Z. Functionalization of large-pore mesoporous silicas with organosilanes by direct synthesis, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 72, p. 33-42, 2004.
- CHONG, X.; KIM, K.-J.; LI, E.; ZHANG, Y.; OHODNICKI, P. R.; CHANG, C.-H.; WANG, A. X. Near-infrared absorption gas sensing with metal-organic framework on optical fibers, *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 232, p. 43-51, 2016.
- CUI, S.; CHENG, W.; SHEN, X.; FAN, M.; RUSSELL, A.; WU, Z.; YI, X. Mesoporous amine-modified SiO₂ aerogel: a potential CO₂ sorbent, *Energy & Environmental Science*, v. 4, p. 2070-2074, 2011.
- CUOQ, F.; MASON, A.; LABILLE, J.; ROSE, J.; ZIARELLI, F.; PRELOT, B.; BOTTERO, J. I. Preparation of amino-functionalized silica in aqueous conditions, *Applied Surface Science*, v. 266, p. 155-160, 2013.
- DAS, S. K.; WANG, X.; OSTWAL, M. M.; LAI, Z. A highly stable microporous covalent imine network adsorbent for natural gas upgrading and flue gas CO₂ capture, *Separation and Purification Technology*, v. 170, p. 68-77, 2016.
- DE CONTO J. F.; SANTOS M. R. O.; CARVALHO A. S.; CAMPOS K. V.; FREITAS L. S.; BENVENUTTI E. V.; DE MENEZES E. W.; SANTANA C. C.; EGUES S. M. Naphthenic acids recovery from petroleum using ionic silica based hybrid material as stationary phase in solid phase extraction (SPE) process, *Adsorption*, v. 20, n. 8, p. 917-923, 2014.
- DE CONTO J. F. Síntese de Sílica Modificada com Líquido Iônico por Irradiação Micro-ondas, Tese de Doutorado, Pós-Graduação em Engenharia de Processos/UNIT, Aracaju, SE, Brasil, 2015.

- DELGADO, J. A.; UGUINA, M. A.; GÓMEZ, J. M.; ORTEGA, L. Adsorption equilibrium of carbon dioxide, methane and nitrogen onto Na- and H- mordenite at high pressures, *Separation Purification Technology*, v. 48, p. 223-228, 2006.
- DOADRIO, A. L.; SÁNCHEZ-MONTERO, J. M.; DOADRIO, J. C.; SALINAS, A. J.; VALLET-REGÍ, M. A molecular model to explain the controlled release from SBA-15 functionalized with APTES, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 195, p. 43-49, 2014.
- DORCHEH, A. S.; ABBASI, M. H. Silica aerogel: synthesis, properties and characterization, *Journal of materials processing technology*, v. 199, p. 10-26, 2008.
- FAN, H.; WU, Z.; XU, Q.; SUN, T. Flexible, amine-modified silica aerogel with enhanced carbon dioxide capture performance, *Journal of Porous Materials*, v. 23, p. 131-137, 2016.
- FANTINI, M. C. A.; MATOS, J. R.; SILVA, L. C. C.; MERCURI, L. P.; CHIERECI, G. O.; CELER, E. B.; JARONIEC, M. Ordered mesoporous silica: microwave synthesis, *Materials Science and Engineering: B*, v. 112, p. 106-110, 2004.
- FRICKE, J.; TILLOTSON, T. Aerogels: production, characterization, and applications, *Thin Solid Films*, v. 297, p. 212-223, 1997.
- FUKAYA, N.; YAMASHITA, H.; HAGA, H.; TSUCHIMOTO, T.; ONOZAWA, S.; SAKAKURA, T.; YASUDA, H. Microwave-assisted organic functionalization of silica surfaces: Effect of selectively heating silylating agents, *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 696, p. 825-828, 2011.
- GIGNONE, A.; MANNA, L.; RONCHETTI, S.; BANCHERO, M.; ONIDA, B. Incorporation of clotrimazole in Ordered Mesoporous Silica by supercritical CO₂, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 200, p. 291-296, 2014.
- GARCÉS-POLO, S. I.; VILLARROEL-ROCHA, J.; SAPAG, K.; KORILI, S. A.; GIL, A. A comparative study of CO₂ diffusion from adsorption kinetic measurements on microporous materials at low pressures and temperatures, *Chemical Engineering Journal*, v. 302, p. 278-286, 2016.

- GARCÍA-GONZÁLEZ, C. A.; REY, M. C. C.; ALNAIEF, M.; ZETZL, C.; SMIRNOVA, I. Supercritical drying of aerogels using CO₂: Effect of extraction time on the end material textural properties, *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 66, p. 297-306, 2012.
- GRANDE, C. A.; BLOM, R.; MÖLLER, A.; MÖLLMER, J. High-pressure separation of CH₄/CO₂ using activated carbon, *Chemical Engineering Science*, v. 89, p. 10-20, 2013.
- GUAN, M.; LIU, W.; SHAO, Y.; HUANG, H.; ZHANG, H. Preparation, characterization and adsorption properties studies of 3-(methacryloyloxy)propyltrimethoxysilane modified and polymerized sol-gel mesoporous SBA-15 silica molecular sieves, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 123, p. 193-201, 2009.
- GUTIÉRREZ, I.; DÍAZ, E.; VEGA, A.; ORDÓÑEZ, S.; GUERRERO-RUIZ, A.; CASTILLEJOS-LÓPEZ, E.; RODRÍGUEZ-RAMOS, I. Hydrocarbons adsorption on metal trimesate MOFs: Inverse gas chromatography and immersion calorimetry studies, *Thermochimica Acta*, v. 602, p. 36-42, 2015.
- HAIRUL, N. A. H.; SHARIFF, A. M.; BUSTAM, M. A. Process behavior in a packed absorption column for high pressure CO₂ absorption from natural gas using PZ + AMP blended solution, *Fuel Processing Technology*, v. 157, p. 20-28, 2017.
- HANIF, A.; DASGUPTA, S.; NANOTI, A. High temperature CO₂ adsorption by mesoporous silica supported magnesium aluminum mixed oxide, *Chemical Engineering Journal*, v. 280, p. 703-710, 2015.
- HE, F.; ZHAO, H.; QU, X.; ZHANG, C.; QIU, W. Modified aging process for silica aerogel, *Journal of Materials Processing Technology*, v. 209, p. 1621-1626, 2009.
- HERM, Z. R. KRISHNA, R.; LONG, J. R. Reprint of: CO₂/CH₄, CH₄/H₂ and CO₂/CH₄/H₂ separations at high pressures using Mg₂(dobdc), *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 157, p. 94-100, 2012.

- HONG, J-K.; YANG, H-S.; JO, M-H.; PARK, H-H.; CHOI, S-Y. Preparation and characterization of porous silica xerogel film for low dielectric application, *Thin Solid Films*, v. 308-309, p. 495-500, 1997.
- HRUBESH, L. W. Aerogel applications, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 225, p. 335-342, 1998.
- HUANG, H.; YU, H.; XU, H.; YING, Y. Near infrared spectroscopy for on/in-line monitoring of quality in foods and beverages: A review, *Journal of Food Engineering*, v. 87, p. 303-313, 2008.
- HWANG, Y. K.; CHANG, J. S.; KWON, Y. U.; PARK, S. E. Microwave synthesis of cubic mesoporous silica SBA-16, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 68, p. 21-27, 2004.
- IVANOVA, M.; KARETH, S.; SPIELBERG, E. T.; MUDRING, A. V.; PETERMANN, M. Silica ionogels synthesized with imidazolium based ionic liquids in presence of supercritical CO₂, *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 105, p. 60-65, 2015.
- JIANG, T.; ZHANG, Q.; LIU, Y.; XUE, X.; DUAN, P. Influence of microwave irradiation on boron concentrate activation with an emphasis on surface properties, *Applied Surface Science*, v. 385, p. 88-98, 2016.
- JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações, *Química Nova*, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.
- KAROUSOS, D. S.; SAPALIDIS, A. A.; KOUVELOU, E. P.; ROMANOS, G. E.; KANELLOPOULOS, N. K. A study on natural clinoptilolite for CO₂/N₂ gas separation, *Separation Science and Technology*, v. 51, p. 83-95, 2016.
- KHUNPOLGRANG, J.; YOSANTEA, S.; KONGNOO, A.; PHALAKORNKULE, C. Alternative PSA process cycle with combined vacuum regeneration and nitrogen purging for CH₄/CO₂ separation, *Fuel*, v. 140, p. 171-177, 2015.
- KISHOR, R.; GHOSHAL, A. K. APTES grafted ordered mesoporous silica KIT-6 for CO₂ adsorption, *Chemical Engineering Journal*, v. 262, p. 882-890, 2015.

- KNOWLES, G. P.; GRAHAM, J. V.; DELANEY, S. W.; CHAFFEE, A. L. Aminopropyl-functionalized mesoporous silicas as CO₂ adsorbents, *Fuel Processing Technology*, v. 86, p. 1435-1448, 2005.
- KONG, Y.; SHEN, X.; FAN, M.; YANG, M.; CUI, S. Dynamic capture of low-concentration CO₂ on amine hybrid silsesquioxane aerogel, *Chemical Engineering Journal*, v. 283, p. 1059-1068, 2016a.
- KONG, Y.; SHEN, X.; CUI, S. Amine hybrid zirconia/silica composite aerogel for low-concentration CO₂ capture, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 236, p. 269-276, 2016b.
- LAKHI, K. S.; CHA, W. S.; CHOY, J. H.; EJJI, M. A.; ABDULLAH, A. M.; ENIZI, A. M. A.; VINU, A. Synthesis of mesoporous carbons with controlled morphology and pore diameters from SBA-15 prepared through the microwave-assisted process and their CO₂ adsorption capacity, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 233, p. 44-52, 2016.
- LANÇAS, F. M. Extração com fluido supercrítico: QUO VADIS?, *Analytica*, v. 2, p. 30-37, 2002.
- LENZA, R. F. S.; NUNES, E. H. M.; VASCONCELOS, D. C. L.; VASCONCELOS, W. L. Preparation of sol-gel silica samples modified with drying control chemical additives, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 423-424, p. 35-40, 2015.
- LI, Z.; CHENG, X.; HE, S.; HUANG, D.; BI, H.; YANG, H. Preparation of ambient pressure dried MTMS/TEOS co-precursor silica aerogel by adjusting NH₄OH concentration, *Materials Letters*, v. 129, p. 12-15, 2014.
- LI, Y.; ZHANG, C.; LIU, D.; CHEN, J.; RONG, P.; ZHANG, X.; WANG, S. CO₂ retrieval model and analysis in short-wave infrared spectrum, *Optik*, v. 127, p. 4422-4425, 2016.
- LINNEEN, N. N.; PFEFFER, R.; LIN, Y. S. CO₂ adsorption performance for amine grafted particulate silica aerogels, *Chemical Engineering Journal*, v. 254, p. 190-197, 2014.

- LIU, Y.; HU, J.; MA, X.; LIU, J.; LIN, Y. S. Mechanism of CO₂ adsorption on Mg/DOBDC with elevated CO₂ loading, *Fuel*, v. 181, p. 340-346, 2016a.
- LIU, B.; ZHOU, R.; BU, N.; WANG, Q.; ZHONG, S.; WANG, B.; HIDETOSHI, K. Room-temperature ionic liquids modified zeolite SSZ-13 membranes for CO₂/CH₄ separation, *Journal of Membrane Science*, 2016b.
- LÓPEZ-ARANGUREN, P.; FRAILE, J.; VEGA, L. F.; DOMINGO, C. Regenerable solid CO₂ sorbents prepared by supercritical grafting of aminoalkoxysilane into low-cost mesoporous silica, *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 85, p. 68-80, 2014.
- LV, H.; MENG, F.; ZHANG, M.; GENG, Z.; SUN, Y. Effect of the drying process on the preparation of porous silica microspheres, *Chemical Engineering Science*, v. 135, p. 285-293, 2015.
- MAJOUL, N.; AOUIDA, S.; BESSAÏS, B. Progress of porous silicone APTES-functionalization by FTIR investigations, *Applied Surface Science*, v. 331, p. 388-391, 2015.
- MATIAS, T.; MARQUES, J.; QUINA, M. J. GANDO-FERREIRA, L.; VALENTE, A. J. M.; PORTUGAL, A.; DURÃES, L. Silica-based aerogel as adsorbents for phenol-derivative compounds, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 480, p. 260-269, 2015.
- MELO, C. L.; THEDY, E. A.; ROCHA, P. S.; DE ALMEIDA, A. S.; MUSSE, A. P. The challenges on the CCGS monitoring in the development of Santos Basin Pre-salt Cluster, *Energy Procedia*, v. 4, p. 3394-3398, 2011.
- MEN'SHUTINA, N. V.; KATALEVICH, A. M.; SMIRNOVA, I. Preparation of Silica-Based Aerogels by Supercritical Drying, *Russian Journal of Physical Chemistry B*, v. 8, n. 7, p. 973-979, 2014.
- MILY, E.; GONZÁLEZ, A.; IRUIN, J. J.; IRUSTA, L.; FERNÁNDEZ-BERRIDI, M. J. Silica nanoparticles obtained by microwave assisted sol-gel process: multivariate analysis of the size and conversion dependence, *Journal of Sol-Gel Science Technology*, v. 53, p. 667-672, 2010.

- MOGHADAM, F.; KAMIO, E.; MATSUYAMA, H. High CO₂ separation performance of amino acid ionic liquid-based double network ion gel membranes in low CO₂ concentration gas mixtures under humid conditions, *Journal of Membrane Science*, v. 525, p. 290-297, 2017.
- MONDAL, M. K.; BALSORA, H. K.; VARSHNEY, P. Progress and trends in CO₂ capture/separation technologies: A review, *Energy*, v. 46, p. 431-441, 2012.
- MONTES, A.; GORDILLO, M. D.; PEREYRA, C.; DE LA OSSA, E. J. M. *Particles formation using supercritical fluids*, *Mass Transfer – Advanced Aspects*, cap. 20, p. 461-480, 2011.
- MONTES, A.; GORDILLO, M. D.; PEREYRA, C.; ROSA-FOX, N. L.; OSSA, E. J. M. Silica microparticles precipitation by two processes using supercritical fluids, *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 75, p. 88-93, 2013.
- MORÈRE, J.; TENORIO, M. J.; TORRALVO, M. J.; PANDO, C.; RENUNCIO, J. A. R.; CABAÑAS, A. Deposition of Pd into mesoporous silica SBA-15 using supercritical carbon dioxide, *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 56, p. 213-222, 2011.
- MOURA, P. A. S.; BEZERRA, D. P.; VILARRASA-GARCÍA, E.; BASTOS-NETO, M.; AZEVEDO, D. C. S. Adsorption equilibria of CO₂ and CH₄ in cation-exchanged zeolites 13X, *Adsorption*, v. 22, p. 71-80, 2016.
- NARIN, G.; ÜLKÜ, S. Adsorption of NO in clinoptilolite-rich zeolitic mineral by concentration pulse chromatography method, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 234, p. 120-129, 2016.
- NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. *Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza – CE, 2014.
- NASIR, Q.; SABIL, K. M.; LAU, K. K. Measurement of Isothermal (Vapor + Liquid) Equilibria, (VLE) for Binary (CH₄ + CO₂) from T= (240.35 to 293.15) K and CO₂ Rich Synthetic Natural Gas Systems from T= (248.15 to 279.15) K, *Natural Gas Science and Engineering*, v. 27, p. 158-167, 2015.

- NAVEIRO, J. T. Presença de CO₂ em projetos de desenvolvimento de campos de petróleo: arcabouço teórico e estudo de caso, Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Mecânica/PUC, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2012.
- NIGAR, H.; GARCIA-BAÑOS, B.; PEÑARANDA-FOIX, F. L.; CATALÁ-CIVERA, J. M.; MALLADA, R.; SANTAMARÍA, J. Amine-Functionalized Mesoporous Silica: A Material Capable of CO₂ Adsorption and Fast Regeneration by Microwave Heating, *American Institute of Chemical Engineers*, v. 62, n. 2, p. 547-555, 2016.
- OLIVEIRA, T. G.; MACHADO, S. W. M.; SANTOS, S. C. G.; SOUZA, M. J. B.; PEDROSA, A. M. G. Adsorção de CO₂ em peneiras moleculares micro e mesoporosa, *Química Nova*, v. 37, n. 4, p. 610-617, 2014.
- OMRANPOUR, H.; MOTAHARI, S. Effects of processing conditions on silica aerogel during aging: Role of solvent, time and temperature, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 379, p. 7-11, 2013.
- ÖZBAKIR, Y.; ERKEY, C. Experimental and theoretical investigation of supercritical drying of silica alcogels, *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 98, p. 153-166, 2015.
- PASQUINI, C. Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 2, n. 14, p. 198-219, 2003.
- PORTACCIO, M.; VENTURA, B. D.; MITA, D. G.; MANOLOVA, N.; STOILOVA, O.; RASHKOV, I.; LEPORE, M. FT-IR microscopy characterization of sol-gel layers prior and after glucose oxidase immobilization for biosensing applications, *Journal Sol-Gel Science Technology*, v. 57, p. 204-211, 2011.
- POUR, A. A.; SHARIFNIA, S.; NEISHABORISALEHI, R.; GHODRATI, M. Adsorption separation of CO₂/CH₄ on the synthesized NaA zeolite shaped with montmorillonite clay in natural gas purification process, *Natural Gas Science and Engineering*, v. 36, p. 630-643, 2016.

- QAZVINI, O. T.; FATEMI, S. Modeling and simulation pressure-temperature swing adsorption process to remove mercaptan from humid natural gas; a commercial case study, *Separation and Purification Technology*, v. 139, p. 88-103, 2015.
- QUIÑO, J.; RUEHL, M.; KLIMA, T.; RUIZ, F.; WILL, S.; BRAEUER, A. Supercritical drying of aerogel: In situ analysis of concentration profiles inside the gel and derivation on the effective binary diffusion coefficient using Raman spectroscopy, *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 108, p. 1-12, 2016.
- RAGUPATHI, C.; VIJAYA, J. J.; KENNEDY, L. J. Synthesis, characterization of nickel aluminate nanoparticles by microwave combustion method and their catalytic properties, *Materials Science and Engineering: B*, v. 184, p. 18-25, 2014.
- RAHMAN, I. A.; JAFARZADEH, M.; SIPAUT, C. S. Synthesis of organo-functionalized nanosilica via a co-condensation modification using γ -aminopropyltriethoxysilane (APTES), *Ceramics International*, v. 35, p. 1883-1888, 2009.
- RITTER, H.; NIEMINEN, M.; KARPPINEN, M.; BRÜHWILLER, D. A comparative study of the functionalization of mesoporous silica MCM-41 by deposition of 3-aminopropyltrimethoxysilane from toluene and from the vapor phase, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 121, p. 79-83, 2009.
- ROCHA, L. A. M.; ANDREASSEN, K. A.; GRANDE, C. Separation of CO₂/CH₄ using Carbon Molecular Sieve (CMS) at low and high pressure, *Chemical Engineering Science*, v. 164, p. 148-157, 2017.
- ROGGO, Y.; CHALUS, P.; MAURER, L.; LEMA-MARTINEZ, C.; EDMOND, A.; JENT, N. A review of near infrared spectroscopy and chemometrics in pharmaceutical Technologies, *Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 44, p. 683-700, 2007.
- RU, Y.; GUOQIANG, L.; MIN, L. Analysis of the effect of drying conditions on the structural and surface heterogeneity of silica aerogels and xerogel by using cryogenic nitrogen adsorption characterization, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 129, p. 1-10, 2010.

- RUEDA, M.; SANZ-MORAL, L. M.; NIETO-MÁRQUEZ, A.; LONGONE, P.; MATTEA, F.; MARTÍN, A. Production of silica aerogel microparticles loaded with ammonia borane by batch and semicontinuous supercritical drying techniques, *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 92, p. 299-310, 2014.
- RUTHVEN, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Process*. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- SÁNCHEZ-VICENTE, Y.; STEVENS, L. A.; PANDO, C.; TORRALVO, M. J.; SNAPE, C. E.; DRAGE, T. C.; CABAÑAS, A. A new sustainable route in supercritical CO₂ functionalize silica SBA-15 with 3-aminopropyltrimethoxysilane as material for carbon capture, *Chemical Engineering Journal*, v. 264, p. 886-898, 2015.
- SANZ-PÉREZ, E. S.; DANTAS, T. C. M.; ARENCIBIA, A.; CALLEJA, G.; GUEDES, A. P. M. A.; ARAUJO, A. S.; SANZ, R. Reuse and recycling of amine-functionalized silica materials for CO₂ adsorption, *Chemical Engineering Journal*, v. 308, p. 1021-1033, 2017.
- SANTOS, L. M. Geração, estabilização e monitoramento da polimerização em miniemulsão via espectrofotometria de infravermelho próximo, Tese de Doutorado, Pós-Graduação em Engenharia de Processos/UNIT, Aracaju, SE, Brasil, 2015.
- SHIM, J.; PARK, J-H. Optimization of grapheme-MoS₂ barristor by 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES), *Organic Electronics*, v. 33, p. 172-177, 2016.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de análise instrumental*. 5 Ed. Bookman, 2002.
- SLOSARCZYK, A.; BARELKOWSKI, M.; NIEMIER, S.; JAKUBOWSKA, P. Synthesis and characterization of silica aerogel/carbon microfibers nanocompósitos dried in supercritical and ambient pressure, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 76, p. 227-232, 2015.

- SMIRNOVA, I.; ARLT, W. Synthesis of Silica Aerogels: Influence of the Supercritical CO₂ on the Sol-Gel Process, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 28, p. 175-184, 2003.
- SRAVANTHI, L.; MAYUR, T.; SATYANNARAYANA, E.; AAKANKSHA M.; ALOKE, K. G. CO₂ adsorption kinetics on mesoporous silica under wide range of pressure and temperature, *Chemical Engineering Journal*, v. 250, p. 1-8, 2014.
- TABATA, M.; ADACHI, I.; HATAKEYAMA, Y.; KAWAI, H.; MORITA, T.; SUMIYOSHI, T. Large-area silica aerogel for use as Cherenkov radiators with high refractive index, developed by supercritical carbon dioxide drying, *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 110, p. 183-192, 2016.
- TAIB, M. M.; MURUGESAN, T. Solubilities of CO₂ in aqueous solutions of ionic liquids (ILs) and monoethanolamine (MEA) at pressures from 100 to 1600 kPa, *Chemical Engineering Journal*, v. 181-182, p. 56-62, 2012.
- TAKEBAYASHI, Y.; SUE, K.; FURUYA, T.; HAKUTA, Y.; YODA, S. Near-infrared spectroscopic solubility measurement for thermodynamic analysis of melting point depressions of biphenyl and naphthalene under high-pressure CO₂, *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 86, p. 91-99, 2014.
- TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M. B., GOMES, A. S. Principais Métodos de Caracterização da Porosidade de Resinas à Base de Divinilbenzeno, *Química Nova*, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.
- THAKUR, R.; GUPTA, R. B. Supercritical CO₂ based silica coating of gold nanoparticles using water-in-oil microemulsions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, p. 3086-3090, 2005.
- THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, p. 1051-1069, 2015.

- TOMPSETT, G. A.; CONNER, W. C.; YNGVESSON, K. S. Microwave Synthesis of Nanoporous Materials, *Chemical Physics and Physical Chemistry*, v. 7, p. 296-319, 2006.
- TSUYOSHI, W.; KATSUNORI, Y. Isotherms and isosteric heats of adsorption for CO₂ in amine-functionalized mesoporous silicas, *Separation and Purification Technology*, v. 120, p. 20-23, 2013.
- TYAGI, V. K.; LO, S-L. Microwave irradiation: A sustainable way for sludge treatment and resource recovery, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 18, p. 288-305, 2013.
- ULLAH, R.; ATILHAN, M.; APARICIO, S.; CANLIER, A.; YAVUZ, C. T. Insights of CO₂ adsorption performance of amine impregnated mesoporous silica (SBA-15) at wide range pressure and temperature conditions, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 43, p. 22-32, 2015.
- VILARRASA-GARCÍA, E.; CECILIA, J. A.; SANTOS, S. M. L.; CAVALCANTE JR, C. L.; JIMÉNEZ-JIMÉNEZ, J.; AZEVEDO, D. C. S.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E. CO₂ adsorption on APTES functionalized mesocellular foams obtained from mesoporous silicas, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 187, p. 125-134, 2014.
- VILARRASA-GARCÍA, E.; CECILIA, J. A.; BASTOS-NETO, M.; CAVALCANTE JR, C. L.; AZEVEDO, D. C. S.; RODRIGUEZ-CASTELLÓN, E. CO₂/CH₄ adsorption separation process using pore expanded mesoporous silicas functionalized by APTES grafting, *Adsorption*, v. 21, p. 565-575, 2015.
- WANG, Z.; FELMY, A. R.; THOMPSON, C. J.; LORING, J. S.; JOLY, A. G.; ROSSO, K. M.; SCHAEF, H. T.; DIXON, D. A. Near-infrared spectroscopic investigation of water in supercritical CO₂ and the effect of CaCl₂, *Fluid Phase Equilibria*, v. 338, p. 155-163, 2013.
- WANG, J.; ZHANG, Y.; WEI, Y.; ZHANG, X. Fast and one-pot synthesis of silica aerogels via a quasi-solvent-exchange-free ambient pressure drying process, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 218, p. 192-198, 2015.

- WANG, Q.; LI, W.; ZHANG, D.; WANG, H.; JIANG, W.; ZHU, L.; TAO, J.; HUO, P.; ZHANG, J. Influence of high-pressure CO₂ exposure on adsorption kinetics of methane and CO₂ on coals, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 34, p. 811-822, 2016.
- WEBSTER, L. A.; KIDNAY, A. J. Vapor-liquid equilibria for the methane-propane-carbon dioxide systems at 230 K and 270 K, *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 46, n. 3, p. 759-764, 2001.
- WEI, M. S. W.; BROWN, T. S.; KIDNAY, A. J.; SLOAN, E. D. Vapor+liquid equilibria for the ternary system methane+ethane+carbon dioxide at 230 K and its constituent binaries at temperatures from 207 to 270 K, *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 40, n. 4, p. 726-731, 1995.
- WIHEEB, A. D.; HELWANI, Z.; KIM, J.; OTHMAN, M. R. Pressure swing adsorption technologies for carbon dioxide capture, *Separation & Purification Reviews*, v. 45, p. 108-121, 2016.
- XOMERITAKIS, G.; TSAI, C-Y.; BRINKER, C. J. Microporous sol-gel derived aminosilicate membrane for enhanced carbon dioxide separation, *Separation and Purification Technology*, v. 42, p. 249-257, 2005.
- YE, L.; HAN, W.; JI, Z.; HU, J.; ZHAO, T. Functional Silica Aerogels with High Specific Surface Area: Influence of Preparation Conditions on Structure Properties. *Advanced Materials Research*, v. 79-82, p. 2039-2042, 2009.
- YU, C-H.; HUANG, C-H.; TAN, C-S. A review of CO₂ capture by absorption and adsorption, *Aerosol and Air Quality Research*, v. 12, p. 745-769, 2012.
- ZHANG, J.; LI, M.; LIN, Y.; LIU, C.; LIU, X.; BAI, L.; HU, D.; ZENG, G.; ZHANG, Y.; WEI, W.; SUN, Y. Synthesis and characterization of all-silica DDR zeolite by microwave heating, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 219, p. 103-111, 2016.
- ZHAO, D.; REN, J.; WANG, Y.; QIU, Y.; LI, H.; HUA, K.; LI, X.; JI, J.; DENG, M. High CO₂ separation performance of Pebax/CNTs/GTA mixed matrix membranes, *Journal of Membrane Science*, v. 521, p. 104-113, 2016.