



UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE – UERN

FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS - FANAT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS NATURAIS - PPGCN

MESTRADO EM CIÊNCIAS NATURAIS - MCN

**OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DO MATERIAL MESOPOROSO KIT-6
E SUA APLICAÇÃO NA CAPTURA DE CO₂**

DISCENTE: Fernando Rodrigo Dantas Fernandes

ORIENTADOR(A): Prof.^a Dr.^a Anne Gabriella Dias Santos

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Vinícius Patrício da Silva Caldeira

Fernando Rodrigo Dantas Fernandes

**OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DO MATERIAL MESOPOROSO KIT-6
E SUA APLICAÇÃO NA CAPTURA DE CO₂**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências Naturais da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, em cumprimento as exigências para a obtenção do título de mestre em Ciências Naturais.

Orientador (a): Prof.^a Dr.^a Anne Gabriella Dias Santos

Co-orientador: Prof. Dr. Vinícius Patrício da Silva Caldeira

Mossoró-RN

2017

Catálogo da Publicação na Fonte.
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.

F363o Fernandes, Fernando Rodrigo Dantas
OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DO MATERIAL
MESOPOROSO KIT-6 E SUA APLICAÇÃO NA CAPTURA
DE CO₂. / Fernando Rodrigo Dantas Fernandes. -
Mossoró - RN, 2017.
97p.

Orientador(a): Profa. Dra. Anne Gabriella Dias Santos.
Dissertação (Mestrado em Programa de Pós-
Graduação em Ciências Naturais). Universidade do
Estado do Rio Grande do Norte.

1. Síntese. 2. KIT-6. 3. Otimização. 4. Adsorção de
CO₂. I. Santos, Anne Gabriella Dias. II. Universidade do
Estado do Rio Grande do Norte. III. Título.

FERNANDO RODRIGO DANTAS FERNANDES

**OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DO MATERIAL MESOPOROSO KIT-6 E SUA
APLICAÇÃO NA CAPTURA DE CO₂**

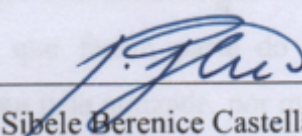
Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais.

Aprovada em: 07 de março de 2017.

Comissão Examinadora:

Dra. Anne Gabriella Dias Santos-UERN (Orientadora)

Dr. Vinícius Patrício da Silva Caldeira-UERN (Co-orientador)



Dra. Sibebe Berenice Castellã Pergher-UFRN

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a **Deus** por me dar a dom da vida, e sempre me guardar e me proteger em todos os momentos.

Aos meus pais, **Maria Regina** e **Francisco Oliveira**, por sempre me apoiarem e estarem presentes ao longo dessa e de todas as etapas da minha vida, sempre com todo amor. A minha irmã **Raquel** e meu primo/irmão **Pedro** por todo carinho e por sempre estar ao meu lado sempre para o que precisar. Agradeço também a todos os meus familiares, que sempre me incentivaram e me deram total apoio.

A minha amada noiva **Clara** por todo amor, companheirismo, carinho, compreensão e paciência ao longo dessa jornada na minha vida, agradeço por estar presente, sempre com todo cuidado e atenção. Agradeço também a minha sogra **Damiana** por me dar apoio e me acolher como um filho.

Agradeço imensamente a minha orientadora **Anne Gabriella (Gabi)**, por todas as orientações, por todos os ensinamentos, por todos os puxões de orelha, por sempre acreditar em mim e acima de tudo quero agradecer por sua amizade.

Ao meu co-orientador **Vinícius Caldeira** e ao meu professor **Luiz Di Souza**, por todas as preciosas orientações, por toda a atenção e paciência, me fazendo crescer cada vez mais como profissional. Agradeço também a técnica **Adriana Paula**, por toda a ajuda, pelo apoio e por todas as discussões que sem dúvidas foram fundamentais para que eu concluísse mais essa etapa acadêmica.

Quero agradecer aos meus grandes amigos, **Rubenilton (Rubinho)**, **Lucas e Luana** (minha amada equipe de D&D), ao meu amigo **Bruno** (pela amizade e pelo apoio), a **Amyllys** (por todo carinho e amizade), a **Alexandra (Xanda)** pela amizade e pelos cafés diários, a **Alex** e **Daniele** por toda parceria e amizade nessa etapa da minha vida, a **Gustavo** pela amizade e por todos os cafés e conversas em frente ao laboratório, a **Jesyka** pela amizade e por aguentar minhas perturbações diárias, a **Alexandre, Kleviane, Larissa, Segundo e Diego** por todos os bons momentos ao lado de vocês. Agradeço a todos por sempre estarem comigo.

Agradeço a todos que fazem parte do **LACAM**, em especial a **Ewellany, Natália, Marília e Thayana** pela amizade, por me apoiarem e por me ajudarem sempre que precisei durante essa etapa da minha vida.

Agradeço também a **Isadora, Mikaele, Joice, Miguel, Tamara** e a todos que fazem parte do grupo **FANÁTICOS da Química**, pelos momentos de descontração, pelas

inúmeras risadas, por todo apoio e por sempre serem como uma verdadeira família para mim.

Agradeço também ao meu querido amigo **Jonathas**, por todas as conversas, por todo apoio, por toda música boa e por estar sempre presente na minha vida.

A todos os professores que compõem o mestrado de **Ciências Naturais** por contribuírem grandemente para minha formação acadêmica.

Agradeço também a todos que fazem parte do Laboratório de análises magnéticas e Ópticas (LAMOp) e ao Laboratorio de Ciencias de Superficies y Medios Porosos, pelas análises realizadas que foram de fundamental importância para a realização do trabalho.

RESUMO

O gás carbônico é gerado pelo excesso da queima de materiais orgânicos, tais como: carvão, madeira e combustíveis fósseis. Esse gás em excesso é considerado um dos maiores contribuintes para a intensificação do efeito estufa e, conseqüentemente, do aquecimento global. Devido a isso, muitos estudos vêm sendo desenvolvidos para a captura desse gás, e uma alternativa eficiente é a utilização de materiais porosos. Um novo material tem ganhado interesse no ramo de materiais nanoestruturados, o material mesoporoso do tipo KIT-6, devido às suas características promissoras na área de catálise e adsorção. A síntese desse material foi relatada em 2003, obtido através de meio ácido, com um largo diâmetro de poro, estrutura simétrica cúbica tridimensional $Ia3d$, alta estabilidade hidrotérmica, elevada área específica e rede interpenetrante bi contínua de canais. Tendo em vista as características desse material, o presente trabalho realizou etapas de otimização na síntese do KIT-6, modificando o tempo de: dissolução do direcionador orgânico, formação e envelhecimento do gel de síntese, o álcool utilizado e a proporção molar de direcionador orgânico. Após todas as etapas de otimização foi proposta uma nova síntese com os melhores resultados obtidos. A amostra padrão foi funcionalizada com 3- Aminopropiltrimetoxisilano (APTMS) em concentrações de 5,10, 15 e 20% e realizou-se teste de adsorção de CO_2 , avaliando tanto a fisissorção, quanto a quimissorção. As etapas de otimização demonstraram resultados bastante satisfatórios e promissores, apresentando reduções de 33% no tempo de dissolução do P123, 25% no tempo de formação e 50% no tempo de envelhecimento do gel de síntese. Também conseguiu-se uma redução significativa de 1,6 g de P123 utilizado (para uma síntese de 200g de gel). Conseguiu-se também sintetizar o material mesoporoso KIT-6 com uma nova proposta de síntese, reduzindo o tempo total em 36%. O material padrão foi funcionalizado com êxito, obtendo-se uma maior quantidade real de amina inserida na amostra com 15%. Os testes de adsorção foram muito satisfatórios, obtendo-se adsorção de até 0,8 mmol/g à 760 mmHg para as amostras funcionalizadas. A amostra pura também apresentou uma boa capacidade de fisissorção a altas pressões.

Palavras-Chave: Síntese; KIT- 6; Otimização; Adsorção de CO_2 .

ABSTRACT

Carbon dioxide is generated by excess burning of organic materials, such as: coal, w and fossil fuels. This excess gas is considered to be one of the major contributors to the intensification of the greenhouse effect and, consequently, global warming. Due to this, many studies have been developed to capture this gas, and an efficient alternative is the use of porous materials. A new material has gained interest in the field of nanostructured materials, the mesoporous type KIT-6, due to its promising characteristics in the area of catalysis and adsorption. The synthesis of this material was reported in 2003, obtained through acid synthesis, with a wide pore diameter, symmetrical three - dimensional cubic structure Ia3d, high hydrothermal stability, high specific area and continuous bi - interpenetrating network of channels. Considering the characteristics of this material, the present project carried out optimization steps in the synthesis of KIT-6, modifying the time of: dissolution of the organic driver, formation and aging of the synthesis gel, the alcohol used and the mole ratio of organic driver. After all the optimization steps a new synthesis with the best results was proposed. The standard sample was functionalized 3-Aminopropyltrimethoxysilane (APTMS) in concentrations of 5.10, 15 and 20% and a CO₂ adsorption test was performed, evaluating both the physical and chemical adsorption. The optimization steps showed very satisfactory and promising results, presenting reductions of 33.33% in the dissolution time of P123, 25% in the formation time and 50% in the aging time of the synthesis gel. A significant reduction of 1.6 g of P123 used (for a 200 g gel synthesis) was also achieved. It was also possible to synthesize mesoporous material KIT-6 with a new synthesis proposal, reducing total time by 36.36%. The standard material was functionalized successfully, obtaining a larger actual amount of amine inserted into the sample with 15%. The adsorption tests were satisfactory, obtaining adsorptions at 760 mmHg of up to 0.8 mmol / g for the functionalized samples and 3.3 mmol / g for the standard sample (at high pressures).

Keywords: Synthesis; KIT-6; optimization; Adsorption of CO₂.

LISTA DE SIGLAS

| | |
|----------------------------|---|
| a₀ | Parâmetro da célula unitária para estruturas hexagonais |
| a₀Cúbico | Parâmetro da célula unitária para estruturas cúbicas |
| APTES | Aminopropiltriétoxisilano |
| APTMS | Aminopropiltrimetóxisilano |
| BET | Brunauer, Emmett e Teller – equação para o cálculo da área específica de sólidos porosos |
| BJH | Barret, Joinet e Halenda – equação para determinação de parâmetros texturais de sólidos porosos |
| D_p | Diâmetro de poros |
| DRX | Difração de raios-X |
| DSC | Calorimetria Exploratória Diferencial |
| DTG | Derivada da análise termogravimétrica |
| FTIR | Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier |
| GEE | Gases do efeito estufa |
| Ia3d | Grupo de simetria ao qual se inserem estruturas com simetria cúbica |
| IPCC | Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas |
| IUPAC | <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> – União Internacional de Química Pura e Aplicada |
| MCM-41 | <i>Mobil Composition Matter of number 41</i> |
| MCM-48 | <i>Mobil Composition Matter of number 48</i> |
| MET | Microscopia eletrônica de transmissão |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura |
| P6mm | Grupo de simetria ao qual se inserem estruturas com simetria hexagonal |
| Pluronic P123 | Copolímero tribloco (EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀) |
| SBA-15 | Santa Barbara Amorphous número 15 |
| S_{BET} | Área específica do sólido calculada pela equação BET. |
| TEOS | Tetraetilortosilicato |
| TG | Análise termogravimétrica |
| V_T | Volume total de poros |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 3.1. Esquema ilustrativo do Efeito Estufa..... | 18 |
| Figura 3.2. Classificação dos materiais porosos segundo a IUPAC..... | 20 |
| Figura 3.3. Estruturas dos materiais da família M41S. | 21 |
| Figura 3.4. Ilustração da estrutura e do sistema de poros do SBA-15..... | 22 |
| Figura 3.5. Estimativa do número de publicações sobre o KIT-6 desde sua descoberta até os dias atuais. | 23 |
| Figura 3.6. Representação da estrutura cúbica do material mesoporoso KIT-6..... | 23 |
| Figura 3.7. Ilustração do procedimento de síntese do KIT-6. | 24 |
| Figura 3.8. Representação da molécula de P123. | 25 |
| Figura 3.9. Representação da molécula de Tetraetilortosilicato (TEOS)..... | 26 |
| Figura 3.10. Relação entre o temperatura de envelhecimento e a formação dos poros no SBA-15. | 28 |
| Figura 3.11. Imagens de MEV da morfologia em Fibras (a e b) e da morfologia em feixe (c e d). | 29 |
| Figura 3.12. Ilustração das principais rotas de síntese dos materiais mesoporosos. | 30 |
| Figura 4.1. Esquema do procedimento de funcionalização do material mesoporoso KIT-6. | 39 |
| Figura 5.1. Esquema da organização dos resultados das etapas de otimização do KIT-6 | 43 |
| Figura 5.2. Difractogramas de raios X da amostra padrão e das amostras obtidas na otimização do tempo de dissolução do P123..... | 45 |
| Figura 5.3. Difractogramas de raios X da amostra padrão (KIT-6) e das amostras obtidas na otimização do tempo de formação do gel de síntese. | 46 |
| Figura 5.4. Difractogramas de raios X da amostra padrão (KIT-6) e das amostras obtidas na otimização do tempo de envelhecimento do gel de síntese. | 47 |
| Figura 5.5. Curvas de: a) TG; b) DTG e c) DSC, da amostra padrão (KIT-6) e das amostras obtidas na otimização do tempo de dissolução do P123. | 49 |
| Figura 5.6. Curvas de: a) TG; b) DTG e c) DSC, da amostra padrão (KIT-6) e das amostras obtidas na otimização do tempo de formação do gel de síntese..... | 50 |
| Figura 5.7. Curvas de: a) TG; b) DTG e c) DSC, da amostra padrão (KIT-6) e das amostras obtidas na otimização do tempo de envelhecimento do gel de síntese. | 52 |
| Figura 5.8. Espectros de FTIR da amostra padrão (KIT-6) e das amostras obtidas na otimização do tempo de dissolução do P123..... | 55 |

| | |
|--|----|
| Figura 5.9. Espectros de FTIR da amostra padrão (KIT-6) e das amostras obtidas na otimização do tempo de formação do gel de síntese | 55 |
| Figura 5.10. Espectros de FTIR da amostra padrão (KIT-6) e das amostras obtidas na otimização do tempo envelhecimento do gel de síntese..... | 56 |
| Figura 5.11. a) Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ e b) Diâmetro de poro das amostras obtidas na otimização do tempo de dissolução do P123. | 57 |
| Figura 5.12. a) Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ e b) Diâmetro de poro das amostras obtidas na otimização do tempo de formação do gel de síntese..... | 58 |
| Figura 5.13. a) Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ e b) Diâmetro de poro das amostras obtidas na otimização do tempo de envelhecimento do gel de síntese. | 58 |
| Figura 5.14. Imagens de MEV das amostras: a) KIT-6; b) K4; c) K2 e d) KE12..... | 61 |
| Figura 5.15. a) imagem de MET da amostra K4. Em destaque: b) organização dos poros no arranjo cúbico; c) organização dos canais bi- contínuos..... | 63 |
| Figura 5.16. a) Imagem de MET da amostra KE12. Em destaque, b) organização dos poros no arranjo cúbico; c) Organização dos canais bi contínuos..... | 64 |
| Figura 5.17. Difrátogramas de raios X das amostras obtidas na otimização do álcool de síntese. | 65 |
| Figura 5.18. Proposta do comportamento do Etanol e Butanol na síntese do KIT-6. | 66 |
| Figura 5.19. Difrátogramas de raios X das amostras obtidas na otimização da proporção molar do P123..... | 67 |
| Figura 5.20. Curvas de: a) TG; b) DTG e c) DSC, da amostra KIT-6 e das amostras obtidas na otimização do álcool de síntese..... | 69 |
| Figura 5.21. Curvas de: a) TG; b) DTG e c) DSC, da amostra KIT-6 e das amostras obtidas na otimização da proporção molar do P123. | 70 |
| Figura 5.22. Espectros de FTIR da amostra KIT-6 e das amostras obtidas na otimização do álcool de síntese..... | 72 |
| Figura 5.23. Espectros de FTIR da amostra KIT-6 e das amostras obtidas na otimização da proporção molar do P123..... | 72 |
| Figura 5.24. a) Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ ; b) distribuição de diâmetro de poros da amostra KIT-6 e das amostras obtidas na otimização do álcool de síntese. | 73 |
| Figura 5.25. a) Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ ; b) distribuição de diâmetro de poros da amostra KIT-6 e das amostras obtidas na otimização da proporção molar do P123..... | 74 |
| Figura 5.26. Micrografia de varredura da amostra KEt..... | 74 |
| Figura 5.27. Difrátogramas de raios X das amostras KIT-6 e KIT-6 SP. | 77 |

| | |
|---|----|
| Figura 5.28. Difractogramas de raios X das amostras KIT-6 e das amostras funcionalizadas | 78 |
| Figura 5.29. Curvas de: a) TG; b) DTG e c) DSC, das amostras funcionalizadas.. | 80 |
| Figura 5.30. a) Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ ; b) distribuição de diâmetro de poros da amostra KIT-6 e das amostras funcionalizadas | 82 |
| Figura 5.31. Ilustração representativa da deposição da amina na superfície e nos poros da amostra K-APTMS 15%..... | 84 |
| Figura 5.32. a) Isotermas de adsorção de CO ₂ da amostra KIT-6 e das amostras funcionalizadas a 25°C; b) em destaque a adsorção em baixas pressões.. | 84 |
| Figura 5.33. a) Isotermas de adsorção de CO ₂ da amostra KIT-6 e das amostras funcionalizadas à 35°C; b) em destaque a adsorção em baixas pressões.. | 85 |
| Figura 5.34. a) Isotermas de adsorção de CO ₂ da amostra KIT-6 e das amostras funcionalizadas à 50°C; b) em destaque a adsorção em baixas pressões.. | 85 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 4.1 Resumo das otimizações realizadas na síntese do KIT-6 | 38 |
| Tabela 5.1. Valores das distâncias interplanares e dos parâmetros da célula unitária da amostra padrão (KIT-6) e das amostras obtidas na otimização dos parâmetros físicos. .48 | |
| Tabela 5.2. Quantificação das etapas de perdas de massa nas amostras obtidas em todas as etapas de otimização dos parâmetros físicos..... | 54 |
| Tabela 5.3. Propriedades texturais das amostras obtidas em todas as etapas de otimização dos parâmetros físicos..... | 59 |
| Tabela 5.4. Valores das distâncias interplanares e dos parâmetros mesoporosos da amostra padrão e das amostras obtidas na otimização dos parâmetros químicos.. | 68 |
| Tabela 5.5. Quantificação das etapas de perdas de massa nas amostras obtidas em todas as etapas de otimização dos parâmetros químicos..... | 71 |
| Tabela 5.6. Propriedades texturais das obtidas na otimização dos parâmetros químicos. | 75 |
| Tabela 5.7. Valores das distâncias interplanares e dos parâmetros mesoporosos da amostra padrão (KIT-6) e da amostra KIT-6 SP. | 77 |
| Tabela 5.8. Valores das distâncias interplanares e dos parâmetros mesoporosos da amostra padrão (KIT-6) e das amostras funcionalizadas..... | 79 |
| Tabela 5.9. Quantificação das etapas de perdas de massa nas amostras funcionalizadas. | 81 |
| Tabela 5.10. Propriedades texturais da amostra KIT-6 e das amostras funcionalizadas.. | 83 |
| Tabela 5.11 Valores das quantidades de CO ₂ adsorvido a baixa e altas pressões em comparação com as quantidades reais de amina impregnadas.. | 86 |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 15 |
| 2 OBJETIVOS | 17 |
| 2.1 Objetivo Geral | 17 |
| 2.2 Objetivos Específicos | 17 |
| 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 18 |
| 3.1 Efeito estufa e aquecimento global | 18 |
| 3.2 Principais fontes e processos para a captura de CO ₂ | 19 |
| 3.3 Materiais Nanoporosos | 20 |
| 3.4 Material Mesoporoso do tipo KIT-6: | 22 |
| 3.5 Síntese do KIT-6 | 24 |
| 3.5.1 Direcionador Orgânico | 25 |
| 3.5.2 Fonte de Sílica | 25 |
| 3.5.3 Álcool | 26 |
| 3.5.4 Principais parâmetros da síntese do KIT-6 | 27 |
| 3.5.5 Mecanismo de formação do KIT-6 | 29 |
| 3.6 Adsorção de CO ₂ com materiais mesoporosos | 32 |
| 3.7 KIT-6 como adsorvente de CO ₂ | 33 |
| 3.8 Outras Aplicações do material Mesoporoso KIT-6 | 33 |
| 4 METODOLOGIA | 35 |
| 4.1. Síntese do material mesoporoso do tipo KIT- 6 | 35 |
| 4.2. Otimização da síntese padrão do KIT- 6 | 36 |
| 4.2.1. Tempo de dissolução do direcionador Orgânico | 36 |
| 4.2.2. Tempo de formação do gel de síntese | 36 |
| 4.2.3. Tempo de envelhecimento do gel de síntese | 36 |
| 4.2.4. Álcool de síntese | 36 |
| 4.2.4. Proporção molar do direcionador orgânico | 37 |
| 4.3 Proposta de Síntese | 37 |
| 4.4 Funcionalização do material mesoporoso KIT-6 | 38 |
| 4.5 Caracterizações | 39 |
| 4.6. Adsorção de CO ₂ | 41 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 43 |
| 5.1. Otimização de Parâmetros Físicos | 43 |
| 5.1.1 Propriedades Estruturais | 44 |
| 5.1.2. Propriedades Texturais | 56 |

| | |
|---|-----------|
| 5.1.3. Propriedades Morfológicas | 61 |
| 5.2. Otimização de Parâmetros Químicos..... | 64 |
| 5.2.1 Propriedades Estruturais | 65 |
| 5.2.2. Propriedades Texturais | 73 |
| 5.2.3. Propriedades Morfológicas | 76 |
| 5.3. Proposta de síntese | 77 |
| 5.4. Caracterização dos adsorventes | 78 |
| 5.5 Testes de adsorção de CO ₂ | 84 |
| 6 CONCLUSÕES..... | 88 |
| 7 REFERÊNCIAS | 90 |

1. INTRODUÇÃO

O aquecimento global é problema ambiental que gera vários impactos, tais como: derretimento de calotas polares (SANTOS; RONCONI, 2014), aumento do nível do mar e mudanças severas nos padrões climáticos do planeta. O aquecimento global acontece devido a intensificação do efeito estufa, um efeito natural que é provocado por diversos gases, chamados de gases do efeito estufa (GEE), dentre eles se encontra o gás carbônico (CO₂), sendo esse considerado o principal causador do aquecimento global (ZHANG et al., 2014).

A fonte de CO₂ representa 72 % das emissões totais de gases do efeito estufa. Devido a problemática do aquecimento global, grandes esforços são dedicados a desenvolver técnicas para a redução de emissões de gases do efeito estufa, especialmente para a captura e armazenamento de CO₂ (LIU et al, 2010), e uma opção interessante é a técnica de adsorção utilizando materiais porosos funcionalizados (YUE et al., 2006; SANZ et al., 2012; JING et al., 2014).

Dentre os materiais porosos, os mesoporosos têm recebido muita atenção devido às suas propriedades únicas e variada aplicabilidade (VALLE-VIGÓN; SEVILLA; FUERTES, 2013), tais como: catálise, adsorção, troca iônica e fabricação de materiais funcionais avançados (PRABHU et al., 2009; JO; KIM; RYOO, 2009). Destacam-se nessa classe o SBA-15 e o MCM-41 que possuem uma estrutura de poros hexagonal altamente ordenada (SANTOS, 2012; SCHWANKE; PERGHER, 2012).

Recentemente um novo material tem sido intensamente investigado por acadêmicos e indústrias, o material do tipo KIT-6 (*Korea Advanced Institute of Science and Technology-6*) (KALBASI e MOSADDEGH, 2012). Esse material apresenta um largo diâmetro médio de poro, espessura de parede por volta de 4-6 nm, estrutura simétrica cúbica tridimensional *Ia3d* (BOULAOUED et al., 2012), grande volume de poro, uma área específica elevada, uma rede interpenetrante bicontínua de canais e microporos complementares com cerca de 1,8 nm que interligam os mesoporos (DOU et al., 2011; QIAN et al., 2012). A estrutura em 3D do KIT-6 e a sua resistência ao bloqueio dos seus poros, o tornam um excelente candidato para adsorção e reações catalíticas (KARTHIKEYAN; PANDURANGAN, 2012).

A síntese do KIT-6 foi relatada por Kleitz e colaboradores no ano de 2003. A sua síntese convencional é realizada em meio ácido, utilizando o ácido clorídrico (HCl), o copolímero tribloco P123 como direcionador da estrutura, o tetraetilortosilicato (TEOS) como fonte de sílica e o butanol como um co-solvente e co-direcionador. As

sínteses tradicionais desses materiais porosos seguem tempos pré-estabelecidos, e a sua duração pode ocasionar custos, principalmente com energia elétrica, devido ao uso de determinados equipamentos nos procedimentos da síntese. Um estudo visando a diminuição do tempo de síntese para esses materiais é pertinente, pois como visto por Impéror-Clerc et al. (2008) para materiais similares, as micelas do direcionador P123 já estão presentes nos primeiros minutos da síntese e antes de 30 minutos de síntese já se consegue observar a fase hexagonal dos materiais estudados. Além do tempo de síntese esses materiais apresentam uma série de parâmetros que são de grande importância no resultado final da síntese, dentre eles estão o direcionador orgânico e o álcool.

Os materiais mesoporosos apresentam características interessantes para aplicações em adsorção, devido principalmente, à sua boa área específica e boa estabilidade térmica. A técnica de adsorção pode ocorrer de duas formas: física ou química. Os materiais porosos podem ser funcionalizados, modificando sua superfície com grupos funcionais orgânicos, como por exemplo, aminas, aumentando a sua capacidade de adsorção e sua seletividade devido à grande afinidade das aminas com moléculas de CO₂ (CHEN; KIM; AHN, 2014). Essas aminas podem ser incorporadas a sílica por impregnação, inserção pós-síntese ou co-condensação (SANTOS; RONCONI, 2014). O número de trabalhos com essa proposta tem aumentado nos últimos anos utilizando aminas primárias, secundárias e terciárias (LIU et al., 2010; SANZ et al., 2012; MINJU et al., 2015). Dentre as aminas utilizadas encontra-se a 3-Aminopropiltrimetoxissilano (APTMS), sendo relatados trabalhos que mostram a eficiência desses adsorventes na captura de moléculas de CO₂ (WEI, et al., 2008; KO; SHIN; CHOI, 2011; ZHAO)

Dessa forma, o presente trabalho visa a otimização do material mesoporoso KIT-6 através de variações nos parâmetros da sua síntese e o seu uso como adsorvente na captura de CO₂, com o intuito de contribuir com o avanço no estudo desse material tão promissor e ao mesmo tempo contribuir com a redução desse problema ambiental.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral:

Otimizar o processo de síntese do material mesoporoso do tipo KIT- 6 com o intuito de diminuir os custos de síntese e funcionaliza-lo com aminas a fim de avaliar o seu potencial de adsorção de gás carbônico (CO₂).

2.2 Objetivos Específicos:

- Sintetizar o material KIT- 6 seguindo procedimento padrão obtido na literatura;
- Otimizar a síntese do material KIT- 6, modificando os tempos de: dissolução do direcionador orgânico, formação e envelhecimento do gel de síntese;
- Avaliar o tipo de álcool utilizado na síntese, variando o tradicional butanol por metanol, etanol, propanol e pentanol;
- Variar a proporção de direcionado orgânico na síntese do KIT-6, modificando a proporção padrão de 0,017 mol para 0,012 e 0,022 mol.
- Propor uma nova síntese do material mesoporoso KIT-6 a partir dos resultados obtidos nas etapas de otimização;
- Caracterizar os materiais obtidos através das técnicas de DRX, TG/DTG, DSC, FTIR, adsorção/dessorção de N₂, MEV e MET.
- Avaliar a capacidade de captura de CO₂ do material obtido via síntese padrão;
- Funcionalizar o material KIT-6 obtido através da síntese típica com 3-Aminopropiltrimetoxisilano (APTMS) e avaliar a capacidade de adsorção na captura de CO₂.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nessa sessão introdutória serão abordados os principais pontos que norteiam o trabalho. Eles estão divididos em: Efeito estufa e aquecimento global; Principais fontes e processos para captura de CO₂; Materiais nanoporosos; Material mesoporoso do tipo KIT-6; Síntese do KIT-6; Adsorção de CO₂ com materiais mesoporosos; KIT-6 como adsorvente de CO₂ e outras aplicações do material mesoporoso KIT-6.

3.1 Efeito estufa e aquecimento global

A terra recebe energia solar na forma de radiação visível (luz), no qual parte dessa radiação solar é absorvida pela superfície terrestre e a outra parte é refletida na forma de radiação na região do infravermelho. Entretanto, ao chegarem à atmosfera, alguns gases absorvem parte dessas radiações e o restante é emitido de volta para o espaço. Este processo de absorção e emissão de radiação infravermelha provoca um aumento na temperatura da superfície terrestre, resultando num efeito estufa natural, e ao contrário do que se acredita, é extremamente importante para a preservação da vida na terra (VANIN, et al., 2016). Figura 3.1 apresenta de forma ilustrativa este efeito.

Figura 3.1. Esquema ilustrativo do Efeito Estufa



Fonte: BARBOSA, 2009

A atmosfera da terra é constituída por vários gases, dentre eles destacam-se o dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O) e ozônio (O₃) que absorvem e emitem radiações infravermelhas, contribuindo com o efeito estufa e sendo denominados assim como gases do efeito estufa (GEE) (SIGNOR; PISSIONE; CERRI, 2014). Esses gases são de extrema importância para a vida na terra, porém, o crescente aumento nas suas concentrações tem potencializado o efeito estufa natural, mudado a química da atmosfera e acelerado o fenômeno que chamamos de aquecimento global (ALVES, 2014).

O acréscimo de temperatura gerado pelo aquecimento tem gerado inúmeros problemas ambientais, tais como: Desequilíbrio de Ecossistemas, desertificação, derretimento das calotas polares, queimadas, tempestades, dentre outros (SANTOS; RONCONI, 2014). O Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC), em seu último relatório, em 2014, relata que a concentração de gases do efeito estufa é a maior dos últimos 800 mil anos, e se nada for feito, até 2100 a temperatura média da terra aumentará em 5°C.

3.2 Principais fontes e processos para a captura de CO₂

O dióxido de carbono é muito importante para o reino vegetal, pois é essencial na realização da fotossíntese das plantas.

Este gás pode ser utilizado de várias formas, tais como:

- Usado comercialmente em bebidas e extintores de incêndio;
- Usado industrialmente na fabricação de Ureia como um fertilizante;
- Utilizado na fabricação de poliuretanos;
- Utilizado em processos químicos para a fabricação de metanol.

O CO₂ é liberado na respiração dos seres vivos, planta e micro-organismos, e em grandes quantidades (a nível antrópico) na queima de combustíveis fósseis, como: gasolina, diesel, querosene, carvão mineral e vegetal. A emissão antrópica do CO₂ representa 72 % das emissões totais de gases do efeito estufa e está diretamente ligada, principalmente, com as indústrias, com o uso de automóveis e as queimadas (SANZ et al., 2012). Em um observatório em Mauna Loa, no Havaí, determinou-se que a concentração atmosférica do CO₂ atingiu 400 ppm em 2014, podendo chegar a 450 ppm nos próximos anos, se isso ocorrer, a temperatura média da terra pode aumentar em até 2°C (KISHOR; GHOSHAL, 2015).

As três principais tecnologias para remediar o gás carbônico antropogênico, são elas: captura de CO₂ pós-combustão, captura de CO₂ pré-combustão e combustão de oxigênio (SAMANTA et al., 2012; DUTCHER; FAN; RUSSEL, 2015).

- Na tecnologia de pós-combustão, os combustíveis fósseis são queimados e então o CO₂ é capturado a partir do gás efluente;
- Na captura de CO₂ por pré-combustão, o combustível fóssil é gaseificado e reage em um reator de deslocamento de gás de água, produzindo H₂ e CO₂. O CO₂ é capturado, enquanto o H₂ é usado para a produção de energia;
- A combustão de oxigênio utiliza o O₂ puro ou quase puro para a combustão, de tal forma que, principalmente, o CO₂ e o H₂O são produzidos (KERNASARI et al., 2013).

Dentre as técnicas descritas a de pós-combustão é a mais utilizada, fazendo uso, principalmente de adsorventes sólidos (D'ALESSANDRO et al., 2010).

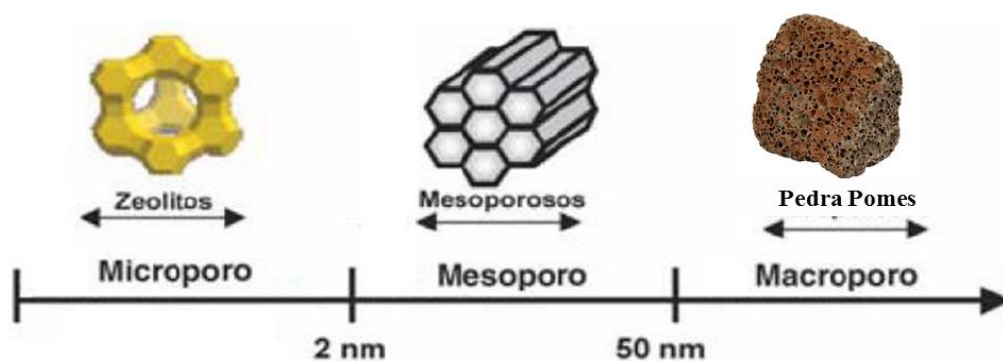
3.3 Materiais Nanoporosos

Os materiais Nanoporosos, podem ser classificados, segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), como:

- Microporosos: Quando apresentam porosidade menor que 2 nm;
- Mesoporosos: Quando apresentam porosidade entre 2 e 50 nm;
- Macroporosos: Quando apresentam porosidade maior que 50 nm.

A Figura 3.2 apresenta de forma ilustrativa a classificação de materiais nanoporosos conforme a IUPAC.

Figura 3.2. Classificação dos materiais porosos segundo a IUPAC.



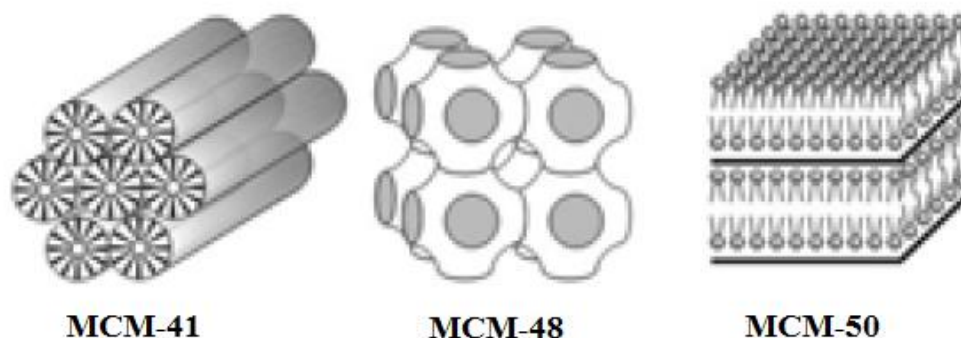
Fonte: Adaptado de SANTOS, 2012.

Os primeiros trabalhos a respeito de materiais nanoporosos começaram com os estudos dos materiais microporosos denominados zeólitas. O termo zeólita deriva do grego *ZÉO LÍTHOS*, que significa pedra que ferve. Esses materiais apresentam diâmetros em torno de 0,3 a 2 nm, são compostos de aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, constituída por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados entre si pelos átomos de oxigênio. Em 1932 Mc Bain, revolucionou o mundo dos materiais nanoporosos ao utilizar o termo “Peneira Molecular” após constatar que grupos de Zeólitas conseguiram separar moléculas a partir dos seus diâmetros. Em 1962 os estudos sobre materiais zeolíticos tiveram uma crescente graças ao seu uso como catalisadores no craqueamento de petróleo, sendo desenvolvidos vários estudos sobre esses materiais (PINE, 1984; CORMA et al., 2001; NEZAMZADEH-EJHIEH; KHORSANDI, 2014).

As Zeólitas apresentam inúmeras aplicações, porém, o tamanho muito pequeno dos seus poros impossibilita o seu uso em aplicações com moléculas maiores, e foi devido a isso que se houve a necessidade de se aprimorar os estudos a respeito de materiais nanoporosos, e sintetizar materiais com poros maiores (ALOTHMAN, 2012).

Em 1992 um grupo de cientistas da *Móbil Oil Corporation* desenvolveu uma série de materiais com poros maiores que 2 nm, na qual denominaram de família M-41S. Essa família é composta pelos materiais: MCM-41, que possui estrutura hexagonal com grupo de simetria espacial $P6mm$ e sistema unidirecional de poros; MCM-48, que possui estrutura cúbica com grupo de simetria espacial $Ia3d$ com poros interconectados em sistema tridimensional; e o MCM-50, com estrutura lamelar, sem grupo espacial de simetria (SCHWANKE; PERGHER, 2012). A Figura 3.3 apresenta os materiais da família M-41S e suas respectivas estruturas.

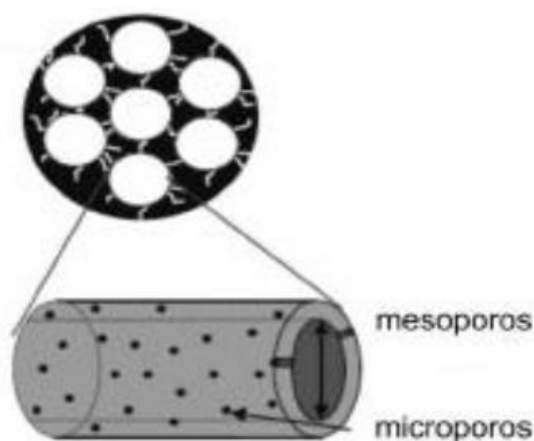
Figura 3.3. Estruturas dos materiais da família M41S.



Fonte: SCHWANKE; PERGHER, (2012).

Outra família muito importante dentre os materiais mesoporosos é a família SBA, sendo essa família composta por materiais a base de silício, com estrutura de poros altamente ordenada, com diâmetro médio de poros que vão de 2 a 30 nm e alta estabilidade térmica e hidrotérmica (ZHAO, et al. 1998a, b). Dentre os materiais da família SBA, o que mais se destaca é o mesoporoso SBA-15, que possui estrutura hexagonal com grupo de simetria espacial $P6mm$ e sistema unidirecional de poros, semelhantes ao MCM-41, porém a sua síntese ocorre em meio ácido, e o mesmo apresenta microporos que interligam os seus mesoporos. A Figura 3.4 apresenta a estrutura do SBA-15, e o seu sistema de poros.

Figura 3.4. Ilustração da estrutura e do sistema de poros do SBA-15.



Fonte: GRECCO et al., (2013)

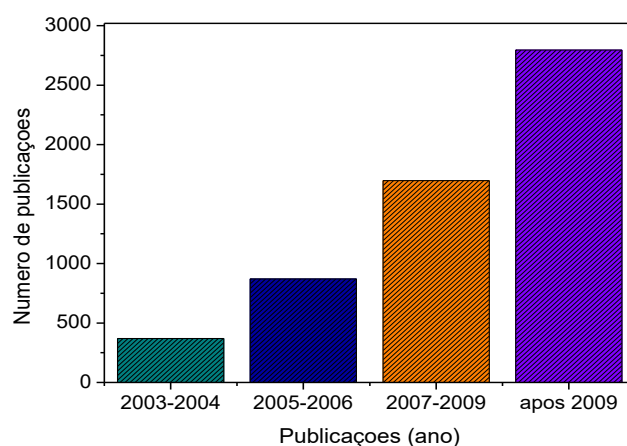
3.4 Material Mesoporoso do tipo KIT-6:

Os materiais mesoporosos tem ganhado destaque nos últimos anos e com isso intensificam-se os estudos nessa área a fim de sintetizar materiais com diferentes estruturas.

Um material que vem chamando a atenção de pesquisadores e indústrias é o material mesoporoso do tipo KIT-6. Esse material teve a sua primeira síntese relatada por Kleitz e colaboradores no ano de 2003, sendo esse material de uma série bem mais recente do que outros tão estudados, como o MCM-41 e o SBA-15. O KIT-6 recebe esse nome, pois sua descoberta se deu no Instituto Avançado de Ciência e Tecnologia

da Coreia (*Korea Advanced Institute of Science and Technology-6*) (KALBASI; MOSADDEGH, 2012). Esse material apresenta um crescente número de publicações encontradas na literatura. A Figura 3.5 apresenta uma estimativa do número de publicações referentes ao KIT-6, de 2003 até 2015.

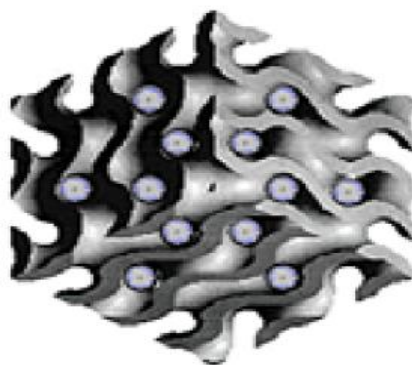
Figura 3.5. Estimativa do número de publicações sobre o KIT-6 desde sua descoberta até os dias atuais.



Fonte: SANTOS et al., 2016

O mesoporoso KIT-6 é um material a base de silício e oxigênio, possuiu estrutura cúbica, com grupo de simetria espacial $Ia3d$ com poros interconectados em sistema 3D, semelhante ao MCM-48, porém apresentam poros maiores, maior estabilidade térmica e hidrotérmica e um sistema de microporos (com diâmetro médio de 1,8 nm) que interligam os mesoporos (RAMANATHAN et al., 2013). Esse material apresenta largo diâmetro de poro, que pode variar entre 4 e 12 nm, espessura da parede de sílica por volta de 4 a 6 nm e uma área específica elevada (BOULAOUED et al., 2012). A Figura 3.6 apresenta de forma ilustrativa a estrutura do KIT-6.

Figura 3.6. Representação da estrutura cúbica do material mesoporoso KIT-6.



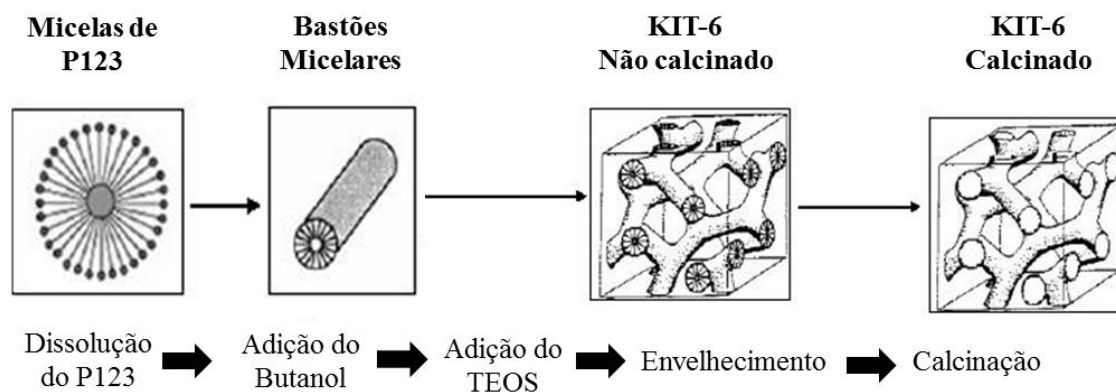
KIT-6

Fonte: Adaptado de (WEI et al., 2010).

3.5 Síntese do KIT-6

A síntese desse material ocorre em meio ácido, seguindo rota hidrotérmica, utilizando o tetraetilortosilicato (TEOS) como fonte de sílica, o copolímero tribloco Pluronic, P123, ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) e o Butanol como co-solvente e co-diecionador. A síntese consiste na dissolução do P123 em água e ácido clorídrico (HCl), e permanece em agitação constante a 35°C durante 6 horas. Em seguida adiciona-se o butanol e a mistura permanece em agitação nas mesmas condições durante 1 hora. Logo após, adiciona-se o TEOS e a mistura é mantida nas mesmas condições por 24 horas. Posteriormente, o gel obtido passa pelo tratamento hidrotérmico na temperatura de 100°C por mais 24 horas. Ao final, o material é filtrado a vácuo, seco a temperatura ambiente e calcinado. Essa síntese é considerada tradicional para esse material e foi descrita pela primeira vez por Kleitz et al. (2003). Não há relatos na literatura a respeito da modificação no processo de síntese, sendo relatados inúmeros trabalhos seguindo o procedimento descrito anteriormente (TSONCHEVA et al., 2009; SONI et al., 2009; CALIN et al., 2010; BOULAOUED, A. et al., 2012; HUSSAIN, M. et al., 2013; WANG, J. et al., 2015). A Figura 3.7 ilustra de forma esquemática a síntese do KIT-6.

Figura 3.7. Ilustração do procedimento de síntese do KIT-6.



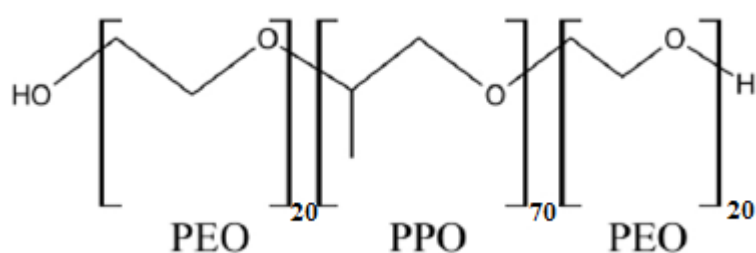
Fonte: Autor, 2017.

Cada reagente tem um papel fundamental na síntese do KIT-6, tendo influência direta na formação da estrutura típica desses materiais. A seguir serão apresentados cada um deles: direcionador orgânico, fonte de sílica e álcool, bem como, os principais parâmetros e o mecanismo de síntese desse material.

3.5.1 Direcionador Orgânico

Os direcionadores possibilitam a criação de materiais com poros de diferentes tamanhos e morfologias definidas, os quais podem produzir canais que permeiam o material. As moléculas dos surfactantes em água formam micelas que servem de molde para a obtenção desse tipo de material mesoestruturado (ZHAO et al., 2007). A alteração da proporção molar do direcionador orgânico pode influenciar na formação micelar e no tamanho das micelas, afetando a formação dos canais desses materiais. De acordo com o seu balanço de cargas elétricas os surfactantes podem ser catiônicos, aniônicos e não iônicos. Na síntese do KIT-6 é empregado o P123, um direcionador não iônico, sendo relatado na literatura somente o uso desse precursor (PRABHU, A. et al., 2009; DOU, Y. et al., 2010; RAMANATHAN et al., 2013). Porém, encontram-se trabalhos utilizando outros direcionadores para materiais similares. Em um trabalho realizado por Cao et al. (2009), os autores substituíram o P123 na síntese do SBA-15 por copolímeros de Poli-óxido de etileno (EO) e poli-acrilato de metilo (MA), e os mesmo obtiveram bons resultados, relatando uma material com estrutura hexagonal e boa distribuição média de poros. Com a mesma proposta de substituição do P123, Bennadja et al. (2001) utilizaram diferentes copolímeros tribloco, como, P103 (EO₁₇PO₆₀EO₁₇) e L64(EO₁₃PO₃₀EO₁₃) na síntese do SBA-15. Eles relataram materiais com propriedades texturais diferentes conforme as mudanças nas unidades de poli-óxido de etileno (EO). A estrutura do P123 é apresentada na Figura 3.8.

Figura 3.8. Representação da molécula de P123.



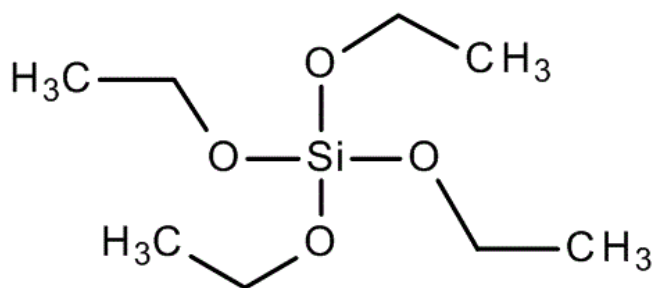
Fonte: Adaptado de SOLER-ILLIA et al., 2003.

3.5.2 Fonte de Sílica

A fonte de sílica tem a função de ser o material base da qual será formada as paredes do material poroso. Numa síntese típica de KIT-6 se utiliza o Tetraetilortosilicato, mas conhecido como TEOS, de fórmula molecular Si(OC₂H₅)₄. Esse precursor apresenta como principais vantagens, quando comparado a outras fontes

de sílica, um baixo custo e menor toxicidade. De forma geral se utiliza o TEOS como fonte de sílica na síntese do KIT-6 (KLEITZ et al., 2003; KLEITZ et al., 2010; HUSSAIN, M. et al., 2013), sendo relatado apenas um trabalho sobre a modificação da fonte de sílica, desenvolvido por Jo, Kim e Ryoo (2009), na qual os autores substituíram o TEOS por uma sílica de baixo custo (Water glass) e conseguiram sintetizar o KIT-6 com boas propriedades estruturais, texturais e morfológicas. Para materiais similares, como o SBA-15 existem bem mais relatos da modificação do TEOS como fonte de sílica (KANG; RHEE, 2005; CHAREONPANICH et al., 2007; IGLESIAS et al., 2008). A Figura 3.9 apresenta a estrutura do TEOS.

Figura 3.9. Representação da molécula de Tetraetilortosilicato (TEOS)



Fonte: Autor, 2017.

3.5.3 Álcool

Diferente de materiais similares como o SBA-15, o KIT-6 necessita de um co-direcionador de estrutura, e para isso utiliza-se o Butanol (C₄H₁₀O). A presença do álcool tem a função de influenciar o comportamento das micelas do surfactante, sendo de fundamental importância para a formação dos canais do KIT-6 (WANG et al., 2009).

Quanto mais longa for a cadeia do álcool, mais facilidade ele terá de atuar como um co-tensioativo e assim poder se colocar no núcleo da micela, resultando no aumento do seu tamanho. Se a cadeia do álcool for curta, maior será a probabilidade de atuar como um co-solvente (SANTOS et al., 2016). O uso do butanol leva em consideração essas características, pois esse álcool de cadeia média tem função primordial na formação da mesoestrutura e curvatura dos canais bi contínuos do KIT-6. A síntese do KIT-6. Na literatura não se encontra nenhum estudo a respeito da substituição do butanol na síntese do KIT-6, utilizando-o sempre como o álcool padrão (PRABHU et

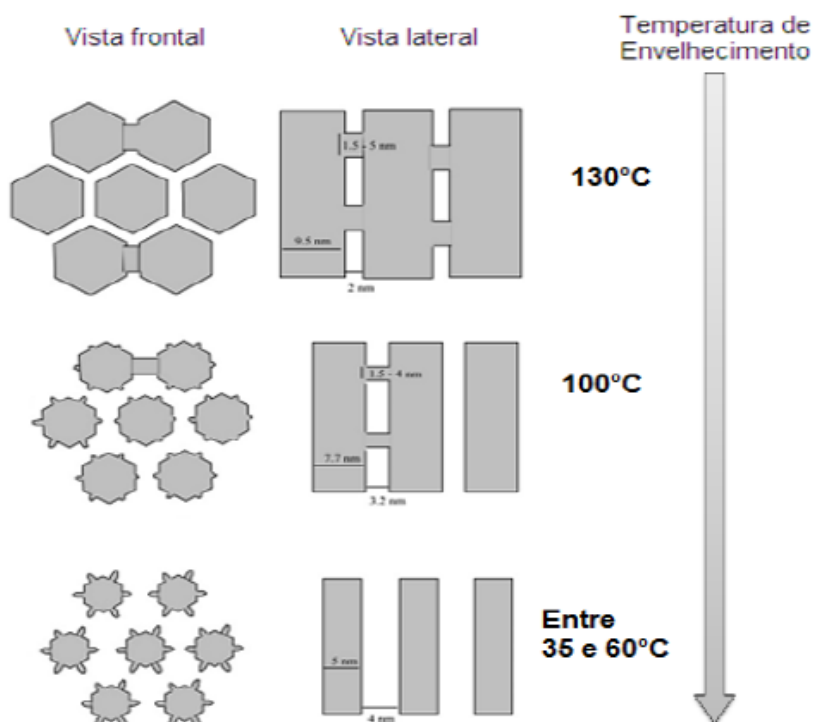
al., 2009; KARTHIKEYAN; PANDURANGAN, 2012; RAMANATHAN et al., 2013). Porém materiais com estrutura cúbica semelhante, como o MCM-48 faz uso do etanol em sua síntese (GUAN; NUR; ENDUD, 2006). Em um estudo realizado por Gallis e Landry (1997), os autores modificaram a proporção do etanol na síntese do MCM-48, e relataram mudanças significativas na estrutura e propriedades texturais do material final. Outro resultado importante do estudo, conclui que quantidades menores de etanol não favorecem a formação do MCM-48, obtendo-se nessas condições uma estrutura hexagonal do tipo MCM-41.

3.5.4 Principais parâmetros da síntese do KIT-6:

Além dos reagentes básicos existe uma serie de parâmetros que podem influenciar a formação de materiais mesoestruturado como o KIT-6, como: agitação, tempo e temperatura. Na literatura não existe relatos sobre estudos a respeito da modificação desses parâmetros para o KIT-6, porém pode-se ter uma noção ao analisar estudos de materiais similares.

A Temperatura tem importância fundamental na síntese desses materiais, podendo influenciar diretamente nas características e propriedades do material final. Estudos realizados por Galarneou et al. (2003) relatam, que para o SBA-15, ao modificar as temperaturas de envelhecimento da síntese de 60, 80, 100 e 130 °C, em temperaturas acima de 80 °C, os mesoporos tendem a aumentar de tamanho, mas em contrapartida, diminuem a espessura das paredes de sílica. Através desse estudo eles constataram que na temperatura de 130°C não há presença de microporos complementares, em 100°C há existência de microporos e os mesmo possuem conectividade entre os mesoporos e a temperaturas abaixo de 60° há existência de microporos, porém não há interconectividade com os mesoporos (Figura 3.10). Estudos como esses ajudam a estimar um possível comportamento para o KIT-6, devido o mesmo também apresentar microporosidade.

Figura 3.10. Relação entre o temperatura de envelhecimento e a formação dos poros no SBA-15.

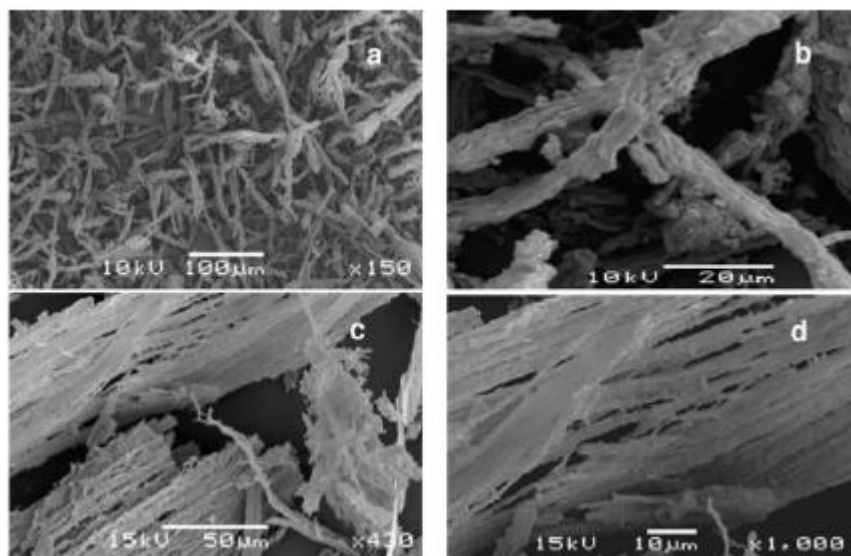


Fonte: SANTOS, 2013.

Cada etapa da síntese desses materiais segue um tempo pré-determinado, onde cada espaço de tempo influencia desde a formação micelar até a calcinação desses materiais. O tempo inicial da síntese do KIT-6 é necessário para a dissolução do P123 e formação micelar, após a adição da fonte de Si ocorre a formação da estrutura típica desses materiais. Em estudos realizados por Impéror-Clerc et al. (2008), para o SBA-15, relatam que nos primeiros 5 minutos de síntese já se encontram as micelas esféricas formadas pela dissolução do P123, em um período entre 5 e 23 minutos já se encontram micelas cilíndricas e após os 23 minutos já se obtém o arranjo hexagonal característico do SBA-15.

A agitação da síntese desses materiais também é um parâmetro importante na síntese de mesoporosos, tendo influência direta na morfologia desses materiais. Essa característica pode ser visto ao analisar o trabalho desenvolvido por Pitchumani et al. (2005). Para o SBA-15 eles constataram que em sínteses realizadas com agitação vigorosa os materiais formados apresentaram morfologia semelhante a fibras, já em sínteses realizadas com agitação lenta a morfologia encontrada foi semelhante a feixes. As morfologias encontradas nesse estudo podem ser vistas na Figura 3.11.

Figura 3.11. Imagens de MEV da morfologia em Fibras (a e b) e da morfologia em feixe (c e d).



Fonte: PITCHUMANI et al., 2005.

3.5.5 Mecanismo de formação do KIT-6

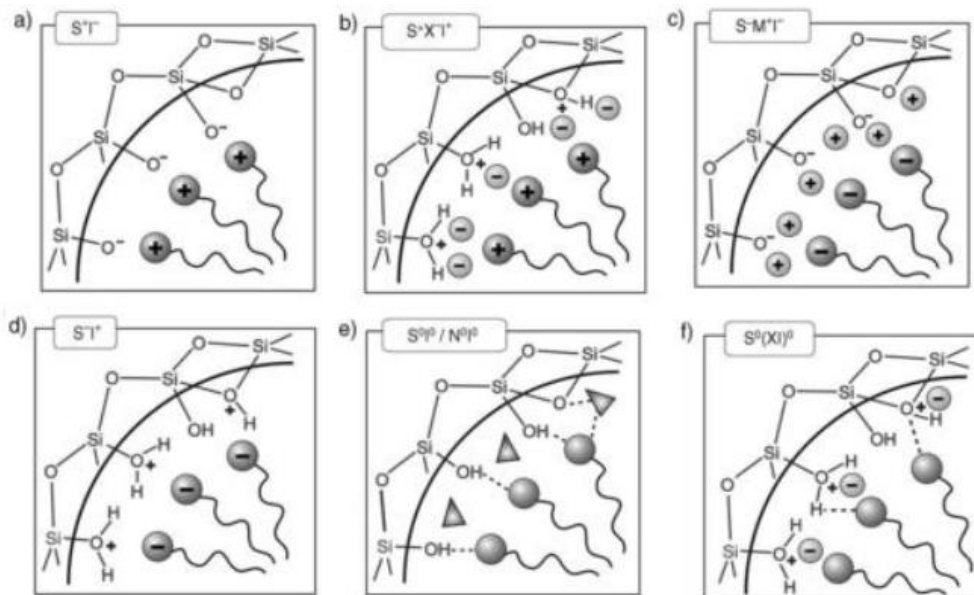
O mecanismo de formação do KIT-6 não é muito detalhado, mas o que se sugere na literatura é que siga um procedimento semelhante ao de materiais similares como o SBA-15. Os mecanismos mais atuais para esses materiais se baseiam inicialmente na formação de micelas, compostas por materiais orgânicos (P123), onde esses materiais possuem interações eletrostáticas com a fase inorgânica. Basicamente existem 6 tipos de interações existentes, dependendo das cargas envolvidas. Os surfactantes são agrupados de acordo com sua carga: catiônicos (S⁺), aniônicos (S⁻) ou não iônicos (S⁰). As espécies inorgânicas positivamente (I⁺) ou negativamente (I⁻) carregadas (Si, Al, Mg, Fe, etc.) (SCHWANKE; PERGHER, 2012). As rotas de sínteses podem ser determinadas, como:

1. **Rota (S⁺I⁻):** Surfactantes catiônicos interagem com espécies inorgânicas carregadas negativamente. Esta é rota de síntese é característica para materiais do tipo MCM-41 e MCM-48.
2. **Rota (S⁻I⁺):** Surfactantes aniônicos interagem com espécies inorgânicas carregadas positivamente.

3. **Rota ($S^+X^-I^+$):** Nessa interação tanto o surfactante quanto a espécie inorgânica possuem carga positiva e necessita de um contra íon carregado negativamente. Essa interação é característica de meios ácidos na presença de ânions halogênicos ($X^- = Cl^-, Br^-$).
4. **Rota ($S^-M^+I^+$):** Nessa interação tanto o surfactante quanto a espécie inorgânica possuem carga negativa e necessita de um contra íon carregado positivamente. Essa interação é característica de meios básicos na presença de cátions alcalinos ($M^+ = Na^+, K^+$).
5. **Rota (S^0I^0/ N^0I^0):** Nessa interação tanto o surfactante quanto a espécie inorgânica não possuem carga e a interação que ocorre geralmente é por ligações de Hidrogênio.
6. **Rota ($S^0(XI)^0$):** Nessa rota ocorre tanto interações eletrostáticas quanto ligações de Hidrogênio. Essa rota é característica para materiais do tipo SBA-15.

A Figura 3.12 apresenta de forma ilustrativa os tipos de interação que ocorre entre o surfactante e as espécies inorgânicas.

Figura 3.12. Ilustração das principais rotas de síntese dos materiais mesoporosos.



Fonte: HOFFMANN et al., 2006

A rota mais aceita para o KIT-6 é a ($S^0(XI)^0$), onde se tem uma mistura de interações eletrostáticas e ligações de Hidrogênio. A Figura 3.15 f) ilustra o mecanismo de formação do KIT-6.

3.6 Adsorção de CO₂ com materiais mesoporosos

Os adsorventes para a captura de CO₂ podem ser classificados em dois grupos: adsorventes físicos e adsorventes químicos (KRUTKA; SJOSTROM; BUSTARD, 2008). Adsorventes físicos, tais como carvão ativado e zeólitas (PARK et al., 2014; ZHANG.; WU; JIANG, 2014) agem como peneiras moleculares e adsorvem CO₂ sobre suas superfícies. Os adsorventes químicos podem reagir quimicamente com CO₂. A maioria deles são materiais funcionalizados com aminas (KRUTKA; SJOSTROM; BUSTARD, 2008). Podem-se encontrar inúmeros estudos na literatura a respeito da adsorção de CO₂ com os mais diversos materiais (YUE et al., 2006; AN; ROSI, 2010; NUGENT et al., 2013;).

Um dos materiais mais estudados a respeito de adsorção de CO₂ são os carbonos ativados, sendo considerados em inúmeros trabalhos como comparativo na adsorção desses gases. Encontram-se trabalhos muito antigos a respeito da captura de gás carbônico através desses materiais (CHUE et al., 1995; CAZORLA-AMORÓS; ALCANIZ-MONGE; LINARES-SOLANO, 1996; CHEN et al., 1997). Apesar de sua aplicação ser bem conhecida, esses materiais ainda são muito utilizados para tal aplicação. Em estudos mais recentes, realizados por Wickramaratne e Jaroniec (2013), foram sintetizadas esferas de carbono ativadas (ACS) contendo diâmetros de 200 a 420 nm e área específica bastante elevada (de 730 a 2930 m² / g). Foram encontradas capacidades de adsorção de CO₂ incrivelmente elevadas, nestas esferas de carbono ativado (4,55 e 8,05 mmol / g), em condições de 1 bar e duas temperaturas, 25 e 0 °C, respectivamente.

Além dos carbonos ativados, os materiais microporosos também são muito utilizados na captura de CO₂, encontrando-se estudos muito recentes, como o desenvolvido por Chen e Ahn (2014) que publicaram um trabalho no qual eles sintetizaram a Zeólita LTA mesoporosa (Meso-LTA) utilizando um surfactante organossilano, o dimetiloctadecil [3- (trimetoxisilil) propil] de cloreto de amônio, como um agente gerador de mesoporos, e posteriormente compararam-no com uma Zeólita LTA apenas microporosa na adsorção de CO₂. O adsorvente Meso-LTA mostrou cinética de adsorção de gás carbônico mais rápida, a 1 bar, e maior capacidade de adsorção de CO₂

sob alta pressão. Em outro estudo realizado, Bezerra et al. (2014) utilizaram a zeólita 13X funcionalizada com monoetanolamina (MEA) na captura de CO₂. Nesse trabalho as isotermas de CO₂ foram estudadas em um aparelho gravimétrico até 10 bar a 298 e 75°C. Eles concluíram que à temperaturas de quase zero, parte do gás carbônico adsorvido reage com grupos amino disponíveis e que a capacidade de adsorção aumenta com o aumento da temperatura para o adsorvente com maior quantidade de MEA. Utilizando também a Zeólita 13X, Zhang et al. (2010) fizeram um estudo comparativo com o carvão ativado em uma gama de pressão de 0-30 bar utilizando método de adsorção gravimétrica. Os resultados mostraram que, a pressões muito baixas, as quantidades de CO₂ adsorvidos sobre a zeólita 13X eram superiores às encontradas para o carvão ativado, enquanto que a baixas pressões acontecia o comportamento inverso.

Além dos sólidos microporosos, encontram-se vários trabalhos na literatura sobre adsorção de gás carbônico utilizando materiais mesoporosos funcionalizados, como o MCM-41 (LIU et al., 2013; LOGANATHAN; TIKMANI; GHOSHAL, 2013) e o SBA-15 (CHANG et al., 2003; OLEA et al., 2013). No trabalho desenvolvido por Harlick e Sayari (2007), o MCM-41 foi impregnado com a 3- [2- (2-aminoetilamino) etilamino] propiltrimetoxissilano (TRI) e testado na captura de CO₂. O adsorvente sintetizado apresentou capacidade de adsorção de 2,65 mmol / g a 25 ° C e 1,0 atm. Com o mesmo intuito Zhao et al. (2013), utilizaram o material mesoporoso SBA-15 funcionalizado com tetraetilenopentamina (TEPA) por via úmida. Os autores realizaram as adsorções pelo método termogravimétrico, sobre uma gama de pressão parcial de CO₂ de 10-100 KPa e uma gama de temperatura de 30-100 ° C sob pressão atmosférica. Os autores relataram que a SBA-15 contendo 60% em peso de TEPA apresentou a mais elevada capacidade de adsorção de CO₂ (5,22 mmol / g) em CO₂ puro e húmido, e a temperatura mais favorável para a adsorção foi a 75 ° C.

Outros materiais bastante investigados na captura de CO₂ são os MOF's . No estudo realizado por Saha et al. (2010), realizou-se um comparativo na adsorção de CO₂, CH₄ e N₂O entre a Zeólita 5A e os MOF's 5 e 117. Os autores realizaram adsorções a 298 K e pressões de gás de até 800 Torr. Os resultados encontrados demonstraram que a Zeólita 5A se apresentou como um melhor adsorvente na captura de CO₂ e N₂O, enquanto que para a captura de CH₄ o MOF-117 mostrou melhores resultados. Entretanto, os pesquisadores relataram que a altas pressões os MOF's tem maior capacidade de adsorção, sendo considerados melhores para o armazenamento desses gases.

3.7 KIT-6 como adsorvente de CO₂

O uso de KIT-6 na captura de CO₂ ainda é um assunto pouco relatado na literatura, entretanto existem alguns estudos interessantes nesse sentido.

No estudo desenvolvido em 2010 por Liu e colaboradores, os autores funcionalizaram o material mesoporoso KIT-6 com Tetraetilenopentamina (TEPA), pelo método de pós-síntese. Os autores relataram um aumento de adsorção de CO₂ (a 333K) de 1,5 mmol/g para 2,9 mmol/g, ao se aumentar a quantidade de TEPA de 10 para 50%, determinando que a capacidade de CO₂ adsorvida está diretamente ligada a quantidade de amina funcionalizada. Em um estudo mais recente, desenvolvido por Kishor e Ghoshal (2015), onde os autores impregnaram o KIT-6 com APTES (Aminopropiltriétoxissilano), e realizaram testes na captura de CO₂. Os autores relataram adsorções de até 1,56 mol CO₂/g.

Outro estudo utilizando KIT-6 como adsorvente, porém sem a utilização de aminas, foi realizado por Zhang et al. (2014). Nesse estudo os autores relatam a adsorção de CO₂ utilizando amostras de KIT-6 secas e úmidas, em várias proporções de água. Os autores relataram, em altas pressões, adsorções de até 12,80 mmol/g, 1,88 vezes superior à amostra seca.

3.8 Outras Aplicações do material Mesoporoso KIT-6

Apesar de sua síntese ser mais recente que outros materiais mesoporos muito conhecidos como o SBA-15, MCM-41 e MCM-48, o KIT-6 apresenta várias aplicações reportadas na literatura, principalmente na área da catálise.

No estudo desenvolvido por Soni et al. (2009), o material mesoporoso KIT-6 foi utilizado como suporte para catalisadores de Mo, CoMo e NiMo, para posterior aplicação em processos de desulfurização. Em outro estudo desenvolvido por Falahati et al. (2011) o KIT-6 foi impregnado com aminopropil e utilizado na imobilização de superóxido dismutase (SOD). Zhan et al. (2010) utilizaram o KIT-6 impregnado com Lantânio (La) na oxidação catalítica de estireno.

Em um estudo mais recente realizado por Liu et al. (2016), os autores reportaram o uso do KIT-6, impregnado com molibdênio, como catalisador para oxidação seletiva de propano em acroleína. No mesmo ano os pesquisadores He, Luo e Liu (2016),

impregnaram diversos metais (Mn, Cu, Fe, Cr, Sn), via volume insipiente, no suporte do tipo KIT-6 e testaram os catalisadores na combustão catalítica de Clorobenzeno (CB).

Essas aplicações demonstram a versatilidade desse material e suas inúmeras possíveis aplicações.

4. METODOLOGIA

Nessa sessão serão apresentadas as etapas referentes à metodologia utilizada no trabalho. Esta sessão está dividida em: Síntese do material mesoporoso do tipo KIT-6; Otimização da síntese padrão; Proposta de síntese; Funcionalização do material mesoporoso KIT-6; Caracterizações; Adsorção de CO₂.

4.1. Síntese do material mesoporoso do tipo KIT- 6

O material mesoporoso KIT-6 foi sintetizado utilizando os seguintes reagentes:

- Tetraetilortossilicato (TEOS), como fonte de sílica (Sigma-Aldrich, 98%);
- Copolímero tribloco pluronic (P123), como direcionador (Sigma-Aldrich, PM= 5750 g/mol);
- Ácido Clorídrico (HCl), diluente (Merck, HCl, 37%);
- Butanol, como co-direcionador e co-solvente;
- Água destilada, como solvente.

A amostra de KIT-6 utilizada como padrão, foi sintetizada seguindo técnica tradicional encontrada na literatura (KLEITZ et al, 2003). A síntese ocorreu em condições ácidas através do método hidrotérmico, usando a seguinte proporção molar: 1,000 TEOS; 0,017 P123; 1,83 HCl; 195 H₂O; 1,31 Butanol. Para 200 g de gel, o procedimento de síntese consistiu basicamente em dissolver 6 g do direcionador orgânico do tipo P123 em 220 g de água destilada e 12 g de HCl, sob agitação por 6 horas na temperatura de 35°C. Logo após, adicionou-se 6 g de butanol e a mistura permaneceu em constante agitação por uma hora na mesma temperatura. Posteriormente adicionou-se 11,4 mL da fonte de sílica (TEOS) e deixou a mistura em agitação a 35°C por mais 24 horas. Em seguida o gel de síntese foi colocado em um depósito de teflon dentro de uma autoclave de aço inoxidável e mantido em uma estufa para o tratamento hidrotérmico em condições estáticas e temperatura de 100 °C por 24 horas. Logo após, o material foi lavado com uma solução alcoólica de 2% de HCl e seco a temperatura ambiente. Posteriormente o material foi calcinado a 550° C, com uma rampa de

aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de ar, por 6 horas, para a remoção do direcionador orgânico. A Figura 4.1 apresenta o esquema da síntese tradicional do KIT-6.

4.2. Otimização da síntese padrão do KIT- 6

Modificou-se o procedimento de síntese do KIT-6 partindo da síntese tradicional encontrada na literatura (KLEITZ et al., 2003). Os parâmetros modificados foram: Tempo de dissolução do direcionador orgânico, tempo de formação do gel de síntese, tempo de envelhecimento do gel de síntese, tipo de álcool de síntese e proporção molar do direcionador orgânico. A seguir se descreve as modificações empregadas para cada parâmetro estudado.

4.2.1. Tempo de dissolução do direcionador Orgânico

Modificou-se o tempo de dissolução do direcionador orgânico do tipo P123, partindo do seu tempo tradicional de 6 horas para 4 e 2 horas, na qual as amostras obtidas através desse procedimento foram nomeadas de K4 e K2, respectivamente. A Figura 4.2 apresenta o esquema do procedimento de otimização do tempo de dissolução do P123.

4.2.2. Tempo de formação do gel de síntese

Modificou-se o tempo de formação do gel de síntese, partindo do seu tempo tradicional de 24 horas para 18, 12 e 6 horas, na qual as amostras obtidas através desse procedimento foram nomeadas de KF18, KF12 e KF6, respectivamente. A Figura 4.3 apresenta o esquema do procedimento de otimização do tempo de formação do gel de síntese.

4.2.3. Tempo de envelhecimento do gel de síntese

Modificou-se o tempo de envelhecimento do gel de síntese na estufa, partindo do seu tempo tradicional de 24 horas para 30, 18, 12 e 6 horas, na qual as amostras obtidas através desse procedimento foram nomeadas de KE30, KE18, KE12 e KE6, respectivamente. A Figura 4.4 apresenta o esquema do procedimento de otimização do tempo de envelhecimento do gel de síntese.

4.2.4. Álcool de síntese

Modificou-se o álcool utilizado na síntese, substituindo o álcool usado tradicionalmente, o butanol, por álcoois de cadeias carbônicas menores como o metanol, etanol e propanol e um álcool de cadeia carbônica maior, o pentanol, onde as amostras obtidas através desse procedimento foram nomeadas de KMt, KEt, KPr e KPe, respectivamente. A Figura 4.5 apresenta o esquema do processo de otimização do álcool de síntese.

4.2.4. Proporção molar do direcionador orgânico

Modificou-se a proporção molar do direcionador orgânico P123, alterando a proporção tradicional de 0,017, para 0,012 e 0,022, onde as amostras obtidas através desse procedimento foram nomeadas como K 0,012 e K 0,022, respectivamente. A Figura 4.6 apresenta o esquema do procedimento de otimização da proporção molar do P123.

4.3 Proposta de Síntese

A proposta de síntese foi determinada após a avaliação de todos os resultados obtidos nas etapas de otimização realizadas anteriormente. O procedimento de síntese foi mantido, sendo os parâmetros modificados da seguinte forma:

- Tempo de dissolução do direcionador orgânico reduzido de 6 para 4 horas;
- Tempo de formação do gel de síntese reduzido de 24 para 18 horas;
- Tempo de envelhecimento do gel de síntese reduzido de 24 para 12 horas;
- Proporção Molar do direcionador orgânico reduzida de 0,017 para 0,012 mol.

Denominou-se a amostra obtida através desse método como KIT-6 SP

A Tabela XX apresenta um resumo das principais modificações realizadas na síntese do KIT-6.

Tabela 4.1 Resumo das otimizações realizadas na síntese do KIT-6.

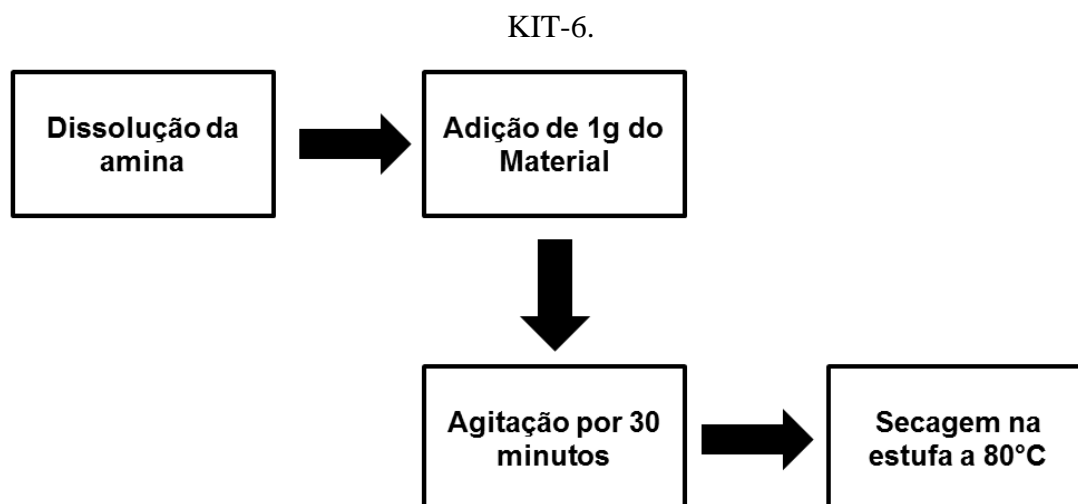
| Amostra | Tempo de dissolução do P123 (h) | Tempo de formação do gel (h) | Tempo de envelhecimento do gel (h) | Álcool | Proporção molar do P123 (mol) |
|----------------|--|-------------------------------------|---|---------------|--------------------------------------|
| KIT-6 | 6 | 24 | 24 | Butanol | 0,017 |
| K4 | 4 | 24 | 24 | Butanol | 0,017 |
| K2 | 2 | 24 | 24 | Butanol | 0,017 |
| KF18 | 6 | 18 | 24 | Butanol | 0,017 |
| KF12 | 6 | 12 | 24 | Butanol | 0,017 |
| KF6 | 6 | 6 | 24 | Butanol | 0,017 |
| KE30 | 6 | 24 | 30 | Butanol | 0,017 |
| KE18 | 6 | 24 | 18 | Butanol | 0,017 |
| KE12 | 6 | 24 | 12 | Butanol | 0,017 |
| KE6 | 6 | 24 | 6 | Butanol | 0,017 |
| KMt | 6 | 24 | 24 | Metanol | 0,017 |
| KEt | 6 | 24 | 24 | Etanol | 0,017 |
| KPr | 6 | 24 | 24 | Propanol | 0,017 |
| KPe | 6 | 24 | 24 | Pentanol | 0,017 |
| K0,022 | 6 | 24 | 24 | Butanol | 0,022 |
| K0,012 | 6 | 24 | 24 | Butanol | 0,012 |
| KIT-6 SP | 4 | 18 | 12 | Butanol | 0,012 |

4.4 Funcionalização do material mesoporoso KIT-6

A fim de utilizar o KIT-6 na captura de CO₂, impregnou-se a amostra padrão com amina 3-aminopropiltrimetóxisilano através do método de excesso de solvente. A metodologia foi adaptada do trabalho desenvolvido por Sanz et al. (2012). Foram utilizadas as concentrações de 5, 10, 15 e 20%, nas amostras calcinadas. O método consistiu em dissolver a fonte de amina em 50 mL de água por aproximadamente 15 minutos e depois adicionar 1g do material mesoporoso, e deixar a mistura em agitação à temperatura ambiente por 30 minutos. Em seguida o material foi seco na estufa a 80°C. As amostras obtidas após a funcionalização foram nomeadas como K-APTMS 5%, K-APTMS 10%, K-APTMS 15% e K-APTMS 20%.

A Figura 4.7 apresenta o esquema do processo de impregnação nos materiais sintetizados.

Figura 4.1. Esquema do procedimento de funcionalização do material mesoporoso



Fonte: Autor, 2017.

4.5 Caracterizações

Difração de raios- X (DRX)

Para determinar se a estrutura referente a materiais do tipo KIT-6 foi obtida com sucesso realizou-se a análise de difração de raios- X (DRX), o equipamento utilizado foi o Rigaku modelo Mini Flex II. Foi empregado o método do pó, sendo a amostra previamente pesada para então ser analisada. Utilizou-se radiações de $\text{CuK}\alpha$, em uma voltagem de 30 KV e corrente de tubo de 15 mA. A abertura da fenda foi de 0,15 mm com passo de 0,005 e tempo de 0,4 s, sendo os dados coletados em baixo ângulo numa faixa de 2θ de 0,5 a 3°.

A partir das distâncias interplanares (d) no plano (211) para os materiais com estrutura cúbica e (100) para os materiais com estrutura hexagonal, pôde-se determinar os parâmetros mesoporosos (a_0) para cada amostra. A metodologia consiste em se determinar primeiramente a distância referente ao plano, obedecendo a Lei de Bragg (Equação 1), substituindo o valor do plano quando realizado para estruturas cúbicas.

Equação 1.
$$\lambda \text{CuK}\alpha = 2d (100) \text{sen } \theta$$

Onde o comprimento de onda (λ) para o $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$.

Com os cálculos das distâncias interplanares pôde-se determinar os parâmetros da célula unitária. Para os materiais cúbicos obtidos, utilizou-se a Equação 2 (GUAN; NUR; ENDUD, 2006), e para materiais hexagonais obtidos, utilizou-se a Equação 3 (WANG et al., 2009).

Equação 2. $a_0^{\text{Cúbico}} = d_{211} \sqrt{6}$

Equação 3. $a_0 = 2d_{100} / \sqrt{3}$

Análise termogravimétrica (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise termogravimétrica (TG/DTG) foi aplicada com o intuito de acompanhar as perdas de massa nas amostras e assim determinar a melhor temperatura para a calcinação dos materiais. Nas análises foram utilizadas aproximadamente 5 mg do material, sendo as amostras submetidas a um aquecimento de 25 a 900°C, com uma razão de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera dinâmica de N₂ com fluxo de 60 mL/min.

Juntamente com a TG, foi realizada a calorimetria exploratória diferencial (DSC) para verificar a quantidade de energia envolvida nos eventos térmicos e assim, identificar as ocorrências endotérmicas ou exotérmicas envolvidas. O equipamento utilizado para a realização de ambas as análises foi o STA 449 jupiter da Netzsch.

Adsorção e dessorção de N₂

A técnica de adsorção e dessorção de N₂ foi realizada para se obter as isotermas dos materiais sintetizados, e através da análise dessa técnica obter informações importantes sobre a área específica (S_{BET}), diâmetro e volume médio de poros. Para tal análise utilizou-se o equipamento ASAP 2020 da Micromeritics. Os materiais foram submetidas a dois procedimentos de pré-tratamentos distintos: Para as amostras puras realizou-se um aquecimento de 300°C por 10 horas e para as amostras funcionalizadas realizou-se um aquecimento inicial de 70°C por 3 horas e em seguida um aquecimento de 100°C por 7 horas, sob vácuo. O procedimento baseia-se na adsorção de N₂ a 77K, em uma pressão relativa (p/p₀) de 0,01 a 1.

O cálculo de área específica foi realizado seguindo o método BET (Brunauer, Emmett e Teller) e para estimar o diâmetro médio e a distribuição dos poros utilizou-se o modelo matemático B.J.H. (Barrett, Joyner, Halenda) para a isoterma de dessorção.

Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em parceria com a Universidade Estadual do Piauí. A análise foi realizada com o intuito de se obter informações sobre os estiramentos das ligações presentes nos mesmos, as quais permitem a identificação das classes de materiais presentes. Os espectros de absorvância foram obtidos na região do infravermelho médio de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier da Bomem, modelo MB102. As amostras foram diluídas em um agente dispersante, o KBr numa concentração de 1% (m/m), e as pastilhas utilizadas para as análises foram obtidas através de uma prensa hidráulica.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada com o intuito de observar morfologicamente a agregação dos materiais sintetizados, bem como o tamanho das partículas, o equipamento utilizado foi o MIRA3 FERG da Shimadzo. Para a realização da análise, a amostra foi previamente imersa em acetona, posta em ultrassom por 15 minutos (para promover a separação das partículas), depositada sobre uma fita adesiva de carbono e submetida uma fina camada de ouro para garantir uma boa resolução das imagens. Foram utilizadas ampliações semelhantes entre as amostras para a obtenção das imagens.

Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi realizada nas amostras com intuito de visualizar as nanoestruturas com detalhes e obter informações a cerca da morfologia dos materiais sintetizados. A amostra foi dispersa em etanol por 15 minutos, utilizando ultrassom de baixa frequência. Para realização da análise, despeja-se uma alíquota da amostra em uma tela de cobre revestida com uma fina camada de carbono. Foi utilizado um microscópio da Jeol, modelo JEM-2100 CM-200 (200 KV).

4.6. Adsorção de CO₂

Os testes de adsorção de CO₂ foram realizados no Laboratorio de Ciencias de Superficies y Medios Porosos, da Universidad Nacional de San Luis, na Argentina. Para

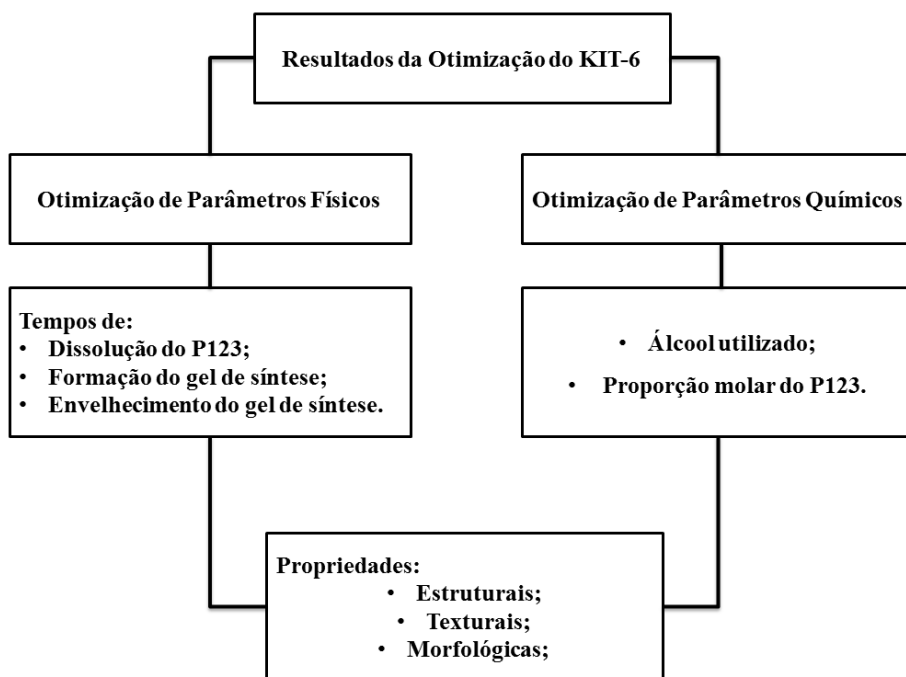
a realização dos testes foram utilizados cerca de 0,2 g de material. Foram realizadas adsorções em três temperaturas diferentes: 25, 35 e 50°C, todas elas em uma pressão absoluta que variou de 6 a 7500 mmHg. O equipamento utilizado foi o ASAP 2050 da Micromeritics.

5. Resultados e Discussão:

Nesta sessão serão discutidos os resultados provenientes da execução do projeto. Para uma melhor organização os mesmos serão estruturados da seguinte forma:

1- Serão discutidos primeiramente os resultados das etapas de otimização da síntese do material mesoporoso KIT-6. A Figura 5.1 apresenta de forma esquemática a organização dos resultados:

Figura 5.1. Esquema da organização dos resultados das etapas de otimização do KIT-6



Fonte: Autor (2016).

2- Serão discutidos os resultados obtidos da síntese proposta após todas as etapas de otimização realizadas;

3- Serão discutidos os resultados obtidos através dos testes de adsorção (física e química) realizados nos materiais sintetizados.

5.1. Otimização de Parâmetros Físicos

Nessa sessão serão discutidos os resultados proveniente das etapas de otimização dos parâmetros físicos do KIT-6, são eles: tempo de dissolução do direcionador orgânico; tempo de formação do gel de síntese e tempo de envelhecimento do gel de síntese.

5.1.1 Propriedades Estruturais

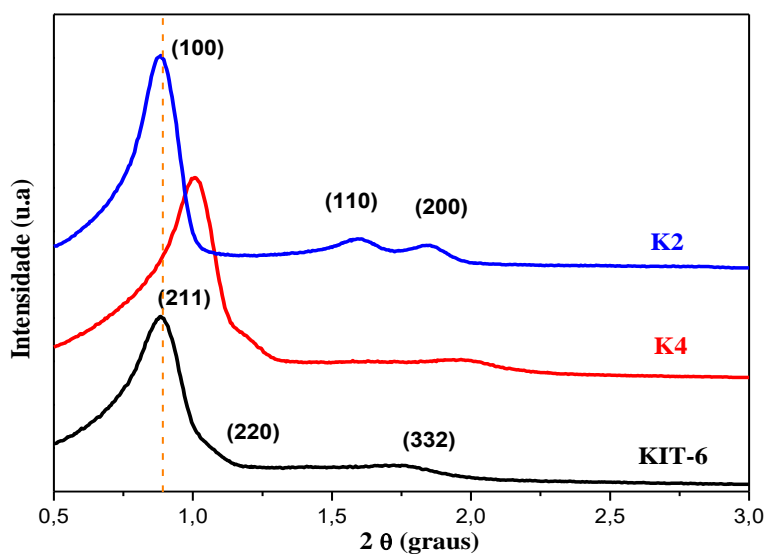
Nessa sessão serão discutidos os resultados provenientes das caracterizações relacionadas nos aspectos estruturais dos materiais, sendo elas: DRX, TG/DTG, DSC e FTIR.

A técnica de difração de raios-X foi realizada nas amostras em questão para determinar se houve a formação da estrutura cúbica característica do KIT-6, como relatado na literatura (KLEITZ et al., 2003; WANG et al., 2015).

As Figuras 5.2, 5.3 e 5.4 apresentam os difratogramas a baixo ângulo ($2\theta = 0,5$ a 3) para as amostras obtidas na otimização do tempo de dissolução do P123, do tempo de formação do gel de síntese e do tempo de envelhecimento do gel de síntese, respectivamente. De uma forma geral as amostras apresentaram reflexões características de materiais do tipo KIT-6, apresentando índices de Miller (211), (220) e (332) (referentes ao primeiro pico mais intenso e o segundo e terceiro um pouco mais discretos), característicos de estruturas mesoporosas tridimensionais com grupo espacial $Ia3d$, típico de estruturas ordenadas de forma cúbica (KLEITZ et al., 2003; ZHAO et al., 2015). As exceções foram às amostras K2 e KF12 que apresentaram índices de Miller diferentes, sendo estes (100), (110) e (200). Segundo Zhao et al. (1998 a, b), essas reflexões são características de estruturas mesoporosas bi dimensionais com grupo espacial $P6mm$, típico de estruturas ordenadas de forma hexagonal, referentes a materiais do tipo SBA-15.

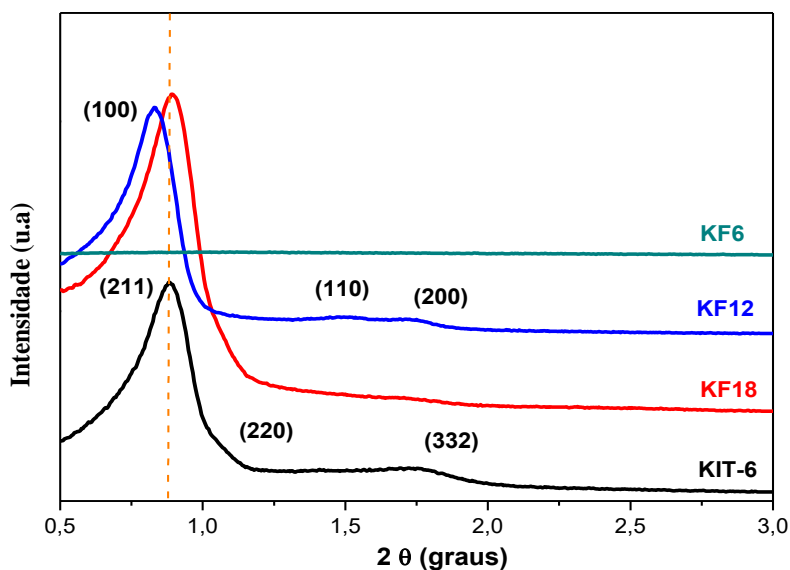
A seguir serão realizadas, separadamente, as discussões dos resultados de cada etapa de otimização.

Figura 5.2. Difratomogramas de raios X da amostra padrão e das amostras obtidas na otimização do tempo de dissolução do P123.



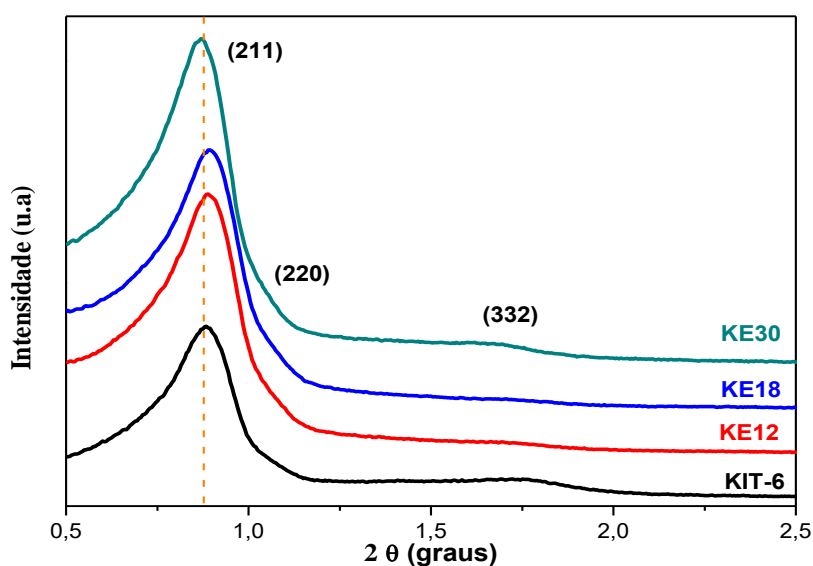
Para os materiais sintetizados com diferentes tempos de dissolução do direcionador orgânico pode-se observar que ao se utilizar um tempo de apenas 2 horas não se obtém a estrutura desejada, porém, se obtém através desse método um material hexagonal altamente organizado do tipo SBA-15. Esse comportamento pode ser explicado através da formação de uma estrutura bidimensional, que teoricamente, é de mais simples formação que uma estrutura tridimensional, necessitando assim de curtos períodos de tempo para a formação e posterior organização micelar. Para a amostra K4 nota-se a formação muito semelhante a amostra padrão, demonstrando assim que 4 horas de dissolução foi suficiente para a formação da estrutura cúbica tridimensional, apresentando apenas um deslocamento a direita das reflexões características, referente a uma possível desordem na organização dos bastões micelares no início da síntese e posterior desordem das partículas, bem como, uma modificação na estrutura porosa do material. Porém a amostra apresentou picos bem definidos, indicativo de estrutura bem organizada, esse resultado é muito interessante, pois enfatiza a proposta do trabalho, demonstrando a síntese de materiais bem estruturados com uma economia de tempo de síntese, gerando benefícios econômicos e ambientais.

Figura 5.3. Difratogramas de raios X da amostra padrão (KIT-6) e das amostras obtidas na otimização do tempo de formação do gel de síntese.



Analisando os resultados obtidos das amostras da etapa de otimização do tempo de formação do gel de síntese, nota-se que conforme o tempo é aumentado, a formação da fase cúbica é favorecida. Esse comportamento demonstra que para se obter a estrutura cúbica é necessário tempos de síntese mais prolongados, sendo que o tempo de 6 horas é insuficiente para a formação de qualquer estrutura. Ao se realizar a síntese em 12 horas percebe-se a formação de um material com fase hexagonal, isso fortalece a discussão de que a fase hexagonal tem mais facilidade de se formar que a fase cúbica. Estudos demonstram que a mudança dos parâmetros de síntese pode provocar uma transição da fase hexagonal para cúbica e posteriormente para uma fase lamelar (KIM; KIM; RYOO, 1998; LIU et al., 2012). Corroborando com esses estudos, pode-se observar através dos difratogramas que períodos mais longos como 18 horas (KF18) proporcionam a formação da estrutura cúbica característica do KIT-6. Esses resultados são bastante satisfatórios, pois, comparando-os com a síntese padrão, conseguiu-se uma redução significativa de 25% no tempo dedicado a esta etapa da síntese.

Figura 5.4. DRX da amostra padrão (KIT-6) e das amostras obtidas na otimização do tempo de envelhecimento do gel de síntese.



Quando se observam os dados obtidos na otimização do tempo de envelhecimento do gel de síntese, nota-se que os materiais apresentaram-se bastante organizados, com uma alta intensidade do seu pico principal. Nota-se que com o aumento do tempo as reflexões (211), (220) e (332) se tornam claramente mais visíveis, podendo-se considerar que o aumento do tempo na estufa gera um aumento na organização do material. Estudos realizados por Liu et al. (2012), demonstram comportamentos semelhantes para materiais do tipo MCM-41 e MCM-48. Ainda observando as reflexões percebe-se que a amostra KE30 apresentou melhores resultados, porém, com um acréscimo de 6 horas no tempo total de síntese. Em contrapartida, o material KE12 apresentou estrutura típica com boa organização com uma redução de 12 horas no tempo total de síntese. Isso demonstra que 12 horas são suficientes para a etapa de condensação dos grupos silanóis sem haver alteração significativa na estrutura do material final.

Com a análise dos resultados de DRX também se pôde determinar as distâncias interplanares e os parâmetros da célula unitária, tanto para estrutura cúbica quanto para estrutura hexagonal (Tabela 5.1). Observa-se que mesmo com as alterações realizadas os materiais apresentaram valores muito semelhantes a amostra padrão, ocorrendo uma pequena variação para a amostra K4. Esses valores se relacionam com as propriedades texturais encontradas, pois a espessura da parede dos materiais está diretamente relacionada com o parâmetro da célula unitária. Dessa forma os valores encontrados

para a amostra K4 podem ser explicados pelo menor diâmetro de poro encontrado nesse material. Os resultados observados são muito promissores, pois mesmo com as modificações realizadas as amostras não apresentaram diferença significativa no arranjo mesoporoso, mantendo-se a organização estrutural.

Tabela 5.1. Valores das distâncias interplanares e dos parâmetros da célula unitária da amostra padrão (KIT-6) e das amostras obtidas na otimização dos parâmetros físicos.

| Amostras | d₍₂₁₁₎ (nm) | a_{0Cúbica} (nm)^a |
|-----------------|-------------------------------|---|
| KIT-6 | 5,14 | 12,60 |
| K4 | 4,53 | 11,09 |
| KE12 | 5,14 | 12,60 |
| KE18 | 5,13 | 12,56 |
| KE30 | 5,17 | 12,66 |
| KF18 | 5,12 | 12,54 |
| | d₍₁₀₀₎ (nm) | a₀ (nm)^b |
| K2 | 11,0 | 12,7 |
| KF12 | 10,8 | 12,3 |

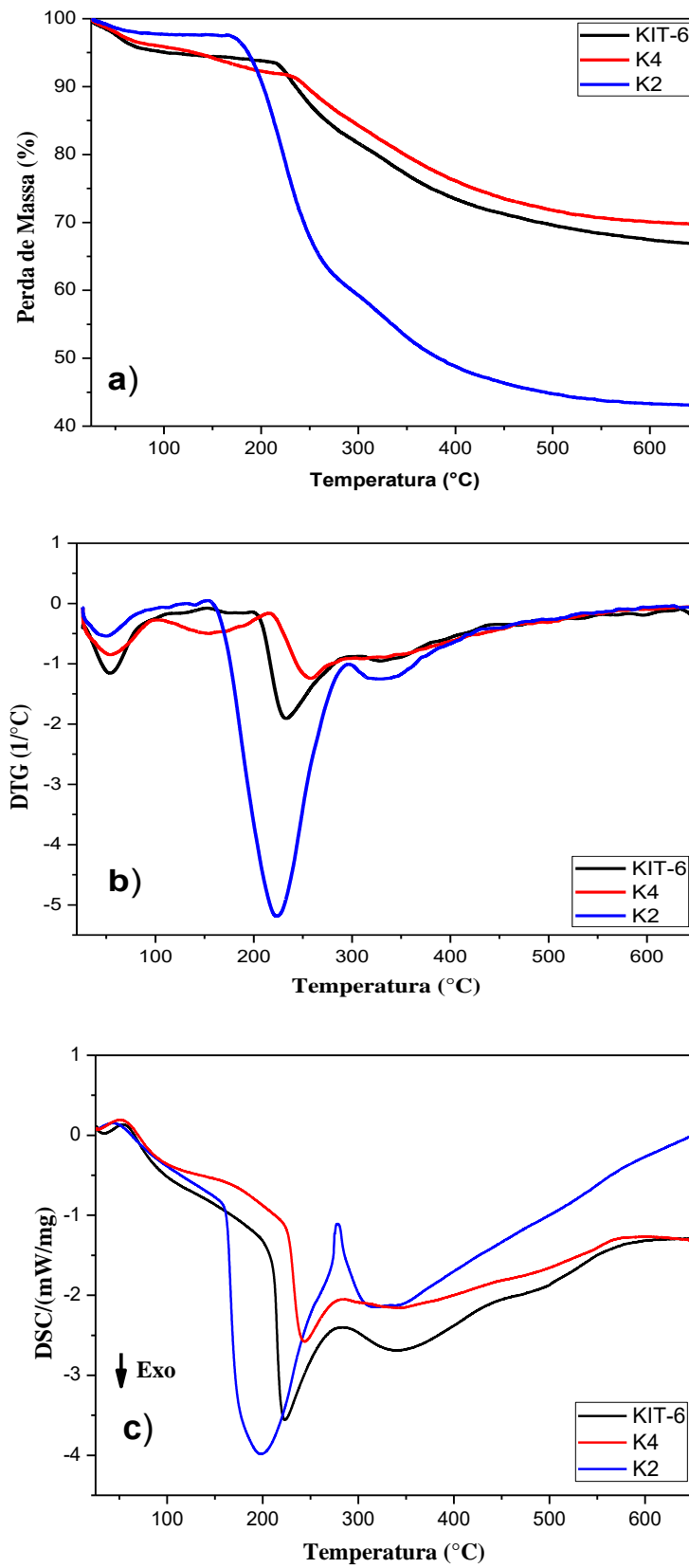
a= Parâmetro da célula unitária para estrutura cúbica obtida através da equação $a_{0Cúbica} = d_{211} \cdot 6^{1/2}$;

b= Parâmetro da célula unitária para estrutura hexagonal obtida através da equação $a_0 = d_{100} \cdot 3^{1/2}$.

A análise termogravimétrica (TG/DTG) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas a fim de se determinar as variações de massa e os eventos térmicos apresentados pelas amostras sintetizadas. A análise desses resultados é importante para se determinar com precisão a temperatura de calcinação dos materiais, bem como, se as modificações realizadas nas sínteses alteraram os perfis das curvas de TG e DSC típicas (tendo como referência as curvas obtidas na amostra padrão).

As Figuras 5.5, 5.6 e 5.7 apresentam as curvas de TG, DTG e DSC para todas as amostras obtidas na otimização dos parâmetros físicos da síntese do KIT-6. De uma forma geral, pode-se observar que as amostras apresentaram entre duas e quatro perdas de massa. Corroborando com a TG, as curvas de DSC apresentaram comportamentos semelhantes. A seguir serão discutidos os resultados, separadamente, de cada etapa de otimização.

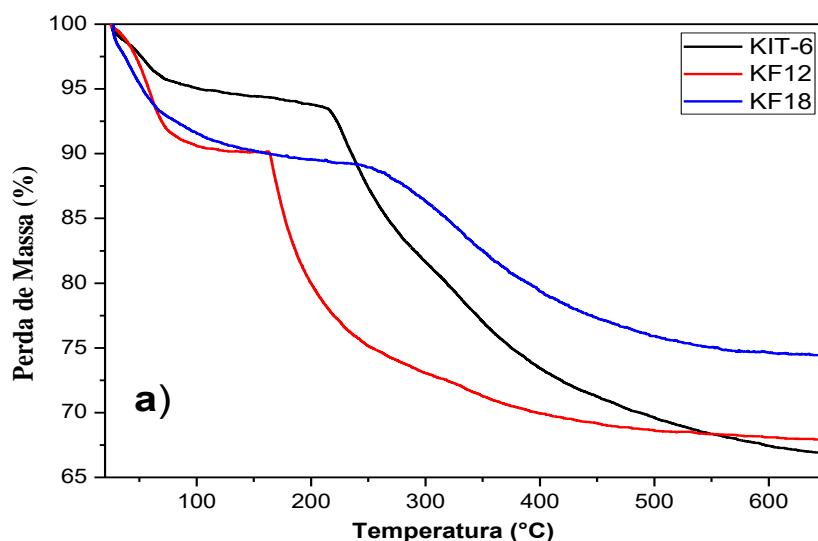
Figura 5.5. Curvas de: **a)** TG; **b)** DTG e **c)** DSC, da amostra padrão (KIT-6) e das amostras obtidas na otimização do tempo de dissolução do P123.

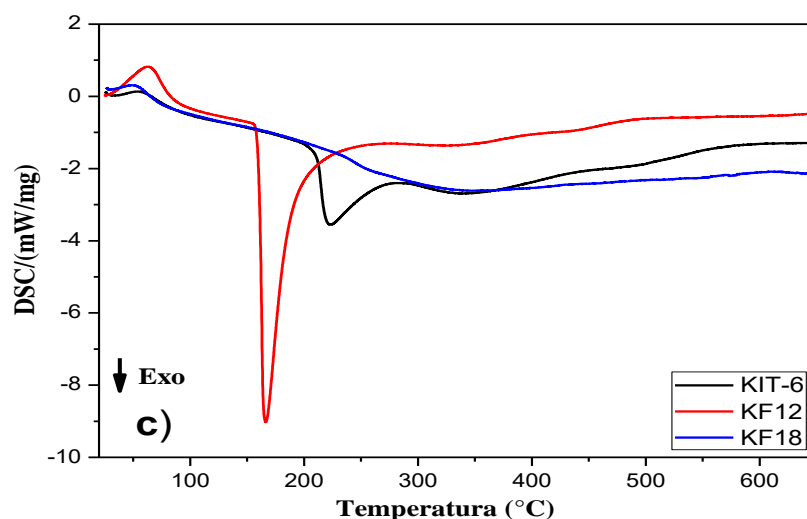
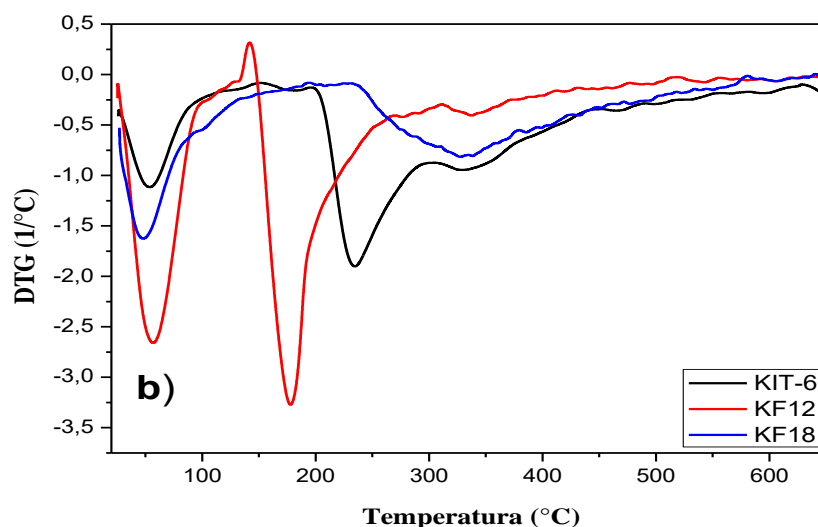


Ao se observarem as curvas de TG (Figura 5.5 a) e DTG (Figura 5.5 b) nota-se que a amostra K2 apresenta perdas semelhantes a amostra padrão, sendo observado 3 perdas de massa bem definidas. Segundo Kruk e Jaroniec (2000) em estudos realizados com SBA-15, essas perdas estão relacionadas, respectivamente, a saída da água fisissorvida do interior dos materiais, a degradação do direcionador orgânico e a condensação de grupos silanóis restantes na superfície e nos poros dos materiais. Já a amostra K4 apresenta 4 perdas de massa, sendo observado uma perda com pico máximo centrado em 155°C, que não se observa para as demais amostras. Essa perda pode estar relacionada com água quimicamente adsorvida no material, e devido às interações químicas, necessita-se de temperaturas maiores para saída da água.

Ao se analisar as curvas de DSC, pode-se observar que as amostras apresentaram 3 eventos térmicos, sendo o primeiro endotérmico e os dois últimos exotérmicos. Esses eventos corroboram com as análises de TG, pois o primeiro evento endotérmico é referente à evaporação da água fisissorvida e os demais eventos exotérmicos estão associados à degradação do P123 e ao processo de condensação de grupos silanóis (Si-OH), ambos os eventos apresentam quebra de ligações químicas, liberando assim energia no processo. Para a amostra K4 nota-se que o segundo evento observado se apresenta bastante acentuado e em uma faixa de temperatura maior que as demais amostras, sendo explicado devido ao caráter exotérmico da quebra das ligações da água quimissorvida e da degradação do P123, na qual, provavelmente, os dois eventos se encontram sobrepostos.

Figura 5.6. Curvas de: **a)** TG; **b)** DTG e **c)** DSC, da amostra padrão (KIT-6) e das amostras obtidas na otimização do tempo de formação do gel de síntese.





Ao analisar a otimização no tempo de formação do gel de síntese, observou-se dois comportamentos diferentes (Figura 5.6).

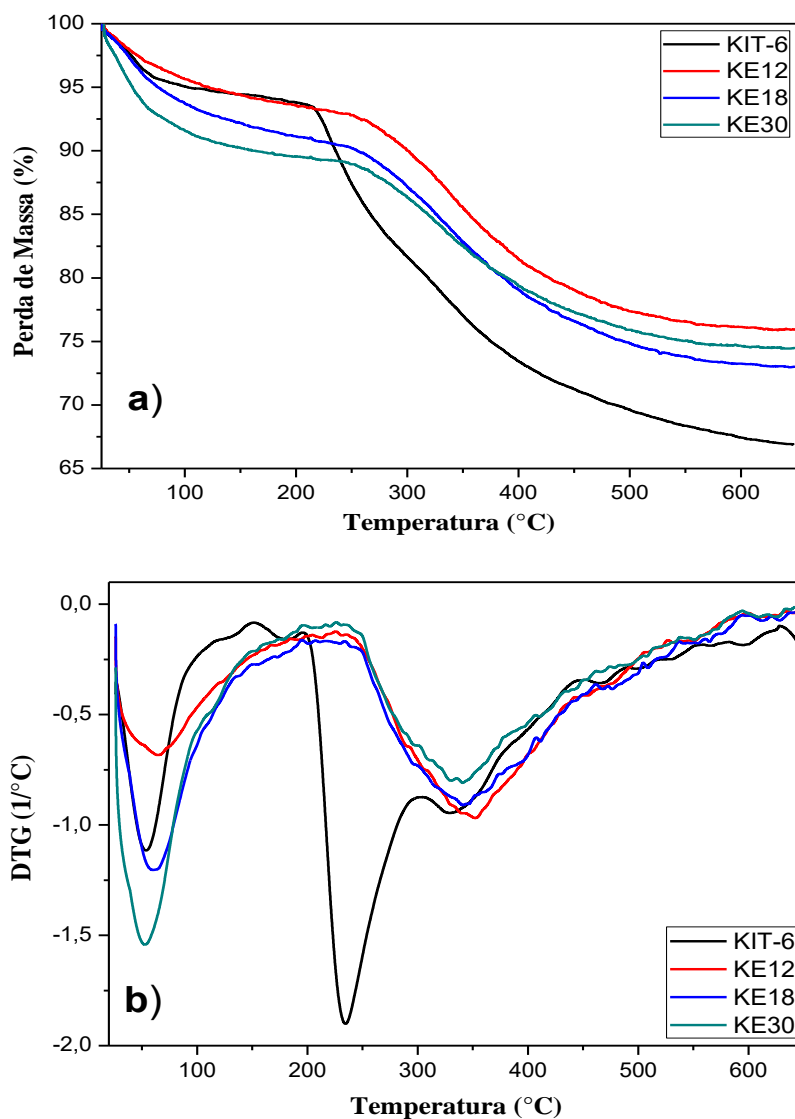
A amostra KF12 assim como a amostra padrão apresentou 3 perdas de massa, porém, em uma faixa de temperatura menor para a degradação do P123, com pico máximo em 170 °C. Essa variação pode estar relacionada com a forma dos canais das amostras, a KIT-6 com canais bi- contínuos com curvaturas e a KF12 que apresentou, conforme visto nos difratogramas de raios- X, estrutura de SBA-15 com canais retos e unidirecionais. Os canais retos da estrutura hexagonal, provavelmente, podem ter facilitado a saída do direcionador orgânico da estrutura do material, necessitando de uma menor temperatura para tal evento.

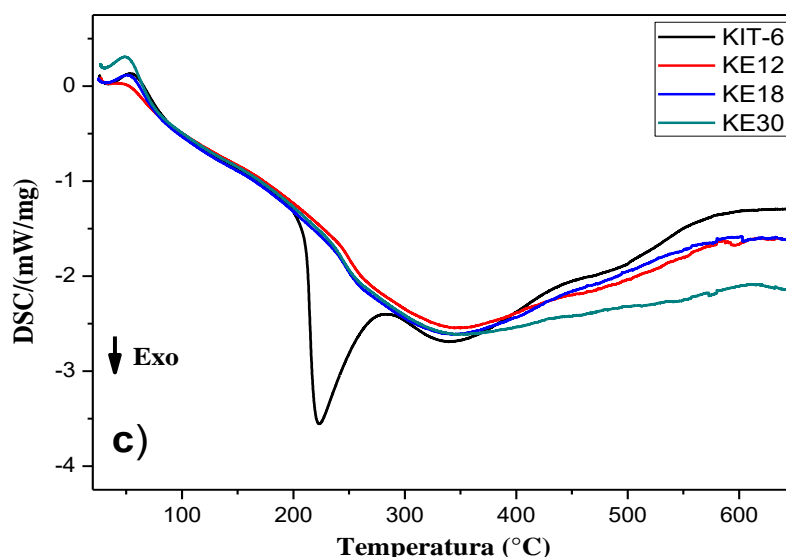
A amostra KF18 apresentou comportamento inverso, apresentando apenas duas perdas de massa, sendo que para a segunda perda identificou-se uma faixa muito grande de temperatura (190 a 550 °C). Levando em consideração a composição e a estrutura

semelhante a amostra padrão (como visto nos difratogramas de raios- X), pode-se supor que houve os três eventos de perda de massa, entretanto a faixa de temperatura muito grande vista na segunda perda de massa, tenha sobreposto a terceira perda característica, que ocorre em temperaturas maiores que 300°C, resultando em apenas um evento registrado na TG/DTG.

A análise de DSC corrobora com os resultados de TG/DTG, mostrando eventos térmicos em faixas de temperaturas semelhantes, sendo o primeiro sempre endotérmico e os demais exotérmicos.

Figura 5.7. Curvas de: **a)** TG; **b)** DTG e **c)** DSC, da amostra padrão (KIT-6) e das amostras obtidas na otimização do tempo de envelhecimento do gel de síntese.





Comportamento semelhante a amostra KF18, foi observado em todas as amostras sintetizadas (ver Figura 5.6) na etapa de otimização do tempo de envelhecimento do gel de síntese. Todas as amostras apresentaram duas perdas em faixas bem extensas. A primeira em uma faixa que vai de 25 a 185°C, referente à saída de água fisissorvida e, provavelmente, saída de água quimissorvida; e a segunda, em uma extensa faixa de temperatura (apresentando pico máximo em torno de 350 °C), referente a saída do direcionador orgânico e possivelmente a condensação de grupos silanóis. Devido as extensas faixas de temperatura observadas, se supõe que tais eventos se encontram sobrepostos.

A análise de DSC complementa e corrobora com os resultados obtidos na TG/DTG, demonstrando um evento endotérmico antes de 100°C e outro evento exotérmico em uma faixa muito extensa de temperatura, que pode estar relacionado com a saída de água quimissorvida, degradação do P123 e condensação de grupos silanóis.

A Tabela 5.2, apresenta a quantificação de cada perda de massa apresentada pela amostra padrão e pelas amostras obtidas na otimização dos parâmetros físicos.

Tabela 5.2. Quantificação das etapas de perdas de massa nas amostras obtidas em todas as etapas de otimização dos parâmetros físicos.

| Amostras | Eventos (°C) | | | | Perdas de massa (%) | | | |
|----------|--------------|---------|---------|---------|---------------------|------|------|------|
| | I | II | III | IV | I | II | III | IV |
| KIT-6 | 25-145 | 145-310 | 310-550 | - | 5,6 | 14,6 | 10,4 | - |
| K2 | 25-110 | 110-292 | 292-550 | - | 4,4 | 34,0 | 14,6 | - |
| K4 | 25-102 | 102-216 | 216-315 | 315-550 | 4,2 | 4,0 | 9,8 | 10,5 |
| KF12 | 25-115 | 115-325 | 325-550 | - | 10,0 | 17,6 | 4,0 | - |
| KF18 | 25-190 | 190-550 | - | - | 10,2 | 14,7 | - | - |
| KE12 | 25-185 | 185-550 | - | - | 6,2 | 17,1 | - | - |
| KE18 | 25-185 | 185-550 | - | - | 9 | 17,4 | - | - |
| KE30 | 25-186 | 186-550 | - | - | 10,3 | 15,0 | - | - |

A tabela das perdas de massa complementa a discussão realizada nas curvas de TG e DTG, na qual se tem como destaque a diferença encontrada na faixa de temperatura referente a segunda perda da amostra K2 (apresentando uma perda de 34% em uma faixa que tem início em 110 °C), e a extensa faixa de temperatura observada na segunda perda para as amostras KF18, KE12, KE18 e KE30, cujas perdas foram 14,7, 17,1, 17,4 e 15 %, respectivamente. Nota-se para a amostra K2, que a segunda perda, quando comparado com a mesma perda na amostra padrão, apresenta início em uma temperatura significativamente menor. Uma explicação para esse comportamento é a diferença de estrutura entre os dois materiais, como visto na discussão dos difratogramas de raios-X. O KIT-6 apresenta estrutura 3D e canais com curvaturas, o que pode dificultar a saída do P123 do interior dos poros, enquanto o SBA-15, por possuir estrutura 2D e poros unidirecionais pode apresentar uma maior facilidade na saída do direcionador orgânico e assim necessitar de temperaturas menores para esse fim.

Tendo em vista os resultados encontrados, pôde-se determinar com precisão a temperatura de calcinação dos materiais, na qual foi determinado 550°C como tal, pois não se identifica perdas referentes ao direcionador orgânico acima dessa temperatura.

As Figuras 5.8, 5.9 e 5.10 apresentam os espectros de FTIR da amostra padrão e de todas as amostras da otimização dos parâmetros físicos da síntese do KIT-6. Para todas as amostras sintetizadas, podem-se observar várias bandas, referentes aos estiramentos dos grupos funcionais inorgânicos presentes, tanto na estrutura de

materiais do tipo KIT-6, quanto SBA-15 (conforme visto nos difratogramas). Em todas as amostras foram identificadas às bandas de absorção em torno de 3443, 1637, 1227, 1075, 959, 806 e 455 cm^{-1} .

Figura 5.8. Espectros de FTIR da amostra padrão (KIT-6) e das amostras obtidas na otimização do tempo de dissolução do P123.

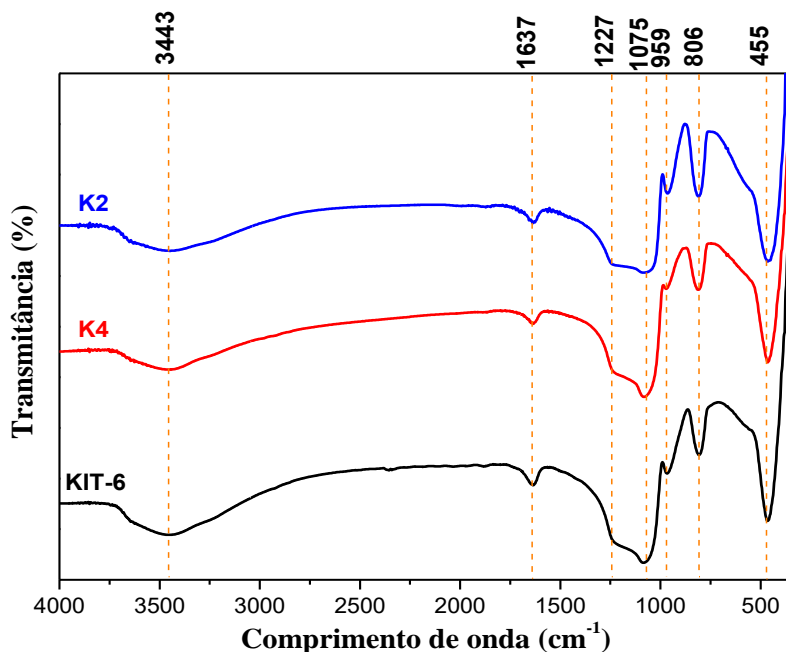


Figura 5.9. Espectros de FTIR da amostra padrão (KIT-6) e das amostras obtidas na otimização do tempo de formação do gel de síntese.

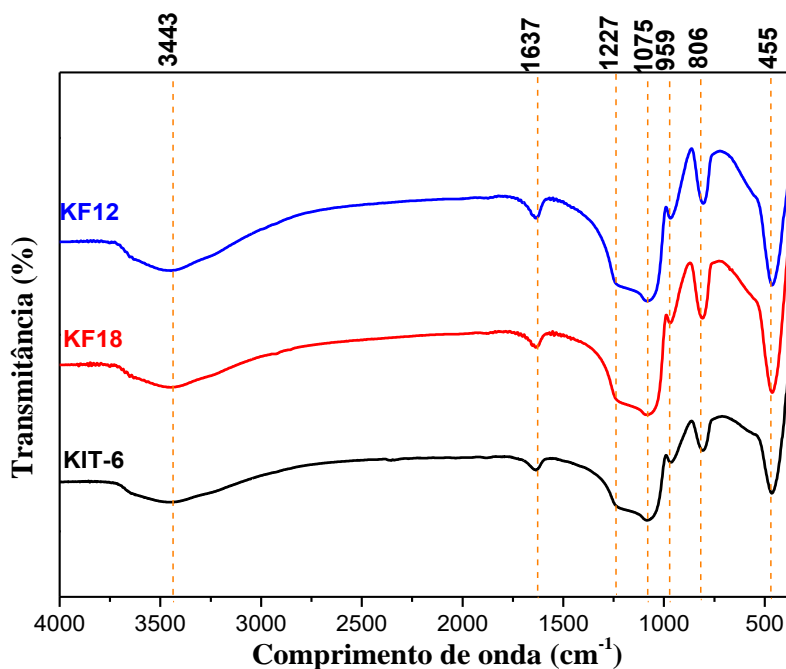
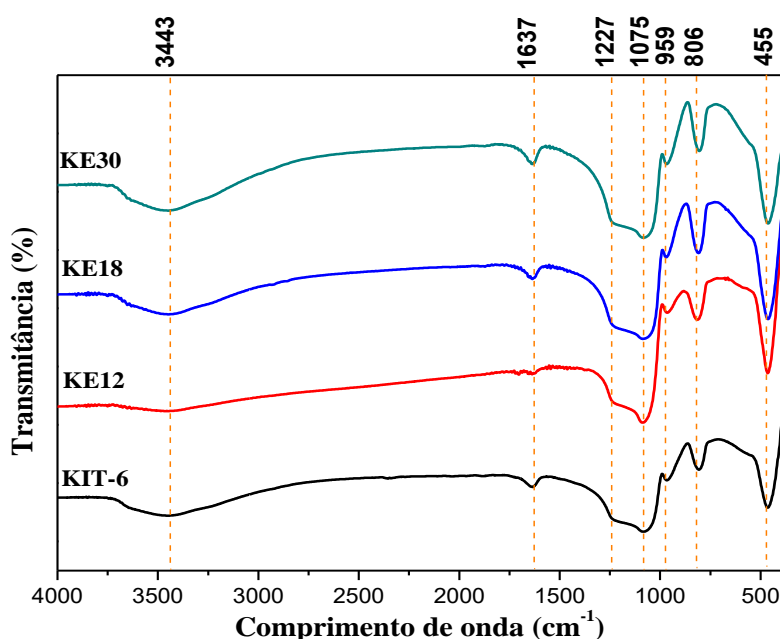


Figura 5.10. Espectros de FTIR da amostra padrão (KIT-6) e das amostras obtidas na otimização do tempo envelhecimento do gel de síntese.



A banda por volta de 3443 cm^{-1} é atribuída às vibrações de estiramento dos grupos hidroxilas, referentes à O – H dos grupos Si – OH encontrados nas amostras (SHUKLA, et al. 2011). A banda por volta de 1637 cm^{-1} é atribuída à interação da água com a superfície do suporte (WANG et al., 2005). As bandas em torno de 1075 cm^{-1} e o ombro identificado em 1227 cm^{-1} são bandas típicas referentes a estiramentos assimétricos da ligação Si-O-Si, em 806 cm^{-1} são atribuídas a estiramentos simétricos das ligações Si-O-Si, e as bandas próxima a 959 e 455 cm^{-1} são referentes respectivamente aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações Si – O dos grupos Si– OH (GUO; XIA; LIU, 2014).

Esse comportamento é observado tanto para as amostras que obtiveram estrutura de KIT-6, quanto para as amostras que obtiveram estrutura de SBA-15. Isso ocorre, pois, ambos os materiais são compostos por ligações entre Si e O, e alguma quantidade de grupos Si - OH, o que difere um material do outro é organização estrutural, como pôde ser visto na discussão dos difratogramas.

5.1.2. Propriedades Texturais

A seguir serão discutidos os resultados das caracterizações realizadas em relação a aspectos texturais da amostra padrão e das amostras sintetizadas na etapa de otimização dos parâmetros físicos.

As Figuras 5.11, 5.12 e 5.13 apresentam os resultados provenientes da análise de adsorção e dessorção de N₂ realizada nas amostras obtidas da otimização do parâmetros físicos. Todas as amostras apresentaram isothermas do tipo IV com loop de histerese H1 em uma pressão entre 0,6 – 0,78 que é típico para materiais mesoporosos altamente organizados, como o KIT-6 e o SBA-15, e com tamanhos de poro uniformes (WANG et al., 2009; SUBHAN et al., 2014; KISHOR; GHOSHAL, 2015), o que corrobora com os resultados obtidos através da técnica de DRX.

Figura 5.11. a) Isothermas de adsorção/dessorção de N₂ e b) Diâmetro de poro das amostras obtidas na otimização do tempo de dissolução do P123.

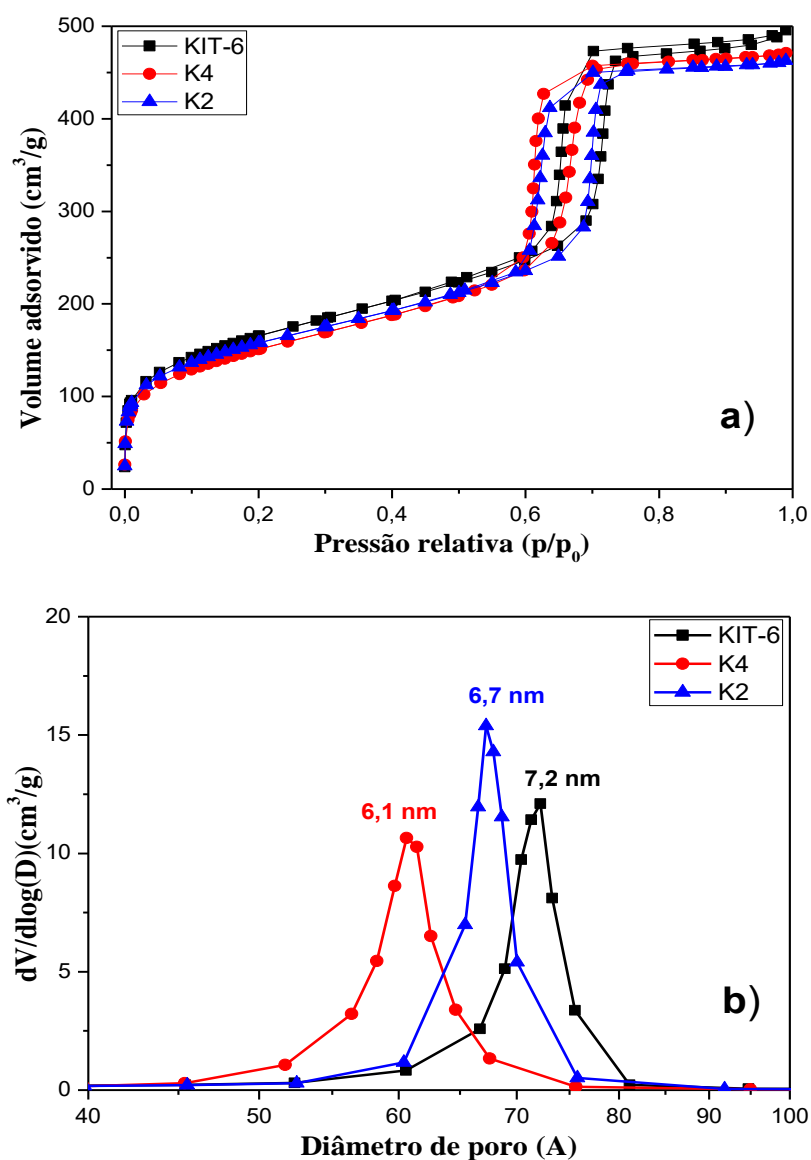


Figura 5.12. a) Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e b) Diâmetro de poro das amostras obtidas na otimização do tempo de formação do gel de síntese.

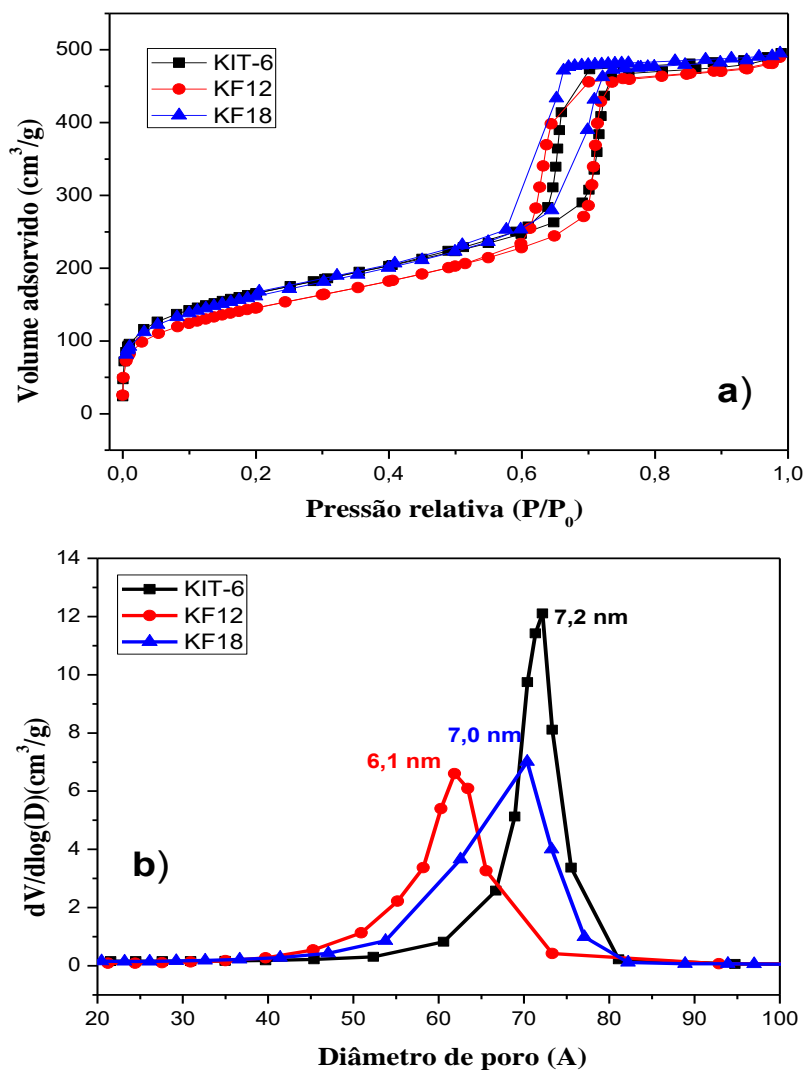
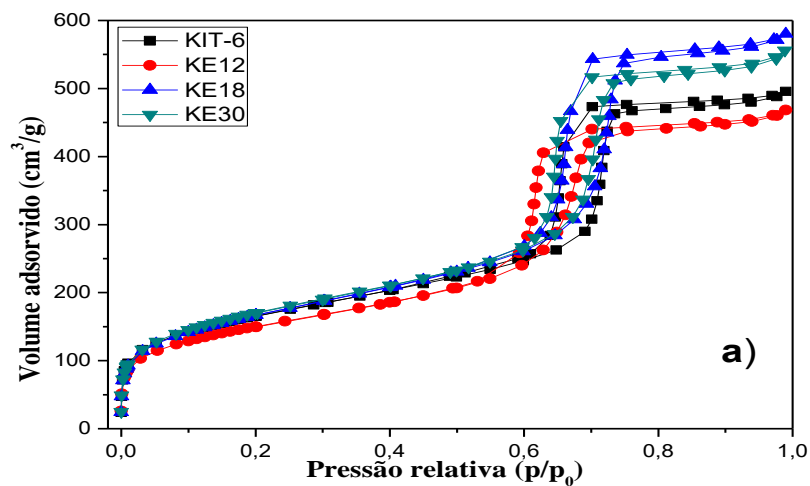
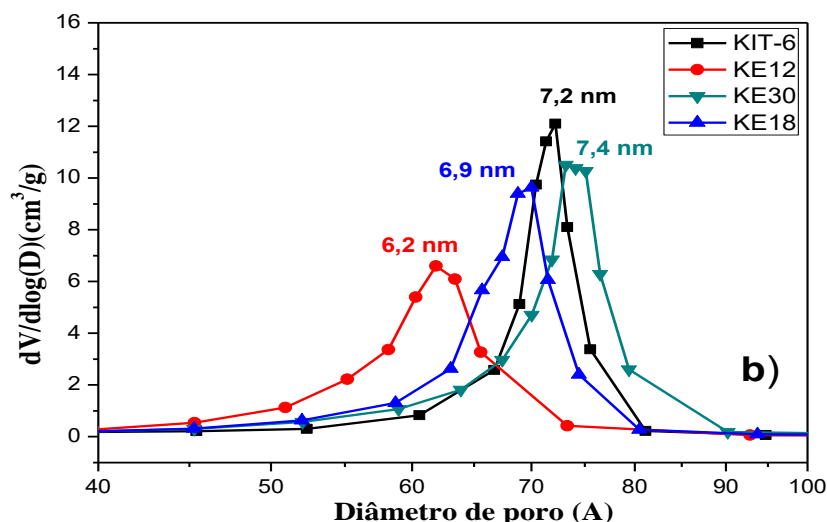


Figura 5.13. a) Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e b) Diâmetro de poro das amostras obtidas na otimização do tempo de envelhecimento do gel de síntese.





A Tabela 5.3 apresenta as propriedades texturais da amostra KIT-6 e de todas as amostras obtidas na otimização dos parâmetros físicos da síntese do KIT-6.

Tabela 5.3. Propriedades texturais das amostras obtidas em todas as etapas de otimização dos parâmetros físicos.

| Amostras | S_{BET}^a (m ² /g) | V_T^b (cm ³ /g) | D_p^c (nm) | W^d (nm) | S_{Micro}^e (m ² /g) | V_{Micro}^f (cm ³ /g) |
|----------|------------------------------------|---------------------------------|-----------------|---------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| KIT-6 | 595 | 0,76 | 7,2 | 5,4 | 87 | 0,034 |
| K2 | 566 | 0,75 | 6,7 | 6,0 | 95 | 0,038 |
| K4 | 546 | 0,73 | 6,1 | 5,0 | 57 | 0,020 |
| KF12 | 569 | 0,50 | 6,1 | 6,2 | 93 | 0,036 |
| KF18 | 582 | 0,76 | 7,0 | 5,5 | 69 | 0,025 |
| KE12 | 540 | 0,72 | 6,2 | 6,4 | 73 | 0,028 |
| KE18 | 580 | 0,78 | 6,9 | 5,7 | 67 | 0,024 |
| KE30 | 617 | 0,82 | 7,4 | 5,2 | 57 | 0,020 |

a= Área específica (determinada através do cálculo de BET); **b=** Volume de poros; **c=** Diâmetro médio de poros (determinado através do cálculo de BJH); **d=** Espessura da parede $W = a_0 - D_p$; **e=** Área de microporos; **f=** Volume de microporos

Ao se analisar a Tabela 5.3 das propriedades texturais, juntamente com as isotermas e a distribuição do diâmetro de poro, pode-se obter uma discussão mais precisa a respeito das características de cada material sintetizado.

Analisando os resultados da otimização do tempo de dissolução do P123, nota-se que a amostra K4 apresentou características um pouco abaixo da amostra padrão, sendo observada uma diferença de 1,1 nm no diâmetro de poro e 49 m²/g na área específica, essa diferença pode ser explicada pelo menor tempo de dissolução do P123 e posterior organização micelar, afetando assim nas suas propriedades estruturais. Apesar de apresentar características abaixo da amostra utilizada como padrão, o mesmo apresentou um bom diâmetro e volume de poros e uma parede espessa, o que pode ser um indicativo de um material com boa estabilidade térmica, semelhantes a resultados encontrados na literatura (BOULAOUED et al., 2012; HUSSAIN et al., 2013). Ao analisar os resultados da amostra K2 notam-se propriedades satisfatórias, na qual se destaca o elevado diâmetro (6,7 nm) e volume (0,75 cm³/g) de poros.

Os resultados para a otimização do tempo de formação do gel de síntese, demonstra que a redução realizada não afetou de forma significativa as propriedades do material obtido. Quando comparada a padrão, a amostra KF18 apresentou resultados muito semelhantes, indicando assim que um período de 18 horas é suficiente para a hidrólise da fonte de sílica (TEOS), de forma que se obtenha ao final a fase cúbica característica sem deformar a rede do material e sem alterar as propriedades texturais. Os resultados para a amostra KF12 demonstram um material do tipo SBA-15 com propriedades texturais muito interessantes, destacando-se a área microporosa, que pode ser interessante para aplicações em adsorção.

Pode-se observar ao analisar as amostras sintetizadas na etapa de otimização do tempo de envelhecimento do gel de síntese, que a variação no tempo de envelhecimento influencia de forma significativa as propriedades das amostras. Nota-se uma crescente nos valores S_{BET} , V_T e D_p em períodos mais longos, corroborando com os resultados de DRX e reforçando a discussão de que, para os tempos estudados, quanto maior o período de envelhecimento, mais organizado será o material obtido. Um comportamento contrário se nota ao analisarmos a área e o volume de microporos, isso ocorre, pois quando o material possui um mesoporo muito grande, este se sobrepõe aos microporos diminuindo a área microporosa. Estudos realizados por Galarneau et al. (2003), mostram um comportamento semelhante para materiais do tipo SBA-15. Apesar de apresentar propriedades texturais um pouco inferiores as amostras dessa etapa de otimização, o material KE12 pode ser considerado como um excelente resultado e o mais promissor dessa etapa, pois, mesmo com a redução

bastante significativa de 50% no tempo de envelhecimento do gel, o material final apresentou propriedades texturais muito significantes.

Mesmo com um acréscimo de 25% no tempo de envelhecimento, pode-se considerar a amostra KE30 como um resultado muito interessante, pois, dentro os materiais sintetizados foi o que apresentou as melhores propriedades texturais, destacando-se a sua alta área superficial ($617 \text{ m}^2/\text{g}$), seu grande diâmetro de poro ($7,4 \text{ nm}$) e seu elevado volume de poro ($0,82 \text{ cm}^3/\text{g}$), podendo assim vir a ser uma alternativa promissora para aplicações na área de catálise e adsorção.

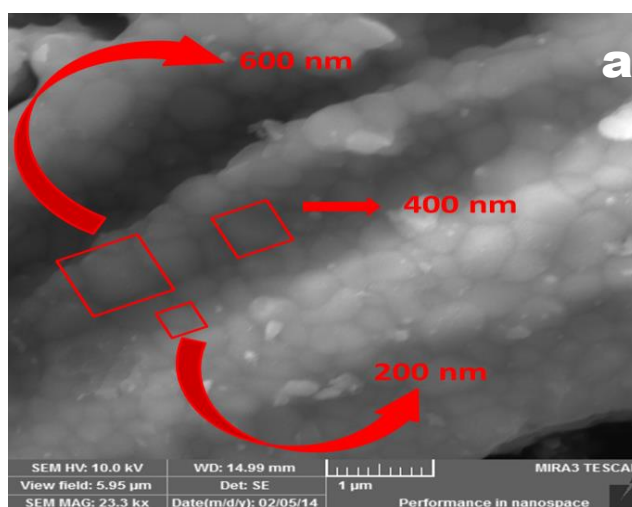
Mesmo com algumas variações conseguiu-se sintetizar materiais com características muito interessantes, destacando-se a amostra K4, KF18 e KE12 em cada etapa de otimização analisada. Essas reduções nos tempos de síntese são fatores muito importantes na diminuição dos custos da síntese desse material.

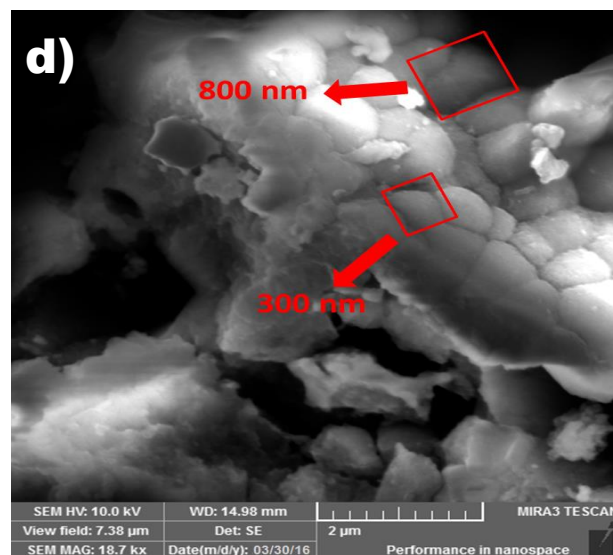
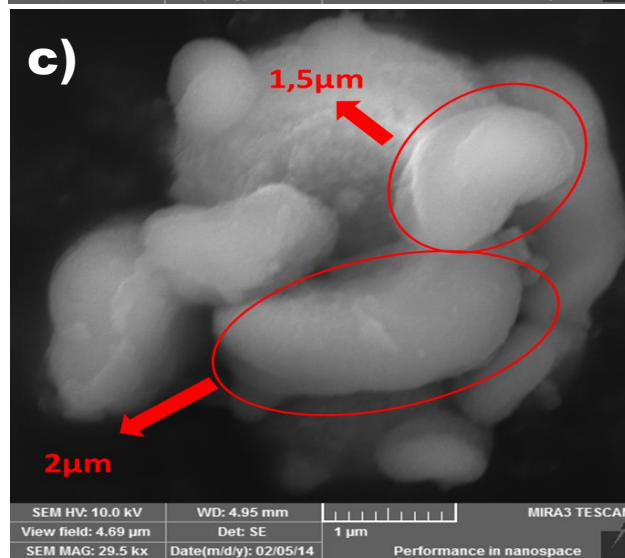
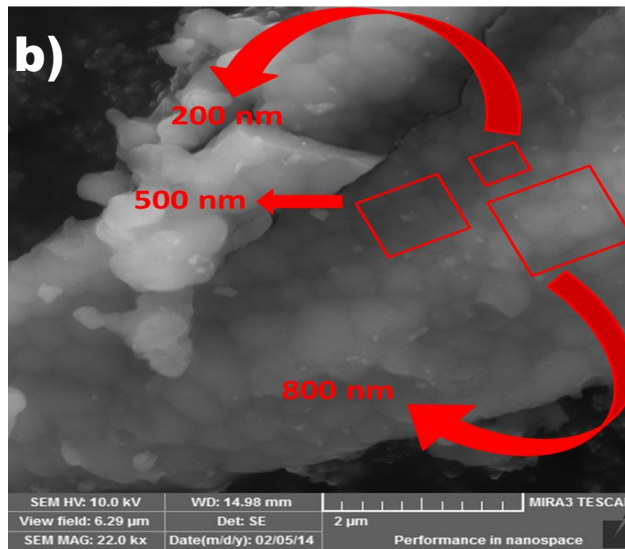
5.1.3. Propriedades Morfológicas

A seguir serão discutidos os resultados de MEV e MET obtidas da amostra padrão e de algumas amostras obtidas na otimização dos parâmetros físicos da síntese do KIT-6. Tais imagens são medidas representativas e possibilitam uma análise qualitativa das amostras.

A Figura 5.14 apresenta as micrografias de varredura das amostras KIT-6, K4, K2 e KE12. No geral as amostras apresentaram dois comportamentos diferentes, apresentando morfologias de materiais mesoporosos do KIT-6 ou do tipo SBA-15, resultados que corroboram com as discussões realizadas nas sessões anteriores.

Figura 5.14. Imagens de MEV das amostras: a) KIT-6; b) K4; c) K2 e d) KE12.





Para as amostras KIT-6, K4 e KE12 pôde-se observar que as partículas se demonstraram bastante organizadas e compactadas, apresentando formas e tamanhos irregulares (DOU et al., 2010; BOULAOUED et al., 2012), na qual, os tamanhos em

uma escala nanométrica, variaram entre 100 e 800 nm, como pode ser visto na figura 5.14 (a, b e d). Apesar das formas irregulares pode-se observar que as partículas apresentaram visivelmente a tendência à forma cúbica referente à estrutura característica do KIT-6, o que corrobora com os resultados encontrados nas propriedades estruturais e texturais. Para a amostra K2 pode-se observar partículas com formato alongado em e com tamanho em escala micrométrica, acima de 1,2 μm , semelhante a bastonetes. As partículas se aglomeram de tal forma que o seu aspecto se assemelha a “colares de contas entrelaçados”, essas estruturas condizem com as encontradas na literatura para SBA-15 (KATIYAR et al., 2006).

A análise de microscopia eletrônica de transmissão foi realizada com o objetivo de analisar a estrutura formada, visualizando de forma precisa a organização dos poros das amostras sintetizadas. As Figuras 5.15 e 5.16 apresentam micrografias de transmissão representativas das amostras K4 e KE12, que demonstraram os melhores resultados em suas respectivas etapas de otimização.

Figura 5.15. a) imagem de MET da amostra K4. Em destaque: b) organização dos poros no arranjo cúbico; c) organização dos canais bi- contínuos.

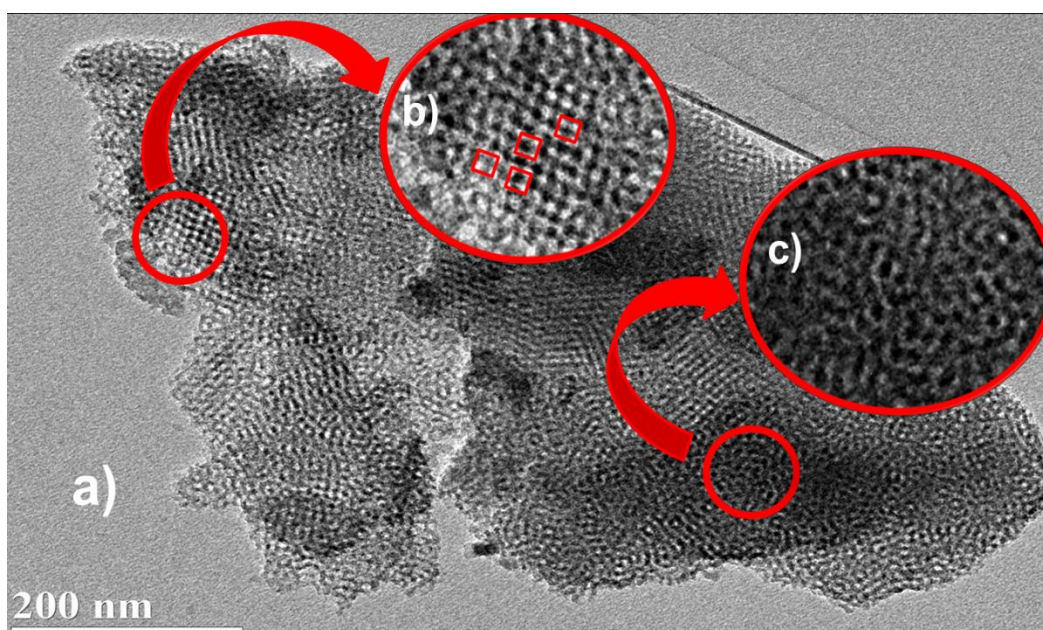
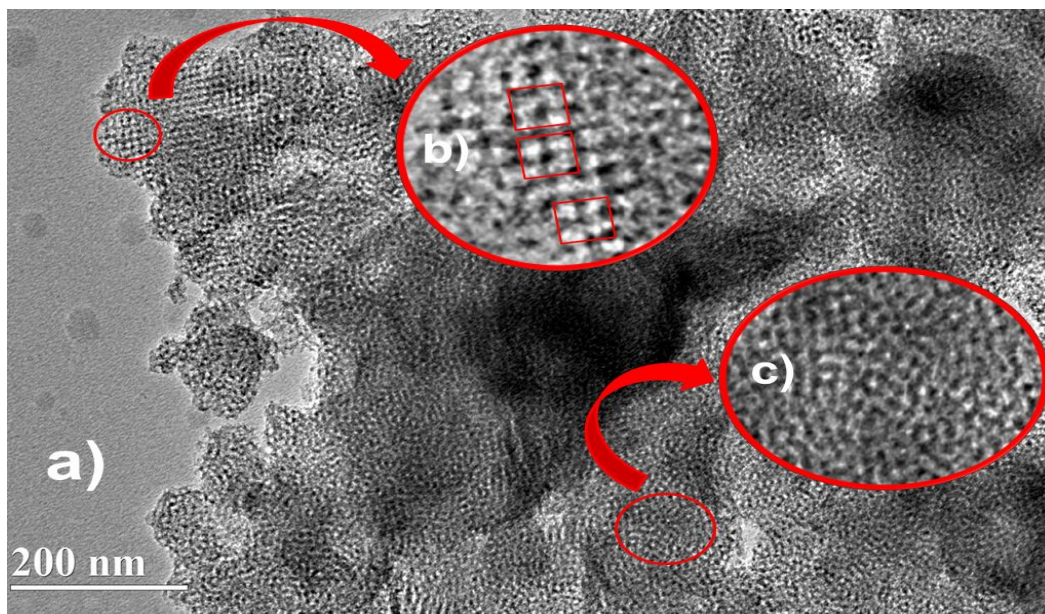


Figura 5.16. a) Imagem de MET da amostra KE12. Em destaque, b) organização dos poros no arranjo cúbico; c) Organização dos canais bi contínuos.



Analisando as micrografias de transmissão destes materiais, tanto ao longo da direção [001] que mostra o arranjo cúbico do material, quanto ao longo do eixo [010] que mostra os padrões dos canais (imagens b e c), respectivamente em destaque nas Figuras 5.15 e 5.16 percebe-se que as duas amostras apresentam estruturas cúbicas bem definidas, na qual os poros se orientam em matrizes cúbicas bem organizadas. Ao se observar a imagem ao longo do eixo [010] percebe-se claramente a forma desordenada dos canais, semelhantes aos canais bi contínuos determinados para mesoporos do tipo KIT-6, tal comportamento também pode ser visualizado em trabalhos relatados na literatura (HU et al., 2013; WANG et al., 2015). Esses resultados corroboram com os encontrados na técnica de DRX.

Através dessa técnica também se pôde estimar o diâmetro de poro e o parâmetro da célula unitária desses materiais. As amostras K4 e K12 apresentaram valores médios iguais a 5,7 e 5,9 nm, para o D_p e 10,9 e 12,4 nm para o parâmetro da célula unitária, respectivamente. Esses valores se assemelham aos encontrados na técnica de adsorção e dessorção de N_2 , o que confirma e enfatiza a qualidade dos materiais sintetizados.

5.2. Parâmetros Químicos

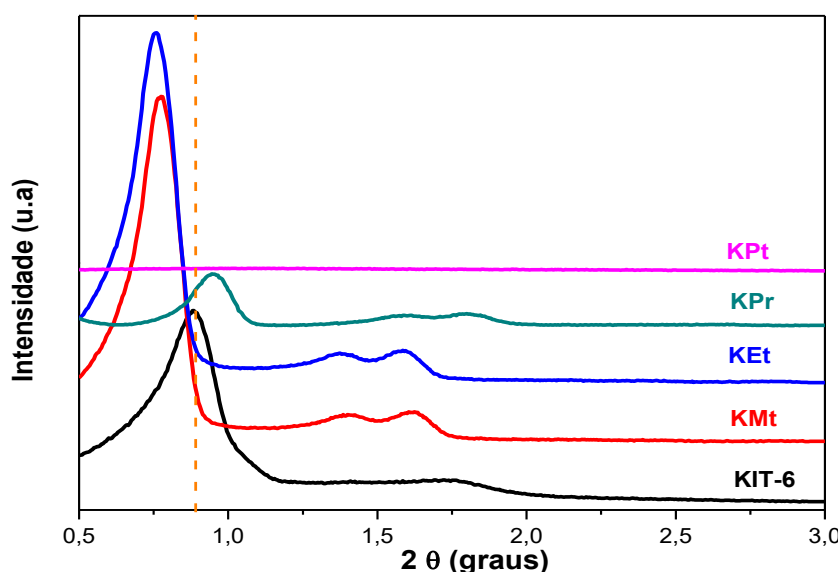
Nessa sessão serão discutidos os resultados proveniente das etapas de otimização dos parâmetros químicos do KIT-6, sendo eles: otimização do álcool de síntese e otimização da proporção molar do direcionador orgânico (P123).

5.2.1. Propriedades Estruturais

A seguir serão discutidos os resultados provenientes das caracterizações relacionadas a aspectos estruturais dos materiais. São elas: DRX, TG/DTG, DSC e FTIR.

Os materiais aqui analisados apresentaram resultados semelhantes aos encontrados na sessão de DRX da otimização de parâmetros físicos, sendo amostras com estruturas cúbicas do tipo KIT-6 e amostras com estruturas hexagonais, referentes a SBA-15. As Figuras 5.17 e 5.19, apresentam os difratogramas da amostra padrão e das amostras sintetizadas nas etapas de otimização dos parâmetros químicos do KIT-6.

Figura 5.17. DRX das amostras obtidas na otimização do álcool de síntese.



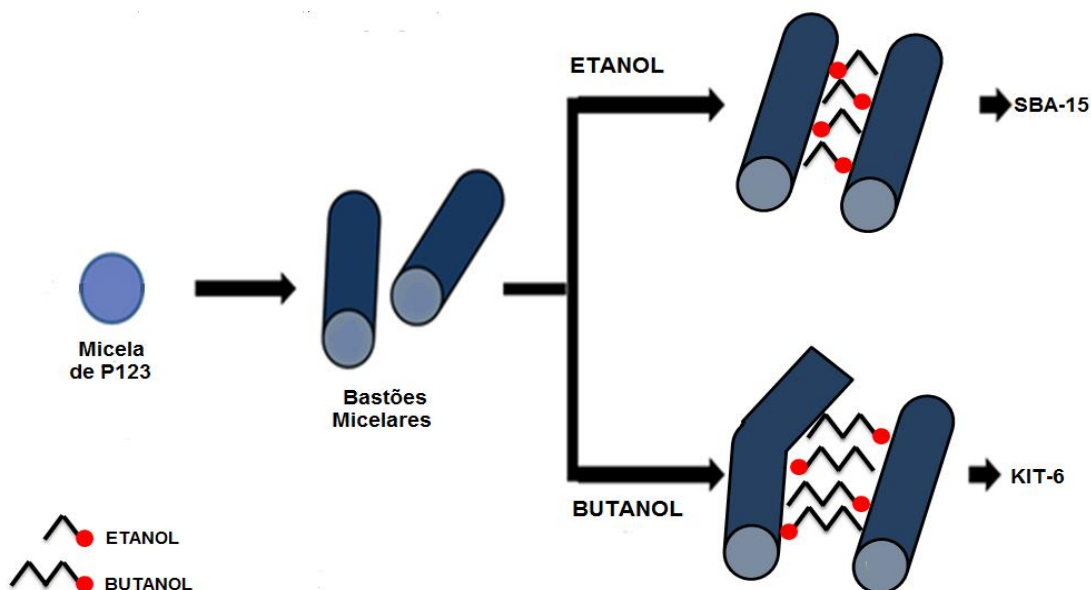
Ao analisar os difratogramas a baixo ângulo das amostras obtidas na otimização do álcool de síntese, nota-se as reflexões (100), (110) e (200), referentes a materiais do tipo SBA-15, para todas as amostras.

Os diferentes materiais encontrados na otimização do álcool, podem estar relacionados com um possível impedimento estérico que os álcoois exercem sobre os bastões micelares. Os álcoois de cadeias menores que o butanol (metanol, etanol e propanol) não são suficientemente longos para que forneçam o impedimento necessário entre os bastões micelares, e por isso, não provocam a curvatura das micelas, se comportando apenas como um co-tensioativo, consequentemente impedindo a formação estrutural do KIT-6, mantendo os canais somente de forma unidirecional. Esse comportamento apresentado por esses álcoois demonstra característica principal de co-solvente. Estudos realizados por Liu et al. (2003) para o MCM-48, demonstra que quanto maior o álcool utilizado na síntese maior a tendência dele funcionar como um co

direcionador e contribuir para a formação da estrutura cúbica. Outro ponto importante relatado nesse mesmo estudo é o fato de que quanto menor o tamanho da cadeia carbônica do álcool, maior terá que ser a quantidade utilizada na síntese, para que se obtenha a formação da estrutura cúbica. Com base nisso e levando em consideração as quantidades de álcool utilizadas nesse estudo, o uso de álcoois de cadeias menores que o butanol não contribuiu para a formação do KIT-6, sendo necessária talvez a mudança das proporções molares dos mesmos na síntese do KIT-6, haja vista que se consegue a obtenção de materiais com estruturas similares utilizando o etanol (TRIKALITIS et al., 2004; GUAN; NUR; ENDUD, 2006)

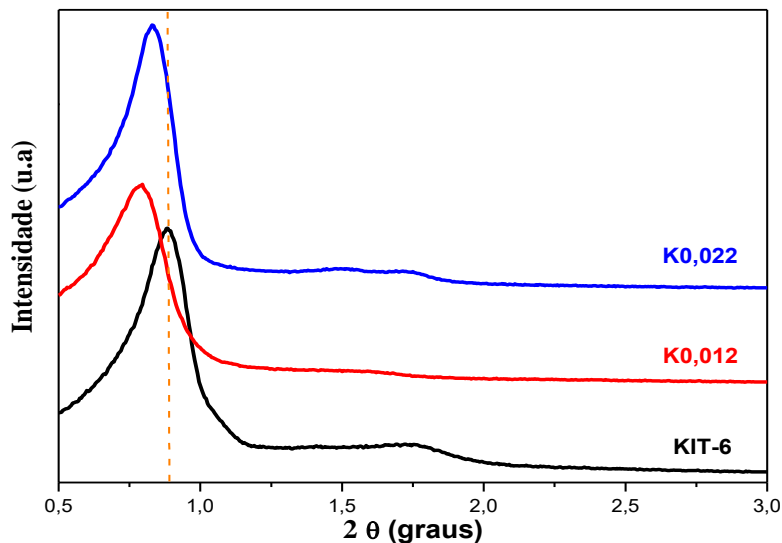
Quando utilizado o Pentanol, não houve a formação de nenhuma estrutura, isso pode ter ocorrido, pois tal álcool possui uma cadeia carbônica muito longa, o que impossibilita a organização micelar. A Figura 5.18 demonstra a proposta do comportamento de diferentes álcoois na síntese do KIT-6.

Figura 5.18. Proposta do comportamento do Etanol e Butanol na síntese do KIT-6.



Fonte: Autor, 2017.

Figura 5.19. DRX das amostras obtidas na otimização da proporção molar do P123.



Ao se comparar os resultados de DRX da otimização da proporção molar do P123 com a amostra padrão, percebe-se dois comportamentos diferentes, na qual a amostra com proporção menor que 0,017 (P.M. da síntese típica) apresentou reflexões características de materiais mesoporosos do tipo KIT-6. Já a amostra com proporção molar superior a 0,017, demonstrou estrutura típica de materiais mesoporosos do tipo SBA-15. Percebe-se ao analisar o difratograma de raios X que mesmo com uma quantidade menor de P123 conseguiu-se sintetizar o KIT-6 com estrutura bem organizada, essa redução na quantidade desse reagente é um fator importante tendo em vista a redução dos custos de síntese desse material. Esse resultado se mostra coerente ao se analisar os resultados obtidos por Chen et al. (2012), na qual os autores relataram a síntese do SBA-15 com boas propriedades, utilizando baixa concentração de P123.

A Tabela 5.4 apresenta os valores das distancias interplanares e do parâmetro mesoporoso das amostras obtidas na etapa de otimização dos parâmetros químicos.

Tabela 5.4. Valores das distâncias interplanares e dos parâmetros mesoporosos da amostra padrão e das amostras obtidas na otimização dos parâmetros químicos.

| Amostras | d₍₁₀₀₎ (nm) | a₀ (nm) |
|-----------------|-------------------------------|---------------------------------|
| KMt | 11,00 | 12,7 |
| KEt | 11,4 | 13,17 |
| KPr | 10,1 | 11,67 |
| K0,022 | 10,7 | 12,37 |
| | d₍₂₁₁₎ (nm) | a₀Cúbica (nm) |
| KIT-6 | 5,14 | 12,60 |
| K0,012 | 5,50 | 13,50 |

Analisando os resultados obtidos para a otimização do álcool, nota-se uma crescente no valor do parâmetro da célula unitária da amostra KMt para a KEt, demonstrando assim que existe de fato um afastamento entre os poros do materiais com o aumento do tamanho da cadeia carbônica, reforçando a discussão de um possível impedimento estérico proporcionado por esses álcoois. Essa discussão é pertinente pois os materiais apresentaram espessura da parede e diâmetro dos poros proporcionais aos valores de parâmetros da célula unitária encontrados (ver Tabela 5.6). O valor da amostra KPr pode ser explicado pela maior desordem apresentada na análise de DRX, que é um indicativo da variação apresentada no parâmetro da célula unitária.

Para as amostras da otimização da proporção de P123, nota-se que a síntese com uma concentração menor de surfactante proporcionou um aumento no parâmetro mesoporoso, corroborando com o difratograma de raios-X e indicando uma melhora na organização estrutural.

As Figuras 5.20 e 5.21 apresentam as curvas de TG, DTG e DSC para a amostra padrão e para todas as amostras obtidas na otimização dos parâmetros químicos da síntese do KIT-6. Pode-se observar que todas as amostras apresentaram três perdas de massa nas curvas de TG/DTG e da mesma forma apresentaram 3 eventos térmicos nas curvas de DSC.

Figura 5.20. Curvas de: **a)** TG; **b)** DTG e **c)** DSC, da amostra KIT-6 e das amostras obtidas na otimização do álcool de síntese.

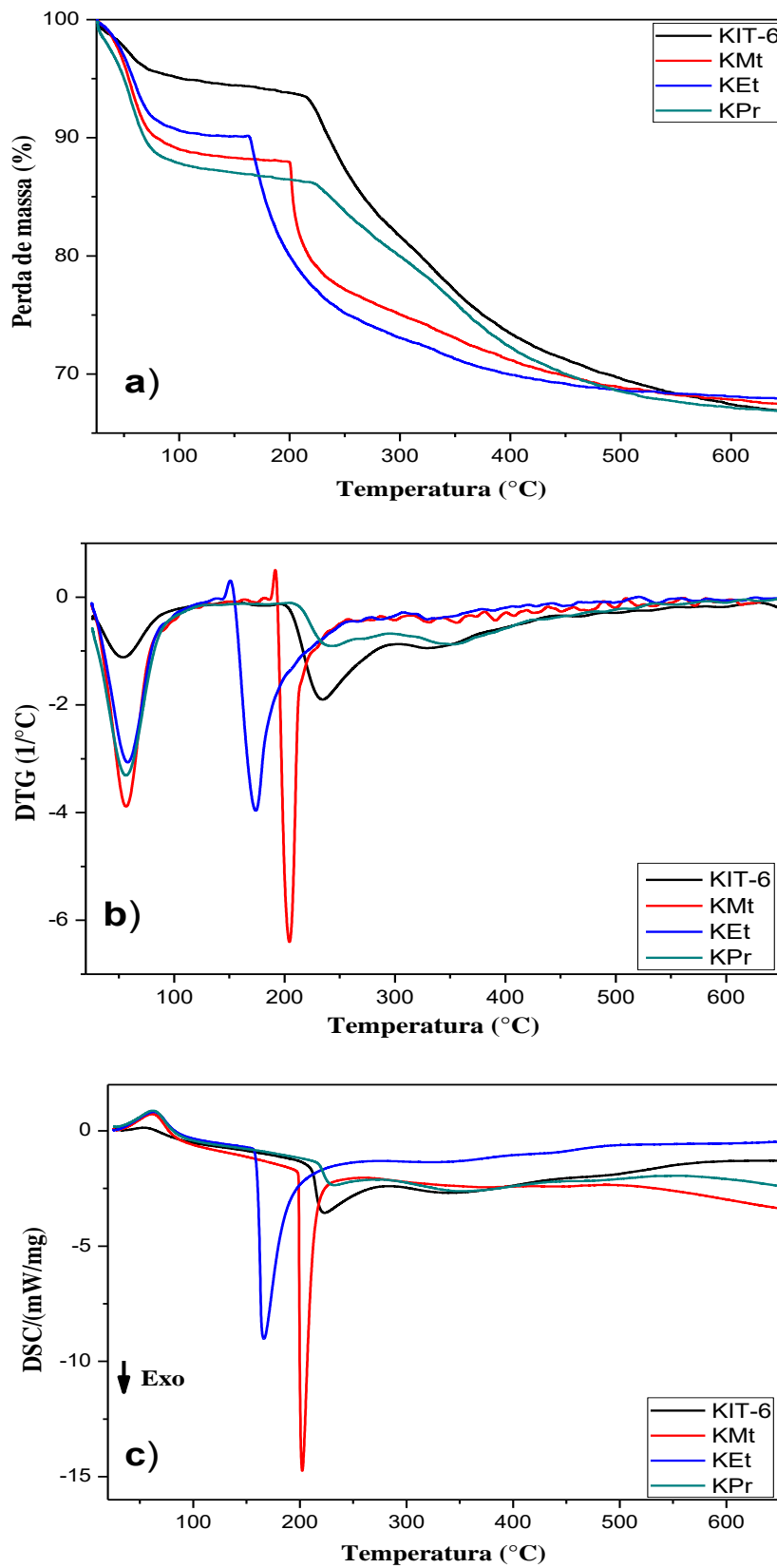
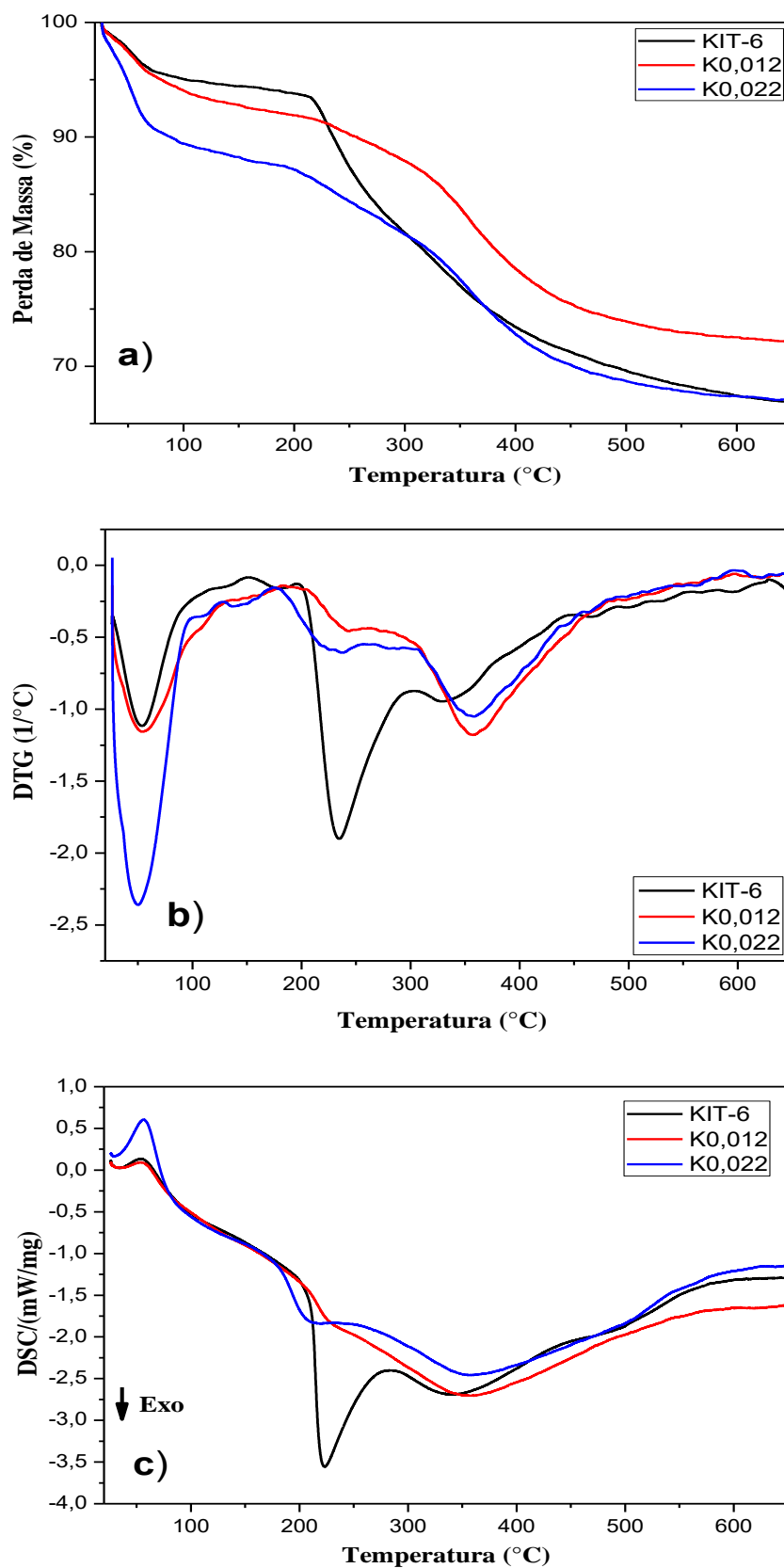


Figura 5.21. Curvas de: a) TG; b) DTG e c) DSC, da amostra KIT-6 e das amostras obtidas na otimização da proporção molar do P123.



A Tabela 5.5 apresenta a quantificação das perdas de massa da amostra padrão e de todas as amostras sintetizadas na etapa de otimização dos parâmetros químicos da síntese do KIT-6

Tabela 5.5. Quantificação das etapas de perdas de massa nas amostras obtidas em todas as etapas de otimização dos parâmetros químicos.

| Amostras | Eventos (°C) | | | Perdas de massa (%) | | |
|----------|--------------|---------|-----------|---------------------|------|------|
| | I | II | III | I | II | III |
| KIT-6 | 25- 145 | 145-310 | 310 - 550 | 5,6 | 14,6 | 10,4 |
| KMt | 25-130 | 130-330 | 330-550 | 11,6 | 14,9 | 5,0 |
| KEt | 25-125 | 125-310 | 310-550 | 9,8 | 18,0 | 4,3 |
| KPr | 25-140 | 140-320 | 320-550 | 13,4 | 13,0 | 6,4 |
| K0,012 | 25-170 | 170-265 | 265-550 | 7,7 | 2,6 | 16,6 |
| K0,022 | 25-170 | 170-273 | 273-550 | 12,2 | 5,0 | 15,3 |

Semelhante ao que foi visto em discussões realizadas para as amostras da otimização dos parâmetros físicos, todas as amostras apresentaram 3 perdas de massa, referente a: saída da água fisissorvida, degradação do direcionador orgânico e condensação de grupos silanóis restantes (ver discussão de TG/DTG dos parâmetros físicos). As amostras que apresentaram estrutura semelhante a SBA-15 (KMt, KEt, KPr) exceto o K0,022, foram encontradas perdas de massa referentes a degradação do P123, em faixa de temperaturas menores que as amostras que formaram KIT-6 (KIT-6 e K0,012). Esses resultados reforçam a ideia de que a diferença de estruturas entre o KIT-6 e o SBA-15 modificam os perfis das curvas de TG/DTG.

Para todas as amostras as curvas de DSC complementam os resultados de TG, demonstrando eventos térmicos na mesma faixa de temperatura das perdas de massa, sendo um evento endotérmico e dois eventos exotérmicos posteriores.

As Figuras 5.22 e 5.23 apresentam os espectros de FTIR da amostra padrão e de todas as amostras da otimização dos parâmetros químicos.

Figura 5.22. Espectros de FTIR da amostra KIT-6 e das amostras obtidas na otimização do álcool de síntese.

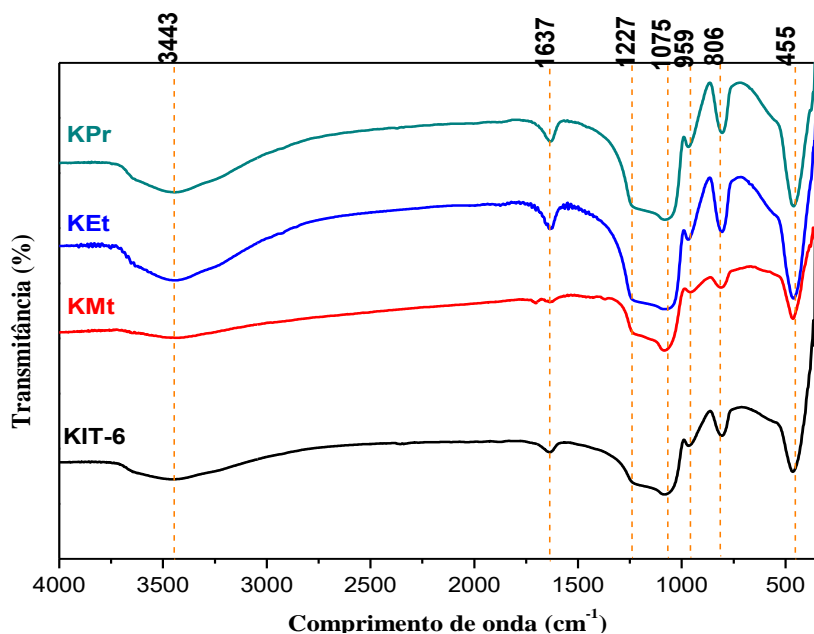
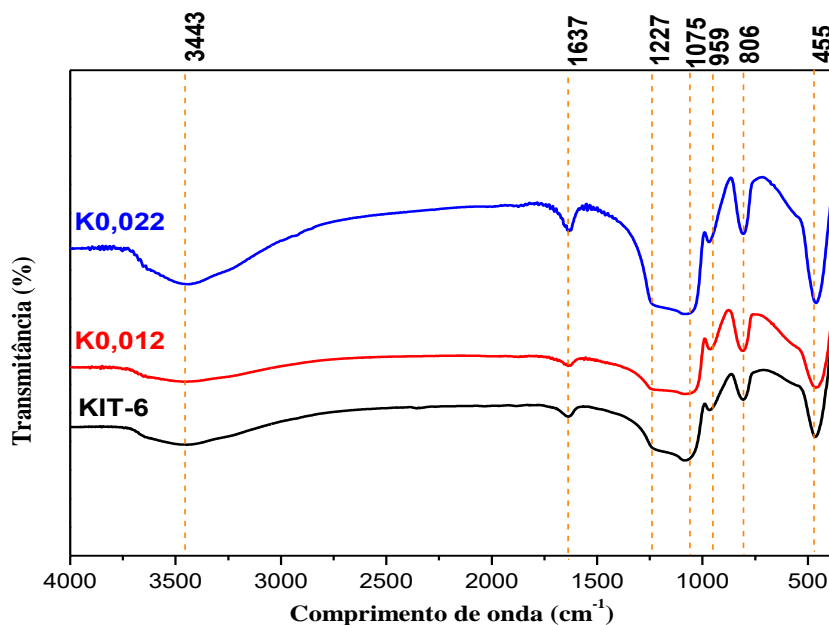


Figura 5.23. Espectros de FTIR da amostra KIT-6 e das amostras obtidas na otimização da proporção molar do P123.



Semelhante ao que foi encontrado na sessão de FTIR da otimização do parâmetros físicos, todas as amostras obtiveram às bandas de absorções em torno de

3443, 1637, 1227, 1075, 959, 806 e 455 cm^{-1} , independente da formação da estrutura cúbica ou hexagonal vista nos difratogramas de raios X.

5.2.2. Propriedades Texturais

As Figuras 5.24 e 5.25 apresentam as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 e a distribuição dos diâmetros de poro da amostra padrão e das amostras obtidas na otimização dos parâmetros químicos. Semelhante a resultados observados anteriormente em outras etapas de otimização, nota-se que todas as amostras apresentaram isotermas, segundo a IUPAC, do tipo IV com loop de histerese H1 em uma pressão entre 0,6 – 0,78 que é típico para materiais mesoporosos altamente organizados, independente da sua organização estrutural (KIT-6 ou SBA-15).

Figura 5.24. a) Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 ; b) distribuição de diâmetro de poros da amostra KIT-6 e das amostras obtidas na otimização do álcool de síntese.

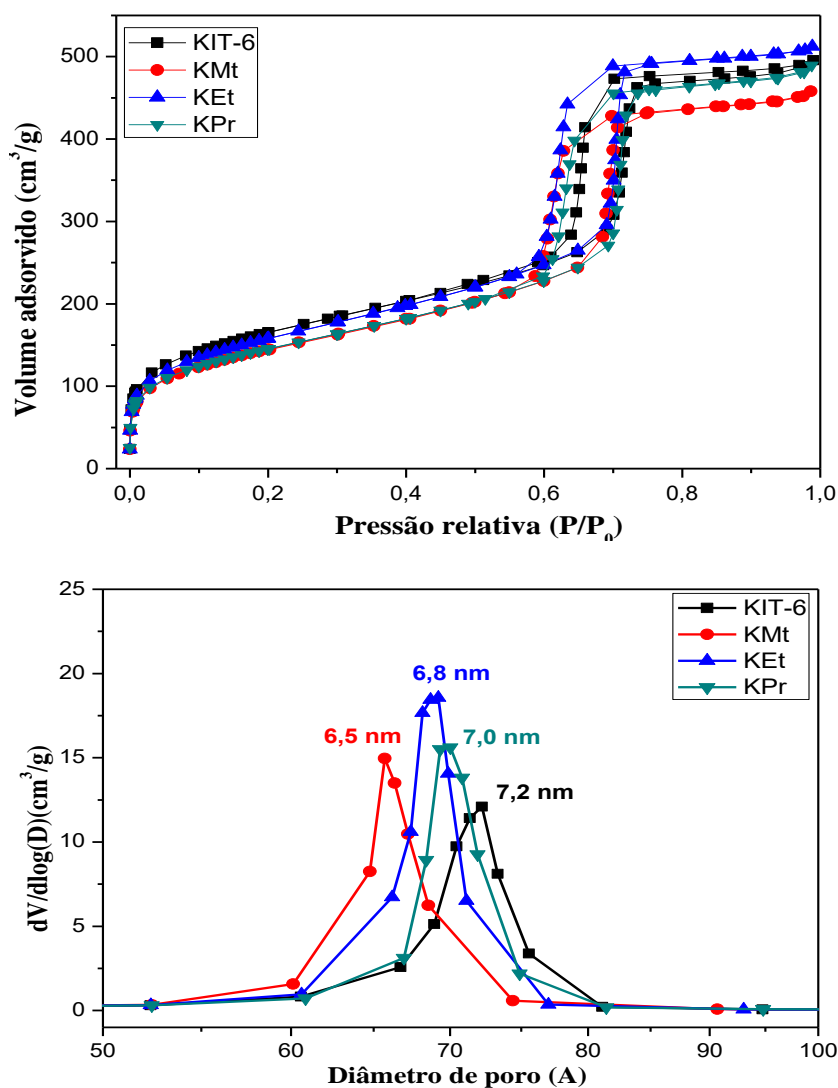
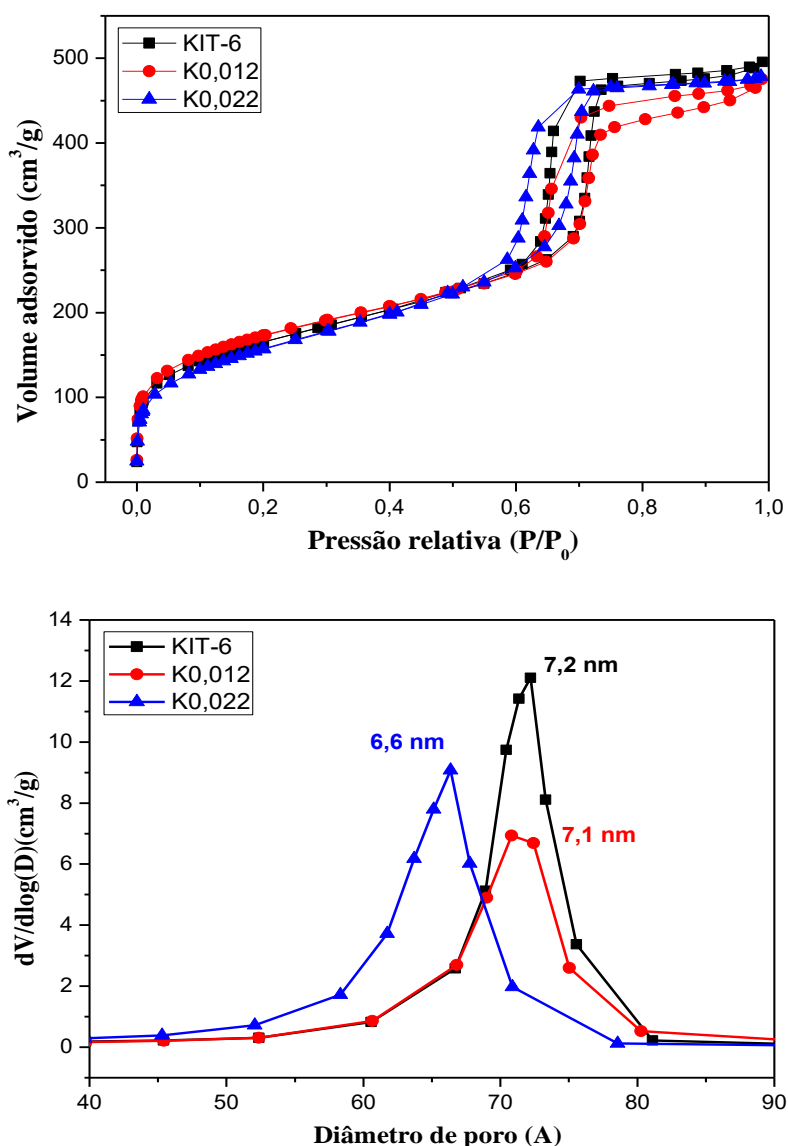


Figura 5.25. a) Isotermas de adsorção e dessorção de N₂; b) distribuição de diâmetro de poros da amostra KIT-6 e das amostras obtidas na otimização da proporção molar do P123.



As amostras KMt, KEt e KPr apresentaram distribuição de diâmetro de poro numa faixa reduzida, demonstrando assim uma boa uniformidade dos seus poros. Percebe-se um aumento no diâmetro médio do poro com o aumento do tamanho da cadeia carbônica do álcool utilizado.

A Tabela 5.6 apresenta as propriedades texturais da amostras KIT-6 padrão e das amostras obtidas na otimização dos parâmetros químicos.

Tabela 5.6. Propriedades texturais das obtidas na otimização dos parâmetros químicos.

| Amostras | S_{BET} (m²/g) | V_T (cm³/g) | D_p (nm) | W (nm) | S_{Micro} (m²/g) | V_{Micro} (cm³/g) |
|-----------------|--|---|-------------------------------------|-------------------------|--|---|
| KIT-6 | 595 | 0,76 | 7,2 | 5,4 | 87 | 0,034 |
| KMt | 524 | 0,70 | 6,5 | 6,2 | 48 | 0,015 |
| KEt | 570 | 0,79 | 6,8 | 6,4 | 54 | 0,018 |
| KPr | 525 | 0,75 | 7,0 | 4,7 | 54 | 0,019 |
| K0,012 | 603 | 0,72 | 7,1 | 6,4 | 104 | 0,041 |
| K0,022 | 573 | 0,74 | 6,6 | 5,77 | 30 | 0,006 |

Ao analisar as propriedades texturais dos materiais percebe-se uma semelhança entre os materiais, destacando-se apenas o aumento da espessura da parede, que provavelmente está relacionado com o tamanho do álcool e o impedimento estérico exercido pelo mesmo. Outra análise que pode ser feita é com relação aos microporos, nota-se valores muito baixos, entre 48 e 54 m²/g para a área e 0,015 e 0,019 para o volume, resultados coerentes devido ao grande diâmetro de poro observado, pois como relatado na discussão das propriedades físicas, quanto maior o diâmetro de mesoporos, menor a área e o volume microporoso. Deve-se destacar que mesmo não obtendo-se os materiais cúbicos desejados, os resultados encontrados para a otimização do álcool são promissores, pois conseguiu-se materiais mesoporosos do tipo SBA-15 altamente organizados, com boas propriedades texturais e com redução do tempo de síntese de 24 horas, quando comparada a síntese típica desses materiais (ZHAO et al., 1998 a, b). Percebe-se a qualidade do material obtido quando se comparam as amostras em questão com algumas encontradas na literatura, como as amostras relatadas por Kruk et al. (2000), na qual os autores sintetizaram materiais do tipo SBA-15 com diâmetro de poros entre 5,8 e 7,5 nm e volume de poro entre 0,4 e 0,8 cm³/g.

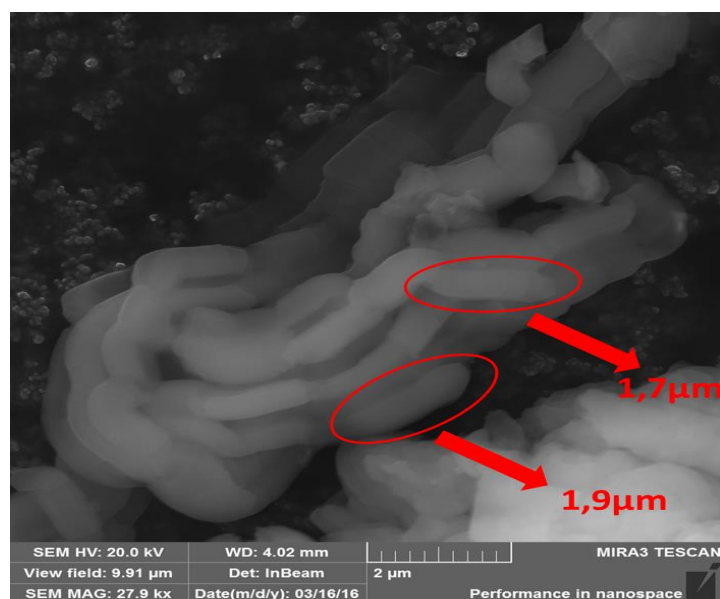
Quando observado os resultados para as amostras K0,012 e K0,022, nota-se que a amostra com menor concentração de P123 apresentou propriedades texturais muito semelhantes a amota padrão, e algumas até melhores se observarmos a área específica (603 m²/g), a área microporosa (104 m²/g) e grande espessura de parede (6,4 nm). Esses

resultados são um indicativo de que a menor concentração micelar proporciona uma melhora na ordenação dos bastões micelares no meio resultando em um material mais organizado, como visto nos difratogramas de raios-X e com propriedades texturais muito satisfatórias (frente a amostra padrão). Destaca-se na amostra K0,012 a parede bastante espessa, e como já foi dito para outros materiais obtidos em outras etapas de otimização, pode agregar uma maior estabilidade térmica e hidrotérmica a esse material, interessante para aplicações como produção de biodiesel ou craqueamento térmico.

5.2.3. Propriedades Morfológicas

A Figura 5.26 apresenta uma imagem representativa de microscopia eletrônica de varredura da amostra KEt, que apresentou os resultados mais promissores para a otimização do álcool de síntese.

Figura 5.26. Micrografia de varredura da amostra KEt.



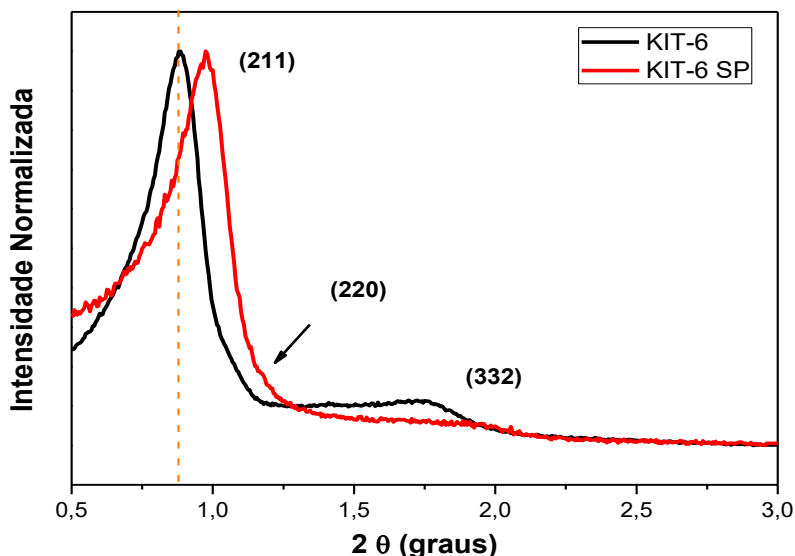
Como visto em discussões anteriores sobre materiais obtidos com estrutura hexagonal do tipo SBA-15 (ver discussão da amostra K2), a amostra KEt apresentou tamanho médio de partículas em escala micrométrica, não uniformes (como pode ser visto em destaque na Figura 5.26) e com um formato alongados semelhantes a materiais do tipo SBA-15 (WANG et al., 2009). Esse resultado corrobora com as discussões anteriores de que álcoois de cadeias menores como o etanol, nessas condições de síntese, não são favoráveis a formação da estrutura cúbica do KIT-6, resultando em estruturas hexagonais como o SBA-15. Pode-se notar as diferenças na forma e

organização das partículas quando comparada as amostras resultantes em KIT-6 (Ver discussão de MEV das amostras KIT-6, K4 e KE12).

5.3. Proposta de síntese

A Figura 5.27 apresenta os difratogramas de raios X da amostra padrão e da amostra sintetizada a partir da síntese proposta após a fase de otimização do KIT-6.

Figura 5.27. Difratogramas de raios X das amostras KIT-6 e KIT-6 SP.



Pode-se notar que a amostra sintetizada a partir da síntese proposta após todas as etapas de otimização (KIT-6 SP), apresentou as reflexões típicas do KIT-6, com índices de Miller (211), (220) e (332) demonstrando que a estrutura típica do KIT-6 foi mantida mesmo após uma série de modificações nos parâmetros de sua síntese. O deslocamento observado nas reflexões indica uma pequena alteração na organização do material, comportamento explicado pela redução de tempo e reagentes fundamentais na formação e organização estrutural do material.

A Tabela 5.7 apresenta os valores do parâmetro mesoporo e das distâncias interplanares da amostra padrão e da amostra KIT-6 SP.

Tabela 5.7. Valores das distâncias interplanares e dos parâmetros mesoporosos da amostra padrão (KIT-6) e da amostra KIT-6 SP.

| Amostras | $d_{(211)}$ (nm) | a_0 Cúbico (nm) |
|----------|------------------|-------------------|
| KIT-6 | 5,14 | 12,60 |
| KIT-6 SP | 4,70 | 11,52 |

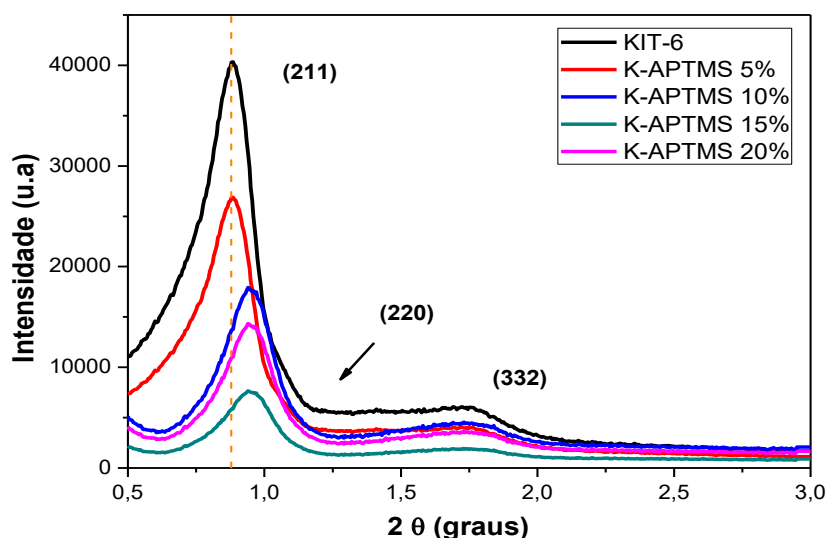
Analisando os resultados da Tabela 5.7, fica mais evidente a pequena alteração na organização da amostra KIT-6 SP, no qual se pode notar uma variação no parâmetro mesoporoso de 1,08 nm, frente a amostra padrão. Essa variação corrobora com os resultados dos difratogramas.

Mesmo com a pequena variação encontrada na organização mesoporosa, os resultados obtidos são bastante satisfatórios e muito promissores, pois no panorama geral, conseguiu-se sintetizar o material com estrutura típica de KIT-6 com uma redução total no tempo de síntese de 36,36 % e uma redução de 1,6 g (para uma síntese de 200 g de gel) de direcionador orgânico utilizado. Tais resultados agregam benefícios econômicos e ambientais a síntese desse material, podendo assim ser utilizada como uma proposta mais rápida e econômica frente a síntese típica comumente utilizada.

5.4. Caracterização dos adsorventes

A Figura 5.28 apresenta os difratogramas da amostra padrão e das amostras funcionalizadas.

Figura 5.28. Difratogramas de raios X das amostras KIT-6 e das amostras funcionalizadas.



Ao se analisar os resultados obtidos através dos difratogramas de raios-X, percebe-se que todas as amostras apresentaram as reflexões características de materiais do tipo KIT-6, com índices de Miller (211), (220) e (332), entretanto, ao se avaliar as intensidades obtidas pode-se notar uma diferença bastante acentuada entre os materiais. Nota-se que quanto maior a quantidade de APTMS inserida, menor a intensidade das reflexões e menor o ordenamento mesoscópico, exceto para a amostra K-APTMS-20%. Além da intensidade, outro ponto que embasa essa discussão é o pequeno deslocamento

encontrado nos picos referente às amostras de 10, 15 e 20%, indicando uma interferência na mesoestrutura dos materiais. Uma provável explicação para tal comportamento é o preenchimento da superfície e dos poros com compostos orgânicos, o que dificulta a difração através da estrutura mesoscópica (SANZ-PÉREZ, et al., 2013).

A Tabela 5.8 apresenta os valores das distâncias interplanares e do parâmetro mesoporoso da amostra padrão e das amostras funcionalizadas.

Tabela 5.8. Valores das distâncias interplanares e dos parâmetros mesoporosos da amostra padrão (KIT-6) e das amostras funcionalizadas.

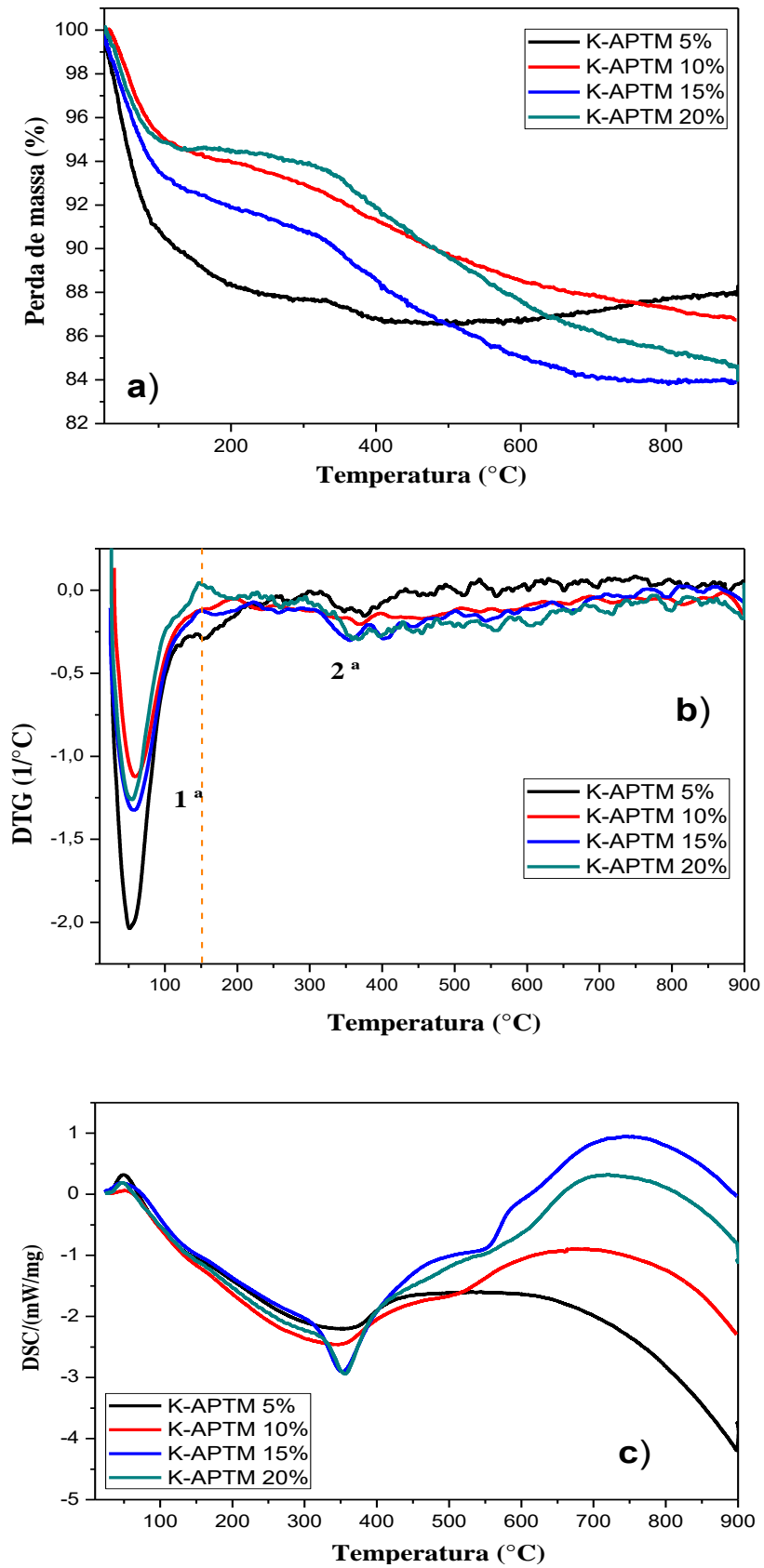
| Amostras | d (211) (nm) | a₀Cúbico (nm) |
|-----------------|---------------------|---------------------------------|
| KIT-6 | 5,14 | 12,60 |
| K-APTMS 5% | 5,13 | 12,56 |
| K-APTMS 10% | 4,75 | 11,63 |
| K-APTMS 15% | 4,70 | 11,51 |
| K-APTMS 20% | 4,75 | 11,63 |

Analisando os resultados apresentados na Tabela 5.8, pode-se determinar com mais precisão as variações encontradas nos resultados dos difratogramas de raios X. Percebe-se uma diminuição no parâmetro mesoporoso quando se aumenta a quantidade de APTMS, no qual a amostra com 15% apresentou o menor valor, 11,51, indicando que a mesoestrutura sofreu uma pequena alteração devido, possivelmente, a maior quantidade de amina inserida. Os resultados sugerem que quanto maior a quantidade de amina impregnada, menor será o valor da distância interplanar e do parâmetro poroso dos materiais.

Apesar das variações encontradas na intensidade dos difratogramas e nos valores do parâmetro mesoporoso, os resultados obtidos das amostras funcionalizadas são muito promissores, pois conseguiu-se impregnar a amina em todos os materiais sem destruir a estrutura cúbica típica do KIT-6.

A Figura 5.29 apresenta as curvas de TG, DTG e DSC de todas as amostras funcionalizadas.

Figura 5.29. Curvas de: a) TG; b) DTG e c) DSC, das amostras funcionalizadas.



Ao se analisar os resultados, pode-se determinar que todas as amostras apresentaram duas perdas de massa evidenciadas nas curvas de TG e DTG, no qual a primeira é referente a saída da água fisissorvida e a segunda, devido ao fato de os materiais estarem calcinados no ato da funcionalização, é referente somente a degradação térmica e oxidativa da amina utilizada, esses resultados se assemelham a trabalhos encontrados na literatura (BHAGIYALAKSHMI, et al., 2010; MELLO, et al., 2011).

Os resultados de DSC corroboram com a técnica de TG/DTG, demonstrando a primeira perda endotérmica, referente a vaporização da água fisicamente adsorvida e a segunda perda exotérmica, referente a degradação térmica e oxidativa da 3-aminopropiltrimetóxisilano impregnada.

A Tabela 5.9 apresenta a quantificação das etapas de perda de massa encontradas para as amostras funcionalizadas com amina.

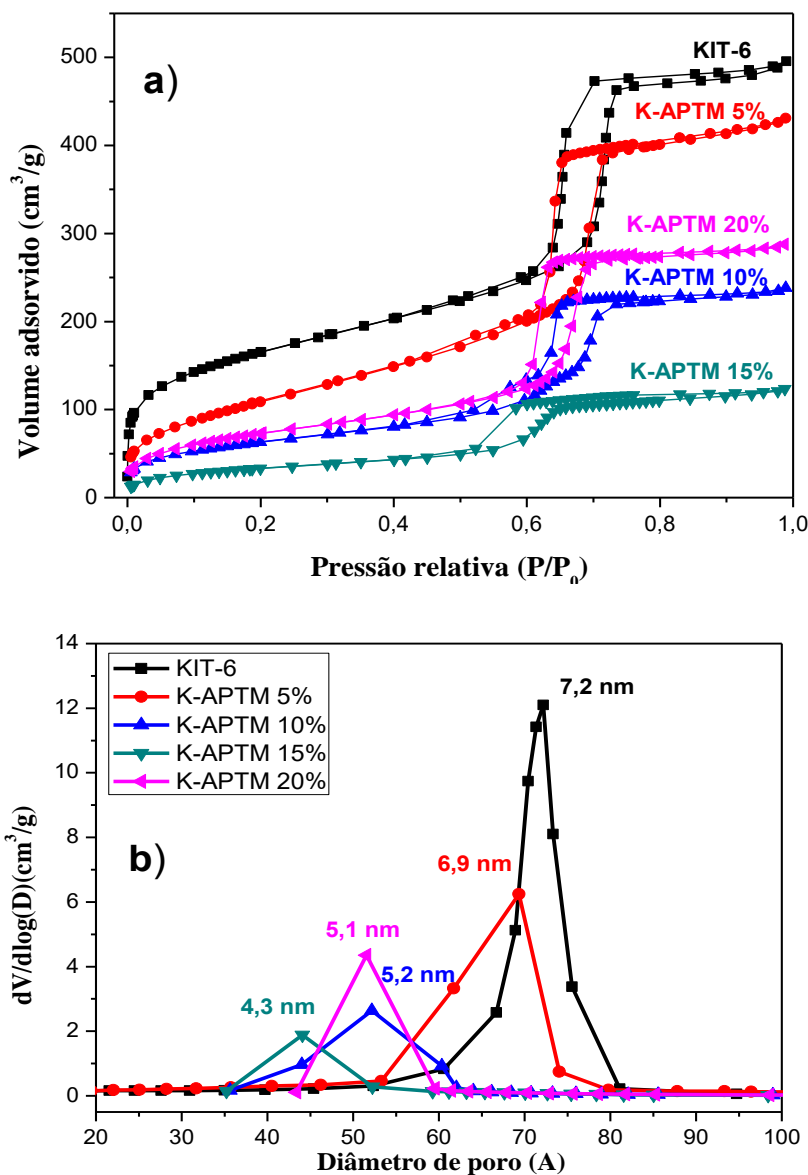
Tabela 5.9. Quantificação das etapas de perdas de massa nas amostras funcionalizadas.

| Amostras | Eventos (°C) | | Perda de massa (%) | |
|-------------|--------------|---------|--------------------|-----|
| | I | II | I | II |
| K-APTMS 5% | 25-150 | 150-900 | 8,5 | 3,3 |
| K-APTMS 10% | 25-150 | 150-900 | 5,3 | 8,3 |
| K-APTMS 15% | 25-150 | 150-900 | 6,8 | 9,8 |
| K-APTMS 20% | 25-150 | 150-900 | 6,0 | 9,0 |

O uso da TG é uma forma eficaz de se determinar a porcentagem real de amina inserida, como relatado por Santos et al., (2017) em um estudo sobre impregnação de quitosana no SBA-15. Ao se observar os resultados na Tabela 5.9, nota-se que as porcentagens obtidas demonstram que todas as amostras, com exceção da K-APTMS 20%, apresentaram valores reais com quantidades superiores a 65 % da quantidade teórica desejada, sendo a maior quantidade de amina inserida em peso presente no material K-APTMS 15%, cerca de 0,098 g por grama de adsorvente sintetizado. O comportamento apresentado pela amostra com 20 % demonstra que a impregnação não foi efetiva, sendo impregnado um valor real de apenas 9,0 %, valor bem inferior ao teórico. Isso pode ser um indício de que para o procedimento de impregnação utilizado, a quantidade de 20% ultrapassou o ponto limite de inserção e por isso apresentou um comportamento fora do padrão observado pelas demais amostras.

A figura 5.30 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e o diâmetro de poro referente às amostras funcionalizadas.

Figura 5.30. a) Isotermas de adsorção e dessorção de N₂; b) distribuição de diâmetro de poros da amostra KIT-6 e das amostras funcionalizadas.



Ao se analisar os resultados apresentados na Figura 5.30, observa-se que de uma forma geral todas as amostras apresentaram isotermas do tipo IV, com loop de histerese referente a materiais mesoporosos como o KIT-6. Entretanto, nota-se um decréscimo no volume total adsorvido e uma deformação no perfil da isoterma, quando comparados os materiais com 5, 10 e 15%, isso está relacionado com a quantidade de amina inserida e ocorre devido a concentração de amina na superfície e nos poros dos materiais. Comportamento semelhante foi encontrado por Kishor e Ghoshal (2015) ao

funcionalizarem o KIT-6 com 3-aminopropiltriétoxissilano (APTE). A amostra de 20%, como visto também nas caracterizações anteriores, não seguiu o comportamento geral de todas as amostras, se assemelhando a amostra de 10%. A Figura de diâmetro de poros segue o mesmo comportamento das isotermas de adsorção e dessorção de N₂, indicando a maior concentração de amina inserida na amostra de 15%, que apresentou considerável decréscimo no valor de diâmetro de poro frente a amostra padrão.

A Tabela 5.10 apresenta os valores determinados para as propriedades texturais dos materiais funcionalizados com amina.

Tabela 5.10. Propriedades texturais da amostra KIT-6 e das amostras funcionalizadas.

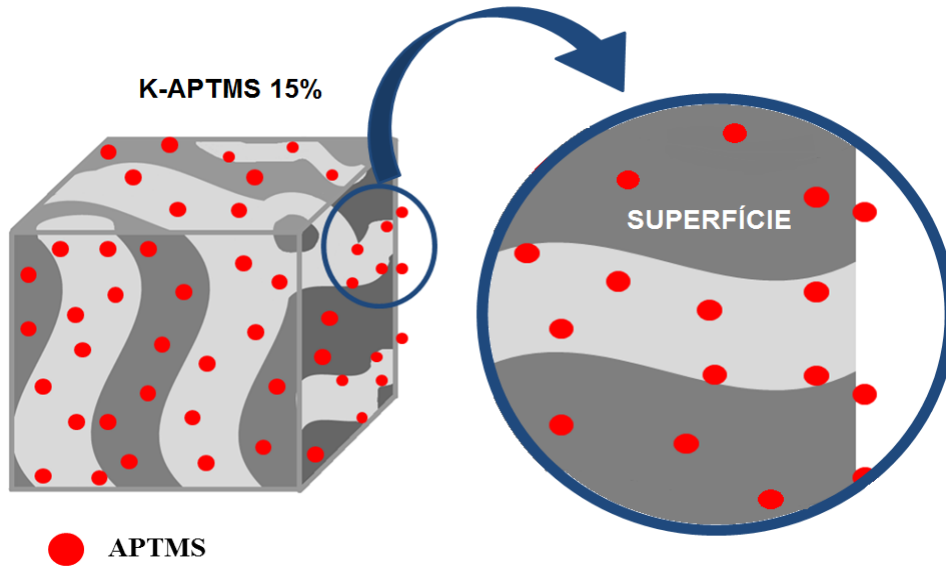
| Amostras | S_{BET} (m²/g) | V_T (cm³/g) | Dp (nm) | W (nm) |
|-----------------|--|---|--------------------|-------------------|
| KIT-6 | 595 | 0,76 | 7,2 | 5,4 |
| K-APTMS 5% | 406 | 0,67 | 6,9 | 5,7 |
| K-APTMS 10% | 230 | 0,34 | 5,2 | 6,43 |
| K-APTMS 15% | 123 | 0,19 | 4,3 | 7,21 |
| K-APTMS 20% | 269 | 0,40 | 5,1 | 6,53 |

Analisando os valores apresentados na Tabela 5.10, pode-se determinar que o aumento na concentração de amina impregnada afetou de forma bastante significativa as propriedades texturais dos materiais funcionalizados. Nota-se um comportamento decrescente nos valores da área específica, volume e diâmetro de poros entre a amostra padrão e as amostras de 5, 10 e 15%, respectivamente. Esse comportamento pode ser observado com mais intensidade quando se compara a amostra padrão com a K-APTMS 15%, com maior concentração real de amina (9,8%). Observa-se um decréscimo de 595 para 123 m²/g na S_{BET}, um decréscimo de 0,76 para 0,19 no V_T e um decréscimo 7,2 para 4,3 no Dp. Esse decréscimo é um indicativo da presença de amina tanto na superfície externa quanto dentro dos poros dos materiais (KISHOR e GHOSHAL, 2015).

Ao se observar o valor da espessura de parede nota-se um comportamento inverso às demais propriedades, havendo um acréscimo quando se compara a amostra padrão com as amostras de 5, 10 e 15%. Esse aumento no W é um indicativo de que a amina se encontra na parede interna dos poros, o que corrobora com os perfis das

isotermas e com os resultados obtidos nos difratogramas de raios-X. A Figura 5.31 ilustra a impregnação da amina nos materiais K-APTMS 15%.

Figura 5.31. Ilustração representativa da deposição da amina na superfície e nos poros da amostra K-APTMS 15%.



5.5 testes de adsorção de CO₂

As Figuras 5.32, 5.33 e 5.34 apresentam as isotermas de adsorção de CO₂ a 25, 35 e 50 °C, para a amostra padrão e para as amostras funcionalizadas.

Figura 5.32. a) Isotermas de adsorção de CO₂ da amostra KIT-6 e das amostras funcionalizadas a 25°C; b) em destaque a adsorção em baixas pressões.

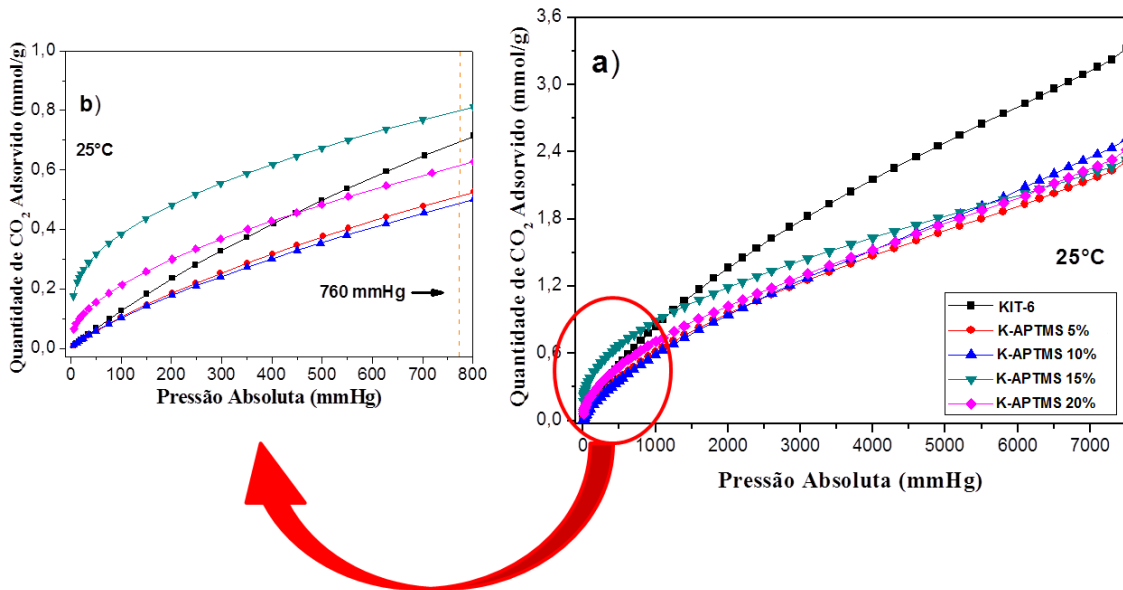


Figura 5.33. a) Isotermas de adsorção de CO₂ da amostra KIT-6 e das amostras funcionalizadas à 35°C; b) em destaque a adsorção em baixas pressões.

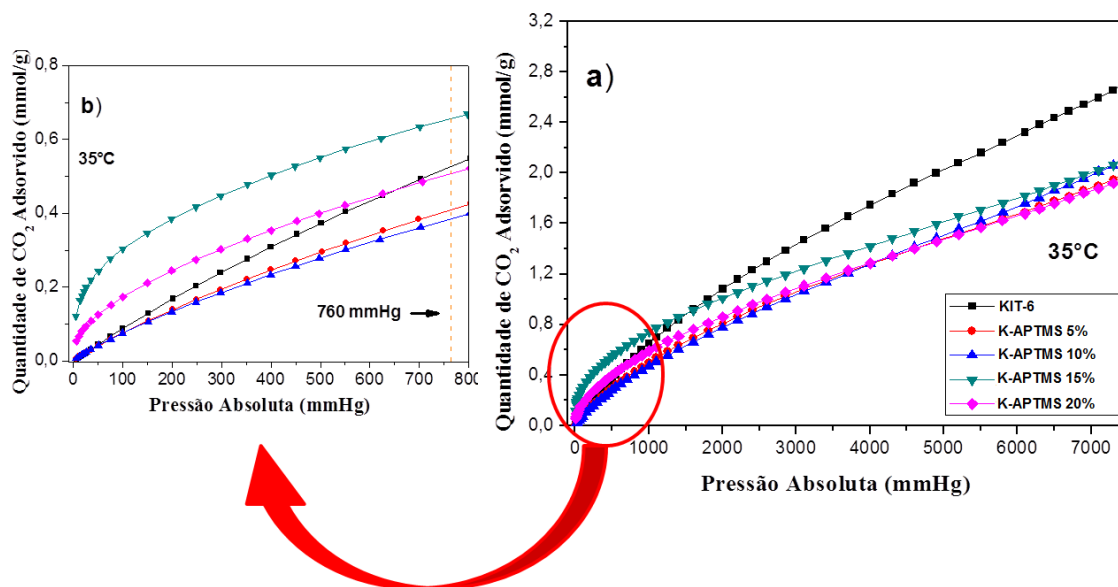
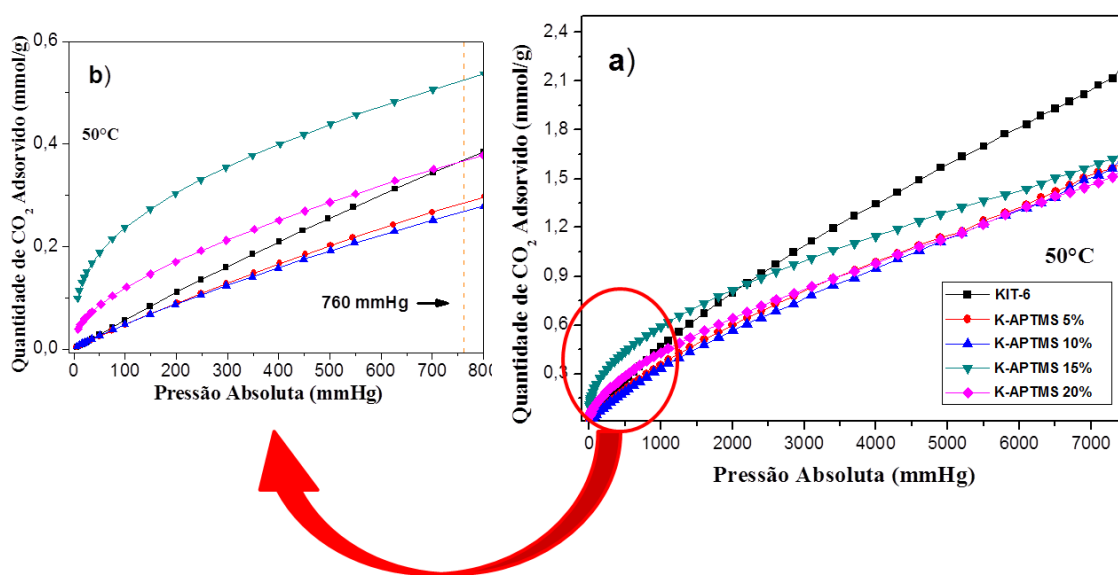


Figura 5.34. a) Isotermas de adsorção de CO₂ da amostra KIT-6 e das amostras funcionalizadas à 50°C; b) em destaque a adsorção em baixas pressões.



Ao se observar as isotermas de adsorção de CO₂ em diferentes temperaturas, nota-se que os testes realizados a 25 °C apresentaram os melhores resultados a baixa e a altas pressões, apresentando adsorções de até 0,80 mmol/g em 760 mmHg e até 3,3 mmol/g em 7500 mmHg. Esses resultados demonstram que, para as concentrações de amina impregnadas, a temperatura de 25 °C propicia as melhores condições de adsorção CO₂ para os adsorventes utilizados. Resultados semelhantes foram encontrados por

Heydari-Gorji e Sayari, (2011), ao trabalharem com Polietilenamina (PEI), no qual os autores afirmam que temperaturas mais baixas favorecem a adsorção de CO₂ a materiais com baixa concentração de amina inserida (como as concentrações utilizadas nos testes em questão). A baixa concentração de amina propicia uma melhor dispersão da mesma sobre o material, tornando os locais de adsorção mais facilmente acessíveis e devido a natureza exotérmica da interação entre o CO₂ e a amina não é necessário altas temperaturas para se ocorrer tal reação. Outro indicativo desse comportamento são os resultados a 35 e 50°C, no qual nota-se que a quantidade de CO₂ adsorvida sofre um decréscimo significativo.

A Tabela 5.11 apresenta as quantidades de CO₂ adsorvido nos materiais funcionalizados a baixa e a altas pressões, frente à quantidade real de amina impregnada.

Tabela 5.11 Valores das quantidades de CO₂ adsorvido a baixa e altas pressões em comparação com as quantidades reais de amina impregnadas.

| Amostras | Quantidade real de amina impregnada (%) | CO₂ adsorvido a 25°C e 760 mmHg (mmol/g) | CO₂ adsorvido a 25°C e 7500 mmHg (mmol/g) |
|-----------------|--|--|---|
| KIT-6 | - | 0,68 | 3,3 |
| K-APTMS 5% | 3,3 | 0,50 | 2,3 |
| K-APTMS 10% | 8,3 | 0,48 | 2,5 |
| K-APTMS 15% | 9,8 | 0,80 | 2,3 |
| K-APTMS 20% | 9,0 | 0,60 | 2,4 |

Ao se analisar os resultados de adsorção de CO₂ obtidos a 25°C (melhor condição de adsorção) nota-se que os materiais funcionalizados apresentaram as melhores capacidades de adsorção a baixa pressão (760 mmHg), na qual a amostra K-APTMS 15% apresentou o melhor valor, 0,80 mmol/g. A altas pressões ocorreu comportamento inverso, sendo a amostra padrão a que apresentou valores mais significativos, cerca de 3,3 mmol/g. Esse comportamento pode ser explicado devido ao fato de pressões mais baixas favorecerem a adsorção química (quimissorção) realizada através dos materiais funcionalizados, enquanto pressões mais altas favorecem a adsorção física (fisissorção) tipo de adsorção que é mais acentuada no material puro (SANZ, et al., 2012). Como visto nas propriedades texturais (Tabela 5.10), o material

padrão apresentou maior área específica dentre os adsorventes utilizados ($595 \text{ m}^2/\text{g}$), o que propicia uma maior área para a deposição das moléculas de CO_2 , principalmente a altas pressões, enquanto que para as amostras funcionalizadas a área foi consideravelmente reduzida devido a presença das aminas, no qual as interações químicas entre o CO_2 e os grupos amino são mais evidenciadas a baixas pressões e não sofrem um aumento tão significativo quanto a amostra padrão a altas pressões.

Os resultados de adsorção de CO_2 se mostraram bastante satisfatórios e muito promissores, pois se conseguiu uma boa capacidade de adsorção a baixa temperatura e pressão com um adsorvente com baixa concentração de amina impregnada. Outro resultado importante foi a capacidade de adsorção do material puro, mesmo a baixas pressões o material conseguiu adsorver quantidades semelhantes e até superiores a materiais do mesmo tipo relatados na literatura (ZHANG, et al., 2014; KISHOR e GHOSHAL, 2015).

6. CONCLUSÕES

Tendo em vista os resultados obtidos no presente trabalho e obedecendo os objetivos propostos, pode-se concluir que:

- A síntese do material padrão conforme relatado na literatura foi obtida com êxito;
- A otimização de parâmetros físicos da síntese do KIT-6 foi eficiente e através dela determinou-se que: 4 horas de dissolução do P123 são suficientes para a formação e organização micelar, gerando assim uma redução 33 % no tempo em questão; É possível sintetizar o KIT-6 com tempo de formação de até 18 horas, gerando uma redução de 25%; 12 horas de envelhecimento do gel de síntese é suficiente para a formação do KIT-6 bem organizado, gerando assim uma considerável redução no tempo de 50%;
- Com base nos resultados da otimização dos parâmetros químicos, determinou-se que a utilização de álcoois de cadeias menores que o Butanol, nas condições de síntese utilizadas, não são favoráveis para a síntese de estruturas cúbicas;
- Conseguiu-se sintetizar o KIT-6 com uma excelente organização e propriedades texturais satisfatórias com uma redução de 1,6 g de P123 utilizados (para uma síntese de 200 g de gel);
- O material do tipo KIT-6, bem organizado, foi obtido com êxito, otimizando parâmetros físicos e químicos da sua síntese, reduzindo em 36 % o tempo total da síntese e 1,6 g de direcionador orgânico utilizado (para uma síntese de 200g de gel), obtendo-se assim uma nova proposta de síntese;
- A técnica de funcionalização utilizada apresentou resultados satisfatórios, obtendo-se um adsorvente com até 9,8 % de amina impregnada sem destruir a estrutura cúbica do suporte KIT-6. A técnica de adsorção/dessorção de N₂ demonstrou fortes indícios de que a amina inserida se encontra tanto nos poros quanto na superfície dos materiais.
- Os testes de adsorção de CO₂ apresentaram resultados muito significativos tanto para as amostras funcionalizadas, quanto para a amostra padrão, na qual as melhores condições de adsorção encontradas foram a 25°C. Pode-se determinar também que altas pressões favoreceram a fisissorção e baixas pressões favoreceram a quimissorção.

- A nova proposta de síntese se mostra bastante promissora, pois frente a metodologia tradicionalmente utilizada ela apresenta vantagens em termos econômicos ao reduzir de forma significativa o tempo dos principais parâmetros de sua síntese e reduzir a quantidade de um reagente fundamental (P123). Além de benefícios econômicos essa nova proposta trás também benefícios ambientais ao reduzir principalmente o uso de energia elétrica no processo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALOTHMAN, Z. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. **Materials**, [s.l.], v. 5, n. 12, p.2874-2902, 2012.
- ALVES, J. E. D.. Sustentabilidade, Aquecimento Global e o Decrescimento Demoeconômico. **Revista Espinhaço**, [s.i], v. 3, n. 1, p.4-16, 2014.
- AN, J.; ROSI, N. L. Tuning MOF CO₂ Adsorption Properties via Cation Exchange. **Journal Of The American Chemical Society**, [s.l.], v. 132, n. 16, p.5578-5579, 2010.
- BARBOSA, M. N. Síntese, caracterização e aplicação de MCM-41 funcionalizado com diisopropilamina no processo de adsorção do dióxido de carbono. 2009. 104 f. **Dissertação (Mestrado em Química)** - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN. 2009.
- BENNADJA, Y. et al. Fine tuning of the interaction between Pluronic surfactants and silica walls in SBA-15 nanostructured materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 44-45, p. 147-152, 2001.
- BEZERRA, D. P. Captura de CO₂ – Estudo do equilíbrio de adsorção por técnica gravimétrica com adsorventes comerciais e modificados. 2010. 99f. **Dissertação (Mestrado em engenharia Química)**. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2010.
- BLIN, J. L.; DU, N.; STÉBÉ, M. J. Solubilization of alcohols in a non-ionic flourinated surfactant-based system: Effects on the characteristics of mesoporous silica. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 373, p. 34–45, 2012.
- BOULAOUED, A. et al. Mo/KIT-6, Fe/KIT-6 and Mo–Fe/KIT-6 as new types of heterogeneous catalysts for the conversion of MCP. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 155, p.131-142, 2012.
- CALIN, N. et al. Epoxy-functionalized large-pore SBA-15 and KIT-6 as affinity chromatography supports. **Comptes Rendus Chimie**, [s.l.], v. 13, n. 1-2, p.199-206, jan. 2010.
- CAO, L. et al. Synthesis of largepore SBA-15 silica using poly(ethylene oxide)-poly(methyl acrylate) diblock copolymers. **Adsorption**, v. 15, n. 2, p. 156-166, 21 mar. 2009.
- CAZORLA-AMORÓS, D.; ALCANIZ-MONGE, J.; LINARES-SOLANO, A. Characterization of Activated Carbon Fibers by CO₂ Adsorption. **Langmuir**, [s.l.], v. 12, n. 11, p.2820-2824, 1996.
- CHANG, A. C. C. et al. In-Situ Infrared Study of CO₂ Adsorption on SBA-15 Grafted with γ -(Aminopropyl)triethoxysilane. **Energy & Fuels**, [s.l.], v. 17, n. 2, p.468-473, 2003.

CHAREONPANICH, M.; NANTA-NGERN, A.; LIMTRAKUL, J. Short-period synthesis of ordered mesoporous silica SBA-15 using ultrasonic technique. **Materials Letters**, v. 61, n. 29, p. 5153-5156, 2007.

CHEN, C.; KIM, J.; AHN, W. CO₂ capture by amine-functionalized nanoporous materials: A review. **Korean Journal Of Chemical Engineering**, [s.l.], v. 31, n. 11, p.1919-1934, 2014.

CHEN, J. H. et al. Adsorption and Desorption of Carbon Dioxide onto and from Activated Carbon at High Pressures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 36, n. 7, p.2808-2815, 1997.

CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. **Science**. v. 279, p. 548-552, 1998.

CHUE, K. T. et al. Comparison of Activated Carbon and Zeolite 13X for CO₂ Recovery from Flue Gas by Pressure Swing Adsorption. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 34, n. 2, p.591-598, 1995.

CORMA, A. et al. Sn-zeolite beta as a heterogeneous chemoselective catalyst for Baeyer–Villiger oxidations. **Nature**, [s.l.], v. 412, n. 6845, p.423-425, 2001.

D’ALESSANDRO, D. M.; SMIT, B.; LONG, J. R. Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials. **Angew. Chem., Int. Ed.** 2010, 49 (35), 6058–6082.

DOU, B. et al. Adsorption performance of VOCs in ordered mesoporous silicas with different pore structures and surface chemistry. **Journal of Hazardous Materials**. v. 186, p. 1615–1624, 2011.

DOU, Y. et al. Encapsulation of polyaniline in 3-D interconnected mesopores of silica KIT-6. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 341, n. 2, p.353-358, 2010.

DUTCHER, B.; FAN, M.; RUSSELL, A. G. Amine-Based CO₂ Capture Technology Development from the Beginning of 2013—A Review. **Acs Applied Materials & Interfaces**, [s.l.], v. 7, n. 4, p.2137-2148, 2015.

FALAHATI, M. et al. Aminopropyl-functionalized cubic Ia3d mesoporous silica nanoparticle as an efficient support for immobilization of superoxide dismutase. **Biochimica et Biophysica Acta**. v. 1814, p. 1195–1202, 2011.

FULVIO, P. F.; PIKUS, S.; JARONIEC, M. Tailoring properties of SBA-15 materials by controlling conditions of hydrothermal synthesis. **Journal Of Materials Chemistry**, [s.l.], v. 15, n. 47, p.5049-5053, 2005.

GALARNEAU, A.; CAMBON, H.; RENZO, F. D.; RYOO, R.; CHOI, M.; FAJULA, F. Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis. **New J. Chem**, v. 27, p. 73, 2003.

GALLIS, K. W.; LANDRY, C. C. Synthesis of MCM-48 by a Phase Transformation Process. **Chem. Mater.**, [s.l.], v. 9, p.2035-2038, 1997.

- GRECCO, S. T. F. et al. Bimodal pore size mesoporous mcm-48 prepared by post-synthesis alumination. **Journal Of Physical Science**, [s.l.], v. 17, n. 1, p.65-75, 2006.
- GUAN, L. C.; NUR, H.; ENDUD, S. Bimodal pore size mesoporous mcm-48 prepared by post-synthesis alumination. **Journal Of Physical Science**, [s.l.], v. 17, n. 1, p.65-75, 2006.
- GUO, Y. H.; XIA, C.; LIU, B.S. Catalytic properties and stability of cubic mesoporous $\text{La}_x\text{Ni}_y\text{O}_z/\text{KIT-6}$ catalysts for CO_2 reforming of CH_4 . **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 237, n. [], p.421-429, 2014.
- HARLICK, P. J. E.; SAYARI, A. Applications of Pore-Expanded Mesoporous Silica. 5. Triamine Grafted Material with Exceptional CO_2 Dynamic and Equilibrium Adsorption Performance. **Ind. Eng. Chem. Res.**, [s.l.], v. 46, n. -, p.446-458, 2007.
- HE, F.; LUO, J.; LIU, S. Novel metal loaded KIT-6 catalysts and their applications in the catalytic combustion of chlorobenzene. **Chemical Engineering Journal**, v. 294, p.362-370, 2016.
- HEYDARI-GORJI, A.; SAYARI, A. CO_2 capture on polyethylenimine-impregnated hydrophobic mesoporous silica: Experimental and kinetic modeling. **Chemical Engineering Journal**, , v. 173, n. 1, p.72-79, 2011.
- HOFFMANN, F. et al. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, v. 45, n. 20, p. 3216-51, 12 2006.
- HUSSAIN, M. et al. Novel Ti-KIT-6 material for the photocatalytic reduction of carbon dioxide to methane. **Catalysis Communications**, v. 36, p. 58–62, 2013.
- IGLESIAS, J.; MELERO, J. A.; SAINZ-PARDO, J. Direct synthesis of organically modified Ti-SBA-15 materials. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 291, n. 1-2, p. 75-84, 2008.
- IMPÉROR-CLERC, M. et al. Study of the mechanisms and kinetics of the synthesis of mesoporous materials from micelles of tri-block copolymers. Zeolites and Related Materials: Trends, Targets and Challenges. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 174, p. 805-810, 2008.
- IPCC, 2014. Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. IPCC, Geneva, Switzerland, 151 pp.*
- JING, Y. et al. Synthesis, characterization and CO_2 capture of mesoporous SBA-15 adsorbents functionalized with melamine-based and acrylate-based amine dendrimers. **Microporous and Mesoporous Materials**. V.183, p. 124–133, 2014.
- JO, C.; KIM, K.; RYOO, R. Syntheses of high quality KIT-6 and SBA-15 mesoporous silicas using low-cost water glass, through rapid quenching of silicate structure in acidic solution. **Microporous And Mesoporous Materials**, v. 124, n. 1-3, p.45-51, 2009.

- KALBASI, R. J.; MOSADDEGH, N. Pd-poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)/KIT-6 nanocomposite: Preparation, structural study, and catalytic activity. **C. R. Chimie**. v. 15, p. 988–995, 2012.
- KANG, K. K.; RHEE, H. K. Synthesis and characterization of novel mesoporous silica with large wormhole-like pores: Use of TBOS as silicon source. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 84, n. 1-3, p. 34-40, 2005.
- KARTHIKEYAN, G.; PANDURANGAN, A. Post synthesis alumination of KIT-6 materials with Ia3d symmetry and their catalytic efficiency towards multicomponent synthesis of 1H-pyrazolo [1,2-] phthalazine-5,10-dione carbonitriles and carboxylates. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 361– 362, p. 58– 67, 2012.
- KENARSARI, S. D. et al. Review of Recent Advances in Carbon Dioxide Separation and Capture. **RSC Adv.**, 3 (45), 22739–22773. 2013
- KHODAKOV, A. Y. et al. Characterization of the Initial Stages of SBA-15 Synthesis by in Situ Time-Resolved Small-Angle X-ray Scattering. **The Journal Of Physical Chemistry B**, [s.l.], v. 109, n. 48, p.22780-22790, 2005.
- KISHOR, R.; GHOSHAL, A. K. APTES grafted ordered mesoporous silica KIT-6 for CO₂ adsorption. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 262, n. [], p.882-890, 2015.
- KLEITZ, F.; CHOI, S. H.; RYOO, R. Cubic Ia3d mesoporous silica: synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes. **Chem. Commun.** p. 2136-2137, 2003.
- KLEITZ, F. et al. Probing Adsorption, Pore Condensation, and Hysteresis Behavior of Pure Fluids in Three-Dimensional Cubic Mesoporous KIT-6 Silica. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [s.l.], v. 114, n. 20, p.9344-9355, 2010.
- KO, Y. G.; SHIN, S. S.; CHOI, U. S. Primary, secondary, and tertiary amines for CO₂ capture: Designing for mesoporous CO₂ adsorbents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.361, p. 594–602, 2011.
- KRUK, M. et al. Characterization of the Porous Structure of SBA-15. **Chemistry Of Materials**, [s.l.], v. 12, n. 7, p.1961-1968, 2000.
- KRUTKA, H. M.; SJOSTROM, S. J.; BUSTARD, C. J. Results from Lab and Field Testing of Novel CO₂ Sorbents for Existing Coal-Fired Power Plants. **Paper #08-a-173-mega-awma**, [s.l.], v. -, n. -, p.1-15, 2008.
- KUMARESAN, L. et al. Mesoporous Ti-KIT-6 molecular sieves: Their catalytic activity in the epoxidation of cyclohexene. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. v. 41, p. 670–675, 2010.
- LESSA, M. O. Avaliação da capacidade de adsorção do CO₂ em Zeólitas 13x com gases sintéticos e originados da pirólise do lodo de esgoto. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, RN. 2012.

- LI, J. et al. Expanding mesoporosity of triblock-copolymer-templated silica under weak synthesis acidity. **Journal of colloid and interface science**, v. 339, n. 1, p. 160-7, 2009.
- LIU, C. et al. Surfactant chain length effect on the hexagonal-to-cubic phase transition in mesoporous silica synthesis. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 147, n. 1, p.242-251, 2012.
- LIU, Qinglong et al. Synthesis, characterization, and catalytic performances of potassium-modified molybdenum-incorporated KIT-6 mesoporous silica catalysts for the selective oxidation of propane to acrolein. **Journal Of Catalysis**, v. 344, p.38-52, 2016.
- LIU, S. et al. The Influence of the Alcohol Concentration on the Structural Ordering of Mesoporous Silica: Cosurfactant versus Cosolvent. **The Journal Of Physical Chemistry B**, [s.l.], v. 107, n. 38, p.10405-10411, 2003.
- LIU, Y. et al. Dynamic performance of CO₂ adsorption with tetraethylenepentamine-loaded KIT-6. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 134, p. 16–21, 2010.
- LIU, Z. et al. CO₂ adsorption properties and thermal stability of different amine-impregnated MCM-41 materials. **Journal Of Fuel Chemistry And Technology**, [s.l.], v. 41, n. 4, p.469-475, 2013.
- LOGANATHAN, S.; TIKMANI, M.; GHOSHAL, A. K.. Novel Pore-Expanded MCM-41 for CO₂Capture: Synthesis and Characterization. **Langmuir**, [s.l.], v. 29, n. 10, p.3491-3499, 2013.
- MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. Peneiras moleculares: selecionando as moléculas por seu tamanho. Cadernos Temáticos de **Química Nova na Escola**. 2001.
- MINJU, N. et al. Amine impregnated porous silica gel sorbents synthesized from water-glass precursors for CO₂ capturing. **Chemical Engineering Journal**, vol.269, p.335-342, 2015.
- NEZAMZADEH-EJHIEH, A.; KHORSANDI, S. Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol with ZnO supported nano-clinoptilolite zeolite. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [s.l.], v. 20, n. 3, p.937-946, 2014.
- NUGENT, P. et al. Porous materials with optimal adsorption thermodynamics and kinetics for CO₂ separation. **Nature**,[s.l.], v. 495, n. 7439, p.80-84, 27 2013.
- OLEA, A. et al. Amino-functionalized pore-expanded SBA-15 for CO₂ adsorption. **Adsorption**, [s.l.], v. 19, n. 2-4, p.589-600, 2013.
- OLIVEIRA, T. G. Desenvolvimento de peneiras moleculares mesoporosa do tipo MCM-41 e MCM-48 impregnadas com aminas para utilização na adsorção de CO₂. 2012. 123 f. **Dissertação (mestrado em Química)**. Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, 2012.

PARK, Y. et al. Adsorption isotherms of CO₂, CO, N₂, CH₄, Ar and H₂ on activated carbon and zeolite LiX up to 1.0 MPa. **Adsorption**, [s.l.], v. 20, n. 4, p.631-647, 2014.

PINE, L. Prediction of cracking catalyst behavior by a zeolite unit cell size model. **Journal Of Catalysis**, [s.l.], v. 85, n. 2, p.466-476, 1984.

PRABHU, A. et al. Synthesis and characterization of aluminium incorporated mesoporous KIT-6: Efficient catalyst for acylation of phenol. **Applied Catalysis A: General**, v. 360, p. 59–65, 2009.

QIAN, L. et al. Influence of KIT-6's pore structure on its surface properties evaluated by inverse gas chromatography. **Chemical Engineering Journal**. v. 213, p. 186–194, 2012.

RAMANATHAN, A. et al. Synthesis and characterization of Zirconium incorporated ultra large pore mesoporous silicate, Zr–KIT-6. **Microporous And Mesoporous Materials**, v. 167, p.207-212. 2013.

SAMANTA, A. et al. Post-Combustion CO₂Capture Using Solid Sorbents: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 51, n. 4, p.1438-1463, 2012.

SAHA, D. et al. Adsorption of CO₂, CH₄, N₂O, and N₂ on MOF-5, MOF-177, and Zeolite 5A. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 44, n. 5, p.1820-1826, 2010.

SANTOS, A. P. B. et al. Material a base de sílica mesoporosa do tipo KIT-6: Um breve histórico, sua síntese e perfil característico nas técnicas de caracterização. In: **MATERIAIS Mesoporosos: Um caminho acessível. Um caminho acessível.** Natal: Edufrn, 2016. Cap. 1. p. 1-180.

SANTOS, A. P. B. Síntese, caracterização e estudo cinético da degradação de quitosana impregnada em SBA-15. 2012. 90 f. **Dissertação (Mestrado em Química)** Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2012.

SANTOS, A. P. B. et al. Kinetic study of type SBA-15 materials functionalized with chitosan. **J Therm Anal Calorim.** p. 1-9, 2017.

SANTOS, T. C.; RONCONI, C. M. Captura de CO₂ em Materiais Híbridos. **Rev. Virtual Quim.** v. 6, n. 1, p. 112-130, 2014.

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

SCHWANKE, A. J.; PERGHER, S. B. C. Peneiras Moleculares Mesoporosas MCM-41: Uma Perspectiva Histórica, O Papel de Cada Reagente na Síntese e Sua Caracterização Básica. **PERSPECTIVA**, Erechim. v.36, n.135, p.113-125, 2012

- SHUKLA, P.; SUN, HONGQI.; WANG, SHAOBIN.; ANG, H. M.; TADÉ, M. O Co-SBA- 15 for heterogeneous oxidation of phenol with sulfate radical for wastewater treatment. **Catalysis Today**, v. 175, n. 1, p. 380-385, 2011.
- SIGNOR, D.; PISSION, L. L. M.; CERRI, C. E. P. Emissões de gases de efeito estufa pela deposição de palha de cana-de-açúcar sobre o solo. **Bragantia**, [s.l.], v. 73, n. 2, p.113-122, 2014.
- SOLER-ILLIA, G. J. A. A. et al. Block copolymer-templated mesoporous oxides. **Current Opinion In Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 8, p.109-126, 2003.
- SONI, K. et al. 3-D ordered mesoporous KIT-6 support for effective hydrodesulfurization catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 90, n. 1-2, p.55-63, 2009.
- SUBHAN, F. et al. Enhanced desulfurization characteristics of Cu-KIT-6 for thiophene. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 199, p.108-116, 2014.
- TSONCHEVA, T. et al. Cobalt oxide species supported on SBA-15, KIT-5 and KIT-6 mesoporous silicas for ethyl acetate total oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 89, n. 3-4, p.365-374, 2009.
- VALLE-VIGÓN, P.; SEVILLA, M.; FUERTES, A. B. Functionalization of mesostructured silica-carbon composites. **Materials Chemistry and Physics**. v. 139, p. 281-289, 2013.
- VANIN, A. B. et al. Experimentação: uma maneira de ensinar e sensibilizar os alunos sobre a questão da poluição atmosférica. **Anuário Pesquisa e Extensão Unoesc**. p. 1-14, 2016.
- WANG, J. et al. Mesoporous KIT-6 silica–polydimethylsiloxane (PDMS) mixed matrix membranes for gas separation. **J. Mater. Chem. A**, [s.l.], v. 3, n. 16, p.8650-8658, 2015.
- WANG, X. Q. et al. Influence of Fe on the thermal stability and catalysis of SBA-15 mesoporous molecular sieves. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 86, n. 1-3, p. 335-340, 2005.
- WANG, Y. et al. Synthesis of length controllable mesoporous SBA-15 rods. **Materials Chemistry And Physics**, [s.l.], v. 115, n. 2-3, p.649-655, 2009.
- WEI, J. et al. Adsorption of carbon dioxide on organically functionalized SBA-16. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 116, p. 394–399, 2008.
- WEI, F. et al. Direct synthesis of high quality cubic Ia3d mesoporous material under organosilane assisted. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 130, n. 1-3, p.266-273, 2010.

WHITE, C. M. et al. Separation and capture of CO₂ from large stationary sources and sequestration in geological formations--coalbeds and deep saline aquifers. **J Air Waste Manag Assoc.** v. 53, n. 6, p. 645-715. 2003

XAVIER, M. E. R.; KERR, A. S. A análise do efeito estufa em textos paradidáticos e periódicos jornalísticos. **Cad. Bras. Ens. Fís.**, São Paulo, v. 21, n. 3, p.325-349, 2004.

YUE, M. B. et al. CO₂ Capture by AsPrepared SBA-15 with an Occluded Organic Template. **Adv. Funct. Mater.** v. 16, p. 1717–1722, 2006.

ZHANG, Z. et al. Adsorption of CO₂ on Zeolite 13X and Activated Carbon with Higher Surface Area. **Separation Science And Technology**, [s.l.], v. 45, n. 5, p.710-719, 2010.

ZHANG, Z. et al. CO₂ sorption in wet ordered mesoporous silica kit-6: effects of water content and mechanism on enhanced sorption capacity. **Adsorption**, [s.l.], v. 20, n. 7, p.883-888, 2014.

ZHANG, L.; WU, G.; JIANG, J. Adsorption and Diffusion of CO₂ and CH₄ in Zeolitic Imidazolate Framework-8: Effect of Structural Flexibility. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [s.l.], v. 118, n. 17, p.8788-8794, 2014.

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

ZHAO, D. et al. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. **Science**, v. 279, 1998.

ZHAO, H. et al. Humidity-sensing properties of LiCl-loaded 3D cubic mesoporous silica KIT-6 composites. **Materials Letters**, [s.l.], v. 147, n. [], p.54-57, 2015.

ZHAO, Y.; SHEN, Y.; BAI, L. Effect of chemical modification on carbon dioxide adsorption property of mesoporous silica. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 379, p. 94–100, 2012.

ZHAO, Y. et al. Mesoscopic Simulation on Phase Behavior of Pluronic P123 Aqueous Solution. **The Journal Of Physical Chemistry B**, [s.l.], v. 111, n. 50, p.13937-13942, 2007.