

NOVO ADSORVENTE NANOESTRUTURADO HÍBRIDO DO TIPO AMINA/KIT-6 PARA CAPTURA DE CO₂

Fernando R. D. Fernandes^{a,*}, Francisco G. H. S. Pinto^a, Jhonny Villarroel-Rocha^b, Karim Sapag^b, Luiz D. Souza^{a,†}, Vinícius P. S. Caldeira^a e Anne G. D. Santos^a

^aDepartamento de Química, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, 59610-210 Mossoró – RN, Brasil

^bLaboratório de Sólidos Porosos, Instituto de Física Aplicada, Universidad Nacional de San Luis, CP:5700 San Luis, Argentina

Recebido em 26/11/2020; aceito em 05/05/2021; publicado na web em 15/06/2021

NEW HYBRID NANOSTRUCTURED ADSORBENT TYPE AMINE/KIT-6 FOR CO₂ CAPTURE. The present work functionalized KIT-6 mesoporous material with aminopropyltrimethoxysilane (APTMS) and tested its efficiency in CO₂ capture. The KIT-6 material was synthesized by hydrothermal method and functionalized via excess solvent in APTMS concentrations of 5 and 15% to obtain the hybrid adsorbents. All adsorbent materials were characterized by XRD, TGA/DTGA, DSC, N₂ adsorption/desorption, SEM and applied in the CO₂ capture, varying the temperature and pressure. The KIT-6 mesoporous structure at the hybrid adsorbents was kept. Variations in textural properties denoted that the organic molecules were incorporated in mesoporous structure. In the experiments, both chemisorption and physisorption were observed, reaching the best values at 25 °C, indicating that the temperature influences the adsorption process. The experiments showed adsorbed amounts of up to 0.8 mmol/g at atmospheric pressure, displaying the efficiency of the chemisorption provided by the CO₂ interaction with the hybrid adsorbents. At high pressures, a predominance of physisorption was observed, demonstrating a better performance for the KIT-6 support, due to the superior textural properties. Finally, a well-ordered and functional hybrid adsorbent was successfully developed for the adsorption of carbon dioxide.

Keywords: mesoporous adsorbent; KIT-6; adsorption; carbon dioxide.

INTRODUÇÃO

A emissão de gases do efeito estufa (GEE) é considerada a principal causa de mudanças climáticas que se manifestam através do aquecimento global e outras calamidades naturais. O consumo de combustíveis fósseis é uma das, principais, causas da emissão de grande quantidade de GEE na atmosfera.¹ Devido a isso, grandes esforços são dedicados a desenvolver materiais e técnicas para a redução de emissões de gases do efeito estufa, especialmente, para a captura e armazenamento de CO₂. Com isto, uma opção interessante é a técnica de adsorção utilizando materiais híbridos formados por um suporte inorgânico poroso nanoestruturado com grupos ativos orgânicos ligados em sua estrutura por ligações químicas, ou seja materiais funcionalizados.²

O material mesoporoso do tipo KIT-6 já se mostrou promissor para várias áreas da pesquisa, sendo relatados vários trabalhos nas áreas de catálise e adsorção devido, principalmente, à sua elevada área específica, boa estabilidade térmica, largo diâmetro médio de poro, espessura de parede por volta de 4-6 nm, estrutura simétrica cúbica tridimensional *Ia3d*, grande volume de poro, e rede interpenetrante bicontínua de canais.²⁻⁴ A técnica de adsorção pode ocorrer de duas formas: física e química. Para serem usados na adsorção, geralmente, os materiais porosos nanoestruturados são funcionalizados, modificando sua superfície com grupos funcionais orgânicos, como por exemplo, aminas, que apresentam grande afinidade das aminas com moléculas de CO₂.⁵ As aminas são grupos bastante utilizados em adsorção, sendo relatados vários estudos na literatura.⁶⁻⁸ Dentre as aminas utilizadas para fornecer centros ativos na superfície do material KIT-6 encontra-se a 3-Aminopropiltrimetoxissilano (APTMS). Recentemente, vários trabalhos relataram a eficiência desses adsorventes na captura de moléculas de CO₂.^{9,10} O uso do material KIT-6 para a adsorção de CO₂

é um assunto inovador e pouco abordado na comunidade científica. Liu *et al.*⁴ funcionalizaram o KIT-6 com tetrapropilamônio para estudar a adsorção de CO₂ e, mais recentemente, Kishor e Ghoshal¹¹ utilizaram aminopropiltrióxissilano (APTES) para o mesmo fim.

Diante do exposto, o presente trabalho desenvolveu um material adsorbente nanoestruturado do tipo KIT-6 com grupos amina APTMS ancorados em sua superfície obtendo um material híbrido funcionalizado e o aplicou na adsorção de CO₂.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntese do material KIT-6

O material KIT-6 foi sintetizado em condições ácidas através do método hidrotérmico, conforme descrito na literatura.¹² A composição estequiométrica molar para a respectiva síntese foi: 1,000 TEOS; 0,017 P123; 1,83 HCl; 195 H₂O; 1,31 Butanol. A síntese de 200 g de gel consistiu basicamente em dissolver 4,92 g (0,0007 mol) do direcionador orgânico P123 (Sigma-Aldrich) em 177 mL (9,82 mols) de água destilada e 7,65 mL (0,10 mol) de HCl (Vetec, 37%) sob agitação por 6 horas a uma temperatura de 35 °C. Logo após, adicionaram-se 6,10 mL (0,066 mol) de butanol (Vetec, 99,4%) e o sistema foi mantido na mesma temperatura sob agitação constante por uma hora. Logo após adicionaram-se 11,40 mL (0,05 mol) de Tetraetilortossilicato, TEOS (Sigma-Aldrich, 98%), mantendo-se o sistema nas mesmas condições por 24 horas. Em seguida, o gel foi colocado na estufa para tratamento hidrotérmico em condições estáticas a uma temperatura de 100 °C por 24 h. Em sequência o material foi lavado com uma solução de etanol (Synth, 95%) e HCl à 2% e seco à temperatura ambiente. Posteriormente, o material foi calcinado a 550 °C por 6 horas, em uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto para a remoção do direcionador orgânico.

*e-mail: fe.rodrigo@hotmail.com

†In memoriam

Funcionalização do KIT-6

O suporte KIT-6 foi funcionalizado após a síntese com 3-aminopropiltrimetóxisilano (APTMS) (Sigma-Aldrich) através do método de impregnação por excesso de solvente. O método consistiu em dissolver a fonte de amina em 50 mL (2,77 mols) de água por aproximadamente 15 minutos e depois, adicionar 1 g do suporte KIT-6, e manter a mistura em agitação à temperatura ambiente por 30 minutos. Posteriormente, o material incorporado com amina foi seco em estufa a 80 °C por 2 horas. Foram incorporados valores teóricos de 5% e 15% de amina. As amostras obtidas após a funcionalização foram nomeadas como K X%, em que K é o suporte inorgânico KIT-6 e X corresponde à porcentagem de APTMS incorporada.

Caracterizações dos materiais

A técnica de difração de raios-x (DRX) foi empregada utilizando o equipamento Rigaku modelo Mini Flex II com 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° 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°.

As curvas das análises termogravimétricas (TGA/DTGA) e da calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram obtidas no equipamento STA 449F3- Júpiter. Utilizaram-se, aproximadamente, 5 mg de material em um cadinho de alumina, sendo as amostras submetidas a aquecimento de 25 a 700 °C, com uma razão de aquecimento de 10 °C min^{-1} , sob atmosfera dinâmica de nitrogênio com fluxo de 25 mL min^{-1} .

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio foram obtidas em um equipamento Micromeritics ASAP 2020. As amostras foram previamente desgaseificadas a 70 °C por 3 horas e em seguida a 100 °C por 7 horas. Após a desgaseificação foram submetidas à adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K. No cálculo de área específica (S_{BET}) foi aplicado o método B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller), levando em consideração os critérios de Rouquerol.¹³ Para estimar o diâmetro modal dos poros utilizou-se o método V.B.S. (Villaruel-Barrera-Sapag) e o Volume total (V_{TP}) dos poros foi obtido usando a regra de Gurvich em um valor de p/p^0 igual a 0,98.

A imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi obtida utilizando-se um equipamento MIRA3 FERG da Shimadzu operando a 10,0 kV. 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. A média do tamanho das partículas foi determinada através do Image J.

Teste de adsorção de CO_2

Os testes de adsorção foram empregados para avaliar a capacidade de captura de CO_2 dos materiais obtidos em um procedimento semelhante ao descrito por Garcés *et al.*,¹⁴ utilizando o equipamento ASAP 2050 da Micromeritics. Para a execução dos testes foi utilizado cerca de 0,2 g de material. Os experimentos ocorreram nas temperaturas de 25, 35 e 50 °C, todos sob pressão absoluta que variou de 6 a 7500 mmHg. A pureza do CO_2 utilizado nos teste foi de 99,995%.

Para a melhor interpretação dos dados experimentais obtidos, foram aplicados os modelos matemáticos de Langmuir (Eq. 1) e de Freundlich (Eq. 2).¹⁴ Ambos são modelos matemáticos que possibilitam melhor comparação entre os valores e interpretação dos dados.

$$C = \frac{Q_{\text{max}}Kp}{1 + Kp} \quad (1)$$

Para C temos a quantidade adsorvida (mmol/g), Q_{max} é a capacidade de adsorção da monocamada (mmol/g), K é a constante e p é a pressão (mmHg).

$$C = Kf p^{1/n} \quad (2)$$

Para o modelo de Freundlich temos que C é a quantidade adsorvida (mmol/g), Kf é uma constante de equilíbrio e p é a pressão (mmHg).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

DRX

A Figura 1 apresenta os difratogramas a baixo ângulo do suporte KIT-6 e dos materiais híbridos.

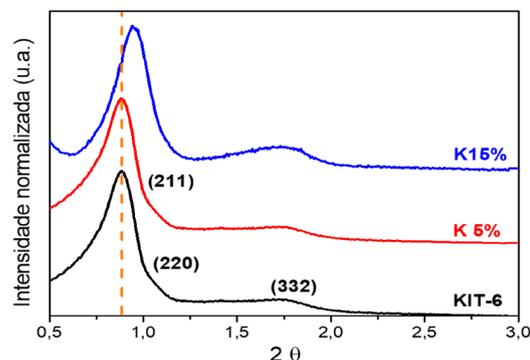


Figura 1. Difratogramas de raios X do suporte KIT-6 e dos materiais híbridos

Os difratogramas de raios-X apresentaram reflexões características de materiais do tipo KIT-6, com índices de Miller (211), (220) e (332).^{12,15,16} Esse resultado demonstra que mesmo após a funcionalização a estrutura do suporte foi mantida. Entretanto, nota-se que ao aumentar a quantidade de APTMS inserida ocorre um pequeno deslocamento no pico principal (211) na amostra K15%, indicando uma interferência na mesoestrutura dos materiais e uma possível perturbação na estrutura do material em questão. 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.¹⁷

A Tabela 1 apresenta os valores das distâncias interplanares e do parâmetro mesoporoso do suporte KIT-6 e dos materiais híbridos. Pode-se observar uma diminuição no parâmetro mesoporoso quando se aumenta a quantidade de APTMS, sendo que a amostra K15% apresentou o menor valor, indicando que a mesoestrutura sofreu alteração devido, provavelmente, a maior quantidade de amina inserida, corroborando com as discussões do DRX. Os resultados indicam que quanto maior a quantidade de amina, menor é o valor da distância interplanar e do parâmetro poroso dos materiais. Esse comportamento é um indicativo da presença da amina, tanto dentro dos poros, quanto na área externa dos materiais.

TGA, DTGA e DSC

A Figura 2 apresenta as curvas de TGA, DTGA e DSC de todas as amostras funcionalizadas.

Ao analisar as curvas TGA e DTGA, observa-se que o suporte apresentou apenas um evento de perda de massa quantificado

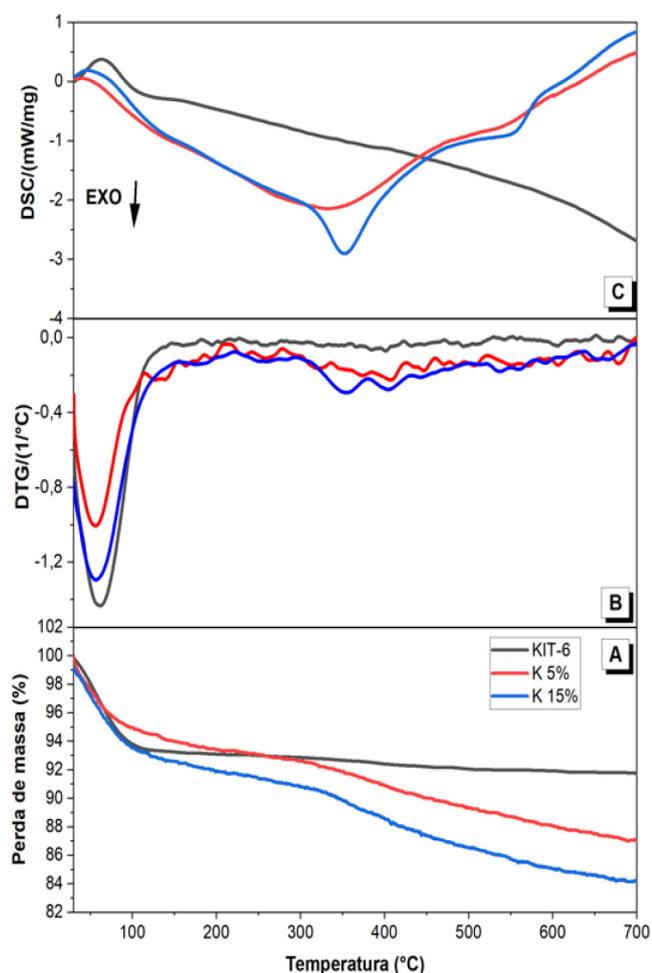


Figura 2. Curvas de: a) TGA; b) DTGA e c) DSC, de todos os materiais sintetizados

em 7,0%, referente a saída de água fisissorvida em uma faixa de temperatura de 25 °C à 110 °C. Os materiais adsorventes apresentaram dois eventos de perda de massa, no qual o primeiro evento, na faixa de 25 °C à 110 °C, é referente à saída da água fisissorvida e o segundo evento, acima de 110 °C, é referente à degradação térmica e oxidativa da amina utilizada. Esses eventos térmicos se assemelham a trabalhos encontrados na literatura.¹⁸⁻²⁰

As curvas de DSC corroboram com as análises de TGA e DTGA, demonstrando que o primeiro evento é endotérmico, referente a vaporização da água fisicamente adsorvida que absorve energia (para todos os materiais) e o segundo evento exotérmico, referente a degradação térmica e oxidativa da amina incorporada que libera energia.

Através dos dados obtidos na TGA também é possível determinar a porcentagem real de amina inserida, como relatado por Santos *et al.*,²¹ em um estudo sobre impregnação de quitosana no

SBA-15. Os resultados obtidos na análise termogravimétrica indicam impregnações reais, significativas, sendo observadas quantidades de 7,9% e 9,1%, para os materiais K5%, e K15%, respectivamente. Outra informação obtida foram os valores dos grupos aminos presentes nos materiais impregnados, com base nas porcentagens de amina obtidas pode-se determinar os valores de 0,81 mmol N/g e 1,32 mmol N/g, para as amostras K5% e K15%, respectivamente. Esses resultados confirmam a presença dos grupos aminos no suporte inorgânico.

Adsorção e dessorção de N₂

A Figura 3 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e as distribuições de diâmetro de poros de todos os materiais desenvolvidos. A Tabela 1 apresenta os valores determinados das propriedades texturais de todos os materiais obtidos.

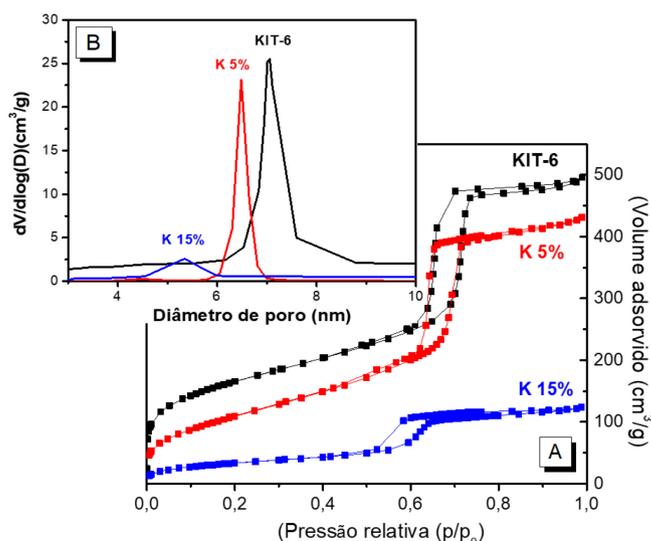


Figura 3. a) Isotermas de adsorção e dessorção de N₂; b) distribuição de diâmetro de poros do suporte KIT-6 e dos materiais híbridos

Nos resultados apresentados na Figura 3a, observa-se que, de uma forma geral, todas as amostras apresentaram isotermas do Tipo IV (a), que pode ser atribuída a materiais mesoporosos, com loop de histerese do Tipo H1. Isso demonstra que os materiais formados possuem poros unidirecionais e bem organizados, corroborando com os resultados de DRX aqui apresentados.^{4,11,22} Nota-se um decréscimo no volume total adsorvido e uma modificação no perfil da isoterma, quando comparados os materiais com 5 e 15%, o que está relacionado com a quantidade de amina inserida e ocorre devido à concentração de amina na superfície e nos poros dos materiais. Os resultados das isotermas reforçam os resultados já apresentados aqui de DRX e TGA em que foi possível observar uma leve desorganização do material a medida que se aumenta a quantidade de amina. Comportamento semelhante foi encontrado por Kishor e Ghoshal,¹¹ ao funcionalizarem o KIT-6 com 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES).

Tabela 1. Valores da distância interplanar, parâmetro mesoporoso e propriedades texturais do suporte KIT-6 e dos materiais híbridos

Amostras	$d_{(211)}$ (nm)	a_0 (nm)	S_{BET} (m ² /g)	V_{TP} (cm ³ /g)	V_{MESO} (cm ³ /g)	V_{MICRO} (cm ³ /g)	D_p (nm)
KIT-6	5,14	12,60	603	0,76	0,68	0,02	7,0
K5%	5,13	12,56	349	0,56	0,47	0,00	6,5
K15%	4,70	11,51	124	0,19	0,11	0,00	5,3

d_{211} = Distancia interplanar; a_0 = Parâmetro da célula unitária para estrutura cúbica obtida através da equação $a_{0,Cúbica} = d_{211} \cdot 6^{1/2}$; S_{BET} = Área específica (determinada através do cálculo de BET); V_{TP} = Volume de poros; V_{MESO} = Volume de mesoporos primários; V_{MICRO} = Volume microporoso; D_p = Diâmetro modal de poros (determinado através da distribuição de tamanho de poro obtida com o método VBS).

Analisando os valores apresentados na Tabela 1, observa-se que o aumento na concentração de amina impregnada afetou de forma significativa as propriedades texturais dos materiais funcionalizados. Nota-se um comportamento decrescente nos valores da área específica, diâmetro de poros, volume total de poros e volume dos mesoporos primários. Essa correlação é um indicativo de que a amina impregnada está, não apenas na superfície, fora dos mesoporos primários, mas também dentro dos poros, visto que o volume de mesoporos diminui à medida que aumenta a % de amina. Como consequência da funcionalização tem-se o preenchimento total ou bloqueio dos microporos, como pode ser visto nos resultados de V_{MICRO} para todos os materiais funcionalizados.

O aumento no valor do diâmetro modal de poro (D_p) da amostra K5% pode ser explicado devido ao preenchimento parcial dos poros com amina, deslocando o perfil de distribuição para maiores valores do diâmetro de poros. Já para a amostra K15% o diâmetro foi de 5,3 nm, comportamento já esperado, pois uma maior quantidade de material foi inserido no suporte diminuindo seu tamanho e, conseqüentemente, também, a área e o volume de poros, resultados semelhantes podem ser vistos na literatura.^{11,23}

MEV

A Figura 4 apresenta, de forma representativa, a imagem de MEV do suporte KIT-6.

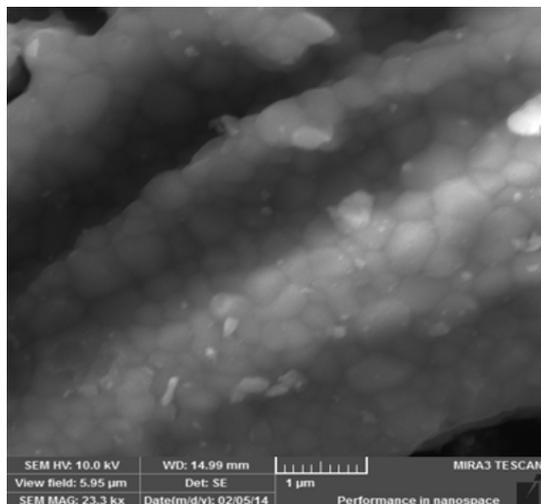


Figura 4. Imagem de MEV do suporte KIT-6

Ao analisar a imagem do suporte KIT-6 é possível notar que a amostra é composta por aglomerados de nanopartículas, apresentando formas e tamanhos irregulares.^{24,25} Através do tratamento com o Image J foi possível determinar de forma qualitativa o tamanho das partículas, observando-se valores em escala nanométrica, que variaram entre 100 e 700 nm. Esse comportamento corrobora e complementa os dados de DRX e adsorção e desorção de N_2 , demonstrando de fato a síntese de um material nanoestruturado.

Testes de adsorção de CO_2

As Figuras 5, 6 e 7 apresentam as isotermas de adsorção de CO_2 a 25, 35 e 50 °C, para o suporte KIT-6 e para os materiais híbridos.

Ao observar as isotermas de adsorção de CO_2 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 0,80 mmol/g em 760 mmHg até 3,3 mmol/g em 7500 mmHg. Os resultados obtidos a 35 °C e a 50 °C, apresentaram

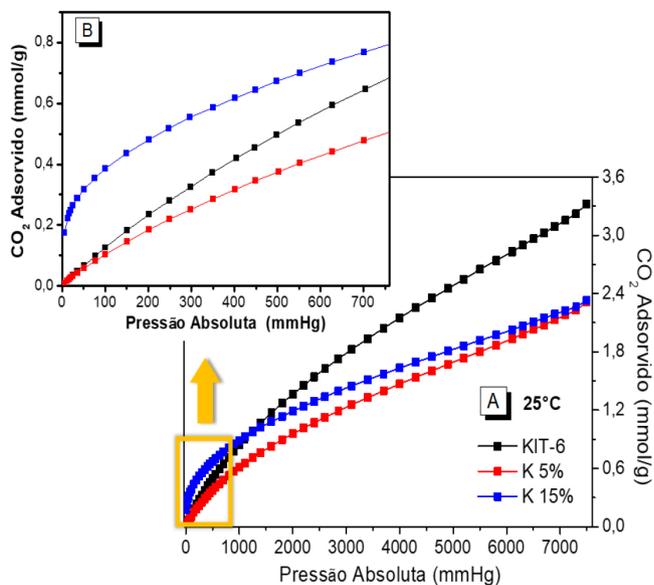


Figura 5. a) Isotermas de adsorção de CO_2 do suporte KIT-6 e dos materiais híbridos a 25 °C; b) em destaque a adsorção em baixas pressões

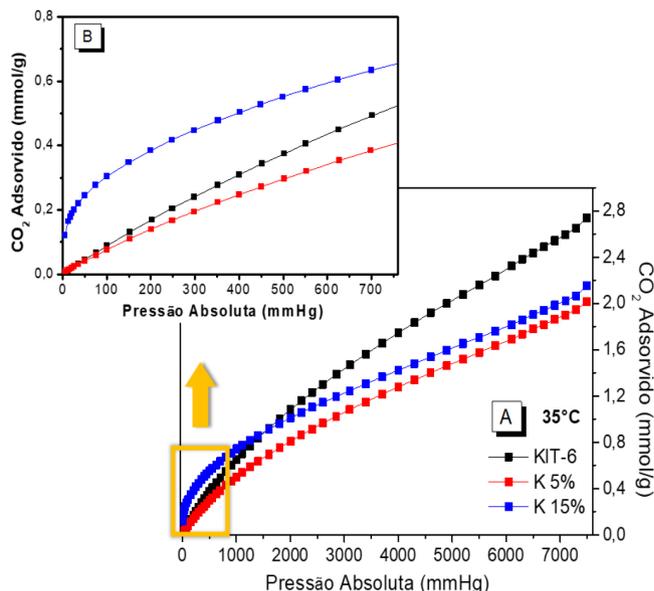


Figura 6. a) Isotermas de adsorção de CO_2 do suporte KIT-6 e dos materiais híbridos a 35 °C; b) em destaque a adsorção em baixas pressões

comportamentos semelhantes, entretanto, obtiveram-se valores de adsorção consideravelmente inferiores. Esses resultados evidenciam que a temperatura de 25 °C é a melhor temperatura de adsorção de CO_2 para os adsorventes utilizados. Resultados semelhantes foram encontrados por Heydari-Gorji e Sayari,²⁶ ao trabalharem com Polietilenamina (PEI). Os autores afirmam que temperaturas mais baixas favorecem a adsorção de CO_2 em materiais com baixa concentração de amina inserida (como é caso das concentrações utilizadas nos testes deste trabalho).

A baixa concentração de amina propicia uma melhor dispersão da mesma sobre o material, tornando os locais de adsorção mais facilmente acessíveis, pois, devido à natureza exotérmica da interação entre o CO_2 e a amina não são necessárias temperaturas muito altas para promover tal reação. Corroborando com esse comportamento, os resultados observados a 35 e 50 °C mostram que a quantidade de CO_2 adsorvida sofre um decréscimo significativo.

A Tabela 2 apresenta as quantidades de CO_2 adsorvido nos

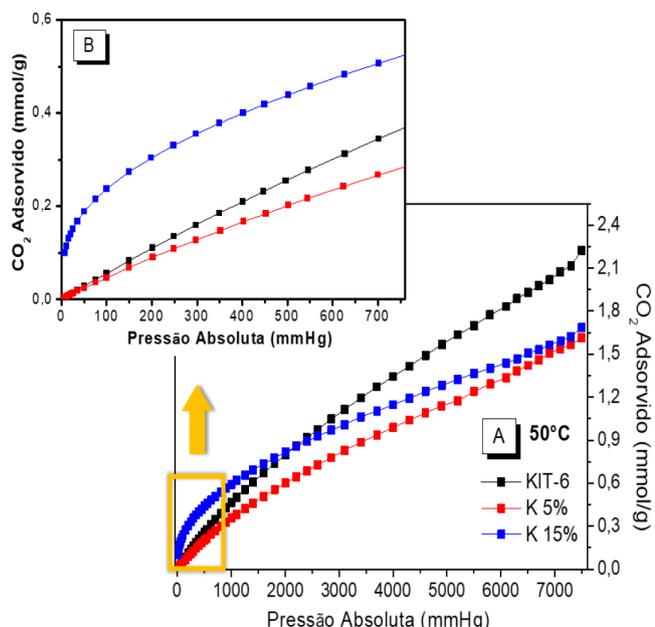


Figura 7. a) Isotermas de adsorção de CO₂ do suporte KIT-6 e dos materiais híbridos a 50°C; b) em destaque a adsorção em baixas pressões

materiais híbridos a baixa e a altas pressões, em função da quantidade real de amina impregnada.

Os resultados de adsorção de CO₂ obtidos a 25°C (melhor condição de adsorção) apresentaram as melhores capacidades de adsorção a 760 mmHg, na qual a amostra K15% apresentou a maior capacidade de adsorção (0,80 mmol/g) e uma melhor eficiência (0,60) em comparação a amostra K5%. Essa eficiência leva em consideração a estequiometria de 2 mol de N para 1 mol de CO₂.⁷ A altas pressões ocorreu comportamento inverso, sendo o material KIT-6 a que apresentou valores mais significativos (3,3 mmol/g). Esse comportamento pode ser explicado pelo 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, conforme descrito no estudo de Sanz *et al.*²⁷ Resultados semelhantes foram obtidos por Aziz e colaboradores em 2012,²⁸ em que eles determinaram que em baixas pressões o CO₂ tende a quimissorver. Isso ocorre, pois, como descrito pelos autores, o CO₂ quimissorvido apresenta valores de entalpia de adsorção próximos a 98 kJ mol⁻¹ apresentando maiores valores. Enquanto o CO₂ fisissorvido apresenta valores de entalpia de adsorção próximos a 35 kJ mol⁻¹ em materiais de sílica mesoporosa.

Como visto nas propriedades texturais (Tabela 1), o suporte KIT-6 apresentou maior área específica entre os adsorventes utilizados (603 m²/g), o que propicia maior área para captura das moléculas de CO₂, principalmente, a altas pressões. Para os materiais híbridos a área foi, consideravelmente, reduzida, mas devido à presença das aminas, as interações químicas entre o CO₂ e os grupos amina (quimissorção) são mais evidenciadas, principalmente a baixas pressões, e sofrem um aumento, embora não tão significativo quanto no suporte KIT-6 a altas pressões.

Os resultados de adsorção de CO₂ se mostraram bastante satisfatórios, 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.^{2,11} Dessa forma, existem diferentes possibilidades, dependendo das condições de temperatura e pressão, que se deseja realizar a adsorção do CO₂.

Aplicação dos modelos de Freundlich e Langmuir

A Tabela 3 apresenta os valores obtidos a partir dos modelos matemáticos de Freundlich e Langmuir, aplicados nas isotermas de adsorção de CO₂, e a Figura 8 apresenta, de forma representativa, as isotermas da amostra K15% à 25 °C após os tratamentos matemáticos.

Avaliando os valores de R² para os modelos de Freundlich e Langmuir é possível notar que o modelo de Freundlich apresentou os melhores ajustes aos valores experimentais, apresentando valores entre 0,9934 – 0,9996. Esses valores demonstram uma boa correlação do modelo aplicado com as isotermas experimentais. Por esse motivo

Tabela 2. Valores das quantidades de CO₂ adsorvido em baixas e altas pressões na temperatura de 25 °C

Amostras	Quantidade real de amina impregnada (%)	760 mmHg (mmol/g)	7500 mmHg (mmol/g)	Eficiência (CO ₂ /N) ^a
KIT-6	-	0,68	3,3	-
K 5%	7,9	0,50	2,3	0,62
K 15%	9,1	0,80	2,3	0,60

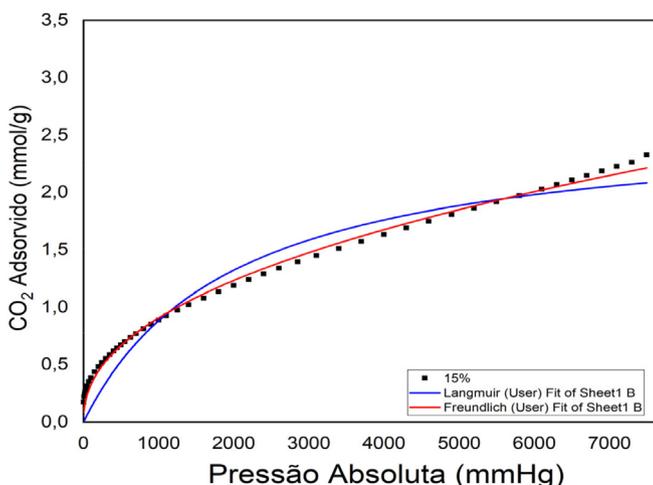
^aCalculado a partir da relação de CO₂ adsorvido (mmol CO₂/g) a baixas pressões e grupos amina presentes nos materiais híbridos (mmol N/g).

Tabela 3. Dados obtidos a partir dos modelos matemáticos de Freundlich e Langmuir

	ADSORVENTES								
	25 °C			35 °C			50 °C		
	KIT-6	5 %	15 %	KIT-6	5 %	15 %	KIT-6	5 %	15 %
FREUNDLICH^a									
Kf (mmol/g)(mmHg)	0,0074	0,0062	0,0426	0,0047	0,0042	0,0254	0,0022	0,0019	0,0212
n	1,47	1,52	2,26	1,40	1,45	2,04	1,28	1,33	2,07
R ²	0,9994	0,9993	0,9946	0,9994	0,9995	0,9934	0,9996	0,9995	0,9962
LANGMUIR^b									
Qmax (mmol/g)	6,06	3,93	2,64	5,47	3,75	2,59	5,43	3,73	2,02
K (1/mmHg)	1,461E-4	1,624E-4	5,035E-4	1,229E-4	1,376E-4	3,725E-4	8,506E-4	9,422E-4	3,957E-4
R ²	0,9968	0,9938	0,9439	0,9977	0,9961	0,9520	0,9984	0,9973	0,9589

Tabela 4. Comparação com alguns adsorventes presentes na literatura

Adsorvente	Amina	Pressão	Temperatura (°C)	CO ₂ adsorvido (mmol/g)	Referência
KIT-6	APTES	1 bar	30	0,76	(11)
KIT-6	APTES	1 bar	30	0,83	(11)
MCM-48	APTES	1 bar	25	0,80	(31)
MCM-41	APTES	-	25	0,83	(32)
KIT-6	PEI	-	25	1,02	(32)
KIT-6	APTMS	760 mmHg	25	0,80	Presente estudo

**Figura 8.** Isotermas de adsorção de CO₂ nos modelos de Langmuir e Freundlich da amostra K15% a 25 °C

será usado o modelo de Freundlich para discutir os dados obtidos. Para o modelo de Freundlich, os valores de n variam um pouco entre as amostras, porém, não excede o valor mínimo e máximo que é de 1 até 10.²⁹ Segundo Delle-Site, 2001,²⁹ quando os valores de n variam entre 1 e 10, eles representam condições favoráveis de adsorção, sendo que, quanto maior o valor de n , maior a interação entre o adsorvente e o adsorbato. Os valores de n para o suporte puro e os respectivos materiais com amina (5 % e 15 %) estão como esperado, pois quanto maior a quantidade de amina, maiores serão as interações entre o adsorvente e o CO₂. A amostra que apresentou maior valor de n foi a K15 % (2,26 para valor de n), como pode ser visto na Tabela 3. Para todas as condições de testes de CO₂ (25, 35 e 50 °C), o suporte contendo 15% de amina inserida foi o que apresentou os maiores valores n . O K_f é um parâmetro que está relacionado diretamente com a capacidade de adsorção e o material contendo 15% de amina nas condições de 25 °C apresentou o maior valor K_f . Comparando os valores dos experimentos em diferentes condições de temperatura, como, por exemplo, o suporte com 15 % de amina, o valor de K_f vai decrescendo à medida que se aumenta a temperatura do experimento (25 > 35 > 50 °C). Tal comportamento está relacionado com a capacidade de adsorção do material diminuir à medida que a temperatura aumenta, devido ao processo de adsorção ser um processo exotérmico.³⁰

Correlacionando os resultados obtidos, principalmente pelo material K15% (1,16 mmol N/g), com alguns estudos semelhantes presentes na literatura, pode-se ter uma ideia do significativo desempenho obtido, como pode ser visto na Tabela 4.

Os resultados de adsorção de CO₂ se mostraram bastante satisfatórios, pois se conseguiu uma boa capacidade de adsorção a baixa temperatura e pressão com um adsorvente com baixa concentração de amina impregnada. Dessa forma, existem diferentes possibilidades, dependendo das condições de temperatura e pressão, que se deseja realizar a adsorção do CO₂.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos demonstram que a síntese do suporte KIT-6 foi obtida com êxito e que a técnica de funcionalização utilizada resultou na inserção da amina sem destruir a estrutura cúbica do suporte KIT-6. As propriedades texturais comprovaram que a amina inserida se encontra tanto nos poros, quanto na superfície dos materiais estudados. Os testes de adsorção de CO₂ foram significativos, tanto para os materiais funcionalizados, quanto para o suporte KIT-6. A adsorção numa temperatura constante (25 °C) depende do tipo de processo de sorção (física ou química), da área superficial, da % de amina e da pressão de adsorção. A introdução de amina criou sítios de quimisorção, mas diminuiu a área para fisisorção, tornando esses processos competitivos entre si e dependentes da pressão. Em pressões baixas (760 mmHg) prevaleceu a quimisorção e o % adsorvido se deve, preferivelmente, à quantidade de amina inserida sendo maior no K15%, que tem a maior quantidade de amina. Em pressões altas prevaleceu a fisisorção e a % adsorvida se deve, preferivelmente, à área superficial disponível, sendo maior para o suporte KIT-6, que tem a maior área superficial.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade do estado do Rio Grande do Norte, ao Laboratório de Sólidos Porosos, à CAPES pela bolsa fornecida e ao professor L.D. Souza (*in memoriam*) por todas as contribuições e ensinamentos.

REFERÊNCIAS

- Lakhi, K. S.; Singh, G.; Kim, S.; Baskar, A. V.; Joseph, S.; Yang, J.-H.; Vinu, A.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *267*, 134.
- Zhang, Z.; Wang, H.; Chen, X.; Xie, R.; Gao, P.; Wei, W.; Sun, Y.; *Adsorption* **2014**, *20*, 883.
- Dou, B.; Hu, Q.; Li, J.; Qiao, S.; Hao, Z.; *J. Hazard. Mater.* **2011**, *186*, 1615.
- Liu, Y.; Liu, Y.; Shi, J.; Chen, J.; Ye, Q.; Pan, H.; Shao, Z.; Shi, Y.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *134*, 16.
- Chen, C.; Kim, J.; Ahn, W.; *Korean J. Chem. Eng.* **2014**, *31*, 1919.
- Vieira, R. B.; Pastore, H. O.; *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 3102.
- Vieira, R. B.; Pastore, H. O.; *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48*, 2472.
- Vieira, R. B.; Moura, P. A. S.; Vilarasa-García, E.; Azevedo, D. C. S.; Pastore, H. O.; *J. CO₂ Util.* **2018**, *23*, 29.
- Wei, J.; Shi, J.; Pan, H.; Zhao, W.; Ye, Q.; Shi, Y.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *116*, 394.
- Ko, Y. G.; Shin, S. S.; Choi, U. S.; *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *361*, 594.
- Kishor, R.; Ghoshal, L.; A. K.; *Chem. Eng. J.* **2015**, *262*, 882.
- Kleitz, F.; Choi, S. H.; Ryoo, R.; *Chem. Commun.* **2003**, 2136.
- Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing K. S. W.; *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051.

14. Garcés, S. I.; Villarroel-Rocha, J.; Sapag, K.; Korili, S. A.; Gil, A.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 6785.
15. Qian, L.; Ren, Y.; Liu, T.; Pan, D.; Wang, H.; Chen, G.; *Chem. Eng. J.* **2012**, *213*, 186.
16. Ayada, M. M.; Salahuddina, N. A.; El-Nasra, A. A.; Torad, N. L.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *229*, 166.
17. Sanz-Pérez E. S.; Olivares-Marín, M.; Arencibia, A.; Sanz, R.; Calleja, G.; Maroto-Valez, M. M.; *Int. J. Greenhouse Gas Control.* **2013**, *17*, 366.
18. Mello, M. R.; Phanon, D.; Silveira, G. Q.; Llewellyn, P. L.; Ronconi, C. M. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *143*, 174.
19. Quang, D. V.; Hatton, T. A.; Abu-Zahra, M. R. M.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 7842.
20. Lee, J.; Kim, J.-H.; Choi, K.; Kim, H.-G.; Park, J.-A.; Cho, S.-H.; Choi, J.-W.; *Sci. Rep.* **2018**, *8*.
21. Santos, A. P. B.; Santos, A. G. D.; Caldeira, V. P. S.; Guedes, A. P. M. A.; Souza, L. D.; Soares, J. M.; Araujo, A. S.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2017**, *129*, 391.
22. Guillet-Nicolas, R.; Ahmad, R.; Cychosz, K. A.; Kleitz, F.; Thommes, M.; *New J. Chem.* **2016**, *40*, 4351.
23. Yan, X.; Zhang, L.; Zhang, Y.; Yang, G.; Yan, Z.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 3220.
24. Boulaoued, A.; Fechete, I.; Donnio, B.; Bernard, M.; Turek, P.; Garin, F.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *155*, 131.
25. Taghizadeh, M.; Akhoundzadeh, H.; Rezayan, A.; Sadeghian, M.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 10926.
26. HeydarI-Gorji, A.; Sayari, A.; *Chem. Eng. J.* **2011**, *173*, 72.
27. Sanz, R.; Calleja, G.; Arencibia, A.; Sanz-Pérez, E. S.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *158*, 309.
28. Aziz, B.; Hedin, N.; Bacsik, Z. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *159*, 42.
29. Site, A. D.; *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2001**, *30*, 187.
30. Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W.; Llewellyn, P.; Maurin, G.; *Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications*, 2th ed., Academic Press: San Diego, 2014.
31. Mello, M. R.; Phanon, D.; Silveira, G. Q.; Llewellyn, P. L.; Ronconi, C. M.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *143*, 174.
32. Kim, S.-N.; Son, W.-J.; Choi, J.-S.; Ahn, W.-S.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *115*, 497.