



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Vanessa Olivo Viola

**Impregnação de Amina em Sílica Sintetizada a Partir de Cinzas Leves de Carvão
Mineral para Aplicação em Captura de CO₂**

FLORIANÓPOLIS - SC
AGOSTO/2022

Vanessa Olivo Viola

**Impregnação de Amina em Sílica Sintetizada a Partir de Cinzas Leves de Carvão
Mineral para Aplicação em Captura de CO₂**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Natan Padoin, Dr.

Coorientadora: Prof.^a Cíntia Soares, Dr.

Coorientador: Prof. Thiago Fernandes de Aquino, Dr.

Florianópolis - SC

Agosto/2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Viola, Vanessa Olivo

Impregnação de amina em sílica sintetizada a partir de cinzas leves de carvão mineral para aplicação em captura de CO₂ / Vanessa Olivo Viola ; orientador, Natan Padoin, coorientador, Cíntia Soares, 2022.

97 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Síntese de sílica a partir de cinzas leves de carvão.. 3. Impregnação de aminas para funcionalização de adsorventes. . 4. Aplicação em captura de CO₂ para avaliação de desempenho em diferentes temperaturas... 5. Aplicação dos adsorventes em operação cíclica.. I. Padoin, Natan. II. Soares, Cíntia . III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Vanessa Olivo Viola

Impregnação de Amina em Sílica Sintetizada a Partir de Cinzas Leves de Carvão Mineral para Aplicação em Captura de CO₂

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Júnior
Universidade Federal do Ceará

Dr.^a Maria Alice Prado Cechinel
Hydroinformatics Solutions Ltda.

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre Engenharia Química pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Dr. Natan Padoin
Orientador

Florianópolis – SC
Agosto/2022

É com muito amor, carinho e gratidão que dedico esse trabalho aos meus pais, Vaneide Olivo Viola e João Batista Viola.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente aos meus queridos pais, Vaneide Olivo Viola e João Batista Viola, e também à minha irmã, Isabela Olivo Viola, pelo amor incondicional, paciência e suporte durante toda minha trajetória acadêmica. Vocês sempre acreditaram e confiaram em mim. Amo vocês.

Ao meu namorado Felipe, pela paciência, carinho e zelo.

Ao meu amigo, colega de trabalho e coorientador, Thiago Fernandes de Aquino. Sem você nada teria acontecido. Sou imensamente grata por todos os ensinamentos, mas principalmente por todas as conversas, conselhos e confiança.

Aos meus orientadores Natan Padoin e Cíntia Soares por todos os ensinamentos e suporte.

Aos meus colegas de trabalho do Centro Tecnológico SATC, às meninas do laboratório e aos meninos da equipe de coleta. Toda ajuda faz diferença. Muito obrigada! Em especial às minhas amigas Beatriz e Sabrina.

Às minhas amigas da vida: Raquel, Andressa, Suelen, Lili e Lala. Vocês sempre vibraram comigo, muitas vezes sem saber pelo que. Amo vocês.

Aos amigos que desenvolvi ao longo do mestrado, Agda e Laudi, obrigada por fazer tudo se tornar mais leve. Aos colegas Lusitâneo, Ana Paula, Wilker e Leandro. Espero conseguir retribuir de alguma forma o suporte de vocês.

À UFSC por me proporcionar um ensino de qualidade.

A empresa Farben, por disponibilizar o laboratório para execução das atividades necessárias.

E a todos que de alguma forma contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, ficam meus agradecimentos.

RESUMO

O aquecimento global e as mudanças climáticas são amplamente relacionados com a quantidade de CO₂ emitida pela queima dos combustíveis fósseis e a sua mitigação por meio da adsorção empregando materiais porosos com aminas impregnadas, é uma das alternativas sugeridas à captura empregando aminas líquidas, processo que hoje tem a maior aplicação industrial. A adsorção, com esses materiais funcionalizados busca minimizar os principais problemas do processo de absorção, como a corrosão causada pela utilização das aminas, além do seu elevado custo de regeneração. Ainda, a possibilidade de síntese dos materiais suportes a partir de resíduos industriais, torna o método mais atrativo. Nesse contexto, o trabalho teve como objetivo a síntese de sílica a partir de cinzas leves de carvão mineral e impregnação de aminas para emprego em captura de CO₂. Testes de fusão das cinzas com Na₂CO₃ foram realizados, e os parâmetros relação mássica cinza/ Na₂CO₃ 1:0,5; fundidos por 1 h a 850 °C foram identificados como adequados ao processo. Na sequência, os melhores parâmetros foram adotados para dar continuidade com testes de lixiviação, realizados por meio de um planejamento experimental. A partir de análises no *Software Statistica*, de resultados de DRX e de propriedades texturais, a melhor condição de lixiviação encontrada empregou uma solução de ácido clorídrico 8M, por 1 h em temperatura ambiente (amostra S.81). A sílica produzida apresentou área superficial superior a 200 m²/g e volume de poros superior a 0,16 cm³/g. Definido o suporte, as aminas PEI e TEPA foram impregnadas por via úmida em diferentes percentuais. A concentração na fase adsorvida na pressão parcial de 0,07 atm e em diferentes temperaturas foi avaliada e os melhores resultados foram obtidos à 85 °C, confirmando a possibilidade de aplicação em processos TSA. Ainda nessas condições, as melhores concentrações na fase adsorvida obtidas foram para as amostras com 50% de PEI (1,304 mmol/g) e 60% de TEPA (2,086 mmol/g). O mesmo percentual de amina foi impregnado em um suporte obtido a partir de matérias-primas nobres e uso de direcionador (SBA-15), para fins de comparação, obtendo-se resultados de 2,642 mmol/g para a amostra com PEI e de 3,332 mmol/g para a amostra com TEPA. Por fim, na aplicação cíclica, as amostras com impregnação de TEPA mostraram uma perda de mais de 20% de massa e cerca de 50% da concentração de CO₂ na fase adsorvida. Para as amostras impregnadas com PEI, a perda de massa foi de cerca de 2%, mantendo 85% da concentração de CO₂ na fase adsorvida. Para as aminas impregnadas de forma combinada, os resultados obtidos não foram satisfatórios, sendo que para um ciclo os resultados encontrados estiveram dentro da faixa de valores prevista para a mistura PEI com TEPA. Porém, a degradação desta amostra foi muito superior às das amostras com aminas puras.

Palavras-chave: Sílica de cinzas leves de carvão. Impregnação de Aminas. Captura de CO₂.

ABSTRACT

Global warming and climate change are largely related to the CO₂ emitted by the burning of fossil fuels and the mitigation of this through adsorption using porous materials with impregnated amines is one of the suggested alternatives to the capture using liquid amines, a process that today has the highest industrial application. Adsorption with these functionalized materials seeks to minimize the main problems of the absorption process, such as corrosion suffered by amines, in addition to the high regeneration cost. Furthermore, the possibility of synthesizing support materials from industrial waste makes the method more attractive. In this context, the work aimed at the synthesis of silica from coal ash and amine impregnation for use in CO₂ capture. Fusion tests of the ashes with Na₂CO₃ were carried out, and the parameters ash mass ratio/Na₂CO₃ 1:0.5; melted for 1 h at 850 °C were identified as suitable for the process. Subsequently, the best parameters were adopted to continue with leaching tests, carried out through an experimental design. From analysis in Statistica Software, XRD results and textural properties, the best leaching condition found used an 8M hydrochloric acid solution for 1 h at room temperature (S.81 sample). The silica produced had a surface area greater than 200 m²/g and a pore volume greater than 0.16 cm³/g. Once the support was defined, the amines PEI and TEPA were wet impregnated in different percentages. The concentration in the adsorbed phase at a partial pressure of 0.07 atm and at different temperatures was evaluated and the best results were obtained at 85 °C, confirming the possibility of application in TSA processes. The best adsorption capacities were obtained for samples with 50% PEI (1.304 mmol/g) and 60% TEPA (2.086 mmol/g). The same percentage of amine was impregnated in a support obtained from noble raw materials and using a director (SBA-15), for comparison purposes, obtaining results of 2.642 mmol/g for the sample with PEI and of 3.332 mmol/g for the TEPA sample. Finally, in the cyclic application, the samples with TEPA impregnation showed a loss of more than 20% of mass and about 50% of the concentration of CO₂ in the adsorbed phase. For samples impregnated with PEI, the mass loss was around 2%, maintaining 85% of the CO₂ concentration in the adsorbed phase. For the combined impregnated amines, the results obtained were not satisfactory, and for one cycle the results found were within the range of values predicted for the mixture PEI with TEPA. However, the degradation of this sample was much higher than the samples with pure amines.

Keywords: Silica from coal fly ash. Amine impregnation. CO₂ capture.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma geral da metodologia aplicada.	40
Figura 2 – Difratoograma de raios X da amostra de cinzas leves.	51
Figura 3 – Difratoograma de raios X da amostra de carbonato de sódio.	51
Figura 4 – Análise termogravimétrica da amostra de cinza leve.	52
Figura 5 – Análise termogravimétrica da amostra de carbonato de sódio.	53
Figura 6 – Análise termogravimétrica da amina PEI pura em comparação com a aplicação em suporte.	53
Figura 7 – Análise termogravimétrica da amina TEPA pura em comparação com a aplicação em suporte.	54
Figura 8 – Difratoograma de raios X para as amostras empregando diferentes tempos de fusão a 850 °C: (a) 1 h, (b) 2 h e (c) 3 h.	56
Figura 9 – Difratoogramas de raios X para as amostras empregando diferentes relações mássicas de cinza/Na ₂ CO ₃ a 850 °C: (a) 1:0,25; (b) 1:0,5; (c) 1:0,75 e (d) 1:1.	57
Figura 10 – Superfície de resposta para o planejamento experimental proposto.	63
Figura 11 – Diagrama dos efeitos estimados para a resposta do teor de SiO ₂ com um nível de confiança de 95% ($p \leq 0,05$).	64
Figura 12 – Gráfico da probabilidade normal dos resíduos para o planejamento proposto.	65
Figura 13 – Difratoograma de raios X para as lixiviações empregadas.	67
Figura 14 – Apresentação visual das amostras de sílica impregnadas com diferentes percentuais de aminas.	71
Figura 15 – Espectro FTIR para a amostra de sílica S.81 com diferentes percentuais de PEI.	73
Figura 16 – Espectro FTIR para a amostra de sílica S.81 impregnada com diferentes percentuais de TEPA.	73
Figura 17 – Concentração de CO ₂ na fase adsorvida em diferentes temperaturas para impregnação de PEI e TEPA de forma isolada.	75
Figura 18 – Resultado da concentração de CO ₂ na fase adsorvida em operação cíclica das amostras com impregnação de aminas.	81
Figura 19 – Capacidade de operação cíclica das amostras com impregnação de aminas combinadas.	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros empregados no planejamento estatístico.	42
Tabela 2 – Testes propostos de acordo com planejamento.	43
Tabela 3 – Identificação das amostras de impregnação de aminas.	45
Tabela 4 – Composição química majoritária em base de óxidos da amostra de cinzas leves. .	49
Tabela 5 – Composição química majoritária em base de óxidos da amostra de Na ₂ CO ₃	49
Tabela 6 – Quantificação de fases da amostra de cinza leve.	50
Tabela 7 – Composição química de elementos majoritário para a amostra com relação de cinza/Na ₂ CO ₃ de 1:0,5.	59
Tabela 8 – Rendimento mássico obtido por teste.	59
Tabela 9 – Composição química majoritária em base de óxidos das amostras lixiviadas.	60
Tabela 10 – Variáveis aplicadas no planejamento experimental.	62
Tabela 11 – ANOVA para a síntese da sílica, ao nível de significância de 95% ($p \leq 0,05$). ...	62
Tabela 12 – Valores críticos do processo calculados pelo software Statistica.	65
Tabela 13 – Percentual de silício total extraído na lixiviação dos testes complementares.	66
Tabela 14 – Propriedades texturais das amostras de sílica sintetizadas.	68
Tabela 15 – Composição química majoritária em base de óxidos do suporte S.81 empregado.	70
Tabela 16 – Propriedades texturais do suporte com a impregnação de aminas.	72
Tabela 17 – Comparação das concentrações de CO ₂ na fase adsorvida obtidas neste trabalho com aquelas presentes na literatura para adsorventes sintetizados a partir de resíduos.	77
Tabela 18 – Eficiência das aminas na captura de CO ₂	79
Tabela 19 – Avaliação cíclica da redução da concentração de CO ₂ na fase adsorvida e da degradação das amostras com impregnação de amina.	82
Tabela 20 – Concentração de CO ₂ na fase adsorvida em mmol/g em operação cíclica das amostras com impregnação de aminas combinadas.	84
Tabela 21 – Comparativo entre os resultados obtidos neste trabalho e os presentes na literatura para operação cíclica de amostras com impregnação de aminas.	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM – Sociedade Americana de Testes e Materiais

AMP – 2-amino-2-metil-1-propanol

ANOVA – Análise de Variância

APTMS – Trimetoxissilano

APTES – 3-Aminopropiltrióxissilano

BET – Branauer, Emmet e Teller

BJH – Barrett – Joyner – Halenda

CS – Tipo de sílica Claricep Flash Silic

CCR – Captura e Reciclagem de Carbono

CCS – Captura e armazenamento de carbono

COD – Crystallography Open Database

COF – Estruturas Orgânicas Covalentes

CT SATC – Centro Tecnológico da Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina

DEA – Dietilamina

DETA – Dietilenotriamina

df – Graus de liberdade

DRX – Difração de Raios X

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

DT – Dietilenotriamina

DTGA – Derivada da Análise Termogravimétrica

ED – Etilenodiamina

EOR – Enhanced Oil Recovery

F – Valor da estatística Fisher

FRX – Fluorescência de Raios X

FTIR – Infravermelho por Transformada de Fourier

HPS – Hue Premium Silica

HS-5 – Hybrid Silica

IPA – Isopropanol amina

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

KIT-6 – Tipo de sílica mesoporosa

MCF – Tipo de sílica Mesocellular foam silica
MCM – Tipo de sílica mesoporosa
MDEA – Metil-dietanolamina
MEA – Monoetanolamina
MOF – Estrutura orgânica metálicas
MS – Quadrados médios
p – probabilidade de significância
PEI – Polietilenoimina
PEHA – Pentaetilenetetramina
PF – Perda ao Fogo
PSA – Pressure Swing Adsorption
SATC – Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina
SBA – Santa Barbara Amorfa
SS – Soma dos quadrados
TEOS – Tetraortossilicato de sódio
TEPA – Tetraetilenopentamina
TETA – Trietilenodiamina
TGA – Análise Termogravimétrica
TREN – Tris (2-aminoetil) amina
TSA – Temperature Swing Adsorption
TUD – Technische Universiteit Delft silica
UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina
VSA – Vacuum Swing Adsorption

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS	16
1.1.1	Objetivo Geral.....	16
1.1.2	Objetivos Específicos	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	CAPTURA DE CO ₂	18
2.1.1	Captura de CO₂ por Adsorção	20
2.1.1.1	<i>Adsorventes.....</i>	22
2.2	AMINA SUPORTADA.....	23
2.2.1	Tipos de Aminas Empregadas na Captura de CO₂ por Adsorção	25
2.2.2	Métodos de Impregnação de Amostras	27
2.2.3	Suportes Empregados na Impregnação de Amina	29
2.3	SÍLICA	30
2.3.1	Síntese de Sílica a Partir de Cinzas Leves de Carvão Mineral.....	31
2.3.2	Síntese de SBA-15	34
2.4	ADSORÇÃO DE CO ₂ EMPREGANDO AMINAS SUPORTADAS EM SÍLICA	35
2.4.1	Operação Cíclica.....	37
3	MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1	COLETA E CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS LEVES.....	40
3.2	OTIMIZAÇÃO PRÉVIA AOS ENSAIOS DE OBTENÇÃO DE SÍLICA	41
3.3	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA OBTENÇÃO DA SÍLICA	42
3.4	SÍNTESE DA SÍLICA SBA-15.....	44
3.5	IMPREGNAÇÃO DE AMINAS.....	44
3.6	ENSAIOS DE ADSORÇÃO	45
3.7	DESCRIÇÃO DAS CARACTERIZAÇÕES EMPREGADAS	46

3.7.1	Análise Mineralógica	46
3.7.2	Composição Química Majoritária	46
3.7.3	Análise Termogravimétrica	47
3.7.4	Propriedades Texturais	47
3.7.5	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier	47
3.7.6	Nitrogênio Total	48
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	49
4.1.1	Composição Química dos Elementos Majoritários	49
4.1.2	Análise Mineralógica	50
4.1.3	Análise Termogravimétrica	51
4.2	TESTES DE FUSÃO PRELIMINARES	55
4.2.1	Difratometria de Raios X	55
4.2.1.1	<i>Tempo de Fusão</i>	55
4.2.1.2	<i>Relação Cinza/Na_2CO_3</i>	57
4.2.2	Composição Química	58
4.3	OBTENÇÃO DE SÍLICA A PARTIR DE CINZAS LEVES DE CARVÃO	59
4.3.1	Composição Química	60
4.3.2	Avaliação Estatística para Indicação das Melhores Condições de Síntese Sílica Amorfa	61
4.3.2.1	<i>Análise Mineralógica</i>	66
4.3.3	Análise Textural	67
4.4	IMPREGNAÇÃO DE SUPORTE COM AMINAS	70
4.4.1	Propriedades Texturais	71
4.4.2	Espectrometria de Infravermelho	72
4.4.3	Concentração de CO_2 na fase adsorvida	74
4.4.4	Nitrogênio Total e Eficiência da Amina	79

4.5	Avaliação da Capacidade de operação cíclica	81
5	CONCLUSÕES.....	87
	REFERÊNCIAS.....	89

1 INTRODUÇÃO

O CO₂ (dióxido de carbono) é um dos gases causadores de efeito estufa (GEF) e tem contribuído significativamente para as mudanças climáticas e, conseqüentemente, em outros problemas de caráter ambiental. As emissões antropogênicas de CO₂ estão associadas, principalmente, à queima de combustíveis fósseis. Embora tenham sido alcançados significantes avanços no uso das energias renováveis, estima-se que até 2040 a demanda global de energia seja ainda 78% atendida pelos combustíveis fósseis (carvão, gás natural e petróleo).

Uma planta típica de combustão de carvão emite gases com concentrações entre 4% e 15% de CO₂, tornando a captura de CO₂ em plantas de combustão uma prioridade nos esforços de minimização de emissões de GEF (YAN *et al.* 2022). Dentre as tecnologias já existentes para as plantas de combustão em operação, a captura pós-combustão é a mais adequada, visto que pode incluir as tecnologias de Captura e Armazenamento de Carbono (CCS) em sua configuração com menor investimento e modificações do processo.

No momento, as tecnologias CCS são baseadas, principalmente, em absorção química, adsorção física e separação por membranas. Entre todas essas tecnologias, a absorção empregando aminas líquidas é a mais competitiva e factível economicamente. Entretanto, apesar da sua boa eficiência, essa sofre com alguns problemas que a inviabilizam economicamente, como elevada volatilidade e corrosividade causada pela formação de ácidos liberados com o emprego das aminas, que ocasionam em perdas dos solventes e equipamentos, e alto custo de regeneração, o que implica em um aumento de cerca de 80% no custo do processo (LIU *et al.*, 2019, FYTIANOS *et al.*, 2014).

Novas tecnologias são propostas na literatura para superar as deficiências apresentadas. Uma destas é a funcionalização de materiais sólidos com impregnação de aminas para emprego em plantas de captura por adsorção. Essas funcionalizações combinam a elevada eficiência das aminas em relação à captura do CO₂ com as propriedades texturais e estabilidade térmica dos materiais porosos. Assim, esses materiais funcionalizados podem alcançar menores custos de regeneração, além de apresentarem elevada eficiência e seletividade na captura de CO₂.

Dentre as aminas empregadas nos processos de captura de CO₂, a polietilenoimina (PEI) e a tetraetilenopentamina (TEPA) são frequentemente citadas, pois apresentam propriedades de interesse para a captura de CO₂, como alta densidade de sítios ativos, boa

afinidade com o CO₂, estabilidade térmica associada ao seu baixo custo, podendo, ainda, serem impregnadas de forma combinada para unir suas propriedades.

Um material típico empregado como suporte para impregnação de aminas é a sílica mesoporosa devido a sua elevada área superficial e volume de poros. Como sílica de elevada qualidade podem ser sintetizadas a partir de resíduos sólidos industriais, como a casca de arroz e as cinzas leves de carvão mineral, sua aplicação torna-se ainda mais interessante, tanto do ponto de vista econômica, quanto ambiental.

O carvão brasileiro é constituído de mais de 40% de cinzas, e de acordo com dados do Relatório Anual de Monitoramento Ambiental do Complexo Termoelétrico Jorge Lacerda, apenas no ano de 2019 foram gerados mais de 0,3 milhões de toneladas de cinzas leves em Santa Catarina. Assim, como forma de explorar a composição química e estrutural desse resíduo, diversas são as rotas de extração possíveis para obtenção de produtos de maior valor agregado, como, por exemplo, a sílica.

Assim, no presente trabalho, propõe-se a obtenção de sílica a partir de cinzas leves de carvão mineral, sua funcionalização com aminas e verificação da sua aplicação na captura de CO₂. As aminas PEI e TEPA foram impregnadas, de forma simples e combinadas, e seu desempenho na concentração de CO₂ na fase adsorvida na pressão parcial de 0,07 atm foi avaliado em diferentes temperaturas e em operação cíclica.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Sintetizar sílica a partir de cinzas leves de carvão mineral e impregná-las com aminas para avaliar sua concentração de CO₂ na fase adsorvida visando sua aplicação em sistemas de captura de CO₂.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Apontar as melhores condições de fusão e lixiviação na desestruturação das cinzas para posterior obtenção da sílica;

- Indicar um método de síntese de sílica a partir de cinzas leves de carvão utilizando os resultados das composições químicas, mineralógicas e de propriedades texturais do material obtido;
- Utilizar a sílica como suporte para a impregnação de dois tipos de aminas, PEI e TEPA, em diferentes percentuais mássicos, para desenvolver um adsorvente para captura de CO₂;
- Avaliar se os adsorventes sintetizados apresentam bom desempenho em relação a sua eficiência na captura de CO₂;
- Avaliar se os resultados de concentração de CO₂ na fase adsorvida obtidos para as amostras sintetizadas são comparáveis à sílica comercial e com literaturas;
- Avaliar se a temperatura de adsorção apresenta influência sobre a concentração de CO₂ na fase adsorvida;
- Avaliar se quando aplicadas em operação cíclica as amostras apresentam estabilidade térmica, visando aplicação em processos de adsorção por oscilação de temperatura.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CAPTURA DE CO₂

Mesmo com o progresso nas tecnologias de energias renováveis da última década, estima-se que até 2040 a demanda global de energia seja ainda 78% atendida pelos combustíveis fósseis (carvão, gás natural e petróleo). Como as mudanças climáticas estão associados, principalmente, aos produtos gasosos emitidos na queima desses combustíveis, especialmente o dióxido de carbono (CO₂), tecnologias de Captura e Armazenamento de Carbono (CCS), como também de Captura e Reciclagem de Carbono (CCR) são propostas como métodos viáveis para mitigar esse problema (ANYANWU; WANG; YANG, 2021; OSMAN *et al.*, 2021; HU *et al.*, 2020; VARGHESE; KARANIKOLOS, 2020; SANZ-PÉREZ *et al.*, 2017).

De acordo com dados do Relatório de Status Global do CCS de 2021 (GLOBAL CCS INSTITUTE, 2021), hoje existem 135 instalações comerciais de CCS, sendo que 27 estão em operação, 4 em construção, 58 em desenvolvimento avançado, 44 em desenvolvimento inicial e 2 em operação suspensa. As instalações de CCS atualmente em operação podem capturar e armazenar, permanentemente, cerca de 149,3 Mt de CO₂ por ano e estão localizadas principalmente na América do Norte.

Assim, considerando o número de plantas de captura de CO₂ em operação e que o composto capturado é uma valiosa matéria-prima de carbono para produtos químicos e combustíveis, várias rotas de utilização de CO₂ foram pesquisadas com sucesso em termos de viabilidade técnica e econômica. A aplicação de CO₂ em diferentes campos, como em rota direta (carbonatação de bebidas, embalagens de alimentos e recuperação de óleo ou gás), na indústria química (acrilatos, carbamatos, carbonatos, poliuretanos, policarbonatos, formaldeído e ureia) e em combustíveis (biocombustíveis, éter dimetílico, éter terc-butilmetílico e metanol), são atualmente operados. Destaca-se que o maior potencial de mercado para a utilização de CO₂ encontra-se na indústria química e de petróleo, mais especificamente na Recuperação Avançada de Óleo (*Enhanced Oil Recovery* - EOR), onde ele é aplicado sem necessitar de nenhuma modificação após ser capturado (OSMAN *et al.*, 2021; VARGHESE; KARANIKOLOS, 2020; ZHANG; YANG; HONAKER, 2018).

O CO₂ pode ser capturado de diferentes fontes de acordo com sua pressão parcial e composição da mistura de gases em que está presente. Embora esforços estejam sendo

desprendidos para a captura de CO₂ diretamente do ar, seu sucesso é comprometido pela sua baixa pressão parcial (200 ppm - 600 ppm), tornando muito mais eficiente a captura diretamente no gás de exaustão das usinas termoeletricas que, além de apresentarem maior pressão parcial (4% – 15% CO₂), são suas principais fontes geradoras. Desta forma, a readaptação da infraestrutura de geração de energia já existente para englobar o processo de captura de CO₂ é considerada uma forma de mitigação aplicável a curto prazo (OSMAN *et al.* 2021; VARGHESE; KARANIKOLOS, 2020; KOYTSOUMPA; BERGINS; KAKARAS, 2018; WANG *et al.*, 2012; CHOI; GRAY; JONES, 2011).

Atualmente, essas tecnologias de captura de CO₂ são divididas em três tipos: captura pré-combustão, oxi-combustão e captura pós-combustão. Dentre essas tecnologias, a captura de CO₂ pós-combustão pela absorção química empregando aminas é particularmente eficaz em usinas termoeletricas a carvão que produzem grandes volumes de CO₂ (SANTIAGO *et al.*, 2020; ZHAO; ZHANG; HAO, 2020; LIU *et al.*, 2019; SANZ-PÉREZ *et al.* 2017).

A captura por absorção empregando aminas acontece pelo borbulhamento do CO₂ em uma coluna absorvente até sua saturação. Depois, a solução de absorção é levada para uma nova coluna de regeneração (*stripping*), onde o CO₂ é extraído e o solvente é regenerado. Apesar de ser um método de separação bem conhecido, que apresenta boa eficiência e considerável seletividade em relação ao CO₂, muitas deficiências no processo limitam seu uso de forma generalizada. Dentre essas, destacam-se a degradação das aminas pela liberação de ácidos que causam perda do solvente e corrosão dos equipamentos, além do elevado consumo de energia necessário para regeneração e elevada quantidade de água gasta no processo (OSMAN *et al.*, 2021; SANTIAGO *et al.*, 2020; ZHAO; ZHANG; HAO, 2020; GELLES *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2019; GUO *et al.*, 2017; SPENIK *et al.*, 2015; FYTIANOS *et al.*, 2014).

Ainda, estudos técnico-econômicos mostraram que a captura de CO₂ empregando absorção em solução aquosa de monoetanolamina (MEA) 30% resultam em 80% de aumento no custo de operação de uma planta de combustão típica (LIU *et al.*, 2019).

Por conta disso, um elevado número de estudos têm sido relatados com o objetivo de dar suporte à captura de CO₂ por meio de outras tecnologias, como separação por membranas, destilação criogênica e, principalmente, adsorção empregando materiais porosos (OSMAN *et al.*, 2021; OCHEDI; LIU; ADEWUYI, 2020; SANTIAGO *et al.*, 2020; GUO *et al.*, 2017; BOONPOKE *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2019; ZHANG; ZHAO; XU, 2017).

2.1.1 Captura de CO₂ por Adsorção

O conceito de adsorção é interpretado como a adesão de um soluto presente num fluido, líquido ou gasoso, à superfície de um material, geralmente, sólido. Os íons, átomos ou partículas que aderem na superfície da substância na qual estão ligados, criando um filme/camada, são denominados adsorbatos, enquanto as substâncias nas quais eles são anexados são denominadas adsorventes. A adsorção está correlacionada às formas (químicas e físicas) do par adsorbato-adsorvente e a dessorção é considerada sua contrarreação ou processo reverso de adsorção (OSMAN *et al.*, 2021).

O processo de adsorção ocorre então através da transferência de massa da fase fluida para a superfície da fase sólida. Quando um adsorbato entra em contato com o adsorvente, o soluto se difunde do seio da fase fluida para o exterior da superfície do sólido (difusão externa) e, após, para dentro do poro até a sua superfície (difusão interna), onde será então adsorvido. Uma vez que a adsorção só pode ocorrer na superfície, o aumento da porosidade, especialmente quanto à área superficial, pode aumentar o espaço disponível para que ocorra a adsorção. Já a difusão ao longo dos poros poderá ser facilitada pelo tamanho relativo entre a molécula do adsorbato e o diâmetro do poro do adsorvente. Assim, o processo da adsorção pode ser dividido em duas etapas: uma de difusão, onde a molécula é transportada para os sítios ativos ao longo dos poros do adsorvente; e outra de adsorção propriamente dita, ou seja, como a molécula interage com a superfície do adsorvente (PETROVIC; GORBUNOV; MASOUDI SOLTANI, 2021).

O equilíbrio entre o adsorbato presente na fase fluida e na fase adsorvida é representado pela isoterma de adsorção. A concentração de CO₂ na fase fluida é normalmente expressa na forma de pressão parcial ou volumétrica e o formato da isoterma é dependente das interações do CO₂ presente na fase fluida com o adsorvente. O termo capacidade de adsorção (mmol/g) é normalmente atribuído ao ponto de saturação da propriedade “concentração na fase adsorvida” (chamada de q), que aumenta com o aumento da pressão parcial do adsorbato na fase fluida. Assim, a concentração na fase adsorvida (expressa também em mmol/g) está diretamente associada com a concentração de adsorbato na fase fluida (identificada como pressão parcial) (WILCOX, 2012).

Dependendo dos tipos de forças envolvidas na interação do adsorbato com o adsorvente, pode-se distinguir a adsorção em química (quimissorção) e física (fisissorção). A

primeira envolve formação de ligações químicas entre as valências livres do adsorvente-adsorbato e, portanto, ocorre de forma localizada. Já a segunda ocorre predominantemente pelas forças de van der Waals (atração e repulsão) e interações eletrostáticas (interações de Coulomb) e não apresenta nenhuma alteração na natureza química das espécies envolvidas. Normalmente, os métodos envolvendo a adsorção física operam com melhor desempenho em baixas temperaturas (OSMAN *et al.*, 2021; VARGHESE; KARANIKOLOS, 2020; DINDI *et al.*, 2019).

Como consequência, os tipos de adsorção, química ou física, determinam a demanda de energia necessária para regeneração do adsorvente, sendo que essa é frequentemente citada como a parte mais cara do processo de captura de CO₂. Por conta da natureza das interações apresentadas, a adsorção física demanda, geralmente, menor quantidade de energia que a exigida no caso da adsorção química. Isso ocorre porque na adsorção de caráter físico não são criadas novas ligações entre o CO₂ e a superfície do adsorvente. Portanto, em última análise, isso resulta na menor demanda de energia no processo de regeneração do adsorvente (OSMAN *et al.*, 2021; SPENIK *et al.*, 2015).

Além de sua possibilidade de trabalho cíclico e potencial redução de custos de processo, em comparação com a captura de CO₂ pela absorção empregando aminas, a adsorção consiste em uma solução atrativa por conta de diversos fatores, como a baixa utilização de energia para regeneração, a elevada capacidade de adsorção e seletividade, a janela favorável à operação (25 °C – 85 °C), a estabilidade em longo prazo e os impactos ambientais reduzidos (ZHAO; ZHANG; HAO, 2020; GUO *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2018b; 2019; SPENIK *et al.*, 2015).

Considerando a grande importância da regeneração dos adsorventes, algumas técnicas foram desenvolvidas para a realização dessa etapa. Essas técnicas levam também em consideração a necessidade de continuidade do processo, sendo conhecidas como: adsorção por oscilação de temperatura (*temperature swing adsorption* – TSA), adsorção por oscilação de pressão (*pressure swing adsorption* – PSA), adsorção por oscilação de vácuo (*vacuum swing adsorption* – VSA), além da combinação dessas técnicas. A decisão sobre qual das estratégias de regeneração deve ser aplicada irá depender de considerações econômicas e técnicas (MORALES-OSPINO *et al.*, 2021; HU *et al.*, 2020).

Dentre os citados, a TSA é vista como vantajosa, pois pode reduzir custos por meio do aproveitamento do calor residual do processo de combustão na regeneração do adsorvente. Além disso, tendo em vista a necessidade de tratar grandes volumes de forma ininterrupta, esse

processo também se mostra interessante, podendo ser operado continuamente com o uso de leitos de adsorventes fixos, móveis ou fluidizados (MORALES-OSPINO *et al.*, 2021). A principal desvantagem do uso desta tecnologia está relacionada à produtividade dessas unidades, pois as mudanças de temperatura (aquecimento e resfriamento) em grandes colunas de leito fixo podem demandar várias horas. Também, para processos convencionais de adsorção em leito fixo, espera-se uma queda potencial de pressão sobre o leito adsorvente, além da lenta transferência de calor (ARSTAD *et al.*, 2020).

Assim, nos últimos anos, alguns estudos têm se concentrado no uso do processo TSA em conjunto com leitos móveis, principalmente por superar a queda de pressão e por conta da integração inteligente de calor em relação à leitos fixos e fluidizados (ARSTAD *et al.*, 2020). O processo de adsorção por oscilação de temperatura em leito móvel (MBTSA) pode ser considerado uma tecnologia potencial para reduzir o custo da demanda de energia na captura de CO₂ em grande escala (DOS SANTOS *et al.*, 2021; MORALES-OSPINO *et al.*, 2020, 2021). Claramente, a viabilidade do processo de adsorção irá depender, principalmente, das características do material adsorvente e das condições do sistema em que é empregado, como a elevada temperatura, a baixa pressão parcial do CO₂, a presença de umidade e de outros gases competidores, como SO_x e NO_x (SANTIAGO *et al.*, 2020; VARGHESE; KARANIKOLOS, 2020; ZHAO; ZHANG; HAO, 2020; ZHANG; ZHAO; XU *et al.*, 2017).

2.1.1.1 Adsorventes

Alguns parâmetros críticos, como capacidade de adsorção, seletividade, cinética, regenerabilidade, estabilidade, robustez mecânica, disponibilidade, custo e consumo de energia, precisam ser considerados quando se trata de selecionar materiais adsorventes para utilizações eficazes de captura de CO₂ (MORALES-OSPINO *et al.*, 2021; VARGHESE; KARANIKOLOS, 2020; DINDI *et al.*, 2019).

Muitos trabalhos apresentam o estudo da síntese e aplicação de adsorventes na captura de CO₂, onde são desenvolvidos materiais porosos como zeólitas, carbono ativado, sílica mesoporosa, estruturas organometálicas (MOF), estruturas orgânicas covalentes (COF), hidróxido em camadas, entre outros (YAN *et al.*, 2022; ANYANWU; WANG; YANG, 2021; AQUINO *et al.*, 2020; OCHEDI; LIU; ADEWUYI, 2020; KISHOR; GHOSHAL, 2017; SANZ-PÉREZ *et al.*, 2017; ZHANG; ZHAO; XU, 2017).

As zeólitas, em especial a 13X ou NaX, têm mostrado resultados promissores para capturar CO₂ devido à sua elevada capacidade de adsorção e disponibilidade para atuar em grandes escalas. A fim de melhorar sua viabilidade econômica, diversos trabalhos buscam sua síntese a partir de resíduos industriais, principalmente de cinzas de carvão (MORALES-OSPINO *et al.*, 2021; VERRECCHIA *et al.*, 2020; AQUINO *et al.*, 2020; DINDI; QUANG; ABU-ZAHRA, 2018). Entretanto, sua adsorção competitiva com a H₂O presente no gás de exaustão (P_{H₂O} = 0,05 atm a P_{H₂O} = 0,07 atm.), exige a necessidade de busca por adsorventes alternativos (OCHEDI; LIU; ADEWUYI, 2020; DINDI; QUANG; ABU-ZAHRA, 2018).

Recentemente, para síntese de adsorventes com propriedades específicas que aumentem seu desempenho em um determinado processo, sua funcionalização para melhor interação com a molécula de CO₂ tem recebido atenção considerável. Uma possibilidade é o emprego de aminas, as quais combinam sua alta afinidade com o CO₂ juntamente com as propriedades texturais e estabilidade térmica dos materiais porosos. Normalmente, a funcionalização apresenta melhor desempenho quando comparada aos adsorventes puros (ZHAO; ZHANG; HAO, 2020; GELLES *et al.*, 2020; HENAO *et al.*, 2020; HU *et al.*, 2020; SANTIAGO *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2019; GUO *et al.*, 2017).

2.2 AMINA SUPORTADA

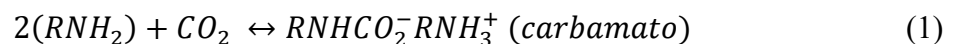
A fim de aumentar a capacidade de adsorção, seletividade em relação ao CO₂ e de resolver os problemas de baixa resistência à água da maioria dos adsorventes, a impregnação de aminas em adsorventes sólidos como suporte tem sido proposta. Esses adsorventes são sintetizados com o objetivo de combinar as características positivas das aminas já empregadas em captura de CO₂ às dos materiais adsorventes (CHEN *et al.*, 2021; OSMAN *et al.*, 2021; HU *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2019).

A etapa de adsorção de CO₂, na maioria das superfícies sólidas, ocorre pela adsorção preferencial de CO₂ sobre N₂ através de um mecanismo de fisissorção devido à maior polaridade e momento quadrupolar do CO₂. Normalmente, a introdução de bases de Lewis aumenta a afinidade do material pelo CO₂, pois o dióxido de carbono pode atuar como um ácido de Lewis fraco. Portanto, adicionar grupos funcionais básicos contendo nitrogênio, como as aminas, às superfícies de adsorventes clássicos é uma forma de melhorar as propriedades de adsorção (PETROVIC; GORBOUNOV; MOSOUDI SOLTANI, 2021).

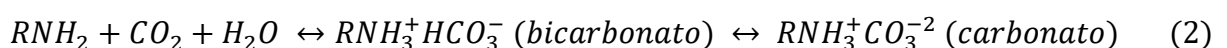
Algumas vantagens da aplicação dos adsorventes sólidos com impregnação de aminas podem ser citadas em comparação com as soluções de amina aplicadas em escala industrial, como: menor penalidade associada à regeneração do material, menores impactos de corrosão nos equipamentos, maiores taxas de adsorção/dessorção, melhor desempenho em condições de baixas pressões parciais (YAN *et al.*, 2022; GELLES *et al.*, 2020; SANTIAGO *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2018b; SANZ-PÉREZ *et al.*, 2017).

Além disso, está bem estabelecido que os sólidos com aminas impregnadas exibem desempenhos melhorados quanto à presença de umidade. Ao contrário dos adsorventes de referência estabelecidos, como a zeólita 13X, que apresentam adsorção competitiva com a água e, portanto, capacidade de adsorção de CO₂ reduzida, os amino-sólidos alcançam maior adsorção de CO₂ quando há presença de água (GELLES *et al.*, 2020; HENAO *et al.*, 2020).

Uma melhor compreensão pode ser alcançada quando se analisam as reações a seguir. Sob condições secas, os amino-sólidos capturam CO₂ por meio do mecanismo mostrado na reação 1 (Equação 1), substituindo o H⁺ das aminas por CO₂ para formar um carbamato. Sem umidade presente no sistema, sua estequiometria é de 2:1, uma vez que dois centros de aminas são necessários para cada molécula de CO₂ (GELLES *et al.*, 2020; VARGHESE; KARANIKOLOS, 2020).



Em presença de H₂O, a adsorção de CO₂ pela amina leva à formação intermitente de bicarbonato, conforme mostrado na reação 2 (Equação 2). A água atribui um hidróxido à cada molécula de CO₂, o que elimina a etapa de remoção do H⁺ que ocorre nos processos a seco. Isso permite interações estequiométricas 1:1, levando a sua eficiência teórica ser o dobro da alcançada em condições secas (ANYANWU; WANG; YANG, 2021; GELLES *et al.*, 2020; HENAO *et al.*, 2020; VARGHESE; KARANIKOLOS, 2020; SANZ-PÉREZ *et al.*, 2017).



A eficiência da amina, ou concentração molar de CO₂ por mol de nitrogênio da amina (mol CO₂/mol N), é utilizada como um dos indicadores teóricos para avaliar o desempenho desses adsorventes (HU *et al.*, 2020; SANZ-PÉREZ *et al.*, 2013). Assim, a eficiência das

interações entre CO₂ e amina sob condições secas é de 0,5 mol CO₂/mol N e sob condições úmidas de 1 mol CO₂/mol N. Entretanto, quando avaliadas na aplicação, essas eficiências podem ser muito menores, o que pode ser justificado por alguns fatores, como: formação de ligações de hidrogênio entre os grupos amina adjacentes, ou entre as aminas e o suporte; inativação das aminas, impedindo a adsorção do CO₂; inacessibilidade dos sítios ativos para as moléculas de CO₂ por limites difusionais; degradação da amina pela formação de ureia (temperaturas > 135 °C); além da decomposição do adsorvente por volatilização de aminas e colapso de ligações orgânicas (GELLES *et al.*, 2020; HU *et al.*, 2020).

Um outro aspecto importante relacionado ao uso desses adsorventes constituídos por suporte impregnado com aminas é que sua aplicação é avaliada, principalmente, em processos TSA, porque em processos VSA/PSA seu desempenho é comprometido por conta de perdas significativas de amina e baixa longevidade do material sob gradientes de alta pressão. Assim, operação cíclica em processos TSA e abordagens de leito fluidizado são convencionalmente investigadas em relação ao seu desempenho industrial (GELLES *et al.*, 2020).

2.2.1 Tipos de Aminas Empregadas na Captura de CO₂ por Adsorção

Um grande número de aminas têm sido reportados na aplicação em materiais sólidos para captura de CO₂, tais como: monoetanolamina (MEA), dietilamina (DEA), metil-dietanolamina (MDEA), tetraetilenopentamina (TEPA), polietilenoimina (PEI), pentaetilenetetramina (PEHA), dietilenotriamina (DETA), trimetoxissilano (APTMS), 3-aminopropiltrióxissilano (APTES), etilenodiamina (ED), isopropanol amina (IPA), trietilenodiamina (TETA), tris (2-aminoetil) amina (TREN), 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP), dietileno-triamin (DT) (GELLES *et al.*, 2020; ZHAO; ZHANG; HAO, 2020; HENAO *et al.*, 2020, HU *et al.*, 2017; SANZ-PÉREZ *et al.*, 2017).

As propriedades físico-químicas desses polímeros podem afetar criticamente as propriedades de adsorção de CO₂ e a estabilidade termoquímica dos adsorventes sólidos finais. Não apenas a capacidade de adsorção do CO₂, mas também a cinética de adsorção, o calor necessário para a regeneração do adsorvente e a estabilidade termoquímica devem ser considerados em conjunto para desenvolver adsorventes economicamente viáveis. Entre as aminas citadas, a PEI e a TEPA são as espécies de aminas mais comumente utilizadas para captura de CO₂ (YAN *et al.*, 2022; HENAO *et al.*, 2020; FENG *et al.*, 2018; DAI *et al.*, 2012).

A polietilenoimina (PEI), $H(NHCH_2CH_2)_nNH_2$, é uma amina polimérica alifática e proporciona versatilidade na funcionalização personalizada, pois está disponível em formas estruturais lineares, ramificadas ou de dendrímero, na faixa de peso molecular de 300 g/mol - 750.000 g/mol. Também pode conter aminas primárias, secundárias e terciárias nas respectivas extremidades da cadeia, na espinha dorsal e nos pontos de ramificação (VARGHESE; KARANIKOLOS, 2020).

A PEI é altamente investigada para impregnação em suporte e aplicação em captura de CO₂ devido às suas propriedades favoráveis ao processo, como: alta densidade de sítios ativos, extremidades da cadeia de amina primária, boa capacidade de adsorção de CO₂, estabilidade térmica e menor volatilidade quando comparada com as demais aminas (VARGHESE; KARANIKOLOS, 2020; SANTIAGO *et al.*, 2020; SANZ-PÉREZ *et al.*, 2017).

Assim, a impregnação da PEI apresenta melhor desempenho de vida útil para o adsorvente e, conseqüentemente, melhor desempenho em operação cíclica (HU *et al.*, 2020; ZHAO; ZHANG; HAO, 2020). Entretanto, suas taxas de adsorção não são tão boas quando comparadas com as demais aminas devido a maior resistência à difusão de CO₂ por conta de sua alta viscosidade e baixa dispersibilidade (GELLES *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2019).

Em comparação, a tetraetilenopentamina (TEPA), $(NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2)_2NH$, é uma amina de cadeia curta, de massa molecular de 189,30 mmol/g e com alta densidade de sítios ativos. A impregnação com TEPA se beneficia da capacidade de adsorção melhorada e maior eficiência da amina por conta da sua menor viscosidade e elevada mobilidade, propriedades que são consequência de menor massa molecular, além de seu menor preço quando comparada à PEI, por exemplo. Entretanto, pode sofrer de baixa estabilidade térmica ou perda por evaporação da amina, o que pode levar a grandes reduções na capacidade de adsorção de CO₂ em uma oscilação de temperatura e em operações cíclicas, como no processo TSA (WANG *et al.*, 2021; GELLES *et al.*, 2020; HU *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2019).

Trabalhos com impregnação associada de aminas com diferentes propriedades também vêm sendo desenvolvidos (SANTIAGO *et al.*, 2020; SANZ-PÉREZ *et al.*, 2017; OJEDA *et al.*, 2017; WANG; CHEN; GUO, 2015). Especificamente, para a impregnação combinada de PEI e TEPA, que tem por objetivo associar a estabilidade térmica da PEI com a elevada capacidade de adsorção da TEPA, os trabalhos de Zhao, Zhang e Hao (2020) e Liu *et al.* (2019) podem ser citados como bons exemplos.

Liu *et al.* (2019) impregnaram PEI e TEPA de forma combinada no suporte de sílica do tipo MCF (*mesostructured cellular foam*) e avaliaram seu comportamento em leito fluidizado circulante. Obtiveram concentração de CO₂ na fase adsorvida de 4,63 mmol/g em relação a aplicação com PEI, 3,60 mmol/g aplicando as mesmas condições de teste ($P_{CO_2} = 0,15$ atm, 70 °C). A concentração de CO₂ na fase adsorvida da amostra com combinação de aminas aumentou quase que linearmente em relação à amostra que continha apenas PEI. Todas as combinações de TEPA/PEI exibiram cinética de adsorção mais rápidas em relação às amostras com apenas PEI, sugerindo que a TEPA, quando misturada com a PEI, aumenta a acessibilidade por meio da redução da resistência à transferência de massa por conta da viscosidade reduzida. O melhor resultado obtido foi para uma combinação de 30% de PEI e 40% de TEPA (4,03 mmol/g). Em relação à capacidade de operação cíclica, regeneração e estabilidade cíclica, os autores encontraram que tanto para a amostra de PEI quanto para a amostra de misturas PEI/TEPA a estabilidade cíclica foi maior em relação à amostra impregnada com TEPA, onde a redução da concentração de CO₂ na fase adsorvida para a impregnação de PEI foi de 3,8% e para a impregnação de PEI e TEPA combinadas foi de 3,4%.

Outro exemplo é o trabalho de Zhao, Zhang e Hao (2020), onde os autores impregnaram no suporte de sílica do tipo SBA-15 as aminas TEPA e PEI e observaram os efeitos da razão mássica dessas aminas. Os autores encontraram com a combinação das aminas de 30% PEI e 40% TEPA, a 75°C e pressão parcial de CO₂ de 0,2 atm, a concentração de CO₂ na fase adsorvida de 4,64 mmol/g, além de ótima eficiência de amina (0,359 mol CO₂/mol N). A quantidade de CO₂ adsorvida obtida é uma melhora considerável em relação à amostra impregnada com 70% de PEI pura (3,71 mmol/g). Ainda, o aumento da estabilidade térmica avaliada em 15 ciclos e a menor redução na concentração de CO₂ na fase adsorvida para as amostras com maior percentual de PEI foram confirmados. Para as duas amostras com 30% PEI, sendo a primeira com 50% TEPA e a segunda com 40% TEPA, as reduções na concentração da fase adsorvida foram de 13,36% e 15,4%, respectivamente. Por outro lado, para as duas amostras com 40% PEI, a primeira com 20% TEPA e a segunda com 30% TEPA, as reduções foram de 9,2% e 10,6%, respectivamente.

2.2.2 Métodos de Impregnação de Amostras

A obtenção de aminas suportadas pode ser realizada de várias maneiras e, dentre as reportadas na literatura, há dois métodos mais comumente utilizados: enxerto químico

(*chemical grafting*) e impregnação úmida (*wet impregnation*) (HANA O *et al.*, 2020; HU *et al.*, 2020; SANTIAGO *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2019; ZHANG; ZHAO; XU, 2017; SANZ-PÉREZ *et al.*, 2013). Porém, além desses, outros dois métodos também ganham destaque: a amoxidação e a síntese direta (HU *et al.*, 2020).

O método de impregnação via enxerto químico é baseado em reação química. Assim, o sólido pode ser preparado com diferentes espécies de amins covalentes ligadas ao suporte. O enxerto de aminossilanos presentes nas amins em suportes sólidos é baseada na reação entre precursores de organossilano e grupos silanóis ($Si - OH$) presentes na superfície dos suportes. Esse método geralmente inclui uma etapa para remover as moléculas de amina que não reagiram por meio de um solvente. Portanto, o número de grupos ativos na superfície do substrato é um fator crucial que determina o carregamento de amina e o desempenho de adsorção (ANYANWU; WANG; YANG, 2021; SANTIAGO *et al.*, 2020; HU *et al.*, 2017).

A impregnação via úmida permite a utilização de qualquer molécula orgânica, independentemente de sua estrutura química, pois não se baseia em reações químicas, tratando-se, portanto, de um método físico. Além disso, não há limitação de carregamento relacionada à disponibilidade de grupos silanóis ($Si - OH$), de forma que todo o volume do poro pode ser preenchido com moléculas orgânicas durante a impregnação. A impregnação úmida envolve, primeiramente, a preparação da solução das amins pela sua dissolução em solventes orgânicos, como etanol ou metanol. Em seguida, uma certa quantidade de suporte é adicionada à solução sob agitação, a fim de incorporar a amina em seus poros. Então, o adsorvente é seco para eliminação do solvente e as amins permanecem então na superfície dentro dos poros (LIU *et al.*, 2019; SANZ-PÉREZ *et al.*, 2017).

Na impregnação via enxerto químico normalmente são empregadas as amins APTES, MEA, DEA, PEHA e DT (SANTIAGO *et al.*, 2020; SANZ-PÉREZ *et al.*, 2017). Na impregnação via úmida normalmente são empregadas as amins PEI, TEPA, DEA e PEHA (ANYANWU; WANG; YANG, 2021; HENAO *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2017).

Os adsorventes preparados pelo método de enxerto têm vantagens de estabilidade térmica pelo fato de estarem fortemente ligados ao suporte, mas a quantidade de grupos amina enxertados é pequena devido à quantidade limitada de hidroxilas na superfície do substrato (ANYANWU; WANG; YANG, 2021; HENAO *et al.*, 2020).

Por outro lado, o método de impregnação úmida possui vantagens de processo, sendo de simples preparação e baixo custo, além de ser capaz de receber uma alta carga de amins.

Em contrapartida, apresenta deficiências quanto à estabilidade térmica devido à fraca interação com o suporte e a necessidade de controle da quantidade de amina a ser incorporada, a fim de evitar limitações à difusão de CO₂ através da rede porosa do adsorvente (ANYANWU; WANG; YANG, 2021; HENAO *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2019).

Em resumo, o método de impregnação via úmida ocorre de acordo com o procedimento descrito pelas seguintes etapas (ZHAO; ZHANG; HAO, 2020; ZHANG *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2018b; GUO *et al.*, 2017):

1 – dissolução de uma massa de amina em solução de álcool (metanol, etanol) por 1 h sob agitação;

2 – adição do suporte e agitação até a evaporação completa do solvente a uma determinada temperatura (25 °C - 40 °C);

3 – secagem a vácuo por período de tempo determinado (6 h – 12 h) a uma temperatura específica (65 °C - 80 °C).

O percentual de impregnação (y) é dado pela Equação (3), onde m_{amina} é a massa de amina adicionada, g, e m_0 é a massa de suporte, g (YAN *et al.*, 2022; ZHANG; ZHAO; XU, 2017; WANG; CHEN; GUO, 2015).

$$y = \frac{m_{amina}}{m_{amina} + m_0} \times 100\% \quad (3)$$

2.2.3 Suportes Empregados na Impregnação de Amina

Inúmeros trabalhos de pesquisa foram publicados com foco no estudo de materiais que possam ser modificados por aminas, servindo como suportes para aplicação em captura de CO₂. Para tal aplicação, esses materiais devem apresentar propriedades texturais de interesse, como elevados volume de poros e área superficial específica (SANTIAGO *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2019; SANZ-PÉREZ *et al.*, 2017).

Os principais tipos de suportes sólidos utilizados são: carbono ativado, zeólitas, sílica (SBA-15, MCM-41, sílica pirogênica, sílica precipitada, espuma de sílica), polímeros, argilas naturais, grafeno, nanotubos de carbono, alumina, estruturas MOFs, entre outros (GELLES *et al.*, 2020; VARGHESE; KARANIKOLOS, 2020; KISHOR; GHOSHAL, 2017).

Dentre esses, destaca-se a utilização de sílica, devido, principalmente, às suas propriedades texturais e a possibilidade de obtenção a partir de subprodutos de outros processos

industriais, tais como cinzas de carvão mineral, cinzas de cascas de arroz e outros (OCHEDI; LIU; ADEWUYI, 2020).

2.3 SÍLICA

A denominação “sílica” é comumente empregada como abreviação para o dióxido de silício (SiO_2). Sua estrutura consiste em grupos siloxanos ($Si - O - Si$) em seu interior e de grupos silanóis ($Si - OH$) cobrindo sua superfície, os quais se comportam como ácidos fracos de Brønsted e sendo responsáveis pela reatividade da sílica (VIEIRA, 2020; UCHÔA, 2011).

A sílica forma uma das classes de substâncias inorgânicas mais utilizadas como suporte de uma variedade de sistemas com diferentes áreas de aplicação. Os tipos de sílica são diferenciados pela forma com que esses tetraedros de formação estrutural são dispostos. Quando de maneira ordenada e regular são consideradas sílicas cristalinas e quando dispostas em ordenação espacial dos átomos são caracterizadas como sílica amorfa. Ambas as formas podem ser obtidas tanto de forma sintética quanto natural (VIEIRA, 2020; UCHÔA, 2011).

Ainda, com a descoberta das peneiras moleculares mesoporosas em 1992 por cientistas da *Mobil Oil Company*, um grande avanço na ciência e utilização desses materiais foi observado. A síntese passou a fazer uso agregado de surfactantes iônicos como agentes direcionadores de estruturas que conduzem à construção do composto mesoestruturados e ordenados durante a condensação da sílica precursora. O material mesoporoso é obtido subsequentemente pela remoção do surfactante por extração ou calcinação (FILHA, 2011; UCHÔA, 2011).

Em relação à captura de CO_2 , entre os suportes indicados como promissores, aqueles a base de silício foram os primeiros considerados para a impregnação de aminas e são vistos como os mais adequados devido à sua melhor performance estrutural, como: alto volume de poros, paredes finas, elevado tamanho de poro, além de estrutura regular de poros. Além disso, esses materiais também possuem boa estabilidade térmica e mecânica, sob as condições normalmente encontradas em gases de exaustão, e facilidade de funcionalização da sua superfície (CHEN *et al.* 2021; CECILIA *et al.*, 2020; HU *et al.*, 2020; ZHAO; ZHANG; HAO, 2020; KISHOR; GHOSHAL, 2017; SANZ-PÉREZ *et al.*, 2017).

Dentre os principais tipos de sílica que são frequentemente citados na literatura, destacam-se, principalmente, as sílicas mesoporosas de estrutura ordenada. A família da sílica

MCM (*Mobil Composition of Matter*) é frequentemente citada, com destaque para os tipos MCM-41 (hexagonal) (KISHOR; GHOSHAL, 2017; ZHANG; ZHAO; XU, 2017; BOONPOKE *et al.*, 2016) e MCM-48 (cúbica) (BHAGIYALAKSHMI *et al.*, 2010). Ainda, a sílica do tipo SBA (*Santa Barbara Acids*) possui arranjo de poros maiores e o diferencial de aumento de espessura na parede porosa, que proporciona maior rigidez e estabilidade à rede inorgânica, destacando-se os tipos SBA-15 (SANTIGO *et al.*, 2020; HENAO *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2018a; KISHOR; GHOSHAL, 2017; e a SBA-11 (HENAO *et al.*, 2020), TUD-1 (ZHANG *et al.*, 2017). Outras sílicas mesoporosas com variações estruturais também são comumente citadas, como os tipos HS-5 (ZHANG *et al.*, 2017), HPS (ZHANG; ZHAO; XU, 2017; GUO *et al.*, 2017), CS (ZHANG *et al.*, 2018b), KIT-6 (KISHOR; GHOSHAL, 2017) e MCF (LIU *et al.*, 2019).

Dentre estas, a sílica do tipo SBA-15 é a mais aplicada para essa finalidade, principalmente por conta de sua elevada estabilidade térmica e mecânica, propriedades texturais adequadas, com presença de microporos interconectando seus mesoporos, altas áreas superficiais específicas (na ordem de 853 m²/g) e bons volumes de poros (chegando a mais de 1,0 cm³/g) (CECILIA *et al.* 2020; SANTIAGO *et al.*, 2020; ZHAO; ZHANG; HAO, 2020; ZHANG *et al.*, 2018a).

Além das sílicas obtidas a partir de matérias-primas comercialmente disponíveis, vários estudos focam ainda na sua obtenção a partir de outros subprodutos industriais com o objetivo de diminuir os custos de síntese dessas sílicas em relação às tradicionais, mantendo as propriedades de interesse, e dar um destino mais nobre aos subprodutos utilizados (APHANE *et al.*, 2020). Alguns exemplos de resíduos sólidos que foram investigados incluem: cinzas de casca de arroz e palha de arroz (HENAO *et al.*, 2020; AZAT *et al.*, 2019; ZENG; BAI, 2014; BHAGIYALAKSHMI *et al.*, 2010), resíduos agrícolas, como: folhas de bambu, bagaço de cana-de-açúcar e casca de amendoim (VAIBHAV; VIJAYLAKSHMI; ROOPAN, 2015; AFFANDI *et al.*, 2009) e cinzas leves de carvão mineral (VIEIRA, 2020; APHANE *et al.*, 2020; MAJCHRZAK-KUCEBA; NOWAK, 2011; CHANDRASEKAR; SON; AHH, 2009).

2.3.1 Síntese de Sílica a Partir de Cinzas Leves de Carvão Mineral

As cinzas leves são subprodutos da combustão do carvão, constituindo de 60% a 88% dos resíduos totais de plantas de combustão, e sua produção anual mundial é estimada entre 0,75 e 1 bilhão de toneladas (DINDI *et al.*, 2019). Apenas em Santa Catarina, de acordo com o

Relatório Anual de Monitoramento Ambiental de 2019 do Complexo Termoeletrico Jorge Lacerda, foram geradas 0,5 milhões de toneladas de cinzas pela queima de carvão, e considerando essa estimativa de pelo menos 60% das cinzas geradas serem leves, têm-se uma geração de aproximadamente 0,3 milhões de toneladas de cinzas leves apenas no ano de 2019 (DIAMANTE GERAÇÃO de ENERGIA, 2020). Embora sua utilização tenha crescido continuamente ao longo dos anos, a média da taxa de utilização global permanece inferior a 30% (DINDI *et al.*, 2019). Considerando o cenário brasileiro, o destino comercial dessas cinzas é, principalmente, para substituição parcial do cimento Portland utilizado na produção de concreto. Porém, esse setor absorve menos de 45% do total das cinzas leves produzidas no Brasil (AQUINO *et al.*, 2020; VIEIRA, 2020).

Assim, mesmo com um espectro bastante amplo de possibilidades de utilização já reconhecidas (construção civil, agricultura e mineração), ainda se tem espaço para a busca de novos métodos de aplicação que possibilitem a obtenção de produtos de maior valor agregado por meio da melhor utilização de sua composição química e estrutural. Este fato é confirmado por inúmeras publicações dedicadas às novas possibilidades de utilização de cinzas leves, que incluem: extração de cenosferas, extração de alumina, produção de geopolímeros, produção de fertilizantes, extração de elementos químicos de maior valor comercial (como elementos terras raras), síntese de peneiras moleculares e adsorventes (como as zeólitas e sílica) (WANG *et al.*, 2021; RAMANATHAN *et al.*, 2020; MAJCHRZAK-KUCEBA; NOWAK, 2011).

A composição das cinzas pode variar de acordo com o tipo de carvão inicial e as condições de combustão utilizadas. De modo geral, os componentes das cinzas leves com maior concentração são silício e alumínio, e o conteúdo do último é, frequentemente, inferior ao do primeiro. Na maioria das cinzas, o terceiro componente principal é o ferro. Além disso, outros óxidos, como cálcio, magnésio, potássio, sódio e titânio, bem como mercúrio, cromo, níquel, chumbo, vanádio, arsênio, selênio e outros elementos traços, também podem ser encontrados (WANG *et al.*, 2021; OCHEDI; LIU; ADEWUYI, 2020; DHOKTE *et al.*, 2011).

Ainda, as cinzas leves contêm uma grande quantidade de fases amorfas e algumas fases cristalinas características, sendo que as principais são o quartzo e a mulita. De acordo com a quantificação de fases, para uma amostra de cinza pesada coletada no Complexo Termoeletrico Jorge Lacerda, unidade pertencente à empresa Diamante Geração de Energia (Cativari de Baixo (SC)) apresentada por Aquino *et al.* (2020), a estrutura do material é formada por 26% de fases cristalinas compostas pela presença dessas fases citadas e da hematita, sendo o restante

de caráter amorfo. Além disso, existe uma pequena quantidade de carbono não queimado durante a combustão, caracterizado por perda ao fogo (PF) (WANG *et al.*, 2021; DHOKTE *et al.*, 2011).

Por conta de sua composição química associada à sua morfologia, as cinzas leves são materiais precursores apropriados para a síntese de materiais porosos compatíveis à aplicação em captura de CO₂, como sílica, zeólitas e carbono ativado (OCHEDI; LIU; ADEWUYI, 2020; DINDI *et al.*, 2019; LEE *et al.*, 2017).

Em relação à obtenção de sílicas a partir das cinzas, diversos métodos de síntese desse material e de silicato de sódio são apresentados na literatura. Kumar *et al.* (2001) sintetizaram silicato de sódio por meio da fusão das cinzas leves com hidróxido de sódio e, posteriormente, dissolveram em água para formar uma solução de silicato de sódio, a qual foi utilizada como fonte de silício nas sínteses das sílicas mesoporosas do tipo MCM-41 (842 cm²/g e 0,75 cm³/g) e SBA-15 (483 cm²/g e 0,53 cm³/g).

O trabalho de Kumar *et al.* (2001) serviu como referência para diversos outros autores, que empregaram o mesmo método para a obtenção de sílicas mesoporosas. Pelo mesmo método, Gupta *et al.* (2020) sintetizaram sílica SBA-15 (643 m²/g), Majchrzak-Kuceba e Nowak (2011) sintetizaram sílica MCM-41 (610 cm²/g e 1,03 cm³/g), Chandrasekar, Son e Ahh (2009) sintetizaram sílica SBA-15 (407 m²/g a 0,7 cm³/g) e SBA-16 (649 m²/g a 0,9 cm³/g). Também, Chen *et al.* (2010) sintetizaram sílica SBA-15 a partir de cinzas pesadas de carvão (645 m²/g a 1,47 cm³/g), assim como Park *et al.* (2012) que utilizaram a mesma rota para empregar cinza pesada na síntese de sílica MCM-41, SBA-15 e zeólita 13X.

Um outro método de síntese foi realizado por Dindi *et al.* (2017), que prepararam uma sílica ativada a partir da fusão da cinza com hidróxido de sódio e posterior dissolução em água. A solução formada foi, então, submetida a uma reação hidrotermal. O produto obtido foi lavado e filtrado e chamado de cinza leve ativada, que obteve um aumento de área superficial específica de 11,21 m²/g para 270 m²/g. Zhang, Wang e Sun (2014) lixiviam a cinza em solução básica de hidróxido de sódio aquecida a 90 °C. O gel obtido foi filtrado e seco e mostrou área superficial específica de 85,06 m²/g e volume de poros de 0,21 cm³/g.

Outro trabalho interessante é o de Panek *et al.* (2017), que sintetizaram sílica MCM-41 a partir de um subproduto da síntese da zeólita NaP1. O subproduto utilizado foi o da etapa de filtração (pós-síntese), tratando-se de uma solução rica em silicato de sódio. A solução foi empregada como fonte de silício, com a adição de um agente direcionador, e levada à reação

típica de síntese de sílica MCM-41. A sílica obtida mostrou área superficial específica de 1230 cm²/g e volume de poros de 1,19 cm³/g.

Aphane *et al.* (2020) obtiveram nano-sílica por duas rotas de obtenção de silicato de sódio a partir de cinzas de carvão: a primeira empregando lixiviação ácido-alcalina sequencial e a segunda por lixiviação alcalina direta. A sílica a partir da solução de silicato de sódio foi obtida a partir do método sol-gel. Os produtos foram nano-sílicas com percentual de silício de 98,62% e 96,30%, áreas superficiais de 515,5 m²/g e 651,2 m²/g e volume de poros de 0,35 cm³/g e 0,41 cm³/g, respectivamente. De mesma forma, Cheng *et al.* (2016) também sintetizaram sílica por lixiviação ácida com área superficial de 668 m²/g e volume de poros de 0,37 cm³/g.

Li e Qiao (2016) obtiveram sílica mesoporosa por meio de fusão de cinzas leves de carvão com carbonato de cálcio (CaCO₃), seguida de lixiviação ácida empregando ácido clorídrico (HCl) em diferentes concentrações, tempos e temperaturas. O produto sintetizado mostrou área superficial específica de 585,02 m²/g e volume de poro de 0,54 cm³/g. Vieira (2020) também empregou fusão alcalina com carbonato, porém utilizou o carbonato de sódio (Na₂CO₃) com relação de 1:0,5, a 850 °C e por 1 h, seguida da lixiviação ácida com HCl (9 M, 1:10, 50 °C). A partir de duas amostras de cinzas leves de carvão de diferentes usinas termoelétricas, o autor sintetizou sílicas com teores de silício elevados (de até 83,81%) e com colorações de branco a cinza claro, semelhantes à de amostras comerciais. Além da variação das condições de síntese, o autor também estudou a possibilidade de reuso da solução de HCl em uma síntese subsequente, verificando que a solução utilizada perdeu menos de 1% de eficiência, concluindo, então, que o uso da solução ácida se mostra adequado para aplicação industrial.

2.3.2 Síntese de SBA-15

A sílica mesoporosa SBA-15 possui poros hexagonais bem ordenados e relativamente grandes na faixa entre 4,6 nm e 30 nm. Devido as suas características promissoras como suporte e meio de captura de CO₂, inúmeros estudos utilizam a sílica SBA-15 como suporte para impregnação de aminas (VARGHESE; KARANIKOLOS, 2020).

De modo geral, o procedimento de síntese é desenvolvida de acordo com as seguintes etapas (ANYANWU; WANG; YANG, 2021; ZHAO; ZHANG; HAO, 2020; HENAO *et al.*, 2020; KISHOR; GHOSHAL, 2017; SANZ-PÉREZ *et al.*, 2017):

1 – dissolução do agente direcionador Pluoronic P123 em ácido clorídrico (1,3 M – 2,0 M) sob agitação em temperatura ambiente;

2 – adição da fonte de silício sob agitação para envelhecimento por determinado período de tempo (20 h - 24 h) e temperatura (25 °C - 40 °C);

3 – reação hidrotérmica por período de tempo determinado (24 h - 48 h) a uma temperatura específica (90 °C - 110 °C);

4 – filtração e secagem (normalmente em 110 °C);

5 – calcinação para eliminação do agente direcionador (normalmente 550° C por 6h).

Conforme relatado pela maioria dos autores citados, a etapa de calcinação serve para a eliminação do direcionador. Entretanto, alguns autores, como Zhao, Zhang e Hao (2020) e Zhang *et al.* (2019), não aplicam a etapa da calcinação a fim de economizar energia e tempo de processamento e, também, porque a preservação do agente direcionador pode auxiliar a captura de CO₂, otimizando a acessibilidade do CO₂ às espécies de amina presentes nos poros após processos de funcionalização da sílica.

De modo geral, a fonte de silício tradicional aplicada na síntese da sílica SBA-15 é o tetraortossilicato de sódio (TEOS). Conforme apontado, resíduos industriais, como cinzas de casca de arroz (HENAO *et al.*, 2020; ZENG; BAI, 2014) e cinzas leves e pesadas de carvão (GUPTA *et al.*, 2020; PARK *et al.*, 2012; CHEN *et al.*, 2010; CHANDRASEKAR; SON; AHH, 2009; KUMAR *et al.*, 2001) podem ser empregadas como fonte de silicato de sódio na síntese de sílicas mesoporosas.

2.4 ADSORÇÃO DE CO₂ EMPREGANDO AMINAS SUPORTADAS EM SÍLICA

O desempenho na aplicação em captura de CO₂ do adsorvente formado pelas aminas suportadas em sílica é fortemente influenciada pela quantidade e tipo de amina impregnada, temperatura de adsorção, pressão parcial de CO₂ e presença de elementos competidores. De modo geral, uma maior quantidade de amina impregnada aumenta a capacidade de adsorção de CO₂, isso porque o aumento do percentual de amina proporciona maior número de sítios ativos para a adsorção. Entretanto, uma quantidade excessiva pode causar aglomeração dentro dos poros, aumentando a resistência à difusão, ocasionando um efeito contrário (YAN *et al.*, 2022).

Desta forma, vários autores estudaram a impregnação de aminas realizando a variação dos percentuais de impregnação até atingir a capacidade de adsorção ou concentração na fase adsorvida para uma pressão parcial pré-determinada para o suporte empregado. Para a PEI, Zhao, Zhang e Hao (2020) a melhor concentração de CO₂ na fase adsorvida de 3,11 mmol/g sob pressão parcial de CO₂ de 0,2 atm utilizando o suporte SBA-15 com percentual de 60% PEI. Guo *et al.* (2017) obtiveram a melhor concentração de CO₂ na fase adsorvida de 2,44 mmol/g com impregnação de 60% de PEI em sílica HPS para pressão parcial de 1 atm de CO₂. Henao *et al.* (2020) obtiveram concentração de CO₂ na fase adsorvida de 1,4 mmol/g com impregnação de 40% de PEI em suporte de sílica SBA-15 na pressão parcial de 0,44 atm de CO₂. Para a TEPA, Zhang *et al.* (2018a) obtiveram a melhor concentração de CO₂ na fase adsorvida de 5,39 mmol/g com impregnação de 60% em suporte de sílica SBA-15 na pressão parcial de 0,44 de CO₂. Zhang, Zhao e Xu (2017) obtiveram a melhor concentração de CO₂ na fase adsorvida de 5,01 mmol/g com impregnação de 60% de TEPA em suporte de sílica HPS na pressão parcial de 0,15 de CO₂.

A temperatura de adsorção é outro fator frequentemente estudado. Com o aumento da temperatura, dois fatores envolvidos no processo de adsorção são melhorados: a cinética da difusão do CO₂ nos poros e a constante da reação da adsorção química característica das aminas impregnadas em suporte. Entretanto, quando a temperatura de adsorção é superior à temperatura de adsorção ótima, a adsorção de CO₂ é controlada pela termodinâmica e a adsorção de CO₂ diminui com o aumento da temperatura (YAN *et al.*, 2022; ZHANG *et al.*, 2018a).

Diante disso, diversos autores avaliaram o efeito da temperatura de adsorção na concentração de CO₂ na fase adsorvida, como Zhao, Zhang e Hao (2020) que obtiveram a melhor concentração na fase adsorvida de 4,61 mmol/g a 75 °C e pressão parcial do sorbato de 0,2 atm para o adsorvente SBA-15-30P-40T. Henao *et al.* (2020) obtiveram a melhor concentração de CO₂ na fase adsorvida de 1,4 mmol/g para o adsorvente SBA-15-40P na temperatura de 60 °C na pressão parcial de 0,44 atm de CO₂.

A atmosfera de adsorção também é um fator importante a ser considerado. Com o aumento da pressão parcial de CO₂ na atmosfera, concentração na fase adsorvida a uma certa temperatura também aumenta, decorrente da elevação da pressão parcial do sorbato. Isso ocorre porque o aumento na concentração de CO₂ aumenta a interação entre o CO₂ e os sítios ativos do adsorvente (YAN *et al.*, 2022). Para um aumento na pressão parcial de CO₂ de 0,05 atm para

0,35 atm, Yan *et al.* (2022) verificaram um aumento na concentração de CO₂ na fase adsorvida, aumentando de 5,02 mmol/g para 6,55 mmol/g.

Sanz-Pérez *et al.* (2013) estudaram a influência da presença de SO₂ no gás de adsorção (1000 ppm) e compararam em relação a uma mistura “limpa” contendo CO₂ na pressão parcial de 0,15 atm. A concentração de CO₂ na fase adsorvida (SBA-15-50P) reduziu de 1,256 mmol/g para 0,977 mmol/g. Para a amostra SBA-15-50T, a concentração de CO₂ na fase adsorvida foi alterada de 2,060 mmol/g para 0,8 mmol/g. A redução da concentração de CO₂ foi associada a reação não reversível do SO₂ com o adsorvente.

A influência da umidade também é frequentemente estudada e, conforme a estequiometria, espera-se que na presença de água a capacidade de adsorção de CO₂ seja o dobro do que o observado para as condições sem a presença de umidade (LIU *et al.*, 2021; ANYANWU; WANG; YANG, 2021; WANG *et al.*, 2020). Zhao, Zhang e Hao (2020) obtiveram um aumento na concentração de CO₂ na fase adsorvida de 4,63 mmol/g para 5,04 mmol/g para uma atmosfera com pressão parcial de 0,05 atm de H₂O. Sanz-Pérez *et al.* (2013) estudaram também a influência da umidade na concentração de CO₂ na fase adsorvida, onde para pressão parcial de H₂O de 0,05 atm verificaram um aumento da concentração de CO₂ na fase adsorvida de 1,266 mmol/g para 1,957 mmol/g (amostra SBA-15-50P) e de 2,282 mmol/g para 3,675 mmol/g (amostra de SBA-15-50T).

2.4.1 Operação Cíclica

A regeneração do adsorvente é uma etapa crucial no processo de captura de CO₂ para aplicação em escala industrial, sendo uma peça-chave para a possibilidade de realização de operações cíclicas. A aplicação de um processo de adsorção cíclico é fortemente determinada pela estabilidade do adsorvente, quando sujeito a vários ciclos de adsorção/dessorção, e possui grande influência na recuperação do CO₂ adsorvido, assim como na sua posterior utilização e nos custos de energia empregados no processo (HENAO *et al.*, 2020; OCHEDI; LIU; ADEWUYI, 2020; WANG; CHEN; GUO, 2015).

Semelhantemente à etapa de adsorção, a etapa de dessorção de CO₂ de adsorventes suportados por amina envolve fenômenos químicos e físicos. Durante a regeneração isotérmica, sob correntes de N₂, o CO₂ fisicamente adsorvido é dessorvido primeiro e, então, as moléculas covalentemente ancoradas aos grupos amina são liberadas. Essa liberação implica na decomposição térmica dos pares de carbamato de amônio, previamente formados na etapa de

adsorção (HENAO *et al.*, 2020). Assim, a perda de sítios de adsorção de CO₂ é causada por reações irreversíveis, como a formação de ureia. Deste modo, quando aplicada em operação cíclica, espera-se que, inicialmente, as amostras reduzam desempenho em relação a captura de CO₂ por conta da evaporação devido ao baixo ponto de ebulição das aminas e por conta de degradação térmica e oxidativa. Ao passar dos ciclos, a queda no desempenho é atribuída também à formação irreversível de ureia, principalmente por conta da temperatura elevada que é empregada na regeneração (LIU *et al.*, 2019).

De modo geral, os resultados de concentração de CO₂ na fase adsorvida em operação cíclica estão associados às condições do processo, como temperaturas, pressão parcial de CO₂ e adsorventes empregados. Desta forma, os resultados apresentados na literatura são os mais diversos.

Zhang *et al.* (2019) aplicaram SBA-15-70T em 15 ciclos (adsorção a 75 °C e dessorção a 105 °C) e obtiveram uma redução de 6,1% no desempenho em relação a concentração de CO₂ na fase adsorvida. Zhang *et al.* (2018a) aplicaram SBA-15-60T em 9 ciclos (adsorção a 75 °C e dessorção a 105 °C) e obtiveram redução de 7,8% no desempenho do adsorvente. Henao *et al.* (2020) impregnaram SBA-15-20P em 3 ciclos (adsorção em 40 °C e dessorção em 110 °C) e obtiveram redução de 6,8%. Wang *et al.* (2015) empregaram MCM-41-30APT-40T em 10 ciclos (adsorção a 70 °C e dessorção a 100 °C) e obtiveram redução de 3,43%.

Entretanto, em estudos realizados com combinação de aminas o comportamento de cada uma delas fica mais evidente. Zhao, Zhang e Hao (2020) empregaram 15 ciclos (adsorção a 75 °C e dessorção a 105°C) e, diminuindo o percentual de PEI de 40% para 30% e aumentando o percentual de TEPA de 20% para 50%, obtiveram uma redução da concentração de CO₂ na fase adsorvida de 9,2% para a combinação SBA-15-40P-20T e de 15,4% para a combinação SBA-15-30P-50T. Os resultados indicam que o adsorvente com alto teor de PEI tem melhor estabilidade. Além disso, os autores concluíram que a decomposição e a volatilização das aminas foram responsáveis pelo decréscimo na captura de CO₂, fenômeno que foi confirmado pela mudança de coloração da amostra, de branco para amarelo claro.

Da mesma forma, Liu *et al.* (2019) verificaram o desempenho na aplicação cíclica do adsorvente MCF impregnado com PEI e TEPA de forma combinada em 50 ciclos (adsorção a 70 °C e dessorção a 110 °C). Ao final dos 50 ciclos, a quantidade de CO₂ adsorvida decresceu 3,4% e para a amostra contendo apenas PEI decresceu 3,8%. A amostra com a impregnação de

TEPA foi a menos estável, apresentando uma perda ainda mais acelerada após 30 ciclos, chegando a 5%.

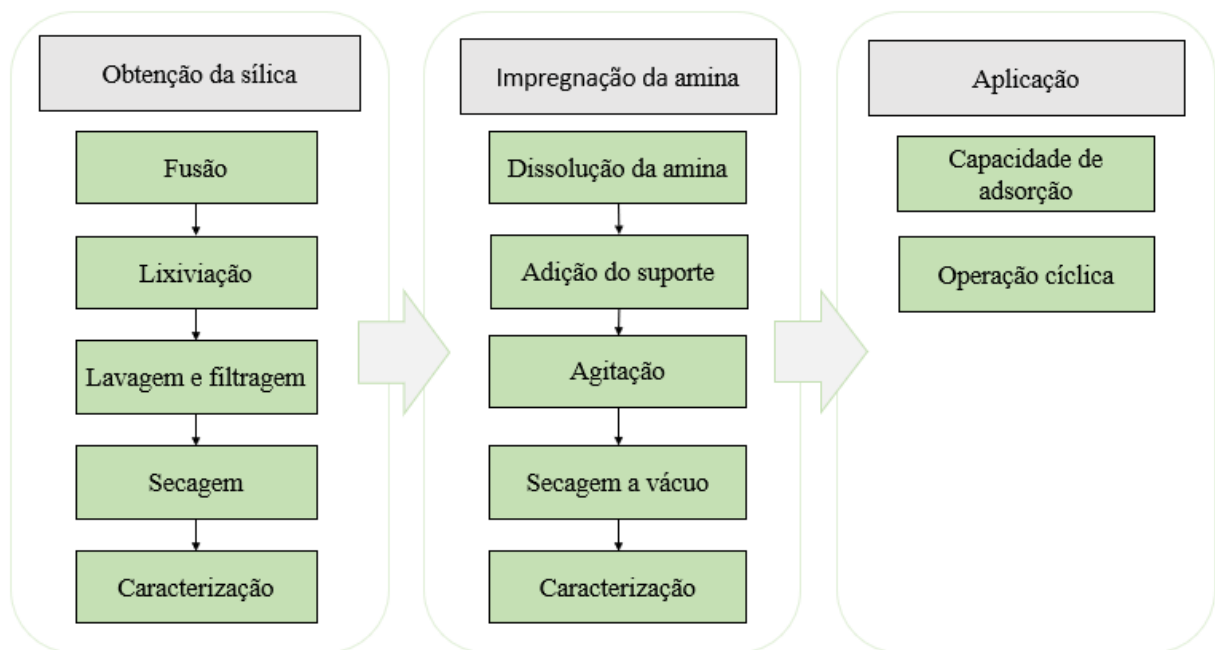
Diante desse contexto, no presente trabalho, propõe-se a obtenção de sílica a partir de cinzas leves de carvão mineral, sua funcionalização com aminas e verificação da sua aplicação na captura de CO₂. As aminas PEI e TEPA foram impregnadas, de forma simples e combinadas, e seu desempenho na avaliação da concentração de CO₂ na fase adsorvida foi estudado em diferentes temperaturas e em operação cíclica.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse tópico são apresentados os materiais empregados para a realização do presente trabalho, as análises e os respectivos equipamentos utilizados para a determinação das propriedades de interesse. São descritos também os procedimentos empregados na síntese da sílica a partir das cinzas leves de carvão, da sílica mesoporosa SBA-15 (usada para fins de comparação) e no método de impregnação de amina, bem como na avaliação para aplicação na captura de CO₂. O fluxograma geral da metodologia a ser utilizada é apresentado na Figura 1.

Todo o trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Captura de CO₂ da Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina (SATC) com o qual o Laboratório de Materiais e Computação Científica (LabMAC/UFSC) mantém parceira.

Figura 1 – Fluxograma geral da metodologia aplicada.



Fonte: elaborado pela autora (2022).

3.1 COLETA E CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS LEVES

O material de base utilizado para a síntese da sílica foram as cinzas leves de carvão mineral coletadas na saída do precipitador eletrostático da Unidade 7 do Complexo Termoelétrico Jorge Lacerda, unidade pertencente à empresa Diamante Geração de Energia,

situada em Capivari de Baixo (SC). As amostras de cinzas leves foram acondicionadas em sacos plásticos incolores ao abrigo de luz e em temperatura ambiente.

Apesar das amostras utilizadas terem sido utilizadas em trabalhos prévios de Aquino (2018), Estevam (2020) e Vieira (2020) e, desta forma, já possuírem uma caracterização prévia, no presente trabalho, as análises de interesse para o presente trabalho foram refeitas (com exceção da análise de quantificação de fases), a fim de se verificar se a amostra manteve suas propriedades estáveis ao longo do tempo de estocagem.

A amostra de cinza leve foi, então, novamente caracterizada em relação às seguintes propriedades: composição química majoritária, composição mineralógica qualitativa e análise termogravimétrica. Os métodos de caracterização empregados são especificados na Seção 3.7.

3.2 OTIMIZAÇÃO PRÉVIA AOS ENSAIOS DE OBTENÇÃO DE SÍLICA

Os testes de obtenção de sílica amorfa a partir de cinzas leves de carvão estão baseados, principalmente, no trabalho realizado por Vieira (2020). Antes de iniciar os testes de lixiviação para obtenção de sílica a partir das cinzas, uma otimização prévia para adequar os parâmetros da etapa de fusão (tempo de fusão e relação mássica de cinza/ Na_2CO_3) às condições da cinza estudada foi realizada.

Com o objetivo de desestruturar as fases cristalinas das cinzas, ensaios de fusão em diferentes tempos e relações mássica de cinza/ Na_2CO_3 foram realizados. Inicialmente, para a mesma relação mássica cinza/ Na_2CO_3 de 1:0,5, uma verificação da influência do tempo de fusão foi realizada, empregando os tempos de 1 h, 2 h e 3 h (Vieira (2020) empregou apenas 1h). O carbonato de sódio empregado foi de grau comercial (Marca TATA *Chemicals Europe Limited*, > 99%).

Uma análise termogravimétrica da amostra de carbonato de sódio puro (descrito na Seção 3.7.3) foi realizada a fim de verificar a temperatura de desestruturação do carbonato de sódio e otimizar o procedimento de fusão. Após determinar a temperatura de desestruturação, todos os ensaios foram realizados na mesma condição e os materiais obtidos foram analisados por difratometria de raios X (DRX), conforme descrito na Seção 3.7.1, para a determinação do melhor tempo em relação ao comportamento mineralógico.

Utilizando o melhor tempo de fusão, diferentes relações mássicas de cinza/ Na_2CO_3 foram avaliadas (1:0,25; 1:0,5; 1:0,75; 1:1). A escolha dos resultados mais adequados também

foi realizada de forma qualitativa por meio de ensaios de DRX, onde foi possível observar a desestruturação das estruturas cristalinas das cinzas.

3.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA OBTENÇÃO DA SÍLICA

Um planejamento experimental foi elaborado para obtenção da sílica com o auxílio do *software Statistica*, sendo o *Design Full Fatorial* o modelo empregado.

O produto da fusão foi utilizado na lixiviação e os parâmetros fixos usados nos experimentos foram: relação sólido/líquido = 1:10; velocidade de agitação = 500 rpm; temperatura = 25 °C. As variáveis independentes do experimento (fatores) foram a molaridade da solução de ácido clorídrico (Dinâmica, 37%) e o tempo de lixiviação e variável resposta analisada foi o percentual de recuperação de silício.

Na Tabela 1 são apresentados os parâmetros utilizados na montagem da tabela de experimentos para obtenção das sílicas. Os dois fatores foram avaliados em três níveis por meio de um planejamento fatorial completo do tipo 3^2 com triplicata no ponto central e de forma aleatória. A variável de resposta escolhida para a análise final dos dados foi o percentual de recuperação de silício.

Tabela 1 – Parâmetros empregados no planejamento estatístico.

Fatores	A: Molaridade do HCl (Níveis: $R_{-1} = 3$ M; $R_0 = 6$ M e $R_{+1} = 9$ M) B: Tempo de lixiviação (Níveis: $R_{-1} = 1$ h; $R_0 = 2$ h e $R_{+1} = 3$ h)
Ponto Central	A: 6 M B: 2 h
Tratamento	Design <i>Full Factorial</i> $3^{(2-0)} + 2$
Variável de resposta	Y = % de recuperação de silício
Número de testes	$3^2 + 2 = 11$

Fonte: elaborado pela autora (2022).

Em um *desing* fatorial completo todas as combinações de variáveis e níveis possíveis são executadas (MONTGOMERY; RUNGER, 2003). A Tabela 2 apresenta as combinações resultantes com os 11 testes propostos dentro do planejamento experimental. Os produtos de cada teste são apresentados por códigos que seguem o padrão S.xy (por exemplo, S.81, x = 8 M e y = 1 h). Além disso, após a avaliação estatística dos resultados obtidos, dois testes

adicionais ao planejamento experimental foram realizados empregando os valores críticos apontados pelo software.

Tabela 2 – Testes propostos de acordo com planejamento.

Teste	Concentração (M)	Tempo (h)	Código
Teste 4	6	1	S.61
Teste 9	9	3	S.93
Teste 2	3	2	S.32
Teste 3	3	3	S.33
Teste 11	6	2	S.62-3
Teste 10	6	2	S.62-2
Teste 5	6	2	S.62-1
Teste 6	6	3	S.63
Teste 8	9	2	S.92
Teste 7	9	1	S.91
Teste 1	3	1	S.31

Fonte: elaborado pela autora (2022).

Na obtenção da sílica todas as amostras foram lixiviadas nas condições especificadas e posteriormente foram filtradas com lavagem em água destilada até $\text{pH} > 7$, com o intuito de garantir que todo o sódio e cloro em excesso fossem eliminados da amostra. Após isso, as amostras foram secas em estufa a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 12 h e separadas para posterior caracterização. As análises estatísticas dos resultados foram obtidas com o emprego do *software Statistica 10*, que possibilitou a obtenção do modelo de segunda ordem relacionando o teor de silício da sílica obtida com os fatores (variáveis independentes) testados. Com o manuseio do *software* foi possível obter dentre outras análises:

- a análise de variância (ANOVA), que permite avaliar a qualidade do modelo ajustado aos dados reais obtidos;
- o gráfico de Pareto, que aponta os efeitos que as variáveis causam na variável resposta e a interação entre elas;
- os pontos críticos dos fatores para a obtenção da melhor resposta;
- os diagramas de superfície de resposta, onde é possível observar a influência das variáveis monitoradas na concentração de silício na sílica obtida;
- o gráfico de comparação dos dados observados nos ensaios da variável resposta e os valores preditos para esta resposta a partir da utilização do modelo ajustado. Este gráfico tem por objetivo corroborar com a validade do modelo ajustado aos fatores codificados.

3.4 SÍNTESE DA SÍLICA SBA-15

A fim de comparar os resultados de impregnação direta nas sílicas sintetizadas pela lixiviação das cinzas, a síntese e a impregnação da sílica SBA-15, sílica de caráter comercial, também foi realizada. No procedimento foram empregados reagentes indicados na literatura (ZHANG *et al.* 2018a; ZHAO; ZHANG; HAO 2020). A fonte de silício foi o tetraetilortosilicato ($C_8H_{20}O_4Si$), de nome comercial TEOS (*Sigma Aldrich*), que é a fonte de silício tradicional empregada para obtenção desse tipo de sílica. O agente direcionador empregado foi o Pluoronic P123 (*Poly (ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol)*) (*Sigma Aldrich*).

A síntese da sílica SBA-15 foi realizada de acordo com o proposto pelo trabalho de Zhao, Zhang e Hao (2020) e Zhang *et al.*, (2018a), sendo feita por meio da dissolução de 20 g de agente direcionador P123 em 750 mL de ácido clorídrico de concentração de 1,7 M em temperatura ambiente. Depois da completa dissolução, 42,5 g de TEOS foram adicionadas na solução em constante agitação. A mistura permaneceu em agitação por mais 24 h e, posteriormente, foi alimentada em um reator hidrotermal para a reação por 24 h a 100 °C. Na sequência, a mistura foi resfriada até temperatura ambiente e o produto obtido foi filtrado e lavado, sendo encaminhado para secagem a 80 °C por 12 h. O material final foi calcinado a 550 °C por 1 h para eliminação do agente direcionador. Após o preparo das sílicas SBA-15, o material foi encaminhado para caracterização (conforme descrito na Seção 3.7).

3.5 IMPREGNAÇÃO DE AMINAS

As aminas escolhidas para os estudos de impregnação foram a PEI ramificada, de massa molecular de aproximadamente 800 g/mol e com 33,62% de N mássico, e a TEPA, de massa molecular 189,30 g/mol e com 37,04% de N. Para impregnação, as aminas foram dissolvidas em metanol (CH_4O) em uma relação mássica que representa o proposto para cada teste do planejamento experimental, apresentado na Tabela 3. Todos os reagentes empregados nesta etapa foram da marca Sigma Aldrich.

O preparo dos adsorventes impregnados (aminas suportadas) foi realizado pelo método de impregnação via úmida, onde a PEI e a TEPA foram aplicadas de forma isolada e de forma combinada. Ressalta-se que este método em específico (combinado) foi realizado pois,

individualmente, as aminas utilizadas possuem características que quando somadas podem eventualmente resultar em propriedades interessantes para a aplicação.

Para a impregnação, a metodologia adotada foi a mesma utilizada no trabalho de Zhao, Zhang e Hao (2020), onde quantidades específicas de amina foram dispersas, em concentrações variadas, em 20 mL de metanol em constante agitação por 1 h. Em seguida, 1 g de suporte (S.81 e SBA-15) foi disperso nessa mistura. A nova mistura foi agitada a 40 °C até evaporação do metanol e o material viscoso obtido foi seco a 80 °C por 12 h sob vácuo de 675 mmHg.

Para a impregnação na forma combinada, preparou-se, primeiramente, a impregnação com a amina PEI pelo mesmo método descrito acima e depois repetiu-se para a impregnação aplicando a amina TEPA no suporte contendo a PEI. A Tabela 3 apresenta os códigos das amostras e os testes de impregnação de amina propostos, sendo as nomenclaturas dadas pela fórmula geral S.81-wP-zT (por exemplo, S.81, 8 M e 1 hora, onde P = amina PEI, T = amina TEPA, w = % de amina PEI; z = % de amina TEPA).

Tabela 3 – Identificação das amostras de impregnação de aminas.

% PEI	% TEPA	Código
30	-	S.81-30P
40	-	S.81-40P
50	-	S.81-50P
60	-	S.81-60P
-	30	S.81-30T
-	40	S.81-40T
-	50	S.81-50T
-	60	S.81-60T
10	40	S.81-10P-40T
20	30	S.81-20P-30T
20	40	S.81-20P-40T

Fonte: elaborado pela autora (2022).

3.6 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os ensaios de adsorção de CO₂ foram realizados empregando um Analisador Termogravimétrico e de Calorimetria Diferencial (TGA/DSC) da marca *TA Instruments* e modelo *Discovery SDT 650*. Para a realização dos ensaios foram utilizados 20 mg de amostra, em atmosfera seca de N₂ com 7% de CO₂ (P_{CO₂} = 0,07 atm) a fim de simular a composição de gases de exaustão de combustão de carvão mineral. O procedimento de adsorção/dessorção foi realizado de acordo com o proposto por: Zhang *et al.* (2017) e Aquino *et al.* (2020).

Para a realização da medição da concentração de CO₂ na fase adsorvida (mmol CO₂/g-adsorvente), o procedimento de análise seguiu as seguintes etapas: pré-tratamento das amostras a 105 °C por 2 h a uma vazão de 100 mL/min de N₂ para dessorver a H₂O e o CO₂ pré-adsorvidos uma vez que alguns autores indicam que a temperatura de 105 °C deve garantir a ativação do material sem que esta afete as propriedades físico-químicas das aminas impregnadas (HENAO *et al.*, 2020; WHANG; CHEN; GUO, 2015). Depois, troca da atmosfera gasosa de N₂ por uma mistura constituída por 7% CO₂/N₂ (P_{CO2} = 0,07 atm), vazão de 100 ml/min por 1 h para a adsorção de CO₂ na temperatura do experimento; e, novamente, a troca para a atmosfera de N₂ a uma vazão de 100 ml/min por 1 h para a dessorção de CO₂ por oscilação de temperatura. Foram empregadas as temperaturas de adsorção de 25 °C, 55°C e 85 °C.

Para o estudo da estabilidade em relação a quantidade de CO₂ adsorvida na fase sólida após a regeneração do material, foram realizados ensaios cíclicos de adsorção/dessorção de CO₂ com amostras selecionadas e na melhor temperatura, condição definida conforme procedimento descrito anteriormente. Destaca-se que foram empregados na avaliação 20 ciclos e os mesmos procedimentos de pré-tratamento antes de cada ciclo.

3.7 DESCRIÇÃO DAS CARACTERIZAÇÕES EMPREGADAS

3.7.1 Análise Mineralógica

As análises mineralógicas dos materiais foram realizadas por difratometria de raios X (DRX) pelo método de pó com auxílio de um difratômetro de raios X modelo *LabX 6100* da marca *Shimadzu*. Os parâmetros utilizados foram: tubo de raios X de Cu, voltagem de 40 kV, corrente de 30 mA, ângulo de análise de 4° a 50° com monocromador, fendas D = 1 mm, S = 1 mm e R = 0,3 mm. A identificação das fases foi realizada com o uso do software *Match!3* e com o banco de dados COD (*Crystallography Open Database*). Os resultados foram dispostos fazendo uso do *software Origin 2020*.

3.7.2 Composição Química Majoritária

A determinação das composições químicas das amostras foi realizada com o uso de um Espectrômetro de Fluorescência de Raios X (FRX), modelo *EDX 7000* e da marca

Shimadzu, por dispersão de energia. Antes das análises, as amostras foram submetidas ao ensaio de perda ao fogo de acordo com a ASTM D7348-07 (2013).

3.7.3 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas e diferenciais foram realizadas com o auxílio de um Analisador Termogravimétrico e de Calorimetria Diferencial (TGA/DSC) da marca *TA Instruments* e modelo *Discovery SDT 650*.

Para todas as análises foram utilizados cerca de 20 mg de amostra em atmosfera de N_2 a um fluxo de 100 mL/min e uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A cinza leve e o Na_2CO_3 foram aquecidos da temperatura ambiente até 1000 °C, assim como a mistura de cinza/ Na_2CO_3 na relação mássica de 1:1. Para as aminas puras e impregnadas em suporte na relação mássica de 50%, as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 450 °C a fim de avaliar a existência de diferenças no comportamento de decomposição térmica.

3.7.4 Propriedades Texturais

As propriedades de poros das amostras de sílica foram verificadas com o uso da técnica de adsorção de nitrogênio, empregando um analisador de poros, modelo *Quadrasorb Evo* da marca *Quantachrome*. A área de superfície específica foi calculada usando o modelo Brunauer – Emmett – Teller (BET) e o modelo Barrett – Joyner – Halenda (BJH) foi aplicado para obter o diâmetro dos poros.

As amostras de cinza e sílica foram preparadas por aquecimento a 300 °C por 3 h em atmosfera ambiente. Para as amostras com a impregnação de aminas, a preparação foi realizada com aquecimento a 85 °C por 72 horas sob fluxo de N_2 .

3.7.5 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

Os espectros infravermelhos (FTIR) das amostras foram obtidos em um analisador infravermelho por transformada de Fourier da marca *PerkinElmer* e modelo *Spectrum Two*. As amostras foram lidas pelo método de refletância total atenuada (UATR), método não destrutivo, com faixa de varredura de 4000 cm^{-1} – 650 cm^{-1} .

3.7.6 Nitrogênio Total

A determinação da quantidade de nitrogênio (N) total foi realizada por meio do analisador elementar *CHN 680* da marca *LECO*. Para as análises, 50 mg de amostra foram utilizados em atmosfera de oxigênio. A temperatura das amostras foi elevada até 950 °C para sua decomposição e determinação do teor mássico de nitrogênio presente no gás produzido.

Para avaliação da eficiência das aminas, o nitrogênio mássico total precisa ser convertido para unidade molar. Para isso, a quantidade mássica obtida é dividida pela massa molecular no nitrogênio (14 mol/g).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

4.1.1 Composição Química dos Elementos Majoritários

A composição química das cinzas leves é apresentada na Tabela 4. Conforme também relatado em literaturas, as maiores concentrações apresentadas são para os compostos SiO_2 (58,71%), Al_2O_3 (26,44%) e Fe_2O_3 (5,42%), característicos da composição típica desse tipo de material (WANG *et al.*, 2021; AQUINO *et al.*, 2020; TANG *et al.*, 2019). A composição majoritária do silício presente na amostra justifica a escolha do material como matéria-prima para obtenção da sílica.

Tabela 4 – Composição química majoritária em base de óxidos da amostra de cinzas leves.

Componentes	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	CaO	TiO_2	MgO	SO_3	Outros	PF
% mássico	58,71	26,44	5,42	3,47	1,72	1,49	0,48	0,50	0,40	1,36

Fonte: elaborado pela autora (2022).

O baixo teor de perda ao fogo é característico das cinzas leves, visto que essas possuem menor teor de carbono incombusto em relação às cinzas pesadas, estando também coerente com a literatura (1% - 9% de material orgânico) (WANG *et al.*, 2021). Ainda, de acordo com Vieira (2020) o baixo teor de perda ao fogo é positivo para o processo, pois os compostos não queimados influenciam negativamente no processo de obtenção da sílica precipitada, visto que a presença destes ocasiona um número menor de fases reativas durante a extração de sílica.

Na Tabela 5 a composição química majoritária do carbonato de sódio (Na_2CO_3) é apresentada. Em temperaturas elevadas, o carbonato de sódio se decompõe em CO_2 e Na_2O , o que justifica o elevado resultado de perda ao fogo (PAN *et al.*, 2021; VIEIRA, 2020). Os demais elementos apareceram em quantidades minoritárias e pouco expressivas, indicando pureza do material.

Tabela 5 – Composição química majoritária em base de óxidos da amostra de Na_2CO_3 .

Componentes	Na_2O	SiO_2	SO_3	K_2O	CaO	V_2O_5	Fe_2O_3	Outros	PF
% mássico	60,24	0,18	0,06	0,04	0,02	0,01	0,01	0,01	39,43

Fonte: elaborado pela autora (2022).

4.1.2 Análise Mineralógica

Considerando que, para os testes realizados no presente trabalho, a quantidade de materiais amorfos é importante para evidenciar a presença do silício na estrutura cristalina que se deseja desestruturar nas etapas de fusão e lixiviação. A quantificação de fases pelo método de Rietveld, realizada por Aquino (2018), é apresentada na Tabela 6. A caracterização foi feita utilizando estruturas cristalinas do banco de dados do ICSD (2007) e padrão interno de Corundum (676a Nist) para auxiliar no cálculo da fase amorfa. Como resultado, observa-se que a maior parte da estrutura da cinza é amorfa (~74%) e que as fases cristalinas comumente encontradas em cinzas de carvão (quartzo, mulita e hematita) estão presentes na amostra (WANG *et al.*, 2021; AQUINO *et al.*, 2020).

Tabela 6 – Quantificação de fases da amostra de cinza leve.

Estado	Fases	% mássico
Amorfo	-	74
	Quartzo	9
Cristalino	Hematita	1
	Mulita	16

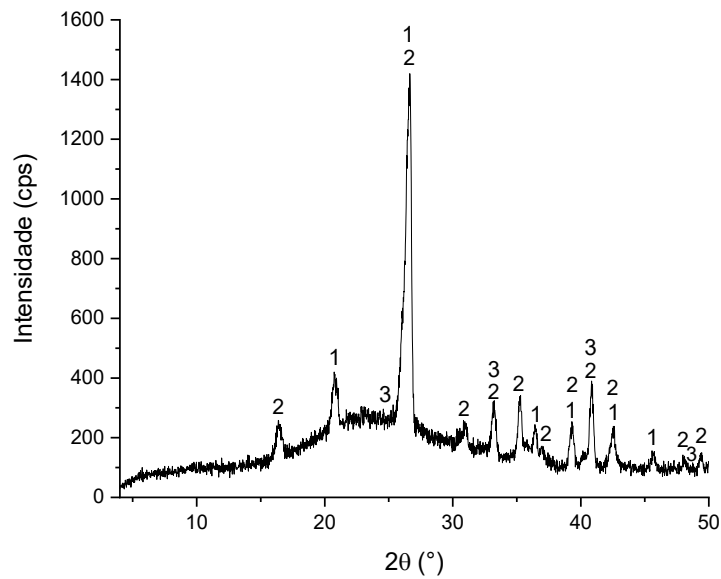
Fonte: Aquino (2018).

Esse resultado é positivo para o presente trabalho, pois a maior parte da estrutura da cinza já está amorfa e disponível para lixiviação, auxiliando no desempenho na etapa de fusão com Na_2CO_3 , que tem por finalidade ativar a fase cristalina (inerte) e transferir essas fases para silicatos solúveis, como a nefelina, que posteriormente são mais facilmente dissolvidos na subsequente lixiviação ácida (VIEIRA, 2020).

O difratograma mostrado na Figura 2 confirma a composição mineralógica apresentada por Aquino (2018), sendo que os picos de sílica, mulita e hematita se mantiveram presentes na amostra, comprovando novamente a sua estabilidade.

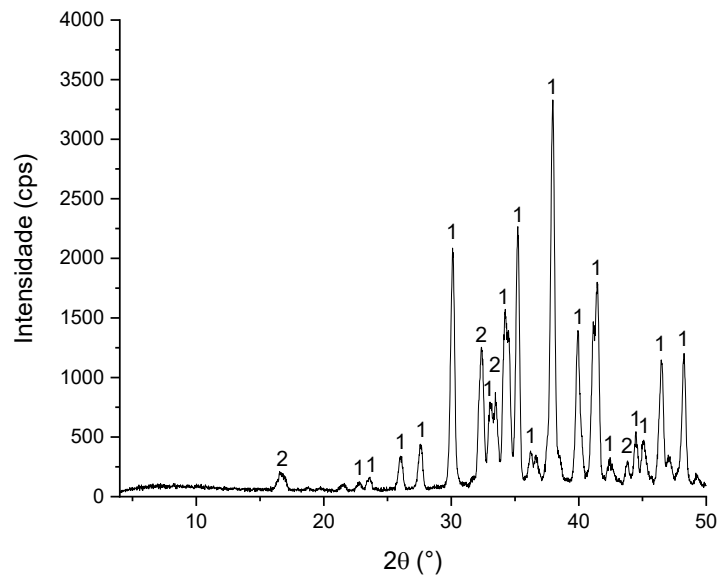
O difratograma da Figura 3 apresenta o carbonato de sódio utilizado nas fusões da cinza. Além da fase característica ao carbonato de sódio, observa-se a presença de uma segunda fase cristalina, composta majoritariamente de sódio, mas também com a presença de cálcio, silício e oxigênio. Por se tratar de uma amostra de caráter comercial, com pureza superior a 99%, a presença mínima dessa segunda fase não compromete o desempenho do material na fusão das amostras.

Figura 2 – Difratoograma de raios X da amostra de cinzas leves.



Legenda: 1 – Quartzo (SiO_2); 2 – Mulita ($\text{Al}_{2,34}\text{O}_{4,83}\text{Si}_{10,66}$); 3 – Hematita (Fe_2O_3).
 Fonte: elaborado pela autora (2022).

Figura 3 – Difratoograma de raios X da amostra de carbonato de sódio.



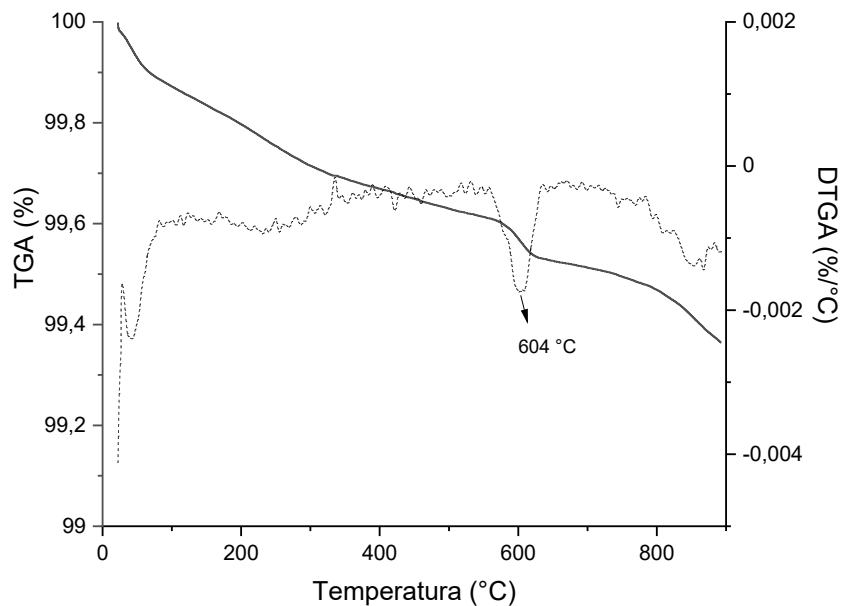
Legenda: 1 - Carbonato de sódio (Na_2CO_3); 2 - $\text{Na}_{15,6}\text{Ca}_{3,84}(\text{Si}_{12}\text{O}_{36})$;
 Fonte: elaborado pela autora (2022).

4.1.3 Análise Termogravimétrica

O resultado da análise termogravimétrica e diferencial da amostra de cinza leve é apresentado na Figura 4. Não são observadas grandes modificações na amostra durante o tratamento térmico, sendo que a amostra perde menos de 1% de massa, resultado equivalente

ao encontrado no ensaio de perda ao fogo (1,36%). Entretanto, conforme esperado, na temperatura de 604 °C ocorre o evento exotérmico referente a decomposição do material carbonoso residual nas cinzas (VIEIRA, 2020).

Figura 4 – Análise termogravimétrica da amostra de cinza leve.

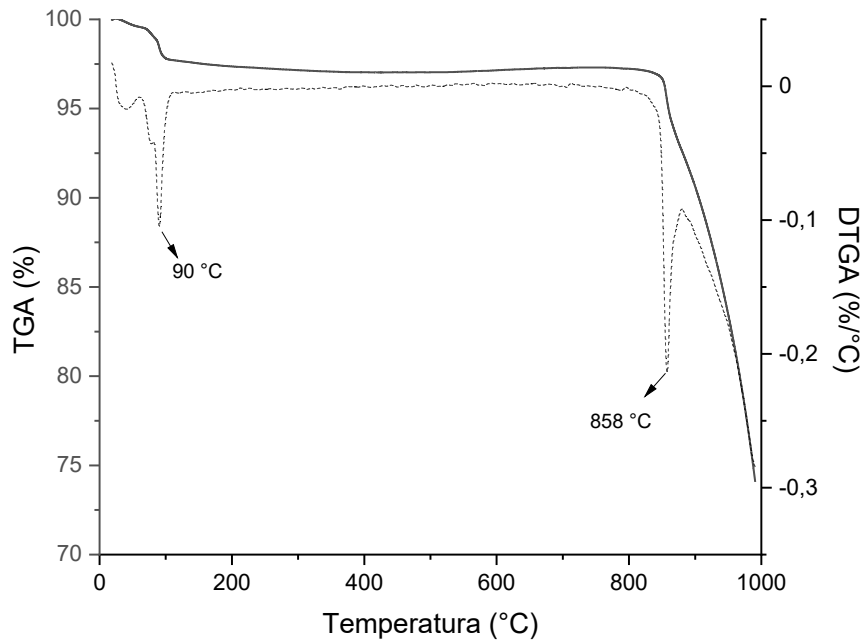


Fonte: elaborado pela autora (2022).

A análise termogravimétrica do carbonato de sódio é apresentada na Figura 5. Dois eventos de perda de massa significativos são observados para a amostra: o primeiro na temperatura de 90 °C, referente à eliminação da umidade presente na amostra, e o segundo na temperatura de 858 °C, referente à quebra do carbonato de sódio em Na_2O e CO_2 , temperatura essa que confirma a eficiência da condição empregada na etapa de fusão das cinzas (VIEIRA, 2020; TANG *et al.*, 2019).

Observa-se, ainda, que a perda de massa total foi cerca de 25% e que ainda estava acontecendo quando atingiu 1000 °C (finalização da análise), conforme indicado pelo gráfico. Assim, considerando que no ensaio de perda ao fogo a perda de massa total foi de 39,43%, é necessário que a amostra quando submetida ao teste de TGA fique por mais tempo em isoterma após atingir a temperatura de desestruturação para que haja tempo suficiente para atingir sua desestruturação total.

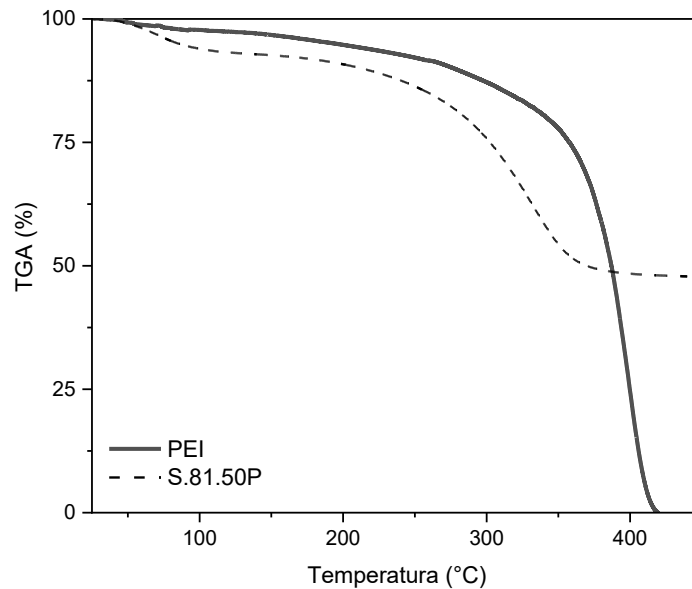
Figura 5 – Análise termogravimétrica da amostra de carbonato de sódio.



Fonte: elaborado pela autora (2022).

A avaliação do comportamento termogravimétrico da amina PEI é apresentado na Figura 6 na forma pura (linha cheia) e impregnada em suporte com 50% em massa (linha tracejada). De mesma forma, a avaliação da amina TEPA é apresentada na Figura 7.

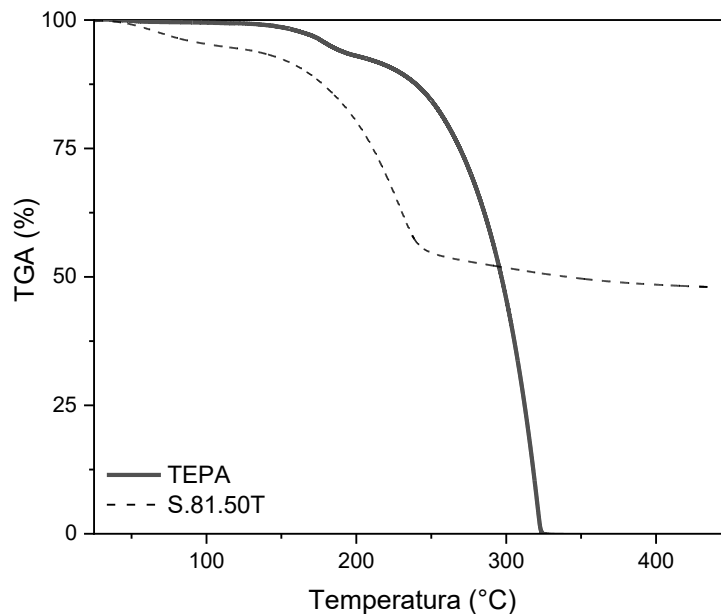
Figura 6 – Análise termogravimétrica da amina PEI pura em comparação com a aplicação em suporte.



Fonte: elaborado pela autora (2022).

Para a amostra de PEI pura, ocorre a perda de massa mais acentuada na temperatura de 400 °C, se estendendo até sua completa evaporação. Em comparação, a amostra de PEI impregnada em suporte apresenta dois eventos de perda de massa. Em 70 °C inicia-se o primeiro evento, que está associado com a perda de água presente no suporte. Ainda, na temperatura de 332 °C ocorre a perda mais acentuada de massa da amostra. A diminuição da temperatura de degradação de 400 °C para 332 °C está associada à mistura com o suporte. Esse comportamento também foi evidenciado por Hu *et al.* (2020).

Figura 7 – Análise termogravimétrica da amina TEPA pura em comparação com a aplicação em suporte.



Fonte: elaborado pela autora (2022).

Para a TEPA, dois eventos de perda de massa são observados: um em 177 °C e o outro em 320 °C, sendo o segundo o mais expressivo e responsável pela degradação completa da amostra. Quando impregnada em suporte, o comportamento termogravimétrico da amostra novamente se apresentou diferenciado, sendo que em 72 °C inicia-se a perda de água, provavelmente associada ao suporte e, conforme relatado por Hu *et al.* (2020), a temperatura de degradação diminuiu para 235 °C.

Destaca-se, também, que a degradação da TEPA ocorre em temperaturas menores do que a da PEI, evidenciando o que havia sido comentado na revisão bibliográfica de que a PEI apresenta melhor estabilidade térmica em relação a TEPA. Esse comportamento também

justifica a impregnação dessas aminas de forma combinada, visto que podem, eventualmente, melhorar a atuação em relação à adsorção de CO₂.

Por fim, mesmo com ambas as aminas apresentando menor temperatura de degradação quando impregnadas no suporte, na temperatura de regeneração empregada nos testes cíclicos empregados nesse trabalho (105 °C) as amostras perderam massa apenas de forma relacionada à umidade do suporte, sugerindo que o processo de regeneração não compromete sua estrutura. A temperatura selecionada também atende ao proposto Zhao *et al.* (2019), que apresentam que a evaporação das aminas ocorre em temperaturas superiores a 130 °C, e por isso sugerem que sejam utilizadas temperaturas de até 120 °C na regeneração desses adsorventes.

4.2 TESTES DE FUSÃO PRELIMINARES

O processo de fusão tem a função de ativar o material inerte presente na cinza a partir da reação com o carbonato alcalino em alta temperatura, na qual as duas principais fases mineralógicas presentes nas cinzas leves, o quartzo e a mulita, devem ser transferidas para silicatos solúveis (TANG *et al.*, 2019; LEE *et al.*, 2017). Caso esses minerais não sejam desestruturados, ou pelo menos minimizados, estes permanecerão na amostra, comprometendo a estrutura de poros e, conseqüentemente, diminuindo a qualidade do produto obtido.

Os testes de fusão preliminares foram avaliados a partir de análises qualitativas de DRX. Os resultados obtidos para a fusão em diferentes tempos e relações mássicas cinza/Na₂CO₃ na temperatura de 850 °C são apresentados nos tópicos seguintes.

4.2.1 Difratomia de Raios X

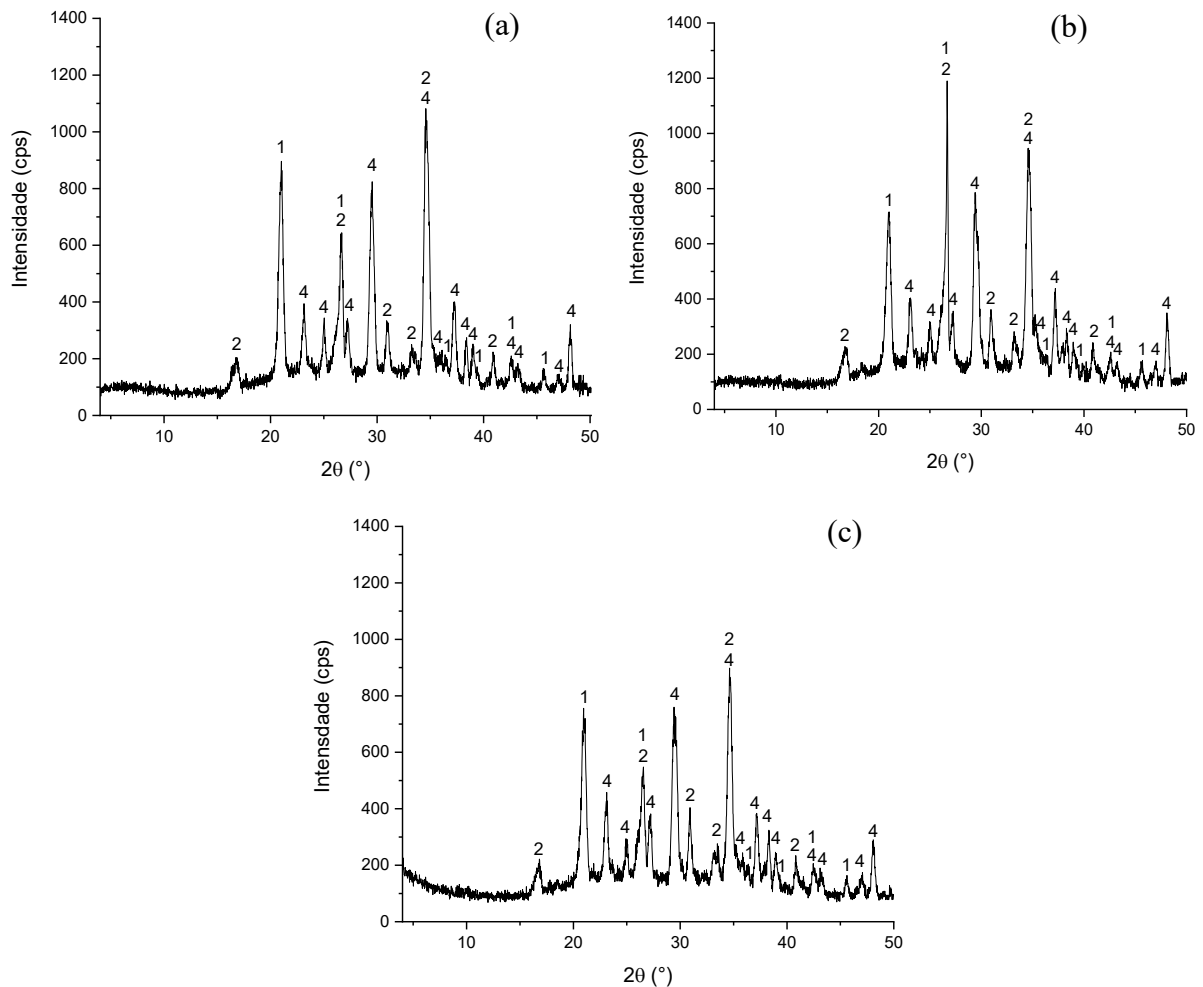
4.2.1.1 Tempo de Fusão

A Figura 8 apresenta os difratogramas obtidos para diferentes tempos de fusão empregando a mesma relação mássica de cinza/Na₂CO₃ (1:0,5).

Conforme apresentado pela quantificação de fases realizada por Aquino (2018), o quartzo e a mulita são as principais fases cristalinas presentes na cinza. Como pode ser observado, apenas o aumento do tempo de fusão não é suficiente para desestruturar essas fases cristalinas. É possível visualizar uma redução sutil na intensidade dos picos, principalmente para o quartzo, conforme o tempo de fusão aumenta de 1 h para 3 h. Também, em relação à

cinza bruta, observa-se a formação da estrutura da nefelina, silicato solúvel que posteriormente será lixiviado com maior facilidade (TANG *et al.*, 2019). A formação da nefelina ocorre pela reação do silício com o alumínio em temperaturas acima de 400 °C (PAN *et al.*, 2021).

Figura 8 – Difratoograma de raios X para as amostras empregando diferentes tempos de fusão a 850 °C: (a) 1 h, (b) 2 h e (c) 3 h.



Legenda: 1 – Quartzo (SiO_2); 2 – Mulita ($\text{Al}_{2,34}\text{O}_{4,83}\text{Si}_{0,66}$); 4 – Nefelina (AlNaO_4Si).

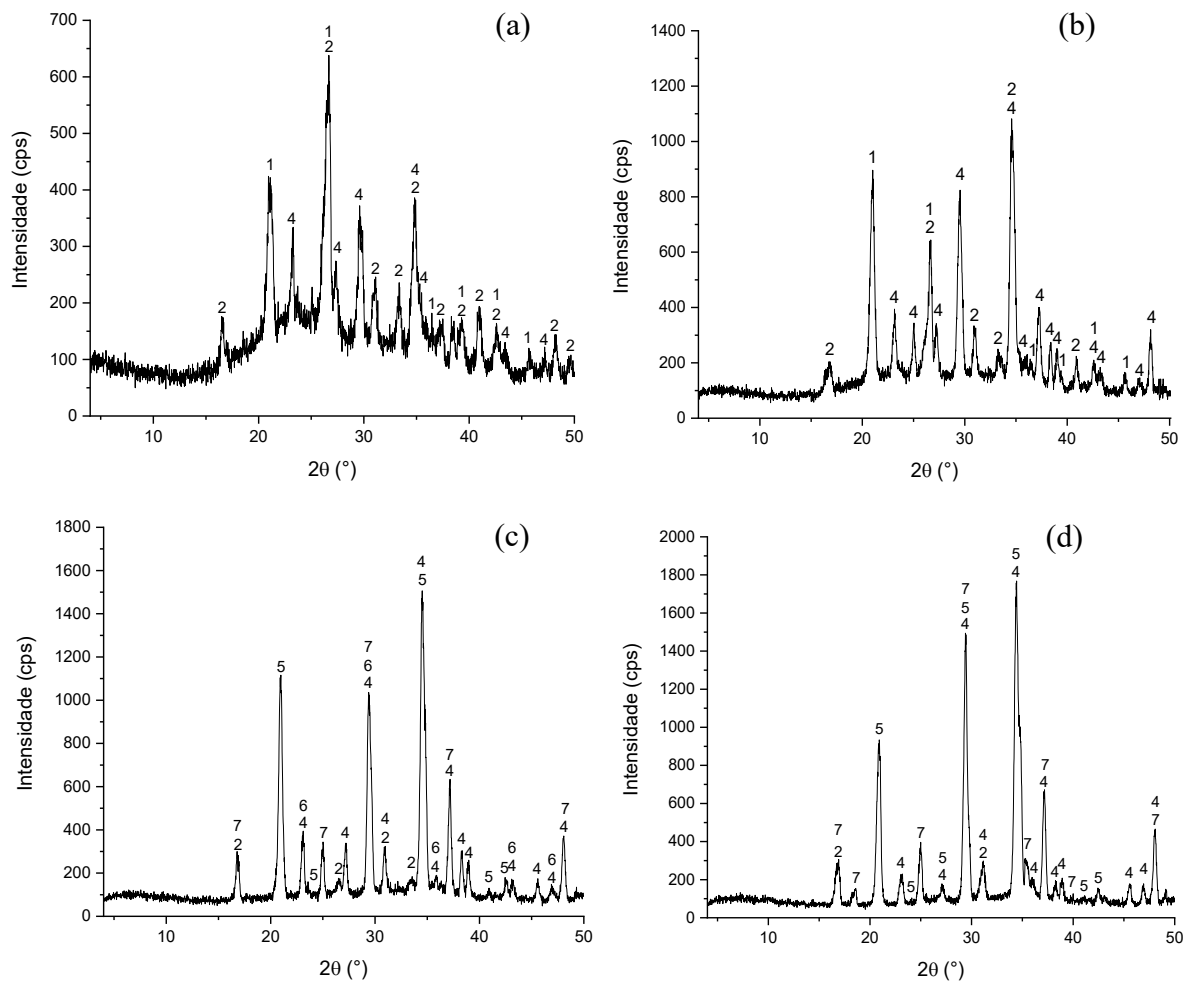
Fonte: elaborado pela autora (2022).

Diante destes resultados, devido a redução da intensidade dos picos ser mínima com o aumento do tempo, o tempo de 1 h foi escolhido para dar sequência nos demais testes do presente trabalho.

4.2.1.2 Relação Cinza/ Na_2CO_3

A Figura 9 apresenta os difratogramas de raios X obtidos para amostras com mesmo tempo de fusão (1 h) e em diferentes relações mássicas de cinza/ Na_2CO_3 . As amostras são apresentadas em diferentes escalas em função da diferença de intensidade obtida nos resultados.

Figura 9 – Difratogramas de raios X para as amostras empregando diferentes relações mássicas de cinza/ Na_2CO_3 a 850 °C: (a) 1:0,25; (b) 1:0,5; (c) 1:0,75 e (d) 1:1.



Legenda: 1 – Quartzo (SiO_2); 2 – Mulita ($\text{Al}_{2,34}\text{O}_{4,83}\text{Si}_{0,66}$); 4 – Nefelina ($\text{Al}_{3,6}\text{KNa}_3\text{O}_{16}\text{Si}_{4,4}$);
5 – Carnageita (AlNaO_4Si); 6 – Calcita (CaCO_3); 7 – Metassilicato de sódio ($\text{Na}_2\text{O}_3\text{Si}$).

Fonte: elaborado pela autora (2022).

Assim como para as amostras obtidas com variação de tempo, as amostras oriundas da variação na relação mássica de cinza/ Na_2CO_3 apresentaram a formação de novas fases cristalinas além das observadas. De acordo com Tang *et al.* (2019) e Lee *et al.* (2017), isso ocorre porque, com o aumento da massa de Na_2CO_3 , as fases cristalinas que estavam inativas

nas cinzas leves de carvão reagem com o Na_2CO_3 , de modo que a estrutura cristalina passa a ser ativada. Assim, os elementos presentes nessas fases, principalmente o silício e o alumínio, se tornam disponíveis para a formação de novas fases cristalinas solúveis, como a nefelina, carnageita, a calcita e o metassilicato de sódio, e que, no momento da lixiviação, devem estar disponíveis para a formação da sílica amorfa.

É possível observar uma mudança de perfil no difratograma das amostras com relação 1:0,25 para 1:0,5. Os principais picos de quartzo localizados em 21° e em $26,6^\circ$ permanecem na amostra. Entretanto, apesar de estarem presentes na relação de 1:0,25, na relação de 1:0,5 os picos de mulita começam a ser substituídos por nefelina de forma mais expressiva. Para as amostras com relação mássica de 1:0,75 e 1:1 observa-se um aumento na intensidade dos picos das fases de silicatos intermediárias e da calcita. A presença de quartzo não é mais observada, porém os picos de mulita continuam presentes, concluindo-se, então, que a adição de maior quantidade de Na_2CO_3 não é suficiente para eliminar por completo essa fase.

Uma diferença expressiva é observada nas amostras quando do aumento da quantidade de Na_2CO_3 , principalmente pela formação das novas fases cristalinas dos silicatos intermediários e consequente redução do caráter amorfo que é caracterizado pelo halo acentuado que decresce conforme a quantidade de Na_2CO_3 aumenta. Entretanto, Tang *et al.* (2019) relatam que o uso excessivo de Na_2CO_3 deixa um remanescente que pode comprometer a lixiviação com ácido clorídrico, pois pode ser consumido para a produção de dióxido de carbono e influenciar na eficiência da etapa de lixiviação.

Diante disso, considerando que a fase de quartzo e mulita foram fortemente desestruturadas aplicando a relação de 1:0,5, aliando também a questões econômicas (menor consumo de Na_2CO_3), optou-se por utilizar a relação de 1:0,5 para a etapa de fusão. A escolha também foi embasada pelos dados de Vieira (2020) o qual estudou a síntese da sílica a partir de cinzas leves de carvão e utilizou a relação mássica de 1:0,5 pelos mesmos motivos citados. Assim, a condição ótima de fusão escolhida foi: 850°C , 1 h e relação de cinza/ Na_2CO_3 de 1:0,5.

4.2.2 Composição Química

A caracterização quanto à composição química resultante foi realizada apenas para a amostra de fusão selecionada (relação Cinza/ Na_2CO_3 de 1:0,5 com fusão a 850°C por 1h), sendo essa apresentada na Tabela 7.

Tabela 7 – Composição química de elementos majoritário para a amostra com relação de cinza/ Na_2CO_3 de 1:0,5.

Componentes	SiO₂	Na₂O	Al₂O₃	Fe₂O₃	K₂O	CaO	TiO₂	Outros	PF
% mássico	43,71	22,04	18,01	4,42	2,36	1,31	1,07	0,80	6,28

Fonte: elaborado pela autora (2022).

O resultado obtido apresenta os mesmos elementos que constam na caracterização da cinza, porém em menores quantidades percentuais por conta da adição da massa de Na_2O proveniente da etapa fusão com Na_2CO_3 . Assim, observa-se a presença do sódio na amostra (22,04%) e a normalização dos demais elementos em relação à massa total de amostra resultante. O ensaio de perda ao fogo realizado indica a presença de Na_2CO_3 remanescente na amostra.

4.3 OBTENÇÃO DE SÍLICA A PARTIR DE CINZAS LEVES DE CARVÃO

A Tabela 8 apresenta os valores dos rendimentos mássicos obtidos para cada um dos testes de lixiviação. Os ensaios de lixiviação foram realizados empregando 10 g da amostra sólida (mistura cinza/ Na_2CO_3 na relação de 1:0,5 fundida a 850 °C por 1 h) e 100 mL de solução ácida, objetivando manter a relação 1:10 inicialmente proposta. O rendimento mássico foi calculado levando-se em consideração a massa de produto seco obtido após os testes e em comparação com a massa inicial apresentada.

Tabela 8 – Rendimento mássico obtido por teste.

Código	Massa final (g)	Rendimento mássico (%)
S.31	2,869	28,69
S.32	3,114	31,14
S.33	3,135	31,45
S.61	4,387	43,87
S.62	4,486	44,86
S.63	5,153	51,53
S.62-2	5,325	53,25
S.62-3	5,214	52,14
S.91	4,842	48,42
S.92	4,832	48,32
S.93	5,167	51,67

Fonte: elaborado pela autora (2022).

Dentre as molaridades avaliadas, observa-se que para 3 M (S.31, S.32 e S.33) o rendimento mássico foi o menor obtido quando comparado aos rendimentos de 6 e 9 M, sendo este comportamento já esperado, uma vez que a molaridade neste caso, é menor. Em relação às amostras de 6 M e 9 M não foi possível observar diferença relevante nos resultados de rendimento mássico, indicando que futuras aplicações possam ser realizadas com concentrações de 6 M, tornando o processo menos custoso.

A influência do tempo no rendimento mássico da lixiviação também não foi observada como um resultado diretamente proporcional podendo dessa forma, ser realizado as lixívias por 1 hora. Em trabalhos encontrados em literatura (Vieira, 2020) em que a sílica foi obtida a partir de cinza por lixiviação ácida, os rendimentos são muito similares para a concentração de 6 M (48,15%), por exemplo, o que corrobora com os resultados obtidos neste trabalho.

4.3.1 Composição Química

A composições químicas das amostras lixiviadas é apresentada na Tabela 9. De forma geral, observa-se que a amostra foi concentrada em silício devido à remoção dos demais elementos presentes na amostra de cinza bruta. A maior redução foi identificada para o elemento alumínio, que passou de 26,44% para menos de 7%.

Tabela 9 – Composição química majoritária em base de óxidos das amostras lixiviadas.

Código	SiO₂ (%)	Al₂O₃ (%)	Fe₂O₃ (%)	TiO₂ (%)	K₂O (%)	CaO (%)	Outros (%)	PF (%)
S.31	75,01	6,98	2,15	1,28	0,97	0,39	0,26	12,96
S.32	74,52	6,92	2,33	1,28	0,96	0,40	0,28	13,32
S.33	74,10	6,21	2,01	1,16	0,89	0,04	1,08	14,51
S.91	83,09	4,79	1,68	1,18	0,51	0,19	0,23	8,33
S.92	82,69	5,05	1,83	1,24	0,49	0,20	0,22	8,30
S.93	81,85	6,13	2,04	1,19	0,43	0,19	0,24	7,94
S.61	78,92	7,54	2,82	1,21	0,44	0,21	0,33	8,54
S.62-1	79,27	7,16	3,01	1,26	0,44	0,24	0,12	8,51
S.63	80,64	6,35	2,24	1,15	0,41	0,21	0,21	8,79
S.62-2	78,28	7,05	2,64	1,18	0,40	0,26	0,26	9,94
S.62-3	78,50	7,20	2,49	1,20	0,43	0,23	0,28	9,67

Fonte: elaborada pela autora (2022).

Como pode ser observado, os testes que empregam maior molaridade na solução de lixiviação (S.91, S.92 e S.93) foram os que apresentaram os melhores resultados de percentual de silício na amostra final, sendo que esse foi diretamente proporcional ao aumento da molaridade da solução ácida de lixiviação. Para a mesma molaridade e diferentes tempos de lixiviação não se encontrou nenhum comportamento padrão, o que mais uma vez indica que o tempo não influencia nos resultados de interesse.

Também, o ensaio de perda ao fogo realizado indicou perda de massa expressiva para todas as amostras. Essa perda provavelmente pode ser atribuída a eliminação do carbonato de sódio remanescente da amostra, como também pode estar associada com a eliminação do cloro residual após a lixiviação.

A concentração do silício no material é observada, sendo que todos os resultados foram acima de 74%, chegando a concentrações de até 83%. A qualidade desse material para utilização como suporte será melhor compreendida quando associados esses resultados aos de composição mineralógica e, principalmente, estrutural.

4.3.2 Avaliação Estatística para Indicação das Melhores Condições de Síntese de Sílica Amorfa

Conforme mencionado na metodologia, os ensaios da etapa de síntese da sílica foram realizados com base no planejamento experimental *full factorial* obtido pelo *software Statistica 10*. Os valores das variáveis independentes utilizadas nos ensaios e das variáveis de cálculo utilizadas para a obtenção da variável de resposta podem ser observados na Tabela 10.

Considerando que uma solução de maior concentração de HCl tenha maior potencial de remover o alumínio, é esperado que seu produto tenha maior concentração de silício e, conseqüentemente, menor rendimento mássico. Assim, a variável de resposta será o percentual de silício recuperado em relação ao que estava presente na amostra após a etapa de fusão. Para isso, foram usadas 10 g de amostra de fusão contendo 43,71% de óxido de silício. Assim, considera-se o produto desses dois valores como a quantidade inicial de óxido de silício presente na amostra, que neste caso é 4,371 g. Relacionando a quantidade total de silício obtida com o valor inicialmente presente, é possível calcular o percentual extraído ou recuperado da amostra.

Tabela 10 – Variáveis aplicadas no planejamento experimental.

Código	Variáveis independentes		Variáveis de cálculo		Variável de resposta	
	Conc. (M)	Tempo (h)	Massa final de amostra (g)	SiO ₂ (%)	Quantidade total de silício obtida (g)	Percentual de silício extraído (%)
S.31	3	1	2,869	75,01	2,152	49,237
S.32	3	2	3,114	74,52	2,320	53,092
S.33	3	3	3,145	74,10	2,323	53,319
S.61	6	1	4,387	78,92	3,462	79,213
S.62-1	6	2	4,486	79,27	3,556	81,359
S.63	6	3	5,153	80,64	4,155	95,071
S.62-2	6	2	5,325	78,28	4,168	95,369
S.62-3	6	2	5,214	78,50	4,093	93,644
S.91	9	1	4,842	83,09	4,023	92,048
S.92	9	2	4,832	82,69	3,996	91,415
S.93	9	3	5,167	81,85	4,229	96,760

Fonte: elaborado pela autora (2022).

As análises estatísticas foram efetuadas considerando um nível de confiança de 95% (significância de $p \leq 0,05$). A ANOVA é apresentada na Tabela 11, onde pode ser verificada a significância estatística das variáveis independentes e a relação entre elas sobre a variável de resposta.

Tabela 11 – ANOVA para a síntese da sílica, ao nível de significância de 95% ($p \leq 0,05$).

Fatores	df	SS	MS	F	<i>p</i>
A	1	2586,488	2586,488	88,00250	0,000083
B	1	101,287	101,287	3,44618	0,112787
(A ²)	1	647,87	647,87	22,04308	0,003343
(B ²)	1	3,084	3,084	0,10492	0,756992
A:B	1	0,099	0,099	0,00281	0,959742
Erro	5	176,247	35,249	-	-
Resíduos	10	3590,573	-	-	-

Onde: df. = Graus de liberdade; SS = Soma dos quadrados; MS = Quadrados médios; F = Valor da estatística Fisher; *p* = probabilidade de significância.

Na ANOVA, a estatística *p* aponta a probabilidade que cada variável dispõe de não ser considerada estatisticamente significativa para a variável resposta, isto é, indica a probabilidade de a correlação ser diferente de zero. Uma vez garantido que tal probabilidade é inferior a 0,05, todas as interpretações devem ser feitas em termos de magnitude do próprio coeficiente de correlação (R^2). O fator A (concentração de HCl), em sua forma linear e quadrática, apresentou

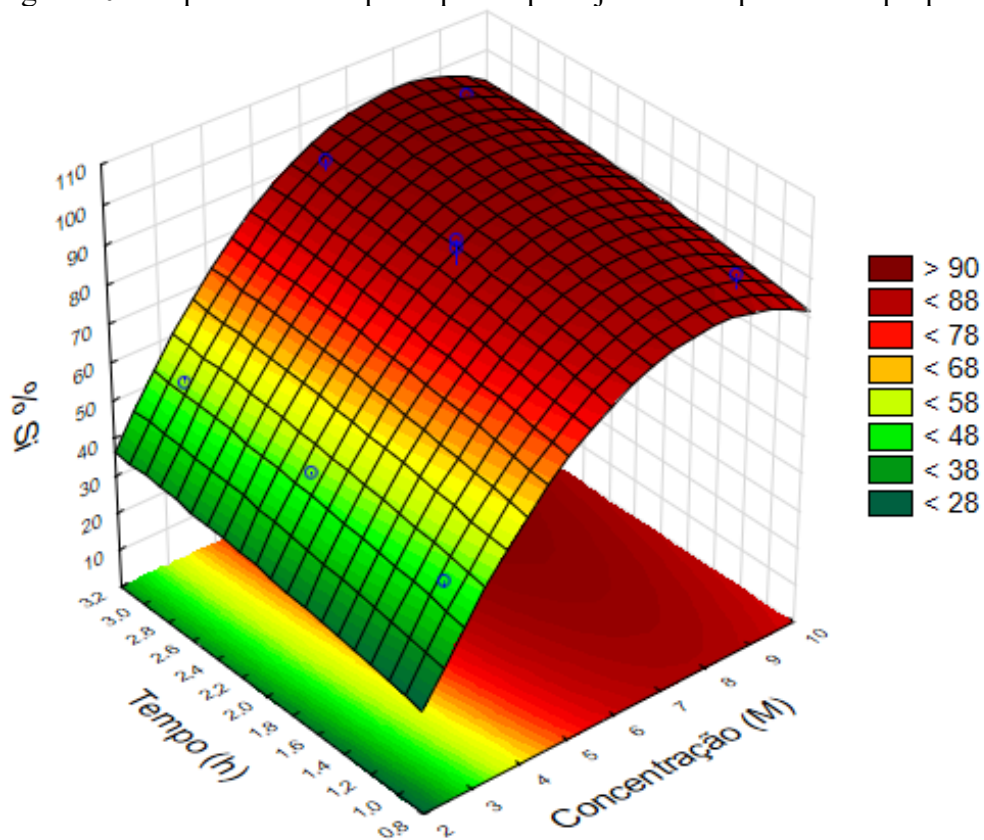
significância ao nível $p \leq 0,05$ por estar fora da região de hipótese nula para a confiança de 95% ($p \leq 0,05$). Isso significa que essa variável tem influência significativa no percentual de SiO_2 extraído. Um comportamento oposto foi observado para o Fator B (tempo de lixiviação) e na interação dele com ele mesmo ou dele com o Fator A, onde os resultados estiveram dentro da região de hipótese nula.

O modelo encontrado é apresentado na Equação (3), onde y corresponde ao percentual de SiO_2 presente no material, x_1 corresponde à concentração molar da solução de lixiviação e x_2 ao tempo de lixiviação.

$$y = -28,1203 + 28,1383x_1 - 1,7769x_1^2 + 8,2069x_2 - 1,1033x_2^2 + 0,0525x_1x_2 \quad (3)$$

O gráfico da superfície de resposta apresentado na Figura 10 foi utilizado para examinar visualmente a aplicação do modelo proposto pela Equação (3).

Figura 10 – Superfície de resposta para o planejamento experimental proposto.

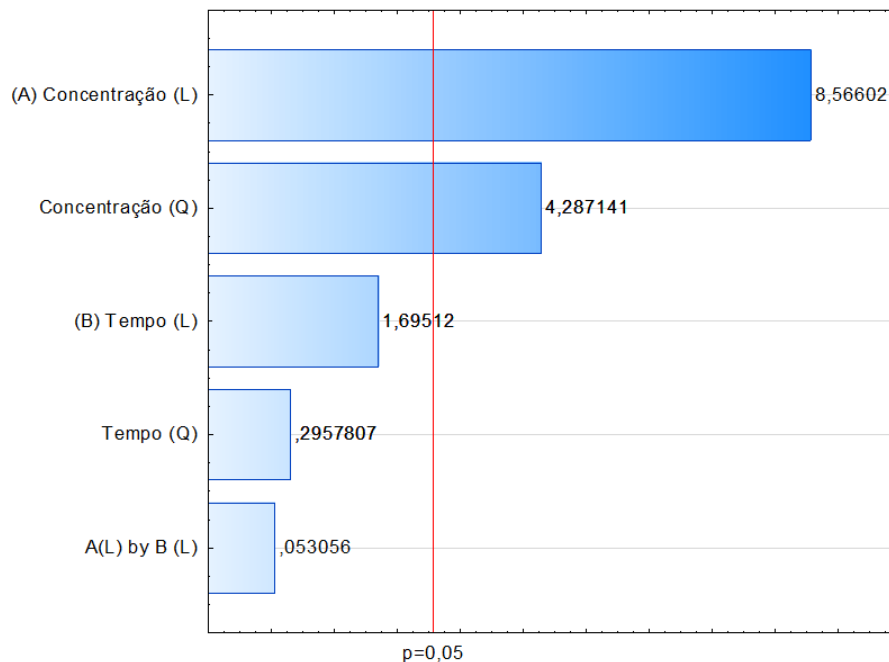


Fonte: elaborado pela autora (2022).

Em relação à concentração molar, observa-se que o rendimento passa pelo valor máximo e depois decresce, formando uma parábola, indicando que o melhor resultado pode ser obtido dentro da faixa de valores estudados o que válida o desenvolvimento deste estudo de acordo com as metodologias propostas. Pode-se observar novamente que o tempo não impacta significativamente nos resultados, sendo a concentração molar a variável com maior significância no processo.

A Figura 11 apresenta o diagrama de Pareto para o planejamento experimental, onde os efeitos estimados padronizados de cada variável na resposta avaliada são descritos. Novamente, pode-se observar que a concentração molar (Fator A), tanto em sua forma linear quanto quadrática, se mostra significativa ($p \leq 0,05$) para o processo de síntese de sílica. Quanto ao tempo de lixiviação (Fator B), observa-se que não foi obtida significância no processo em nenhuma de suas interações.

Figura 11 – Diagrama dos efeitos estimados para a resposta do teor de SiO₂ com um nível de confiança de 95% ($p \leq 0,05$).

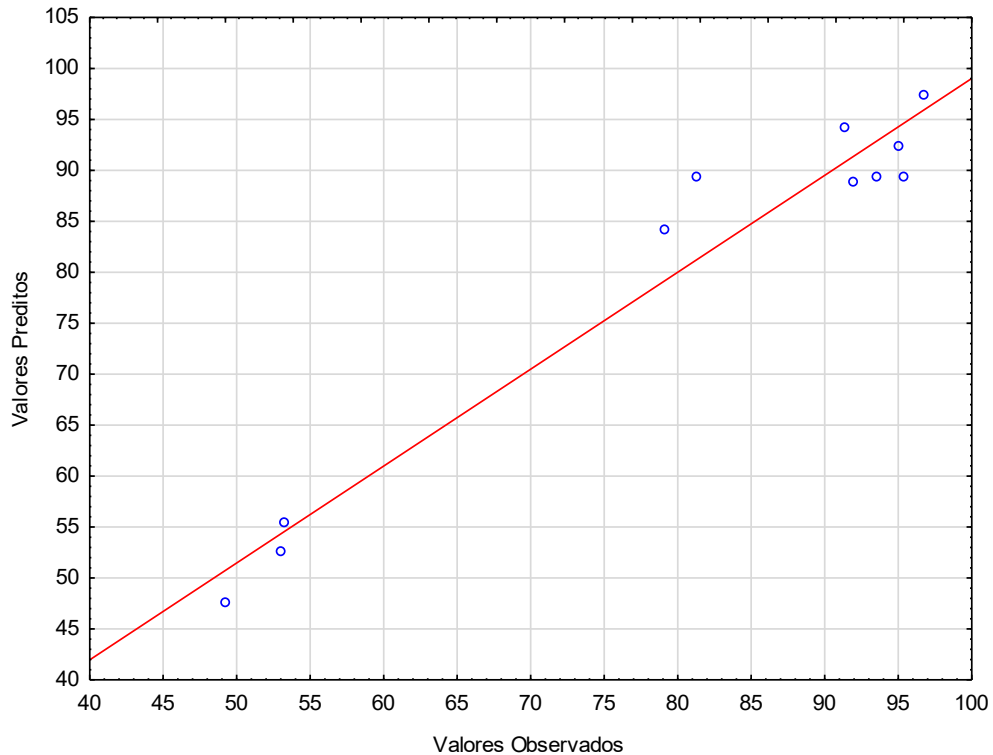


Fonte: elaborado pela autora (2022).

A distribuição de resíduos, que representa a correlação entre os valores obtidos experimentalmente *versus* os valores previstos está ilustrada na Figura 12. Quanto mais próximos os pontos experimentais estão da linha contínua, mais válida será a suposição de normalidade dos resíduos (MONTGOMERY; RUNGER, 2003). Na figura é possível observar

a baixa dispersão dos dados de resposta, confirmando o bom ajuste do modelo quadrático, com $R^2 = 0,95091$.

Figura 12 – Gráfico da probabilidade normal dos resíduos para o planejamento proposto.



Fonte: elaborado pela autora (2022).

Os pontos críticos ou de máximo ou estacionários do processo também foram calculados e são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Valores críticos do processo calculados pelo software Statistica.

Fatores	Valor mínimo observado	Valor crítico	Valor máximo observado
Concentração (M)	3	7,975682	9
Tempo (h)	1	3,908968	3

Fonte: elaborado pela autora (2022).

Como nas análises realizadas o fator tempo não foi uma variável significativa, dois testes adicionais foram realizados para validar os resultados de valores críticos encontrados e também confirmar o efeito da temperatura na quantidade de silício recuperada. No primeiro teste foram empregados os valores apontados pela análise estatística (8 M e 4 h) e no segundo a concentração indicada foi utilizada, porém com o tempo mínimo (8 M e 1 h). Os testes e os

resultados de percentual de silício obtidos no produto são apresentados na Tabela 13, bem como o percentual mássico recuperado com a concentração de silício no precipitado. As amostras foram realizadas em duplicata (chamadas de L1 e L2).

As amostras S.81 e S.84 apresentaram os maiores percentuais de silício recuperado, na mesma grandeza das amostras lixiviadas em soluções de maior concentração (9 M), indicando que a concentração de 8 M é não só suficiente para atingir o mesmo resultado, como também para alcançar maiores percentuais de silício recuperado.

Com o aumento de tempo de lixiviação não foi observada nenhuma melhora significativa no resultado, comprovando que o tempo não é um fator crítico no processo.

Tabela 13 – Percentual de silício total extraído na lixiviação dos testes complementares.

Código	Conc. (M)	Tempo (h)	Massa final de amostra (g)	SiO₂ (%)	Quantidade total de silício obtida (g)	Percentual de silício recuperado (%)
S.81-L1	8	1	5,33	80,06	4,27	97,63
S.81-L2	8	1	5,27	80,89	4,26	97,53
S.84-L1	8	4	5,15	83,93	4,32	98,90
S.84-L2	8	4	5,25	80,84	4,24	97,10

Fonte: elaborado pela autora (2022).

Ambos os resultados são maiores que os obtidos nos testes propostos dentro do planejamento experimental, indicando que as combinações dos dados indicados pela análise estatística foram efetivas, mesmo que de forma sutil, na otimização dos resultados, impactando em menor consumo de reagente e maior rendimento de produto.

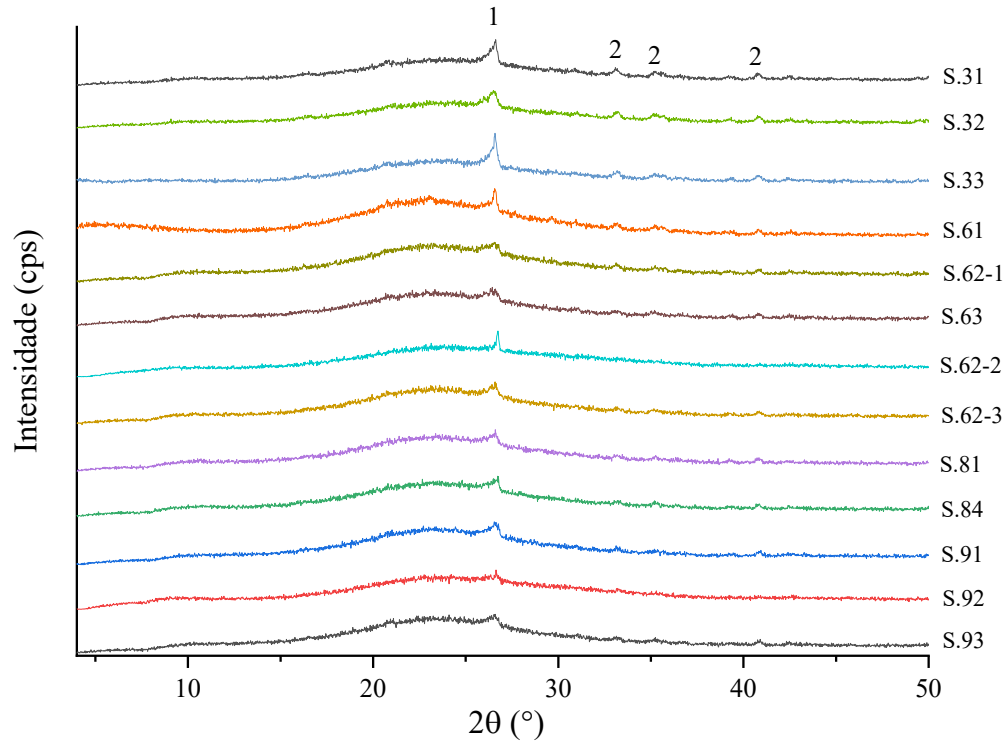
4.3.2.1 Análise Mineralógica

A análise mineralógica foi realizada nas amostras lixiviadas visando auxiliar na escolha da condição de lixiviação. A Figura 13 apresenta o resultado obtido para as 13 amostras lixiviadas, incluindo as amostras propostas pelo planejamento experimental.

Na Figura 13 é possível observar que os picos de quartzo em 26,6° estão presentes em todas as amostras, independentes da concentração molar utilizada no processo de lixiviação. Assim, este parâmetro (cristalinidade) não deve ser utilizado como tomada de decisão para a seleção metodológica de resultados referentes ao tipo de amostra que deve ser utilizada como

suporte para a impregnação da amina, sendo necessário que esta avaliação seja realizada a partir da composição química do material (Tabela 10) e da análise textural (Tabela 14).

Figura 13 – Difratoograma de raios X para as lixiviações empregadas.



Legenda: 1 = Quartzo; 2 = Mulita.

Fonte: elaborado pela autora (2022).

4.3.3 Análise Textural

A estrutura de poros do suporte desempenha um importante papel na resistência à transferência de massa e na taxa de adsorção de CO_2 . Sendo assim, as propriedades texturais são muito importantes para a aplicação do material como adsorvente (HENAO *et al.*, 2020). Como os resultados de percentual de silício obtidos nas amostras de sílica foram muito semelhantes, a análise textural foi proposta para as amostras S.81 e S.84, indicadas pelo planejamento experimental, a fim de auxiliar na seleção da melhor amostra para a aplicação como suporte. A Tabela 14 apresenta os resultados obtidos.

O suporte SBA-15, sintetizado conforme procedimento descrito na Seção 3.4, e que será usado como referência na comparação dos resultados, apresentou área superficial

específica e volume de poros de acordo com o proposto em literatura, conforme também apresentado na Tabela 14, sugerindo que a síntese ocorreu conforme previsto.

O trabalho de Verrecchia *et al.* (2020) é um comparativo para a avaliação das propriedades texturais obtidas para a amostra de cinza leve, onde é possível observar que ambas as amostras apresentam baixa área superficial específica e volume de poros. Por conta desses resultados, confirma-se, então, que a cinza em seu estado bruto não possuía estrutura de poros adequada para aplicação como suporte para a impregnação de aminas. Após a fusão, parte do material foi ativado, transferindo a estrutura cristalina para fases reativas e aumentando então as propriedades texturais do material (VIEIRA, 2020).

Tabela 14 – Propriedades texturais das amostras de sílica sintetizadas.

Código	Área Superficial específica (m²/g)	Volume de poros (cm³/g)	Diâmetro de poros (Å)	Referência
*Cinza leve	0,59	0,0020	138,80	Aquino (2018)
Cinza leve	0,80	0,0006	432,00	Verrecchia <i>et al.</i> (2020)
Cinza fundida (1:0,5)	5,39	0,0183	67,88	Este trabalho
S.81-L1	226,10	0,1840	16,28	Este trabalho
S.81-L2	264,52	0,1654	12,51	Este trabalho
S.84-L1	190,97	0,1908	19,98	Este trabalho
S.84-L2	215,86	0,1611	13,07	Este trabalho
FSBA-15	407,00	0,7000	72,00	Chandrasekar, Son e Ahh (2009)
SiO ₂	207,00	-	-	Dindi <i>et al.</i> (2017)
SiO ₂	86,06	0,2100	10,85	Zhang, Wang e Sun (2014)
SiO ₂	585,02	0,5400	46,50	Li e Qiao (2016)
SBA-15	780,57	0,9989	25,59	Este trabalho
SBA-15	604,00	1,1920	76,00	Henao <i>et al.</i> (2020)
SBA-15	632,98	1,0100	70,70	Zhang <i>et al.</i> (2018a)

* Mesmo lote que a cinza leve utilizada neste trabalho.

Fonte: elaborado pela autora (2022).

Em relação às amostras de suporte sintetizadas, foram avaliadas apenas as amostras selecionadas de acordo com o planejamento experimental (S.81 e S.84), para as quais observa-se que para ambas houve uma reestruturação das propriedades de poros em relação à cinza bruta, apresentando área superficial específica elevada (>200 m²/g) e aumento no volume de poros (>0,16 cm³/g). Em relação ao diâmetro de poros, as amostras de suporte obtidas podem ser classificadas como microporosas, de acordo com a classificação da IUPAC (União

Internacional de Química Pura e Aplicada), por conta de seu diâmetro de poros médio ser $< 20 \text{ \AA}$ (APHANE *et al.*, 2020). Em relação aos suportes de sílica mesoporosas normalmente empregados, como a sílica do tipo SBA-15, por exemplo, a estrutura de poros de menor diâmetro (microporos) pode limitar a quantidade de aminas impregnadas ao longo dos poros do material e comprometer o desempenho do material para tal finalidade.

Para os diferentes tempos de lixiviação empregados, 1 h (S.81) e 4 h (S.84), fica confirmado que o aumento do tempo de contato nessa etapa não influencia de modo a aumentar os resultados das propriedades texturais da amostra, não justificando, portanto, o emprego de maior tempo. Assim, a amostra S.81 será adotada como o suporte para a impregnação das aminas e para os estudos de aplicação em captura de CO_2 .

Em relação às amostras de sílica sintetizadas a partir de cinzas leves apresentadas em literaturas, é possível concluir que os resultados obtidos estão de acordo com os obtidos para resíduos, como apresentados por Dindi *et al.* (2017) e Zhang, Wang e Sun (2014). Esses autores também não empregaram o agente direcionador, e a semelhança nos resultados obtidos é observada. Dindi *et al.* (2017) sintetizaram sílica ativada a partir da fusão das cinzas e posterior dissolução, obtendo área superficial de $207 \text{ m}^2/\text{g}$. Outro trabalho é o de Zhang, Wang e Sun (2014) que lixiviaram a cinza em solução básica de hidróxido de sódio aquecida a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ e obtiveram propriedades texturais muito semelhantes as encontradas neste trabalho. Já Chandrasekar, Son e Ahh (2009) utilizam a cinza para produzir o silicato de sódio e utilizar na síntese da SBA-15, obtendo resultados bastante elevados e comparáveis a uma amostra com silicato de sódio comercial, destacando-se o volume de poros ($1,01 \text{ cm}^3/\text{g}$). Dessa forma, fica evidente que para se obter propriedades texturais mais elevadas é necessário o emprego do agente direcionador, como para a sílica mesoporosa SBA-15.

Li e Qiao (2016) obtiveram sílica mesoporosa por meio de fusão de cinzas leves de carvão com carbonato de cálcio (CaCO_3) seguido de lixiviação ácida empregando ácido clorídrico (HCl) 20%, a $95 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min. O produto sintetizado mostrou área superficial específica de $585,02 \text{ m}^2/\text{g}$ e volume de poro de $0,54 \text{ cm}^3/\text{g}$. Assim, acredita-se que utilizando os mesmos parâmetros que os utilizados pelo autor (como temperatura de $95 \text{ }^\circ\text{C}$), os resultados obtidos neste trabalho atingiriam propriedades similares ao encontrado nesta literatura especificadamente.

A sílica do tipo SBA-15 de caráter comercial e sintetizada para finalidade de comparação no desempenho do suporte sintetizado, apresentou superioridade em suas propriedades texturais, principalmente em relação ao volume de poros, próximos a $1 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Entretanto, o elevado volume de poros e a estrutura de diâmetro de poros de tipo mesoporosa são resultantes da utilização do agente direcionador na síntese deste tipo de sílica, que eleva consideravelmente o custo do produto e pode implicar na inviabilização da aplicação em escala industrial. Nesse contexto, a síntese de suportes empregando resíduos, como a cinza de carvão, e por uma rota mais simples, é uma alternativa que pode ser economicamente viável.

4.4 IMPREGNAÇÃO DE SUPORTE COM AMINAS

Após a escolha da sílica utilizada (S.81) como suporte para a impregnação, uma batelada maior foi sintetizada a fim de se realizar todos os testes de impregnação nas mesmas condições do suporte. O resultado da composição química de elementos majoritários é apresentado na Tabela 15.

Tabela 15 – Composição química majoritária em base de óxidos do suporte S.81 empregado.

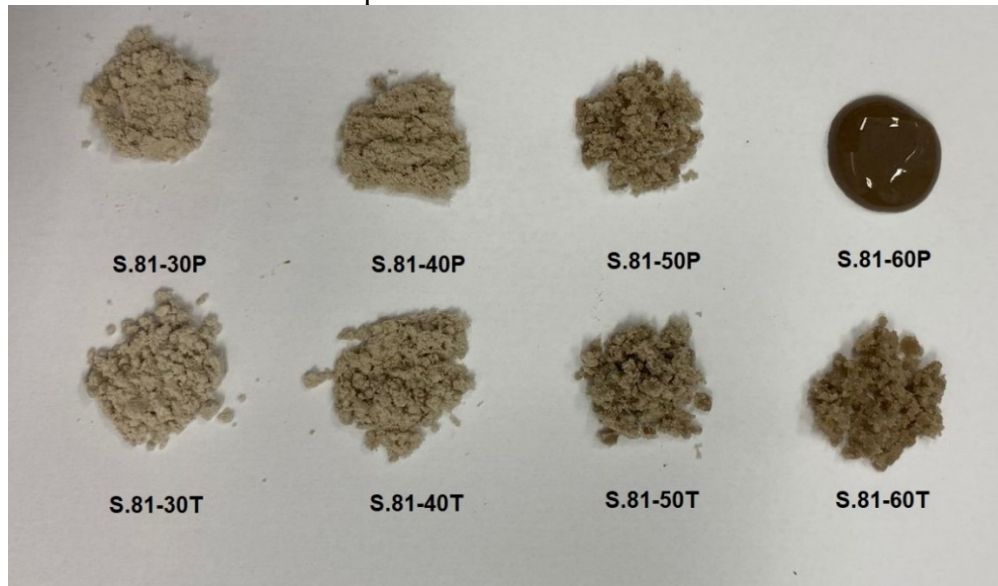
Código	SiO₂ (%)	Al₂O₃ (%)	Fe₂O₃ (%)	TiO₂ (%)	K₂O (%)	CaO (%)	Outros (%)	PF (%)
S.81	83,45	4,61	1,24	1,07	0,69	0,27	0,26	8,4

Fonte: elaborado pela autora (2022).

Na Figura 14 são apresentadas imagens para avaliação do aspecto visual das amostras após a impregnação com as aminas nos diferentes percentuais propostos (30, 40, 50 e 60%). Com o aumento do percentual de amina impregnada, a coloração das amostras vai se alterando, apresentando aspecto úmido, provavelmente devido ao excesso de amina presente no suporte após a impregnação. Em especial, a amostra S.81-60P parece apresentar excesso de amina em função do aspecto de líquido viscoso mesmo após a secagem do material, o que pode comprometer sua aplicação. Esse resultado pode ser melhor compreendido quando avaliadas as texturais do material.

Na comparação entre os resultados obtidos para o mesmo percentual de amina empregados fica evidente que a amostra S.81-60T, apesar de também estar visivelmente próxima ao limite de saturação, ainda permanece sólida, diferente do que ocorre com a amostra S.81-60P. Este fato sugere que a amina TEPA acessa mais facilmente a estrutura de poros que a amina PEI, podendo ser resultado de sua menor massa molecular e menor viscosidade.

Figura 14 – Apresentação visual das amostras de sílica impregnadas com diferentes percentuais de aminas.



Fonte: elaborado pela autora (2022).

É importante indicar que, desde que não limite o desempenho do material em relação a captura de CO₂, considerando a aplicação em escala industrial, este aspecto úmido pode resultar em uma conformação interessante ao processo, a partir da peletização, o que é atraente para o mercado (WILFONG *et al.*, 2016).

4.4.1 Propriedades Texturais

As propriedades texturais do suporte (S.81) puro e das amostras após a impregnação das aminas são apresentadas na Tabela 16 e comparadas com dados presentes na literatura.

Um dos aspectos observados é a grande redução da área superficial específica e do volume de poros com o aumento do percentual de aminas impregnadas no suporte, o que também foi encontrado pelos demais autores citados e que indica a extensão do preenchimento do poro durante a impregnação. Após a impregnação das aminas no suporte, espera-se que ocorra a sua difusão ao longo dos poros de modo a revestirem as paredes dos mesmos formando camadas. Após as camadas atingirem uma espessura crítica, o poro fica totalmente preenchido com a amina e, então, começa a cobrir a superfície externa do material até que ocorra o preenchimento completo do poro, resultando na restrição no acesso do N₂ (PETROVIC; GORBUNOV; MOSOUDI SOLTANI, 2021; HENAO *et al.*, 2020).

Tabela 16 – Propriedades texturais do suporte com a impregnação de aminas.

Amostra	Área Superficial específica (m²/g)	Volume de poros (cm³/g)	Diâmetro de poros (Å)	Referência
S.81	224,68	0,2088	18,58	Este trabalho
S.81-30P	1,03	0,0017	-	Este trabalho
S.81-40P	0,38	0,0017	-	Este trabalho
S.81-50P	0	0	-	Este trabalho
S.81-30T	16,88	0,0738	-	Este trabalho
S.81-40T	8,81	0,0523	-	Este trabalho
S.81-50T	0	0	-	Este trabalho
SBA-15	189,46	0,4400	14,14	Zhao, Zhang e Hao (2020)
SBA-15-30P	20,86	0,2100	5,40	Zhao, Zhang e Hao (2020)
SBA15-70P	0	0	-	Zhao, Zhang e Hao (2020)
SBA-15	587,00	0,9600	17,00	Sanz-Pérez <i>et al.</i> (2013)
SBA-15-30P	153,00	0,2700	11,60	Sanz-Pérez <i>et al.</i> (2013)
SBA-15-30T	220,00	0,4500	18,00	Sanz-Pérez <i>et al.</i> (2013)
SBA-15-70T	2,00	<0,0100	-	Sanz-Pérez <i>et al.</i> (2013)

Fonte: elaborado pela autora (2022).

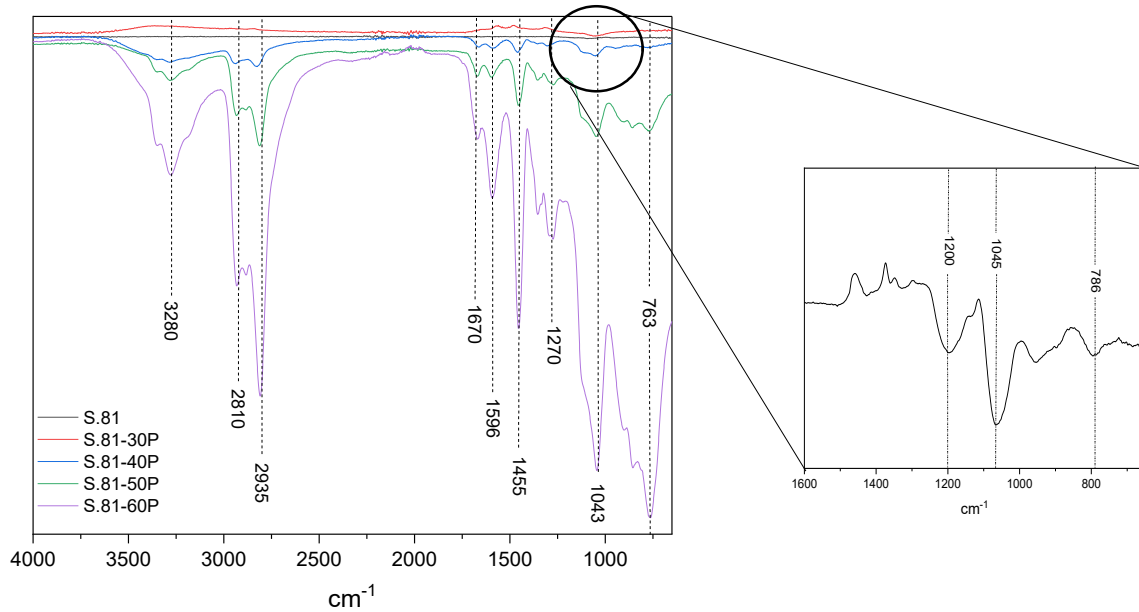
Para as amostras com impregnação de 50% e 60%, não foi possível obter resultados de área superficial específica e volume de poros, indicando então que para essas amostras os poros se encontravam totalmente preenchidos com aminas e estando próximas a saturação.

4.4.2 Espectrometria de Infravermelho

Os espectros de FTIR referentes ao suporte bruto e com impregnação das aminas são apresentados nas Figuras 15 e 16.

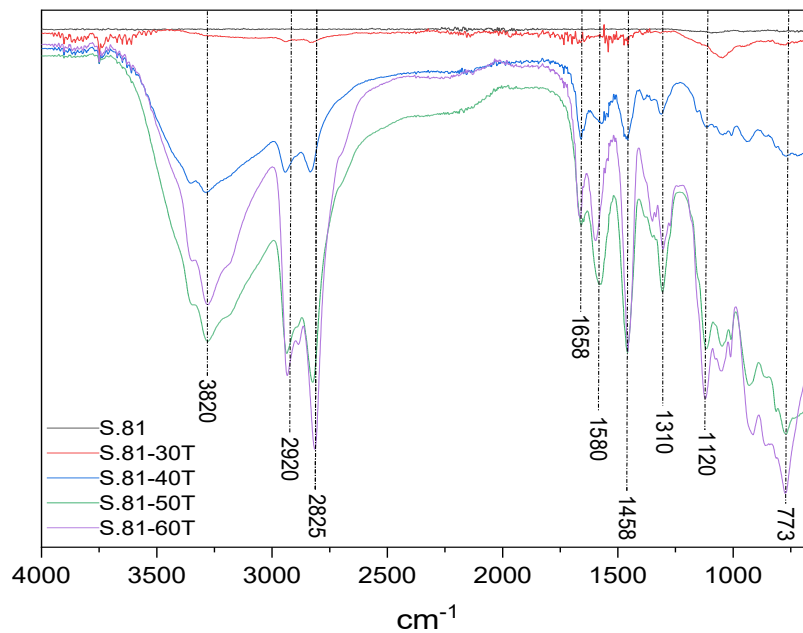
Com a modificação do suporte de sílica, novas bandas referentes às aminas são evidenciadas. As bandas na região típica das ligações de $Si - O - Si$ e $Si - O - H$ aumentaram após a impregnação das aminas, como observado em 763 cm^{-1} , 1043 cm^{-1} e 1270 cm^{-1} (ZHANG *et al.*, 218a). A ampliação da imagem em destaque mostra que, para a mesma escala, essas se tornam imperceptíveis, apesar de já estarem presentes antes da impregnação e que foram intensificadas pelas interações entre as aminas e o suporte.

Figura 15 – Espectro FTIR para a amostra de sílica S.81 com diferentes percentuais de PEI.



Fonte: elaborado pela autora (2022).

Figura 16 – Espectro FTIR para a amostra de sílica S.81 impregnada com diferentes percentuais de TEPA.



Fonte: elaborada pela autora (2022).

Após a impregnação com a PEI, novas bandas de adsorção relacionadas a vibração das aminas secundárias (R_2NH) em 1670 cm^{-1} e de aminas primárias (RNH) em 3280 cm^{-1} , 1596 cm^{-1} e 1455 cm^{-1} foram identificadas. As vibrações em 2935 cm^{-1} e 2810 cm^{-1} são atribuídas as

ligações $C - H$ e estão relacionadas com a estrutura da PEI (HENAO *et al.*, 2020; ZHAO; ZHANG; HAO, 2020; KISHOR; GHOSHAL, 2016; WANG; CHEN; GUO, 2015; ZHANG; WANG; SUN, 2014). As bandas localizadas em 3280 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} e 1458 cm^{-1} são um indicativo da presença de aminas primárias e em 1658 cm^{-1} e 1310 cm^{-1} das aminas secundárias presentes na TEPA. Em 2920 cm^{-1} e 2825 cm^{-1} é possível observar os estiramentos causados pelas vibrações das ligações $C - H$ presentes nos grupos CH_2 que constituem a composição química da TEPA.

Esses resultados confirmam a presença das aminas no suporte mesmo após o processo de secagem, o que também foi confirmado pelos resultados de propriedades texturais, que apresentaram valores reduzidos em função do aumento no percentual de amina impregnado. Destaca-se também que, após 40% de incremento no percentual de amina impregnada, a área superficial específica e o volume de poros são reduzidos em função do preenchimento quase que completo dos poros, o que é evidenciado nas bandas mais definidas de aminas no material de suporte.

4.4.3 Concentração de CO_2 na fase adsorvida

A Figura 17 apresentam os resultados da concentração de CO_2 na fase adsorvida para os adsorventes sintetizados quando avaliados na pressão parcial de 0,07 atm.

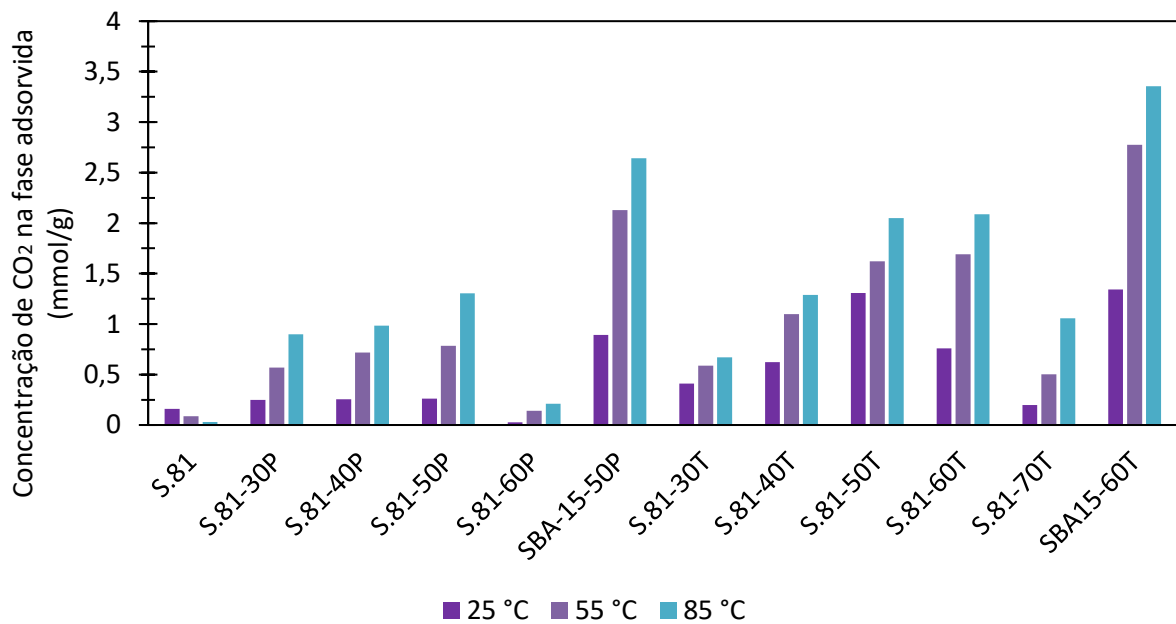
Os resultados obtidos neste trabalho mostram uma melhora no desempenho dos materiais na aplicação em captura de CO_2 , que aumentou com a elevação da temperatura. Isso porque, de acordo com Henao *et al.* (2020), a funcionalização química promovida pelas aminas atribui ao material a capacidade de adsorção por mecanismos físicos e químicos e, por isso, para esses materiais a adsorção do CO_2 é uma combinação de efeitos cinéticos e termodinâmicos. Diferente do que é observado para a adsorção empregando o suporte sem impregnação de aminas, onde a única forma de adsorção presente é a física, que é afetada negativamente pela elevação da temperatura por ser de caráter exotérmico.

Nesse contexto, a cinética de adsorção $NH_2 - CO_2$, e a difusão do CO_2 através dos poros preenchidos com aminas são favorecidas, e a temperatura ideal é aquela em que o adsorvente alcança sua máxima concentração de CO_2 na fase adsorvida para a mesma pressão parcial. No entanto, quando a temperatura é superior a esta, a adsorção de CO_2 torna-se

amplamente controlado pela termodinâmica e é então desfavorecida pelo aumento da temperatura (HENAO *et al.*, 2020; WANG; CHEN; GUO, 2015; SANZ-PÉREZ *et al.*, 2013).

Do ponto de vista industrial, a captura de CO₂ ser favorecida quando empregada para maiores temperaturas, como 85 °C, é extremamente interessante. Isso porque, o gás de exaustão não precisa ser resfriado até atingir temperatura ambiente, faixa de temperatura onde o gradiente de troca térmica já está menor e o resfriamento do gás se torna cada vez mais dificultoso.

Figura 17 – Concentração de CO₂ na fase adsorvida em diferentes temperaturas para impregnação de PEI e TEPA de forma isolada.



Fonte: elaborado pela autora (2022).

Um aumento na concentração de CO₂ na fase adsorvida com o aumento do percentual de amina impregnada também é observado, principalmente em relação ao suporte sem a impregnação de aminas, que apresentou baixa concentração de CO₂ na fase adsorvida, indicando sua fraca interação física com o CO₂.

Em relação à impregnação com PEI, o melhor resultado encontrado foi de 1,304 mmol/g a 85 °C para a amostra S.81.50P. Conforme já esperado, a amostra S.81-60P estava claramente comprometida devido ao excesso de amina (Figura 14) e um baixo desempenho em relação a captura de CO₂ comprova tal constatação.

Para as amostras com impregnação de TEPA, o melhor resultado obtido foi para a impregnação S.81-60T, que apresentou a maior concentração de CO₂ na fase adsorvida de 2,086

mmol/g. Como 60% foi o maior valor de impregnação dentro do planejamento de ensaios propostos e o melhor resultado obtido, um teste adicional com 70% de TEPA foi realizado. Entretanto, além das condições físicas do material se apresentarem inadequadas com excesso de amina evidente, onde na mesma pressão parcial de CO₂ (0,07 atm) a concentração de CO₂ na fase adsorvida encontrada a 85 °C foi de 1,057 mmol/g.

Sabe-se que a quantidade de amina impregnada deve ser controlada, pois o excesso pode promover limitações difusionais na estrutura de poros, diminuindo a taxa e a concentração de CO₂ na fase adsorvida devido à diminuição na força motriz (locais ativos de amina acessíveis) e o aumento da resistência à transferência de massa do CO₂ (HENAO *et al.*, 2020). Para ambas as aminas impregnadas no suporte desenvolvido esse limite de impregnação foi alcançado.

Para fins de comparação, o mesmo percentual de impregnação foi realizado na amostra SBA-15. O adsorvente SBA-15-50P apresentou concentração de CO₂ na fase adsorvida de 2,642 mmol/g e a SBA-15-60T uma concentração de CO₂ na fase de 3,332 mmol/g, ambas a 85 °C e pressão parcial de CO₂ de 0,07 atm. Com a concentração de CO₂ na fase adsorvida sendo maior para ambas as amostras quando comparadas com o mesmo percentual impregnado no suporte S.81, fica evidente que a estrutura de poros da sílica S.81 é um fator limitante à incorporação das aminas e que afeta diretamente a concentração de CO₂ na fase adsorvida.

Destaca-se que uma diferença ainda mais expressiva foi obtida para a amostra com impregnação de PEI. Acredita-se que a estrutura da PEI ramificada pode estar comprometendo a sua incorporação no suporte desenvolvido. Além de ser observado visualmente que sua saturação no suporte é atingida para percentuais menores que em relação à TEPA, quando a impregnação é realizada em um suporte com maior volume e diâmetro de poros a concentração de CO₂ na fase adsorvida alcançada é duas vezes maior.

Conforme reportado na revisão bibliográfica, é esperado que as amostras com impregnação de TEPA apresentem maior capacidade de adsorção em relação à PEI devido à sua maior afinidade com o CO₂ por conta de sua estrutura de sítios ativos. Entretanto, a justificativa para o uso da segunda está na sua maior estabilidade cíclica, o que será discutido nos ensaios posteriores (GELLES *et al.*, 2020; HU *et al.*, 2020; ZHAO; ZHANG; HAO, 2020; LIU *et al.*, 2019).

Uma comparação com as concentrações de CO₂ na fase adsorvida obtidas para amostras sintetizadas a partir de resíduos disponíveis na literatura é apresentada no Tabela 17.

Ao se comparar os resultados, é necessário estar atento ao método de adsorção, às condições de teste, como pressão parcial do CO₂ e temperatura empregada, e, principalmente, ao adsorvente empregado.

Ao analisar a Tabela 17 fica evidente que o uso de resíduos na síntese de adsorventes não compromete a aplicação desses materiais para captura de CO₂. Entretanto, o método de síntese empregado precisa ser avaliado do ponto de vista econômico e tecnológico, de modo a não inviabilizar sua aplicação em uma futura escala piloto/industrial. É importante destacar que a pressão parcial de CO₂ utilizada varia de acordo com cada autor, e sendo a deste trabalho considerada 0,07 atm pois está dentro de uma faixa de concentração típica de combustão de carvão (entre 0,04 atm – 0,15 atm de CO₂) (YAN *et al.*, 2022).

Tabela 17 – Comparação das concentrações de CO₂ na fase adsorvida obtidas neste trabalho com aquelas presentes na literatura para adsorventes sintetizados a partir de resíduos.

Adsorvente	Resíduo	Condição de Teste	Método de Adsorção	CO ₂ mmol/g	Referência
S.81-60T	CLC	P _{CO2} = 0,07 atm, 85°C	TGA	2,09	Este trabalho
S.81-50P	CLC	P _{CO2} = 0,07 atm, 85°C	TGA	1,30	Este trabalho
FAS-AMP-30	CLC	P _{CO2} = 0,15 atm, 55°C	Leito Fixo	0,60	Kumar <i>et al.</i> (2011)
Cinza leve ativada-25P	CLC	P _{CO2} = 1,00 atm, 70°C	Leito Fixo	0,59	Dindi <i>et al.</i> (2017)
FSBA-15-50P	CLC	P _{CO2} = 1,00 atm, 75°C	TGA	2,50	Chandrasekar, Son e Ahh (2009)
MCM41-60P	CLC	P _{CO2} = 0,15 atm, 75°C	TGA	2,97	Panek <i>et al.</i> (2017)
SBA15-60P	CPC	P _{CO2} = 0,15 atm, 75°C	TGA	3,84	Chen <i>et al.</i> (2010)
TFA-25T	CLC + biomassa	P _{CO2} = 0,15 atm, 60°C	Leito Fixo	1,01	Zhao <i>et al.</i> , (2019)
SiO ₂ -60P	CLC	P _{CO2} = 0,10 atm, 75°C	TGA	3,18	Zhang, Wang e Sun (2014)
CFA-MEA	CLC	P _{CO2} = 0,99 atm, 70 °C	TGA	1,13	Mercedes Maroto-Valer <i>et al</i> (2008)
SiO ₂ -20P	CCA	P _{CO2} = 0,44 atm, 40°C	TGA	0,60	Henao <i>et al.</i> (2020)
SBA15-60P	CCA	P _{CO2} = 0,44 atm, 40°C	TGA	1,13	Henao <i>et al.</i> (2020)
MCM41-50T	CCA	P _{CO2} = 0,10 atm, 70°C	Leito Fixo	2,59	Zeng e Bai (2014)

¹CLC – Cinzas leves de carvão; ²CPC – Cinzas pesadas de carvão; ³CCA – Cinzas de cascas de arroz.

Fonte: elaborado pela autora (2022).

Nenhum dos trabalhos apresentados na literatura utilizou o mesmo método de síntese de sílica a partir de cinzas de carvão para a impregnação de aminas, tornando difícil uma comparação direta com os resultados encontrados no presente trabalho. Métodos semelhantes empregaram a fusão das cinzas com hidróxido de sódio e posterior dissolução, como Kumar *et al.* (2011) que misturaram o produto da fusão das cinzas com hidróxido de sódio em água salina (simulando água do mar) e funcionalizaram com AMP (3-amino-2-metil-propanol), obtendo a concentração de CO₂ na fase adsorvida de 0,602 mmol/g. E também Dindi *et al.* (2017) dissolveram o produto da fusão em água destilada e submetem o produto a solução hidrotermal, e ativaram o material com 25% de PEI (0,59 mmol/g).

De outro modo, outros autores, como Chandrasekar, Son e Ahh (2009) e Panek *et al.* (2017), utilizaram a cinza de carvão para obtenção do silicato de sódio, que posteriormente foi utilizado como fonte de silício na síntese hidrotérmica das sílicas mesoporosas dos tipos SBA-15 e MCM-41, respectivamente. Os resultados obtidos foram 2,50 e 2,97 mmol/g, respectivamente. De mesma forma, Chen *et al.* (2010) sintetizaram sílica SBA-15 a partir de cinzas pesadas de carvão (3,84 mmol/g a 75 °C e 0,15 atm de CO₂), o que evidencia que utilizando agente direcionador é possível alcançar resultados de qualidade superior.

Outros métodos de síntese a partir de cinzas leves de carvão também foram reportados em literaturas, como o empregado por Zhao *et al.* (2019) que produziram um adsorvente a partir das cinzas leves da combustão de carvão com biomassa pela lavagem consecutiva em água destilada e posterior secagem empregando atmosfera de N₂, com emprego de 25% de TEPA (concentração na fase adsorvida de 1,01 mmol/g a 60 °C e 0,15 atm de CO₂). Também Zhang, Wang e Sun (2014) obtiveram sílica pela lixiviação básica da cinza em temperatura de 85 °C, e impregnação com 60% de PEI e obtiveram concentração de CO₂ na fase adsorvida de 3,18 mmol/g a 75 °C e 0,10 atm de CO₂. E como Maroto-Valer *et al.* (2008) que utilizaram cinzas leves com alto teor de carbono e empregaram tratamento ácido (HF/HNO₃/HCl) a 65 °C e depois ativaram a 850 °C e impregnaram com MEA, obtendo concentração de CO₂ na fase adsorvida de 1,132 mmol/g a 70 °C e 1,0 atm de CO₂.

Bons resultados foram alcançados por Henao *et al.* (2020) e Zeng e Bai (2014), que sintetizaram sílica e silicato de sódio a partir de casca de arroz, e funcionalizaram com PEI e TEPA para a obtenção de adsorventes.

Assim, fica evidente que o adsorvente S.81 desenvolvido pela fusão das cinzas com carbonato de sódio, mais barato e mais fácil manipulação que o hidróxido de sódio, seguida de

lixiviação ácida apresenta resultados melhores que os reportados em literaturas para a síntese que não emprega a rota hidrotérmica. Ainda, os resultados apresentando para adsorção de CO₂ estão na mesma ordem de grandeza daqueles que sintetizam sílicas mesoporosas empregando agente direcionador e reação hidrotermal.

4.4.4 Nitrogênio Total e Eficiência da Amina

Uma vez que nem todos os grupos de aminas incorporados estão disponíveis para reagir com CO₂, um parâmetro a ser considerado quando se avalia o desempenho de um adsorvente é a eficiência da amina. Esse parâmetro é definido como a quantidade de CO₂ adsorvida pela quantidade de nitrogênio contida em função da carga de amina no material (mol CO₂/mol N). Considerando apenas a interação química entre o CO₂ e os grupos amina, a eficiência máxima em condições secas deve ser de 0,5 considerando a estequiometria da reação de 1:2 (Equação (1)) (HENAO *et al.*, 2020). Nesta direção, a Tabela 18 apresenta a eficiência das adsorventes em relação à impregnação de aminas.

Tabela 18 – Eficiência das aminas na captura de CO₂.

Amostra	% N mássico	Impregnação mmol N/g	Concentração de CO ₂ na fase adsorvida mmol/g	Eficiência da amina mol CO ₂ /mol N
S.81	0,3740	0,267	0,030	-
S.81-30P	10,274	7,339	0,900	0,123
S.81-40P	13,601	9,715	1,205	0,101
S.81-50P	17,813	12,724	1,307	0,102
S.81-60P	21,348	15,249	0,212	0,014
SBA15-50P	17,124	12,231	2,642	0,261
S.81-30T	10,027	7,163	0,669	0,093
S.81-40T	12,656	9,040	1,287	0,142
S.81-50T	17,051	12,179	2,026	0,166
S.81-60T	20,216	14,440	2,086	0,144
SBA15-60T	20,579	14,669	1,057	0,228

Fonte: elaborado pela autora (2022).

Conforme comentado, as aminas PEI e TEPA apresentam 33,62% e 37,04% de nitrogênio (base mássica) em suas estruturas, respectivamente. Como pode ser observado, o percentual de nitrogênio encontrado para as amostras foi correspondente ao esperado pela impregnação e com o apresentado na literatura. Por exemplo, Zhang *et al.* (2018a) obtiveram percentuais semelhantes para as amostras de SBA-15 com impregnação de TEPA (30% com

resultado de 7,5 mmol N/g e 60% com resultado de 13,49 mmol N/g) e Sanz-Pérez *et al.* (2013) obtiveram resultados com impregnação de SBA-15 com PEI (30% com resultado de 5,8 mmol N/g e 50% com resultado de 8,3 mmol N/g).

O adsorvente S.81.50P obteve a maior concentração de CO₂ na fase adsorvida e a melhor eficiência da amina (1,307 mmol/g e 0,102 mol CO₂/mol N), apesar de que a eficiência pode ser considerada quase igual à obtida para o adsorvente S.81.40P (1,205 mmol/g e 0,101 mol CO₂/mol N). Para a impregnação da TEPA, o melhor resultado de eficiência de amina não foi o melhor resultado de concentração de CO₂ na fase adsorvida. A melhor concentração de CO₂ na fase adsorvida obtida foi com a S.81-60T (2,086 mmol/g e 0,144 mol CO₂/mol N), porém, a melhor eficiência foi a obtida para a impregnação S.81-50T (2,026 mmol/g e 0,166 mol CO₂/mol N). Associando a escolha do percentual empregado com questões econômicas, as amostras com maior eficiência de amina serão avaliadas em operação cíclica juntamente com as amostras com maior concentração de CO₂ na fase adsorvida.

Em comparação com estudos que utilizaram resíduos para síntese de suporte como Panek *et al.* (2017) com impregnação de 60% de PEI (0,26 mol CO₂/mol N), Kumar *et al.*, (2011) com impregnação de 30% de AMP (0,263 mol CO₂/mol N) e Henao *et al.*, (2020) com impregnação de 20% de PEI (0,30 mol CO₂/mol N) os resultados de eficiência de aminas são semelhantes. Entretanto, os estudos que empregaram sílica mesoporosa de caráter comercial, e com os dados estequiométricos, a eficiência obtida para as amostras foi relativamente baixa. De acordo com a Equação 1, a eficiência de teórica pela estequiometria é 0,5 mol CO₂/mol N. Os diversos estudos apresentados na literatura também não atingem essa eficiência máxima com base estequiométrica, porém se encontram mais próximos: SBA-15-60P – 0,37 mol CO₂/mol N (HENAO *et al.*, 2020); SBA-15-60T – 0,366 mol CO₂/mol N (ZHANG *et al.*, 2018a); SBA-15-30P-40T – 0,359 mol CO₂/mol N (ZHAO; ZHANG; HAO, 2020).

A redução da eficiência ocorre devido a aglomeração de aminas nos sítios de adsorção, indicando que, mesmo estando presentes no material, as aminas impregnadas não estão em contato com o CO₂ presente no gás (HENAO *et al.*, 2020). Assim, a baixa eficiência pode estar associada com a estrutura e distribuição do tamanho de poros do material, implicando em preenchimento completo dos poros para percentuais de impregnação de aminas acima de 40%. De acordo com os resultados obtidos pela análise textural, acima desse percentual o material já se encontra totalmente preenchido, bloqueando a entrada de CO₂ nos poros e,

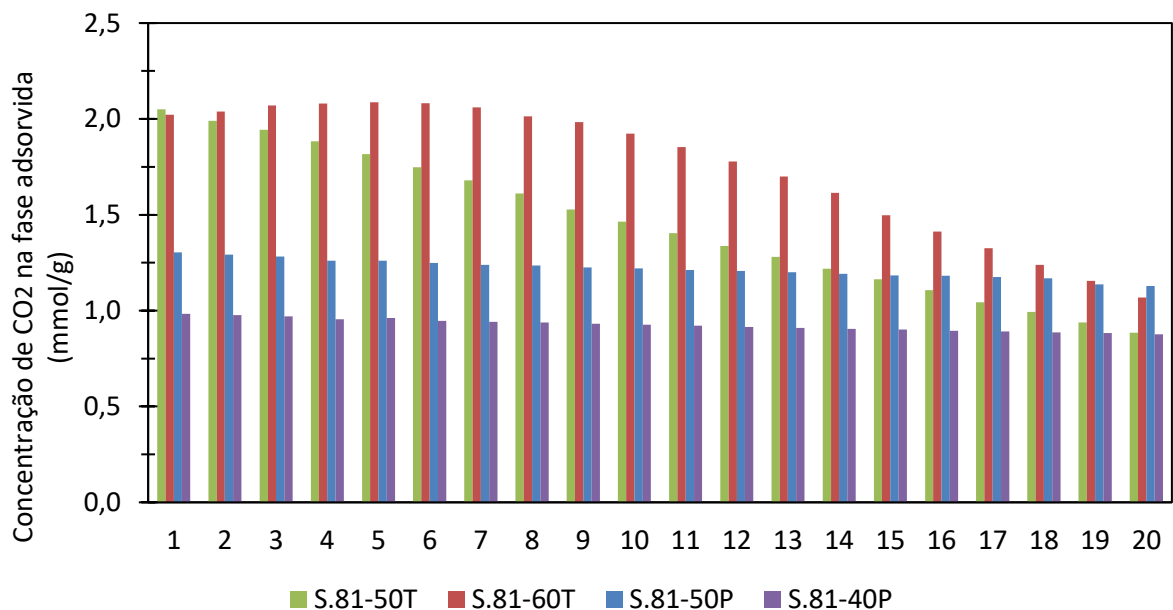
consequentemente, diminuindo a eficiência do adsorvente (HENAO *et al.*, 2020 ZHANG *et al.*, 2018a).

Como para o suporte SBA-15, que foi usado para fins de comparação, a eficiência obtida foi de 0,261 mol CO₂/mol N para a amostra SBA-15-50P e 0,228 mol CO₂/mol N para a amostra SBA-15-60T, os resultados encontrados estão também baixos em relação ao teórico e aos reportados por literaturas, a escolha do método de impregnação também pode ter comprometido o pleno desempenho das aminas na captura de CO₂.

4.5 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE OPERAÇÃO CÍCLICA

De acordo com os resultados de adsorção obtidos para os percentuais de aminas aplicados em diferentes temperaturas de adsorção, quatro amostras que apresentaram melhor desempenho foram selecionadas para a avaliação da concentração de CO₂ na fase adsorvida em operação cíclica, a saber: as amostras S.81.50P e S.81-60T, que apresentaram os melhores resultados de concentração de CO₂ na fase adsorvida, e as amostras S.81.40P e S.81-50T, que apresentaram maior eficiência de aminas. Os resultados do desempenho da adsorção em operação cíclica a 85 °C/105°C são apresentados na Figura 18.

Figura 18 – Resultado da concentração de CO₂ na fase adsorvida em operação cíclica das amostras com impregnação de aminas.



Fonte: elaborado pela autora (2022).

Para as amostras selecionadas, a concentração de CO₂ na fase adsorvida decresce de acordo com os ciclos de adsorção/dessorção. Conforme relatado por Henao *et al.* (2020) isso ocorre em função da evaporação parcial das aminas presentes nos sítios ativos ou também pela não liberação de todo o CO₂ adsorvido.

De forma geral, observa-se que o perfil do comportamento de adsorção é característico a cada uma das aminas. As amostras com impregnação de TEPA apresentam inicialmente maior concentração de CO₂ na fase adsorvida, que foram reduzidas acentuadamente ao longo dos ciclos, sendo que no primeiro ciclo a amostra S.81-50T apresentava concentração na fase adsorvida de 2,026 mmol/g e após 20 ciclos 0,885 mmol/g, totalizando uma redução de 56,8% no seu desempenho; assim como para a amostra S.81-60T, que apresentava concentração na fase adsorvida de 2,086 mmol/g e após 20 ciclos 1,923 mmol/g, totalizando uma redução de 47,1%.

Já para as amostras impregnadas com a PEI, a concentração de CO₂ na fase adsorvida é reduzida, mas não de forma tão acentuada. No primeiro ciclo a amostra S.81-40P apresentava concentração de 1,205 mmol/g e após 20 ciclos 0,926 mmol/g, totalizando uma redução de 10,9%; e a amostra S.81-50P apresentava concentração de 1,307 mmol/g e após 20 ciclos 1,220 mmol/g, totalizando uma redução de 13,4%.

Uma melhor compreensão desses resultados pode ser obtida ao se analisar a Tabela 19, onde observa-se uma maior degradação das amostras com impregnação de TEPA em relação às amostras de PEI, o que impacta diretamente na redução da concentração de CO₂ na fase adsorvida.

Tabela 19 – Avaliação cíclica da redução da concentração de CO₂ na fase adsorvida e da degradação das amostras com impregnação de amina.

	Redução na concentração de CO ₂ na fase adsorvida		Degradação mássica da amostra	
	10 ciclos	20 ciclos	10 ciclos	20 ciclos
S.81-40P	5,80%	10,90%	0,90%	1,13%
S.81-50P	6,40%	13,40%	1,04%	1,45%
S.81-50T	28,60%	56,80%	12,92%	21,53%
S.81-60T	4,90%	47,10%	12,45%	29,15%

Fonte: elaborado pela autora (2022).

Para a avaliação de 20 ciclos, as amostras com impregnação de PEI apresentaram uma redução da massa em cerca de 1% em relação à massa inicial, enquanto as amostras com

impregnação de TEPA uma redução de 20% de massa. Essa diferença de comportamento está relacionada com a maior facilidade de evaporação da TEPA e menor volatilidade da PEI, o que implicou diretamente na redução da concentração de CO₂ na fase adsorvida (SANZ-PÉREZ *et al.*, 2013). Mesmo com essa significativa redução da massa e consequente redução da concentração de CO₂ na fase adsorvida, ao final dos 20 ciclos avaliados os adsorventes com impregnação de TEPA apresentavam resultados semelhantes aos com impregnação de PEI. Para esses 20 ciclos, o uso dos adsorventes com impregnação de TEPA ainda podem ser justificados, entretanto do ponto de vista industrial, e acompanhando o perfil de comportamento dos adsorventes, espera-se que os adsorventes com impregnação de PEI acabem se tornando mais vantajosos quando aplicados em sistemas com maior número de ciclos.

Em uma comparação com os adsorventes sintetizados a partir da impregnação com TEPA, fica evidente que a amostra S.81.50T mostrou uma redução na concentração de CO₂ na fase adsorvida em poucos ciclos em relação à amostra S.81.60T. Isto pode estar relacionado com o fato da segunda amostra possuir um excesso de amina, mantendo concentração de CO₂ na fase adsorvida por mais ciclos. Observa-se, também, que ao final de 20 ciclos essa mesma amostra (S.81-50T) foi a que apresentou maior perda de massa por degradação.

A fim de superar as deficiências apontadas e de associar as propriedades dessas aminas, a impregnação combinada de aminas também foi realizada, sendo que não foram reportadas em literaturas para suportes a base de cinzas a impregnação de forma combinada nesse tipo de suporte. Na Tabela 20 e na Figura 19 são apresentados os resultados obtidos para adsorção cíclica, de eficiência das aminas e de degradação mássica para essas amostras.

Em relação à concentração de CO₂ na fase adsorvida em processos cíclicos dos adsorventes com combinações de aminas, os resultados não foram satisfatórios. Esperava-se uma redução da concentração de CO₂ na fase adsorvida em função da impregnação com a PEI e, conseqüentemente, uma maior estabilidade cíclica. Entretanto, a amostra apresentou uma redução no desempenho em relação a captura de CO₂, em comparação com a S.81-60T, e com o mesmo nível de degradação.

Um possível motivo é que pelo fato de a impregnação ter sido realizada primeiramente com a amina PEI seguida da amina TEPA, a amina PEI pode ter ocupado toda a estrutura dos poros, impossibilitando o acesso da amina TEPA. Esse comportamento pode estar associado tanto à estrutura ramificada da amina PEI quanto ao formato e ao volume de poros do suporte S.81. Essa hipótese justifica a boa concentração de CO₂ na fase adsorvida inicial dos

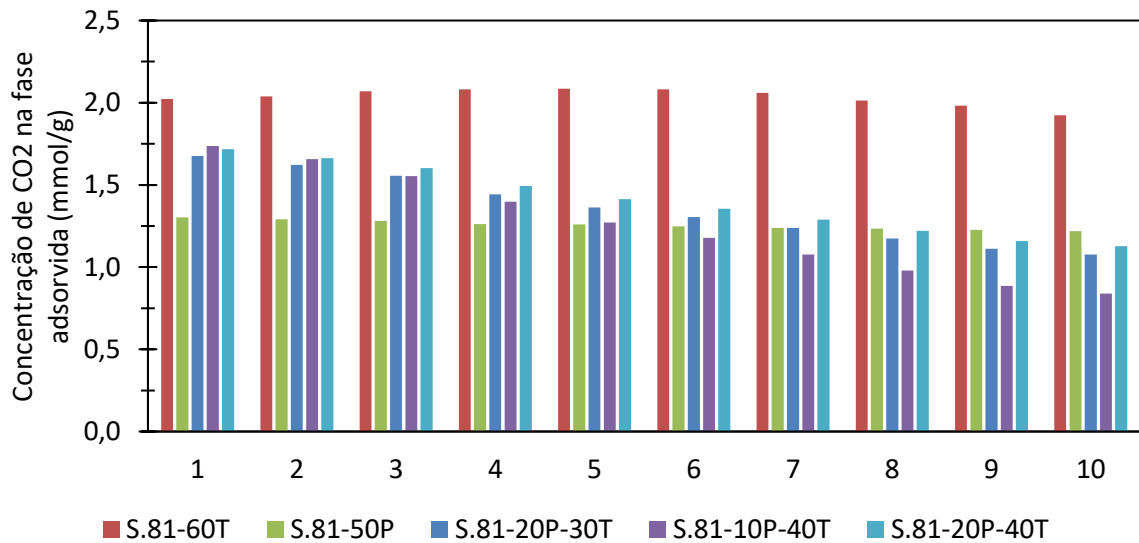
adsorventes e a elevada degradação do material e redução na concentração de CO₂ na fase adsorvida.

Tabela 20 – Concentração de CO₂ na fase adsorvida em mmol/g em operação cíclica das amostras com impregnação de aminas combinadas.

Amostra	S.81-50P	S.81-60T	S.81-20P-30T	S.81-10P-40T	S.81-20P-40T
Ciclo 1 (mmol/g)	1,304	2,022	1,677	1,736	1,677
Ciclo 2 (mmol/g)	1,292	2,039	1,621	1,657	1,621
Ciclo 3 (mmol/g)	1,282	2,071	1,556	1,554	1,556
Ciclo 4 (mmol/g)	1,261	2,081	1,444	1,398	1,444
Ciclo 5 (mmol/g)	1,260	2,086	1,363	1,271	1,363
Ciclo 6 (mmol/g)	1,249	2,082	1,305	1,179	1,305
Ciclo 7 (mmol/g)	1,239	2,061	1,239	1,076	1,239
Ciclo 8 (mmol/g)	1,235	2,013	1,174	0,979	1,174
Ciclo 9 (mmol/g)	1,226	1,983	1,112	0,885	1,112
Ciclo 10 (mmol/g)	1,220	1,923	1,078	0,840	1,078
Nitrogênio (mmol/g)	12,179	14,440	9,998	10,346	10,231
Eficiência da amina	0,102	0,144	0,155	0,157	0,158
Redução na concentração de CO ₂ na fase adsorvida (%)	6,400	4,900	35,700	51,600	34,400
Degradação mássica da amostra (%)	0,900	12,450	12,360	18,110	12,800

Fonte: elaborado pela autora (2022).

Figura 19 – Capacidade de operação cíclica das amostras com impregnação de aminas combinadas.



Fonte: elaborado pela autora (2022).

Um comparativo entre os resultados desse trabalho com os da literatura é apresentado na Tabela 21, considerando tanto a impregnação isolada quanto combinada. Novamente destaca-se que a capacidade de adsorção cíclica está associada ao número de ciclos empregados na avaliação e às condições empregadas na regeneração, conforme apresentado na Tabela 21.

Tabela 21 – Comparativo entre os resultados obtidos neste trabalho e os presentes na literatura para operação cíclica de amostras com impregnação de aminas.

Adsorvente	Ciclos	Redução da concentração de CO ₂ na fase adsorvida (%)	Adsorção (°C)	Dessorção (°C)	Referência
S.81-50P	10	6,4	85	105	Este trabalho
S.81-50P	20	13,4	85	105	Este trabalho
Sílica-PEI					
Sílica-APTES-PEI	4	30,0 10,0	25	105	Choi, Gray e Jones (2011)
SBA-15- 20P Cinza	3	6,8	40	110	Henao <i>et al.</i> (2020)
Lixiviada + PEI	100	15,0	75	100	Zhang, Wang e Sun (2014)
S.81-60T	10	4,9	85	105	Este trabalho
S.81-60T	20	47,1	85	105	Este trabalho
TFA-25T	5	5,9	60	110	Zhao <i>et al.</i> (2019)
SBA15-60T	9	12	75	105	Zhang <i>et al.</i> (2018a)
HPS-60T	10	6,1	75	100	Zhang, Zhao e Xu (2017)
HMS-75T	10	18,9	90	100	Yan <i>et al.</i> (2022)
S.81-20P-30T	10	35,7	85	105	Este trabalho
S.81-10P-40T	10	51,6	85	105	Este trabalho
S.81-20P-40T	10	34,4	85	105	Este trabalho
SBA-15-30P-40T	15	13,4	75	105	Zhao, Zhang e Hao (2020)
SBA-15-30P-50T	15	15,4	75	105	Zhao, Zhang e Hao (2020)
SBA-15-40P-20T	15	9,2	75	105	Zhao, Zhang e Hao (2020)
SBA-15-40P-30T	15	10,6	75	105	Zhao, Zhang e Hao (2020)
MCF – 70P	50	3,8	70	100	Liu <i>et al.</i> (2019)
MCF– 42P-28T	50	3,4	70	100	Liu <i>et al.</i> (2019)

Fonte: elaborado pela autora (2022).

Para as amostras com impregnação de PEI os resultados encontrados para 10 ciclos (6,4%) e na sequência para 20 ciclos (13,8%) foram melhores que os apresentados em literatura, como em comparação com Choi, Gray e Jones (2011) que perderam 30% da capacidade em 4 ciclos e com Henao *et al.*, 2020 que perderam 6,8% em 3 ciclos.

Para as amostras impregnadas com TEPA fica ainda mais evidente o impacto do número de ciclos na avaliação, sendo que para 10 ciclos a amostra perdeu 4,9% da capacidade e em 20 ciclos a perda subiu para 47,1%. Na comparação para 10 ciclos, o resultado encontrado é superior aos reportados em literaturas para as mesmas condições, como por Zhang *et al.*, (2018a) que em 9 ciclos perdeu 12% da capacidade e por Zhao *et al.* (2019) que em 5 ciclos perdeu 5,9% de capacidade.

Entretanto, para as amostras com impregnação combinada de aminas, em 10 ciclos, as amostras com 20% de PEI apresentaram redução de 35,7% (S.81-20P-30T) e 34,4% (S.81-20P-40T), resultado superior ao encontrado para a amostra com apenas 10% de PEI (S.81-10P-40T). Isso leva a acreditar que o método de impregnação sequencial empregado, onde primeiro a PEI é impregnada e depois a TEPA, pode estar interferindo diretamente na acessibilidade dessas aminas na estrutura de poros do suporte. Esse método foi semelhante ao empregado por Zhao *et al.* (2020), trabalho que obteve máxima redução de 15,4% em 15 ciclos.

De modo geral, ao avaliar cada um desses adsorventes, fica evidente a possibilidade de aplicação em sistemas de captura de CO₂, principalmente naqueles com regeneração por oxilação de temperatura (TSA). Indica-se a possibilidade de trabalho com mais de um dos adsorventes sintetizados, estando a escolha desses associadas principalmente ao sistema e às condições em que serão aplicados, como por exemplo o adsorvente S.81-60T para um sistema com baixo número de ciclos de adsorção/dessorção e o S.81-50P para um sistema com elevado número de ciclos.

5 CONCLUSÕES

A caracterização das cinzas indicou estrutura predominantemente amorfa, apesar da presença de fases cristalinas típicas, como quartzo, mulita e hematita. Além disso, o alto teor de SiO₂, 58,71%, possibilita que o material seja empregado na síntese de sílica amorfa.

Os testes realizados visando estabelecer os parâmetros fixos da fusão alcalina mostraram que as melhores condições experimentais são: relação cinza/Na₂CO₃ de 1:0,5, temperatura de 850 °C e tempo de fusão de 1 h. Em relação à cinza bruta, que inicialmente continha as estruturas de quartzo, mulita e hematita, mostrou uma redução na intensidade e na quantidade de picos após a fusão e sem a presença da hematita. Observou-se, também, a formação da estrutura da nefelina (NaAlSiO₄), silicato solúvel que posteriormente foi lixiviado com maior facilidade.

Após a fusão, o material foi submetido a lixiviação. Os resultados obtidos com base no planejamento experimental indicaram a condição de lixiviação empregando HCl com concentração 8 M por 1 h em temperatura ambiente como a mais adequada, produzindo a amostra S.81. A amostra S.81 apresentou percentual de silício de 80% e rendimento mássico de 57%. As propriedades texturais em relação às cinzas leves foram significativamente melhoradas, apresentando área superficial específica superior a 200 m²/g e volume de poros superior a 0,16 cm³/g, além de estrutura de microporos.

A impregnação com as aminas TEPA e PEI foi realizada com sucesso, sendo comprovado pelos resultados de FTIR, nitrogênio total e pela redução das propriedades texturais em relação ao preenchimento dos poros com aminas. Os melhores resultados de captura de CO₂ para a impregnação com PEI e TEPA, foram para as amostras S.81-50P e S.81-60T, sendo as concentrações de CO₂ na fase adsorvida encontradas de 1,307 mmol/g e 2,086 mmol/g, respectivamente. Esses resultados são excelentes quando comparados com outras literaturas que desenvolveram adsorventes a base de resíduos para a impregnação de aminas. Quando se compara com o suporte SBA-15, esses resultados poderiam ser melhores. Entretanto do ponto de vista ambiental, econômico e tecnológico, a síntese empregando resíduos e não utilizando a rota hidrotérmica é considerada de alto potencial.

Entretanto, em relação a eficiência de amina, os resultados obtidos estão abaixo da eficiência teórica estequiométrica (0,5 mol CO₂/mol N), sendo S.81.50P o valor de 0,102 mol CO₂/mol N e para a amostra S.81.60T o valor de 0,166 mol CO₂/mol N. Isso pode estar principalmente associado à estrutura de poros da sílica obtida, que diferentemente das principais

sílicas comerciais que são mesoporosas, apresenta estrutura de poros microporosa, podendo estar limitando a acessibilidade das aminas presentes. Somado a isso, assim como para o suporte sintetizado a partir de cinzas (S.81), os resultados obtidos de eficiência de amina também para a amostra comercial SBA-15, o que pode indicar que melhorias por meio de modificações no processo de impregnação das aminas podem ser alcançadas.

Para as diferentes temperaturas avaliadas, a de 85 °C foi a que apresentou melhores resultados de captura, o que torna a utilização do adsorvente ainda mais atrativa para aplicação em processo TSA. Isso porque, o gás de exaustão que sai do processo de combustão está quente, não necessitando uma troca térmica tão acentuada.

A avaliação da capacidade de operação cíclica evidenciou o que vem sendo reportado na literatura, isto é, as amostras impregnadas com PEI, apesar de apresentarem menor capacidade de adsorção, apresentaram maior estabilidade ao longo dos ciclos avaliados. Assim, ao longo dos 20 ciclos as amostras com impregnação de TEPA mostraram uma perda de mais de 20% de massa, o que promoveu uma redução de cerca de 50% na capacidade de adsorção. De forma muito mais sutil, as amostras impregnadas com PEI apresentaram perda de menos de 2% de massa, mantendo mais de 85% de sua capacidade de adsorção.

Uma proposta de impregnação de aminas de forma combinada foi realizada. Entretanto, os resultados obtidos não foram satisfatórios, principalmente quando comparados com os que já haviam sido obtidos para esse trabalho para a impregnação de forma isolada. Na temperatura de 85 °C e 1 ciclo de adsorção, os resultados encontrados se mantiveram dentro da faixa de valores prevista para a mistura PEI com TEPA. Porém, a degradação da amostra foi muito superior em comparação com as das amostras com aminas puras. Isso pode estar associado com o método de impregnação adotado, onde foi aplicado a impregnação sequencial da PEI, e posteriormente da TEPA.

Considerando o ponto de vista ambiental e econômico, os adsorventes sintetizados empregando resíduos apresentam potencial para aplicação em captura de CO₂ de gases de exaustão de plantas térmicas de carvão e com possibilidade de síntese em processos de escala industrial. Assim como nesse trabalho esforços são realizados para sintetizar adsorventes sem o emprego da reação hidrotermal, visto que é uma etapa com intenso uso de energia.

REFERÊNCIAS

- AFFANDI, S. *et al.* A facile method for production of high-purity silica xerogels from bagasse ash. **Advanced Powder Technology**, v. 20, n. 5, p. 468–472, 2009.
- ANYANWU, J. T.; WANG, Y.; YANG, R. T. SBA-15 Functionalized with Amines in the Presence of Water: Applications to CO₂ Capture and Natural Gas Desulfurization. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 60, n. 17, p. 6277–6286, 2021.
- APHANE, M. E. *et al.* Preparation of Sodium Silicate Solutions and Silica Nanoparticles from South African Coal Fly Ash. **Waste and Biomass Valorization**, v. 11, n. 8, p. 4403–4417, 2020.
- AQUINO, T. F. *et al.* CO₂ adsorption capacity of zeolites synthesized from coal fly ashes. **Fuel**, v. 276, n. Maio, p. 118143, 2020.
- AQUINO, T. F. **Síntese de Zeólitas do Tipo X a Partir de Cinzas Volantes e de Fundo de Carvão Mineral para a Captura de CO₂**. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.
- ARSTAD, B. *et al.* Design, Construction, Adsorbents and Testing of a Moving Bed Temperature Swing Adsorption (MBTSA) Reactor for Post Combustion CO₂ Capture. **SSRN Electronic Journal**, n. Outubro, p. 1–7, 2020.
- ASTM D7348-13. **Standard test methods for loss on ignition (LOI) of solid combustion residues**. ASTM International: West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 2013.
- AZAT, S. *et al.* Sustainable production of pure silica from rice husk waste in Kazakhstan. **Journal of Cleaner Production**, v. 217, p. 352–359, 2019.
- BHAGIYALAKSHMI, M. *et al.* Utilization of rice husk ash as silica source for the synthesis of mesoporous silicas and their application to CO₂ adsorption through TREN/TEPA grafting. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 928–938, 2010.
- BOONPOKE, A. *et al.* Enhancement of Carbon Dioxide Capture by amine-modified rice husk mesoporous materials. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 35, n. 6, p. 6–13, 2016.
- CECILIA, J. A. *et al.* Insights into CO₂ adsorption in amino-functionalized SBA-15 synthesized at different aging temperature. **Adsorption**, v. 26, n. 2, p. 225–240, 2020.
- CHEN, C. *et al.* Rational design of silicas with meso-macroporosity as supports for high-performance solid amine CO₂ adsorbents. **Energy**, v. 214, p. 119093, 2021.
- CHEN, C. *et al.* Synthesis of mesoporous silica from bottom ash and its application for CO₂ sorption. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 27, n. 3, p. 1010–1014, 2010.

CHOI, S.; GRAY, M. L.; JONES, C. W. Amine-tethered solid adsorbents coupling high adsorption capacity and regenerability for CO₂ capture from ambient air. **Chemistry Sustainability Energy Materials**, v. 4, n. 5, p. 628–635, 2011.

DAI, S. *et al.* Mineralogical and geochemical compositions of the coal in the Guanbanwusu Mine, Inner Mongolia, China: Further evidence for the existence of an Al (Ga and REE) ore deposit in the Jungar Coalfield. **International Journal of Coal Geology**, v. 98, p. 10–40, 2012.

Diamante Geração de Energia Ltda. Relatório Anual de Monitoramento Ambiental: CTJL-CEUT-ANUAL-2019. 2020. Disponível em: <https://www.engie.com.br/uploads/2018/11/UTLC-CEUT-QAR-TRI-02-2020.pdf>. Acesso em: 02 set. 2022.

CHANDRASEKAR, G; SON, W. J.; AHH, W. Synthesis of mesoporous materials SBA-15 and CMK-3 from fly ash and their application for CO₂ adsorption. **Journal Porous of Materials**, v. 16, p. 545–551, 2009.

CHENG, Y. *et al.* Effect of surface modification on physical properties of silica aerogels derived from fly ash acid sludge. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 490, p. 200–206, 2016.

DHOKTE, A. O. *et al.* Synthesis, characterization of mesoporous silica materials from waste coal fly ash for the classical Mannich reaction. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 17, n. 4, p. 742–746, 2011.

DINDI, A. *et al.* Applications of fly ash for CO₂ capture, utilization, and storage. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 29, n. Junho 2018, p. 82–102, 2019.

DINDI, A. *et al.* Effect of PEI Impregnation on the CO₂ Capture Performance of Activated Fly Ash. **Energy Procedia**, v. 114, n. Novembro 2016, p. 2243–2251, 2017.

DINDI, A.; QUANG, D. V.; ABU-ZAHRA, M. R. M. CO₂ Adsorption Testing on Fly Ash Derived Cancrinite-type Zeolite and its Amine-Functionalized Derivatives. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 00, n. 00, p. 1–12, 2018.

DOS SANTOS, G. C. *et al.* CO₂ adsorption in a zeolite-based bench scale moving bed prototype: Experimental and theoretical investigation. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 171, p. 225–236, 2021.

ESTEVAM, S. T. **Síntese de Zeólita Potássica do Tipo Merlinoíta a Partir de Cinzas Leves de Carvão Mineral para Aplicação como Fertilizante**. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2020.

FENG, W. *et al.* Synthesis of high quality zeolites from coal fly ash: Mobility of hazardous elements and environmental applications. **Journal of Cleaner Production**, v. 202, p. 390–400, 2018.

FILHA, V. L. **Sílicas Mesoporosas SBA-15 Modificadas com Aminas Cíclicas – Síntese, Caracterização e Adsorção de Cátions**. 2011. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

FYTIANOS, G. et al. Effect of MEA's degradation products on corrosion at CO₂ capture plants. **Energy Procedia**, v. 63, n. Dezembro, p. 1869–1875, 2014.

GELLES, T. *et al.* Recent advances in development of amine functionalized adsorbents for CO₂ capture. **Adsorption**, v. 26, p.5-50, 2020.

Global CCS Institute. Status of CCS 2021: CCS Accelerating to net zero. 2021. Disponível em: <https://www.globalccsinstitute.com/resources/global-status-report>. Acesso em: 22 jun. 2022.

GUO, X. *et al.* Functionalization of hierarchically porous silica monoliths with polyethyleneimine (PEI) for CO₂ adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 245, p. 51–57, 2017.

GUO, Y. *et al.* Optimization of CO₂ Adsorption on Solid-Supported Amines and Thermal Regeneration Mode Comparison. **American Chemical Society Omega**, v. 5, n. 17, p. 9641–9648, 2020.

GUPTA, P. K. *et al.* Coal fly ash-derived mesoporous SBA-15 as support material for production of liquid hydrocarbon through Fischer–Tropsch route. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 15, n. 4, p. 1–11, 2020.

HENAO, W. *et al.* Insights into the CO₂ capture over amine-functionalized mesoporous silica adsorbents derived from rice husk ash. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104362, 2020.

HU, T. *et al.* Synthesis of zeolites Na-A and Na-X from tablet compressed and calcinated coal fly ash. **Royal Society Open Science**, v. 4, n. 10, 2017.

HU, X. (ERIC) *et al.* A review of N-functionalized solid adsorbents for post-combustion CO₂ capture. **Applied Energy**, v. 260, n. Novembro 2019, p. 114244, 2020.

KISHOR, R.; GHOSHAL, A. K. Amine-Modified Mesoporous Silica for CO₂ Adsorption: The Role of Structural Parameters. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 20, p. 6078–6087, 2017.

KISHOR, R.; GHOSHAL, A. K. High molecular weight polyethyleneimine functionalized three dimensional mesoporous silica for regenerable CO₂ separation. **Chemical Engineering Journal**, v. 300, p. 236–244, 2016.

KOYTSOUMPA, E. I.; BERGINS, C.; KAKARAS, E. The CO₂ economy: Review of CO₂ capture and reuse technologies. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 132, n. Julho 2017, p. 3–16, 2018.

KUMAR, V. *et al.* Functionalized Fly Ash Based Alumino-Silicates for Capture of Carbon Dioxide. **Energy & Fuel**, v. 25, p. 4854-4861, 2011.

KUMAR, P. *et al.* Mesoporous materials prepared using coal fly ash as the silicon and aluminium source. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 12, p. 3285–3290, 2001.

LEE, Y. R. *et al.* Synthesis of nanoporous materials via recycling coal fly ash and other solid wastes: A mini review. **Chemical Engineering Journal**, v. 317, p. 821–843, 2017.

LI, C. C.; QIAO, X. C. A new approach to prepare mesoporous silica using coal fly ash. **Chemical Engineering Journal**, v. 302, p. 388–394, 2016.

LIU, X. *et al.* Mesocellular silica foam supported polyamine adsorbents for dry CO₂ scrubbing: Performance of single versus blended polyamines for impregnation. **Applied Energy**, v. 255, p. 113643, 2019.

LIU, L. *et al.* Performance of Polyethyleneimine-Impregnated Silica for Post-Combustion Carbon Dioxide Capture. **Separation and Purification Technology**, v. 266, n. Março, p. 118582, 2021.

MAJCHRZAK-KUCĘBA, I.; NOWAK, W. Characterization of MCM-41 mesoporous materials derived from polish fly ashes. **International Journal of Mineral Processing**, v. 101, n. 1–4, p. 100–111, 2011.

MERCEDES MAROTO-VALER, M. *et al.* Sorbents for CO₂ capture from high carbon fly ashes. **Waste Management**, v. 28, n. 11, p. 2320–2328, 2008.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. Planejamento de Experimentos usando o Statistica. 2. ed. Rio de Janeiro, 2003.

MORALES-OSPINO, R. *et al.* Assessment of CO₂ desorption from 13X zeolite for a prospective TSA process. **Adsorption**, v. 26, n. 5, p. 813–824, 2020.

MORALES-OSPINO, R. *et al.* Parametric Analysis of a Moving Bed Temperature Swing Adsorption (MBTSA) Process for Postcombustion CO₂ Capture. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 60, n. 29, p. 10736–10752, 2021.

OCHEDEI, F. O.; LIU, Y.; ADEWUYI, Y. G. State-of-the-art review on capture of CO₂ using adsorbents prepared from waste materials. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 139, p. 1–25, 2020.

OJEDA, M. *et al.* Novel Amine-impregnated Mesostructured Silica Materials for CO₂ Capture. **Energy Procedia**, v. 114, p. 2252–2258, 2017.

OSMAN, A. I. *et al.* Recent advances in carbon capture storage and utilization technologies a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, p. 797-849, 2021.

- PAN, J. *et al.* Recovery of rare earth elements from coal fly ash through sequential chemical roasting, water leaching, and acid leaching processes. **Journal of Cleaner Production**, v. 284, p. 124725, 2021.
- PANEK, R. *et al.* Fly ash-derived MCM-41 as a low-cost silica support for polyethyleneimine in post-combustion CO₂ capture. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 22, p. 81–90, 2017.
- PARK, J. E. *et al.* CO₂ capture and MWCNTs synthesis using mesoporous silica and zeolite 13X collectively prepared from bottom ash. **Catalysis Today**, v. 190, n. 1, p. 15–22, 2012.
- PETROVIC, B.; GORBOUNOV, M.; MASOUDI SOLTANI, S. Influence of surface modification on selective CO₂ adsorption: A technical review on mechanisms and methods. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 312, n. Outubro 2020, p. 110751, 2021.
- RAMANATHAN, S. *et al.* Nanostructured aluminosilicate from fly ash: Potential approach in waste utilization for industrial and medical applications. **Journal of Cleaner Production**, v. 253, p. 119923, 2020.
- SANTIAGO, R. G. *et al.* Evaluation of the thermal regeneration of an amine-grafted mesoporous silica used for CO₂/N₂ separation. **Adsorption**, v. 26, n. 2, p. 203–215, 2020.
- SANZ-PÉREZ, E. S. *et al.* CO₂ adsorption performance of amino-functionalized SBA-15 under post-combustion conditions. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 17, p. 366–375, 2013.
- SANZ-PÉREZ, E. S. *et al.* Reuse and recycling of amine-functionalized silica materials for CO₂ adsorption. **Energy & Fuels**, v. 308, p. 1021–1033, 2017.
- SPENIK, J. L. *et al.* Cyclic Tests in Batch Mode of CO₂ Adsorption and Regeneration with Sorbent Consisting of Immobilized Amine on a Mesoporous Silica. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 20, p. 5388–5397, 2015.
- TANG, M. *et al.* Study on extraction of rare earth elements from coal fly ash through alkali fusion – Acid leaching. **Minerals Engineering**, v. 136, p. 36–42, 2019.
- UCHÔA, A. F. J. **Síntese de Sílica Mesoporosa SBA-15 para Teste de Sorção de Metais Pesados**. 2011. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.
- VAIBHAV, V.; VIJAYALAKSHMI, U.; ROOPAN, S. M. Agricultural waste as a source for the production of silica nanoparticles. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 139, p. 515–520, 2015.
- VARGHESE, A. M.; KARANIKOLOS, G. N. CO₂ capture adsorbents functionalized by amine – bearing polymers: A review. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 96, n. Fevereiro, p. 103005, 2020.
- VERRECCHIA, G. *et al.* Study of the parameters of zeolites synthesis from coal fly ash in order to optimize their CO₂ adsorption. **Fuel**, v. 276, n. Janeiro, p. 118041, 2020.

VIEIRA, F. G. **Síntese de Sílica Amorfa Precipitada a Partir de Cinzas Volantes de Carvão Mineral**. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2020.

WANG, C. *et al.* High value-added applications of coal fly ash in the form of porous materials: A review. **Ceramics International**, v. 47, n. 16, p. 22302–22315, 2021.

WANG, X. *et al.* A solid molecular basket sorbent for CO₂ capture from gas streams with low CO₂ concentration under ambient conditions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, p. 1485–1492, 2012.

WANG, X.; CHEN, L.; GUO, Q. Development of hybrid amine-functionalized MCM-41 sorbents for CO₂ capture. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 573–581, 2015.

WANG, Y. *et al.* Mechanism and kinetics of CO₂ adsorption for TEPA-impregnated hierarchical mesoporous carbon in the presence of water vapor. **Powder Technology**, v. 368, p. 227–236, 2020.

WILCOX, Jennifer. **Carbon Capture**. New York: Springer Science, 2012. 323 p.

WILFONG, W. C. *et al.* Pelletization of Immobilized Amine Carbon Dioxide Sorbents with Fly Ash and Poly (vinyl chloride). **Energy Technology**, v. 4, n. 5, p. 610–619, 2016.

YAN, H. *et al.* High CO₂ adsorption on amine-functionalized improved macro-/mesoporous multimodal pore silica. **Fuel**, v. 315, p. 123195, 2022.

ZENG, W.; BAI, H. Swelling-agent-free synthesis of rice husk derived silica materials with large mesopores for efficient CO₂ capture. **Chemical Engineering Journal**, v. 251, p. 1–9, 2014.

ZHANG, G. *et al.* A novel amine double functionalized adsorbent for carbon dioxide capture using original mesoporous silica molecular sieves as support. **Separation and Purification Technology**, v. 209, p. 516–527, 2019.

ZHANG, G. *et al.* Amine-modified SBA-15(P): A promising adsorbent for CO₂ capture. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 24, p. 22–33, 2018a.

ZHANG, G.; ZHAO, P.; XU, Y. Development of amine-functionalized hierarchically porous silica for CO₂ capture. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 54, p. 59–68, 2017.

ZHANG, H. *et al.* Structural parameters to consider in selecting silica supports for polyethylenimine based CO₂ solid adsorbents. Importance of pore size. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 26, p. 246–253, 2018b.

ZHANG, L. *et al.* CO₂ capture over molecular basket sorbents: Effects of SiO₂ supports and PEG additive. **Journal of Energy Chemistry**, v. 26, n. 5, p. 1030–1038, 2017.

ZHANG, W.; YANG, X.; HONAKER, R. Q. Association characteristic study and preliminary recovery investigation of rare earth elements from Fire Clay seam coal middlings. **Fuel**, v. 215, p. 551–560, 2018.

ZHANG, Z.; WANG, B.; SUN, Q. Fly Ash-derived Solid Amine Sorbents for CO₂ Capture from Flue Gas. **Energy Procedia**, v. 63, p. 2367–2373, 2014.

ZHAO, C. *et al.* Enhanced CO₂ sorption capacity of amine-tethered fly ash residues derived from co-firing of coal and biomass blends. **Applied Energy**, v. 242, n. Março, p. 453–461, 2019.

ZHAO, P.; ZHANG, G.; HAO, L. A novel blended amine functionalized porous silica adsorbent for carbon dioxide capture. **Adsorption**, v. 26, n. 5, p. 749–764, 2020.