UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

Síntese, caracterização e aplicação de MCM-41 funcionalizado com di-isopropilamina no processo de adsorção do dióxido de carbono

Marcela Nascimento Barbosa

Dissertação de Mestrado
Natal/RN, agosto de 2009

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

Marcela Nascimento Barbosa

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE MCM-41 FUNCIONALIZADO COM DI-ISOPROPILAMINA NO PROCESSO DE ADSORÇÃO DO DIÓXIDO DE CARBONO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Souza de Araujo

NATAL-RN

2009

Divisão de Serviços Técnicos

Catalogação da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Setorial de Química

Barbosa, Marcela Nascimento.

Síntese, caracterização e aplicação de MCM-41 funcionalizado com di-isopropilamina no processo de adsorção do dióxido de carbono / Marcela Nascimento Barbosa. Natal, RN, 2009.
104 f.

Orientador: Antonio Souza de Araujo.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química.

1. Adsorção – Dissertação. 2. Adsorção de CO_2 – Dissertação 3. Peneiras moleculares mesoporosas – Dissertação. 4. Amina - Dissertação. I. Araújo, Antonio Souza de. II. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. III. Título.

RN/UFRN/BSE- Química CDU 544.723.2

MARCELA NASCIMENTO BARBOSA

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE MCM-41 FUNCIONALIZADO COM DI-ISOPROPILAMINA NO PROCESSO DE ADSORÇÃO DO DIÓXIDO DE CARBONO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 12 de agosto de 2009.

Comissão Examinadora:

Dr. Antônio Souza de Araujo – UFRN (orientador)

Dr. Valter José Fernandes Junior – UFRN

Dr. Allan Kardec Dualibe Barros Filho – UFMA e ANP

Dedico este trabalho aos meus pais e a minha irmã pelo apoio e exemplo de vida e dignidade, mas em especial a minha mãe a quem devo tudo, pelos ensinamentos da vida, amor, fé e pela educação que me deste. Sou o que sou hoje devido a essa educação.

Ao meu orientador Prof. Dr. Antonio Souza de Araujo, minha sincera admiração, respeito, pelos ensinamentos transmitidos, apoio e incentivo durante todos esses anos de convivência, orientando-me pacientemente em todas as horas precisas. Muito obrigada pela oportunidade de realizarmos esse trabalho!

AGRADECIMENTOS

Agradeço a **Deus** por ter me dado força e coragem para chegar ao final desse trabalho e por ele ter colocado em meu caminho pessoas tão amigas e especiais.

Aos meus pais, **Mário Barbosa e Célia Maria Barbosa** pelo exemplo de vida e pela educação que me deram. Em especial a minha mãe por ter me dado todo incentivo e toda sua experiência de vida para que eu chegasse a mais uma etapa concretizada da minha vida.

A minha irmã querida **Maricele** por ter me incentivado nos momentos difíceis, pela pessoa inteligente, maravilhosa e amiga.

As minhas avós, **Antônia e Paú,** pelo apoio e carinho por mim.

A meu avô **Pedro Moreira** (***in memorian***) pelo exemplo de homem que sempre foi. Deixo aqui toda a minha admiração e respeito.

Ao Prof. Dr. **Antonio Souza de Araujo**, pela orientação, amizade, paciência e por ter me convidado a fazer parte de seu grupo de pesquisa.

Ao Prof. Dr. **Valter José Fernandes Júnior** pelas informações dadas contribuindo para minha formação.

A todos os amigos do Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes, em destaque a **Amanda, Hellyda, Regina e a Fabíola** pela amizade, e pela realização das análises solicitadas.

A **Anne Gabriella (Gaby), Késia, Maria (Dedeia), Ana, Regineide, Stevie, Solange, Adalgisa**, **Vinícius, João Paulo, Thiago, Larissa** e a todos que fazem parte do Laboratório de Catálise e Petroquímica pelos bons momentos de convivência e amizade.

Ao meu amigo **Marcílio Pelicano** e a sua esposa **Edjane Pelicano** pela realização das análises termogravimétricas.

Ao **Geraldo e Ricardo** pela realização das análises do BET.

A **Aline** pela amizade e ajuda durante a etapa de funcionalização das amostras.

As minhas irmãs do coração, **Patrícia** e **Edjane**, pelo incentivo, carinho, amizade, cumplicidade desde o momento que nos conhecemos no LCP.

Aos operadores do DRX e MEV, **Erico e Artejose**, pela realização das medidas necessárias à caracterização das amostras.

Ao **Severino** e **Irani** pela disponibilidade em ajudar sempre que necessário.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa concedida.

Enfim, a todos aqueles que de algum modo contribuíram para a realização deste trabalho direta ou indiretamente.

Resumo

As emissões de CO_2 na atmosfera vêm aumentando sucessivamente devido a vários mecanismos provocados pela ação humana, principalmente como a queima de combustíveis fósseis e processos químicos industriais. Isso leva ao aumento da temperatura média na atmosfera, a qual chamamos de aquecimento global. A busca por novas tecnologias para minimizar os impactos ambientais decorrentes deste fenômeno tem sido investigadas. A captura de CO_2 é uma das alternativas que podem ajudar a diminuir as emissões desses gases. O CO_2 pode ser capturado através do processo de adsorção utilizando adsorventes seletivos para este fim. Foram sintetizados pelo método hidrotérmico, materiais do tipo MCM-41 e Al-MCM-41 na razão molar Si/Al igual a 50. Os géis de sínteses foram preparados partindo de uma fonte de silício, sódio, água destilada e alumínio no caso do Al-MCM-41. O período de síntese dos materiais foi de 5 dias em autoclave a 100ºC. Após esse tempo os materiais foram filtrados, lavados e secos em estufa a 100ºC durante 4 horas, e posteriormente calcinados a 450ºC. Em seguida os materiais calcinados foram funcionalizados com a Di-iso-propilamina (DIPA) através do método de impregnação por via úmida. Foi utilizado 0,5 g de material mesoporoso para 3 mL de DIPA. Os materiais funcionalizados ficaram em um recipiente fechado durante 24 horas, e após esse período foram secos em temperatura ambiente durante 2 horas. Posteriormente foram submetidos a um tratamento térmico a 250ºC durante 1 hora. Estes materiais foram utilizados para o processo de adsorção de CO_2 e foram caracterizados por DRX, FT-IR, BET/BJH, MEV, EDX e TG/DTG. Os ensaios de adsorção de CO_2 foram realizados nas seguintes condições: 100 mg de adsorvente, temperatura de 75ºC sob fluxo de 100 mL/min de CO_2 durante 2 horas. A dessorção do CO_2 foi realizada através da termogravimetria, da temperatura ambiente até 900ºC, sob fluxo de 25 mL/min de He e uma razão de 10ºC/min. Os difratogramas de raios-X para as amostras sintetizadas apresentaram os picos característicos do MCM-41, evidenciando que a estrutura do mesmo foi obtida. Para as amostras funcionalizadas observou-se uma diminuição das intensidades desses picos, consequentemente, uma diminuição do ordenamento estrutural do material. No entanto, a estrutura mesoporosa foi preservada. Os testes de adsorção mostraram que o MCM-41 funcionalizado se apresentou como um material adsorvente promissor, para captura de CO_2, com uma perda de massa referente à dessorção do CO_2 de 7,52 %, enquanto que no Al-MCM-41 funcionalizado não apresentou essa perda.

Palavras Chave: Adsorção de CO_2. Peneiras moleculares mesoporosas. Amina.

Abstract

Emissions of CO_2 in the atmosphere have increased successively by various mechanisms caused by human action, especially as fossil fuel combustion and industrial chemical processes. This leads to the increase in average temperature in the atmosphere, which we call global warming. The search for new technologies to minimize environmental impacts arising from this phenomenon has been investigated. The capture of CO_2 is one of the alternatives that can help reduce emissions of greenhouse gases. The CO_2 can be captured through the process of selective adsorption using adsorbents for this purpose. Were synthesized by hydrothermal method, materials of the type MCM-41 and Al-MCM-41 in the molar ratio Si / Al equal to 50. The synthesis of gels were prepared from a source of silicon, sodium, water and aluminum in the case of Al-MCM-41. The period of synthesis of the materials was 5 days in autoclave at 100°C. After that time materials were filtered, washed and dried in greenhouse at 100 º C for 4 hours and then calcined at 450 º C. Then the calcined material was functionalized with the Di-isopropylamine (DIPA) by the method of wet impregnation. We used 0.5 g of material mesopores to 3.5 mL of DIPA. The materials were functionalized in a closed container for 24 hours, and after this period were dried at brackground temperature for 2 hours. Were subsequently subjected to heat treatment at 250°C for 1 hour. These materials were used for the adsorption of CO2 and were characterized by XRD, FT-IR, BET / BJH, SEM, EDX and TG / DTG. Tests of adsorption of CO_2 was carried out under the following conditions: 100 mg of adsorbent, temperature of 75°C under flow of 100 mL/min of CO_2 for 2 hours. The desorption of CO_2 was carried out by thermogravimetry from ambient temperature to 900ºC under flow of 25 mL min of He and a ratio of 10ºC/min. The difratogramas X-ray for the synthesized samples showed the characteristic peaks of MCM-41, showing that the structure of it was obtained. For samples functionalized there was a decrease of the intensities of these peaks, with a consequent reduction in the structural ordering of the material. However, the structure was preserved mesopores. The adsorption tests showed that the functionalized MCM-41 is presented as a material promising adsorbent, for CO_2 capture, with a loss of mass on the desorption CO_2 of 7,52%, while that in Al-MCM-41 functionalized showed no such loss.

Keywords: Adsorption of CO_2. Mesopores molecular sieves. Amine.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Ilustração do fenômeno de efeito estufa..... 22

Figura 3.2 - Ilustração da tecnologia de Captura e armazenamento de CO_2..... 24

Figura 3.3 - Fluxograma dos diversos processos de Separação de CO_2..... 25

Figura 3.4 - Nomenclatura da adsorção..... 26

Figura 3.5 - Adsorção física: atração entre as moléculas de uma superfície sólida e de um fluido..... 27

Figura 3.6 - Tamanho do poro de peneiras moleculares..... 31

Figura 3.7 - Representação das Fases Estruturais da Família M41S..... 32

Figura 3.8 - Materiais da família M41S: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e difratograma de raios-X com os índices de Miler e as distâncias interplanares: (a) MCM-41, (b) MCM-48 e (c) MCM-50. 33

Figura 3.9 - Representação da isoterma de adsorção/dessorção de N_2 para um material mesoporoso ordenado..... 34

Figura 3.10 - Mecanismo de Formação da Estrutura Hexagonal do MCM-41..... 35

Figura 3.11 - Representação de uma molécula surfactante CTMABr..... 36

Figura 3.12 - Formação do agregado micelar..... 36

Figura 3.13 - Mecanismo de formação do MCM-41..... 38

Figura 3.14 - Representação das estruturas: (A) neutra, para o MCM-41 e (B) após a introdução do alumínio, Al-MCM-41..... 40

Figura 3.15 - Representação do mecanismo de interação do CO_2 com o suporte a base de sílica funcionalizada com amina..... 43

Figura 3.16 - TG (vermelho) e sua derivada, DTG (azul)..... 45

Figura 3.17 - Esquema representativo de um plano cristalino..... 47

Figura 3.18- Representação da estrutura hexagonal do MCM-41..... 48

Figura 3.19 - Representação do esquema de um interferômetro e do seu espectro resultante..... 50

Figura 3.20 - Perfil das histereses de adsorção de nitrogênio..... 52

Figura 3.21 - Figura 3.21. Princípio de funcionamento do MEV..... 54

Figura 3.22 - Representação do princípio de funcionamento do EDS acoplado ao MEV..... 54

Figura 4.1 - Sistema utilizado para a síntese hidrotérmica dos materiais Mesoporosos..... 56
Figura 4.2 - Fluxograma do procedimento de síntese da peneira molecular mesoporosa MCM-41..... 57
Figura 4.3 - Fluxograma do procedimento de síntese das peneiras moleculares mesoporosas Al-MCM-41..... 59
Figura 4.4 - Sistema utilizado para a calcinação das peneiras moleculares mesoporosas MCM-41 e Al-MCM-41. Onde: 1 e 2 – cilindros de nitrogênio e ar sintético respectivamente, 3 – válvula de seleção de gases, 4 – adsorvente para retenção de umidade, 5 – válvula de ajuste de vazão, 6 – forno e 7 – amostra..... 60
Figura 4.5 - Perfil de aquecimento das amostras calcinadas a 450ºC..... 60
Figura 4.6 - Representação da remoção do material orgânico dos poros do MCM-41..... 61
Figura 4.7 - Representação da estrutura química da DIPA..... 61
Figura 4.8 - Fluxograma representativo da obtenção dos materiais adsorventes Mesoporosos..... 62
Figura 4.9 - Termobalança utilizada para as análises termogravimétricas..... 63
Figura 4.10 - Difratograma de raios-X..... 63
Figura 4.11 - Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier..... 64
Figura 4.12 - Equipamento utilizado para as análises das propriedades superficiais dos materiais..... 65
Figura 4.13 - Modelo de um equipamento de EDS acoplado ao MEV..... 66
Figura 4.14 - Sistema utilizado para a adsorção de dióxido de carbono..... 67

Figura 5.1 - Curvas TG/DTG do MCM-41 não calcinada..... 69
Figura 5.2 - Curvas TG/DTG do Al-MCM-41 não calcinada..... 69
Figura 5.3 - Curvas TG/DTG da amostra DIPA-MCM-41..... 71
Figura 5.4 - Curvas TG/DTG da amostra DIPA-Al-MCM-41..... 72
Figura 5.5 - Curvas DTG dos materiais mesoporosos calcinados antes e após a funcionalização com a DIPA..... 73
Figura 5.6 - Difratograma de raios-X da amostra MCM-41 calcinada a 450ºC..... 74
Figura 5.7 - Difratograma de raios-X da amostra Al-MCM-41 calcinada a 450ºC..... 75

Figura 5.8 - Difratograma de raios-X da amostra DIPA-MCM-41 calcinada a 450ºC..... 76
Figura 5.9 - Difratograma de raios-X da amostra DIPA-Al-MCM-41 calcinada a 450ºC..... 76
Figura 5.10 - Espectro de infravermelho para o MCM-41 não calcinado e calcinado..... 78
Figura 5.11 - Espectro de infravermelho para o Al-MCM-41 não calcinado e calcinado..... 78
Figura 5.12 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K do MCM-41 calcinado..... 80
Figura 5.13 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K do Al-MCM-41 calcinado..... 81
Figura 5.14 - Microscopia eletrônica de varredura do MCM-41 calcinado..... 83
Figura 5.15 - Microscopia eletrônica de varredura do Al-MCM-41 calcinado..... 83
Figura 5.16 - Espectro de EDX do MCM-41 calcinado..... 84
Figura 5.17 - Espectro de EDX do Al-MCM-41 calcinado..... 85
Figura 5.18 - Curvas TG/DTG da DIPA-MCM-41 após o tratamento térmico..... 87
Figura 5.19 - Curvas TG/DTG da DIPA-Al-MCM-41 após o tratamento térmico... 87
Figura 5.20 - Formação de grupos silanóis na superfície da sílica e aumento de grupos hidróxidos na presença de água..... 88
Figura 5.21 - Curvas TG/DTG da DIPA-MCM-41 após adsorção de CO_2 a 75ºC... 89
Figura 5.22 - Curvas TG/DTG da DIPA-Al-MCM-41 após adsorção de CO_2 a 75ºC..... 90
Figura 5.23 - Curvas DTG da DIPA-MCM-41 antes e após a adsorção de CO_2 a 75ºC..... 91
Figura 5.24 - Representação da interação da DIPA-MCM-41 com o dióxido de carbono..... 92
Figura 5.25 - Representação do impedimento da interação da DIPA-Al-MCM-41 com o dióxido de carbono..... 93

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Processos ou atividades industriais com elevadas fontes de emissões de CO_2..... 21

Tabela 3.2 - Comparação abreviada dos dois tipos de adsorção..... 28

Tabela 4.1 - Composições molares dos géis de sínteses e sua respectiva razão..... 56

Tabela 5.1 - Faixas de temperatura e das perdas percentuais de massa dos materiais mesoporosos sintetizados..... 70

Tabela 5.2 - Faixas de temperatura e das perdas percentuais de massa dos adsorventes mesoporosos..... 72

Tabela 5.3 - Parâmetros do arranjo hexagonal mesoporoso das amostras puras e impregnadas com DIPA..... 75

Tabela 5.4 - Valores e atribuições relativas aos espectros na região do infravermelho na faixa entre 4000 a 400 cm^{-1} dos materiais mesoporosos na forma não calcinada..... 79

Tabela 5.5 - Propriedades superficiais dos materiais mesoporosos MCM-41 e Al-MCM-41..... 82

Tabela 5.6 - Composição química em percentual de massa obtida pela técnica de EDX do MCM-41 e Al-MCM-41 calcinados..... 85

Tabela 5.7 - Faixas de temperatura e das perdas percentuais de massa dos adsorventes mesoporosos..... 88

Tabela 5.8 - Faixas de temperatura e das perdas percentuais de massa dos adsorventes mesoporosos após adsorção com CO_2..... 91

Tabela 5.9 - Valores da Capacidade de Adsorção de CO_2 de alguns adsorventes encontrados na literatura..... 94

LISTA DE ABREVIATURAS

Al-MCM-41 - Peneira molecular mesoporosa contendo alumínio.

ALPO - Aluminofosfato.

BET - Área superficial conforme Brunauer-Emmett-Teller.

BJH - Barret-Joiyner-Halenda.

CMC - Concentração micelar crítica.

CTMABr - Brometo de cetiltrimetilamônio.

DIPA – Di-isopropilamina.

DSC - Calorimetria exploratória diferencial.

DTA - Análise térmica diferencial.

DRX - Difração de raios-X.

DTG - Termogravimetria derivada.

EDX - Energia dispersiva de raios-X.

FT-IR - Infravermelho com transformada de Fourier

IPCC - *Intergovernmental panel on climate change.*

IUPAC - *International Union of Purê and Applied Chemistry (União internacional de química pura e aplicada).*

IV - Infravermelho.

KBr - Brometo de potássio.

LCT - *Liquid crystal template.*

M41S - Família de materiais mesoporosos que agrega a MCM-41, MCM-48 e MCM-50.

MCM - *Mobil's composition of matter*.

MEV - Microscopia eletrônica de varredura.

MET - Microscopia eletrônica de transmissão.

NMR - Ressonância magnética nuclear.

SAPO - Silicoaluminofosfato.

TG - Termogravimetria.

ZSM - *Zeolite synthetic móbil.*

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 16

2 OBJETIVOS 19

2.1 OBJETIVO GERAL 19

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 19

3 REVISÃO DE LITERATURA 20

3.1 FONTES DE CO_2 20

3.2 EFEITO ESTUFA E AQUECIMENTO GLOBAL 21

3.3 CAPTURA DE CO_2 24

3.4 PROCESSO DE ADSORÇÃO 25

3.5 PENEIRAS MOLECULARES 30

3.6 PENEIRA MOLECULAR DO TIPO MCM-41 32

3.6.1 **Mecanismo de formação do MCM-41** 34

3.6.2 **Fatores que influenciam a síntese do MCM-41** 38

3.6.3 **Incorporação do alumínio na estrutura do MCM-41** 40

3.6.4 **Estabilidade térmica e hidrotérmica do MCM-41** 41

3.6.5 **Aplicações de peneiras mesoporosas do tipo MCM-41** 42

3.7 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO 43

3.7.1 **Análise térmica** 43

3.7.2 **Difração de raios-X** 46

3.7.3 **Espectroscopia na região do infravermelho** 49

3.7.4 **Adsorção de nitrogênio** 51

3.7.5 **Microscopia eletrônica de varredura e Microanálise de raios-X com energia dispersiva** 53

4 MATERIAL E MÉTODO 55

4.1 SÍNTESE HIDROTÉRMICA DOS MATERIAIS 55

4.1.1 **Síntese do MCM-41**..... 56
4.1.2 **Síntese do Al-MCM-41**..... 58
4.2 CALCINAÇÃO DOS MATERIAIS..... 59
4.3 FUNCIONALIZAÇÃO DOS MATERIAIS MESOPOROSOS..... 61
4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS..... 62
4.4.1 **Análise térmica**..... 62
4.4.2 **Difração de raios-X**..... 63
4.4.3 **Espectroscopia na região do infravermelho**..... 64
4.4.4 **Adsorção de nitrogênio**..... 64
4.4.5 **Microscopia eletrônica de varredura e Microanálise de raios-X com energia dispersiva**..... 65
4.5 ESTUDO DE ADSORÇÃO DE CO_2..... 66
5 DISCUSSÃO E RESULTADOS..... 68
5.1 SÍNTESE HIDROTÉRMICA DOS MCM-41 E Al-MCM-41..... 68
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS..... 68
5.2.1 Análise térmica..... 68
5.2.2 Difração de raios-X..... 73
5.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho..... 77
5.2.4 Adsorção de nitrogênio..... 79
5.2.5 Microscopia eletrônica de varredura e Microanálise de raios-X com energia dispersiva..... 82
5.3 ESTUDO DE ADSORÇÃO DE CO_2..... 86
5.3.1 Análise térmica (TG/DTG)..... 86
6 CONCLUSÃO..... 95
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 97
REFERÊNCIAS 98

1 INTRODUÇÃO

Os impactos das mudanças climáticas no cotidiano das pessoas têm levado alguns indivíduos a repensar sua estreita ligação com o mundo natural. Essas mudanças climáticas, que ocorrem de forma mais intensa na baixa troposfera, a camada de 2 a 15 km de altitude da superfície terrestre, geralmente são creditadas ao aumento de gases de efeito estufa na atmosfera, principalmente de gás carbônico, e, portanto, são atribuídas, prioritariamente, à queima de combustíveis fósseis (IPCC, 2005, 2007; LIMA et al., 2001).

A emissão de gases de efeito estufa é resultado tanto de processos naturais como de atividades humanas (emissões de origem antrópica ou antropogênica). Dentre os gases de efeito estufa estão o dióxido de carbônico (CO_2), o metano (CH_4), também conhecido como gás dos pântanos, e o óxido nitroso (N_2O) (COTTON; PIELKE, 1995). As emissões de CO_2 de origem antrópica ocorrem a partir da queima proposital ou acidental de diferentes produtos orgânicos pelo ser humano: carvão, madeira e combustíveis fósseis (óleo diesel, gasolina e outros derivados de petróleo), principalmente. Assim, a geração de CO_2 ocorre em atividades corriqueiras, domésticas, comerciais e industriais (produção de aço, de cimento, de alumínio, de papel), tais como queima de carvão ou de lenha para churrasco ou de madeira em padarias, em cerâmicas e em outras indústrias. Também gera CO_2 o uso de veículos motorizados, como motocicletas, caminhões, automóveis, aviões, tratores e até mesmo aqueles movidos com biocombustíveis.

O aquecimento global é um fenômeno climático de larga extensão devido a elevadas emissões de CO_2 na atmosfera. As consequências desse fenômeno são preocupantes (diminuição da cobertura de gelo, aumento do nível do mar, mudanças dos padrões climáticos), e podem influenciar não somente as atividades humanas, mas também os ecossistemas. Existem muitas técnicas que poderiam ser utilizadas para a redução dos níveis de CO_2 na atmosfera, desde a diminuição do consumo de energia, aumento da eficiência dos equipamentos para conversão e utilização de energia, substituição dos combustíveis por outros com menor conteúdo de carbono (por exemplo, gás natural ao invés de carvão), uso de biocombustíveis e a captura e armazenamento de CO_2, gerado a partir de combustíveis fósseis ou emitidos a partir de correntes gasosas industriais. A captura de CO_2 é uma das maneiras encontradas para reduzir estas emissões. O dióxido de carbono pode ser capturado por uma variedade de técnicas, tais como, absorção por aminas, separação por membranas, separação

criogênica e pelo processo de adsorção. Esta tecnologia não é nova, mas atualmente vem sendo exploradas para minimizar as emissões de CO_2.

A técnica de adsorção para captura de CO_2 é o processo em estudo no presente trabalho. O material utilizado como adsorvente neste processo é um fator chave que apresenta uma influência importante para se obter resultados satisfatórios. Assim, a busca por novos materiais promissores para este estudo, tem sido atualmente investigada.

Materiais mesoporosos com estrutura bem ordenada são o objeto de um número crescente de estudo visando aplicações distintas (CIESLA; SCHUTH, 1999; GALARNEAU et al., 2003; SOUSA et al., 2004). A presença de poros de tamanho uniforme juntamente com os grupos silanóis (≡Si-OH) conferem a estes materiais um potencial interessante para uso como matriz para incorporar uma variedade de espécies químicas, tais como moléculas orgânicas, metais ou polímeros. Com a descoberta da família M41S (BECK et al., 1992) os primeiros sólidos mesoporosos foram sintetizados, os quais mostraram um arranjo de poros ordenados. Dentre os materiais desta família, o MCM-41 tem sido investigado e aplicado em vários processos químicos e é bastante promissor na área de catálise e adsorção. Sua alta área superficial, estrutura hexagonal de mesoporos bem definidos e boa estabilidade térmica são características favoráveis destes materiais para aplicações em diversos processos. É possível, ainda, funcionalizar sua superfície, tornando o material mais eficiente e seletivo como adsorvente. Desta forma, para utilizar esses materiais no processo de adsorção para captura de CO_2, é necessário modificar sua superfície introduzindo grupos funcionais orgânicos adequados, como por exemplo, aminas, com o intuito de obter um adsorvente com elevada capacidade de adsorção e seletividade com o CO_2. As aminas apresentam grande afinidade com as moléculas de CO_2, visto que, trabalhos recentes envolvendo materiais do tipo MCM-41 funcionalizados com grupos aminas mostraram que seu potencial como adsorvente aumentou significativamente (XU et al., 2002).

Neste trabalho foram sintetizados materiais do tipo MCM-41 e Al-MCM-41, pelo método hidrotérmico, e em seguida funcionalizados com a Di-iso-propilamina (DIPA) em sua estrutura com o intuito de obter adsorventes de alta eficiência no processo de adsorção de CO_2.

Os materiais foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios-X (DRX), adsorção de N_2 pelo método BET, espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microanálise de raios-X com energia dispersiva (EDX) e análise térmica (TG/DTG). Os adsorventes

funcionalizados com a DIPA foram testadas e avaliadas através do processo de adsorção de CO_2.

2 OBJETIVO

Neste capítulo segue o objetivo geral, bem como os objetivos específicos do presente trabalho desenvolvido.

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é sintetizar, caracterizar e testar adsorventes mesoporosos, MCM-41 e Al-MCM-41, funcionalizados com amina no processo de adsorção de CO_2 visando à captura do dióxido de carbono emitido de correntes gasosas industriais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Síntese hidrotérmica dos materiais mesoporosos tipo MCM-41 e Al-MCM-41.
- Funcionalização da Di-iso-propilamina (DIPA) nos materiais mesoporosos sintetizados.
- Caracterização dos materiais obtidos por diversas técnicas físico-químicas de análises, tais como: Difração de raios-X (DRX), Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR), Análise termogravimétrica (TG/DTG), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Adsorção de nitrogênio (BET) e Microanálise de raios-X com energia dispersiva (EDX).
- Realizar os ensaios de adsorção de CO_2 com os adsorventes preparados e avaliar suas potencialidades visando à captura do CO_2.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 FONTES DE CO_2

O dióxido de carbono, ou anidrido carbônico, descoberto pelo escocês Joseph Black em 1754, é um composto químico constituído por dois átomos de oxigênio e um átomo de carbono (O=C=O). Estruturalmente, possui geometria linear e de caráter apolar. Por isso as atrações intermoleculares são muito fracas, tornando-se, nas condições ambientais, um gás denominado comercialmente de gás carbônico (KEELING; WHORF, 2005). O dióxido de carbono é essencial à vida no planeta, visto que é um dos compostos fundamentais para a realização da fotossíntese, processo pelo qual os organismos fotossintetizantes transformam a energia solar em energia química. Esta energia química, por sua vez é distribuída para todos os seres vivos por meio da teia alimentar. Este processo é uma das fases do ciclo do carbono e é vital para a manutenção dos seres vivos (LINDSEY, 1993; PIERANTOZZI, 1993). O CO_2 faz parte dos gases de efeito estufa tido como responsáveis pelas mudanças climáticas.

O excesso de dióxido de carbono que é atualmente lançado para a atmosfera resulta da queima de combustíveis fósseis usados na produção de energia (responsável por 29% das emissões de CO_2 no mundo), do processamento de combustíveis (refinarias de petróleo), em instalações de processamento de gás natural, na produção de combustíveis sintéticos, em transportes e em instalações residenciais e comerciais. No caso das florestas, um estoque natural de carbono, o desmatamento e as queimadas estão contribuindo para o efeito estufa, uma vez que liberam principalmente CO_2 para a atmosfera. O dióxido de carbono é também emitido durante certos processos industriais (responsáveis por 23% das emissões de CO_2 no mundo) como: fabricação de cimento, de produtos químicos, polpa, ferro, aço e, ainda durante a combustão de biomassa (IEA, 2004).

A **Tabela 3.1** mostra o perfil de processos e atividades industriais com elevadas fontes estacionárias de emissões de CO_2.

Tabela 3.1 - Processos ou atividades industriais com elevadas fontes de emissões de CO_2.

Processo	Número de fontes	Emissões ($MtCO_2$/ano)
Combustíveis fósseis		
Energia	4942	10539
Produção de cimento	1175	932
Refinarias	638	798
Indústrias de ferro e aço	269	646
Indústrias petroquímicas	470	379
Processamento de óleo e gás	Não disponível	50
Outras fontes	90	33
Biomassa		
Bioetanol e Bioenergia	303	91
Total	7887	13468

Fonte: IPCC, 2005.

3.2 EFEITO ESTUFA E AQUECIMENTO GLOBAL

A atmosfera seca da terra é consistida principalmente de nitrogênio (78,1% do volume de N_2), oxigênio (20,9% do volume de O_2) e argônio (0,93% do volume de Ar). Estes gases possuem limitada interação com a radiação emitida pelo sol e não interagem com a radiação infravermelha emitida pela terra. Entretanto, há uma série de outros gases como dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O) e ozônio (O_3) que absorvem e emitem radiações infravermelhas, sendo denominados de gases de efeito estufa. A atmosfera contém também vapor d'água (H_2O) (aproximadamente 1% do volume), que é também um gás de efeito estufa natural. A terra recebe radiação solar e os diferentes gases de efeito estufa presentes na atmosfera absorvem a radiação infravermelha emitida pela terra e, por sua vez, emitem está radiação para cima e para baixo. Este processo de absorção e emissão de radiação infravermelha gera aumento na temperatura próxima à superfície da terra (média de 14°C) resultando num efeito estufa natural e importante para o surgimento e a manutenção da vida

no planeta. Se não houvesse esse efeito estufa natural, a temperatura na superfície da terra seria 33°C mais fria. A **Figura 3.1** representa ilustrativamente esse efeito.

Figura 3.1 - Ilustração do fenômeno de efeito estufa.

Quando nos referimos a mudanças climáticas ou aquecimento global, estamos nos referindo ao incremento, além do nível normal, da capacidade da atmosfera em reter calor. Isso vem acontecendo devido a um progressivo aumento na concentração dos gases de efeito estufa na atmosfera nos últimos cem anos. Tal aumento tem sido provocado pelas atividades humanas que produzem emissões excessivas destes gases. Esse aumento no efeito estufa poderá ter consequências sérias para a vida na terra no futuro próximo. De acordo com o programa de Meio Ambiente das Nações Unidas (*The United Nations Environment Programme*), de 2005 a 2025, a temperatura média global terá aumentado em 1,5ºC, com um conseqüente aumento de 20 cm no nível do mar, devido ao descongelamento das calotas polares (GUNTER, 2005) ou, devido ao derretimento do gelo presente na periferia e fora das regiões polares.

Através do Protocolo de Quioto, ratificado em 16 de fevereiro de 2005, foi estabelecido que os países mais industrializados teriam de buscar instrumentos para reduzir, entre 2008 e 2012, em 5,2% as suas emissões de gases estufa, comparando-se com as emissões de 1990. Contudo, as emissões destes gases continuam aumentando. É estimado que em 2020, o consumo de energia no mundo seja 75% maior do que era em 1990, o que implica em mudanças urgentes nas políticas energéticas, ambientais e/ou tecnológicas (USDOE, 2000).

Entre os gases do efeito estufa que estão aumentando de concentração, o dióxido de carbono (CO_2), o metano e o óxido nitroso são os mais importantes. Devido à grande emissão, o CO_2 é o gás que tem maior contribuição para o aquecimento global, representando aproximadamente 55% do total das emissões mundiais de gases do efeito estufa. O tempo de sua permanência na atmosfera é, no mínimo, de cem anos. Isto significa que as emissões de hoje têm efeitos de longa duração, podendo resultar em impactos no regime climático ao longo de séculos. A diminuição dos impactos ambientais causados pelas mudanças climáticas requer uma redução das emissões de CO_2 principalmente no setor de energia.

Muitas pesquisas já vêm sendo tomadas e investigadas para reduzir o crescimento da emissão destes gases. Existem muitas técnicas que podem ser utilizadas para a redução dos níveis de CO_2 na atmosfera, desde a diminuição do consumo de energia, a captura e armazenamento de CO_2, a substituição dos combustíveis por outros com menor conteúdo de carbono, por exemplo, gás natural ao invés de carvão até o uso de fontes de energias renováveis. Uma das formas promissoras de minimizar essas emissões seria a técnica de capturar o dióxido de carbono e armazená-lo, seja por meio de bombeamento para depósitos subterrâneos, ou de seu transporte para as profundezas do oceano, para que se dissolva na água do mar. Esta tecnologia está disponível, mas apenas recentemente considerou-se um método potencial para a redução das emissões. Isto se deve ao fato de que aproximadamente 85% das necessidades de energia comerciais do mundo são supridas por combustíveis fósseis. Além disso, uma rápida mudança para fontes de energia renováveis, mesmo se possível, resultaria em um grande rompimento na infra-estrutura das fornecedoras de energia, com substanciais conseqüências para a economia global. Com base nesse contexto, a técnica de captura de CO_2 permitiria que o mundo continuasse a utilizar combustíveis fósseis, porém com uma redução nas emissões destes gases.

3.3 CAPTURA DE CO_2

A queima de combustíveis fósseis, como carvão, petróleo e gás, colabora significativamente para o aumento da concentração do dióxido de carbono na atmosfera. Uma maneira de reduzir a quantidade de CO_2 liberada ao meio ambiente seria contar com mais fontes de energia alternativa que não produzem CO_2. Essas alternativas incluem energia hidrelétrica, eólica, nuclear, geotermal e das marés. Cada uma delas tem limitações e seria difícil fazer uma mudança rápida dos combustíveis fósseis para essas outras fontes. Desta forma, a captura de CO_2 tem um grande potencial para fazer uma diferença relevante na quantidade de dióxido de carbono emitida ao meio ambiente.

O método de captura de CO_2 consiste em três etapas distintas. A primeira etapa é a captura do CO_2 de correntes gasosas emitidas durante a produção de energia, processos industriais ou processamento de combustíveis. Segunda etapa consiste em transportar o CO_2 capturado através de tubovias ou tanques, e por fim, a terceira etapa seria armazenar o gás em lençóis profundos de águas salinas, jazidas esgotadas de petróleo e gás ou em minas de carvão. A **Figura 3.2** mostra uma ilustração das três etapas desse processo.

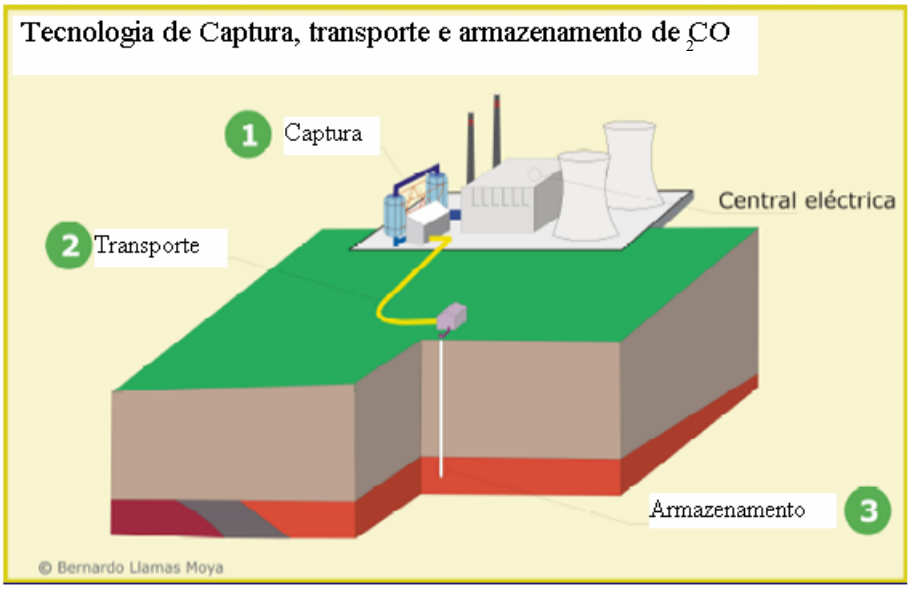

Figura 3.2 - Ilustração da tecnologia de captura e armazenamento de CO_2.

Como acontece com a maioria das novas tecnologias, para torná-las viáveis técnica e economicamente, é necessária a utilização de muitas pesquisas visando à melhoria das já existentes e a descoberta de novos processos e materiais de alta eficiência. O conceito de

captura de CO_2 não é novo para a indústria, pois os processos para a mesma têm sido amplamente empregados no processamento de gás natural e em indústrias de processamento químico ha mais de 60 anos (GUPTA et al., 2003). A captura de CO_2 de usinas elétricas tem sido praticada comercialmente desde o final da década de 70, com o objetivo de utilizar o CO_2 capturado para aumentar a recuperação de óleo de poços de petróleo. Além disso, outras plantas industriais utilizam solventes químicos para a recuperação de CO_2 de correntes gasosas para aplicações em processamento de alimentos e indústrias químicas.

Existem vários processos para se capturar o dióxido de carbono. A **Figura 3.3** apresenta os processos para separação de CO_2 e os materiais específicos utilizados para cada processo. A seleção do melhor processo para captura de CO_2 depende de muitos fatores, um deles é a escolha do material particulado que se deseja utilizar no processo, além dos custos de capital e de operação, entre outros (WHITE et al., 2003).

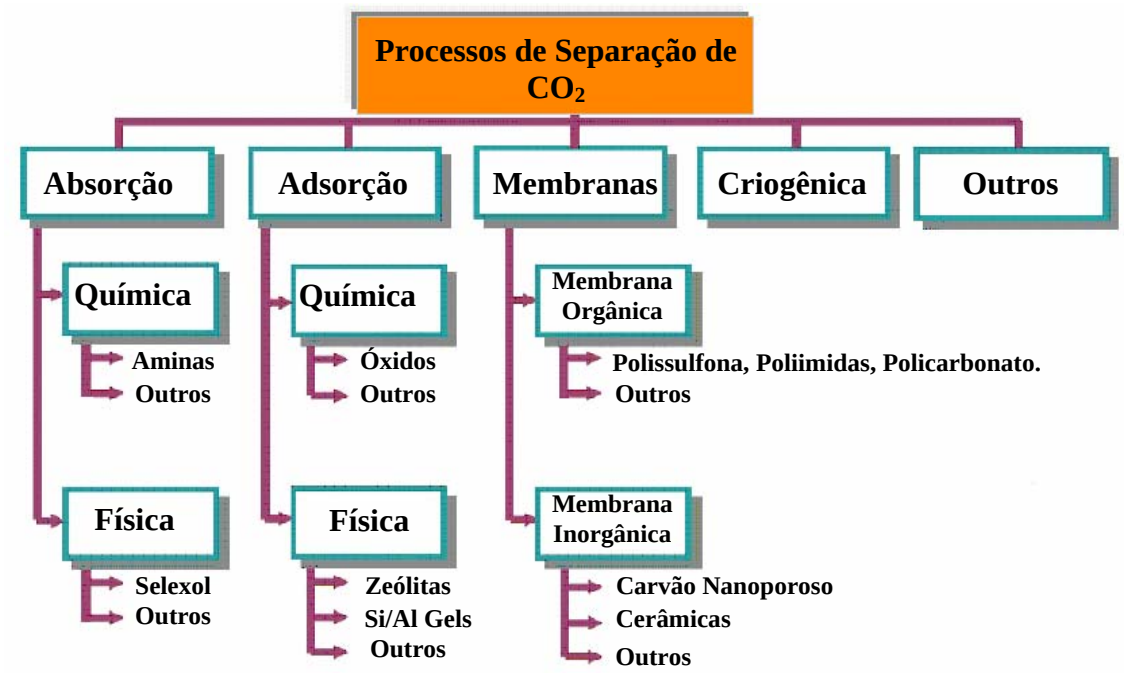

Figura 3.3 - Fluxograma dos diversos processos de Separação de CO_2.

3.4 PROCESSO DE ADSORÇÃO

Denomina-se adsorção o processo onde uma molécula, o adsorvato/adsorbato, forma uma ligação com a superfície, adsorvente. A **Figura 3.4** ilustra a nomenclatura da adsorção

(adsorbato e adsorvente). A adsorção é um processo de interfaces gás/sólido. A área superficial é uma das características que afeta a capacidade adsorptiva de um determinado adsorvente (AKASH; O'BRIEN, 1996). As forças intermoleculares entre gases tais como, CO_2 e a superfície de certos materiais sólidos, permitem a separação por adsorção. Conforme as forças envolvidas, podemos distinguir dois tipos de adsorção, física e química.

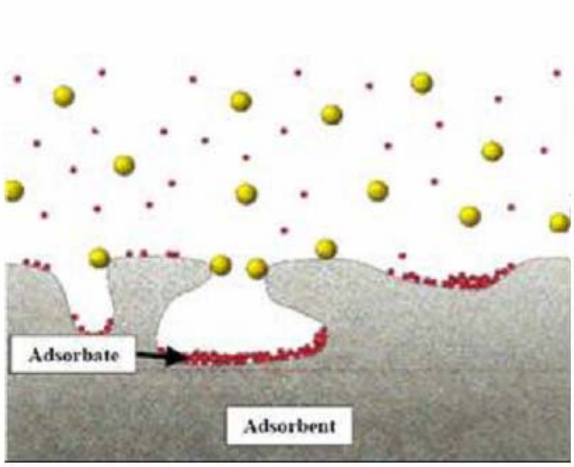

Figura 3.4 - Nomenclatura da adsorção (TZIMAS et al., 2003).

A adsorção física, também chamada de fisissorção, é um fenômeno pelo qual as moléculas de um fluido (gás, vapor ou líquido) são atraídas para uma superfície sólida, em função de uma força resultante decorrente da descontinuidade existente nas moléculas desta mesma superfície. A **Figura 3.5**, adaptada a partir de Cardoso (1987), mostra que uma partícula situada em regiões internas de um sistema condensado (sólido) encontra-se em equilíbrio, pois a resultante das forças que atuam sobre ela é zero. A resultante de forças (R) é a responsável pela interação entre as moléculas de um fluido e a superfície de um sólido, gerando uma força de atração que pode se propagar por múltiplas camadas. Um fenômeno observado cotidianamente e que envolve forças de atração semelhantes à essas é a condensação de vapor d'água na superfície de um espelho. Estas forças são tipicamente conhecidas como forças de Van der Waals, de acordo com Ruthven (1984).

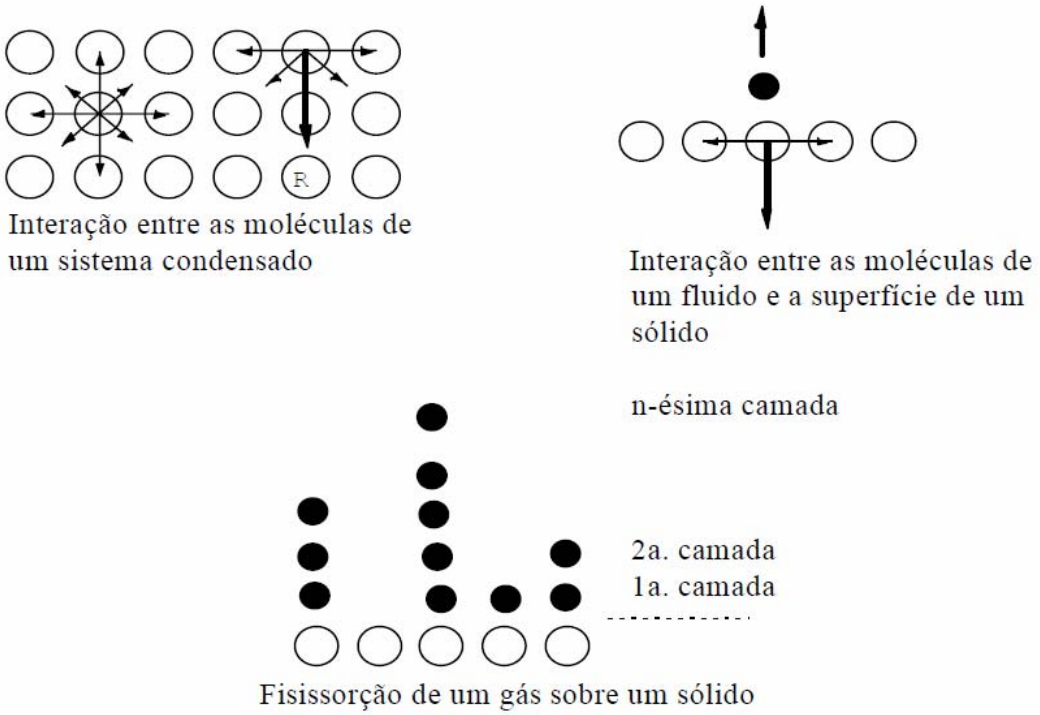

Figura 3.5 - Adsorção física: atração entre as moléculas de uma superfície sólida e de um fluido (CARDOSO, 1987).

A partir deste princípio é possível o desenvolvimento de materiais sólidos específicos para a separação de componentes de uma mistura, combinando o fenômeno da adsorção física com outros, como o de peneira molecular e a utilização de sítios iônicos, para obter um sólido altamente seletivo a determinadas espécies moleculares.

A adsorção química, também chamada de quimissorção, é específica e é empregada na separação de misturas. Nela as moléculas (ou átomos) unem-se a superfície do adsorvente através da formação de ligações químicas (geralmente covalentes) e tendem a se acomodarem em sítios que propiciem o maior número de coordenação possível com o substrato. Uma molécula quimicamente adsorvida pode ser decomposta em virtude de forças de valência dos átomos da superfície e é a existência de fragmentos moleculares adsorvidos que responde, em parte, pelo efeito catalítico das superfícies sólidas.

Geralmente as adsorções químicas são irreversíveis. Para analisar se um processo é reversível, são feitas etapas de dessorção, onde se tenta a liberação completa do adsorbato da fase sólida (adsorvente) após a etapa de adsorção. Algumas propriedades da adsorção física e química estão listadas na **Tabela 3.2**.

Tabela 3.2 - Comparação abreviada dos dois tipos de adsorção.

Parâmetro	Adsorção Física	Adsorção Química
Adsorvente	Todos os sólidos	Alguns sólidos
Adsorvido	Todos os gases (abaixo da temperatura crítica)	Todos os gases
Temperatura	Baixa	Alta
Calor de Adsorção	Baixo (=ΔH cond.)	Alto(=ΔH reação)
Taxa de adsorção	Rápida	Lenta
Cobertura	Várias camadas	Monocamada
Reversibilidade	Reversível	Irreversível
Importância	Determinação da área superficial e tamanho do poro	Área de centros ativos e para a elucidação da cinética da reação

A escolha do adsorvente a ser empregado no processo de adsorção é baseada, sobretudo, na seletividade e na capacidade de adsorção do sólido em relação ao que se quer separar ou capturar. Para a separação do CO_2 dos gases de queima, a literatura indica que os adsorventes mais adequados são as Zeólitas do tipo X, em especial a Zeólita 13X, que tem tamanho de poro superior ao diâmetro crítico molecular do dióxido de carbono (> 4,0 ºA) (SIRIWARDANE, 2000).

As propriedades de adsorção e dessorção da Zeólita 13X, da Zeólita natural ZS500A e do carvão ativado para separação do CO_2 de uma mistura gasosa contendo 15% de CO_2, 82% de N_2, 3% de O_2 e mais vapor d'água foram estudadas por Siriwardane et al. (2000). Os experimentos foram conduzidos tanto à pressão atmosférica quanto a altas pressões. Para a Zeólita 13X, os autores reportaram resultados bastante satisfatórios em ambos os casos. Os testes indicaram também maior seletividade desta Zeólita para o CO_2 que pelos demais constituintes da carga. Por sua vez, os testes realizados com carvão ativado indicaram maior capacidade de adsorção, porém, com menor capacidade de dessorção que a Zeólita 13X, ou seja, o CO_2 adsorvido não é totalmente recuperado durante a etapa de dessorção, não sendo possível, portanto, regenerar este adsorvente por abaixamento de pressão, a menos por meio de forte vácuo. Assim como a Zeólita, este adsorvente também apresentou adsorção preferencial pelo CO_2 em comparação com os outros componentes presentes na corrente

gasosa. Os testes com a Zeólita natural ZS500A apresentaram resultados similares aos da Zeólita 13X, porém esta apresentou maior capacidade de captação do CO_2.

Gomes e Yee (2002) desenvolveram trabalho experimental para separação de CO_2 de gás exausto pelo processo PSA (*Pressure Swing Adsorption*). No sistema estudado, a pureza do N_2 aumentou de 30 para 90% em presença de He como gás inerte. A concentração de CO_2 presente na carga era de 10% ou menor. Em seus estudos os autores testaram alguns adsorventes, como as zeólitas 5A e 13X, com peneira molecular de carvão e com alumina. Concluíram que a zeólita 13X é a mais adequada para a separação do CO_2 devido a sua alta capacidade e características de adsorção adequadas.

Chue (1995) publicaram um trabalho comparando o desempenho do carvão ativado e da zeólita 13X para a recuperação de CO_2 de gases de queima por simulação do processo PSA. Para tanto, os autores levantaram isotermas de CO_2 e N_2 puros e a curva de equilíbrio da mistura CO_2/N_2 para a zeólita 13X a 15ºC e 830 mmHg. Dois tipos de cargas foram considerados: a primeira com relação entre composição volumétrica de N_2/CO_2. O modelo foi desenvolvido como sendo um processo adiabático, não isotérmico. Neste trabalho, os autores concluíram que a zeólita 13X é mais eficiente para este fim. Os autores reportam ainda ser possível obter uma pureza de 99% de CO_2 com recuperação de 53% e 70%, respectivamente, para os dois tipos de carga.

A zeólita 5A, por possuir diâmetro nominal de poro de 4,3 Aº, também pode ser utilizada para este fim. Crittenden e Thomas (1998), estudando a transferência de calor durante a adsorção, apresentaram curvas experimentais relacionando a taxa de CO_2 captado com o tempo a várias pressões para a zeólita 5A.

Xu et al. (2002) estudaram um novo tipo de sólido adsorvente mesoporoso para capturar CO_2 na forma condensada nos poros. Peneira molecular do tipo MCM-41 de polietileno amina modificada (PEI) foi preparada e testada para este fim. Foi observado no estudo de Xu e colaboradores que ao funcionalizar o PEI na MCM-41, a sua capacidade de adsorção de CO_2 aumentou consideravelmente em comparação com o material mesoporoso puro.

3.5 PENEIRAS MOLECULARES

A porosidade em materiais sólidos é abundante na natureza. O que parece ao olho humano como compacto e denso, com uma superfície lisa e contínua, pode ser na realidade uma superfície constituída de poros extremamente pequenos, perceptíveis somente com o auxílio de equipamentos especiais.

Os sólidos porosos são de interesse particular, não apenas pela sua importância nas aplicações industriais (adsorventes, catalisadores e suportes catalíticos), mas também pela sua grande potencialidade tecnológica em materiais avançados, tais como: fotossensores de transferência de elétrons, semicondutores, fibras de carbono, materiais com propriedades ópticas não lineares, entre outros (ARAUJO, 1999).

De acordo com a IUPAC (*União internacional de química pura e aplicada)*, os materiais porosos são classificados como microporosos (< 2 nm), mesoporosos (2-50 nm) e macroporosos (> 50 nm) (CIESLA; SCHUTH, 1999). Os materiais tipo Zeólitas são membros bem conhecidos da primeira classe denominados de materiais microporosos que apresentam excelentes propriedades catalíticas para refino de óleo, petroquímica e síntese orgânica em virtude da rede cristalina de aluminosilicato. Entretanto, as aplicações das Zeólitas estão limitadas pelos poros relativamente pequenos (0,2-0,72 nm). Portanto o alargamento do poro foi um dos primeiros aspectos importantes na química das Zeólitas. Toda estrutura Zeolítica é composta pelo encadeamento de unidade TO_4, onde T é um átomo de silício ou alumínio, coordenado por quatro átomos de oxigênio em geometria tetraédrica (MEIER, 1968).

No final da década de 70, alguns laboratórios industriais colocaram-se à procura de uma nova geração de materiais porosos. A estratégia envolvia a exploração de novas composições estruturais além das já bastante conhecidas de silicatos e aluminosilicatos.

Os princípios da química de cristalização e da química de óxidos estendidos indicavam que os primeiros elementos a serem explorados como cátions estruturais tetraédricos eram o alumínio e o fósforo. Wilson et al. (1982) descobriram uma nova classe de materiais cristalinos, os aluminofosfatos ($ALPO_4$). De acordo com Biz e Occelli (1998), a adição de silício aos elementos estruturais resultou nos silicoaluminofosfatos, SAPO, descobertos dois anos depois (DAVIS et al., 1988) Entretanto, estes materiais possuem estabilidade térmica limitada e atividade catalítica desprezível em virtude da sua estrutura ser eletricamente neutra. Foi somente em 1992 que o grupo de cientistas da *Móbil Oil Corporation* descobriram

materiais mesoporosos com poros realmente maiores e uniformes. Essa família de materiais mesoporosos ficou conhecida como M-41S (BECK et al., 1992; ZHAO et al, 1996; et al.; BECK, 1991).

Essa discriminação de moléculas baseada nas dimensões moleculares é o efeito de peneiramento molecular. Esta propriedade resulta tão somente da estrutura cristalina rígida desses materiais, com poros de dimensões homogêneas e periodicamente distribuídos. Por causa dessa relação estrutura-discriminação e do fato de que hoje são conhecidas várias estruturas sem análogos naturais e várias composições diferentes de aluminosilicatos e aluminofosfatos, os materiais sólidos porosos com uma estreita distribuição de dimensões e poros são atualmente conhecidos, coletivamente, como peneiras moleculares. A **Figura 3.6** apresenta alguns exemplos de peneiras moleculares, com o diâmetro dos poros e a dimensão do sistema poroso (determinada em função da capacidade de difusão dos reagentes e/ou produtos no sólido) (SAYARI, 1996).

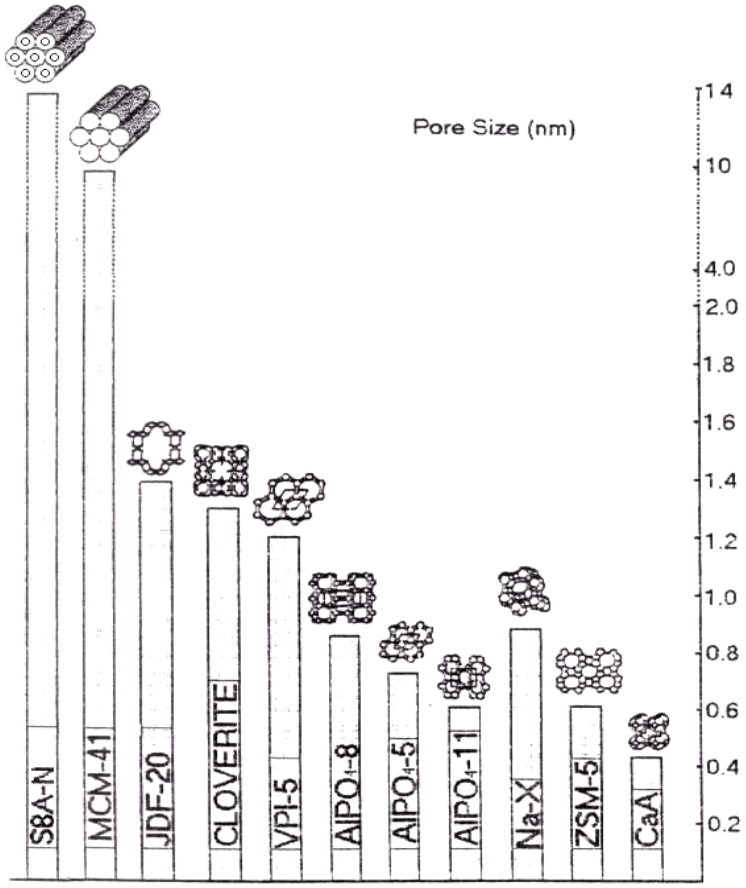

Figura 3.6 - Tamanho do poro de peneiras moleculares (SAYARI, 1996).

3.6 PENEIRA MOLECULAR DO TIPO MCM-41

A descoberta de uma nova classe de peneiras moleculares mesoporosas possibilitou novas oportunidades para a concepção de catalisadores heterogêneos. Foi a partir da década de 90, precisamente no ano de 1992, que pesquisadores da *Móbil Oil Corporation* anunciaram o surgimento desta família denominada de M41S. Encontramos nesta família alguns membros com estruturas hexagonal, cúbica e lamelar. De acordo com os pesquisadores, a fase hexagonal corresponde à peneira molecular MCM-41 apresentando sistema de poros unidimensional, a fase cúbica representa a peneira molecular MCM-48 apresentando sistema de poros tridimensional e a fase lamelar correspondente à peneira molecular MCM-50 (SAYARI, 1996). A **Figura 3.7** apresenta as três fases estruturais pertencentes à família M-41S.

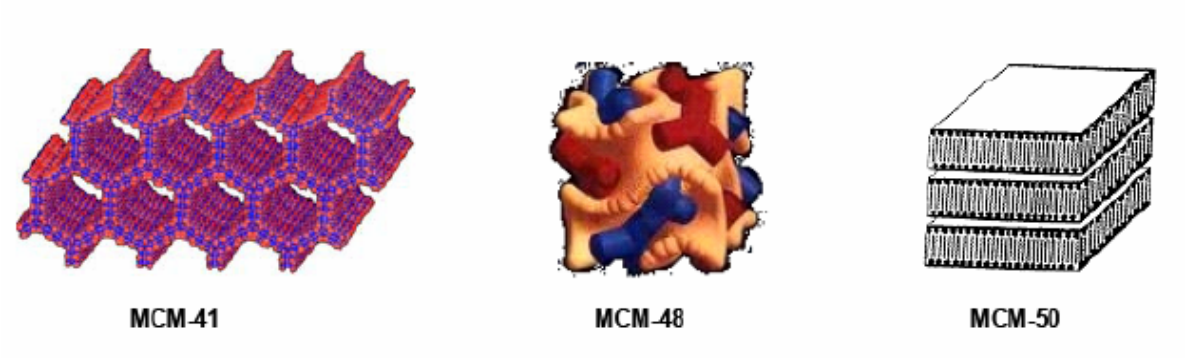

Figura 3.7 - Representação das Fases Estruturais da Família M41S (SAYARI, 1996).

De maneira geral, essa nova classe de peneiras moleculares mesoporosas pode ser identificada pelas seguintes propriedades fundamentais (ROTH; VARTULI, 2005):

- A presença de pelo menos um pico de difração em pequenos ângulos (**Figura 3.8a**).
- A presença de uma isoterma do tipo IV, que apresenta a nítida condensação capilar pela inflexão na isoterma (**Figura 3.9**).

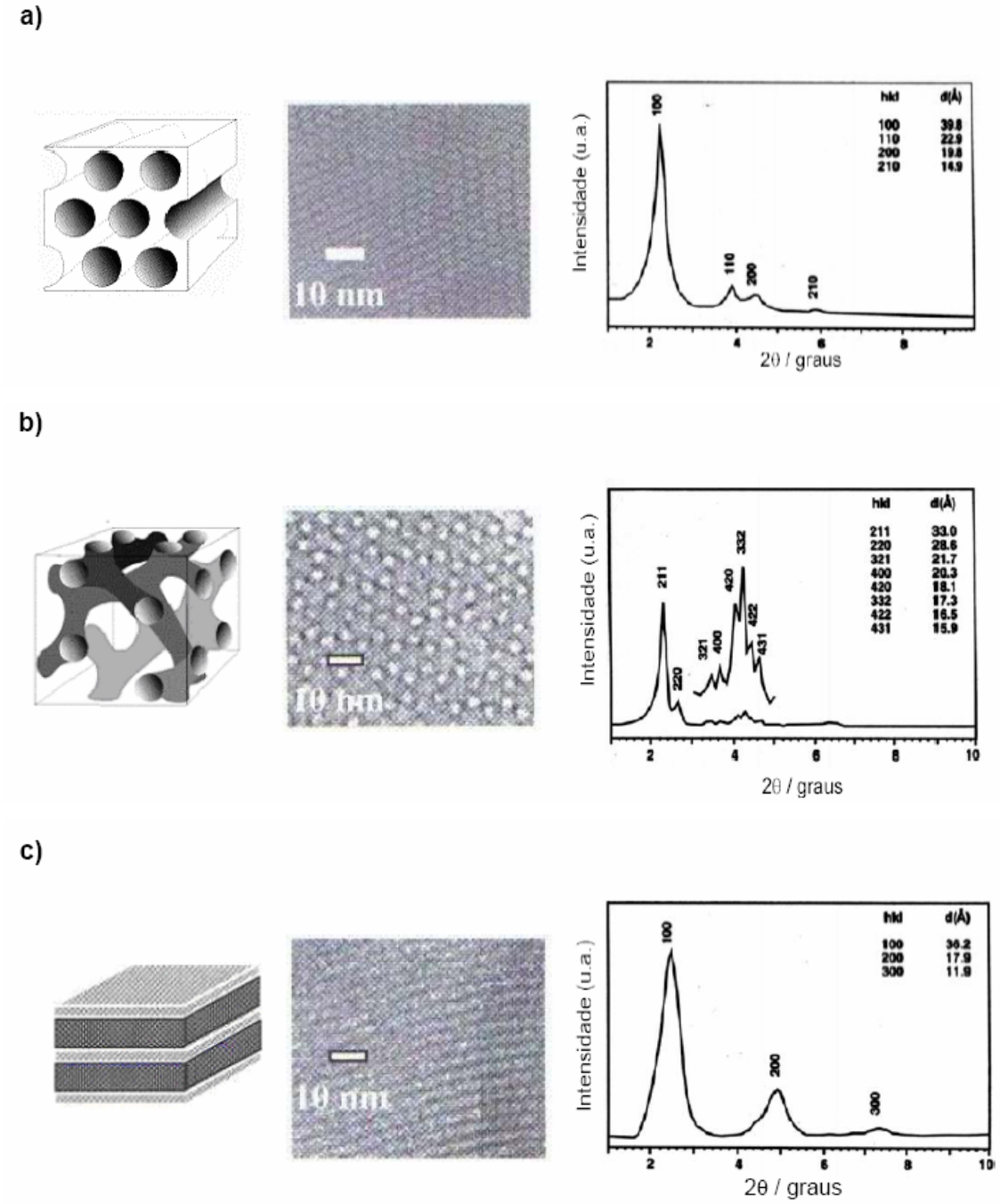

Figura 3.8 - Materiais da família M41S: imagens de microscopia eletrônica de transmissão e difratograma de raios-X com os índices de Miler e as distâncias interplanares: (a) MCM-41, (b) MCM-48 e (c) MCM-50 (ROTH; VARTULI, 2005).

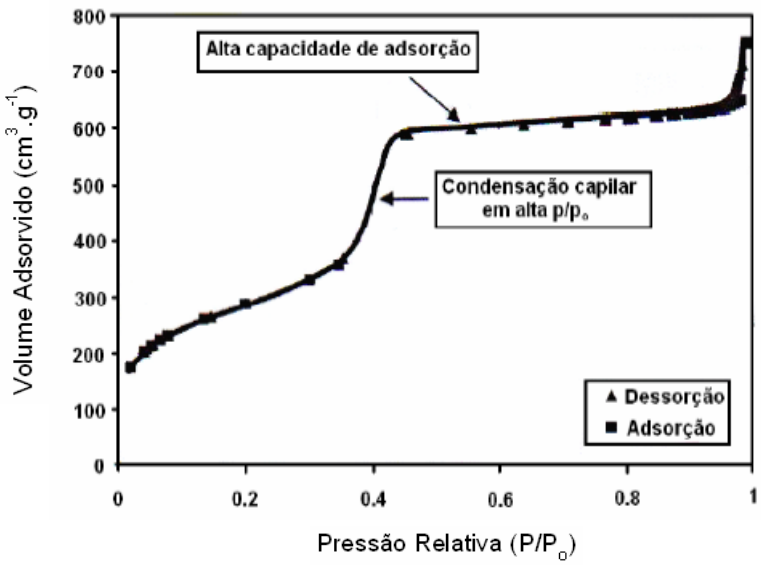

Figura 3.9 - Representação da isoterma de adsorção/dessorção de N_2 para um material mesoporoso ordenado (ROTH; VARTULI, 2005).

Dentre as metodologias reportadas para a síntese de peneiras moleculares mesoporosas, o M41S é o mais popular por apresentar alta área superficial. Nesta família, o MCM-41 tem uma importância destacada devido as suas características serem favoráveis para estudos voltados a catálise e adsorção. Dentre elas: arranjo hexagonal de mesoporos unidimensionais com diâmetro variando entre 1 a 10 nm, boa estabilidade térmica, alta área superficial e volumes de poros. Com essas características o MCM-41 torna-se um material promissor em várias aplicações industriais.

3.6.1 Mecanismo de formação do MCM-41

A **Figura 3.10** mostra o mecanismo de formação do cristal líquido (LCT= *Liquid Crytal Templating*) segundo o estudo publicado por Vartule *et al.* (1994) para os materiais mesoporosos do tipo M-41S.

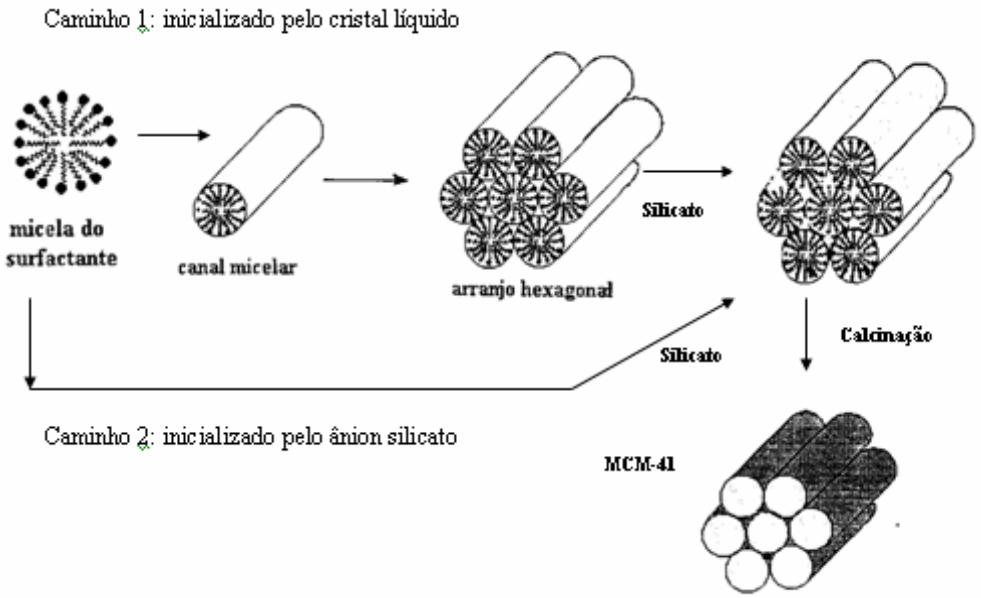

Figura 3.10 - Mecanismo de formação da estrutura hexagonal do MCM-41.

No caminho 1, a fase micelar do tipo hexagonal forma-se primeiro e o silicato adicionado precipta-se em volta deste arranjo formado. No caminho 2, ocorre uma interação entre o silicato e as micelas formadas, permitindo a formação das micelas cilíndricas e em seguida a livre organização dos agregados na formação da fase hexagonal (BECK et al., 1992; VARTULI et al., 1994).

Este mecanismo está baseado na habilidade das moléculas surfactantes em formar micelas. O surfactante também chamado tensoativo é, portanto uma molécula que possui em sua estrutura molecular dois grupos (um hidrofílico, em uma extremidade, e um hidrofóbico composto por uma cadeia de carbonos de comprimento variável na extremidade oposta), que estando presentes em um sistema, são agentes de superfície ativa (surfactante = *surface active agent*). A **Figura 3.11** mostra a representação de uma molécula surfactante de brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr).

Figura 3.11 - Representação de uma molécula surfactante CTMABr.

Em solução aquosa, estas espécies tendem a se auto-organizar (agregação de moléculas) e podem formar, dependendo das condições da solução, micelas esféricas ou cilíndricas.

Quando a concentração do surfactante excede um valor limitante, atinge-se um nível crítico denominado *CMCI (First Critical Micelle Concentration)*, formando-se micelas esféricas, onde do lado externo da micela fica o grupo hidrofílico das moléculas surfactantes, enquanto que a cauda destas moléculas é direcionada para o centro da micela. Abaixo da CMC, o tensoativo está predominantemente na forma de monômeros; quando a concentração está abaixo, porém próxima da CMC, existe um equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas (**Figura 3.12**) (HINZE, 1979). A combinação destas propriedades distintas confere à molécula características únicas na dissolução aquosa (WEEST; HARWELL, 1992; QUINA; HINZE, 1999).

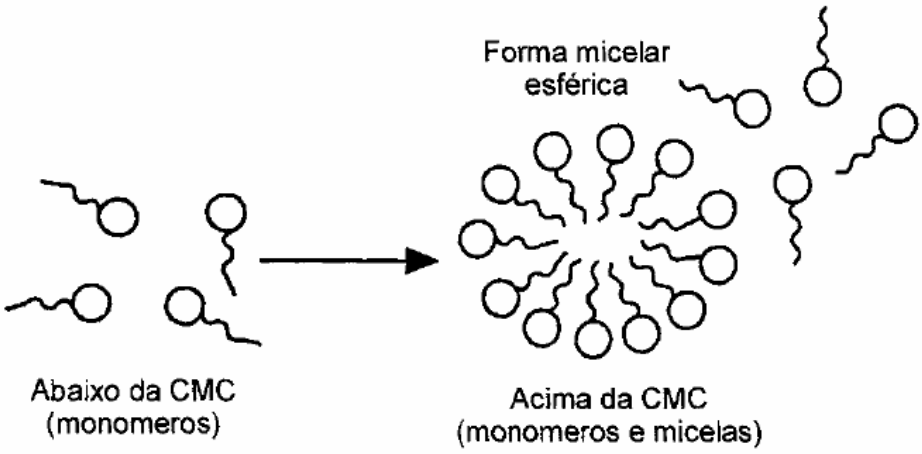

Figura 3.12 - Formação do agregado micelar (MANIASSO, 2001).

Logo após a formação das micelas existe outra fase denominada *CMC2 (Second Critical Micelle Concentration)*, que corresponde a uma agregação adicional das micelas

esféricas formando barras cilíndricas (SAYARI, 1996). Esta transformação é fortemente dependente da temperatura, do grau de dissociação do ânion, e do comprimento da cadeia do surfactante.

O mecanismo LCT foi primeiro proposto baseado nas seguintes considerações:

1- Na similaridade entre a morfologia da mesofase inorgânica-surfactante e os cristais líquidos.
2- Na dependência do tamanho do poro no comprimento da cadeia surfactante e a quantidade de orgânicos auxiliares como 1,3,5 trimetilbenzeno (TMB).

Mais tarde, pesquisadores apoiaram a ocorrência do segundo caminho, onde duas reações principais foram deduzidas:

1- Os materiais M-41S são frequentemente preparados na presença de concentrações do surfactante bem baixo daquela requerida para a formação de uma fase líquida cristalina.
2- As estruturas M-41S, hexagonal, cúbica e lamelar, podem ser formadas por modificação apenas da concentração de sílica indicando que a fase líquida cristalina não é necessariamente requerida.

Entretanto, considerando que as estruturas dos cristais líquidos formados das soluções do surfactante são altamente sensíveis a algumas características da solução, os autores consideram a possibilidade de que a adição do silicato resulta em uma ordenação das subsequentes micelas do surfactante. Eles descobriram que apenas em casos onde as condições de síntese e do surfactante permitiram a formação de estruturas hexagonais tubulares bem definidas, a síntese da MCM-41 foi bem sucedida (BECK et al., 1992). Em um grande número de estudos que foram dedicados à elucidação desse mecanismo de síntese, a fase cristalina hexagonal não foi observada inicialmente nos géis de síntese (CHEN et al., 1993; MONNIER et al., 1993). Essas descobertas propõem que as microemulsões micelares não se agregam antes, e sim durante a formação da estrutura da MCM-41. Uma explicação para esse comportamento é que a agregação seria desfavorável, devido a repulsões eletrostáticas entre as superfícies positivamente carregadas das microemulsões micelares. Durante a síntese essas repulsões seriam diminuídas devido à formação das monocamadas de sílica (CHEN et al., 1993).

Davis et al. (1988), monitorando as sínteses por espectroscopia de RMN de ^{14}N in situ, concluíram que a fase líquida cristalina não está presente no meio da síntese durante a formação da MCM-41 e, consequentemente, essa fase não pode ser a estrutura agente

direcionadora para a formação do material mesoporoso, de acordo com o mecanismo proposto iniciado pelos ânions silicatos. Assim, as micelas orgânicas em forma de bastão aleatoriamente ordenadas interagem com as espécies silicatos para produzir duas ou três monocamadas de sílica ao redor da superfície externa das micelas. Subsequentemente, essas espécies compostas espontaneamente, formam os canais hexagonais tubulares do MCM-41 (BECK et al., 1992).

Em resumo, outra representação do mecanismo de formação do MCM-41 está apresentado na **Figura 3.13**, onde inicialmente ocorre à formação das monocamadas de espécies silicato ao redor da superfície externa das micelas e, posteriormente há uma interação das estruturas tubulares formando os canais hexagonais ordenados da MCM-41.

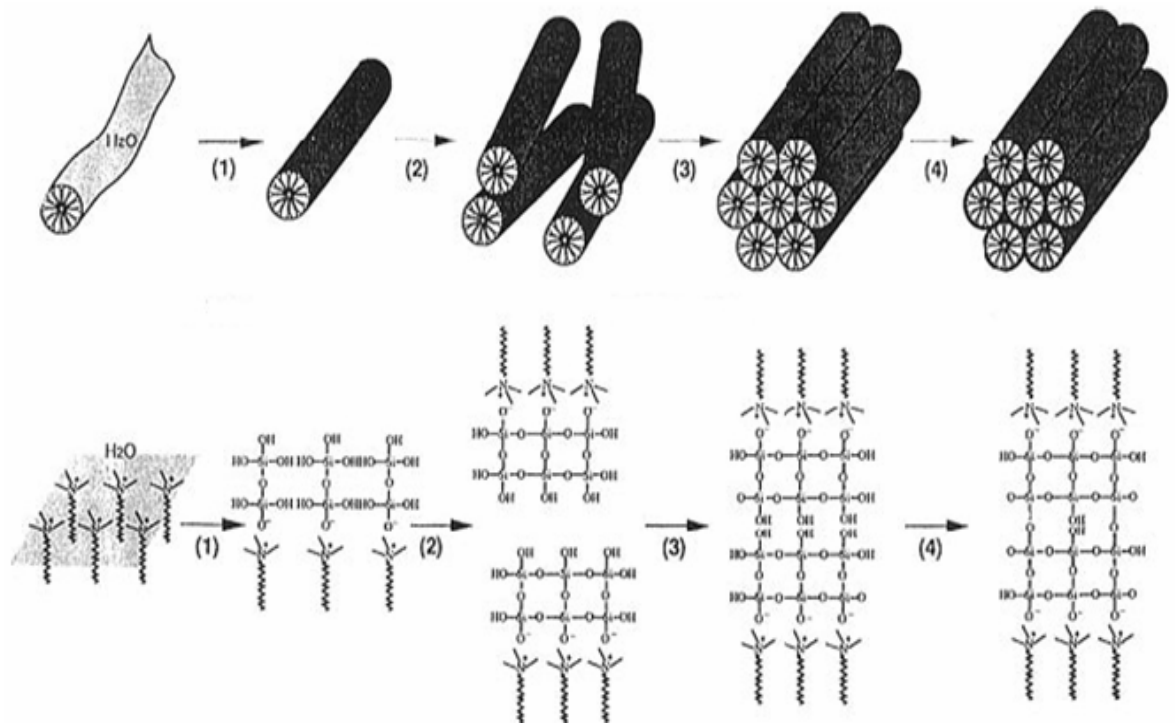

Figura 3.13 - Mecanismo de formação do MCM-41 (BECK et al., 1992).

3.6.2 Fatores que influenciam a síntese do MCM-41

Diversas condições de síntese têm sido reportadas para a obtenção de materiais mesoporosos da família M-41S. Portanto, existem fatores que podem influenciar na síntese desses materiais, sendo estes fatores, tempo, temperatura e composição do gel de síntese,

assim como, adição de agentes orgânicos auxiliares, adição de cotensoativos, pH e influência do surfactante.

Vários tipos de fontes inorgânicas são utilizados na síntese do MCM-41. Quanto à fonte de silício, normalmente utiliza-se silicato de sódio, TEOS (tetraetilortosilicato), TMA-silicate (tetrametilamônio silicato), sílica amorfa, Aresil, Ludox.

Dependendo das diferentes soluções de síntese (fonte de sílica; pH; comprimento da cadeia do surfactante; entre outras) a cristalização pode acontecer à temperatura ambiente. Entretanto, na maioria dos casos, a temperatura de cristalização fica em torno de 80º - 120ºC. Em temperaturas baixas, a condensação dos grupos silanóis também é baixa e a agregação das moléculas é então dirigida por interações iônicas. A altas temperaturas (>50ºC), a cinética da condensação dos grupos inorgânicos domina e ambos, a termodinâmica e a cinética, favorecem para sua diminuição, inicializado pelo agrupamento dos silicatos (SAYARI, 1996).

De acordo com trabalhos de Ryoo et al. (1998), quanto às condições de pH, estas podem variar bastante, desde extremamente ácidos, para neutros, ou básicos. A alcalinidade da mistura reacional controla o tipo de espécies de silicatos presentes na solução. Com o ajuste do pH torna-se possível à formação de uma determinada mesofase, variando-se a densidade de cargas e a geometria das espécies de silicatos que interagem com grupos hidrofílicos do surfactante. Pesquisas realizadas mostraram que modificações no tratamento hidrotérmico e o ajuste do pH utilizando ácido acético levam a produção do MCM-41 com uma melhor cristalização e um alto rendimento devido a um deslocamento do equilíbrio.

Dependendo da sua natureza, cosolventes podem ser utilizados provocando diferentes efeitos, o mais conhecido é o TMB (trimetilbenzeno), que se dissolve dentro da parte hidrofóbica da micela, agindo como um promotor de aumento, para obter materiais com células unitárias mais largas.

Muitos tipos de surfactantes são utilizados para a síntese dos materiais mesoestruturados. Os mais utilizados são os hidróxidos ou haletos de alquiltrimetilamônio. Dependendo das condições de síntese, estruturas hexagonais, cúbicas ou lamelares são formadas.

Um dos aspectos mais importantes durante o mecanismo *LCT* para a obtenção dos materiais mesoporosos está na capacidade de ajustar o tamanho do poro entre 2 e 10 nm. Isto pode ser atingido utilizando surfactantes com diferentes comprimentos de cadeia. A estrutura dos materiais mesoporosos preparados pelo método sol-gél pode ser também alterada variando a razão surfactante/SiO_2.

3.6.3 Incorporação do alumínio na estrutura do MCM-41

A presença dos grupos hidroxila associados a um metal tetracoordenado como, por exemplo, o alumínio dentro da estrutura do MCM-41, favorece a acidez de *brönsted*, melhorando a atividade catalítica dos materiais mesoporosos que possuem uma estrutura neutra, apresentada na **Figura 3.14**.

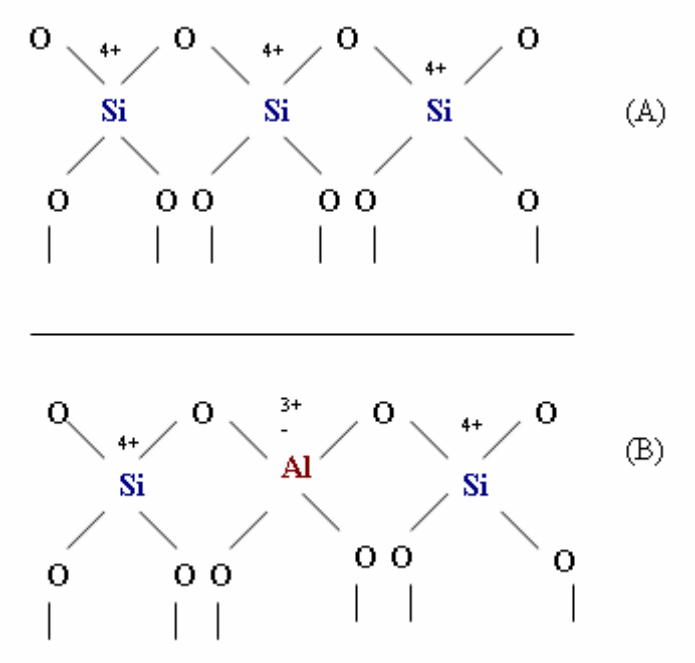

Figura 3.14 - Representação das estruturas: (A) neutra, para o MCM-41 e (B) após a introdução do alumínio, Al-MCM-41.

As principais fontes de alumínio utilizadas são: sulfato de alumínio, alumina, aluminato de sódio, ortofosfato de alumínio, acetilacetonato de alumínio, isopropilato de alumínio, hidróxido de alumínio e nitrato de alumínio. Portanto, a escolha da fonte de alumínio exerce uma grande influência na sua localização e coordenação nos aluminosilicatos mesoestruturados.

Uma das limitações encontrada na estrutura Al-MCM-41 ocorre durante a etapa de calcinação. Devido às altas temperaturas, ocorre à hidrólise do alumínio estrutural ocasionada pelo vapor de água decorrente da combustão do surfactante, desta forma, após o processo de eliminação do surfactante, é observada uma diminuição do alumínio tetraédrico.

O aumento da quantidade de alumínio introduzida na estrutura do MCM-41, segundo estudos realizados por Kumar et al. (1994), provoca também uma diminuição na resolução do difratograma de raios-X, indicando uma menor região de ordenamento estrutural em relação à encontrada na estrutura do MCM-41.

3.6.4 Estabilidade térmica e hidrotérmica do MCM-41

De acordo com a abordagem de Sayari et al. (1999), a estabilidade estrutural é um fator fundamental na utilização dos materiais mesoporosos como adsorventes, catalisadores sólidos-ácidos, suportes catalíticos ou como trocadores iônicos em diversos processos industriais. Desta forma, têm sido realizadas várias modificações no processo de síntese e pós-síntese para melhorar a estabilidade térmica e hidrotérmica da estrutura do MCM-41.

Os estudos de Araujo e Jaroniec (1999) indicam que a estabilidade hidrotérmica do MCM-41 é, em particular, uma consideração importante para sua utilização em todos os processos que envolvem a presença de água. Em geral, a estabilidade hidrotérmica destes materiais é muito baixa. A degradação da estrutura ocorre em água quente e em soluções aquosas devido à hidroxilação dos grupos silicatos. Entretanto, os trabalhos de Mokaya (2000) indicam que sua estabilidade pode ser melhorada mediante o ajuste de pH com uma solução de ácido acético, outra forma seria a adição de sais durante o processo de síntese ou por modificações pós-síntese, estes procedimentos favorecem o aumento da espessura da parede dos poros melhorando desta forma a sua estabilidade.

A incorporação de heteroátomos dentro das paredes do MCM-41 tem sido reportada por alterar tanto a ordem estrutural quanto a estabilidade hidrotérmica, principalmente o alumínio, o qual proporciona uma melhor atividade catalítica. O grande interesse no Al-MCM-41 é devido à incorporação do alumínio dentro das paredes do MCM-41, gerando sítios ativos por adsorção, troca iônica e catálise, processos nos quais podem ser executados em meio aquoso.

Shen e Kawi (1999) verificaram o efeito da substituição do alumínio na estabilidade hidrotérmica do MCM-41. Este estudo foi realizado mediante dois tratamentos, o primeiro expondo as amostras numa corrente de ar contendo 3-20% de vapor d'agua dentro de um reator a 600ºC e o segundo, tratando as amostras com água em ebulição em uma garrafa de polipropileno, mantendo-se a 100ºC por períodos diferentes de tempo para calcular a

durabilidade dos materiais MCM-41 sob as mais severas condições hidrotérmicas. Os resultados mostraram que a introdução de alumínio na estrutura mesoporosa favoreceu a uma melhor estabilidade quando submetida ao segundo processo em comparação o MCM-41 pura. O primeiro processo não apresentou significativas mudanças para os materiais.

3.6.5 Aplicações de peneiras mesoporosas do tipo MCM-41

A maioria das aplicações catalíticas para craqueamento e hidrocraqueamento de hidrocarbonetos sobre materiais nanoestruturados está relacionada com MCM-41, e foram patenteados pela Móbil Oil. Os sítios ácidos em silicatos mesoporosos podem ser gerados tanto por substituição isomórfica de cátions trivalentes (Al ou B por Si), ou pela adição de um componente ácido, como por exemplo, as zeólitas HY, estabilizada (USY) e HZSM-5. Assim, o MCM-41 ácido tem sido testado em vários processos de refino de petróleo. Roos *et al.* (1995) indicaram que para o craqueamento de C16, este catalisador nanoporoso exibe alta atividade catalítica e uma boa seletividade para produção de olefinas leves. Alguns anos depois, os estudos de Chen *et al*. (1997) mostraram em termos de craqueamento de gasóleo, que o Al-MCM-41 produz uma quantidade elevada de combustíveis líquidos e poucos gases e coque, em relação à sílica/alumina amorfa. Entretanto, comparando com a zeólita USY, o Al-MCM-41 mostrou uma maior seletividade à formação de diesel. Muitas pesquisas ainda necessitam serem feitas com a finalidade de aumentar a estabilidade do MCM-41 para que este tenha uma excelente atividade catalítica em processos petroquímicos, bem como, aumentar a eficiência desses materiais mesoporosos como adsorventes de alta tecnologia para serem utilizados em processos de adsorção, visto que, peneiras moleculares são excelentes suportes catalíticos para impregnação de espécies que proporcione melhor potencial a estes materiais. Trabalhos envolvendo o MCM-41 em processos referentes à separação de CO_2 já vêm sendo publicados com interessantes resultados (CHAKMA, 1997; KOROS; MAHAJAN, 2000; SATYAPAL et al., 2001). Segundo Xu et al. (2002), a impregnação de grupos aminas em MCM-41 faz com que este, aumente seu caráter como adsorvente elevando sua capacidade de adsorção de CO_2. A **Figura 3.15** mostra como ocorre o mecanismo de ligação de uma amina funcionalizada no suporte mesoporoso com o dióxido de carbono. O grupo amina RNH_2 possui átomo de nitrogênio contendo dois pares isolados de elétrons que podem facilmente atacar o átomo do carbono formando ligações e por fim, estabilizando a

quimissorção com o CO_2. Como mostra o mecanismo, a impregnação de grupos funcionais orgânicos adequados eleva o potencial do adsorvente favorecendo o processo de adsorção (ZHAO et al., 2007).

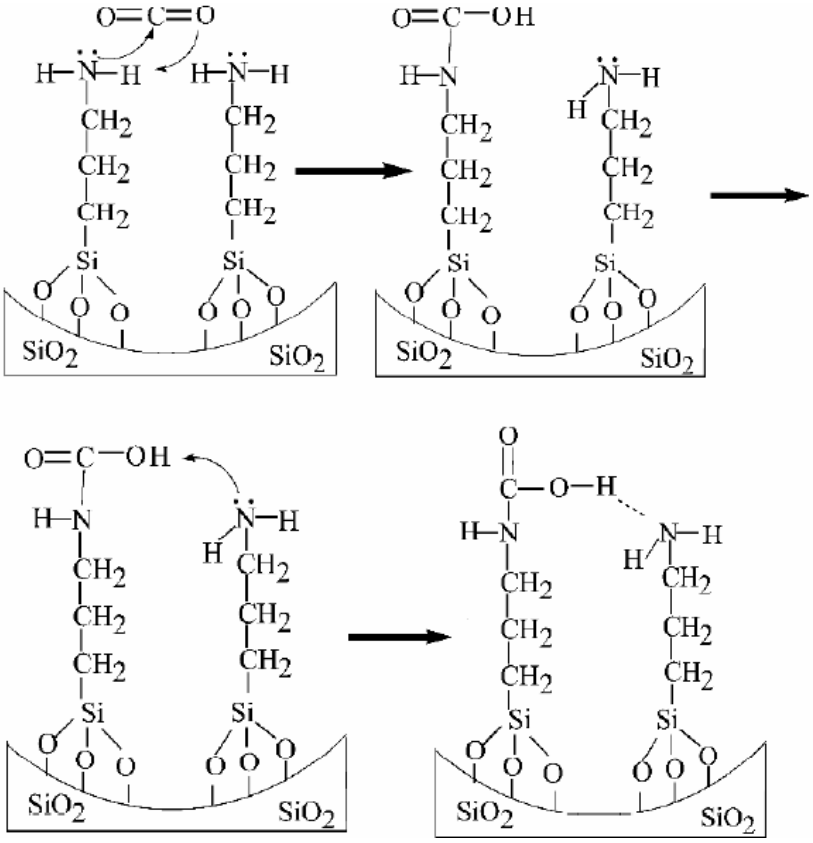

Figura 3.15 - Representação do mecanismo de interação do CO_2 com o suporte a base de sílica funcionalizada com amina (ZHAO et al., 2007).

3.7 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

Nesta seção segue os métodos de caracterização realizados para as amostras sintetizadas e funcionalizadas com a DIPA.

3.7.1 Análise térmica

Segundo a *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry* (ICTAC), análise térmica é um termo utilizado para definir um grupo de técnicas em que a

propriedade física de uma substância ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura ou do tempo, enquanto esta substância é submetida a um programa controlado de temperatura (MACKENZIE, 1984).

As áreas de aplicação da análise térmica incluem os seguintes estudos: decomposição térmica; determinação dos teores de cinzas; oxidação térmica; cinética de reação; diagrama de fases; determinação de calor específico entre outras.

Uma grande vantagem é a utilização de quantidades mínimas de amostras, ou seja, estas técnicas permitem que se trabalhe com unidades de miligramas de amostras. Possuem também uma variedade de resultados em um único gráfico e pode ser aplicada em diversas áreas: alimentícia, farmacêuticas, petroquímica, polímeros, dentre outras.

As técnicas termogravimétricas mais utilizadas são:

* Termogravimetria (TG), que mede a perda ou o ganho de massa de uma substância em função da temperatura.
* Derivada da termogravimetria (DTG), que dá uma idéia da taxa de perda de massa em função da temperatura ou do tempo.
* Calorimetria exploratória diferencial (DSC), que mede a quantidade de energia envolvida nos processos físicos ou químicos de uma amostra que é submetida a um programa de temperatura controlada juntamente com um material de referência termicamente inerte.
* Análise térmica diferencial (DTA), que mede a variação de temperatura de uma amostra em relação a uma referência quando esta é submetida a uma programação de aquecimento ou resfriamento controlado.

A análise térmica através da TG é um experimento que consiste em avaliar a variação de massa de uma determinada substância sob aquecimento ou resfriamento a uma taxa controlada, tendo como variáveis o tempo e/ou temperatura (KEATTCH; DOLLIMORE, 1975). O equipamento onde este experimento é realizado é denominado de termobalança e os resultados obtidos são apresentados nas formas de curvas TG e DTG. Da análise TG se obtém um gráfico de perda de massa no eixo da ordenada versus temperatura ou tempo no eixo da abscissa. A partir da derivada da curva TG se obtem a curva DTG, que em outras palavras dá idéia da taxa de perda de massa em função da temperatura ou do tempo. Da curva DTG também podem ser visualizados com boa aproximação o início e o término de cada evento de

perda de massa. Tipicamente curvas TG e sua derivada (DTG) são apresentadas como na **Figura 3.16**.

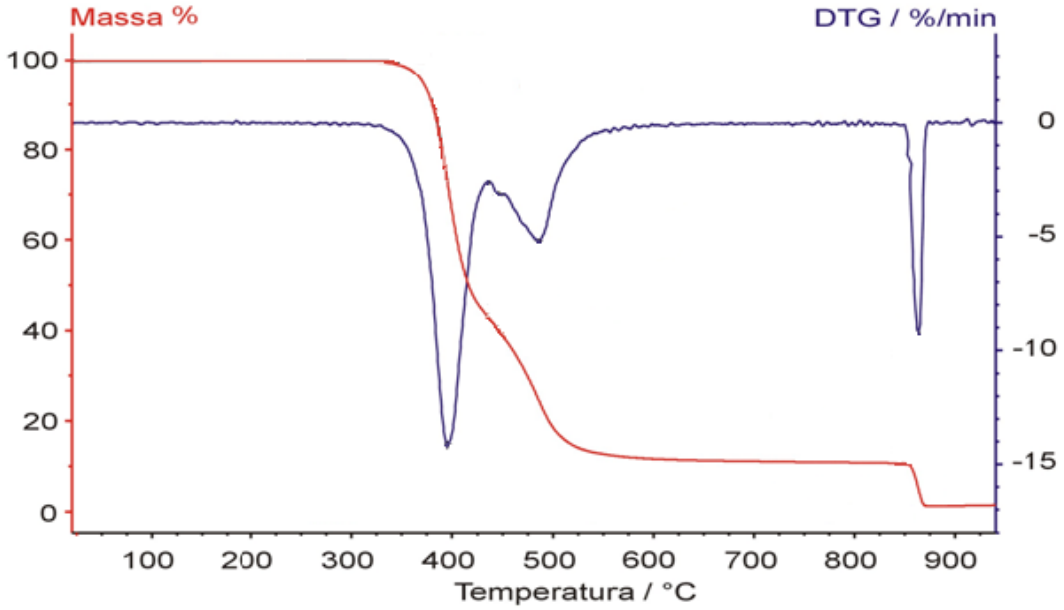

Figura 3.16 - Curvas TG (vermelho) e sua derivada, DTG (azul).

A ordenada é apresentada usualmente em percentual de massa *wt%,* ao invés da massa total, proporcionando assim uma fácil comparação entre várias curvas em uma base normalizada. É preciso deixar claro que existem mudanças significativas, particularmente na temperatura da amostra, que podem refletir na curva TG quando a massa inicial é significativamente variada entre experimentos.

Ocasionalmente o peso e a temperatura serão exibidos em função do tempo. Isto permite a verificação aproximada da taxa de aquecimento, mas é menos conveniente para propósitos de comparação com outras curvas. As curvas DTG aperfeiçoam a resolução e são mais facilmente comparadas a outras medidas.

No caso da análise térmica diferencial a variação (DTA) da temperatura é monitorada da temperatura da amostra em relação a um material de referência que não apresenta liberação ou absorção de calor (termicamente inerte). No caso do DSC é medida a variação de entalpia que ocorre entre a amostra e a referencia durante o processo de aquecimento ou resfriamento.

Araujo e Jaroniec (2000a; 2000b) utilizaram à análise termogravimétrica na caracterização das propriedades estruturais e de superfície do material mesoporoso MCM-41 (a área superficial e o volume dos mesoporos) assim como no monitoramento da síntese destes materiais.

3.7.2 Difração de raios-X

Os raios-X são pequenas radiações eletromagnéticas produzidas pela desaceleração de elétrons altamente energéticos ou por transições eletrônicas de elétrons nos orbitais internos dos átomos. A variação dos comprimentos de onda dos Raios-X variam de 0,1Å a 100 Å (SKOOG; LEARY, 1998).

A difração é essencialmente um fenômeno de dispersão no qual um grande número de átomos interagem entre si. Uma vez que os átomos estão periodicamente entrelaçados, os raios são dispersos pelos elétrons sem mudanças no comprimento de onda, ou seja, espalham-se através de relações de fase definidas. Estas relações de fase são tais que proporcionam uma interferência destrutiva em muitas direções da dispersão, mas em poucas direções ocorre uma interferência construtiva e os feixes de difração são formados (CULLITY, 1956).

A técnica de difração de Raios-X baseia-se no uso dessas radiações de forma controlada em um equipamento para se obter informações sobre as propriedades de um determinado material. Essa técnica tem muitas aplicações, dentre elas podemos citar:

- Determinação da estrutura cristalina e grau de cristalinidade;
- Identificação e análise quantitativa de fases;
- Determinação de parâmetros de cela unitária;
- Determinação da textura e tamanho dos cristalitos.

O material pode ser analisado na forma de sólidos em pó, monocristais, matrizes, folhas e fibras. As amostras consistem em monocristais de 0,1 a 0,5nm de lado e pós (da ordem gramas). É bastante empregada em catálise, principalmente na determinação da estrutura cristalina de zeólitas e peneiras moleculares.

A equação básica da difração (SANTOS, 1988) é apresentada como:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \qquad (3.1)$$

Onde n é a ordem de reflexão [n = (1, 2, 3,...)], λ é o comprimento de onda, d é à distância interplanar e θ é o ângulo de incidência entre os planos reticulados. A equação 3.1 pode ser obtida pela análise matemática da **Figura 3.17** que representa um plano cristalino.

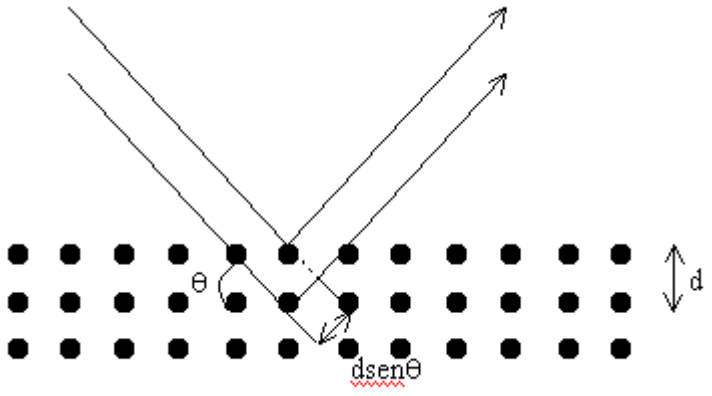

Figura 3.17 - Esquema representativo de um plano cristalino (SANTOS, 1988).

O princípio de obtenção dos raios-X consiste em se excitar átomos ou íons no interior de uma fonte selada, mantida sob alto vácuo (FORMOSO et al., 1985). Este tubo consiste basicamente de um filamento aquecido (cátodo), geralmente de tungstênio, funcionando como fonte de elétrons, e um alvo (ânodo) que pode ser formado por diversos metais (cobre, molibdênio, cobalto, etc). A aplicação de uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo faz com que os elétrons emitidos pelo filamento incandescente sejam acelerados em direção do ânodo, quando estes colidem com metal do ânodo ocorre à transformação da energia cinética adquirida pelos elétrons em calor e, em menor extensão em raios-X. Através de uma pequena abertura, essa radiação primária deixa o tubo e segue em direção ao material a ser analisado.

Uma técnica bastante utilizada para a análise de raios-X é o método do pó (SETTLE, 1997). O método baseia-se em uniformizar a amostra de modo a obter um pó fino e homogêneo, desta forma quando um feixe de raios-X atravessar a amostra, um número significante de partículas podem ser orientadas em todas as possíveis direções, obedecendo assim a condição de Bragg para reflexão de cada distância interplanar (SKOOG; LEARY, 1998).

O difratograma padrão de raios-X para materiais mesoporosos do tipo MCM-41 apresenta de três a cinco picos de reflexão entre 2º e 8º. As reflexões são devido ao arranjo hexagonal ordenado de tubos de sílica paralelos e chamados essas reflexões de: (100), (110), (200), (210) e (300). A **Figura 3.18** mostra um esboço da estrutura hexagonal do MCM-41.

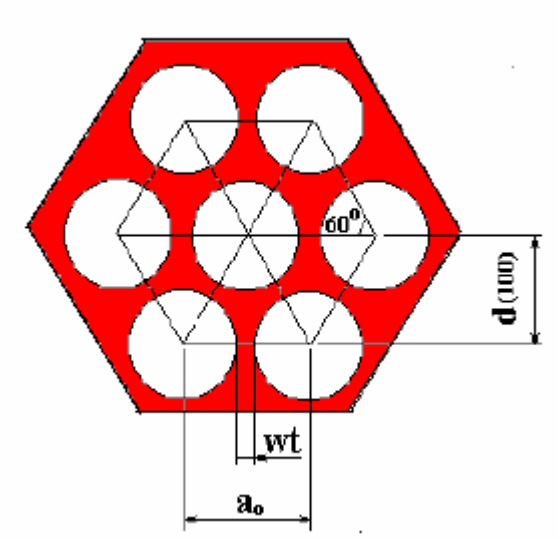

Figura 3.18 - Representação da estrutura hexagonal do MCM-41.

O parâmetro da estrutura mesoporosa (a_0) que representa a soma do diâmetro médio dos poros (dp) do material e a espessura média da parede de sílica (Wt) pode ser obtido a partir do valor da distância interplanar do plano (100), o qual é o mais característico no difratograma de raios-X. A equação 3.2 correlaciona às distâncias interplanares no plano (100) com o valor do parâmetro de estrutura mesoporosa a_0 (BECK et al., 1992).

$$a_o = \frac{2d(100)}{\sqrt{3}} \qquad (3.2)$$

A distância interplanar para o plano (100) pode ser obtida pela equação 3.3.

$$\lambda_{CuK\alpha} = 2d_{(100)}\,\text{sen}\theta \qquad (3.3)$$

Onde,

$\lambda_{CuK\alpha}$ = Comprimento de onda para o CuKα = 1,5418 (CULLITY, 1956).

3.7.3 Espectroscopia na região do infravermelho

A técnica de espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um de seus principais objetivos o estudo dos níveis de energia de átomos ou moléculas. Normalmente, as transições eletrônicas são situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de microondas. A Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) é uma técnica de análise para colher o espectro infravermelho mais rapidamente. Em vez de se coletar os dados variando-se a freqüência da luz infravermelha monocromática, a luz IV (com todos os comprimentos de onda da faixa usada) é guiada através de um interferômetro. Depois de passar pela amostra o sinal medido é o interferograma. Realizando-se uma transformada de Fourier no sinal resulta-se em um espectro idêntico ao da espectroscopia IV convencional (dispersiva). Esta técnica permite caracterizar uma larga faixa de compostos orgânicos e inorgânicos, podendo analisar tanto amostras sólidas, líquidas quanto gasosas. Normalmente neste método utiliza-se cerca de 1 mg da substância com 100 a 200 mg de KBr, sendo misturados e prensados sob alta pressão para obtenção de uma pastilha transparente.

As radiações infravermelhas apresentam comprimentos de ondas típicos que variam de 0,78 a 1000 μm e números de ondas variando de 13000 a 10 cm^{-1}. Do ponto de vista de aplicação e instrumentação, o espectro de infravermelho é dividido em radiações infravermelhas próxima, média e distante. O segmento mais frequentemente utilizado pelos químicos está situado entre 2,5 e 25 μm (4000 a 400 cm^{-1}), conhecido como região fundamental ou infravermelho médio. A região de mais baixa frenquência (600 a 200 cm^{-1}) é conhecida como infravermelho longínquo e a região de mais alta frequência (4000 cm^{-1} até a região do visível) como infravermelho próximo. O número de onda pode ser definido como o recíproco do comprimento de onda (SETTLE, 1997). A **Figura 3.19** mostra um esquema ilustrativo de um interferômetro e do espectro resultante da aplicação da transformada de Fourier.

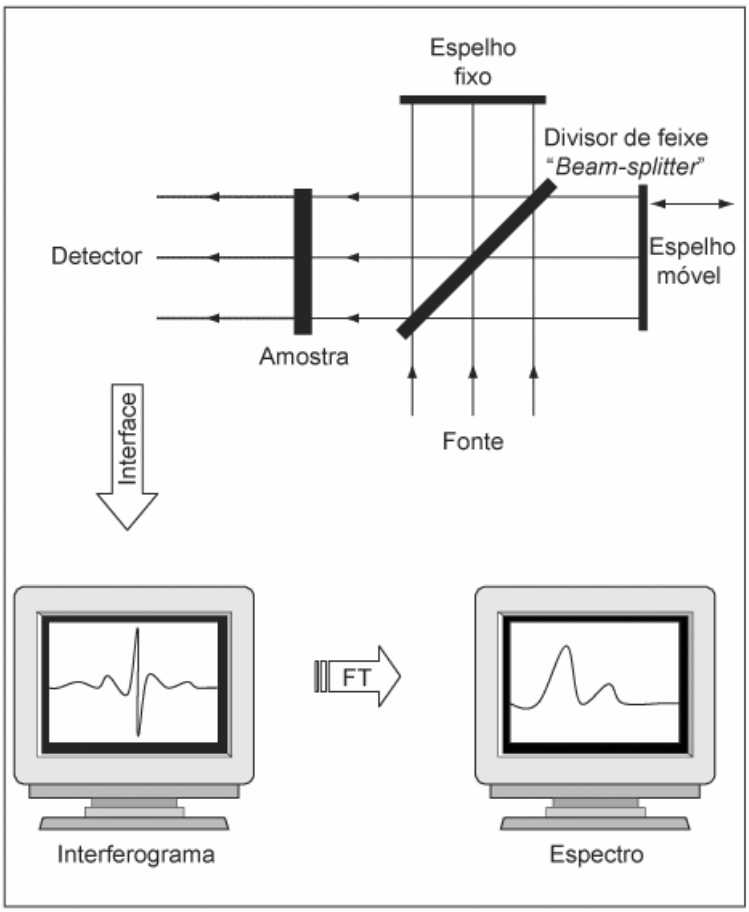

Figura 3.19 - Representação do esquema de um interferômetro e do seu espectro resultante.

A caracterização de materiais mesoporosos é uma técnica complementar que nos fornece informações que podem solucionar uma variedade de problemas estruturais. Estas informações estão relacionadas quanto ao tipo de estrutura, a razão Si/Al, ao tipo de cátion incorporado e sua localização, as mudanças decorrentes do tratamento térmico e a natureza dos grupos estruturais superficiais (grupos hidroxilas). No caso de materiais tipo MCM-41, onde, ao final de sua síntese requer uma etapa de calcinação para remoção do direcionador orgânico presente em seus poros, os espectros de infravermelho nos possibilita saber se o composto orgânico foi removido de seus poros ou não. Esta observação pode ser notada através de bandas de absorção presentes nos espectros.

As intensidades das bandas podem ser expressas como transmitância (T) ou absorbância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorbância é o logaritmo, na base 10, do recíproco da transmitância como mostra a equação 3.4 (SILVERSTEIN et al. 1995).

$$A = \log10(1/T) \qquad (3.4)$$

3.7.4 Adsorção e dessorção de nitrogênio

A adsorção de nitrogênio em sólidos ocorre espontaneamente ($\Delta G < 0$). Nesse processo, as moléculas do adsorbato ao serem adsorvidas na superfície do sólido liberam energia, como num processo exotérmico. Assim, de acordo com o princípio de Lê Chatelier-Van't Hoff, a quantidade do gás adsorvido diminuirá com o aumento da temperatura (CIOLA, 1981). Em outras palavras, a adsorção é o termo usado para descrever o fenômeno no qual moléculas de um fluido se concentram espontaneamente sobre uma superfície sólida.

Denomina-se adsorvente o sólido sobre o qual ocorre o fenômeno de adsorção, adsorbato as espécies químicas retidas pelo adsorvente e adsortivo o fluido em contato com o adsorvente. Classificam-se os fenômenos adsortivos quanto às forças responsáveis em dois tipos: adsorção química e adsorção física. A adsorção química é assim denominada porque neste processo ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, ocasionando as seguintes características: formação de uma única camada sobre a superfície sólida, irreversibilidade e liberação de uma quantidade de energia considerável (da ordem de uma reação química). A adsorção física que constitui o princípio da maioria dos processos de purificação e separação é um fenômeno reversível, onde se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente. As energias liberadas são relativamente baixas. O fenômeno da adsorção é à base da medição das propriedades superficiais de diversos materiais, como área superficial, volume e distribuição de poros. Segundo a IUPAC, a maioria dos sólidos obedece a um dos seis tipos de isotermas de adsorção existentes, contudo quatro tipos de isotermas (I, II, IV e VI) são comumente encontradas em caracterização de catalisadores (EVERETT, 1988; ROQUEIROL et al., 1994).

Isotermas do tipo IV são de grande interesse neste trabalho, visto que os materiais mesoporosos da família MCM-41 apresentam essa isoterma ao adsorver nitrogênio a 77 K. O fenômeno de histerese pode ocorrer, principalmente em função da estrutura dos mesoporos. Isto pode ser explicado pelo fato de que a evaporação do gás condensado em poros mais finos não ocorre tão facilmente como a sua condensação. Este fenômeno foi estudado por muitos anos por Kelvin (BOND, 1987) que propôs a Equação 3.5 para explicar esse fenômeno. Onde V_m é o volume molar do líquido, γ a tensão superficial do gás adsorvido no ponto de ebulição (8,85 ergs cm^{-2} a 77 K), r_K é o raio do poro, P/Po é a pressão relativa do gás adsorvido, T = temperatura de adsorção (77 K para o Nitrogênio) e R = constante de gás ($8{,}314 \times 10^7$ ergs deg^{-1}

mol^{-1}). Segundo a IUPAC as histereses observadas em isotermas do tipo IV por adsorção de nitrogênio com p/p_o de 0 a 1 se dividem em quatro tipos (**Figura 3.20**). As histereses do tipo I e II são características de materiais com sistema de poros cilíndricos, ou feitos a partir de agregados ou aglomerados, de partículas esferoidais. Em ambos os casos os poros podem ter tamanho uniforme (H tipo I) ou tamanho não uniforme (H Tipo II). As histereses do tipo II e IV são usualmente encontradas em sólidos formados a partir de agregados de partículas formando poros de diferentes geometrias, como por exemplo: pratos ou partículas cúbicas, com tamanho uniforme (H tipo III) e não uniforme (H tipo IV).

$$r_K = \frac{-2\gamma V_m}{RT\,ln(P/P_0)} \tag{3.5}$$

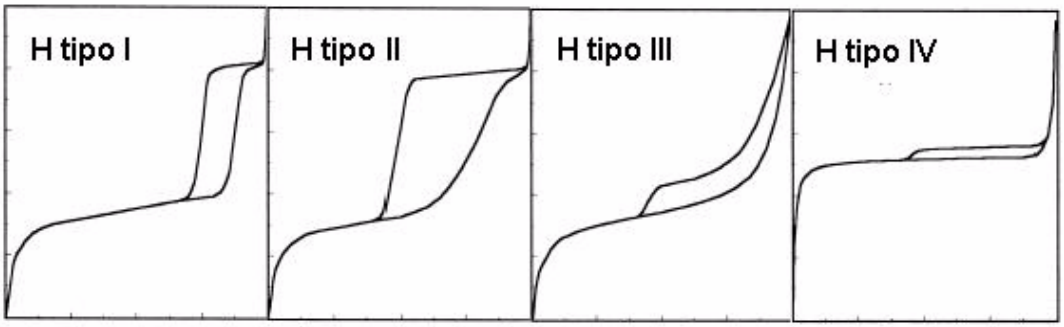

Figura 3.20 - Perfil das histereses de adsorção de nitrogênio.

A área superficial de um sólido irregular é de difícil estimação por inspeção visual através do microscópio ótico ou eletrônico, sendo por esse motivo determinada pela fisissorção de gases. Este princípio consiste em determinar o número de moléculas necessárias para recobrir a superfície do sólido em uma camada do adsorbato.

Através do método BET elaborado por Brunauer et al., em 1938, baseado na adsorção física, pode-se determinar a área superficial específica de um sólido. Cada espécie é adsorvida em uma monocamada superficial e atua como um sítio absorvente de uma segunda molécula, permitindo uma adsorção em multicamadas, ocorrendo a diversas pressões e temperaturas. Além da área superficial específica pode-se obter através do método BET a distribuição do tamanho dos poros de um determinado sólido. Este parâmetro é calculado pelo modelo de Barret-Joyner-Halenda (BJH) (BARRET et al., 1951).

3.7.5 Microscopia eletrônica de varredura e microanálise de raios-X com energia dispersiva

O primeiro microscópio eletrônico de varredura (MEV) surgiu em 1932, desenvolvido por Max Knoll e Ernest Renka Rusca, na Alemanha. O primeiro protótipo com capacidade de analisar amostras espessas, no entanto, foi construído por Zworykin, em 1942. A Microscopia Eletrônica de Varredura é utilizada tanto para a pesquisa básica como aplicada. Essa técnica permite a observação e a caracterização de diferentes tipos de materiais, a partir da emissão e interação de feixes de elétrons sobre uma amostra, sendo possível caracterizá-los do ponto de vista de sua morfologia e sua organização ultra-estrutural. O MEV apresenta intervalo bastante abrangente na sua escala de observação, variando da ordem de grandeza de milímetro (mm) ao nanômetro (nm).

Aliando a Espectrometria de Energia Dispersiva de raios-X (EDX ou EDS) com a Microscopia Eletrônica de Varredura conseguimos, além da determinação qualitativa, a determinação quantitativa da composição de uma amostra. A utilização do MEV como técnica complementar mostra-se de grande importância e versatilidade, tanto para o estudo da micro-estrutura, como também para o estudo de propriedades do material e sua análise química (BOZZOLA; RUSSELL, 1992).

Os tipos de sinais produzidos em um microscópio eletrônico de varredura normal são os elétrons secundários, que são emitidos como resultado das interações entre o feixe energético de elétrons e a fraca ligação na condução dos elétrons no sólido. O feixe de elétrons tem energia variável de até 50 keV e os elétrons secundários podem ser produzidos de uma profundidade de 5 até 50 nm (SKOOG; LEARY, 1998). A **Figura 3.21** mostra o princípio de funcionamento do MEV.

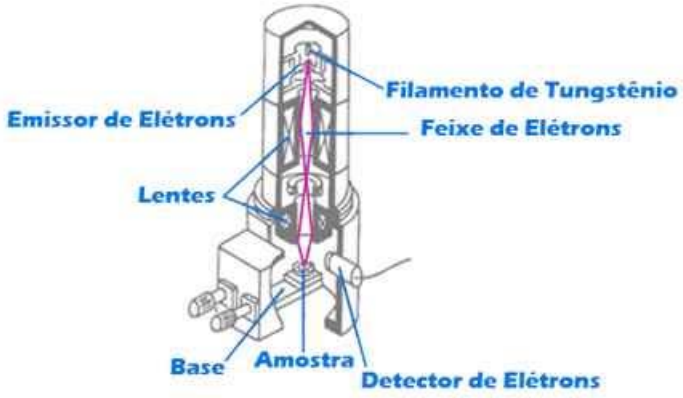

Figura 3.21 - Princípio de funcionamento do MEV.

A microanálise de raios-X com energia dispersiva (EDX ou EDS) é um instrumento essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais e que aliado ao microscópico eletrônico de varredura (MEV) consegue determinar a concentração mineral da amostra. A **Figura 3.22** mostra o feixe de elétrons que ocorre durante o funcionamento do MEV com um EDX acoplado ao mesmo. O princípio dessa análise baseia-se no fato que quando o feixe de elétrons do MEV incide sobre uma amostra, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual será emitida em comprimento de onda no espectro de raios-X. O detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local (exceto materiais com massa atômica inferior a do boro) e, assim, identificar em instantes que mineral está sendo observado. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição mineral em amostras de tamanhos muito reduzidos (< 5 μm) permitindo uma análise quase que pontual (CLARKE; EBERHADT, 2002).

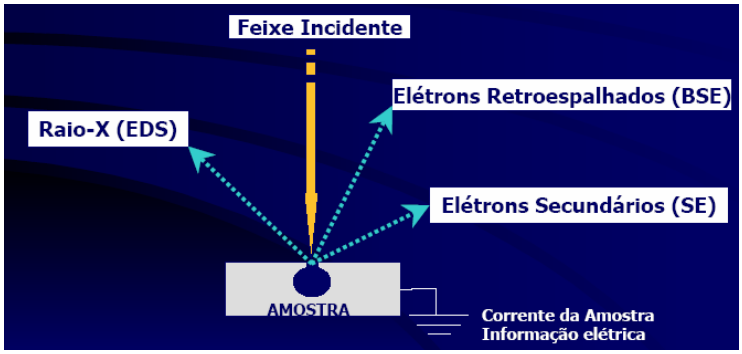

Figura 3.22 - Representação do princípio de funcionamento do EDS acoplado ao MEV.

4 MATERIAL E MÉTODO

Neste capítulo segue toda metodologia experimental realizada com as amostras sintetizadas e funcionalizadas, bem como, o procedimento experimental de todas as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho.

4.1 SÍNTESE HIDROTÉRMICA DO MCM-41 E Al-MCM-41

Para a realização das sínteses das peneiras moleculares mesoporosas, foram utilizados os seguintes reagentes de partida:

- Fonte de Silício – Sílica Gel (Aldrich, 95%);
- Fonte de Sódio – Hidróxido de Sódio (Vetec, 99%);
- Fonte de Alumínio – Pseudobohemita (Vista, 69,2 %);
- Surfactante – Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTMABr, Vetec, 98 %);
- Solvente – Água destilada (H_2O);
- Solução para correção do pH – Ácido Acético (CH_3COONa, 30 %).

As amostras foram sintetizadas pelo método hidrotérmico de acordo com o procedimento experimental adaptado das sínteses de Araujo e Jaroniec (2000a) e de diversos trabalhos da literatura (BECK et al., 1992; SAYARI, 1996). As sínteses foram realizadas em recipientes em teflon de 200 mL que em seguida foram submetidos a um reator de aço inoxidável (autoclave). A **Figura 4.1** apresenta o sistema utilizado para a síntese desses materiais mesoporosos. A **Tabela 4.1** mostra a composição molar dos géis de sínteses dos materiais.

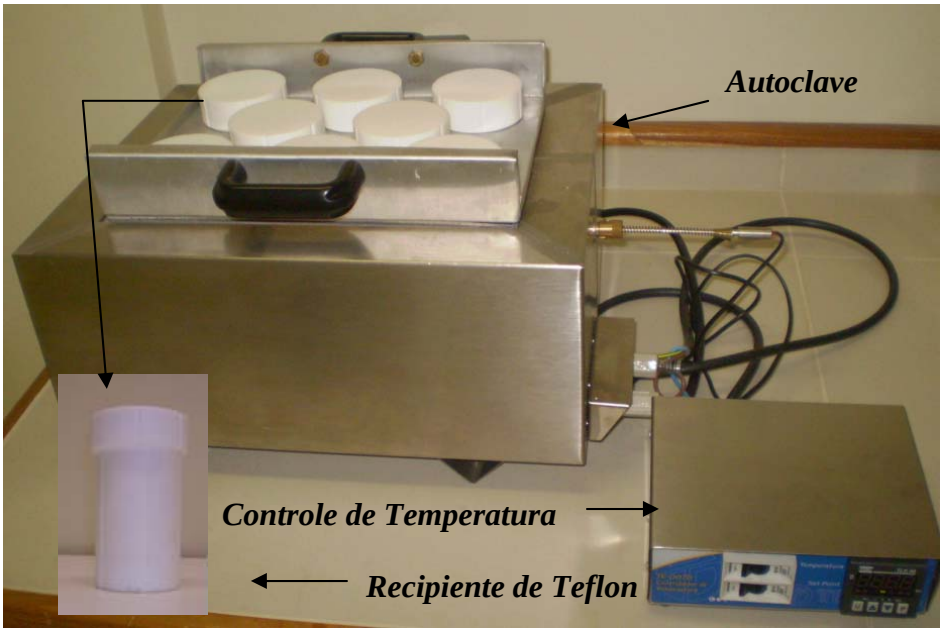

Figura 4.1 - Sistema utilizado para a síntese hidrotérmica dos materiais mesoporosos.

Tabela 4.1 - Composições molares dos géis de sínteses e sua respectiva razão.

Materiais Mesoporosos	Composição do Gel	Razão Si/Al
MCM-41	1CTMABr. 2NaOH. $4SiO_2$. $200H_2O$	-
Al-MCM-41	1CTMABr. 2NaOH. $4SiO_2$. $200H_2O$. $0,04Al_2O_3$	50

4.1.1 Síntese do MCM-41

Para a obtenção da peneira molecular mesoporosa do tipo MCM-41, utilizou-se a fonte de silício (sílica gel), a fonte de sódio (NaOH), o direcionador estrutural (CTMABr) e o solvente (água destilada). O gel de síntese foi preparado com a seguinte composição em massa: 17,1125 CTMABr. 3,7348 NaOH. 11,6835 SiO_2. 165 H_2O. A síntese é baseada na preparação de duas soluções, onde a primeira contem a fonte de silício, sódio e metade da água destilada e a segunda contem o direcionador e a outra metade da água destilada. A primeira solução foi mantida sob agitação constante a 60ºC durante 2 horas, enquanto que a segunda foi mantida em agitação apenas por 30 minutos em temperatura ambiente

(aproximadamente 30ºC). Posteriormente, a segunda solução foi adicionada à primeira sob agitação por mais 30 minutos a temperatura ambiente. Em seguida o gel de síntese foi levado ao recipiente em teflon e submetido ao reator de aço inoxidável (autoclave). O período de síntese do material foi de 5 dias consecutivos, sendo realizada a cada 24 horas a correção do pH do gel de síntese na faixa entre 9-10, utilizando a solução de ácido acético a 30 %. Finalmente ao término da síntese, o material foi filtrado a vácuo, lavado com aproximadamente 100 mL de água destilada, seco em estufa a uma temperatura de 100ºC e em seguida calcinado. Este procedimento de síntese do MCM-41 está representado esquematicamente na **Figura 4.2**.

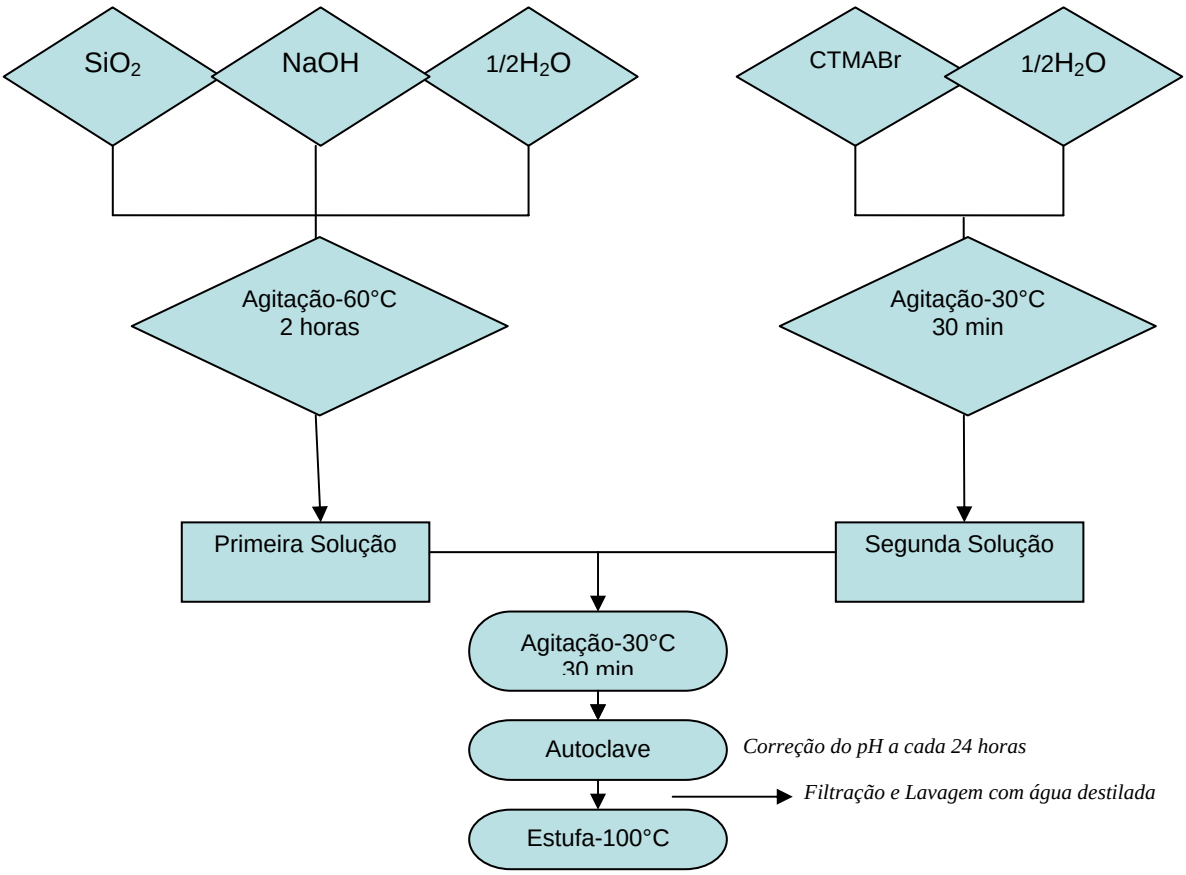

Figura 4.2 - Fluxograma do procedimento de síntese da peneira molecular mesoporosa MCM-41.

4.1.2 Síntese do Al-MCM-41

A síntese do Al-MCM-41 foi realizada de forma semelhante ao procedimento de obtenção do MCM-41. A única diferença é a adição da fonte de alumínio na primeira solução. A síntese do Al-MCM-41 partiu da seguinte composição em massa: 17,115 CTMABr. 3,730 NaOH. 11,122 SiO_2. 165 H_2O. 0,263 Al_2O_3. Desta forma, inicialmente foi preparada a primeira solução contendo a fonte de sílica, fonte de sódio, fonte de alumínio (Pseudobohemita) e a metade da água destilada. Está ficou sob agitação constante a 60ºC durante 2 horas. Posteriormente foi preparada a segunda solução contendo o direcionador estrutural e a outra metade da água destilada. Esta solução ficou sob agitação por 30 minutos a temperatura ambiente. Após esse período adicionou-se a esta, a primeira solução, ficando sob agitação por mais 30 minutos a temperatura ambiente. A solução obtida foi então transferida a um recipiente de teflon e levada ao reator de aço inoxidável (autoclave) durante 5 dias, sendo corrigido a cada 24 horas o pH do gel de síntese na faixa entre 9-10 com uma solução de ácido acético a 30%. Ao final desse período o material foi filtrado a vácuo, lavado com cerca de 100 mL de água destilada, seco em estufa a 100ºC e seguida calcinado. O procedimento de síntese do Al-MCM-41 está representado esquematicamente na **Figura 4.3**.

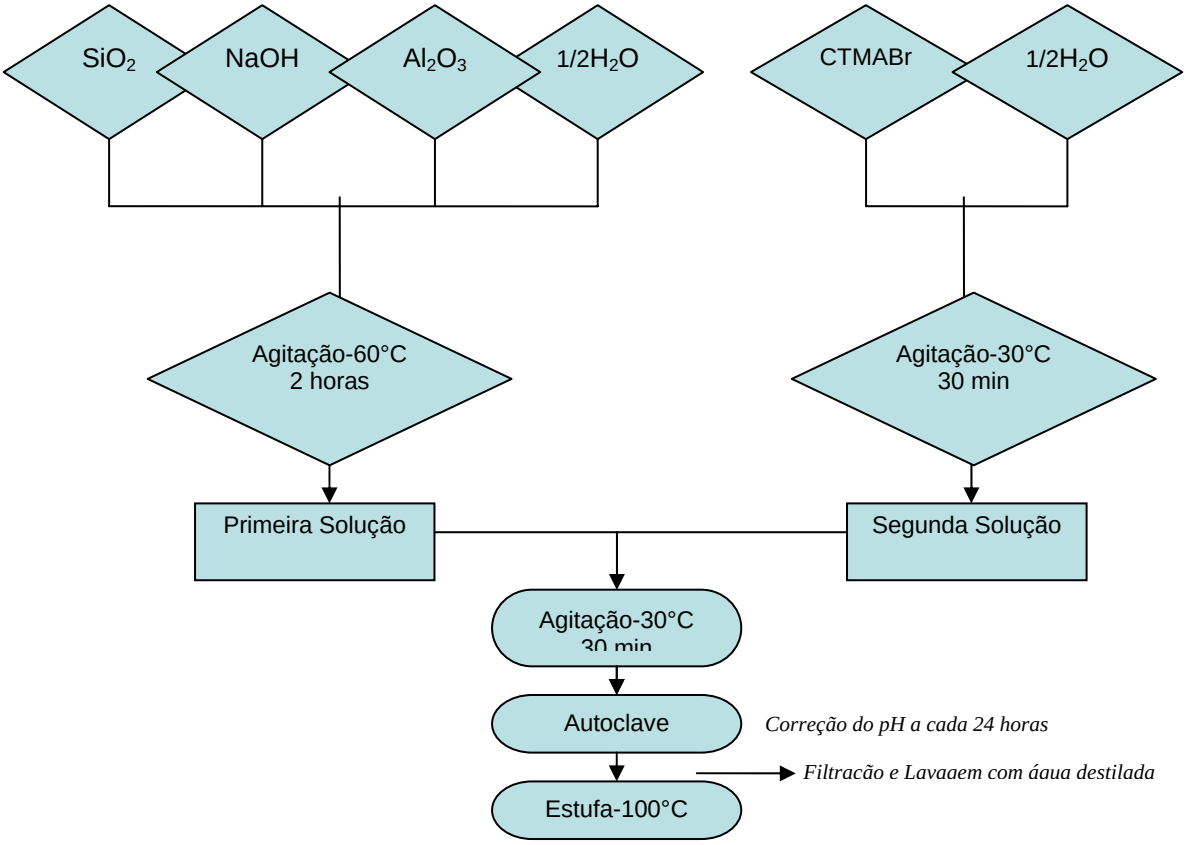

Figura 4.3 - Fluxograma do procedimento de síntese da peneira molecular mesoporosa Al-MCM-41.

4.2 Calcinação dos materiais

A etapa de calcinação é extremamente necessária para a remoção do material orgânico presente nos canais mesoporosos das amostras sintetizadas, assim como para obter o material final desejado. Durante a etapa de filtração e lavagem com água destilada os possíveis íons de bromo e sódio residuais são removidos do material. Porém, o íon $CTMA^+$, referente aos compostos orgânicos (CTMABr) só serão totalmente extraídos dos poros através da técnica de calcinação, visto que, a uma determinada temperatura esses compostos são degradados e conseqüentemente removidos do material. O sistema utilizado para este processo está representado na **Figura 4.4.** Este foi realizado a uma temperatura de 450ºC durante 2 horas em uma rampa de aquecimento de 10ºC mim^{-1} sob fluxo de nitrogênio e ar sintético de 100 mL min^{-1}. Inicialmente o material foi aquecido da temperatura ambiente até a temperatura de calcinação estimada, sob fluxo de N_2, na qual permaneceu durante 1 hora constantemente nessas condições. Após esse período o fluxo de gás foi substituído pelo de ar, ficando mais 1

hora nessas condições. A **Figura 4.5** mostra o gráfico do perfil de aquecimento das amostras calcinadas a 450ºC. Desta forma, o processo de calcinação tem como finalidade remover o direcionador presente nos poros do MCM-41 (**Figura 4.6**).

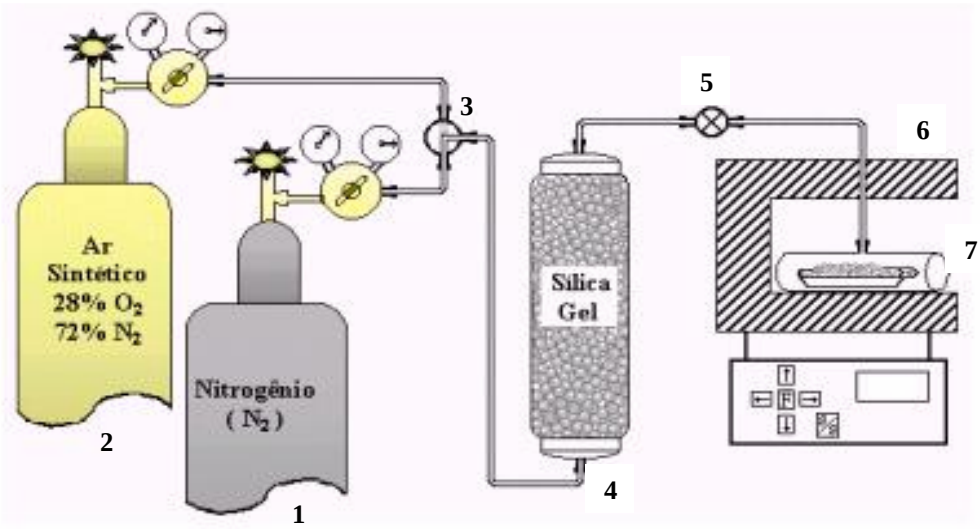

Figura 4.4 - Sistema utilizado para a calcinação das peneiras moleculares mesoporosas MCM-41 e Al-MCM-41. Onde: 1 e 2 – cilindros de nitrogênio e ar sintético respectivamente, 3 – válvula de seleção de gases, 4 – adsorvente para retenção de umidade, 5 – válvula de ajuste de vazão, 6 – forno e 7 – amostra.

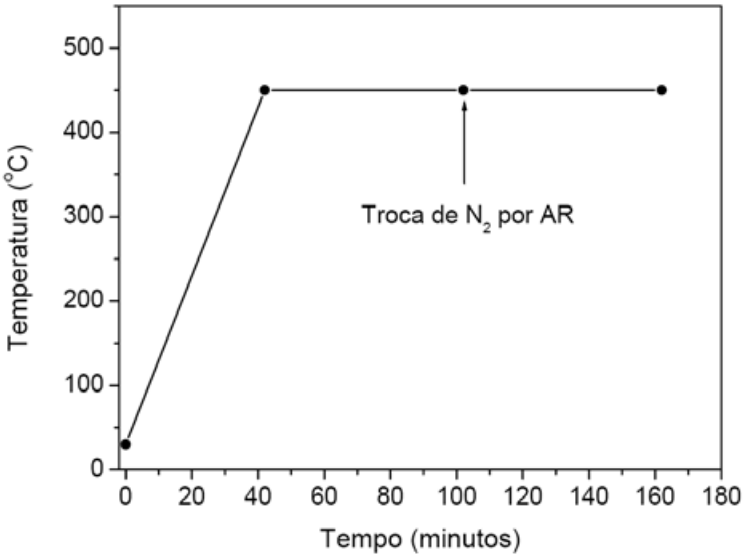

Figura 4.5 - Perfil de aquecimento das amostras calcinadas a 450ºC.

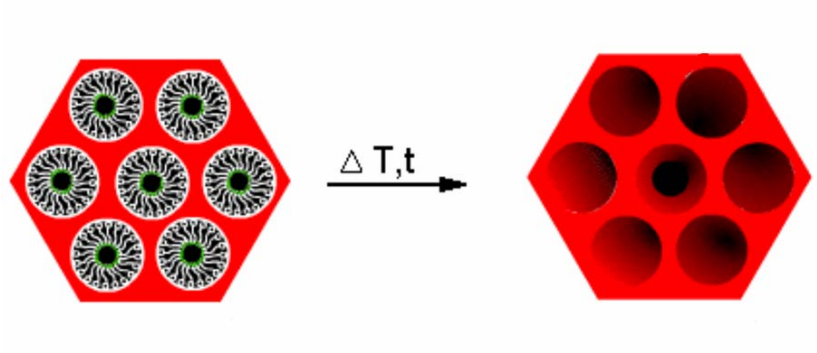

Figura 4.6 - Representação da remoção do material orgânico dos poros do MCM-41.

4.3 FUNCIONALIZAÇÃO DOS MATERIAIS MESOPOROSOS

As peneiras moleculares mesoporosas MCM-41 e Al-MCM-41 foram funcionalizadas com a Di-iso-propilamina, conhecida como DIPA (**Figura 4.7**) por meio do método de impregnação via úmida. Partindo de uma proporção de 1:6, foi pesado inicialmente 0,5 g do material mesoporoso e transferido para um recipiente de vidro. Em seguida foi adicionado lentamente 3 mL de uma solução de Di-iso-propilamina. Posteriormente, o recipiente foi fechado ficando sob repouso durante 24 horas. Após esse período a amostra foi retirada do frasco de vidro e transferido para um vidro de relógio, na qual foi levada para a capela durante 2 horas, tempo necessário para evaporar o excesso de amina presente na amostra. Depois de seco, o sólido funcionalizado foi submetido a um tratamento térmico a uma temperatura de 250ºC durante 1 hora na mulfla. A temperatura utilizada para esse tratamento térmico foi estimada após uma análise termogravimétrica do comportamento da amina presente no material mesoporoso. A **Figura 4.8** mostra o procedimento utilizado para a obtenção dos adsorventes mesoporosos obtidos.

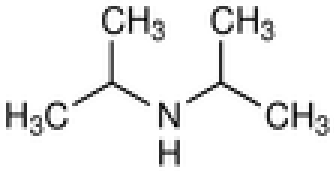

Figura 4.7 - Representação da estrutura química da DIPA.

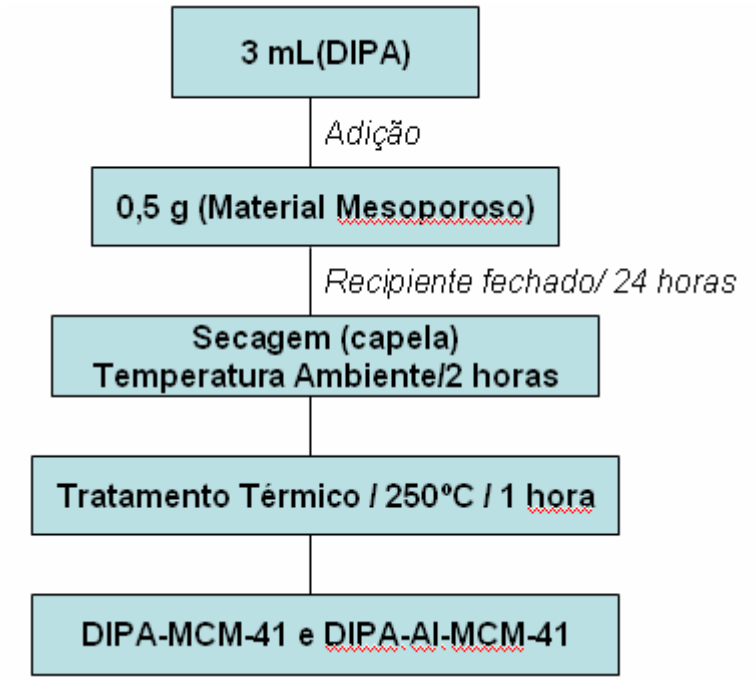

Figura 4.8 - Fluxograma representativo da obtenção dos materiais adsorventes mesoporosos.

Os adsorventes mesoporosos obtidos após a funcionalização com a DIPA foram denominados de DIPA-MCM-41 e DIPA-Al-MCM-41.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.4.1 Análise térmica

A termogravimetria tem sido amplamente usada para caracterização de catalisadores, por possibilitar uma avaliação rápida das mudanças ocorridas quando esses materiais são submetidos a variações de temperatura. As análises térmicas foram realizadas em uma termobalança Mettler Toledo, modelo 851, da temperatura ambiente até 900ºC, num razão de aquecimento de 10ºC/min sob fluxo de He a 25 mL/min. As análises foram realizadas utilizando cadinhos de alumina com uma quantidade de aproximadamente 12 mg para cada amostra analisada. A **Figura 4.9** mostra o equipamento utilizado.

Figura 4.9 - Termobalança utilizada para as análises termogravimétricas.

4.4.2 Difração de raios-X

Materiais mesoporosos são tipicamente amorfos ou paracristalinos, como as sílicas e as argilas pilarizadas modificadas. Os difratogramas típicos para a peneira molecular mesoporosa MCM-41 possuem picos de ângulos pequenos (< 5º). Para a identificação deste material mesoestruturado, foi utilizado um equipamento da Shimadzu modelo XRD 6000 apresentado na **Figura 4.10**. Os ensaios foram conduzidos utilizando radiações de CuKα e filtro de níquel com uma voltagem e corrente do tubo de 30 kV e 30 mA, respectivamente. Os dados foram coletados na faixa de 2θ de 1-10 graus com uma velocidade de varredura de $2^{o}.min^{-1}$.

Figura 4.10. - Difratograma de raios-X.

4.4.3 Espectroscopia na região do infravermelho

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho é amplamente usada em estudos de superfície com o objetivo de determinar os grupos funcionais contidos em um determinado material. Cada grupo funcional absorve em uma freqüência característica. Se não houver a necessidade de caracterizar a superfície, a técnica de espalhamento com KBr pode ser usada. Desta forma, os espectros das amostras de MCM-41 e Al-MCM-41 calcinadas e não calcinadas foram obtidos na região do infravermelho médio, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1}. O equipamento usado foi o BOMEM MB-102 (**Figura 4.11**), sendo utilizado o método do KBr como agente dispersante. As amostras foram homogeneizadas em um almofariz com o agente dispersante (KBr) numa concentração de aproximadamente 0,04 % da amostra. O material obtido foi prensado a uma pressão de 4,5 torr por 3 minutos formando uma pastilha fina e translúcida que foi analisado para obtenção dos espectros.

Figura 4.11 - Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier.

4.4.4 Adsorção e dessorção de nitrogênio

As isotermas de adsorção e dessorção dos materiais, bem como as suas propriedades superficiais foram obtidas através da adsorção de nitrogênio a 77K em um equipamento modelo NOVA-2000 como mostra a **Figura 4.12**. Para isso, cerca de 80 mg de cada amostra foi previamente seca a uma temperatura de 350ºC sob vácuo durante 3 horas. Esse procedimento visa remover a umidade da superfície do sólido. As isotermas de adsorção de N_2 para as amostras foram obtidas na faixa de p/p_0 de 0,01 até 0,95.

Figura 4.12. - Equipamento utilizado para as análises das propriedades superficiais dos materiais.

4.4.5 Microscopia eletrônica de varredura e microanálise de raios-X com energia dispersiva

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada com a finalidade de observar a morfologia, homogeneidade e o tamanho das partículas das amostras. Esta técnica apenas complementa os resultados obtidos a respeito dos materiais em estudo, visto que, para uma visualização aprofundada dos canais porosos e dos tubos de sílica de materiais tipo MCM-41, a técnica de microscopia eletrônica de transmissão nos fornece essa real visualização. As análises de MEV foram obtidas em um equipamento Philipps modelo XL30-ESEM. O procedimento de preparação dos materiais para a análise consistiu na deposição de uma porção do sólido sobre uma fita adesiva de carbono fixada no porta-amostra. Em seguida foi depositada uma fina camada de ouro, com o objetivo de dar uma excelente qualidade e resolução de imagem das amostras. A análise da composição química das amostras foi realizada por EDX, acoplada ao equipamento do MEV (**Figura 4.13**). As micrografias foram obtidas em um MEV SSZ 550 Shimadzu. As amostras foram previamente metalizadas com uma fina camada de ouro.

Figura 4.13 - Equipamento utilizado para as análises de microscopia eletrônica de varredura e composição elementar das amostras.

4.5 ESTUDO DE ADSORÇÃO DE CO_2

Os adsorventes obtidos após a funcionalização com a DIPA e posteriormente tratados termicamente foram avaliados através do processo de adsorção de CO_2. O equipamento utilizado para a adsorção está apresentado na **Figura 4.14.** O procedimento consistiu em pesar inicialmente 100 mg do adsorvente. Este foi colocado em um reator em um fluxo de CO_2 de 100 $mL.min^{-1}$. O sistema foi submetido a uma temperaturas de 75ºC numa taxa de aquecimento de 10ºC.min^{-1}. Ao atingir a temperatura desejada à amostra ficou constantemente sob o fluxo de CO_2 durante 2 horas. Após esse período os adsorventes foram submetidos ao processo de dessorção de CO_2, da temperatura ambiente até 900°C, sob fluxo de 25 mL/min de He e uma razão de 10°c/min. Este processo foi realizado através da termogravimetria utilizando o mesmo equipamento de análise térmica usado para a caracterização dos materiais mesoposoros.

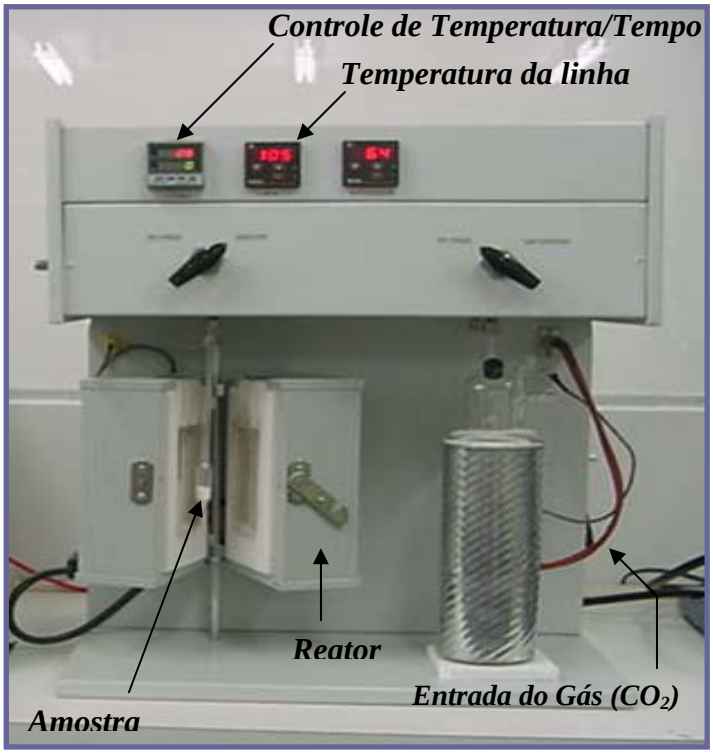

Figura 4.14 - Sistema utilizado para a adsorção de dióxido de carbono.

5 DISCUSSÃO E RESULTADOS

5.1 SÍNTESE HIDROTÉRMICA DO MCM-41 E Al-MCM-41

O tempo de síntese para a obtenção dos materiais MCM-41 e Al-MCM-41 ocorreu em um período de aproximadamente cinco dias em autoclave a temperatura constante de 100ºC, sendo realizada a cada 24 horas a correção do pH do hidrogel numa faixa entre 9-10. Durante a segunda correção observou-se uma diminuição no valor do pH que no primeiro dia apresentou-se numa faixa de 13-14, para uma faixa de 11-12. Após 48 horas o pH dos hidrogéis mantiveram-se inalterados numa faixa de 9-10. Essa correção é de fundamental importância para que os grupos silanóis Si-O-Si e Al-O-Si se estabilizem formando a estrutura hexagonal mesoporosa do MCM-41 e Al-MCM-41, respectivamente.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

As peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e Al-MCM-41 que foram funcionalizadas com a Di-iso-propilamina (DIPA) e denominadas respectivamente estas de DIPA-MCM-41 e DIPA-Al-MCM-41, foram caracterizadas por várias técnicas analíticas como: análise térmica (TG/DTG), difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR), adsorção de nitrogênio (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise de raios-X com energia dispersiva (EDX).

5.2.1 Análise térmica

As curvas termogravimétricas (TG/DTG) dos materiais mesoporosos sintetizados estão apresentadas nas **Figuras 5.1 e 5.2**. De acordo com dados da literatura (KRUK et al., 2000), para materiais do tipo MCM-41 na sua forma não calcinada são evidenciadas três etapas de perdas de massa principais. A primeira etapa é correspondente a dessorção de água

fisissorvida, sendo a segunda etapa atribuída à decomposição do material orgânico (tensoativo ou surfactante) dos poros do material e a terceira etapa referente à condensação dos grupos silanóis.

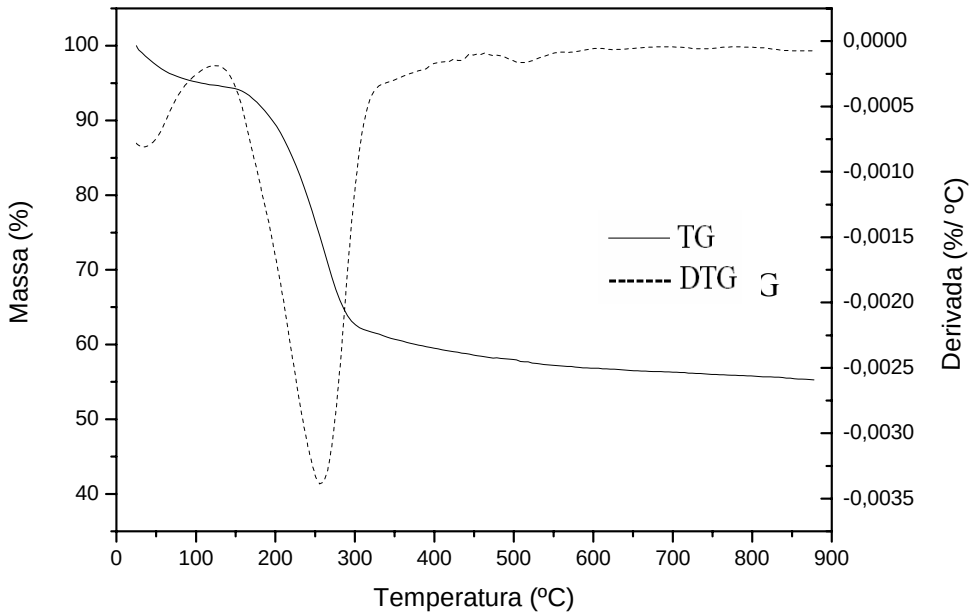

Figura 5.1 - Curvas TG/DTG do MCM-41 não calcinado.

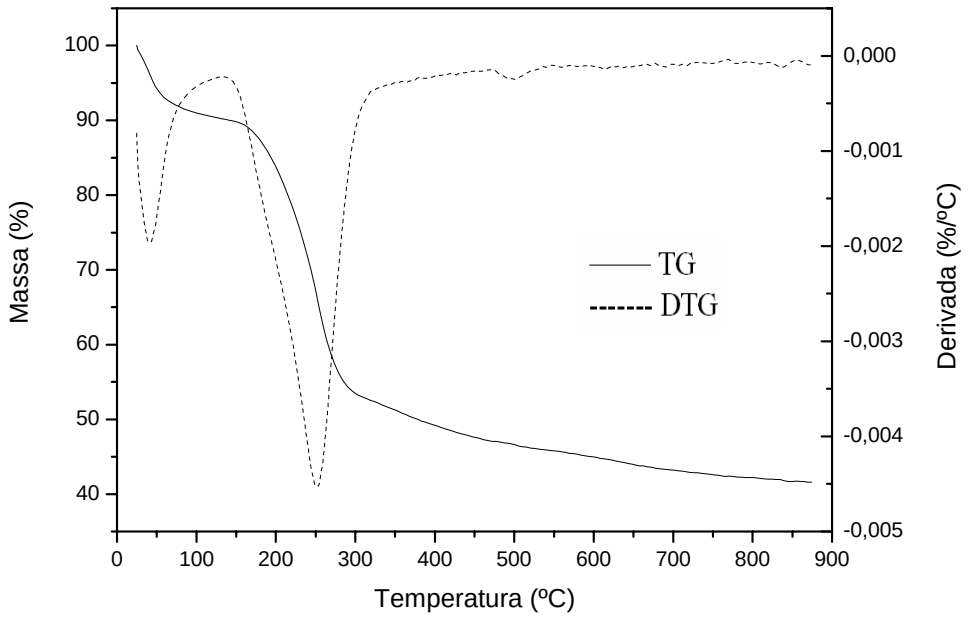

Figura 5.2 - Curvas TG/DTG do Al-MCM-41 não calcinado.

A **Tabela 5.1** apresenta os valores de perdas de massa referentes a cada faixa de temperatura observada nas curvas TG/DTG dos materiais mesoporosos não calcinados. De acordo com as curvas da derivada, o MCM-41 e o Al-MCM-41 apresentaram pequenas variações nas intensidades de seus picos referentes à primeira faixa de temperatura, entre 25 a 136ºC, que é possivelmente atribuída a umidade que cada material foi exposto antes da realização das análises termogravimétricas, visto que se trata de água fisicamente adsorvida e também pelo fato de se tratar de materiais à base de sílica, sendo assim bastante susceptíveis a umidade.

Em relação à faixa de temperatura entre 121 a 474ºC, pode ser observado para todos os materiais mesoporosos uma grande perda de massa relacionada à remoção do material orgânico (CTMABr) presentes nos poros dos mesmos. A variação do percentual de perda de massa desses materiais pode está relacionado com a etapa de filtração e lavagem com água destilada que os mesmos foram submetidos para remover parcialmente uma parte do surfactante presente em seus poros, já que este procedimento não foi uniforme para as amostras.

A terceira perda de massa, na faixa entre 470 a 519ºC, somente é perceptível observando a derivada da curva termogravimétrica. A variação de perda de massa nessa faixa pode está correlacionada com a introdução do alumínio na estrutura do MCM-41, que possivelmente pode interferir na condensação dos grupos silanóis (Si-O-Si e Al-O-Si), visto que as ligações entre silício, oxigênio e alumínio ocorrem com diferentes interações.

Tabela 5.1 - Faixas de temperatura e das perdas percentuais de massa dos materiais mesoporosos sintetizados.

Material Mesoporoso	Faixa de Temperatura (ºC)	Perda de Massa (%)
MCM-41	25 – 121	5,25
	121 – 474	36,55
	474 – 519	1,56
Al-MCM-41	25 – 136	9,86
	136 – 470	40,70
	470 – 496	1,10

As **Figuras 5.3 e 5.4** apresentam as curvas TG/DTG dos materiais mesoporosos funcionalizados com a DIPA. Para ambos são observadas duas perdas de massa, sendo a primeira, na faixa de temperatura entre 25 a 102ºC, atribuída à água fisissorvida, bem como a amina (DIPA) superficialmente impregnada no material mesoporoso, visto que a funcionalização desta amina foi realizada pelo método por via úmida, ou seja, a amina possivelmente estará adsorvida no sólido mesoporoso tanto fisicamente quanto quimicamente. Já a segunda perda de massa, na faixa de temperatura entre 90 a 227ºC, é referente à degradação da DIPA presente no MCM-41. Esta pode ser comprovada quando se comparam as derivadas dos materiais calcinados antes da funcionalização com a amina, junto com os materiais após a funcionalização com a amina (**Figura 5.5**). Peneiras moleculares do tipo MCM-41, na sua forma calcinada, apresentam apenas uma perda de massa referente à água fisissorvida. Após a funcionalização observaram-se duas perdas de massa, podendo ser atribuída, portanto, à decomposição da DIPA no MCM-41.

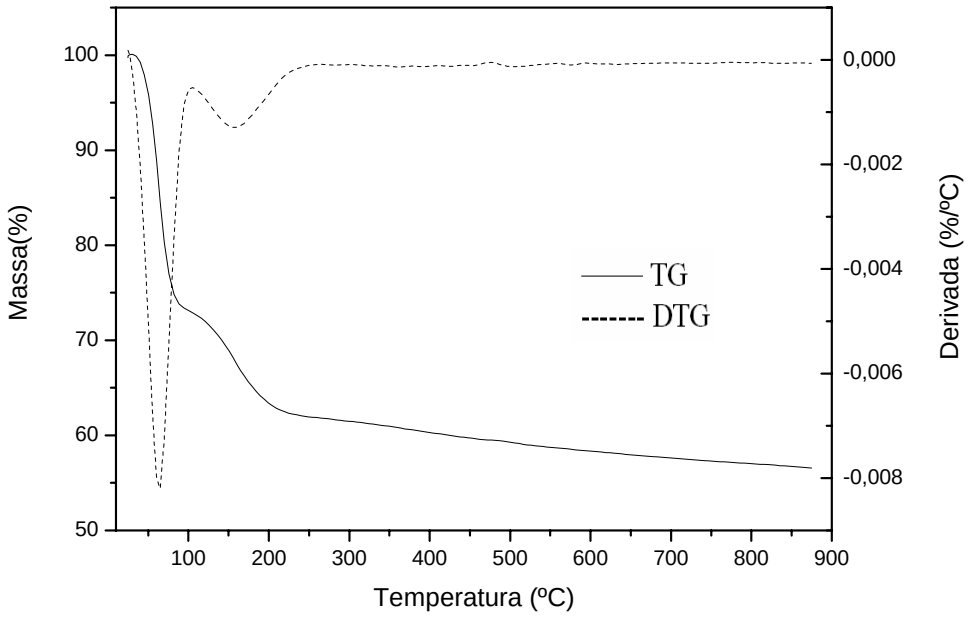

Figura 5.3 - Curvas TG/DTG da amostra DIPA-MCM-41.

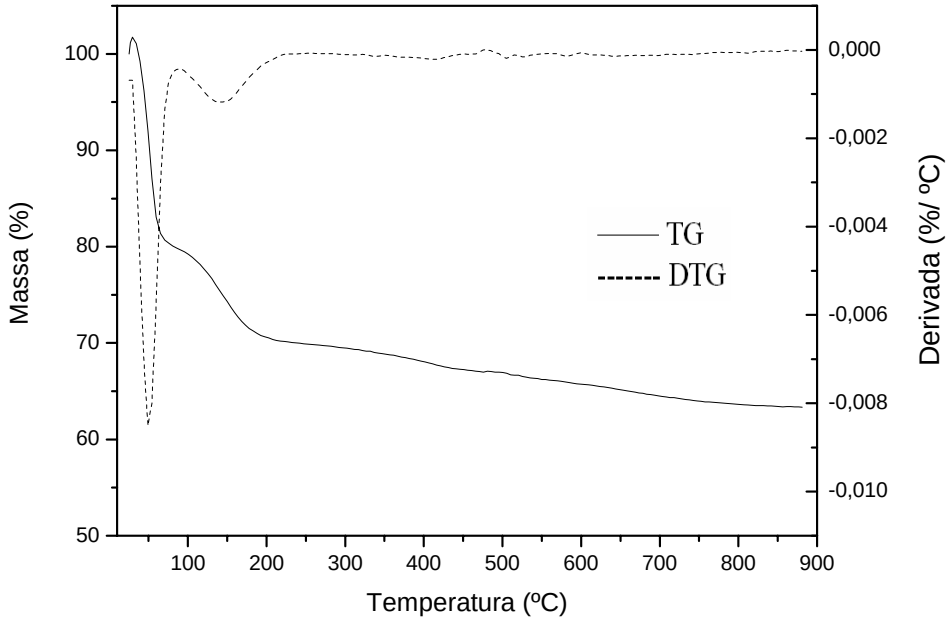

Figura 5.4 - Curvas TG/DTG da amostra DIPA-Al-MCM-41.

Tabela 5.2 - Faixas de temperatura e das perdas percentuais de massa dos adsorventes mesoporosos.

Adsorventes Mesoporosos	Faixa de Temperatura (ºC)	Perda de Massa (%)
DIPA-MCM-41	25 – 102 102 – 212	26,97 10,35
DIPA-Al-MCM-41	25 – 90 90 – 227	20,33 9,55

De acordo com a **Tabela 5.2**, referente às faixas de temperaturas, bem como as perdas de massa dos materiais, pode-se observar uma variação do percentual de massa de ambos os materiais. A DIPA-MCM-41 apresentou uma maior perda de massa em ambas as faixas de temperaturas em relação à DIPA-Al-MCM-41. Na primeira perda, o fato da DIPA-MCM-41 apresentar um valor maior de perda de massa pode está relacionado à saída da água, bem como uma parte da amina superficialmente adsorvida. Os valores da segunda perda de massa de ambas amostras estão coerentes sem grandes diferenças significativas.

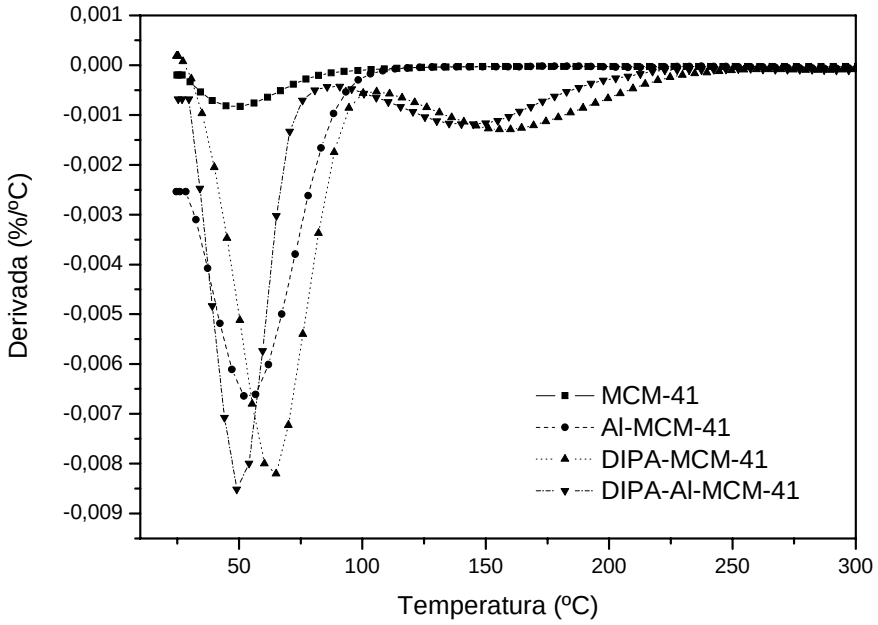

Figura 5.5 - Curvas DTG dos materiais mesoporosos calcinados antes e após a funcionalização com a DIPA.

5.2.2 Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X dos materiais mesoporosos sintetizados (MCM-41 e Al-MCM-41) estão apresentados nas **Figuras 5.6 e 5.7**. Esta técnica permite verificar se a estrutura hexagonal mesoporosa do MCM-41 foi formada após a síntese e calcinação dos materiais. Segundo Beck et al. (1992), o difratograma padrão do MCM-41 apresenta de três a cinco picos de reflexão dos planos (100), (110), (200), (210) e (300). A presença de um único pico de reflexão do plano (100) já evidencia a formação da estrutura mesoporosa, mas de forma desordenada. No entanto, a presença dos cinco picos nos fornece a obtenção de um material de alta qualidade e de estrutura bem definida de mesoporos.

Portanto, com base nos resultados de DRX dos materiais sintetizados foi observada a presença dos cinco picos característicos da peneira molecular mesoporosa. A única diferença no difratograma do Al-MCM-41 em comparação com o do MCM-41, foi uma pequena diminuição na intensidade de seu pico na reflexão do plano (100), bem como também, um pequeno deslocamento de seu anglo 2θ, sendo 2,12 para o MCM-41 e 2,18 para o Al-MCM-41. Isso é decorrente da presença do alumínio na estrutura do MCM-41. Esse deslocamento

do anglo irá influenciar no valor do diâmetro de poro do material, através da análise do BET, visto que, o aumento deste anglo 2θ promoverá uma diminuição no diâmetro de poros do Al-MCM-41.

A **Tabela 5.3** apresenta os valores dos parâmetros relativos à difração de raios-X dos materiais mesoporosos puros e contendo amina (DIPA). Com base nesses valores não foram observadas mudanças significativas nos parâmetros do arranjo hexagonal para as amostras. No entanto, pode-se observar, com base nos valores do $d_{(100)}$, que houve um aumento do ânglo 2θ para as amostras impregnadas com a DIPA em comparação com as amostras sem DIPA. Isto se deve ao fato da amina está superficialmente presente no material mesoporoso e, consequentemente provocando uma diminuição na resolução do difratograma de raios-X indicando uma menor região de ordenamento estrutural do material.

O parâmetro do arranjo hexagonal (a_0) para as amostras foi calculado pela equação 3.2. Esse parâmetro é determinado com base na reflexão do plano (100) que é o pico mais intenso do material mesoporoso MCM-41.

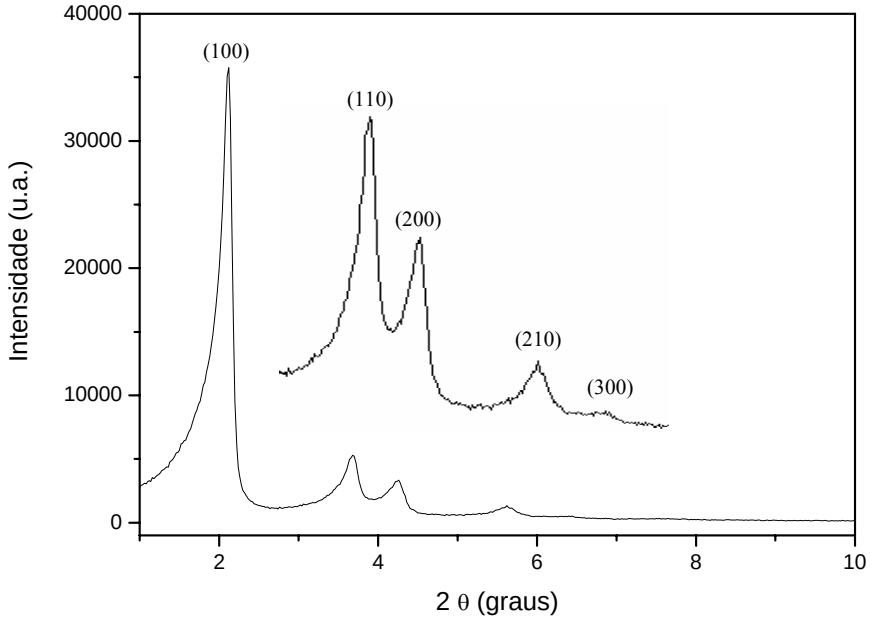

Figura 5.6 - Difratograma de raios-X da amostra MCM-41 calcinada a 450ºC.

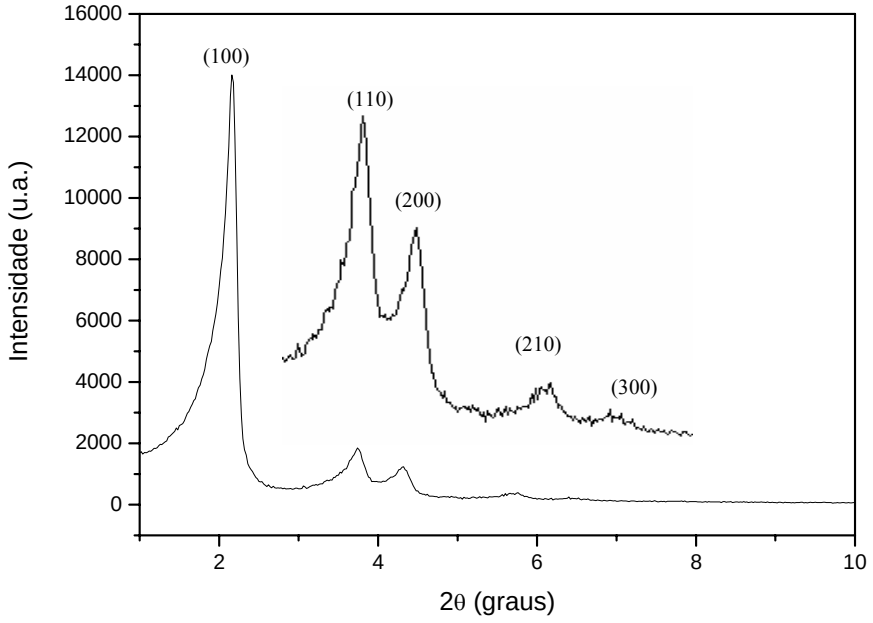

Figura 5.7- Difratograma de raios-X da amostra Al-MCM-41 calcinada a 450ºC.

Tabela 5.3 - Parâmetros do arranjo hexagonal mesoporoso das amostras puras e funcionalizadas com DIPA.

Amostras	**Índice (hkl)**	**2θ**	**$d_{(100)}$ nm**	**a_0 nm**
MCM-41	100	2,12	4,17	4,81
Al-MCM-41	100	2,18	4,05	4,68
DIPA-MCM-41	100	2,18	4,05	4,68
DIPA-Al-MCM-41	100	2,20	4,01	4,56

As **Figuras 5.8 e 5.9** apresentam os difratogramas de raios-X dos materiais mesoporosos obtidos após a funcionalização com a DIPA. Este método de caracterização foi importante para confirmar que após a funcionalização, a estrutura do material mesoporoso foi preservada. Para as amostras contendo a DIPA foram observadas diminuições nas intensidades de seus picos em comparação com os difratogramas dos materiais mesoporosos

sem a DIPA, isto se deve, possivelmente, pela presença da amina na superfície desses materiais. Com isso, ocorrendo uma diminuição na ordenação de sua estrutura.

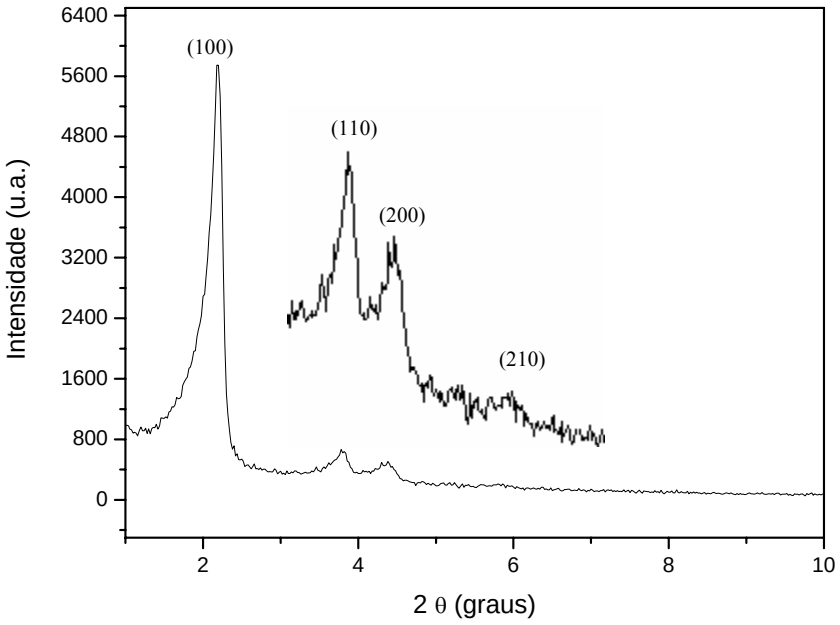

Figura 5.8 - Difratograma de raios-X da amostra DIPA-MCM-41 calcinada a 450ºC.

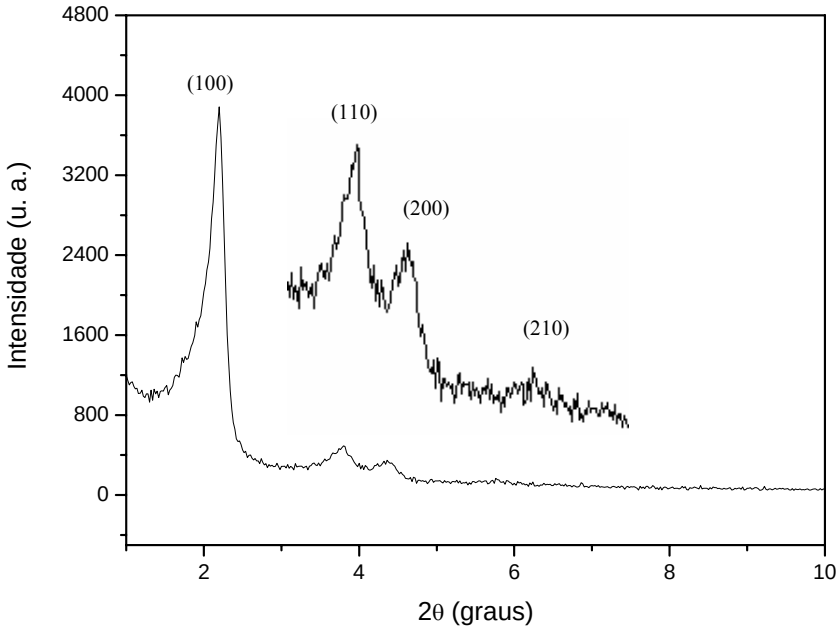

Figura 5.9 - Difratograma de raios-X da amostra DIPA-Al-MCM-41 calcinada a 450ºC.

5.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) dos materiais mesoporosos sintetizados, nas formas calcinadas e não calcinadas, estão apresentados nas **Figuras 5.10 e 5.11**. Esta técnica foi conduzida na região espectral entre 4000 a 400 cm^{-1}.

Observa-se que todos os espectros apresentam grande similaridade, isto se deve as absorções das ligações Si-O-Si e Al-O-Si ocorrerem na mesma região espectral, entre 1200 a 1050 cm^{-1} (ZHOLOBENKO et al., 1997). A finalidade principal dessa técnica é de poder identificar, através das bandas de absorção, os grupos funcionais orgânicos presente na estrutura do direcionador estrutural, $CTMA^+$, contido nos canais do MCM-41 e Al-MCM-41 na forma não calcinada. Assim, pode-se controlar a remoção total ou não deste material orgânico. O desaparecimento das bandas referentes a esses grupos funcionais, para a amostra calcinada, mostra que o material orgânico foi removido com sucesso dos poros da peneira molecular mesoporosa. Já a presença destas bandas, ainda no material calcinado, evidencia que ainda se tem direcionador dentro dos mesoporos.

A **Tabela 5.4** mostra as principais frenquências vibracionais e suas respectivas atribuições para os materiais mesoporosos na forma não calcinada. Nos espectros do MCM-41 e Al-MCM-41 são observadas bandas bastante largas na região compreendida de 3434 cm^{-1}, pertencentes aos possíveis grupos silanóis, bem como a água adsorvida na superfície desses materiais. Estas amostras apresentam bandas de absorção na região entre 2920 a 2950 cm^{-1}, sendo atribuídas aos estiramentos entre C-H dos grupos CH_2 e CH_3 relacionadas às moléculas do surfactante ($CTMA^+$). A ausência destas bandas permite afirmar que o material orgânico presente nos poros foi removido após a etapa de calcinação. Portanto, os espectros de infravermelho das amostras calcinadas não apresentam essas bandas, o que indicam que o direcionador foi removido dos mesoporos. Ainda para os materiais não calcinados são observadas bandas na região de 1475 cm^{-1} referentes a deformações do íon $CTMA^+$.

Para ambos materiais são observadas bandas típicas correspondentes a estiramentos assimétricos da ligação Si-O, região entre 1216 a 1070 cm^{-1}, como também a estiramentos simétricos das ligações T-O (T= Si, Al), na região entre 946 a 786 cm^{-1}, muito comuns em materiais do tipo silicatos e aluminosilicatos.

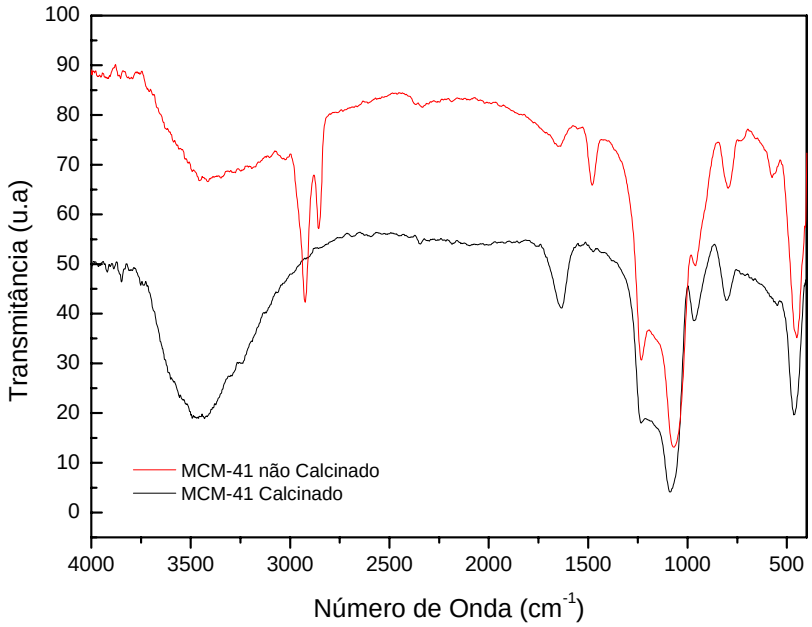

Figura 5.10 - Espectro de infravermelho para o MCM-41 não calcinado e calcinado.

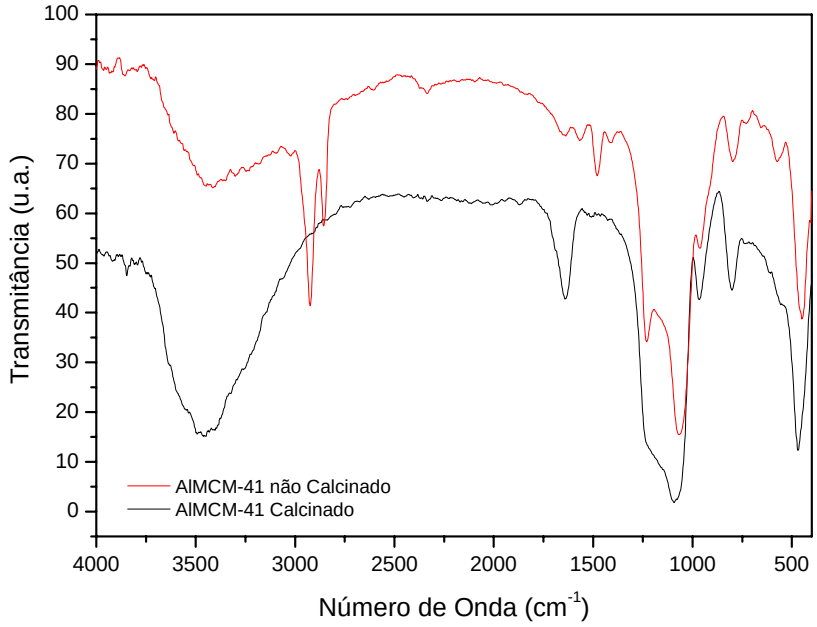

Figura 5.11 - Espectro de infravermelho para o Al-MCM-41 não calcinado e calcinado.

Tabela 5.4 - Valores e atribuições relativas aos espectros na região do infravermelho na faixa entre 4000 a 400 cm^{-1} dos materiais mesoporosos na forma não calcinada.

Materiais Mesoporosos	Número de onda (cm^{-1})	Atribuições
MCM-41	3434	Moléculas de silanóis superficiais e água adsorvida (grupos hidroxilas)
	2920- 2850	Moléculas do surfactante (estiramentos entre o C-H dos grupos CH_2 e CH_3 do $CTMA^+$)
	1639	Água adsorvida na superfície do material
	1475	Deformações do íon $CTMA^+$
	1216- 1064	Estiramento assimétrico Si-O
	946	Vibração ≡Si-OH ou ≡Si-O
	786	Estiramento simétrico das ligações T-O (T=Si, Al)
	434	Estiramento simétrico das ligações T-O (T=Si, Al)
Al-MCM-41	3434	Moléculas de silanóis superficiais e água adsorvida (grupos hidroxilas)
	2918- 2850	Moléculas do surfactante (estiramentos entre o C-H dos grupos CH_2 e CH_3 do $CTMA^+$)
	1639	Água adsorvida na superfície do material
	1475	Deformações do íon $CTMA^+$
	1226- 1070	Estiramento assimétrico Si-O
	968	Vibração ≡Si-OH ou ≡Si-O
	786	Estiramento simétrico das ligações T-O (T=Si, Al)
	455	Estiramento simétrico das ligações T-O (T=Si, Al)

5.2.4 Adsorção e dessorção de nitrogênio

As **Figuras 5.12 e 5.13** apresentam as isotermas de adsorção e dessorção dos materiais mesoporosos MCM-41 e Al-MCM-41 calcinados. Seguindo as recomendações da IUPAC (SING, 1970), todos os materiais mesoporosos, MCM-41 e Al-MCM-41, apresentam isotermas do tipo IV, típicas de materiais mesoporosos. Em conseqüência das diferentes pressões de saturação para a condensação (adsorção) e evaporação (dessorção), ocorre o fenômeno de histerese, isto é, as isotermas de adsorção e dessorção não são coincidentes. Através desta técnica podemos obter informações referentes aos valores da área superficial, volume de poros e diâmetro de poros dos sólidos mesoporosos. A determinação das áreas superficiais do MCM-41 e Al-MCM-41 foram obtidas correlacionando os dados das

isotermas de adsorção de nitrogênio a 77K pelo modelo de BET (BRUNAUER et al., 1938). As distribuições de diâmetros de poros foram obtidas correlacionando os valores de volume adsorvido em função da pressão relativa (P/Po) por BJH (BRUNAUER, 1945). Os diâmetros médios de poros foram estimados pelo método BJH na etapa de adsorção e revelaram valores iguais a 2,00 e 1,60 nm para o MCM-41 e Al-MCM-41, respectivamente.

A **Tabela 5.5** mostra os valores obtidos por essa técnica de caracterização, bem como o valor relacionado à espessura da parede de sílica do material (Wt), sendo calculada partindo da equação (5.1)

$$Wt = a_o - Dp \qquad (5.1)$$

Onde,

Wt = Espessura da parede de sílica;
a_o = Parâmetro de rede;
Dp = Diâmetro de poro.

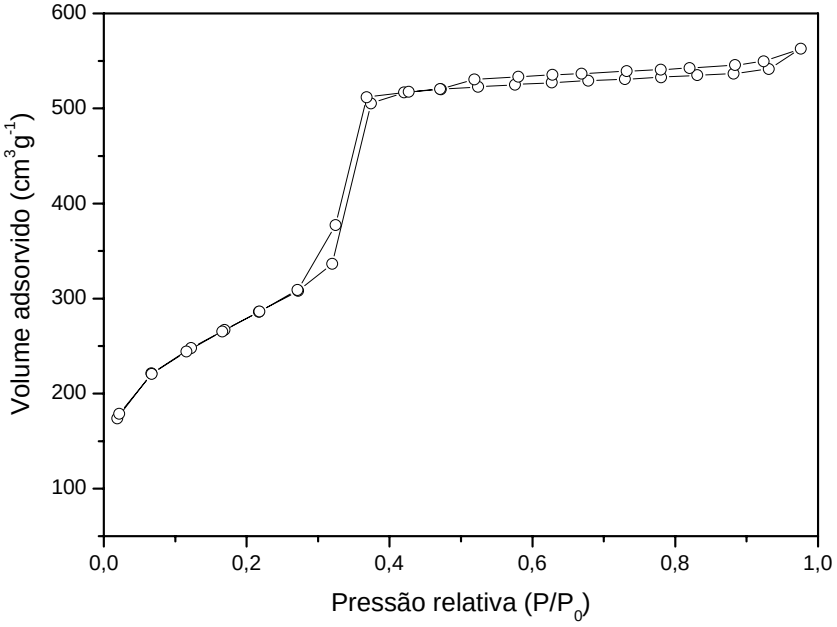

Figura 5.12 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K do MCM-41 calcinado.

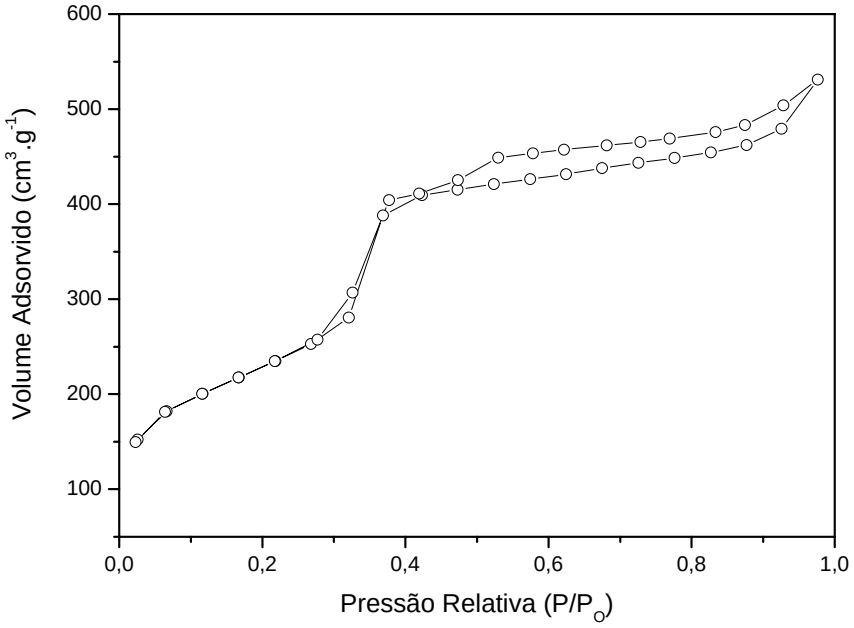

Figura 5.13 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K do Al-MCM-41 calcinado.

Como mostra a **Tabela 5.5** foi observado que houve uma diminuição da área superficial do Al-MCM-41 (822 m^2/g), em comparação com a do MCM-41 (998 m^2/g). Isto é devido à presença do óxido de alumínio está tanto ligado à estrutura, como também presente na superfície do MCM-41, conseqüentemente haverá uma diminuição da área específica do material mesoporoso. O MCM-41 apresentou alta área superficial conferindo estes materiais como eficientes suportes catalíticos, podendo ainda, serem funcionalizados para aplicações como promissores adsorventes mesoporosos. Além da diminuição da área superficial do Al-MCM-41, também é observada na **Tabela 5.5** uma diminuição de seu diâmetro de poros e, conseqüentemente, da sua espessura da parede de sílica quando comparada com o MCM-41. Neste caso, os valores estão coerentes, pois à medida que a espessura da parede (Wt) aumenta, o diâmetro do poro (Dp) deve diminuir. Este fato está correlacionado com os resultados do DRX, onde o anglo 2θ do Al-MCM-41 foi maior que o do MCM-41, influenciando diretamente no seu diâmetro de poros.

Tabela 5.5 - Propriedades superficiais dos materiais mesoporosos MCM-41 e Al-MCM-41.

Materiais Mesoporos	a_0 (nm)	Dp (nm)	Wt (nm)	Vp ($cm^3.g^{-1}$)	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)
MCM-41	4,81	2,00	2,81	0,20	998
Al-MCM-41	4,68	1,60	2,68	0,30	822

a_0= Parâmetro de rede; Dp= Diâmetro do poro; Wt= Espessura da parede de sílica*; Vp= Volume de poros; S_{BET}= área superficial através do método de BET. * Wt = a_0 – Dp

Não foi possível realizar a análise de adsorção com nitrogênio, via BET, para as amostras funcionalizadas com a DIPA devido à possibilidade de degradação da amina no material, visto que, a temperatura utilizada para os materiais mesoporosos foi de 350ºC. Desta forma a elevadas temperaturas a amina poderia ser eliminada do suporte MCM-41.

5.2.5 Microscopia eletrônica de varredura e microanálise com energia dispersiva

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os materiais mesoporosos MCM-41 e Al-MCM-41 estão apresentadas nas **Figuras 5.14 e 5.15**. Esta técnica foi utilizada com a finalidade de observar a morfologia dos materiais obtidos. De acordo com as micrografias dos materiais mesoporosos observou-se que os mesmos são formados pela aglomeração de partículas geralmente arredondadas. Para o MCM-41 (**Figura 5.14**) a morfologia das partículas mostrou-se similar em comparação com a morfologia do material do tipo Al-MCM-41 (**Figura 5.15**).

A estrutura hexagonal do tipo MCM-41 não pode ser observada através desta técnica de análise, pois a mesma não fornece uma resolução de imagem que nos revela visualmente os canais mesoporosos hexagonais, assim como, seus tubos de sílica laterais. A técnica que nos mostra exatamente a estrutura para esse tipo de material (MCM-41), é a de microscopia eletrônica de transmissão (MET). O MEV, portanto, apenas complementa os resultados de caracterização para todos estes materiais obtidos.

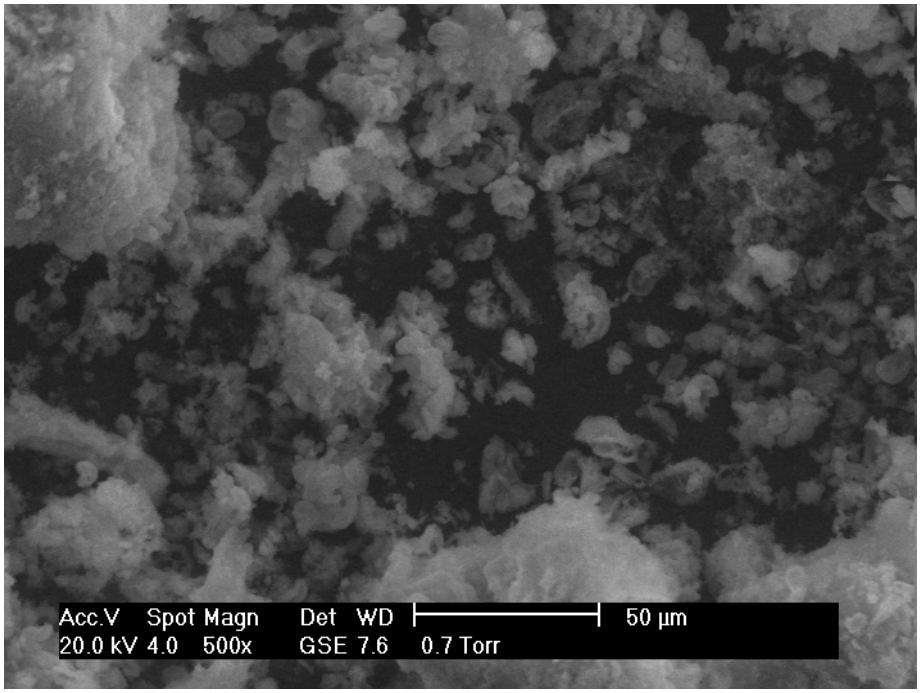

Figura 5.14 - Microscopia eletrônica de varredura do MCM-41 calcinado.

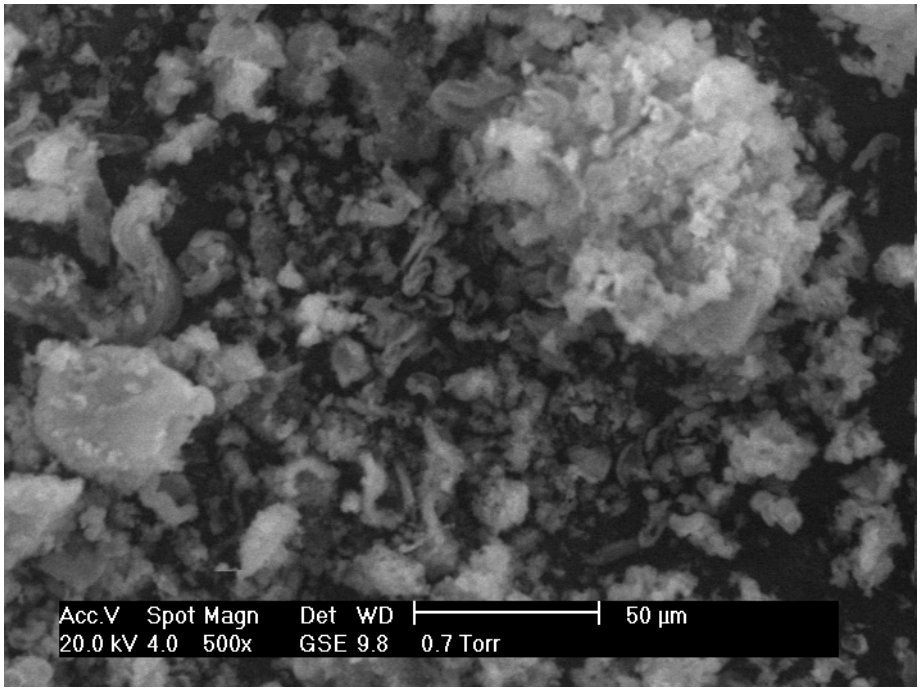

Figura 5.15 - Microscopia eletrônica de varredura do Al-MCM-41 calcinado.

Os espectros de EDX dos materiais mesoporosos MCM-41 e Al-MCM-41 calcinados estão apresentados nas **Figuras 5.16 e 5.17**, respectivamente. A partir dessa técnica foram obtidos as composições químicas semi-quantitativa destes materiais. De acordo com os espectros foram observados três picos, sendo o primeiro pico referente ao elemento oxigênio,

este atribuído à ligação Si-O da sílica gel (SiO_2), o segundo pico referente ao elemento característico de materiais tipo MCM-41, silício, e o terceiro pico relacionado ao alumínio, este último apenas presente para a amostra Al-MCM-41. Portanto, os picos principais para ambas as amostras estão em 1,46 e 1,68 keV referentes às linhas AlKα e SiKα, respectivamente. A **Tabela 5.6** mostra os valores em percentuais de massa de cada elemento observado nos espectros de EDX das amostras. De acordo com os percentuais elementares são observados altos valores de Silício, visto que se trata de materiais a base de sílica.

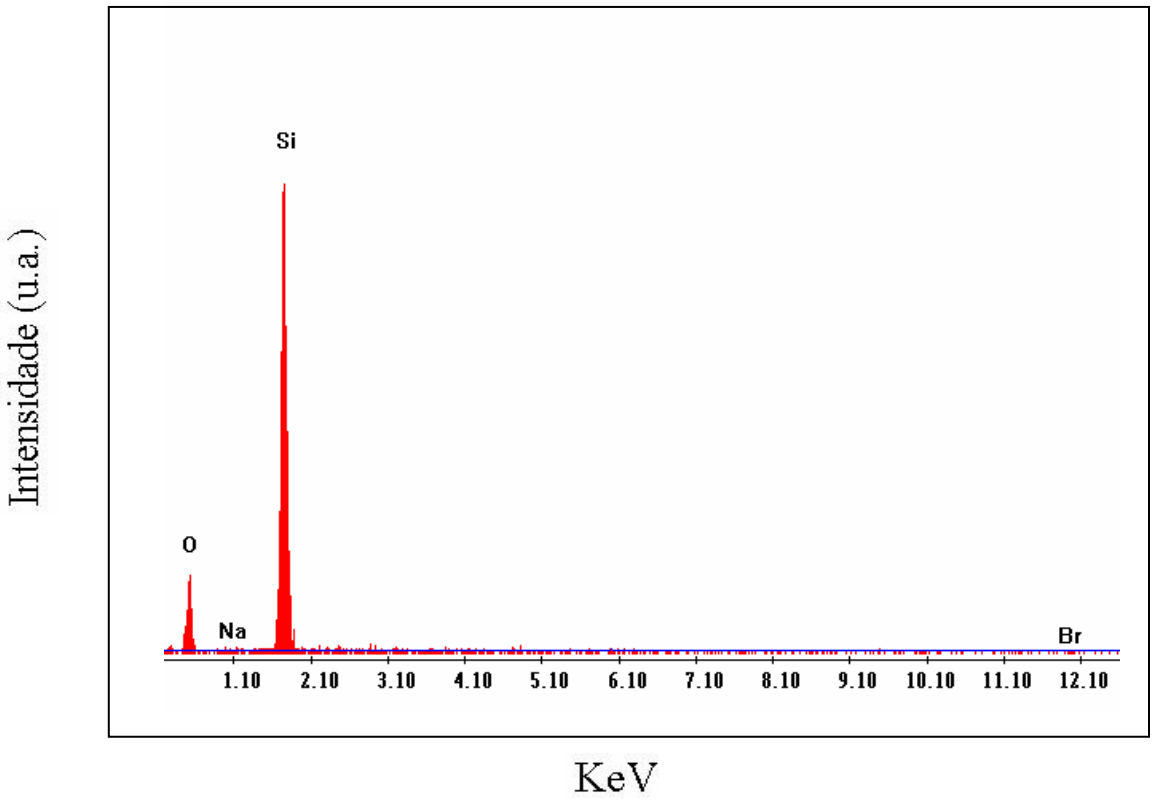

Figura 5.16 - Espectro de EDX do MCM-41 calcinado.

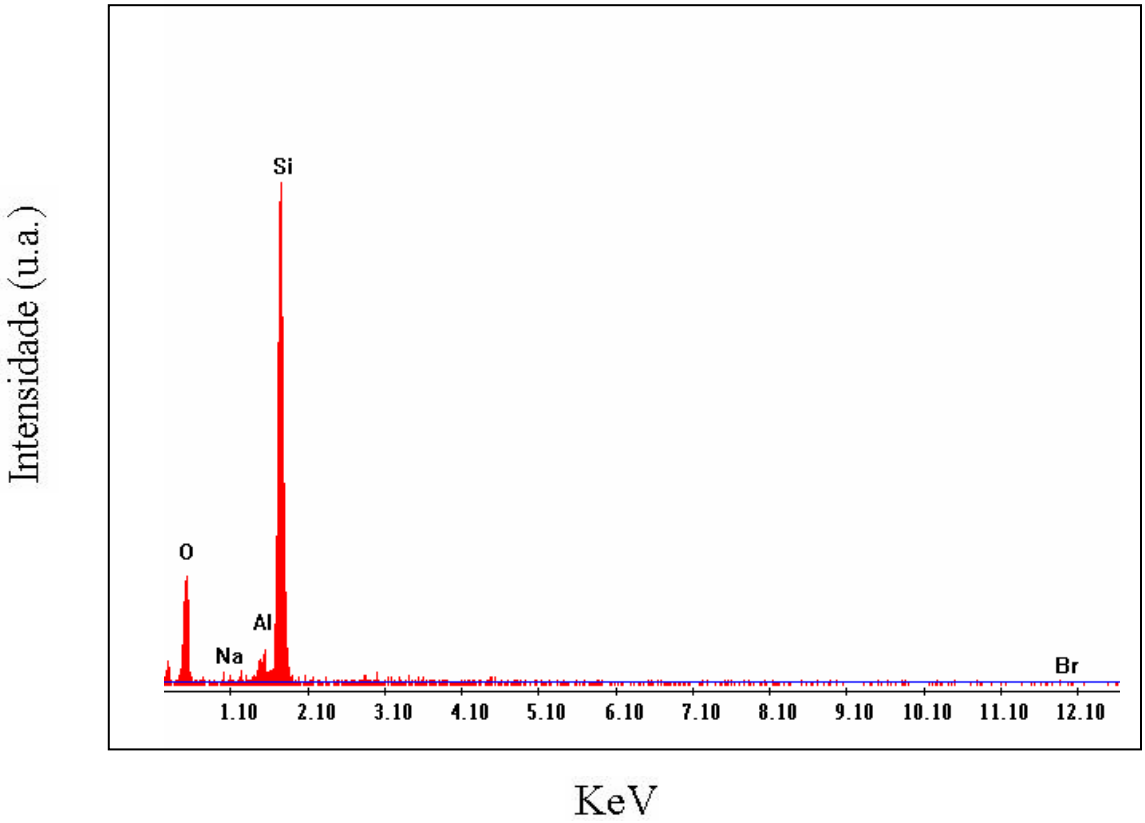

Figura 5.17 - Espectro de EDX do Al-MCM-41 calcinado.

Tabela 5.6 - Composição química em percentual de massa obtida pela técnica de EDX do MCM-41 e Al-MCM-41 calcinados.

Materiais Mesoporosos	Si (%)	Al (%)	Na (%)
MCM-41	72,74	-	0,51
Al-MCM-41	62,54	1,84	0,71

A partir dos percentuais de massa de cada elemento mostrado na **Tabela 5.6**, presente nos materiais mesoporosos, podemos determinar a fórmula mínima ou empírica ($Na_xSi_yO_z$ e $Na_xAl_zSi_yO_w$) para o MCM-41 e Al-MCM-41, respectivamente.

Onde,

x = % massa do Na / M do Na;

y = % massa do Si / M do Si;

z = % massa do Al / *M* do Al.
w = Valor determinado considerando-se a composição dos óxidos de Na, Al e Si.
M = massa atômica de 1 mol de átomos

Portanto, a fórmula empírica para as peneiras moleculares MCM-41 e Al-MCM-41 são equivalentes as seguintes fórmulas: $Na_{0,02}Si_{2,59}O_{5,19}$ e $Na_{0,03}Al_{0,07}Si_{2,23}O_{4,58}$, respectivamente. Nas fórmulas empíricas, os valores numéricos são referentes aos números de moles de cada elemento presente no material mesoporoso. Para o Al-MCM-41, obteve-se a razão Si/Al=31,9; que foi menor que o valor inicialmente utilizado no gel de síntese (Si/Al=50), evidenciando que uma parte da sílica possivelmente não participou da estrutura do material.

5.3 ESTUDO DE ADSORÇÃO DE CO_2

5.3.1 Análise térmica (TG/DTG)

As **Figuras 5.18 e 5.19** apresentam as curvas termogravimétricas das amostras funcionalizadas com a DIPA (DIPA-MCM-41 e DIPA-Al-MCM-41), após o tratamento térmico sem adsorção de CO_2, respectivamente. De acordo com as curvas TG/DTG são evidenciadas apenas uma perda de massa na faixa de temperatura entre 24 a 122ºC para ambas amostras. Esta única perda de massa é atribuída à saída de água presente no material mesoporoso decorrente da umidade do ar que as mesmas foram expostas antes das análises. A **Tabela 5.7** mostra as faixas de temperaturas com suas referentes perdas de massa dos materiais funcionalizados.

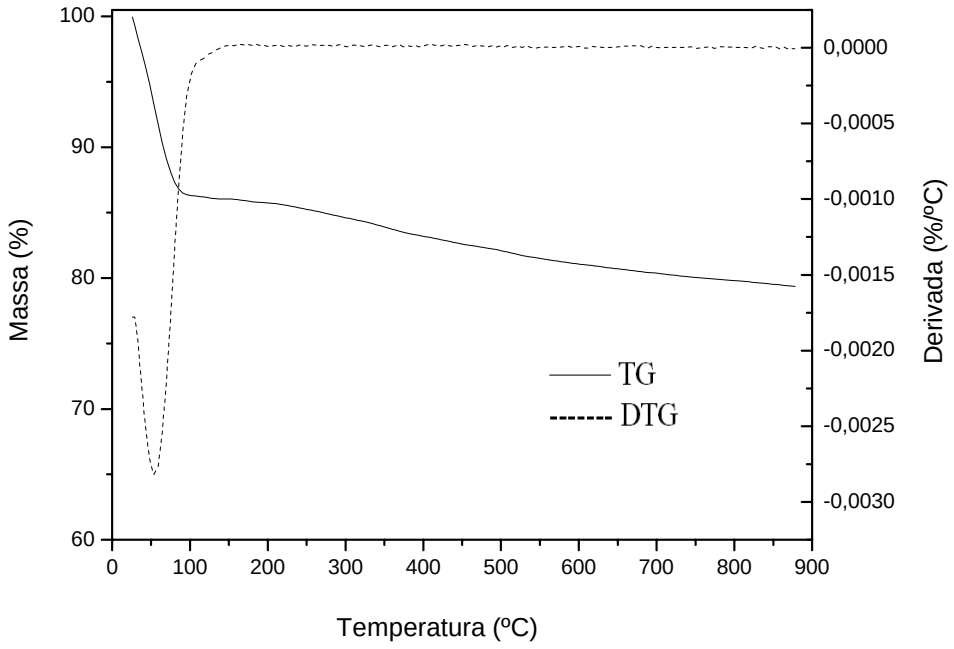

Figura 5.18 - Curvas TG/DTG da DIPA-MCM-41 após o tratamento térmico.

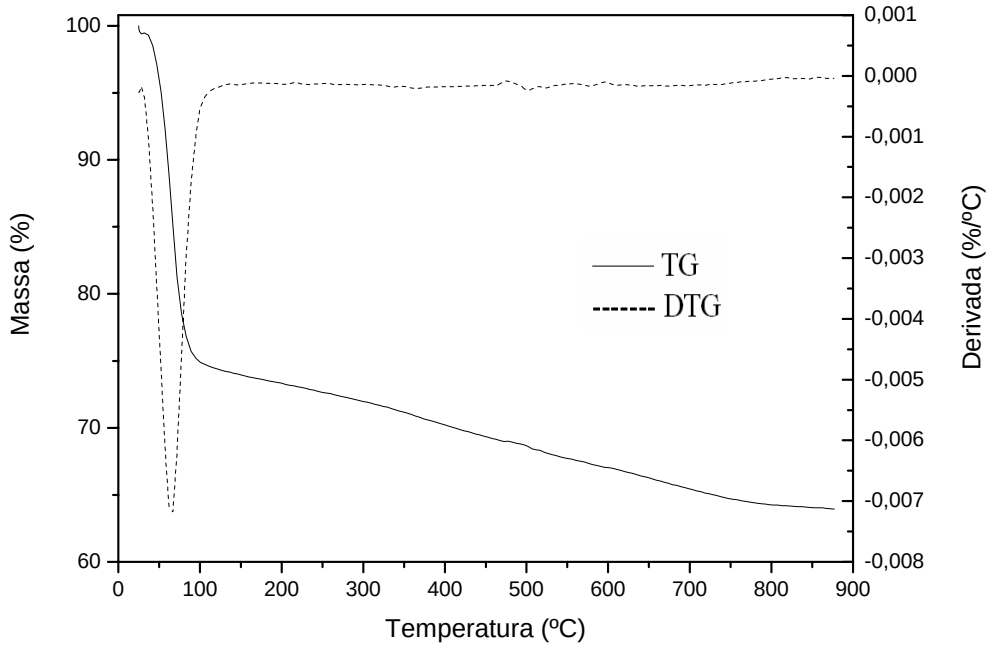

Figura 5.19 - Curvas TG/DTG da DIPA-Al-MCM-41 após o tratamento térmico.

Tabela 5.7 - Faixas de temperatura e das perdas percentuais de massa dos adsorventes mesoporosos.

Amostras Após Tratamento Térmico	Faixa de Temperatura (ºC)	Perda de Massa (%)
DIPA-MCM-41	24 – 122	13,82
DIPA-Al-MCM-41	24 – 118	25,51

De acordo com a **Tabela 5.7** observou-se uma diferença significativa em relação aos percentuais de perdas de massa de ambas as amostras. A DIPA-Al-MCM-41 apresentou maior perda de massa na faixa em que ocorre a fisissorção da água na superfície do material mesoporoso. Este fato pode está relacionado às propriedades hidrofílicas do material. As substâncias hidrofílicas interagem fortemente com a água por mecanismos íons-dipolo ou dipolo-dipolo, causando mudança na estrutura da água a na sua mobilidade. Os grupos hidrofóbicos interagem fracamente com a água, preferindo um ambiente não aquoso. Com base neste contexto, o fato da DIPA-MCM-41 apresentar menor perda de massa possivelmente é decorrente da mesma apresentar propriedades hidrofóbicas, enquanto que a DIPA-Al-MCM-41 possui propriedades hidrofílicas. Segundo ILER (1979) e KISELEV (1957), a remoção de grupos hidróxidos a partir da superfície da sílica leva a mesma a adquirir cada vez mais propriedades hidrofóbicas. A **Figura 5.20** mostra os grupos silanóis (≡Si-O) presentes na superfície do sólido, onde à medida que há presença de água, a superfície passa a adquirir propriedades hidrofílicas.

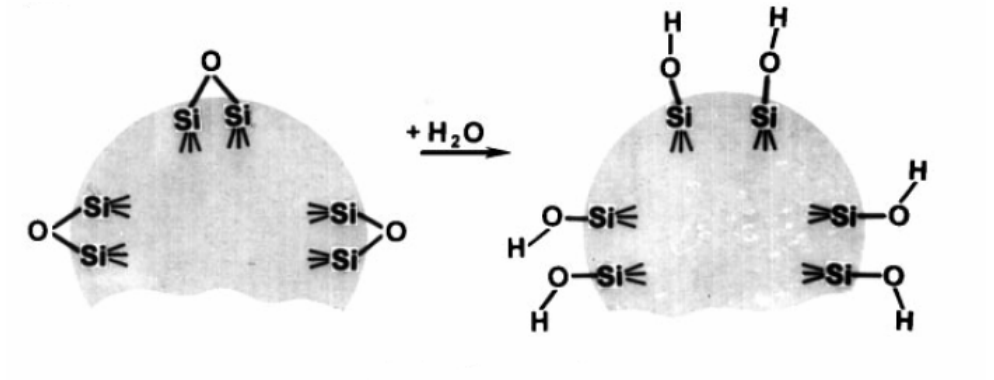

Figura 5.20 - Formação de grupos silanóis na superfície da sílica e aumento de grupos hidróxidos na presença de água (ILER, 1979; KISELEV, 1957).

Nas curvas termogravimétricas das amostras adsorvidas com CO_2, apresentadas nas **Figuras 5.21 e 5.22**, observaram-se 4 eventos de perdas de massa, numa faixa de temperatura entre 24 a 563ºC, para a amostra DIPA-MCM-41, e apenas 1 evento de perda de massa, na faixa de temperatura entre 24 a 104ºC, para a DIPA-Al-MCM-41. Para ambas amostras a primeira perda de massa é atribuída à água fisissorvida no material. Portanto, apenas a amostra DIPA-MCM-41 teve eficiência no processo de adsorção do dióxido de carbono, apresentando três perdas atribuídas ao processo de dessorção do CO_2, enquanto que a amostra DIPA-Al-MCM-41 não foram observadas essas perdas.

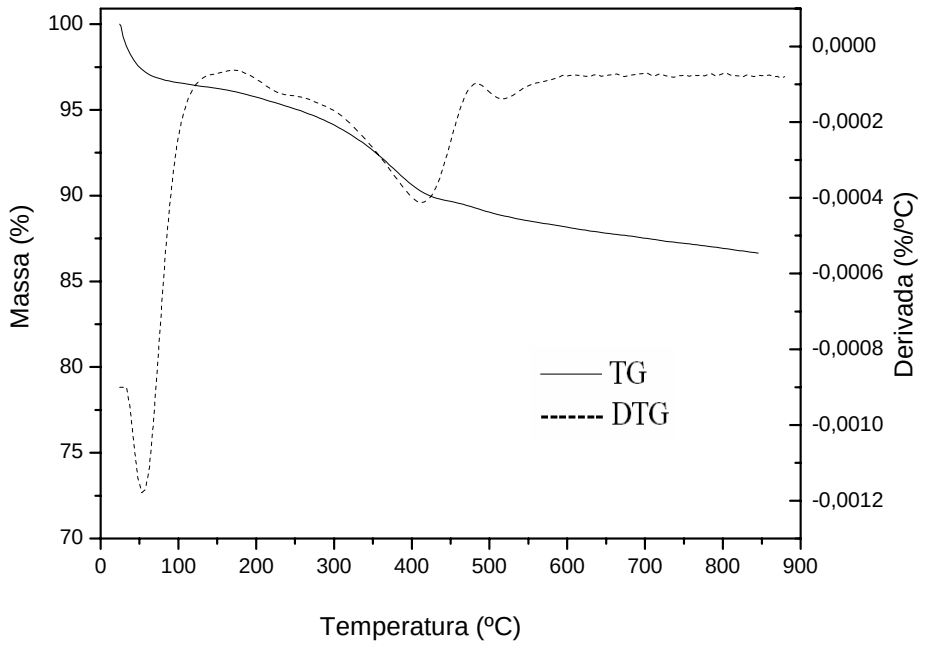

Figura 5.21 - Curvas TG/DTG da DIPA-MCM-41 após adsorção de CO_2 a 75ºC.

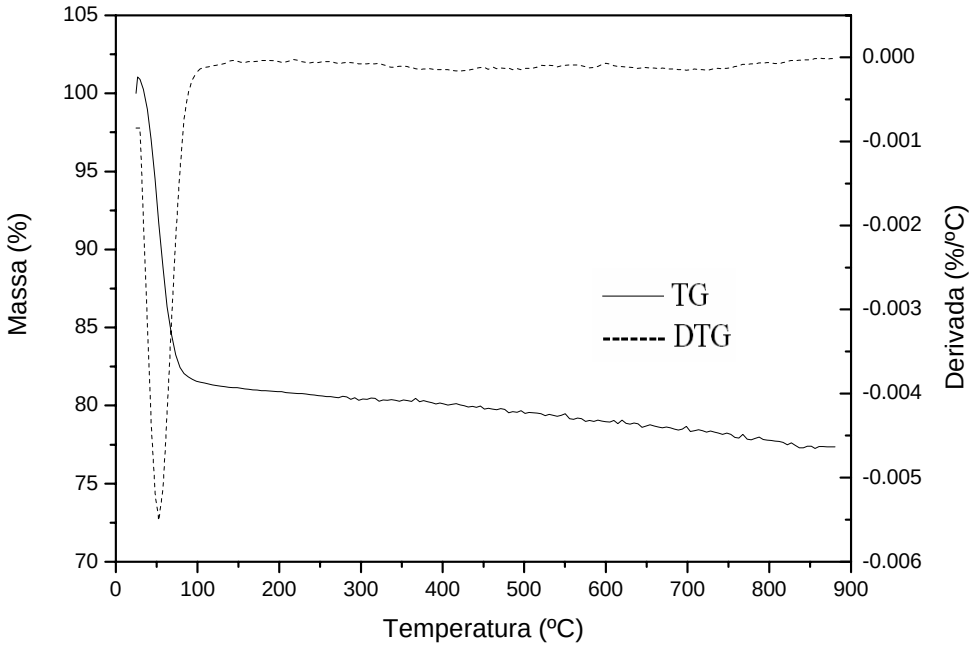

Figura 5.22 - Curvas TG/DTG da DIPA-Al-MCM-41 após adsorção de CO_2 a 75ºC.

A **Tabela 5.8** mostra as faixas de temperatura, bem como seus percentuais de perda de massa para ambas as amostras adsorvidas com CO_2. A primeira perda de massa observada tanto na DIPA-MCM-41 (24 - 148ºC) quanto na DIPA-Al-MCM-41 (24 - 104ºC), corresponde à água fisissorvida no sólido mesoporoso. Somente para a amostra DIPA-MCM-41 foram obtidas três perdas de massa referentes à dessorção do CO_2, nas faixas de temperatura correspondentes a 173 – 258ºC, 258 – 481ºC e 481 – 555ºC. Estas faixas podem ser confirmadas como sendo a dessorção do CO_2, visto que antes da amostra ser avaliada através do processo de adsorção, a mesma foi submetida ao tratamento térmico e, de acordo com as curvas TG/DTG apenas uma perda foi apresentada. A **Figura 5.23** confirma o comportamento do material antes dos ensaios de adsorção e após o processo de adsorção, confirmando que a DIPA-MCM-41 adsorveu o CO_2 e, consequentemente um material promissor para estudos envolvendo a captura do dióxido de carbono.

Tabela 5.8 - Faixas de temperatura e das perdas percentuais de massa dos adsorventes mesoporosos após adsorção com CO_2.

Amostras Após Tratamento e Adsorvidas com CO_2	Faixa de Temperatura (ºC)	Perda de Massa (%)	Perda de Massa referente ao CO_2 (%)
DIPA-MCM-41	24 – 148	7,32	-
	173 – 258	-	0,87
	258 – 481	-	5,75
	481 – 555	-	0,90
DIPA-Al-MCM-41	25 – 104	18,49	-

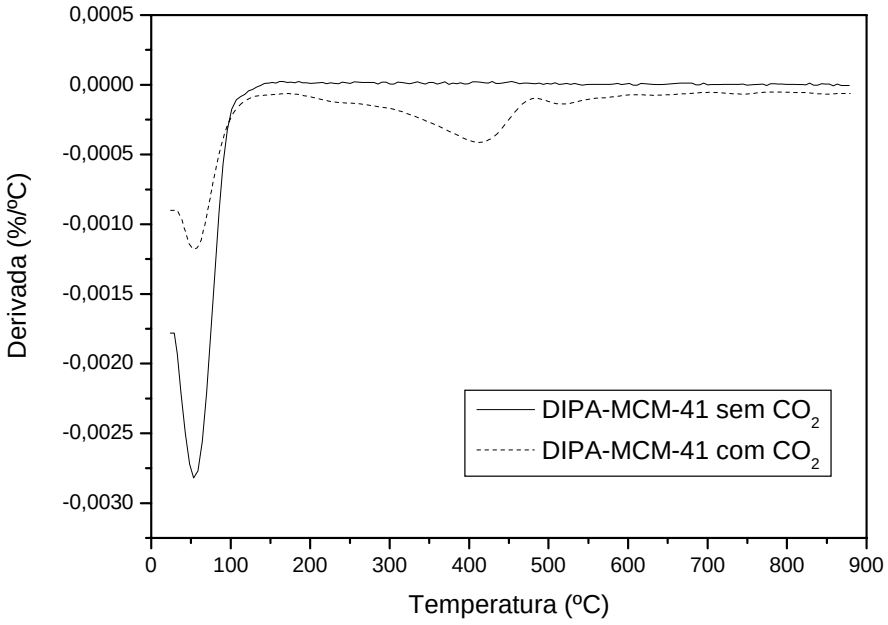

Figura 5.23 - Curvas DTG da DIPA-MCM-41 antes e após a adsorção de CO_2 a 75ºC.

O fato da DIPA-Al-MCM-41 não ter adsorvido CO_2 pode está relacionado, possivelmente, a dois fatores, sendo estes: quantidade de átomos de nitrogênio presente na amina e as propriedades hidrofílicas do material. Com base nos estudos de XU (2002), o MCM-41 foi funcionalizado com um polímero, polietilenoimina (PEI), apresentando um grande número de átomos de nitrogênio em sua estrutura e o mesmo, mostrou-se eficiente na adsorção de CO_2, com uma capacidade de adsorção igual a 133 mg/g-adsorvente. Com

também, estudos da literatura mostraram que a SBA-15 funcionalizada com um polímero orgânico contendo vários átomos de nitrogênio, também se mostrou eficiente no processo de adsorção de CO_2 (FADHEL et al., 2009).

Com base nesses estudos da arte pode-se dizer que a quantidade de nitrogênio pode influenciar no processo de adsorção, pois quanto maior o número de átomos de nitrogênio da amina maior a disponibilidade de existirem pares eletrônicos livres para se ligarem aos átomos de carbono do CO_2. A ligação entre o carbono e o nitrogênio (C-N) está representada na **Figura 5.24**, que mostra a interação das moléculas do CO_2 com as moléculas da Di-iso-propilamina funcionalizada no suporte mesoporoso MCM-41. Já para a DIPA-Al-MCM-41, com base no contexto acima, há um impedimento da interação do CO_2 com a amina presente no Al-MCM-41 e, consequentemente, não havendo seletividade e capacidade de adsorção deste material funcionalizado. Este impedimento, representado ilustrativamente na **Figura 5.25**, pode estar relacionada possivelmente, como discutido anteriormente, ao fato da DIPA-Al-MCM-41 possuir propriedades hidrofílicas e, como consequência, não gerando sítios de adsorção. Além disso, o átomo de alumínio presente na estrutura pode influenciar na adsorção de CO_2 de modo a proporcionar sítios ácidos ao material e com isso, neutralizando a base e diminuindo a interação da mesma com as moléculas do dióxido de carbono.

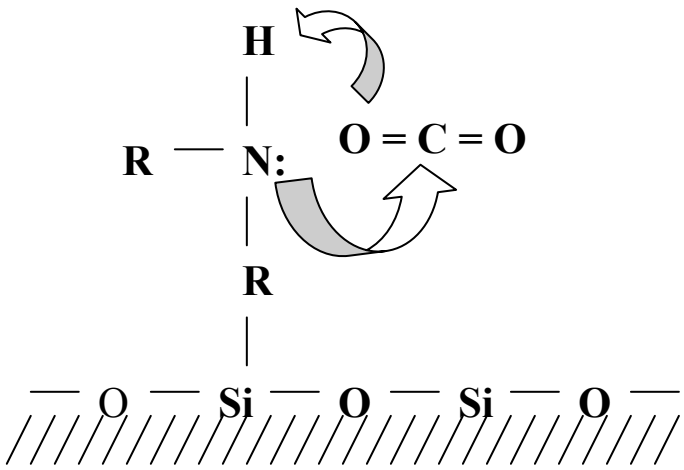

Figura 5.24 - Representação da interação da DIPA-MCM-41 com o dióxido de carbono.

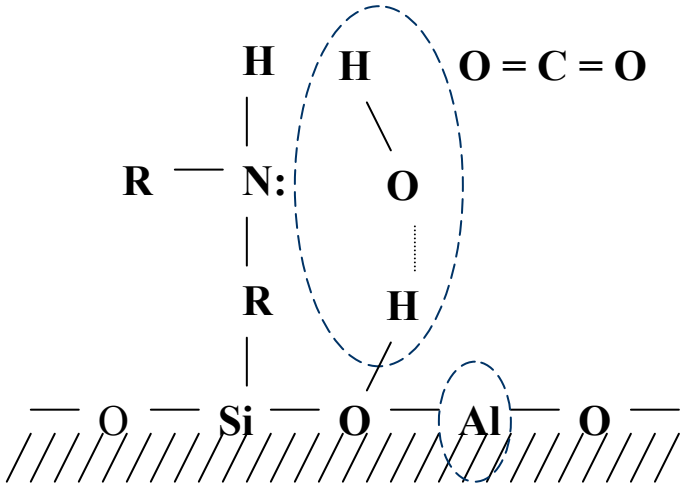

Figura 5.25 - Representação do impedimento da interação da DIPA-Al-MCM-41 com o dióxido de carbono.

Com base nos percentuais de massa da DIPA-MCM-41 dessorvidas com CO_2 pode-se calcular a sua capacidade de adsorção. Através dos cálculos da capacidade de adsorção, a DIPA-MCM-41 obteve 0,014 mmol/g. O cálculo foi realizado de acordo com as equações 5.2 e 5.3. Este valor está de acordo com dados da literatura para materiais do tipo M41S, como relatado na **Tabela 5.9**. Apesar da DIPA-MCM-41 ter dessorvido 7,52 % em massa de CO_2, pode-se, ainda, melhorar as propriedades deste material como adsorvente incorporando outras espécies de aminas em sua estrutura que proporcione melhores resultados.

$$n = \Delta m / MM(CO_2) \quad (5.2)$$

$$C.\ A. = n / m_{(ads)} \quad (5.3)$$

Onde,

Δm = Variação de massa ou perda de massa (%) obtida na análise de dessorção do CO_2;
n = Número de mols do dióxido de carbônico adsorvido;
MM = Massa molar do dióxido de carbônico.
C. A. = Capacidade de adsorção da amostra ou adsorvente;
m = Massa do adsorvente inicial ou sem gás adsorvido (puro).

Tabela 5.9 - Valores da Capacidade de Adsorção de CO_2 de alguns adsorventes encontrados na literatura.

Adsorventes	**Capacidade de Adsorçãode CO_2 (mmol/g)**	**Referência**
Zeólita 13X	0,09	HARLICK e SAYARI, 2006.
M41C14	0,017	HE e SEATON, 2006.
DIPA-MCM-41	0,014	Este Trabalho
DI-SBA-15	0,90	HARLICK e SAYARI, 2007.

6 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos por diversas técnicas de análises físico-químicas para os materiais mesoporosos, bem como, os ensaios de adsorção de CO_2 realizado com a DIPA-MCM-41 e DIPA-Al-MCM-41, pode-se concluir que:

- As peneiras moleculares do tipo MCM-41 e Al-MCM-41 foram sintetizadas com sucesso através do método hidrotérmico em um período de síntese de 5 dias, com ajuste a cada 24 horas do pH para uma faixa de 9-10 com solução de ácido acético a 30%. Esta correção do pH durante a síntese favoreceu a formação dos grupos silanóis, tornando-se o material mais estável.
- A Di-iso-propilamina funcionalizada nos materiais mesoporosos, pelo método de impregnação via úmida, influência nos estudos de adsorção de CO_2 quando comparadas com os materiais sem a amina.
- As curvas termogravimétricas (TG/DTG) para os materiais sintetizados indicaram as perdas de massas características, sendo a primeira referente à saída da água fisissorvida na superfície do material mesoporoso, a segunda atribuída a decomposição do material orgânico (CTMABr), e a terceira correspondente a condensação dos grupos silanóis (Si-O-Si e Al-O-Si). Além disso, estas curvas indicaram que todo material fisicamente adsorvido foi removido do interior dos poros em temperaturas abaixo de 500ºC.
- Com base nos resultados da análise térmica para os materiais contendo a DIPA, a funcionalização da amina no MCM-41 e Al-MCM-41 foi comprovada pela presença das perdas de massa na faixa de temperatura entre 90 a 227ºC que corresponde à saída da DIPA fisissorvida.
- Os padrões de DRX de todas as amostras na forma calcinada apresentaram os picos característicos, cujos índices são referentes aos planos: (100), (110), (200), (210) e (300). Os materiais sintetizados mostraram-se alto grau de ordenação estrutural, enquanto os materiais contendo amina apresentaram uma redução nesse ordenamento do seu sistema de poros devido à diminuição da intensidade de seus picos em comparação com o MCM-41 e Al-MCM-41. No entanto, a estrutura do material após a funcionalização foi preservada.
- Os espectros de absorção do infravermelho médio para os materiais mesoporosos sintetizados mostraram as possíveis freqüências vibracionais e suas respectivas

atribuições correspondentes aos grupos funcionais orgânicos presentes na estrutura do surfactante, assim como, os grupos funcionais inorgânicos referentes à estrutura do MCM-41. Através da análise via FT-IR foi possível verificar que o surfactante foi removido por completo do interior dos poros, após a etapa de calcinação, pelo desaparecimento das bandas características desse material orgânico (2920-2950 e 1475 cm^{-1}).

- Para ambos materiais, MCM-41 e Al-MCM-41, os resultados de adsorção de N_2 mostraram isotermas do tipo IV, características de materiais mesoporososos. Houve uma diminuição do diâmetro de poros na amostra contendo alumínio quando comparada com o MCM-41. Este fato está correlacionado com os resultados do DRX.
- As micrografias eletrônicas de varredura apresentaram, em geral, um aglomerado de partículas, não havendo diferenças significativas para ambos materiais.
- A composição química elementar foi determinada pela técnica de microanálise de raios-X com energia dispersiva (EDX). A partir deste método pode-se obter as fórmulas mínimas para o MCM-41 e Al-MCM-41, sendo estas: $Na_{0,02}Si_{2,59}O_{5,19}$ e $Na_{0,03}Al_{0,07}Si_{2,23}O_{4,58}$, respectivamentes.
- Através da análise térmica pode-se avaliar o potencial das amostras nos ensaios de adsorção de CO_2, na qual, a DIPA-MCM-41 se mostrou promissora neste estudo apresentando três perdas de massa nas curvas TG/DTG referentes ao dióxido de carbono, ao contrário da DIPA-Al-MCM-41 que não apresentou estas perdas. Com base nesses resultados a capacidade de adsorção para a DIPA-MCM-41 foi calculada, sendo igual a 0,014 mmol/g.
- O fato da DIPA-Al-MCM-41 não se mostrar eficiente no processo de adsorção de CO_2 pode está relacionado a vários fatores, como: a escolha da amina para impregnação no material mesoporoso, as propriedades hidrofílicas da amostra, como também a presença do átomo de alumínio na estrutura, e com isso, não gerando sítios de adsorção.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Funcionalizar diferentes cadeias de aminas nas peneiras moleculares mesoporosas e avaliar as potencialidades de cada uma nos ensaios de adsorção de CO_2.

- Avaliar a influência da variação de temperatura e do tempo utilizado no processo de adsorção de CO_2.

- Caracterizar os materiais funcionalizados por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

- Realizar estudos cinéticos dos materiais funcionalizados para investigar o tempo de vida útil de cada amina presente no material.

REFERÊNCIAS

AKASH, B. A.; O'BRIEN, W. S. The production of activated carbon from a bituminous coal. **International Journal of Energy Research**, v. 20, p. 913-922, 1996.

ARAUJO, A. S. Peneiras moleculares microporosas e mesoporosas. **Anais da Associação Brasileira de Química**, v. 48, p. 130-137, 1999.

_____; JARONIEC, M. Synthesis and properties of lanthanide incorporated mesoporous molecular sieves. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 218, p. 462-467, 1999.

_____; _____. Determination of the surface área and mesopore volume for lanthanide-incorporated MCM-41 materials by using high resolution thermogravimetry. **Thermochimica Acta**, v. 345, p. 173-177, 2000a.

_____; _____. Thermogravimetry monitoring of the MCM-41 synthesis. **Thermochimica Acta**, v. 363, p. 175-180, 2000b.

BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. computations from nitrogen isotherms, **Journal American Chemistry Society**, v. 73, p. 373-380, 1951.

BECK, J. S. Method for synthesizing mesoporous crystalline material. **US Patent 5**, v. 57, p. 296, 1991.

_____; VARTULI, J. C.; KRESGE, C. T. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal American Chemistry Society**, v. 114, p. 10834, 1992.

BIZ, S.; OCCELLI, M. L. Synthesis and characterization of mesostructured materials. **Catalysis Reviews Science and Engineering**, v. 40, p. 329-407, 1998.

BRUNAUER, S. The **Adsorption of gases and vapors**. Oxford: University Press, 1945.

_____; EMMETT, P. H.; TELLER, E. J. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal American Chemistry Society**. v. 60, p. 309, 1938.

BOND, G. C. **Heterogeneous catalysis**: principles and applications. 2nd ed. New York: Oxford Science Publications, 1987.

BOZZOLA, J. J.; RUSSEL, L. D. **Electron Microscopy.** 2nd ed. Boston: Jones and Bartlett Publishers, 1992.

CARDOSO, D. **Introdução à catálise heterogênea**. 1987. _____f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharias, Universidade Federal de São Carlos**.**

CHAKMA, A. CO_2 capture processes: Opportunities for improved energyefficiencies. **Energy Conversion Management,** v. 38, p. 51–56, 1997.

CHEN, C. Y. et al. Preparation and Characterization of Acidic Properties of MCM-41. **Microporous and Mesoporous Materials,** v. 2, p. 27, 1993.

CHEN, X. et al. Characterization and catalytic performance of mesoporous molecular sieves Al-MCM-41 materials. **Catalysis Letters**, v. 44, p. 4123-128, 1997.

CHUE, K. T. Comparison of Activated Carbon and Zeolite 13X for CO2 Recovery from Flue Gas by Pressure Swing Adsorption. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 34, p. 591-598, 1995.

CIESLA, U.; SCHUTH, F. Ordered mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 27, p. 131-149, 1999.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Editora USP, 1981.

CLARKE, A. R.; EBERHADT, C.N. Complementary optical and EM imaging techniches. In: **Microscopy techniques for materials science.** England: Woodhead Publishing Limited, 2002. p. 305-353.

COTTON, W. R.; PIELKE, R. A. **Human impacts on weather and climate**. Cambridge: Cambridge University Press, 1995. 288 p.

CRITTENDEN, B.; THOMAS, W. J. **Adsorption Technology & Design.** Butterworth: Heinemann, 1998.

CULLITY, B. D. Elements of X-ray diffraction. Massachusetts: **Addison-Wesley Publishing Company**, 1956.

DAVIS, M. E. et al. Design and properties of novel uranium-containing layered and framework materials. **Nature**, v. 331, p. 668, 1988.

EVERETT, D. H. **Characterization of Porous Solids**. Amsterdam: Elsevier, 1988.

FADHEL, B.; HEARN, M. CHAFFEE, A. CO_2 adsorption by PAMAM dendrumers: Significant effect of impregnation into SBA-15. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 123, p. 140-149, 2009.

FORMOSO, M. L. L. et al. **Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia**. São Paulo: ed. Edgard Blücher, 1985.

GALARNEAU, A. et al. Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructurated silicas as a functions of the temperature os synthesis. **New Journal Chemistry**, v. 27, p. 73-79, 2003.

GOMES, V. G.; YEE, K. W. K. Pressure swing adsorption for carbon dioxide sequestration from exhaust gases. **Separation and Purification Technology,** v. 28, p. 161-171, 2002.

GUNTER, W. D. Research council and the delphi group. Building capacity for CO_2 capture and storage in the apec region. 2005. Disponível em: <www.delphi.ca/apec>. Acesso em: 21 de novembro de 2007.

GUPTA. M.; COYLE, I.; THAMBIMUTHU, K. CO_2 capture technologies and opportunities in Canada. In: CANADIAN CC&S TECHNOLOGIES ROADMAP WORKSHOP, Canada, 2003.

HARLICK, P. J. E.; SAYARI, A. Applications of pore-expanded mesoporous silicas. 3. triamine silane grafting for enhanced CO_2 adsorption. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 3248-3255, 2006.

HARLICK, P. J. E.; SAYARI, A. Applications of pore-expanded mesoporous silica. 5. triamine grafted material with exceptional CO_2 dynamic and equilibrium adsorption performance. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 46, p. 446-458, 2007.

HE, Y.; SEATON, N. A. Heats of adsorption and adsorption heterogeneity for methane, ethane, and carbon dioxide in MCM-41. **Langmuir**, v. 22, p. 1150-1155, 2006.

HINZE, W. L. **Solution chemistry of surfactant**. Nova York: Plenunn Press, 1979.

IEA International Energy Agency. Prospects for CO_2 Capture and Storage. 2004. Disponível em: <www.iea.org>. Acesso em: 12 de dezembro de 2007.

ILER, R. K. **The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization**, **Colloid and Surface Properties and Biochemistry.** New York: Wiley-Interscience, 1979.

IPCC Intergovernmental Panel on Climate Change Special Report. Carbon Dioxide Capture and Storage: Summary for Policymakers and Technical Summary. 2005. Disponível em: <http://www.ipcc.ch/activity/ccsspm.pdf>. Acesso em: 12 de dezembro de 2007.

IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change. Climate change 2007. World Meteorological Organization, United Nations Environment Programme, Fourth assessment report, 2007. Disponível em: <www.ipcc.ch/>. Acesso em: 12 de dezembro de 2007.

KEATTCH, C. J.; DOLLIMORE, D. **Introduction to Thermogravimetry**. New York: ed. Heyden, 1975.

KEELING, C. D.; WHORF, T. P. **Atmospheric CO_2 records from sites in the SiO_2 air sampling network**. In: Trends: A Compendium of Data on Global Change. Carbon Dioxide Information Analysis Center. USA: Oak Ridge, 2005.

KISELEV, A. V. **Surface Chemical Compounds and Their Role in Adsorption Phenomena.** Moscow: Moscow State University Press, 1957. p. 90 e 199.

KOROS, W. J.; MAHAJAN, R. Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies. **Journal Membrane Science**, v. 175, p. 181–196, 2000.

KUMAR, D. et al. Aluminum incorporation in mesoporous molecular sieves. **Studies in Surface Science Catalysis**, v. 48, p. 243-250, 1994.

LIMA, M. A. et al. Estimativa das emissões de gases de efeito estufa provenientes de atividades agrícolas no Brasil. In: _____; CABRAL, O. M. R.; MIGUEZ, J. D. G. (Ed.). **Mudanças climáticas globais e a agropecuária brasileira**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2001. p.169-189.

LINDSEY, J. S. Carbon Dioxide. In: **McGraw-Hill Encyclopedia of Chemistry.** New York: 2nd ed. McGraw-Hill, 1993. p. 157–159.

MACKENZIE, R. C. De calore: prelude to thermal análisis, **Thermichimica Acta**, v. 73, p. 251, 1984.

MANIASSO, N. Ambientes Micelares em Química Analítica. **Química Nova**, v. 24, p. 87-93, 2001.

MEIER, W. M. Molecular sieves. **Society Chemistry Industrial,** v. 10, 1968.

MOKAYA, R. Al content dependent hydrothermal stability of directly synthesizaed aluminosilicato MCM-41. **Journal Physical Chemistry B**, v. 104, p. 8279-8286, 2000.

MONNIER, A. et al. Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures. **Science**, v. 261, p. 1299, 1993.

PIERANTOZZI, R. Carbon dioxide. In: **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. New York: John Wiley and Sons, 1993. v. 5, p. 35–53.

QUINA, F. H.; HINZE, W. L. Surfactant-Mediated Cloud Point Extractions: An Environmentally Benign Alternative Separation Approach. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 38, p. 4150, 1999.

ROOS, K. et al. Catalysis by microporous materials. **Studies in Surface Science Catalysis**, v. 94, p. 389-396, 1995.

ROQUEROL, J.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; SING, K. S. W. **Characterization of porous solids III.** Amsterdam: Elsevier, 1994.

ROTH, W. J.; VARTULI, J. C. Synthesis of mesoporous molecular sieves. **Studies in Surface Science and catalysis**, v. 157, p. 91, 2005.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984. 433 p.

RYOO, R.; HIM, J. M.; KO, C. H. Improvement of structural integrity of mesoporous molecular sieves for practical applications. **Studies in Surface Science Catalysis**, v. 117, p. 151-158, 1998.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 1988.

SATYAPAL, S. et al. Performance and properties of a solid amine sorbent for carbon dioxide removal in space life support applications. **Energy Fuels**, v. 15, p. 250–255, 2001.

SAYARI, A. Periodic mesoporous materials: synthesis, characterization and potencial applications. **Studies in Surface Science Catalysis**, v. 102, p. 1-32, 1996.

SAYARI, A.; KRUK, M.; JARONIEC, M. Influence of hydrothermal restructuring conditions on structural properties of mesoporous molecular sieves. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 27, p. 217-227, 1999.

SETTLE, F. **Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry**. USA: Prentice Hall, 1997.

SHEN, S. C.; KAWI, S. Understanding of the effect of Al substitution on the hydrothermal stablity of MCM-41. **Journal Physical Chemistry** B, v. 103, p. 8870-8876, 1999.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânico**. 5. Ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A., 1995. p. 85-87.

SING, K. S. W. **Surface Area Determination**. London: Butterworths, 1970.

SIRIWARDANE, R. **Adsorption and Desorption of CO_2 on Sólid Sorbents**. U.S. Departament of Energy. Morgantown, 2000.

SOUSA, E. M. B. et al. Mesoporous SBA-15 HPLC evaluation for controlled gentamicin drug delivery. **Journal of Controled Drug Release**, v. 97, p. 125-132, 2004.

U.S. DOE - U.S. Deptartment of Energy**.** International Energy Outlook 2000, DOE/EIA-0484, 2000, **Energy Information Administration**, Washington, DC. Disponível em: <www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/tbl_1.html>. Acesso em: 25 de abril de 2008.

VARTULI, J. C. et al. Development of a mechanism for M41S materials. **Studies in Surface Science Catalysis**, v. 84, p. 53-60, 1994.

WEEST, C. C.; HARWELL, J. H. Surfactants and Subsurface Remediation. **Environmental Science and Technology**, v. 26, p. 2324, 1992.

WHITE, C. M. et al. Separation and capture of CO2 from large stationary sources and sequestration in geological formations: Coalbeds and deep saline aquifers. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 53, p. 645-715, 2003.

WILSON, S. T. et al. Aluminophosphate molecular-sieves- A new class of microporous crystalline inorganic solids. **Journal American Chemistry Society**, v. 104, p. 1146-1147, 1982.

XU, X. et al. Novel polyethylenimine-modified mesoporous molecular sieve of MCM-41 type as high-capacity adsorbent for CO2 capture. **Energy & Fuels**, v. 16, p. 1463-1469, 2002.

ZHAO, X. S.; LU, G. Q.; MILLAR, G. J. Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 35, p. 2075-2090, 1996.

ZHAO, H. et al. CO_2 capture by the amine-modified mesoporous materials. **Acta Physical - Chemistry Sin**., v. 23, p. 801-806, 2007.

ZHOLOBENKO, V. L. et al. Synthesis of MCM-41 materials: in situ FTIR study. **Microporous Materials**, v. 11, p. 83-86, 1997.

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo