



MODIFICAÇÃO DE PENEIRAS MOLECULARES DO TIPO MCM-41 POR DEPOSIÇÃO DE CARBONO E LAVAGEM ÁCIDA APLICADAS NA ADSORÇÃO DE CO₂

DIOGO P. S. SILVA^{1*}, MAYARA T. SILVA¹, DANIELA A. SANTOS¹, HIDILA S. T. SILVA¹, SARAH A. ALTINO¹, ANTONIO O. S. SILVA²

¹Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Faculdade de Engenharia Química

²Universidade Federal de Alagoas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química Faculdade
de Engenharia Química

*e-mail: diogo.pimentel@ufu.br

RESUMO – O presente trabalho teve como objetivo avaliar a modificação de materiais mesoporosos do tipo MCM-41 através da deposição de carbono e lavagem ácida para utilização como adsorvente na captura de CO₂. Todas as amostras foram caracterizadas por difratometria de raios-X (DRX), adsorção-dessorção de nitrogênio, análises térmicas (TG/DTG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os testes de adsorção de CO₂ foram realizados em uma balança termogravimétrica a 40 °C sob pressão atmosférica. Os resultados obtidos demonstraram que a deposição de carbono levou a uma redução significativa nos valores de área superficial e volume de poros para as amostras MCM-41, devido a depósitos de espécies carbonáceas bloqueando parte dos mesoporos. Após a lavagem ácida, parte desses depósitos foram removidos, bem como a ocorrência de lixiviação estrutural de átomos de silício. Dessa forma, o tratamento pós-síntese permitiu a geração de estruturas com um sistema bimodal de poros (micro-mesoporos), proporcionando um aumento substancial na capacidade de adsorção de CO₂ em comparação com os materiais mesoporosos sintetizados (aproximadamente 66% para Si-MCM-41 e 44% para Al-MCM-41), representando assim uma melhoria significativa no desempenho desses adsorventes no processo de captura de CO₂.

INTRODUÇÃO

O dióxido de carbono (CO₂) é um composto essencial para o processo de fotossíntese e, apesar deste efeito indispensável, atualmente existe o consenso de que este gás é o maior responsável pelo efeito estufa (Unveren *et al.*, 2017). Devido às atividades humanas, como a queima de combustíveis fósseis e o desmatamento, a concentração de CO₂ na atmosfera aumentou demasiadamente desde a revolução industrial. Portanto, diversos processos têm sido estudados e desenvolvidos a fim de melhorar a captura, separação e armazenamento desse gás (Song, 2006).

Dentre os processos de separação de CO₂, destaca-se a absorção química com aminas líquidas, mas este apresenta algumas desvantagens como alta viscosidade e degradação do solvente, elevada energia para regeneração e corrosão de equipamentos (Li *et al.*, 2013). Por outro lado, a adsorção gás-sólido seletiva é uma abordagem mais econômica, pois permite fácil manuseio dos adsorventes sem causar danos ao meio ambiente e recuperação do material adsorvente (Liu *et al.*, 2013).

Estudos para a obtenção de adsorventes mais eficientes têm levado ao desenvolvimento de diversos materiais, para aplicações onde pode ocorrer adsorção física e química. Dentre os vários adsorventes produzidos estão os

materiais mesoporosos inorgânicos à base de sílica, como as estruturas do tipo MCM-41, MCM-48 e SBA-15. O interesse por esses sólidos está em suas estruturas versáteis, pois possuem sistemas de poros uni ou tridimensionais com diâmetros variando de 20 a 100 Å, além de áreas superficiais específicas de até 1500 m²·g⁻¹ (Yildiz *et al.*, 2019).

A capacidade de adsorção desses adsorventes mesoporosos pode ser otimizada através da inserção de grupos amino na superfície e pela incorporação de heteroátomos na estrutura destes materiais à base de sílica (Kuwahara *et al.*, 2012). Esses métodos têm como principais desvantagens o alto custo e a geração de resíduos contendo aminas. Contudo, diversos estudos têm sido realizados com a perspectiva de modificar estes materiais mesoporosos por meio do depósito de carbono em sua superfície para aplicação em diferentes processos de adsorção, de forma que esta metodologia possa ser apresentada como uma rota alternativa para captura de CO₂ (Lin *et al.*, 2005).

A lavagem com soluções ácidas tem sido utilizada nos últimos anos como tratamento pós-síntese de materiais microporosos, principalmente com alto teor de sílica, a fim de se obter elevado volume de mesoporos sem ocorrer a degradação da estrutura microporosa, e concomitantemente, com a preservação das propriedades ácidas do material (Li *et al.*, 2016). Dessa forma, a lavagem ácida se apresenta como uma alternativa para a geração de estruturas com sistemas hierárquicos de poros (micro-mesoporosos), possibilitando um incremento da capacidade adsorptiva em relação aos materiais mesoporosos precursores.

Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a modificação de materiais mesoporosos do tipo MCM-41 através da deposição de carbono utilizando glicose como fonte de carbono e lavagem ácida empregando ácido fluorídrico para utilização como adsorvente na captura de CO₂.

EXPERIMENTAL

Sínteses dos materiais mesoporosos

Si-MCM-41: os reagentes foram misturados de modo a obter a seguinte composição molar: 3,3 CH₃CH₂OH : 1 SiO₂ :

20,2 CTMABr : 1 Na₂O : 0,9 H₂SO₄ : 143 H₂O. A preparação da mistura de reação foi baseada no trabalho de Nascimento *et al* (2018), que consiste nas seguintes etapas: (i) dissolução do brometo de cetiltrimetilamônio – CTMABr (Sigma-Aldrich, 98%) em etanol (Lafare, 99%) e posterior adição de 40% da água total necessária para a síntese (Solução I); (ii) diluição do metassilicato de sódio (Alfa Aesar, 99%) em 40% da água total necessária (Solução II), e (iii) diluição do ácido sulfúrico (Sigma-Aldrich, 99%) nos 20% restantes de água (Solução III). As soluções I e II foram misturadas e agitadas por 30 min, em seguida a solução III foi adicionada e toda a mistura foi homogeneizada por 90 min. O gel de síntese foi disposto em vasos de teflon revestidos com autoclaves de aço inoxidável e aquecido em estufa a 150 °C por 24 h. Os sólidos foram recuperados por filtração a vácuo, lavados com água destilada até pH neutro e secos em estufa a 80 °C por 24 h. Em seguida, o material foi calcinado a 100 mL·min⁻¹ sob fluxo de ar a uma rampa de aquecimento de 2 °C·min⁻¹ a 550 °C por 6 h.

Al-MCM-41: a composição da mistura de reação foi a seguinte: 0,2 CTMABr : 3,3 CH₃CH₂OH : 1 SiO₂ : 0,03 Al₂O₃ : 1 Na₂O : 0,9 H₂SO₄ : 143 H₂O. O procedimento de preparação da mistura foi baseado no estudo de Silva *et al* (2015), que consiste nas seguintes etapas: (i) diluição do metassilicato de sódio em 40% da água total necessária para a síntese, com posterior adição de isopropóxido de alumínio (Sigma-Aldrich, 98%) em 30% da água necessária (Solução I); (ii) diluição do ácido sulfúrico nos 30% restantes de água (Solução II), e (iii) dissolução do CTMABr em etanol (Solução III). A solução II foi adicionada gota a gota à solução I e mantida sob agitação por 30 min. Em seguida, a Solução III foi adicionada e toda a mistura foi homogeneizada por 60 min. O tratamento hidrotérmico, separação, lavagem, secagem e calcinação dos sólidos foram realizados nas mesmas condições descritas para Si-MCM-41.

Os materiais obtidos após as etapas de secagem e calcinação foram denominados X-MCM-41-sintetizada e X-MCM-41-calcinada, respectivamente, onde X = Al ou Si.

Deposição de carbono e lavagem ácida dos materiais mesoporosos

A Figura 1 apresenta um esquema da metodologia de tratamento pós síntese dos materiais mesoporosos do tipo MCM-41. Nesse procedimento, glicose comercial (Êxodo Científica, 99%) foi utilizada como fonte de carbono, e o procedimento de deposição foi baseado em Wang *et al* (2008). As razões mássicas de suporte : glicose : água foram de 1 : 2,2 : 3,5; assim, uma solução de suporte + glicose + água foi preparada sob agitação e depois seca em estufa a 90 °C por 12 h. Finalmente, foram carbonizados sob fluxo de argônio a 30 mL·min⁻¹, com uma rampa de aquecimento de 2 °C·min⁻¹ a 600 °C por 1 h. A lavagem ácida foi realizada usando uma solução de HF 0,2 M a 65 °C por 2 h enquanto se agitava a 300 rpm. Em todos os experimentos, foi utilizada a proporção de 1 g de suporte depositado de carbono para 50 mL de solução ácida. Após o período de tratamento, os sólidos foram recuperados por centrifugação, lavados com água destilada até pH neutro e secos em estufa a 80 °C por 12 h. Os materiais obtidos após as etapas de carbonização e lavagem ácida foram denominados X-MCM-41-CC e X-MCM-41-LA, respectivamente, onde X = Al ou Si.

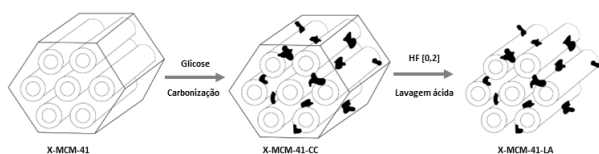


Figura 1: Esquema ilustrativo da metodologia de tratamento pós síntese dos materiais do tipo MCM-41, onde X = Si ou Al.

Caracterizações

As análises de DRX foram realizadas utilizando um difratômetro da Shimadzu XRD-6000, com radiação CuK α ($\lambda = 0,1542$ nm), filtro de Ni, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. A aquisição dos dados foi realizada no intervalo de 2θ entre 1-10° e 3-40°, com velocidade de varredura de 2°·min⁻¹ e passo de 0,02°.

As medidas de adsorção-dessorção de nitrogênio foram realizadas em um equipamento Micromeritics ASAP 2020, à 196 °C, no qual as amostras foram previamente

desgaseificadas por 12 horas, sob vácuo (2 μ mHg) à 200 °C.

As análises térmicas (TG/DTG) foram realizadas em uma termobalança da Shimadzu modelo DTG-60H, com taxa de aquecimento 5, 10 e 20 °C·min⁻¹ sob atmosfera de ar sintético com uma vazão de 50 mL·min⁻¹, da temperatura ambiente até 800 °C. A energia de ativação (E_a) em diferentes valores de conversão, para o processo de degradação da glicose impregnada sob a superfície das estruturas MCM-41, foi determinada pelo método Flynn-Wall-Ozawa (Equação 1) utilizando o software Origin 2019b (Ozawa, 1965; Ozawa, 1966; Flynn e Wall, 1966):

$$\frac{d(\log \beta)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -0,4567 \cdot \frac{E_a}{R} \quad (1)$$

onde β é a taxa de aquecimento, R é a constante de gás ideal e T é a temperatura absoluta para a mesma conversão em cada taxa de aquecimento.

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas num microscópio eletrônico Shimadzu, modelo Superscan SSX-550.

Medições e cinética de adsorção de CO₂

Os ensaios de adsorção de CO₂ foram realizados em balança termogravimétrica Cahn D-200 a 40 °C, sob pressão atmosférica em sistema de leito fixo. Previamente, as amostras foram tratadas para remover as espécies fisissorvidas, sob fluxo de argônio a 50 mL·min⁻¹ a 200 °C por 30 min. Os experimentos de adsorção foram conduzidos sob fluxo de CO₂ a 10 mL·min⁻¹ por 1 h, e aproximadamente 10 mg de amostra foram usados em cada análise. Para garantir reprodutibilidade e acuracidade das medidas, todos os testes de adsorção foram realizados em triplicata e os valores médios são apresentados.

Os dados experimentais foram correlacionados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (PFO) (Lagergren, 1898), pseudo-segunda ordem (PSO) (Ho; Mckay, 1999), Elovich (McIntock, 1967) e difusão intraparticular (IPD) (Ho; Mckay, 1998) e, os parâmetros ótimos foram ajustados ao método dos mínimos quadrados a partir da

função de regressão não linear implementado pelo software Statística 64.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 2 (A) e (B) apresenta os padrões de difração de raios-X das amostras Si-MCM-41 e Al-MCM-41 sintetizadas e calcinadas, respectivamente.

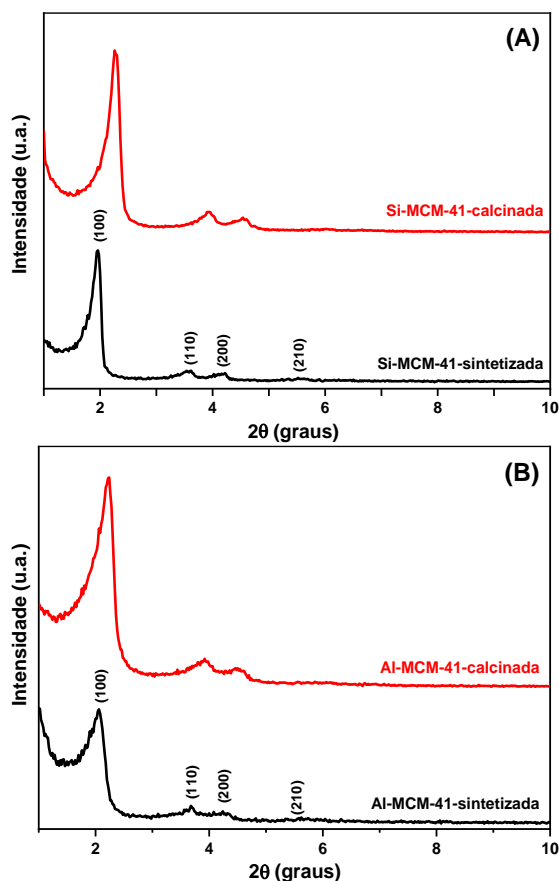


Figura 2: Difratoogramas das amostras Si-MCM-41 e (B) Al-MCM-41 sintetizadas e calcinadas.

As amostras Si-MCM-41 e Al-MCM-41 sintetizadas exibem quatro picos de difração bem definidos, que podem ser indexados aos planos (100), (110), (200) e (210), característicos da sílica mesoporosa MCM-41 hexagonalmente ordenada com grupo espacial $P6mm$. O primeiro pico, centrado em torno de 2θ igual a 2° , é atribuído à linha de reflexão do plano (100) e resulta da homogeneidade de distâncias interplanares. Os demais picos, de menor intensidade, são atribuídos às reflexões dos planos (110), (200) e (210) e, representam a formação de materiais com estrutura hexagonal bem ordenada (Kostova *et al.*, 2007).

A peneira molecular Al-MCM-41 sintetizada na presença de alumínio mostrou picos de difração mais amplos e menos intensos, indicando uma matriz hexagonal menos ordenada em comparação com a Si-MCM-41 ao qual apresentou picos mais intensos e estreitos. Após a calcinação, os picos mudaram para valores 2θ mais altos e apresentando somente os três primeiros planos mais evidentes, devido à contração do tamanho dos poros ocasionada pela remoção do direcionador orgânico (CTMA-Br).

Os padrões de difração de raios-X das amostras modificadas por deposição de carbono (Figura 3) demonstraram que a estrutura hexagonal da sílica mesoporosa MCM-41 foi mantida apesar de certa desordem, o que é evidenciado pela diminuição da intensidade dos picos e pelo alargamento desses. Em contraste, os difratogramas das amostras Si-MCM-41-LA e Al-MCM-41-LA após a lavagem ácida, demonstraram perda da ordenação hexagonal dos materiais causada após lixiviação dos átomos de silício.

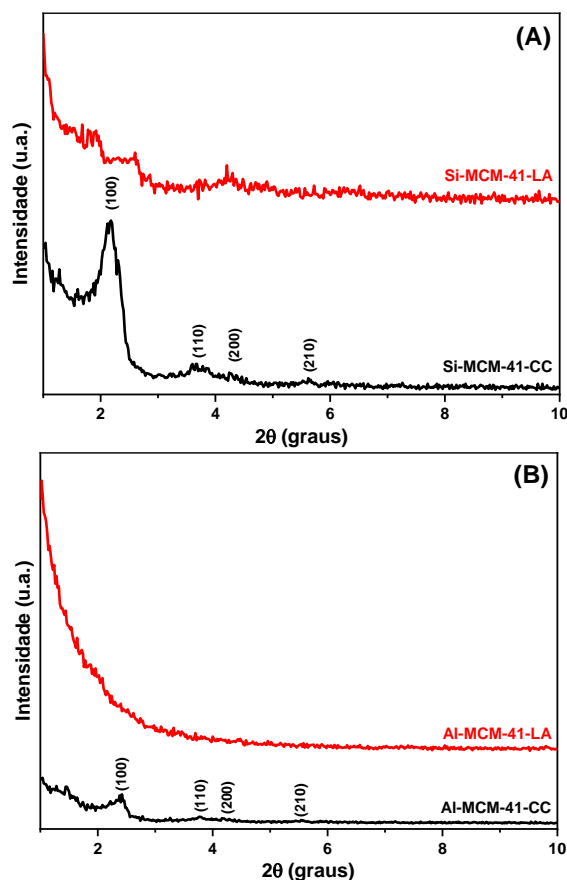


Figura 3: Difratoogramas das amostras (A) Si-MCM-41 e (B) Al-MCM-41 carbonizadas e após lavagem ácida.

O comparativo dos padrões de DRX das amostras de MCM-41 após a deposição de carbono e da glicose comercial (JCPDS n° 09-0623) é ilustrado na Figura 4, os quais denotam a inexistência de picos característicos da glicose nas estruturas MCM-41, indicando uma distribuição uniforme do material sacarídeo sob a superfície das amostras de MCM-41.

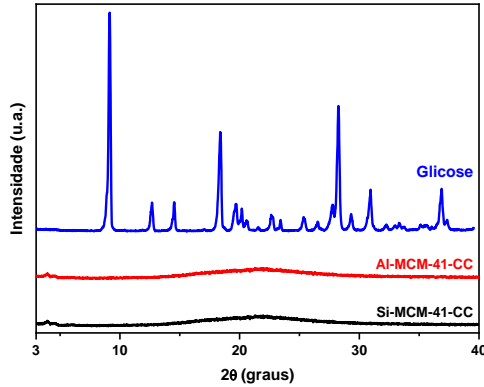


Figura 4: Padrões de DRX das amostras Si-MCM-41 e Al-MCM-41 modificadas por deposição de carbono e glicose comercial.

A Tabela 1 apresenta os valores de distância interplanar ($d_{(100)}$) e do parâmetro de célula unitária (a_0) dos materiais sintetizados e modificados.

Tabela 1: Propriedades estruturais das peneiras moleculares do tipo MCM-41 (sintetizadas e modificadas) obtidas através das análises de raios-X no plano (100).

Amostra	2θ (grau)	$d_{(100)}^a$ (nm)	a_0^b (nm)
Si-MCM-41-sintetizada	2,25	3,94	4,55
Si-MCM-41-calcinada	2	4,42	5,10
Si-MCM-41-CC	2,15	4,11	4,74
Al-MCM-41-sintetizada	2,25	4,02	4,64
Al-MCM-41-calcinada	2	4,51	5,20
Al-MCM-41-CC	2,12	4,71	4,81

^aDistância Interplanar.

^bParâmetro de célula unitária calculado como $a_0=2d_{(100)}/\sqrt{3}$.

Comparando as amostras Si-MCM-41 e Al-MCM-41 sintetizadas, pode-se observar que a introdução do alumínio na rede resultou em um pequeno aumento de $d_{(100)}$ e a_0 , devido à diferença de tamanho entre os íons de Al^{+3} (raio = 53 pm) e Si^{+4} (raio = 40 pm), causando uma expansão no retículo cristalino e estreitamento do tamanho dos poros, bem como uma

diminuição na intensidade dos picos de difração (Brahmi *et al*, 2016; Vaschetto *et al*, 2014). Além disso, verifica-se que após a calcinação ambos os parâmetros estruturais aumentaram em comparação aos materiais sintetizados, devido à remoção do direcionador orgânico e a condensação dos grupos silanois nas paredes dos poros (Taib *et al*, 2011). Para os materiais modificados por deposição de carbono (Si-MCM-41-CC e Al-MCM-41-CC), os parâmetros $d_{(100)}$ e a_0 diminuíram em relação às amostras Si-MCM-41 e Al-MCM-41 calcinadas, pois houve certa desordem no ordenamento hexagonal da estrutura MCM-41 após o processo de carbonização, mas a estrutura mesoporosa foi preservada. Como discutido anteriormente, após a lavagem ácida, as amostras Si-MCM-41-LA e Al-MCM-41-LA apresentaram perda da ordenação hexagonal e, por isso, não foi possível calcular os parâmetros $d_{(100)}$ e a_0 .

As isotermas de adsorção-desorção de N_2 das amostras Si-MCM-41 e Al-MCM-41 calcinados, modificadas por deposição de carbono e lavagem ácida são apresentadas na Figura 5 (A) e (B), respectivamente.

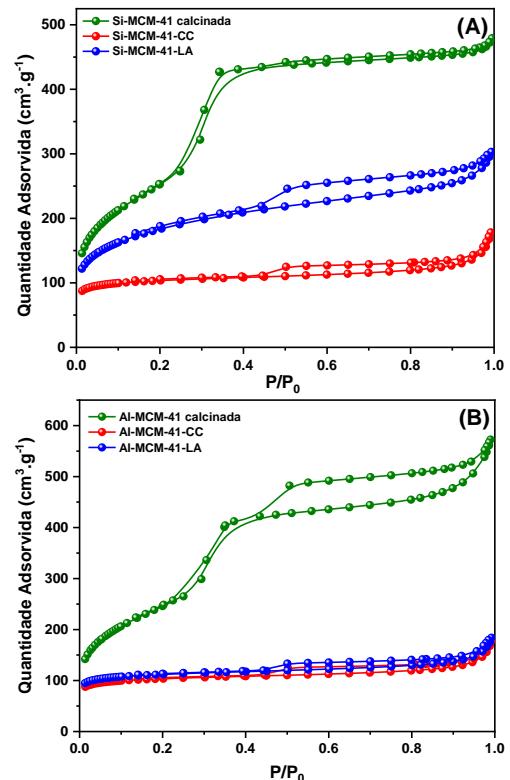


Figura 5: Isotermas de adsorção-desorção de N_2 das amostras (A) Si-MCM-41 e (B) Al-MCM-41 calcinada, depositado carbono e tratada com ácido.

Os materiais Si-MCM-41 e Al-MCM-41 calcinados apresentaram perfis de isoterma do tipo IV, segundo classificação proposta pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC). As curvas de adsorção exibem três estágios bem definidos: (i) ligeiro aumento na captação de N₂ observada em baixas pressões relativas ($P/P_0 < 0,25$), formando mono e multicamadas nas paredes dos poros; (ii) inflexão em pressões relativas intermediárias ($0,25 < P/P_0 < 0,40$), que está relacionado à ocorrência de condensação capilar-anel dentro dos pequenos mesoporos; (iii) platô com uma pequena inclinação em pressões relativas mais altas ($P/P_0 > 0,4$), correspondente a multicamadas de N₂ adsorvido na superfície externa dos sólidos (Chen e Wang, 2002).

Além disso, é observado nos materiais Si-MCM-41 e Al-MCM-41 calcinados a presença de um loop de histerese do tipo HI em pressões relativas entre 0,4 e 0,9, sendo típico de materiais com formato cilíndrico e tamanho de poros uniformes (Chen e Wang, 2002).

As amostras modificadas por deposição de carbono e lavagem ácida exibem perfis de isoterma do tipo I em pressões relativas inferiores a 0,45, estando relacionada à presença de microporos, e apresentam ainda perfis tipo IV com condensação capilar na faixa de $P/P_0 = 0,5-1,0$, indicando a presença de mesoporos. As isotermas apresentam um loop de histerese do tipo HIII, típico de estruturas de partículas agregadas com diferentes geometrias, mas com tamanhos uniformes (Na *et al.*, 2013).

As propriedades texturais estimadas através da adsorção-dessorção de nitrogênio estão listadas na Tabela 2. A amostra Si-MCM-41-calcinada apresentou maior valor de área superficial ($S_{BET} = 885 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) mas menores valores de diâmetro de poro ($D_{Poros} = 3,20 \text{ nm}$) e volume de poro ($V_{Poros} = 0,72 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), em comparação com a amostra Al-MCM-41-calcinada ($S_{BET} = 853 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $D_{Poros} = 3,90 \text{ nm}$ e $V_{Poros} = 0,83 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). Isso seria uma indicação de que as moléculas de N₂ são mais fortemente atraídas para as superfícies de MCM-41 contendo sílica do que aquelas compostas por alumínio. Por outro lado, esse resultado também pode ser atribuído às mudanças na

estrutura tridimensional da MCM-41 com a introdução de íons de Al, o que facilita o acesso do N₂ aos sítios adsortivos (La-Salvia *et al.*, 2017).

Os materiais modificados pela deposição de carbono e lavagem ácida mostraram uma redução significativa na área superficial (S_{BET}) e valores de volume de poros (V_{Poros}) em comparação com as amostras calcinadas. Isso possivelmente ocorreu, devido a depósitos de carbono bloqueando parte dos mesoporos, e após a lavagem ácida parte destes depósitos foram degradados juntamente com a lixiviação estrutural de átomos de Si, resultando na geração de microporos e uma estrutura com sistema bimodal de poros (micro-mesoporos).

Tabela 2: Propriedades texturais das amostras MCM-41 calcinadas e modificadas.

Amostra	A_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	A_{Micro} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	D_{poro} (nm)	V_{Poros} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
Si-MCM-41-calcinada	885	-	3,20	0,72
Si-MCM-41-CC	356	257	1,80	0,16
Si-MCM-41-LA	663	224	2,60	0,43
Al-MCM-41-calcinada	853	-	3,90	0,83
Al-MCM-41-CC	392	310	2,30	0,23
Al-MCM-41-CC-LA	411	320	2,30	0,24

Os resultados apresentados nas curvas de distribuição de poros BJH (Figura 6) demonstram que os materiais calcinados Si-MCM-41 e Al-MCM-41 têm perfis de distribuição semelhantes com dois picos entre 1 e 4 nm. Após a deposição de carbono, há uma redução significativa do primeiro pico e o desaparecimento do segundo, isso indica que carbonização da glicose nas superfícies dos materiais provocou um bloqueio parcial dos mesoporos. Em contrapartida, após a lavagem ácida, houve uma redução da mesoporosidade, com o desaparecimento do primeiro pico e uma diminuição da intensidade do segundo pico, possivelmente devido à geração de microporosidade nos materiais e/ou bloqueio parcial dos mesoporos por resíduos carbonáceos remanescentes.

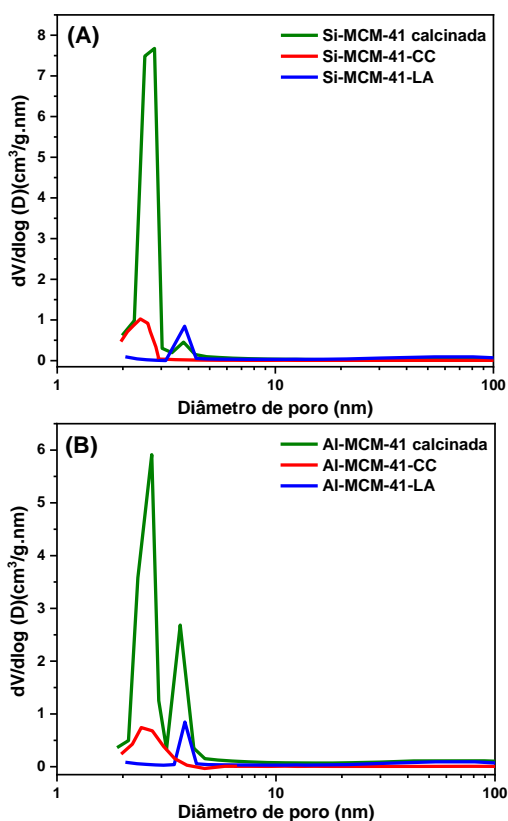


Figura 6: Curvas de distribuição de poros BJH para as amostras (A) Si-MCM-41 e (B) Al-MCM-41 calcinadas e modificadas por deposição de carbono e lavagem ácida.

A Figura 7 apresenta as curvas TG/DTG das amostras Si-MCM-4-CC, Al-MCM-41-CC e glicose comercial pura. Perfis semelhantes de decomposição são observados entre os materiais recobertos com carbono e a glicose pura, com evidência de quatro estágios de reações bem distintos: (I) se refere a remoção de moléculas de água fracamente adsorvidas a superfície dos materiais, na faixa de temperatura: 30-105 °C para Si-MCM-41-CC, 30-108 °C para Al-MCM-41-CC e 30-160 °C para glicose pura, (II) parte da glicose polimeriza-se com formação de oligo- e polissacarídeos, onde este processo é acompanhada pela formação de água que evapora, na faixa de temperatura: 105-409 °C para Si-MCM-41-CC, 108-397 °C para Al-MCM-41-CC e 160-417 °C para glicose pura, (III) a glicose residual se decompõe com a formação de oxo e outros compostos não identificados, incluindo um “material de coloração marrom”. O polissacarídeo associado e “material marrom” são decompostos, o primeiro se tornando insolúvel e o polissacarídeo também sendo convertido em

“material marrom”, na faixa de temperatura: 409-494 °C para Si-MCM-41-CC, 397-668 °C para Al-MCM-41-CC e 417-600 °C para glicose pura, (IV) decomposição dos produtos formados pelas mais diversas substâncias, na faixa de temperatura: 494-800 °C para Si-MCM-41-CC, 668-800 °C para Al-MCM-41-CC e 600-800 °C para glicose pura (Nascimento *et al*, 2018).

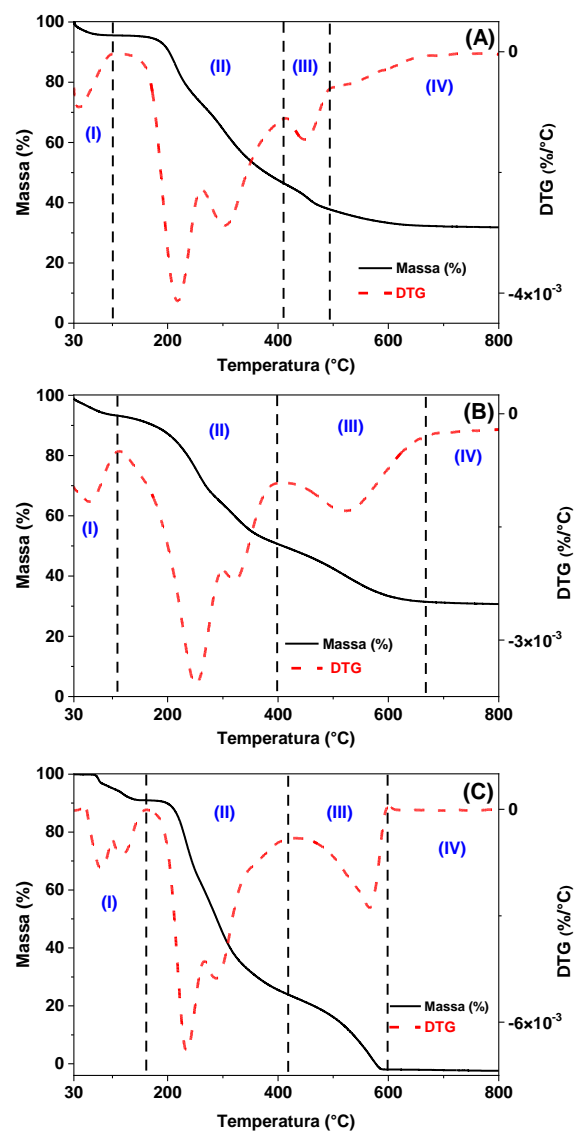


Figura 7: Curvas TG/DTG das amostras após a deposição de carbono e da glicose comercial: (A) Si-MCM-41-CC, (B) Al-MCM-41-CC e (C) glicose comercial pura.

Os dados de perda de massa dos estágios (II) e (III), obtidos a partir das curvas na Figura 7, foram convertidos em dados de conversões antes de serem submetidos ao ajuste cinético pelo Modelo Flynn-Wall-Ozawa. Considerando que a perda de massa total corresponde a 100% da conversão, portanto as

perdas de massas em temperaturas inferiores foram normalizadas em relação à perda de massa total originando assim a curva de conversão. A Figura 9 apresenta um conjunto de curvas de conversão de degradação e os gráficos logarítmicos das taxas de aquecimento em relação aos respectivos valores das temperaturas absolutas que produzem curvas linearizadas, cujo inclinação é proporcional à energia de ativação (E_a). Os valores médios de E_a obtidos foram $E_a = 147 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para Si-MCM-41-CC e $E_a = 145 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para Al-MCM-41-CC, indicando uma interação semelhante entre a glicose e a superfície de ambos os materiais MCM-41.

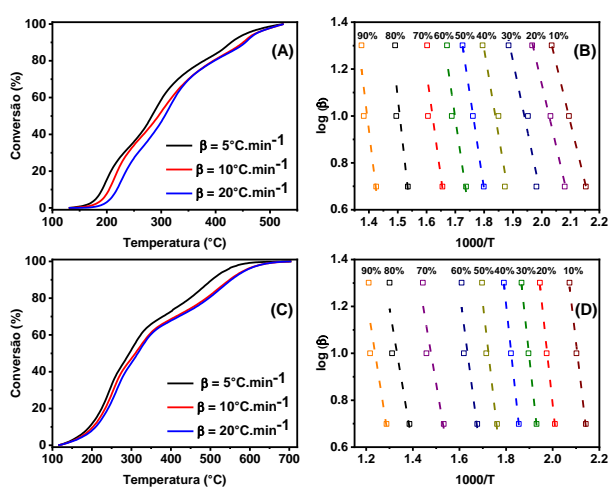


Figura 9: Conversão e ajuste cinético pelo Modelo Flynn-Wall Ozawa: (A), (B) Si-MCM-41-CC – $R^2 = 0,93-1$, (C), (D) Al-MCM-41-CC – $R^2 = 0,90-1$.

A Figura 10 mostra as micrografias das amostras da MCM-41 calcinadas e modificadas. As morfologias das amostras Si-MCM-41-calcinada e Al-MCM-41-calcinada consistem em agregados de partículas esféricas e hexágonos imperfeitos menores que $1 \mu\text{m}$. Após a deposição de glicose e carbonização (Si-MCM-CC e Al-MCM-41-CC), houve uma mudança nas características morfológicas desses materiais, com o surgimento de uma fase amorfa interpartículas, que foi parcialmente removido após a lavagem ácida (Si-MCM-LA e Al-MCM-41-LA), gerando estruturas agregadas com partículas irregulares, denotando um efeito direto do tratamento pós-síntese, não apenas na remoção da camada de carbono superficial, mas também na lixiviação estrutural de átomos de Si.

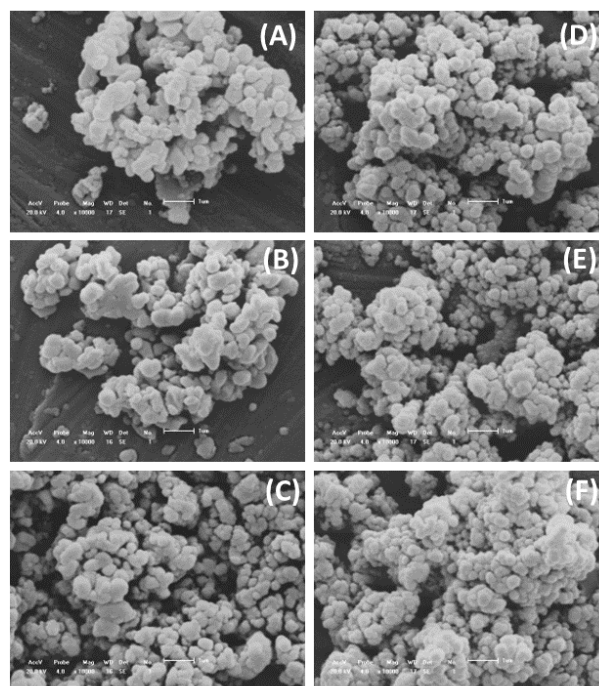


Figura 10: Micrografias das amostras: (A) Si-MCM-41-calcinada, (B) Si-MCM-41-CC, (C) Si-MCM-41-LA, (D) Al-MCM-41-calcinada, (E) Al-MCM-41-CC e (F) Al-MCM-41-LA.

As isotermas de adsorção de CO_2 para as amostras Si-MCM-41 e Al-MCM-41 calcinadas e modificadas são apresentadas na Figura 11 (a) e (b), respectivamente. As amostras calcinadas demonstraram capacidade de adsorção muito semelhante (Si-MCM-41-calcinada = $0,33 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ e Al-MCM-41-calcinada = $0,30 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), essa baixa capacidade de adsorção pode ser atribuída à fraca interação entre a superfície dos materiais e as moléculas de CO_2 , pois como a MCM-41 é constituída essencialmente por sílica amorfa, essa possui caráter neutro e pouca densidade de sítios básicos (Muchan *et al* 2020).

Santos e colaboradores (2015) mediram a capacidade de adsorção de CO_2 da MCM-41 ($S_{\text{BET}} = 856 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, $V_{\text{Poros}} = 0,95 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ e $D_{\text{Poros}} = 2,7 \text{ nm}$) a 1 bar e $30 \text{ }^\circ\text{C}$, relatando uma capacidade de adsorção de $0,5 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$. Rao *et al* (2018) descrevem que a MCM-41 ($S_{\text{BET}} = 992 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e $V_{\text{Poros}} = 0,691 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) forneceu uma capacidade de adsorção de CO_2 de $0,75 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e 1 atm. Le, Lee e Park (2014) obtiveram um valor de capacidade de adsorção aproximada de $0,25 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e pressão atmosférica, para a MCM-41 ($S_{\text{BET}} = 985 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, $V_{\text{Poros}} = 0,707 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ e $D_{\text{Poros}} = 2,87 \text{ nm}$). A diferença nos valores de

capacidade de adsorção de CO₂ relatados nesse estudo e na literatura pode estar relacionada a variações nas propriedades texturais dos materiais (que afetam diretamente o transporte de moléculas de CO₂), acessibilidade e número de sítios básicos na estrutura. Além disso, a adsorção de CO₂ é um processo exotérmico que envolve dinâmica e fenômenos termodinâmicos, sendo favorecidos a menores temperaturas (Wang *et al*, 2015).

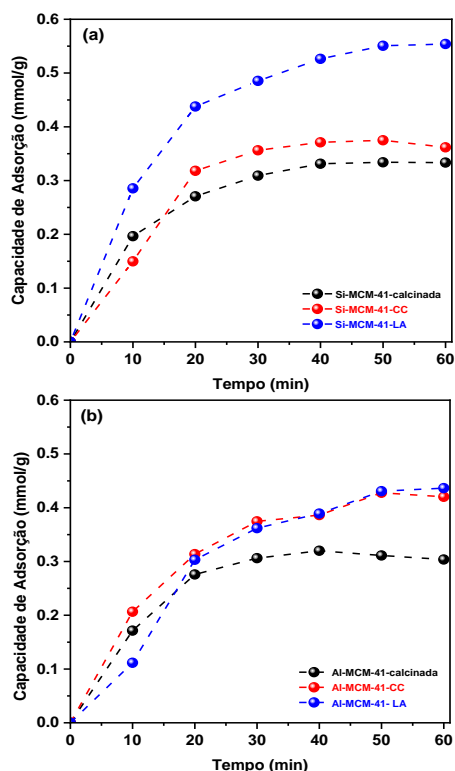


Figura 11: Isotermas de adsorção de CO₂ das amostras (a) Si-MCM-41 e (b) Al-MCM-41 (calcinadas e modificadas) a 40 °C e pressão atmosférica.

A deposição de carbono nos materiais MCM-41 levou a diferentes desempenhos na adsorção de CO₂. A amostra de sílica pura exibiu um pequeno aumento na capacidade de adsorção de CO₂ após a deposição de carbono, de 0,33 mmol·g⁻¹ (Si-MCM-41-calcinada) para 0,36 mmol·g⁻¹ (Si-MCM-41-CC), indicando uma baixa afinidade do adsorvato com a camada de carbono. Por outro lado, os sólidos contendo Al mostraram um aumento significativo na adsorção de CO₂ após a deposição de carbono, de 0,30 mmol·g⁻¹ (Al-MCM-41-calcinada) para 0,42 mmol·g⁻¹ (Al-MCM-41-CC). Isso devido ao bloqueio de sítios ácidos gerados pelos átomos de Al, o que

reduziu a repulsão entre a superfície do sólido e as moléculas de CO₂ e, portanto, aumentou a capacidade de adsorção.

Após a lavagem ácida, o comportamento oposto foi observado. A pequena mudança na capacidade de adsorção das amostras contendo Al entre as etapas de deposição de carbono e lavagem ácida, com Al-MCM-41-CC = 0,42 mmol·g⁻¹ para Al-MCM-41-LA = 0,44 mmol·g⁻¹. Este fato é resultado da exposição dos sítios ácidos gerados pelo Al, após a lixiviação de parte das espécies carbonáceas, levando a uma diminuição na adsorção de CO₂. Em contraste, o desempenho dos materiais de sílica pura aumentou significativamente entre essas etapas, com Si-MCM-41-CC = 0,36 mmol·g⁻¹ para Si-MCM-41-LA = 0,55 mmol·g⁻¹. Esta diferença pode ser atribuída ao aumento significativo nos valores de área superficial externa e volume de poros para a amostra Si-MCM-41-LA (tratada com ácido).

As mudanças no comportamento de adsorção de CO₂ nos materiais MCM-41 tratados com ácido em comparação com as amostras calcinadas podem estar relacionadas com a formação de multicamadas no adsorvato, condensação capilar nos mesoporos e preenchimento de microporos. A capacidade de adsorção foi aumentada em 66% (0,33 para 0,55 mmol·g⁻¹) para a Si-MCM-41-LA e 44% (0,3 para 0,44 mmol·g⁻¹) para a Al-MCM-41-LA, representando uma melhoria significativa no desempenho dos adsorventes para captura de CO₂.

A impregnação de aminas orgânicas em suportes mesoporosos promove um aumento na capacidade de adsorção, devido às interações ácido-base, afinidade entre o CO₂ e os grupos amino imobilizados na superfície externa e dentro dos poros do adsorvente (Santos *et al.*, 2015; Rao *et al*, 2018; Wang *et al*, 2015). No entanto, esses grupos orgânicos não são estáveis em elevadas temperaturas e começam a se decompor a partir de 200 °C, limitando a aplicação de tais materiais mesoporosos como adsorventes recicláveis que requerem altas temperaturas de regeneração (Shen *et al*, 2004). Nesse contexto, as estruturas micro-mesoporosas geradas através da deposição de carbono e lavagem ácida pode representar uma forma alternativa de produzir adsorventes com elevada estabilidade térmica e capacidade de

adsorção de CO₂, tornando-se adequados para aplicação em processos de separação cíclica de captura de dióxido de carbono.

Os dados experimentais da capacidade adsorptiva de CO₂ a temperatura de 40 °C foram ajustados aos modelos cinéticos: PFO, PSO, IPD e Elovich (Figura 11) para determinar as etapas e o mecanismo que rege o processo de adsorção de CO₂ nas estruturas hierarquizadas. Os valores dos parâmetros cinéticos e estatísticos obtidos pelos ajustes são mostrados na Tabela 3.

Com base nos resultados obtidos dos parâmetros estatísticos, a sequência em que os dados experimentais de adsorção dos adsorventes Si-MCM-41-LA e Al-MCM-41-LA foram melhores ajustados aos modelos cinéticos foi: PFO > PSO > IPD > Elovich. Portanto, o modelo cinético PFO apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais, indicando que a taxa de adsorção do adsorvato é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis na superfície do adsorvente. Apesar deste modelo, usualmente ser aplicado na adsorção de um adsorvato (principalmente corantes) em fase líquida-sólida, outros trabalhos da literatura têm apresentado o modelo cinético PFO para explicar o mecanismo de adsorção de um adsorvato em fase gás-sólido utilizando estruturas hierárquicas (Zavareh, 2018; Shiue, 2017). O mecanismo de adsorção do modelo cinético PFO pode ser descrito pelas seguintes etapas: (1) estágio inicial rápido limitado pela difusão do adsorvato através da interface gás-sólido; (2) etapa lenta limitada pela difusão do adsorvato em poros menores ou por uma adsorção lenta e (3) equilíbrio final (Simonin, 2016).

O modelo cinético de Elovich é frequentemente usado para interpretar a cinética da quimissorção e descrever com sucesso a taxa global assumindo que a superfície é energeticamente heterogênea (Ho, 2006). Este modelo apresentou valores de R² e ARE (do inglês Sum of Squared prediction Errors) superiores ao PFO, corroborando a observação de que a quimissorção não é uma etapa limitante da velocidade do processo estudado.

O modelo IPD é útil para identificar o mecanismo de difusão na adsorção. Se a difusão intrapartícula estiver envolvida no processo de

adsorção, o modelo apresentará uma boa correlação. Como nenhuma não-linearidade foi observada no ajuste, podemos inferir que esses múltiplos processos não estão limitando a taxa de adsorção geral (Sahoo e Prelot, 2020). Como discutido anteriormente, as propriedades texturais favoráveis dos adsorventes hierarquizados permitem a rápida difusão do adsorbato para dentro e para fora do adsorvente e, conseqüentemente, a difusão interna não irá limitar a taxa geral da reação.

Tabela 3: Parâmetros cinéticos e estatísticos para a adsorção de CO₂ nos adsorventes Si-MCM-41-LA e Al-MCM-41-LA a 40 °C.

Modelo Cinético	Parâmetros	Adsorventes	
		Si-MCM-41-LA	Al-MCM-41-LA
PFO	q _e (mg·g ⁻¹)	0,5608	0,4922
	k ₁ (min ⁻¹)	0,0720	0,0403
	R ²	0,99	0,945
	ARE (%)	0,53	5,08
PSO	q _e (mg·g ⁻¹)	0,6880	0,6998
	k ₂ (min ⁻¹)	0,1139	0,0447
	R ²	0,99	0,93
	ARE (%)	1,10	5,58
IPD	k _{it} (mg·g ⁻¹ ·min ^{-0.5})	0,0740	0,0672
	C	0,0434	0,0451
	R ²	0,95	0,88
	ARE (%)	3,22	6,76
Elovich	α (mg·g ⁻¹ ·min ⁻¹)	0,1158	0,0396
	β (g·mg ⁻¹)	6,6211	5,5852
	R ²	0,96	0,95
	ARE (%)	26,04	25,57

CONCLUSÕES

As técnicas de caracterização mostraram que as amostras sintetizadas apresentaram as propriedades características da mesoestrutura da sílica MCM-41 de ordem hexagonal. O tratamento pós-síntese (deposição de carbono e lavagem ácida) levou a uma perda de ordenamento estrutural nos materiais, causando uma redução drástica nos valores de área superficial e volume de poros, resultando na geração de estruturas com sistema de poros bimodal (micro-mesoporos).

A porosidade secundária criada pelo tratamento pós síntese proporcionou um aumento significativo na capacidade de adsorção de CO₂ ao comparar amostras precursoras calcinadas (Si-MCM-41-calcinado = 0,33 mmol·g⁻¹, Al-MCM-41-calcinado = 0,3 mmol·g⁻¹) em relação às amostras modificadas (Si-MCM-41-LA= 0,55 mmol·g⁻¹, Al-MCM-41-LA = 0,44 mmol·g⁻¹), o que demonstra a eficiência da metodologia em melhorar o desempenho do MCM-41 material na adsorção de CO₂.

REFERÊNCIAS

- BRAHMI, L. *et al* (2016). Catalytic performance of Al-MCM-41 catalyst for the allylation of aromatic aldehydes with allyltrimethylsilane: comparison with TiCl₄ as Lewis acid, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol 423, p.31-40.
- CHEN, H.; WANG, Y. (2002). Preparation of MCM-41 with high thermal stability and complementary textural porosity, *Ceramics International*, Vol 28, n.5, p.541-547.
- FLYNN, J. H.; WALL, L. A. (1966). General treatment of the thermogravimetry of polymers, *Journal of Research of the National Bureau of Standards, Section A, Physics and Chemistry*, Vol 70, n.6, p.487.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. (1998). A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, *Process, Saf, Environ*, Vol 76, p.332–340.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes, *Process, Biochem*, Vol 34, p.451–465.
- HO, Y.; (2006). Review of second-order models for adsorption systems, *J. Hazard. Mater*, Vol 136, p. 681–689.
- KOSTOVA, N. G. *et al* (2007). Effect of preparation technique on the properties of Mo-containing Al-MCM-41, *Journal of materials science*, Vol 42, n.10, p.3321-3325.
- KUWAHARA, Y. *et al* (2012). Enhanced CO₂ adsorption over polymeric amines supported on heteroatom-incorporated SBA-15 silica: impact of heteroatom type and loading on sorbent structure and adsorption performance, *Chemistry–A European Journal*, Vol 18, n.52, p.16649-16664.
- LAGERGREN, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Sven, Vetensk, Handl*, Vol 24, p.1–39.
- LA-SALVIA, N. *et al* (2017). Influence of aluminum addition in the framework of MCM-41 mesoporous molecular sieve synthesized by non-hydrothermal method in an alkali-free system, *Materials Research*, Vol 20, n.6, p.1461-1469.
- LE, M. U. T. *et al* (2014). Preparation and characterization of PEI-loaded MCM-41 for CO₂ capture, *International journal of hydrogen energy*, Vol 39, n.23, p.12340-12346.
- LI, B. *et al* (2013). Advances in CO₂ capture technology: A patent review, *Applied Energy*, Vol 102, p.1439-1447.
- LI, W. *et al* (2016). Influence of acid wash on the structural and catalytic properties of the hierarchical zeolite Y, *ChemistrySelect*, Vol 1, n.5, p.934-939.
- LIN, L. *et al* (2005). Uniformly carbon-covered alumina and its surface characteristics, *Langmuir*, Vol 21, n.11, p.5040-5046.
- LIU, Z. L. *et al* (2013). CO₂ adsorption properties and thermal stability of different amine-impregnated MCM-41 materials, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, Vol 41, n.4, p.469-475.
- MCLINTOCK, I. S. (1967). The Elovich equation in chemisorption kinetics, *Nature*, Vol 216, p.1204-1205.
- MUCHAN, P. *et al* (2020). Investigation of adsorption/desorption performance by aminopropyltriethoxysilane grafted onto different mesoporous silica for post-combustion CO₂ capture, *Clean Energy*, Vol 4, n.2, p.120-131.
- NA, J. *et al* (2013). Synthesis and catalytic performance of ZSM-5/MCM-41 zeolites with varying mesopore size by surfactant-directed recrystallization, *Catalysis letters*, Vol 143, n.3, p.267-275.

- NASCIMENTO, R. C. S. *et al* (2018). Carbon-covered mesoporous silica and its application in Rhodamine B adsorption, *Environmental Technology*, Vol 39, n.9, p.1123-1132.
- OZAWA, T. (1965). A new method of analyzing thermogravimetric data, *Bulletin of the chemical society of Japan*, Vol. 38, n.11, p.1881-1886.
- OZAWA, T. (1966). A new method of quantitative differential thermal analysis, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol 39, n.10, p.2071-2085.
- RAO, N. *et al* (2018). CO₂ adsorption by amine-functionalized MCM-41: a comparison between impregnation and grafting modification methods, *Energy & Fuels*, Vol 32, n.1, p.670-677.
- SANTOS, T. C. *et al* (2015). Adsorption of CO₂ on amine-functionalised MCM-41: experimental and theoretical studies, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol 17, n.16, p.11095-11102.
- SAHOO, T.R., B. PRELOT, (2020). Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater, in: *Nanomater. Detect. Remov. Wastewater Pollut.*, Elsevier, p. 161–222.
- SHEN, S. C. *et al* (2004). CO₂ adsorption over Si-MCM-41 materials having basic sites created by postmodification with La₂O₃, *Langmuir*, Vol 20, n.21, p.9130-9137.
- SHIUE, A. *et al* (2017). Adsorption kinetics and breakthrough of carbon dioxide for the chemical modified activated carbon filter used in the building, *Sustainability*, Vol 9, p.1533-1545.
- SILVA, A. E. *et al* (2015). Synthesis and characterization of mesoporous materials containing cerium, lanthanum and praseodymium by nonhydrothermal method, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol 75, n.2, p.413-423.
- SIMONIN, J. P. (2016). On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics, *Chem. Eng. Technol*, Vol 300, p.254-263.
- SONG, C. (2006). Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing, *Catalysis today*, Vol 115, n.1-4, p.2-32.
- TAIB, N. I. *et al* (2011). Functionalization of mesoporous Si-MCM-41 by grafting with trimethylchlorosilane, *International Journal of Chemistry*, Vol 3, n.3, p.2.
- UNVEREN, E. E *et al* (2017). Solid amine sorbents for CO₂ capture by chemical adsorption: A review, *Petroleum*, Vol 3, n.1, p.37-50.
- VASCETTO, E. G. *et al* (2014). Nature of the active sites in Al-MCM-41 nanostructured catalysts for the selective rearrangement of cyclohexanone oxime toward ϵ -caprolactam, *Microporous and mesoporous materials*, Vol 200, p.110-116.
- WANG, X. *et al* (2015). Mixed amine-modified MCM-41 sorbents for CO₂ capture, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Vol 37, p.90-98.
- WANG, Y. *et al* (2008). Different dispersion behavior of glucose and sucrose on alumina and silica surfaces, *Applied surface science*, Vol 254, n.20, p.6560-6567.
- YILDIZ, M. G. *et al* (2019). CO₂ capture over amine-functionalized MCM-41 and SBA-15: exploratory analysis and decision tree classification of past data, *Journal of CO₂ Utilization*, Vol 31, p.27-42.
- ZAVAREH, S. *et al* (2018). Modification of zeolite 4A for use as an adsorbent for glyphosate and as an antibacterial agent for water, *Ecotoxicol, Environ, Saf*, Vol 155, p.1–8.