



OBTENÇÃO DE MATERIAIS MESOPOROSOS DO TIPO MCM-41 IMPREGNADOS COM URÉIA PARA A ADSORÇÃO DE CO₂.

A. P. B. dos Santos^{1,2}; A. B. de Oliveira²; T. C. M. Dantas¹; A. G. D. Santos²; L. D. Souza²; A. S. Araujo¹.

1- Instituto de Química – Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. Campus Universitário, Lagoa Nova – CEP 59.072-970 - Fone/Fax: (84) 3211-9224.

2- Departamento de Química – Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. Rua Prof. Antônio Campos, Costa e Silva – CEP 59610-090 - Mossoró-RN-Brasil. Telefone (84) 3315-2241 – Email: Adriana_pbs@yahoo.com.br.

RESUMO: Muitas pesquisas têm sido destinadas ao desenvolvimento de suportes a base de sílicas mesoporosas funcionalizadas com grupos aminas para a captura de CO₂. Neste trabalho, o suporte do tipo MCM-41 foi sintetizado e posteriormente impregnado com soluções de ureia (UR). Os materiais obtidos foram caracterizados por DRX, DSC, FTIR e MEV. Os resultados mostraram a obtenção de um material com estrutura hexagonal, típica deste sistema mesoporoso, e a manutenção desta estrutura após a inserção de UR. Por meio das análises de DSC foram avaliadas as energias envolvidas no processo de aquecimento controlado. A técnica de MEV mostrou a morfologia do suporte, e a preservação após a funcionalização. Os espectros de FTIR indicaram bandas características da presença de NH₃ da UR nos suportes funcionalizados. E os testes iniciais de adsorção de CO₂ realizados capturou 4.55 mmol/g no adsorvente MCM-41 e 9.13 mmol/g no adsorvente UR/MCM-41 2,5%.

PALAVRAS-CHAVE: Suporte; mesoporoso; MCM-41; uréia; adsorção.

ABSTRACT: Much research has been aimed at the development of media-based mesoporous silica functionalized with amines groups to capture CO₂. In this work, the support of the type MCM-41 was synthesized and then impregnated with solutions of urea (UR). The materials obtained were characterized by XRD, DSC, FTIR and SEM. The results showed obtaining a material with typical system of this hexagonal mesoporous structure, and the maintenance of the structure after insertion UR. Through DSC analyzes the energies involved were evaluated in controlled heating process. The technique of SEM showed the morphology of the support, and preservation after the functionalization. The FTIR spectra showed the presence of characteristic bands of NH₃ of UR, the functionalized supports. And initial tests adsorption performed captured CO₂ 4.55 mmol/g adsorbent at the MCM-41 and 9.13 mmol/g adsorbent at UR/MCM-41 2.5%.

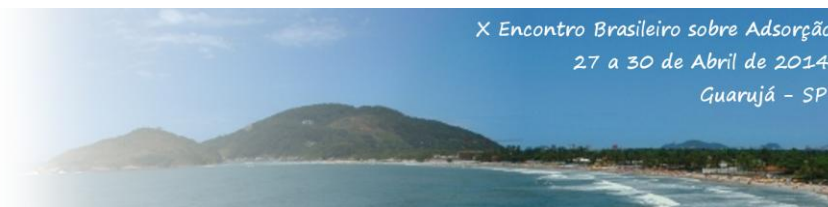
KEYWORDS: Support; mesoporous; MCM-41, urea; adsorption.

1. INTRODUÇÃO

Novas tecnologias vêm sendo recentemente, desenvolvidas visando a captura de CO₂, que vem sendo cada vez mais intensificado, particularmente devido a contribuição deste gás para o efeito estufa. Os grupos aminas têm sido largamente utilizados para este fim á décadas por se tratar de um método de remoção do CO₂. Algumas soluções, como a de monoetilenoaminas, dietanolamina e metildietanolamina, são

geralmente usadas como absorventes, apresentando uma boa eficiência. Entretanto, apresentam muitos problemas como corrosão e alto consumo. Como alternativa, pesquisas recentes tem se direcionado na adsorção gás-sólido para a remoção deste gás poluente (FRANCHI et al. 2005; HEYDARI-GORJI et al. 2011).

Pesquisas utilizando materiais a base de sílica mesoporosa, como o MCM-41 vem mostrando resultados interessantes a respeito da quantidade adsorvida de CO₂. Isto quando se trabalha com estes materiais funcionalizados com



aminas. O destaque deste suporte para tal aplicação se deve a presença de poros de tamanhos largos e uniformes, boa estabilidade química e térmica e a presença de grupos silanóis (= Si - OH) distribuídos. Estas características permitem a incorporação de metais, moléculas ou polímeros (BARBOSA et al. 2011; WANG et al. 2009; ZHOLOBENKO et al. 2008).

Segundo Knowles et al. (2005), a utilização destes suportes mesoporosos funcionalizados com grupos aminas para a captura de CO₂ se torna possível, em virtude das interações entre a superfície básica do suporte com aminas, e as moléculas ácidas do gás.

A ureia (UR) é uma substância que apresenta grupos aminas (Figura 1). É não tóxica, e pode ser armazenada na forma de um sólido ou ainda como uma solução de 30 a 40% (LARRUBIA et al. 2000). É um composto que apresenta uma biodegradação rápida quando em contato com o solo e água. Dentre as suas principais aplicações, estar seu uso como fertilizante, no controle das emissões de óxido de nitrogênio na atmosfera e na adsorção de metais (KHOKHOTVA e WAAR, 2010; ROLLINSON et al 2011).

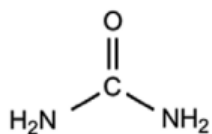


Figura 1. Estrutura química da Ureia (Tang et al. 2008).

Neste contexto, o presente trabalho propõe sintetizar o suporte mesoporo do tipo MCM-41, e realizar uma posterior impregnação utilizando soluções de UR em diferentes concentrações. Os adsorventes obtidos foram caracterizados e testados quanto o seu comportamento na adsorção de CO₂, fazendo um comparativo de alguns resultados obtidos de outros pesquisadores. Foram feitos um teste inicial do suporte puro e da amostra funcionalizada com solução de UR 2,5%, chegando a uma adsorção de 9.33 mmol de CO₂/g.

2. Experimental

1.1 Síntese dos suportes

A síntese do MCM-41 foi obtida pelo método hidrotérmico, conforme descrito por Araújo e Jaonie, (2010). Após o tratamento hidrotérmico, o suporte obtido foi lavado com solução de ácido clorídrico em etanol a 2% e calcinados em forno mufla á 550 °C por 6 horas sob atmosfera de ar.

2.2 Funcionalização do MCM-41

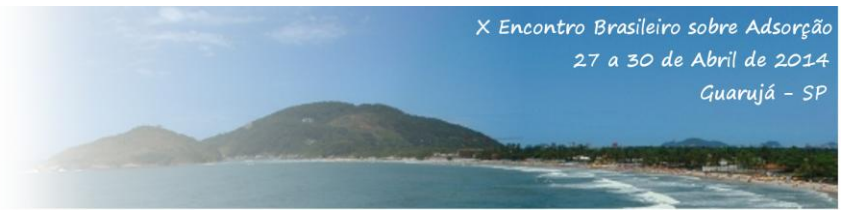
As soluções de ureia (1,0; 2,5; 5; 25 e 50%) em água (m/v) foram feitas e utilizadas para funcionalizar os suportes pelo método por via úmida (XU et al. 2013). Para 0,5 g do suporte foram adicionados 1,36 mL de solução de ureia.

2.3 Caracterização

Os adsorventes obtidos foram caracterizados por Difração de Raios-X, por meio de equipamento da Shimadzu modelo XRD 6000, com radiação K α de Cu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), operando a 30 kV e 30 mA. Os difratogramas foram obtidos á velocidade de 2°min⁻¹ e passo de 0,02°, com valores de 2 θ de 1,0 a 10,0°. As curvas de DSC foram obtidas através de equipamento DSC modelo TGA 60 da Shimadzo. Foram utilizadas cerca de 4,0 mg de amostras em panelinhas de alumínio posteriormente tampadas. A amostra foi aquecida até uma temperatura de 550 °C, com uma razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, sob atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 25 mL.min⁻¹. As micrografias foram obtidas em microscópio eletrônico de Varredura da Tescan modelo Mira 3. As amostras foram dispersas em acetona e submetidas a um ultrason por 15 minutos. Em seguida, foram depositada sobre uma fita adesiva de carbono montada no porta-amostra. As micrografias foram obtidas com ampliações na faixa de 4000 a 22000x. As imagens obtidas foram das amostras MCM-41 calcinado, UR/MCM-41 1,0 % e UR/MCM-41 2,5%.

3. Resultados e Discussões

Os difratogramas do suporte sintetizado do MCM-41 não calcinado e calcinado são mostrados na Figura 2. É verificado que os padrões de difração em baixo ângulo apresentam três picos perceptíveis com Índices de Miller de (100), (110) e (200), indicando a formação organizada do material mesoporoso do tipo MCM-41 (SUBHAN et al. 2012). É perceptível que o suporte após o processo de calcinação desloca o pico com índice



(100) para ângulos maiores. Segundo Gu et al. (2009), isto acontece devido a contração da rede de silicato pela condensação dos grupos silanóis para formar ligações siloxanas (Si-O-Si) durante o processo de calcinação.

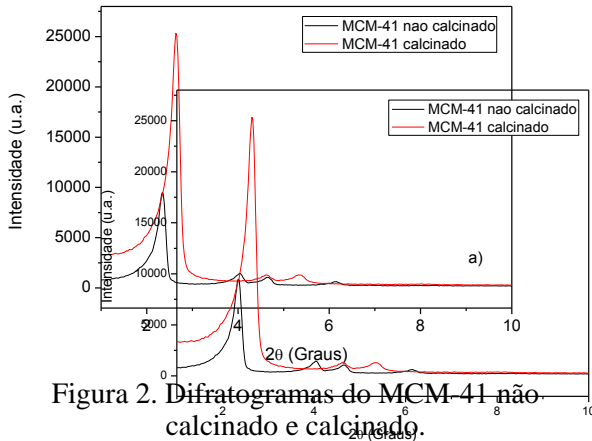


Figura 2. Difratoformas do MCM-41 não calcinado e calcinado.

Os padrões de difração do suporte MCM-41 funcionalizados com as soluções de UR pode ser visto na Figura 3. Todas as amostras mostraram o típico padrão de difração correspondente ao MCM-41, o que mostra a preservação da estrutura do suporte mesoporoso após o processo de funcionalização. Uma diminuição dos picos no plano (100) nas amostras funcionalizadas em comparação com os respectivos suportes puros é observada. Segundo a literatura, esta diminuição indica uma diminuição de ordem de longo alcance, além de estar relacionado a um provável preenchimento parcial dos poros da estrutura mesoporosa pela fase orgânica (SZEGEDI et al. 2011; KALBASI et al. 2011).

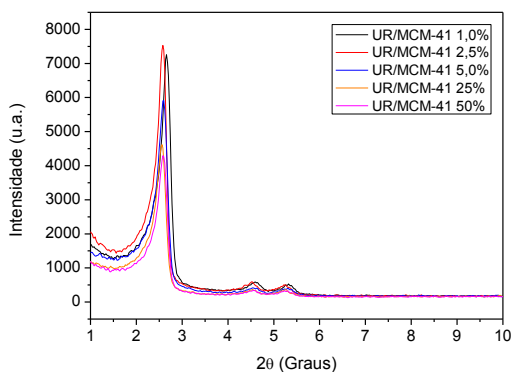


Figura 3. Difratoformas do MCM-41 funcionalizado com UR.

A Figura 4 mostra as curvas de DSC do MCM-41 calcinado e das amostras funcionalizadas

com UR. Na curva do suporte puro é observado apenas um único pico endotérmico correspondente a saída de água fisissorvida do suporte.

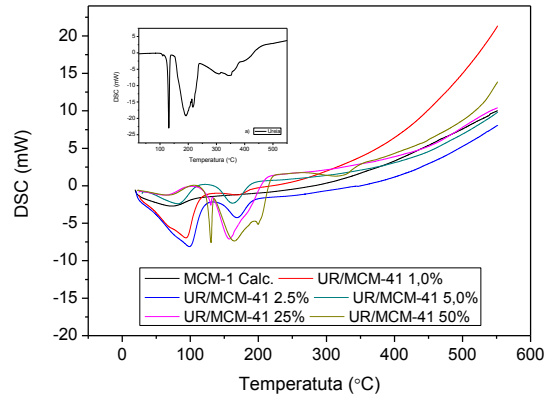


Figura 4. Difratoformas do MCM-41 funcionalizado com UR

Nas curvas das amostras funcionalizadas, nota-se mais de um pico endotérmico. O primeiro pico em torno de 100 °C corresponde a saída de água ligada fisicamente ao material. A fusão da ureia ocorre em torno 133 °C, correspondente a um pico fino, o qual pode ser vista na curva da ureia (Figura 4a), e nas amostras funcionalizadas com soluções de UR 25 e 50%. O pico que ocorre em temperatura superior corresponde a decomposição da ureia presente no suporte, que ocorre em torno de 140-220 °C e tem como principais produtos de decomposição na fase gasosa o NH₃ e o HNCO (LUNDSTROM e ANDERSSON 2009)

Os espectros de FTIR de algumas amostras representativas estão expostos na Figura 5.

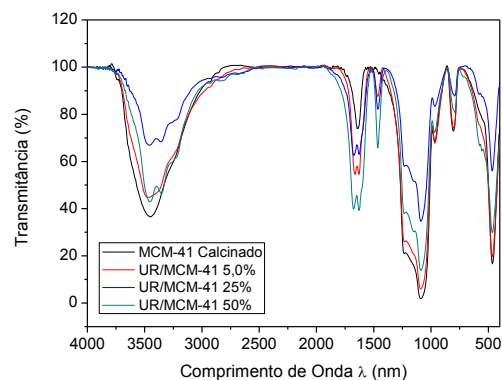


Figura 5. Espectros de FTIR dos adsorventes obtidos.

Observa-se uma semelhança entre os espectros, mesmo nas amostras com UR, com a presença das bandas características da estrutura do

suporte em todos os espectros. No espectro do suporte, é possível identificar a banda em 3500 cm^{-1} que corresponde ao estiramento vibracional dos grupos hidroxilas internos e externos na estrutura mesoporosa. O pico forte típico do estiramento vibracional assimétrico da ligação Si-O-Si pode ser observado em 1080 cm^{-1} , com ombro em 1230 cm^{-1} . Os picos relacionados ao estiramento simétrico e deformação da ligação Si-O-Si, são observados em 805 cm^{-1} e em 470 cm^{-1} respectivamente (TANG et al., 2011). Nos espectros dos suportes funcionalizados, observa-se o dubleto em 3350 e 3450 cm^{-1} , que é atribuído ao estiramento vibracional assimétrico e simétrico dos grupos NH_2 . Os múltiplos picos por volta de 1625 e 1675 cm^{-1} podem estar relacionadas as vibrações de NH_2 e NH_3^+ (BADIEI et al. 2011).

A morfologia dos adsorventes obtidos foi verificada por Microscopia Eletrônica de Varredura (Figura 6). A micrografia do MCM-41 mostrada na Figura 6a expõe a variedade de formas e tamanhos das partículas, mostrando ainda uma forma de bastonete, como vista por Parida e Rath (2009). Nas micrografias dos suportes funcionalizados que podem visualizadas nas Figuras 6b e 6c, é perceptível que a morfologia se manteve sem alterações na superfície após o processo de funcionalização. O que mostra que o processo de inserção da UR no suporte MCM-41 não danificou com sua morfologia característica.

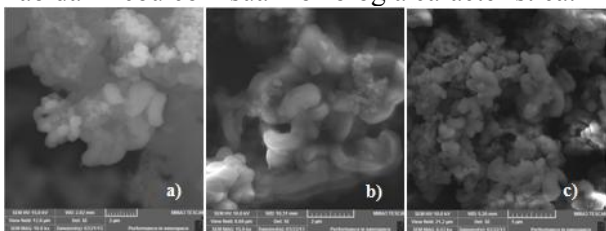


Figura 6. MEV do (a) MCM-41 calcinado, (b) UR/MCM-41 1,0% e (c) UR/MCM-41 2,5%.

Um teste inicial da capacidade de adsorção de CO_2 foi feito para os sólidos MCM-41 puro e para o suporte funcionalizado com solução de UR de 2,5 %. Os resultados mostraram que o suporte funcionalizado exibiu uma interessante capacidade de adsorção de CO_2 , como pode ser visto na Figura 7. Isto mostra que a eficiência de captura do gás é efetivamente melhor com a presença dos grupos amins nos adsorventes. Comportamento semelhante também foi visto por outros autores (ZHANG e WANG, 2011; SANZ et al. 2011). No processo de adsorção, os elétrons livres presentes nos grupos amins se ligam ao átomo de carbono

do CO_2 , formando ligações, o que gera uma estabilização por quimissorção de CO_2 (KNOWLES et al. 2006).

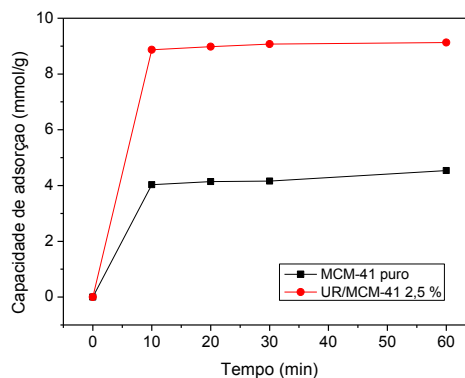


Figura 7. Capacidade de adsorção para o MCM-41 puro e para UR/MCM-41 2,5 %.

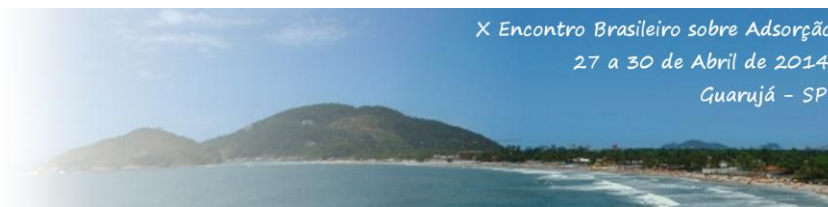
É observado também que a quantidade de gás que é adsorvido nos materiais nos primeiros 10 minutos, se mantém praticamente constante durante todo o período que se encontra no processo de adsorção.

4. Conclusões

O método de impregnação utilizado para a obtenção da sílica mesoporosa amina-funcionalizada se mostrou eficaz. A técnica de DRX mostrou que a estrutura do suporte se manteve mesmo após a presença da UR, como também sua morfologia foi preservada sem alterações perceptíveis, o que foi visto pelas micrografias eletrônicas de varredura dos sólidos. Os espectros de FTIR mostraram bandas características da presença de grupos NH_3 necessários para o processo de adsorção do CO_2 . E assim, os testes iniciais de adsorção revelaram uma alta capacidade de adsorção de CO_2 , para o UR/MCM-41 2,5%, em comparação ao suporte puro. As quantidades de gás capturadas para os adsorventes foram de 4.55 mmol/g para o MCM-41 e de 9.13 mmol/g para o UR/MCM-41 2,5%. O que mostra que as amostras com UR podem ser utilizadas com adsorventes deste gás poluente.

5. Referências

BADIEIA, B.; GOLDOOZ, H.; ZIARANI, G. M. A novel method for preparation of 8-hydroxyquinoline functionalized mesoporous silica: Aluminum complexes and



- photoluminescence studies. *Applied Surface Science*, v. 257, p. 4912–4918, 2011.
- BARBOSA, M. N.; ARAUJO, A.S.; GALVÃO, L. P. F. C.; SILVA, E. F. B.; SANTOS, A. G. D.; LUZ JR., G. E.; V. FERNANDES JR., J. Carbon dioxide adsorption over DIPA functionalized MCM-41 and SBA-15 molecular sieves. *J Therm Anal Calorim.* v. 106, p. 779-782, 2011.
- FRANCHI, R., ; HARLICK, P. J. E.; A. SAYARI, high capacity, water tolerant adsorbent for CO₂ diethanolamine supported on pore-expanded MCM-41. *Studies in Surface Science and Catalysis.* v. 156, p. 879-886, 2005.
- GU, C.; CHIA, P. A.; ZHAO, X. S. Doping of europium in the pores of surface-modified SBA-15. *Applied Surface Science*, v. 237, p. 387–392, 2004.
- HEYDARI-GORJI, A.; BELMABKHOUT, Y; SAYARI, A. Polyethylenimine-Impregnated Mesoporous Silica: Effect of Amine Loading and Surface Alkyl Chains on CO₂ Adsorption. *Langmuir.* v., 27, p. 12411-12416, 2011.
- KALBASI, R. J.; KOLAHDOOZANA, M.; REZAEI, M. Synthesis and characterization of PVAm/SBA-15 as a novel organic–inorganic hybrid basic catalyst. *Materials Chemistry and Physics*, v.125, p. 784–790, 2011.
- KHOKHOTVA, O.; WAARA, S. The influence of dissolved organic carbon on sorption of heavy metals on urea-treated pine bark. *J. Hazard. Mater.*, v. 173, p. 689-696, 2010.
- KNOWLES, G. P.; GRAHAM, J. V.; DELANEY, S. W.; CHAFEE, A. L. Aminopropyl-functionalized mesoporous silicas as CO₂ adsorbents. *Fuel Processing Technology*, v. 86, p. 1435-1448, 2005.
- LARRUBIA, M. A.; RAMIS, G.; BUSCA, G. An FT-IR study of the adsorption of urea and ammonia over V₂O₅–MoO₃–TiO₂ SCR catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental.* v. 27, p. 145-151, 2000.
- LUNDSTROM, A.; ANDERSSON, B.; OLSSON, L. Urea thermolysis studied under flow reactor conditions using DSC and FT-IR. *Chemical Engineering Journal*, v. 150, 544-550, 2009.
- PARIDA, K. M.; RATH, D. Amine functionalized MCM-41: An active and reusable catalyst for Knoevenagel condensation reaction *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 310, p. 93-100, 2009.
- ROLLINSONA, A. N. RICKETT, G. L. LEA-LANGTON, A.; DUPONT, V.; TWIGG, M. V. Hydrogen from urea–water and ammonia–water solutions *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 106, p. 304-315, 2011.
- SANZ, R.; CALLEJA, G.; ARENCIBIA, A.; SANZ-PÉREZ, E. S. Amino functionalized mesostructured SBA-15 silica for CO₂ capture: Exploring the relation between the adsorption capacity and the distribution of amino groups by TEM. *Microporous and Mesoporous Materials.* v. 158, p. 309–317, 2012.
- SUBHAN, F.; LIU, B. S.; ZHANG, Y.; LI, X. G. High desulfurization characteristic of lanthanum loaded mesoporous MCM-41 sorbents for diesel fuel *Fuel Processing Technology.* v. 97, p. 71-78, 2012.
- SZEGEDI, A.; POPOVA, M.; GOSHEV, I.; MILHÁLY, Y. J. Effect of amine functionalization of spherical MCM-41 and SBA-15 on controlled drug release *Journal of Solid State Chemistry*, v. 130, p. 154-161, 2011.
- TANG, T.; ZHAO, Y.; XU, Y.; WU, D.; XU, D.; DENG, F. Functionalized SBA-15 materials for bilirubin adsorption; **Applied Surface Science**, v. 257, p. 6004-6009, 2011.
- TANG, X.; ALAVI, S.; HERALD, T. J. Effects of plasticizers on the structure and properties of starch –claynanocomposite films. *Carbohydrate Polymers.* v. 74, 552–558, 2008.
- WANG, Y.; ZHANG, F.; WANG, Y.; REN, J.; LI, C.; LIU, X.; GUO, Y.; GUO, Y. LU, G. Synthesis of length controllable mesoporous SBA-15 rods. *Materials Chemistry and Physics.* v. 115, p. 649-655, 2009.
- XU, X.; SONG, C.; ANDRÉSEN, J. M.; MILLER, B. G.; SCARONI, A. W. Preparation and characterization of novel CO₂ “molecular basket” adsorbents based on polymer-modified mesoporous molecular sieve MCM-41. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 62, p. 29–45, 2003.
- ZHOLOBENKO, V. L.; KHODAKOV, A. Y.; IMPÉROUR-CLERC, M.; DURAND, D.; GRILLO, I. Initial stages of SBA-15 synthesis: An overview. *Advances in Colloid and Interface Science.* v. 142, p. 67-74, 2008.