

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA
INSTITUTO DE QUÍMICA

SÍNTESE *ONE-POT* DE SÍLICA MESOPOROSA CONTENDO GRUPOS AMINO PARA
CAPTURA DE GÁS CARBÔNICO

LEONARDO OLIVEIRA OSTA

RIO DE JANEIRO

2025

LEONARDO OLIVEIRA OSTA

**SÍNTESE *ONE-POT* DE SÍLICA MESOPOROSA CONTENDO GRUPOS AMINO
PARA CAPTURA DE GÁS CARBÔNICO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Química, Centro de Ciências
Matemáticas e da Natureza da Universidade
Federal do Rio de Janeiro, como parte dos
requisitos à conclusão da graduação em
Química.

Orientador: Thiago Custódio dos Santos

Rio de Janeiro

2025

LEONARDO OLIVEIRA OSTA

**SÍNTESE *ONE-POT* DE SÍLICA MESOPOROSA CONTENDO GRUPOS AMINO
PARA CAPTURA DE GÁS CARBÔNICO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Química, Centro de Ciências
Matemáticas e da Natureza da Universidade
Federal do Rio de Janeiro, como parte dos
requisitos à conclusão da graduação em
Química.

Prof. Dr. Thiago Custódio dos Santos (Orientador) – IQ/UFRJ

Prof^a. Dr^a. Célia Machado Ronconi – IQ/UFF

Prof^a. Dr^a. Marta Eloísa Medeiros – IQ/UFRJ

Prof^a. Dr^a. Monique Osório Talarico da Conceição – FAT/UERJ

Dedico este trabalho à minha família, que não mediu esforços para me ajudar desde os primeiros anos de estudo.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente ao Thiago por ter sido, além de meu orientador e professor, um grande parceiro durante a graduação, dentro e fora do laboratório. Obrigado por todos os conselhos e ensinamentos, desde o aparelho mais complexo até a mais simples dica de docência, e por todo o incentivo durante a graduação. Gostaria de agradecer também à professora Sabrina, por ter sido a primeira a me acolher na UFRJ e me mostrar toda a beleza da química, e por me apoiar em todas as minhas decisões. À professora Ingrid, obrigado por compartilhar tanto e ter se tornado uma professora, um exemplo e, acima de tudo, uma amiga. Agradeço também aos professores que me acompanharam e me inspiraram durante a graduação, em especial ao professor Márcio Contrucci, por ter me apresentado a tantas possibilidades como profissional e como professor, e à professora Marta, que me fez me apaixonar pela química inorgânica.

À minha mãe, Leila, obrigado por ter me apoiado em todas as escolhas, por todas as conversas, conselhos, coprotagonismos e antagonismos. Obrigado por ser o farol ao qual eu sempre posso voltar. Ao meu pai, Luiz, obrigado por toda a parceria, por sempre tentar entender minhas decisões e sempre me apoiar cegamente. Ao meu irmão, Pedro, obrigado por ser meu grande parceiro de vida e por todo o aprendizado, conselhos e paciência. À minha avó, Teresinha, aos meus tios, Flávio e Rosa, e aos meus irmãos, Carol e Pedro Henrique, obrigado por todo o apoio que vocês sempre me deram.

Gostaria de agradecer ao meu melhor amigo, João Pedro Paiva, por ter me acompanhado e me acolhido durante toda a graduação. Por acreditar em mim mesmo nos momentos em que nem eu acreditava. É incrível pensar que todo esse tempo existia um fio invisível ligando você a mim.

Aos meus melhores amigos, Evelyn, Matthielle, Thiago, Matheus, Vitória, Luiza, Mini, e Daniel, obrigado por me acompanharem há quase (ou mais) de 10 anos, por nunca me abandonarem, mesmo nos meus piores momentos. Um agradecimento especial à Tia Djane, à Fernanda e ao Murilo por serem minha segunda família em todos os momentos bons e ruins.

Gostaria de agradecer aos meus amigos do LaSOPB por todo o conhecimento e apoio desde os meus primeiros momentos da graduação, em especial ao Gabriel, por ter me orientado, ensinado e guiado.

Agradeço também aos meus amigos do LaMaP e RECAT, em especial à Ludmila, por todos os aprendizados e auxílios durante a graduação e durante a elaboração desse trabalho.

Agradeço aos amigos mais incendiários que eu poderia ter, Edilana, Luiza, Mapau, Breno, Tainara, Kethury, Rodrigo, Victor, Stella, Agatha, Andrea, Raíza, Luiz, Bruno, e à Tia Célia, Tia Lu, Luana e Tutu por serem a família que eu escolhi ter.

Aos amigos que fiz na graduação, obrigado por terem me acompanhado em todos os percalços, desafios e aprendizados da formação. Ao Gustavo, por ter sempre sido o ombro amigo em que eu podia contar para desabafar e conversar desde os assuntos mais complexos aos mais banais. Ao João Ximenes, por ter me ensinado tanto sobre a química e sobre a vida. Ao Kevin, por ter se tornado uma parte essencial do meu cotidiano e se fazer sempre presente mesmo com tanta distância nos separando.

Aos meus amigos do ensino médio, Mateus, Eduardo, Jackline, Magé, Bea, Bia Pink, Grazi, Gustavo, Luís Miguel, Carol, Vinícius, Maby e Gabriela, obrigado por continuarem me acompanhando até aqui, eu não seria nada sem vocês.

Ao Mateus e ao Juarez, tudo que eu faço é e sempre será por vocês. Obrigado por tanto mesmo com tão pouco tempo.

Poderia continuar agradecendo a mais muitas pessoas, a todos os alunos que eu dei monitoria e que me ajudaram a chegar um pouco mais perto do meu sonho de dar aula, a tantos que conheci e que fizeram parte da minha trajetória. Apesar de só um nome aparecer no diploma, uma graduação é feita de muita, muita gente. É feita de muitas contribuições, desde doutores em química a pessoas que sequer fazem ideia do que é um átomo. Obrigado por me construírem, eu amo vocês.

“DADOS INSUFICIENTES PARA UMA
RESPOSTA SATISFATÓRIA”

Multivac, AC Galático, AC Universal, AC
Cósmico e Isaac Asimov

RESUMO

OSTA, Leonardo Oliveira. **Síntese *One-Pot* de Sílica Mesoporosa Contando Grupos Amino Para Captura de Gás Carbônico.** Rio de Janeiro, 2025. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2025.

O aumento contínuo das concentrações atmosféricas de dióxido de carbono (CO_2), principal gás de efeito estufa associado às mudanças climáticas, tem impulsionado a busca por tecnologias eficientes para a redução das emissões de CO_2 . Entre as diversas abordagens propostas, a captura e armazenamento de carbono (CCS) vem se destacando como uma estratégia promissora, especialmente quando associada ao uso de materiais adsorventes seletivos, regeneráveis e com alta capacidade de captura. Neste contexto, as sílicas mesoporosas do tipo MCM-41 têm despertado grande interesse devido à sua elevada área superficial, estrutura porosa altamente ordenada e facilidade de funcionalização química. Este trabalho teve como objetivo a síntese, caracterização e avaliação da capacidade de captura de CO_2 de uma sílica mesoporosa MCM-41 funcionalizada com grupos amino por meio do método *one-pot* (MCM-41-NH₂). Nessa metodologia, o precursor de amina (APTES) é incorporado durante a formação da estrutura mesoporosa, permitindo uma distribuição mais homogênea dos grupos amino ao longo da sílica e evitando etapas adicionais de modificação pós-sintética. A síntese da MCM-41-NH₂ foi realizada utilizando CTAB como agente direcionador de estrutura, TEOS como precursor de sílica e APTES como fonte de grupos amino. A remoção do surfactante foi realizada por extração com metanol e HCl, a fim de preservar os grupos orgânicos introduzidos. Os materiais foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TGA) e isotermas de adsorção/dessorção de N₂. A MCM-41-NH₂ apresentou uma área específica de 587,3 m²/g, bem como um valor de 0,372 cm³/g para o volume dos poros. Em estudos de captura de CO_2 , o material funcionalizado apresentou capacidade de adsorção de CO_2 de 0,556 mmol/g a 25 °C e 1 bar, enquanto a MCM-41 pura apresentou capacidade de 0,482 mmol/g nas mesmas condições. Estudos realizados por DRIFTS mostraram a presença de espécies carbamato na MCM-41-NH₂ após a adsorção de CO_2 , confirmando que os grupos amino presentes no MCM-41-NH₂ reagiram com moléculas de CO_2 . Estudos de cinética, realizados a partir dos espectros de IV DRIFTS mostraram que a dessorção de espécies quimissorvidas ocorre em menor velocidade do que de espécies fisissorvidas.

ABSTRACT

OSTA, Leonardo Oliveira. **Síntese *One-Pot* de Sílica Mesoporosa Contando Grupos Amino Para Captura de Gás Carbônico.** Rio de Janeiro, 2025. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2025.

The increase in atmospheric carbon dioxide (CO₂) concentrations, a main greenhouse gas associated with climate change, has driven the search for efficient technologies to reduce CO₂ emissions. Among the various proposed approaches, carbon capture and storage (CCS) has emerged as a promising strategy, especially when combined with the use of selective and regenerable adsorbent materials with high capture capacity. In this context, mesoporous silicas of the MCM-41 type have attracted great interest due to their high surface area, highly ordered porous structure, and ease of chemical functionalization. This work aimed to synthesize, characterize, and evaluate the CO₂ capture capacity of a mesoporous MCM-41 silica functionalized with amino groups via a *one-pot* method (MCM-41-NH₂). In this methodology, the amine precursor (APTES) is incorporated during the formation of the mesoporous structure, allowing a more homogeneous distribution of amino groups throughout the silica and avoiding additional post-synthetic modification steps. The synthesis of MCM-41-NH₂ was performed using CTAB as the structure-directing agent, TEOS as the silica precursor, and APTES as the amine source. The surfactant was removed by solvent extraction using methanol and HCl in order to preserve the introduced organic groups. The materials were characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA) and N₂ adsorption/desorption isotherms. MCM-41-NH₂ exhibited a specific surface area of 587.3 m²/g and a pore volume of 0.372 cm³/g. In CO₂ capture studies, the functionalized material exhibited a CO₂ adsorption capacity of 0.556 mmol/g at 25 °C and 1 bar, while pure MCM-41 showed a capacity of 0.482 mmol/g under the same conditions. DRIFTS studies revealed the presence of carbamate species in MCM-41-NH₂ after CO₂ adsorption, confirming that the amino groups present in MCM-41-NH₂ reacted with CO₂ molecules. Kinetic studies based on DRIFTS spectra indicated that the desorption of chemisorbed species occurs at a slower rate than that of physisorbed species.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Funcionamento do efeito estufa	15
Figura 2 - Variações na concentração de gás carbônico na atmosfera e quantidade de emissões entre 1750 e 2025.	16
Figura 3 - Comparativo entre as concentrações de gás carbônico e a variação da temperatura global com relação à média do século XX entre 1850 e 2025.	17
Figura 4 - Tecnologias de captura de gás carbônico.	19
Figura 5 - Esquema do processo de combustão química em <i>loop</i>	24
Figura 6 - Tecnologias de separação de gás carbônico.	26
Figura 7 – Representação esquemática das etapas envolvidas na síntese da MCM-41.	29
Figura 8 - Síntese da MCM-41.....	37
Figura 9 - Síntese da MCM-41-NH ₂	38
Figura 10 – Mecanismo reacional do rompimento das interações sílica-CTAB utilizando HCl.	39
Figura 11 - Espectros de infravermelho da MCM-41@CTAB e da MCM-41.	40
Figura 12 - Espectros de infravermelho da MCM-41@CTAB e da MCM-41.	41
Figura 13 - Difratograma de raios X da MCM-41.	42
Figura 14 - Difratograma de raios X da MCM-41-NH ₂	42
Figura 15 - Curvas de TGA e DTA da MCM-41@CTAB.....	43
Figura 16 - Curvas de DTA e TGA da MCM-41.....	44
Figura 17 - Curvas de DTA e TGA da MCM-41-NH ₂	45
Figura 18 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para a MCM-41.	46
Figura 19 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para a MCM-41-NH ₂	47
Figura 20 - Isotermas de adsorção de gás carbônico para a MCM-41 e MCM-41-NH ₂ a 25 °C.	48
Figura 21 - Espectros de DRIFTS para os materiais MCM-41 e MCM-41-NH ₂	50
Figura 22 - Mecanismo reacional para a captura de gás carbônico pelas aminas primárias. ..	50
Figura 23 - Espectros de DRIFT in situ da dessorção de CO ₂ nos materiais em função do tempo.	52
Figura 24 – Comparação entre as áreas relativas em função do tempo para fisissorção nos materiais MCM-41 e MCM-41-NH ₂	53
Figura 25 - Comparação entre as áreas relativas para a fisissorção e quimissorção no material MCM-41-NH ₂ em função do tempo.	54
Figura 26 - Isotermas de adsorção de gás carbônico para a MCM-41.	55

Figura 27 - Isotermas de adsorção de gás carbônico para a MCM-41-NH ₂	55
Figura 28 - Aproximações lineares do gráfico de $\ln P \times 1000/T$ para diferentes quantidades de CO ₂ adsorvidos à MCM-41.....	56
Figura 29 - Calores de adsorção para a MCM-41.....	57
Figura 30 - Aproximações lineares do gráfico de $\ln P \times 1000/T$ para diferentes quantidades de CO ₂ adsorvidos à MCM-41-NH ₂	58
Figura 31 - Calores de adsorção de CO ₂ para a MCM-41-NH ₂	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tecnologias de separação de misturas gasosas CO ₂ :N ₂ para captura pós-combustão (Adaptado de RACKLEY , 2017).	21
Tabela 2 - Propriedades e síntese de materiais MCM-41 modificados com aminas.	32
Tabela 3 – Assinalamento de bandas para os materiais sintetizados.	41
Tabela 4 - Assinalamento de bandas para a espécie CO ₂ adsorvida.....	50
Tabela 5 - Calores de adsorção para a MCM-41.	57
Tabela 6 - Calores de adsorção para a MCM-41-NH ₂	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APTES	(3-aminopropil)etrioxasilano
AR5	Quinto Relatório de Avaliação do IPCC
ASAP	Do inglês <i>Accelerated Surface Area and Porosimetry System</i>
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CCS	Do inglês <i>CO₂ capture and storage</i>
CO ₂	Gás carbônico, dióxido de carbono
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio
DAC	Do inglês <i>direct air capture</i>
DTA	Análise térmica diferencial
DRX	Difração de raios X
FT-IR	Do inglês <i>fourier transform infrared spectroscopy</i>
GLY	Glicerol
IGCC	Do inglês <i>integrated gasification combined cycle</i>
IPCC	Do inglês <i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
IV	Infravermelho
MCM-41	Do inglês <i>Mobil Composition of Matter No. 41</i>
MCM-41@CTAB	Sílica MCM-41 impregnada com CTAB
MCM-41-NH ₂	Sílica MCM-41 funcionalizada com grupos amino
MCM-41-NH ₂ @CTAB	Sílica MCM-41-NH ₂ impregnada com CTAB
MSN	Do inglês <i>mesoporous silica nanoparticles</i>
NaOH	Hidróxido de sódio
TEOS	Tetraetilortosilicato
TGA	Análise termogravimétrica
WGS	Do inglês <i>water-gas shift</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	CONTEXTUALIZAÇÃO DO PROBLEMA.....	15
1.2	CAPTURA DE CO ₂ POR CCS.....	18
1.2.1	Pós-combustão	20
1.2.2	Pré-combustão	21
1.2.3	Oxicombustão e Combustão Química em <i>Loop</i>	23
1.4	TECNOLOGIAS DE SEPARAÇÃO DE GÁS CARBÔNICO	25
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1	MCM-41	27
2.2	FUNCIONALIZAÇÃO DA MCM-41	31
2.3	MCM-41 E A CAPTURA DE GÁS CARBÔNICO	32
3	OBJETIVOS	34
3.1	OBJETIVO GERAL.....	34
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	34
4	METODOLOGIA.....	35
4.1	REAGENTES E EQUIPAMENTOS	35
4.1.1	Reagentes	35
4.1.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR).....	35
4.1.3	Difração de Raios X (DRX).....	35
4.1.4	Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)	35
4.1.5	Adsorção de N ₂	35
4.1.6	Adsorção de CO ₂	36
4.2	SÍNTESE DA MCM-41	36
4.2.1	Síntese da MCM-41@CTAB	37
4.2.2	Retirada do CTAB (MCM-41@CTAB)	37
4.3	SÍNTESE DA MCM-41-NH ₂ (MÉTODO <i>ONE-POT</i>)	37
4.3.1	Síntese MCM-41-NH ₂ @CTAB	38
4.3.2	Retirada do CTAB (MCM-41-NH ₂ @CTAB).....	38

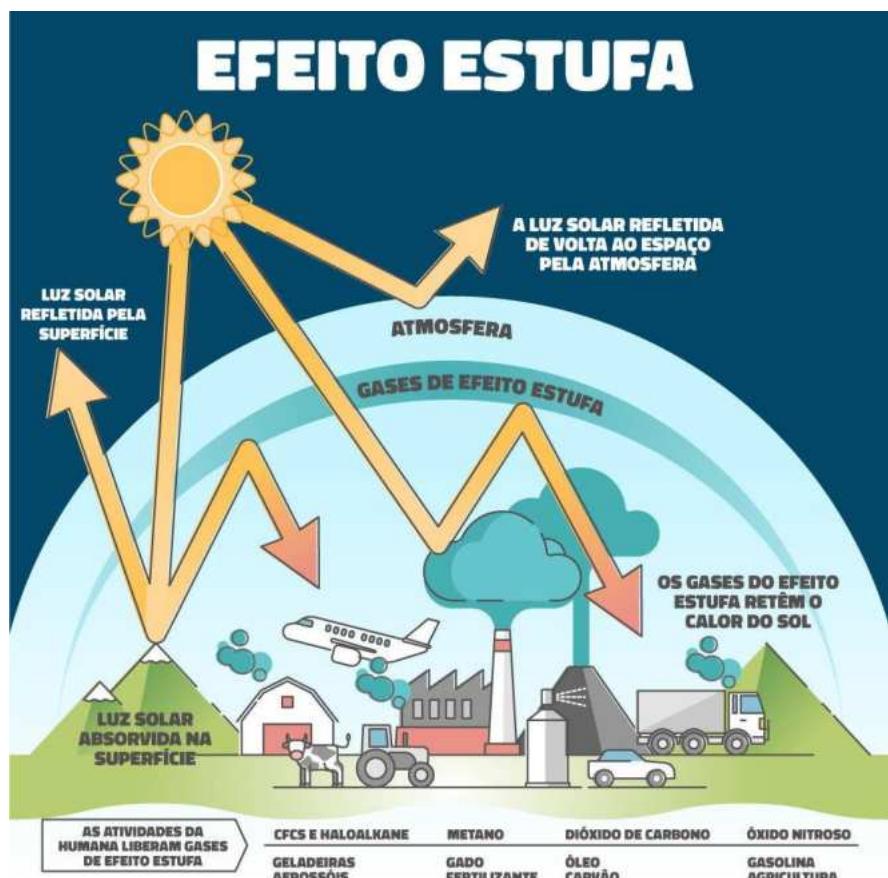
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	39
5.1.1	Espectroscopia no infravermelho (IV).....	39
5.1.2	Difração de raios X (DRX).....	42
5.1.3	Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)	43
5.1.4	Adsorção de nitrogênio	45
5.2	ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE CO ₂	47
5.2.1	Estudos comparativos de adsorção	47
5.2.2	Investigação dos mecanismos de adsorção de CO ₂ por DRIFTS	48
5.2.3	Calores de adsorção de CO ₂	54
6	CONCLUSÕES.....	60
7	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	60
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO DO PROBLEMA

O efeito estufa é um fenômeno natural fundamental para a manutenção da vida na Terra, pois regula a temperatura do planeta. A energia solar que chega à Terra é, em parte, refletida de volta ao espaço e, em parte, absorvida pelos oceanos e pela superfície terrestre, promovendo seu aquecimento (**Figura 1**). Parte da energia refletida pela superfície, com comprimento de onda na região do infravermelho, é absorvida por gases presentes na atmosfera, como, por exemplo, o dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) e vapor d'água, mantendo a atmosfera aquecida, assim como ocorre no interior de uma estufa (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, [s.d.]). Esses gases são conhecidos como gases de efeito estufa (GEEs). A importância dos GEEs se dá pois, sem eles, a temperatura média da Terra seria de aproximadamente -18 °C, tornando inviável a vida como a conhecemos (DOS SANTOS *et al.*, 2014). Atualmente, a temperatura média da Terra é aproximadamente de 14 °C (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, [s.d.]).

Figura 1 – Funcionamento do efeito estufa.

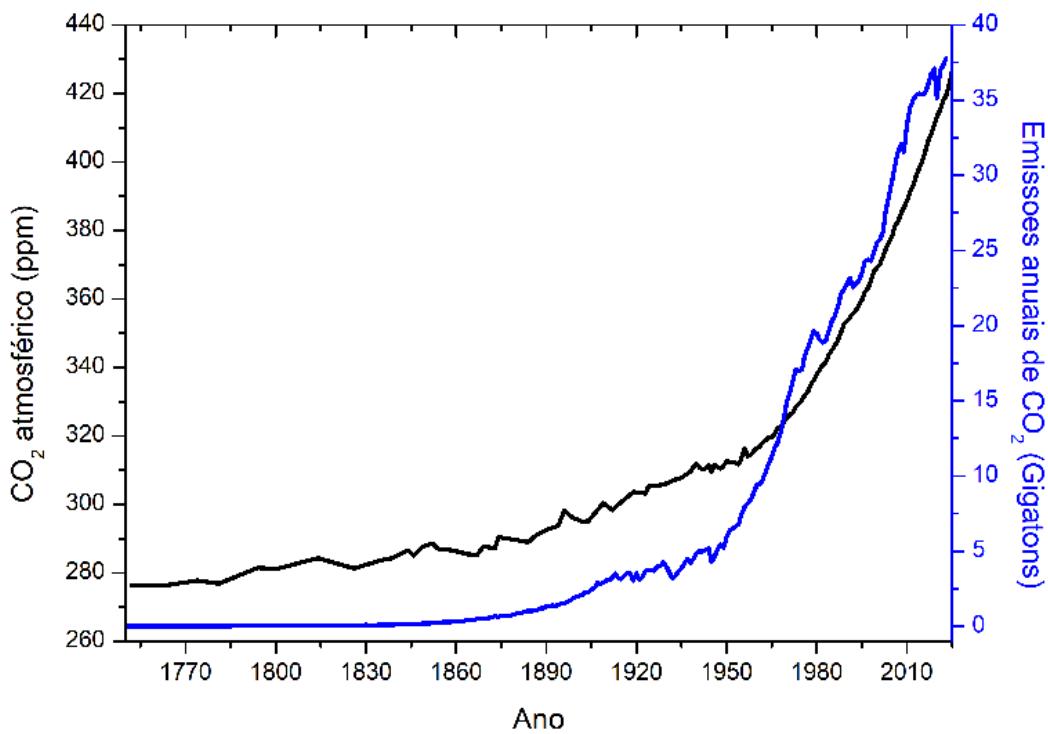


Fonte: MARQUES, [s.d.].

As ações antropogênicas no meio ambiente evoluíram exponencialmente com o passar dos anos. As alterações climáticas e seus impactos nos ecossistemas observados desde o início do século XXI preocupam especialistas por todo o mundo. Uma das principais mudanças observadas nesse período foi o aumento da concentração de gás carbônico (CO_2) na atmosfera (MALHI *et al.*, 2020).

Entre meados do século XVII e o final do século XX, houve um aumento da concentração do gás carbônico de 270 partes por milhão (ppm) para 355 ppm (RATTIEN *et al.*, 1991), como observado na **Figura 2**. O principal motivo por trás dessa rápida elevação na concentração de CO_2 na atmosfera tem sido relacionado ao uso de combustíveis fósseis, que tiveram o seu uso intensificado a partir do século XVIII durante a Revolução Industrial. Dentre os principais setores da economia que mais liberam CO_2 , cabe destacar o setor de geração de energia, atuando por meio das termelétricas, indústrias em geral, veículos automotores, além da significativa contribuição dos incêndios florestais. Quando uma área de vegetação é queimada, há o aumento da concentração de CO_2 devido à combustão da matéria orgânica, além de afetar a captura do CO_2 que seria promovida por aquela vegetação (REVELLE *et al.*, 1957 e MALHI *et al.*, 2020).

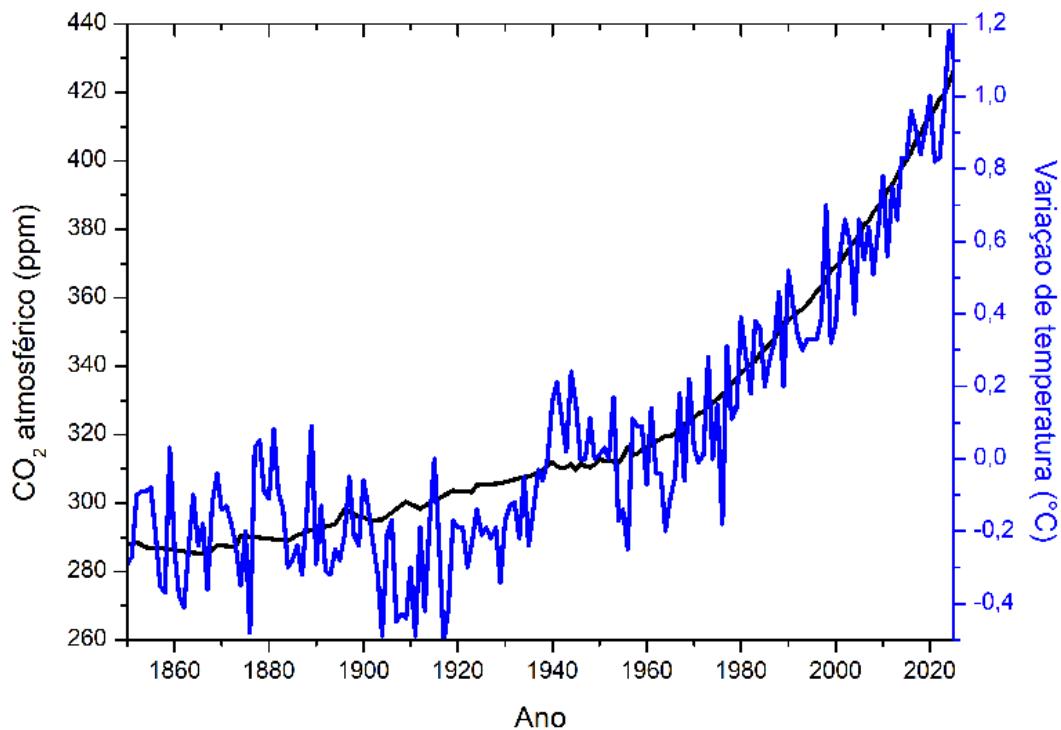
Figura 2 - Variações na concentração de gás carbônico na atmosfera e quantidade de emissões entre 1750 e 2025.



Fonte: CO₂ atmosférico: MACFARLING MEURE, 2006 (1750-1958) e SCRIPPS CO₂ PROGRAM, 2025 (1958-2025); Emissões anuais de CO₂: OUR WORLD IN DATA, 2024.

O grande aumento da concentração de CO₂ é um fator preocupante, visto que acarreta também no aumento da temperatura da Terra, como pode ser visto na **Figura 3**. A mudança na temperatura média da Terra pode influenciar diretamente, ou indiretamente, no aumento de desastres naturais, como os causados pelo derretimento das geleiras, até efeitos no crescimento de plantações, o que pode afetar a disponibilidade de alimento (RATTIEN *et al.*, 1991).

Figura 3 - Comparativo entre as concentrações de gás carbônico e a variação da temperatura global com relação à média do século XX entre 1850 e 2025.



Fonte: CO₂ atmosférico: MACFARLING MEURE, 2006 (1750-1958) e SCRIPPS CO₂ PROGRAM, 2025 (1958-2025); NOAA, 2025.

De acordo com o Quinto Relatório de Avaliação (AR5) do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC), para evitar ainda mais as consequências negativas do aquecimento global, é necessária uma redução de 41-72% nas emissões de gás carbônico na atmosfera até o ano de 2050, seguido de uma redução de 78-118% até o ano de 2100, quando comparada as emissões do ano de 2010 (IPCC, 2014).

Para que esses objetivos sejam alcançados, são necessárias medidas políticas alinhadas com o desenvolvimento tecnológico. Dentre as tecnologias e estratégias citadas pelo IPCC, cabe destacar melhorias na eficiência energética de combustíveis fósseis; utilização de combustíveis de baixo carbono (i.e., energia nuclear, gás hidrogênio, energia solar e eólica);

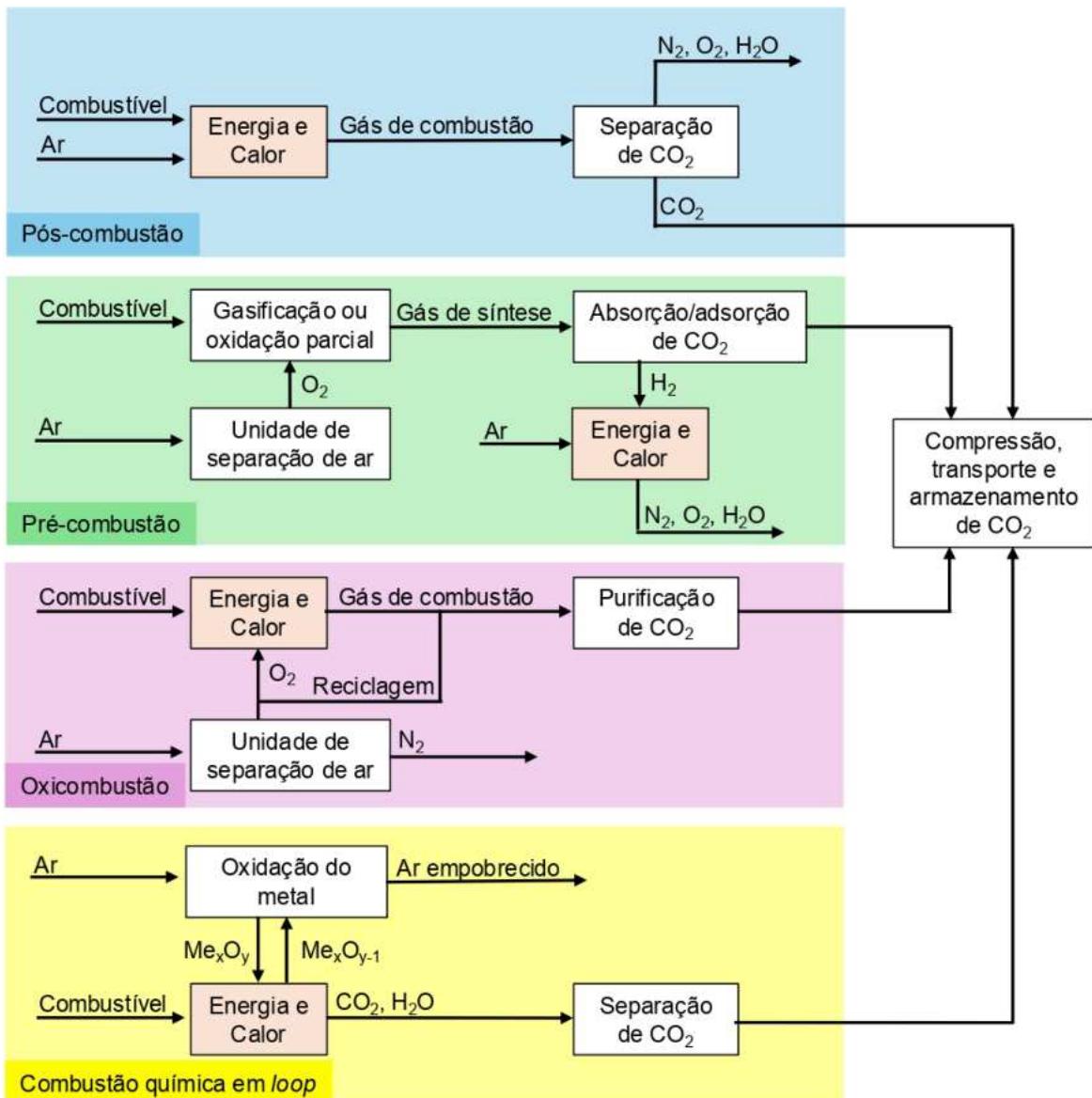
estratégias de geoengenharia, como florestamento e reflorestamento; tecnologias de captura e armazenamento de CO₂ (CCS, do inglês *CO₂ capture and storage*) e captura direta de CO₂ do ar atmosférico (DAC, do inglês *direct air capture*). Cada uma das estratégias apresenta suas vantagens e limitações, o que necessitará o uso combinado de várias delas. (LEUNG *et al.*, 2014).

1.2 CAPTURA DE CO₂ POR CCS

As tecnologias de CCS utilizadas nas indústrias são compostas por diferentes etapas, como a captura, transporte e armazenamento. Entre essas etapas, a de captura é a que apresenta os maiores custos, sendo cerca de 70-80% do custo total (BLOMEN *et al.*, 2009).

Atualmente, os principais processos de captura de CO₂ são: pós-combustão, pré-combustão e oxicombustão. Ainda vale destacar a combustão química em *loop*, uma subcategoria dentro da oxicombustão. Essas tecnologias estão representadas na **Figura 4** (LEUNG *et al.*, 2014).

Figura 4 - Tecnologias de captura de gás carbônico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os processos de captura de carbono via pós-combustão, pré-combustão e oxicombustão são aplicados em diferentes contextos industriais, dependendo das características operacionais dos sistemas. A pós-combustão é amplamente utilizada em termelétricas, refinarias e indústrias que utilizam caldeiras convencionais, operando normalmente em condições próximas à pressão atmosférica (1 atm) e temperaturas que variam entre 40 °C e 60 °C (IPCC, 2005). Já a pré-combustão é aplicada principalmente em processos como gaseificação de carvão, produção de hidrogênio e em plantas de ciclo combinado de gás (IGCC), onde o combustível fóssil é convertido em gás de síntese (CO + H₂) antes da combustão. Nesse processo, o CO é convertido em CO₂ por meio da reação de deslocamento gás-água, geralmente operando sob altas pressões,

na faixa de 20 a 70 bar, e temperaturas entre 180 °C e 250 °C, o que favorece a separação do CO₂, que está mais concentrado na mistura gasosa (RUBIN *et al.*, 2013). Por sua vez, a oxicombustão é utilizada em aplicações que visam gerar uma corrente gasosa rica em CO₂ e vapor d'água, facilitando a separação do carbono. Nesse processo, o combustível é queimado com oxigênio puro, ao invés de usar ar atmosférico, o que resulta em gases de combustão compostos majoritariamente por CO₂ e H₂O. As temperaturas de operação são elevadas, tipicamente acima de 1.000 °C, e o processo pode ocorrer em pressão atmosférica ou a pressões moderadas (STANGER *et al.*, 2015; IPCC, 2005). Cada uma dessas tecnologias é escolhida com base na configuração da planta industrial, nos custos de implementação, nas demandas energéticas e na viabilidade técnica para a captura eficiente de carbono.

1.2.1 Pós-combustão

No processo de captura por pós-combustão, o gás carbônico é removido diretamente do gás de combustão antes dele ser liberado para a atmosfera. Funciona junto de outros processos de tratamento do gás de combustão, como os processos de remoção de NO_x e SO_x (RACKLEY, 2017). Desde a década de 1930, o método largamente utilizado nas indústrias é o de pós-combustão, que utiliza grandes tanques de soluções aquosas contendo aminas, como, por exemplo, etanolamina ou KS-1, um solvente composto de aminas estericamente impedidas (MIYAMOTO *et al.*, 2017). Nesses métodos, as aminas reagem com o CO₂ presente na mistura de gases vindo da etapa de combustão. Essas aminas são regeneradas posteriormente submetendo-se as soluções ao aquecimento, o que também leva a obtenção do gás puro e pronto para compressão e destinação final (BLOMEN *et al.*, 2009).

Os elevados custos associados com a implantação da captura pós-combustão também representam uma desvantagem desse processo, com estudos estimando um aumento de até 32% no custo da eletricidade produzida por usinas de gás natural e de 65% para usinas de carvão (LEUNG *et al.*, 2014). Além disso, são necessários equipamentos de grande porte e sistemas de resfriamento devido às altas temperaturas de operação (120-180 °C) e à baixa pressão parcial de CO₂ no gás submetido à separação (HATTA *et al.*, 2022).

A presença de gases ácidos, como NO₂ e SO₂, também é um problema, pois podem degradar as aminas presentes gerando produtos de decomposição relacionados ao processo de corrosão (BLOMEN *et al.*, 2009).

Para tentar superar essas limitações, outros materiais têm sido estudados para captura de CO₂ em condições de pós combustão, tais como silicas funcionalizadas com aminas (WANG

et al., 2015), zeólicas (BOER *et al.*, 2023), carvão ativado (JEDLI *et al.*, 2024), membranas (OLABI *et al.*, 2023) e criogenia (ASGHARIAN *et al.*, 2024). Na **Tabela 1**, são dados exemplos desses materiais aplicados em diferentes métodos para captura de CO₂, sendo essas tecnologias já estabelecidas e/ou em fase de desenvolvimento.

Tabela 1 - Tecnologias de separação de misturas gasosas CO₂:N₂ para captura pós-combustão (Adaptado de RACKLEY, 2017).

Área tecnológica	Tecnologia desenvolvida	Tecnologia em desenvolvimento
Separação por absorção	Solventes químicos (ex.: etanolamina, amônia resfriada)	Novos solventes com melhor desempenho (ex.: solventes com mudança de fase); melhor <i>design</i> de processos e equipamentos
Separação por adsorção	Zeólicas e peneiras moleculares de carbono ativado	Adsorventes de carbonato; <i>looping</i> químico
Separação por membrana	Membranas poliméricas	Membranas líquidas imobilizadas; membranas de carbonato fundido
Separação criogênica	Liquefação do CO ₂	Processos híbridos criogênico-membrana e hidrato-membrana

1.2.2 Pré-combustão

A captura de CO₂ por pré-combustão envolve o tratamento do combustível primário — tipicamente carvão, gás natural ou biomassa — antes da combustão, com o objetivo de produzir um combustível rico em hidrogênio e uma corrente de CO₂ concentrado. Esse processo é especialmente relevante para usinas de energia de ciclo combinado de gaseificação de carvão integrada (IGCC, do inglês *integrated gasification combined cycle*), que possuem um maior potencial de redução de emissões em comparação com sistemas convencionais (RACKLEY, 2017).

Nos sistemas de pré-combustão, o combustível passa por gaseificação ou reforma em um gaseificador ou reformador sob condições de baixa concentração de gás oxigênio, gerando CO e H₂. Em seguida, passa por um processo de deslocamento gás-água para formação de CO₂ e mais H₂.

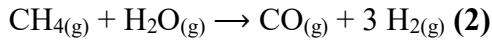
1. Gaseificação:

Para o carvão, essa etapa converte o combustível em gás de síntese (*syngas*), composto principalmente por monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂), **Equação 1** (LEUNG *et al.*, 2014).



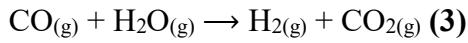
2. Reforma:

Para o gás natural, cujo principal componente é o metano (CH₄), realiza-se a reforma com vapor para gerar gás de síntese, **Equação 2** (LEUNG *et al.*, 2014).



3. Deslocamento Gás-Água:

Em uma nova etapa, o gás de síntese é então processado em uma reação de deslocamento gás-água (WGS, do inglês *water-gas shift*), que aumenta a produção de hidrogênio e converte o CO em CO₂, **Equação 3** (LEUNG *et al.*, 2014):



O resultado é uma mistura gasosa rica em hidrogênio (~55%) e CO₂ (~40%), com alta pressão parcial de CO₂, o que facilita sua separação (LEUNG *et al.*, 2014).

Devido à alta concentração (tipicamente >20%), a separação do CO₂ é mais eficiente e exige um menor gasto energético quando comparado a separação pelo método de pós-combustão. A separação CO₂:H₂ pode ser realizada com solventes físicos como o Selexol (à base de glicol) ou o Rectisol (à base de metanol), que estão entre as principais opções comercialmente disponíveis (BLOMEN *et al.*, 2009 e RACKLEY, 2017).

Após a remoção do CO₂, o fluxo rico em gás hidrogênio pode ser utilizado em turbinas, células a combustível ou como combustível para transporte (BLOMEN *et al.*, 2009). Já aplicada em refinarias, essa tecnologia oferece alta eficiência de captura (até 80%) e menor consumo energético para compressão do CO₂ (LEUNG *et al.*, 2014). No entanto, apresenta desafios como alto custo de capital, instrumentação complexa, necessidade de limpeza adicional dos gases e emissões de NO_x (BLOMEN *et al.*, 2009). Apesar disso, as usinas IGCC continuam evoluindo, tornando a pré-combustão uma opção promissora para energia limpa e produção de hidrogênio. (LEUNG *et al.*, 2014).

1.2.3 Oxicombustão e Combustão Química em *Loop*

A oxicombustão é um processo em que o gás oxigênio puro, ao invés do ar atmosférico, é utilizado na queima dos combustíveis. Essa substituição produz um gás de combustão composto majoritariamente por CO₂ ao invés de uma mistura de gases em que o CO₂ precisa ser separado. O uso de oxigênio puro também leva a uma diminuição substancial na formação de óxidos de nitrogênio (NO_x), que estão entre os principais poluentes atmosféricos (RACKLEY, 2017). Durante o processo, o combustível reage com O₂, gerando um fluxo gasoso de alta temperatura composto majoritariamente por CO₂, H₂O e, em menor quantidade, por óxidos como SO₂/SO₃.

A combustão química em *loop* é uma forma de oxicombustão em que o oxigênio é fornecido ao reator de combustão por meio de óxidos metálicos (M_xO_y), que são reduzidos total ou parcialmente durante a reação com o combustível (como o metano).

O processo também pode ser usado para captura de CO₂ em aplicações pós-combustão ou em sistemas de gaseificação (pré-combustão). O CO₂ gerado pode ser facilmente separado, resultando em um fluxo de alta pureza após a condensação do vapor d'água (BLOMEN *et al.*, 2009).

O ciclo consiste em duas etapas principais, e seu esquema geral é apresentado na **Figura 5**:

1. Oxidação do combustível:

O combustível (CH₄, por exemplo) reage com o óxido metálico (M_xO_y), gerando CO₂ e H₂O e reduzindo o óxido (M_xO_{y-1}), **Equação 4** (RACKLEY, 2017).



2. Reoxidação do transportador:

O óxido reduzido é reoxidado com ar comprimido, eliminando a necessidade de uma unidade de separação de oxigênio **Equação 5** (RACKLEY, 2017).

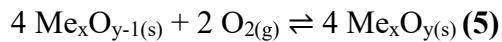
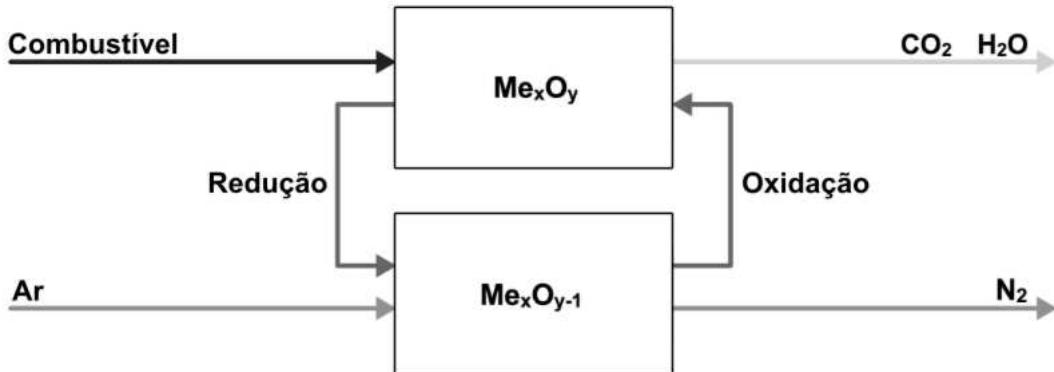


Figura 5 - Esquema do processo de combustão química em *loop*.



Fonte: Adaptado de RACKLEY, 2017

Dentre os óxidos de metais mais estudados, ferro, cobre, níquel, manganês e bário são os que apresentam maior potencial de aplicação, com destaque para os sistemas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_2$, NiO/Ni e BaO_2/BaO (RACKLEY, 2017).

1.3 CAPTURA DE CO_2 POR DAC

A captura direta de CO_2 do ar atmosférico, conhecida pela sigla DAC, é uma tecnologia emergente voltada para a remoção de dióxido de carbono diretamente da atmosfera. Diferentemente das tecnologias tradicionais de captura de carbono, que atuam em fontes pontuais e concentradas como chaminés de usinas térmicas, a DAC trabalha com o CO_2 diluído no ar. Esta concentração é relativamente baixa, cerca de 420 partes por milhão (ppm), o que equivale a aproximadamente 0,04% da composição atmosférica, tornando o processo tecnologicamente desafiador, porém essencial no enfrentamento da crise climática (LACKNER, 2012; REALMONTE *et al.*, 2019).

O funcionamento da DAC baseia-se na utilização de sistemas que fazem o ar atmosférico circular através de materiais capazes de capturar seletivamente o CO_2 . Esses materiais podem ser sólidos, como adsorventes à base de hidróxidos, aminas, resinas, ou líquidos, como soluções alcalinas (KEITH *et al.*, 2018; VAN ROOIJEN *et al.*, 2023). Após capturar o CO_2 , o material passa por um processo de regeneração, geralmente por meio de aquecimento, vácuo ou reações químicas, liberando o gás. Esse CO_2 pode então ser comprimido e armazenado permanentemente em formações geológicas subterrâneas, como antigos reservatórios de petróleo e gás ou aquíferos salinos, evitando seu retorno à atmosfera. Alternativamente, o carbono capturado pode ser utilizado na fabricação de combustíveis sintéticos, plásticos, concreto e outros produtos industriais (CLIMEWORKS, 2025; KEITH *et al.*, 2018).

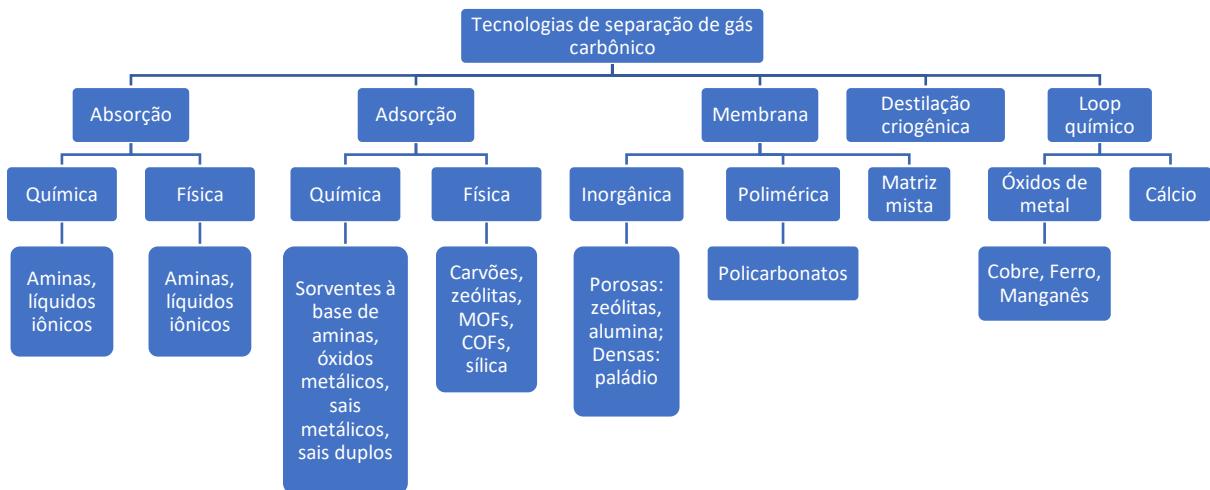
Apesar de ser uma solução promissora, a DAC enfrenta atualmente alguns desafios importantes. O principal deles é o alto consumo energético, já que separar CO₂ de uma mistura tão diluída exige grande quantidade de energia, especialmente para os processos de regeneração dos materiais adsorventes (LACKNER, 2012; VAN ROOIJEN *et al.*, 2023). Consequentemente, os custos ainda são elevados, variando entre 600 e 1000 dólares por tonelada de CO₂ removida, dependendo da tecnologia e das condições locais (REALMONTE *et al.*, 2019; SMITH *et al.*, 2016). No entanto, à medida que a tecnologia amadurece, ganha escala e se beneficia de energias renováveis de baixo custo, as projeções indicam que esses custos podem cair significativamente, possivelmente chegando a menos de 200 dólares por tonelada nas próximas décadas (REALMONTE *et al.*, 2019; IPCC, 2018).

Atualmente, diversas empresas ao redor do mundo estão desenvolvendo e operando plantas de DAC, como a *Climeworks*, na Suíça e na Islândia, e a *Carbon Engineering*, no Canadá (CLIMEWORKS, 2025; KEITH *et al.*, 2018). Essas iniciativas contam com apoio de governos, investidores e organizações comprometidas com a neutralidade de carbono, sinalizando que a DAC está deixando de ser apenas uma promessa tecnológica para se tornar uma solução prática no combate às mudanças climáticas (REALMONTE *et al.*, 2019; IPCC, 2018).

1.4 TECNOLOGIAS DE SEPARAÇÃO DE GÁS CARBÔNICO

Na **Figura 6**, são exemplificadas as principais técnicas de separação de gás carbônico em desenvolvimento atualmente. Dentre as tecnologias apresentadas, a adsorção tem se destacado pela sua fácil manipulação, custos de operação, reusabilidade, além de ter um custo menor de energia para a dessorção do CO₂, quando comparado à absorção química (SAYARI, *et al.*, 2011). A escolha do adsorvente é crucial para o desempenho do sistema, e uma ampla gama de materiais tem sido explorada e desenvolvida com esse propósito.

Figura 6 - Tecnologias de separação de gás carbônico.



Fonte: Adaptado de KARIMI *et al.*, 2023.

Dentre os materiais adsorventes mais estudados estão as zeóliticas, que possuem estruturas cristalinas altamente porosas e seletivas ao gás carbônico, embora apresentem sensibilidade à umidade, o que limita seu desempenho em condições reais. Os carvões ativados representam outra classe amplamente utilizada, com elevada área superficial e disponibilidade comercial, além da possibilidade de derivação a partir de fontes renováveis, como resíduos agrícolas e industriais. Esses materiais são valorizados por seu baixo custo e boa performance, especialmente quando modificados quimicamente ou fisicamente para otimizar suas propriedades, contudo, a literatura ainda carece de investigação desses materiais para captura direta do ar. Peneiras moleculares de carbono e materiais derivados de grafeno também têm sido considerados, oferecendo seletividade ajustável, apesar de enfrentarem limitações como toxicidade, custo elevado e baixa capacidade em determinadas condições operacionais (LEE, *et al.*, 2015).

As redes metalorgânicas, conhecidas como MOFs, são materiais híbridos compostos por íons metálicos e ligantes orgânicos que apresentam estrutura altamente porosa e elevada capacidade de adsorção de gases. Apesar de suas características excepcionais, os MOFs apresentam elevado custo de produção, limitação em síntese de larga escala, além de poderem apresentar sensibilidade à umidade, limitando a sua aplicação em plantas de captura de CO₂ (FURUKAWA *et al.*, 2013). Outra classe de materiais cristalinos, com redes tridimensionais e alta porosidade é a das *Covalent Organic Frameworks* (COFs). Esses materiais, em geral, apresentam alta estabilidade térmica, elevadas áreas específicas e propriedades que podem ser moduladas com o tipo de precursor utilizado, além de permitir funcionalização química

ajustável, podendo aumentar consideravelmente a seletividade desses materiais para a captura de CO₂. Contudo, esses materiais apresentam rotas de síntese muito elaboradas, com o uso de solventes orgânicos nocivos ao meio ambiente, limitando o seu uso em larga escala. Esses fatores ainda precisam ser superados para que os COFs possam ser considerados como uma solução real para a CCS. (DIERCKS *et al.*, 2017).

O aproveitamento de fontes renováveis tem sido uma estratégia relevante na produção de adsorventes, especialmente os derivados de biomassa, como cascas de coco (SON *et al.*, 2005), resíduos de madeira (DOBELE *et al.*, 2012), casca de milho (HISSE *et al.*, 2024). Esses materiais, após processos de pirólise e ativação, resultam em adsorventes eficientes, sustentáveis e de baixo custo, com boa capacidade de regeneração. Além disso, contribuem para o manejo adequado de resíduos sólidos, promovendo um ciclo de economia circular e redução de impactos ambientais (KARIMI, *et al.*, 2023).

Sílicas mesoporosas da família das MCM, assim como as da família SBA, modificadas com grupos amino têm sido largamente investigadas para captura de CO₂ (BARBOSA *et al.*, 2021), principalmente em condições de pós combustão (MUKHERJEE *et al.*, 2019) e captura direto do ar (SUJAN *et al.*, 2019). Essas sílicas apresentam elevadas áreas específicas e volume de poros, com estrutura porosa extremamente organizada, síntese e modificação fáceis, alta seletividade ao gás carbônico e capacidade de adsorverem quantidades apreciáveis de CO₂ mesmo em atmosferas com baixíssimas concentrações de desse gás (SUJAN *et al.*, 2019). O grupo de pesquisa onde este trabalho foi desenvolvido tem expertise no desenvolvimento de materiais a base de MCM-41 (DOS SANTOS *et al.*, 2015; SANTOS *et al.*, 2020; DA SILVA *et al.*, 2022).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MCM-41

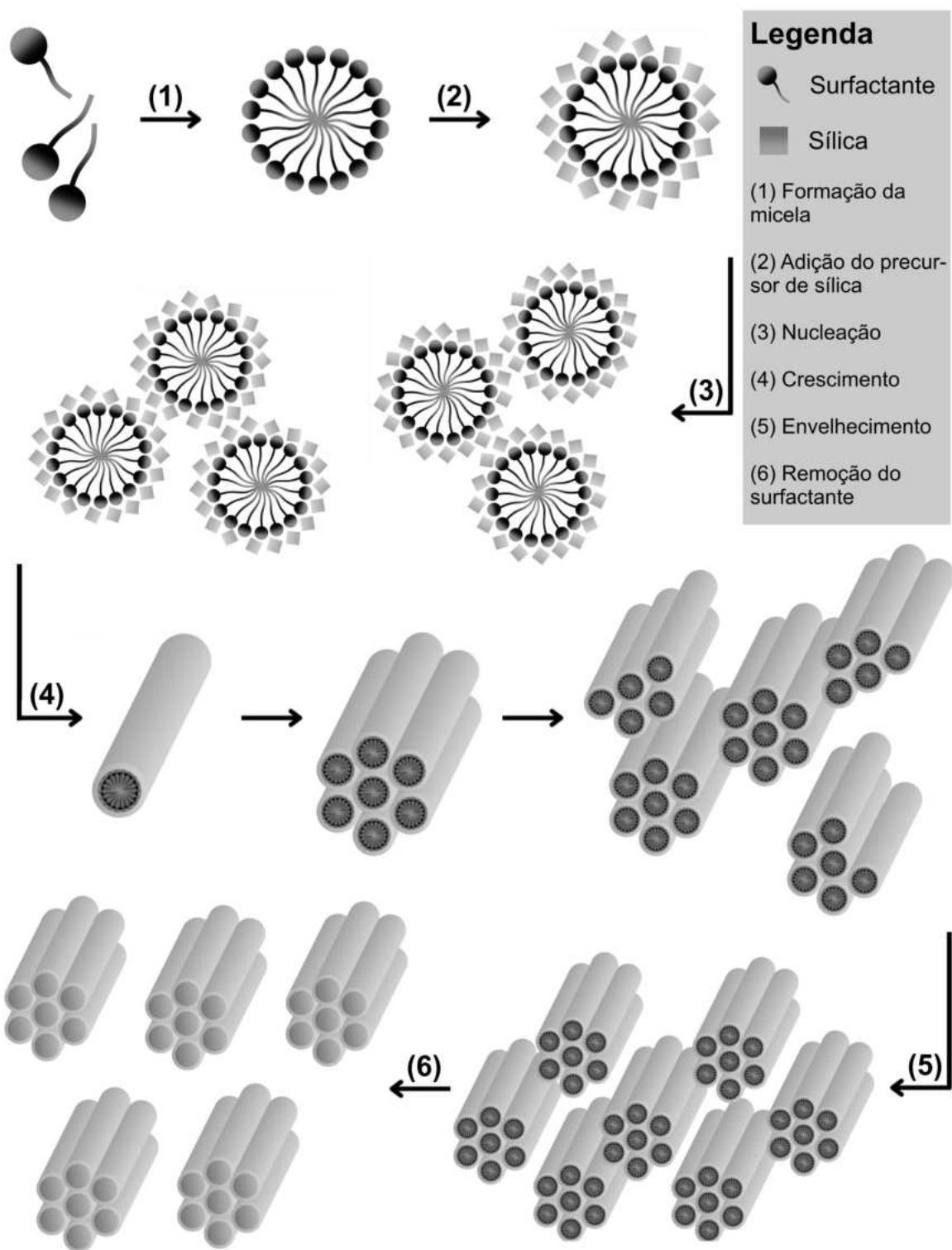
A síntese das nanopartículas de sílica mesoporosa (MSN, do inglês *mesoporous silica nanoparticles*) do tipo MCM-41 (do inglês, *Mobil Composition of Matter* Nº 41) foi reportada pela primeira vez por KRESGE *et al.* em 1992, em um artigo que apresentava a descoberta de uma nova classe de materiais mesoporosos ordenados, denominada M41S. Na época, a síntese desses materiais foi considerada inovadora, onde moléculas de surfactantes eram induzidas a formarem estruturas auto-organizadas pelo processo de automontagem. Os surfactantes atuam como moldes, permitindo a condensação de sílica na sua vizinhança, o que resulta na formação

de estruturas amorfas com canais altamente ordenados. Este método é conhecido como molde ou *templating* (KRESGE *et al.*, 1992).

As características que diferem a MCM-41 de outras sílicas da família M41S estão relacionadas diretamente às suas propriedades físicas. As sílicas do tipo MCM-41 possuem poros com estrutura hexagonal, organizados em duas dimensões e que crescem em uma terceira dimensão na forma de cilindros independentes e bem-organizados, paralelos uns aos outros. Essas características diferem a MCM-41 da MCM-48, por exemplo, que possui poros com estrutura cúbica, tridimensional e interconectados; e da MCM-50, que apresenta estrutura lamelar. (KRESGE *et al.*, 1992).

A síntese da MCM-41 pode ser dividida em cinco etapas principais, representadas na **Figura 7**: 1) formação das micelas sílica-surfactante, 2) nucleação, 3) crescimento e 4) envelhecimento da sílica. Por fim, ocorre a etapa 5) para a remoção do surfactante.

Figura 7 – Representação esquemática das etapas envolvidas na síntese da MCM-41.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A formação das micelas sílica-surfactante, também conhecida como *templating*, é o primeiro passo na síntese da MCM-41. Nessa etapa, moléculas de surfactante atuam como agentes direcionadores de estrutura para a organização da sílica. Essas micelas interagem com

os silicatos presentes em solução, formando estruturas bidimensionais (CANDELA-NOGUERA *et al.*, 2024).

Na sequência, ocorre a agregação dessas micelas, resultando na formação de pequenos núcleos iniciais, o que caracteriza a etapa de nucleação. Essa agregação é favorecida pela neutralização das repulsões eletrostáticas entre as espécies de sílica hidrolisada, facilitando sua união às micelas. Esses pequenos núcleos funcionam como sítios de nucleação, onde novas micelas se agregam e onde ocorre a polimerização preferencial da sílica (EDLER, 2005).

A fase de crescimento ocorre com o aumento do tamanho dos núcleos por meio da agregação ou coalescência, com outros núcleos menores ou micelas revestidas de sílica se alinhando ao longo de planos cristalinos (CAI *et al.*, 2001). A taxa de crescimento está diretamente relacionada às taxas de hidrólise e condensação do precursor de sílica, sendo influenciada por co-solventes, aminas ou compostos inorgânicos presentes no meio. O crescimento das nanopartículas é interrompido quando a densidade de carga atinge um valor limite que impede a deposição de novas espécies de sílica ou quando não há reagentes suficientes no meio para dar continuidade ao processo. (CANDELA-NOGUERA *et al.*, 2024).

Em seguida, a etapa de envelhecimento envolve a formação e reorganização das ligações de sílica, promovendo a consolidação estrutural e o fortalecimento do esqueleto das partículas. Essa é uma fase mais lenta em comparação às anteriores. Estudos indicam que a condensação completa das espécies de sílica pode levar de 60 a 90 min. Por esse motivo, a maioria dos protocolos de síntese recomenda que a mistura contendo o precursor de sílica e o surfactante permaneça no recipiente reacional por, no mínimo, 2 horas (CANDELA-NOGUERA *et al.*, 2024).

Para a remoção do agente direcionador de estrutura, o método mais utilizado é a combustão em alta temperatura (até 500 °C). No entanto, esse processo pode prejudicar a estrutura do material, causando desordem na estrutura porosa. (PALENCIA-RUIZ *et al.*, 2022). Esses efeitos negativos são decorrentes da decomposição abrupta das moléculas orgânicas presentes nos poros, causado pelo aumento brusco da temperatura, levando a um súbito aumento da pressão interna no interior dos poros (HE *et al.*, 2001).

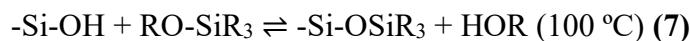
Diversas técnicas alternativas em condições mais brandas têm sido propostas para a remoção do surfactante em temperaturas mais baixas e/ou de forma mais rápida, incluindo oxidação induzida por plasma, extração com solventes líquidos, extração com fluido supercrítico, sonicação e oxidação mediada por radicais livres. (PALENCIA-RUIZ *et al.*, 2022).

2.2 FUNCIONALIZAÇÃO DA MCM-41

A funcionalização da MCM-41 pode ser realizada por meio da formação de ligações covalentes (modificação química) ou por simples adsorção física dos grupos funcionais, método conhecido como impregnação. As paredes da MCM-41 são compostas por unidades de SiO₂ organizadas em tetraedros, que estão ligados a grupos terminais do tipo siloxanos (Si-O-Si) e silanóis (Si-OH). Devido à alta reatividade dos grupos silanóis, eles são os que sofrem modificações mais facilmente. (ALAHMAD, 2012).

Quando um agente sililante é utilizado, a reação na superfície pode ocorrer de duas formas principais: por co-condensação ou pela funcionalização dos silanóis da sílica através de unidades discretas do agente sililante. Nos métodos de pós-funcionalização, as reações de co-condensação são indesejáveis e devem ser evitadas, pois a polimerização do agente sililante compromete as propriedades texturais do material, podendo levar ao entupimento dos poros. Por outro lado, as reações de co-condensação podem ser induzidas no método *one-pot*, onde a sílica é sintetizada e funcionalizada em uma única etapa (ALAHMAD, 2012).

Os métodos de funcionalização pós-sintéticos são os mais utilizados, principalmente por serem métodos sintéticos já bem consolidados e descritos na literatura (MELLO *et al.*, 2011), além de oferecerem ampla variedade de agentes sililantes com funções orgânicas que podem ser introduzidas na superfície da sílica. Esse tipo de modificação é realizado após a etapa de remoção do surfactante da MCM-41. As reações de sililação podem ser conduzidas utilizando clorosilanos, alcóxisilanos ou disilazanos como demonstrado nas reações a seguir, **Equações 6-8** (ANWANDER *et al.*, 1998):



No método de funcionalização *one-pot*, as sílicas do tipo MCM-41 são sintetizadas e funcionalizadas em uma única etapa. Nestes procedimentos, o agente sililante passa por reações de co-condensação junto com o reagente precursor da sílica. (ALAHMAD, 2012). Uma característica desse método é que a introdução do agente sililante resulta também em defeitos estruturais na rede de sílica, o que pode comprometer as características estruturais do material, como o tamanho e geometria dos mesoporos e o alinhamento paralelo deles. Essas modificações podem resultar no colapso parcial ou total da estrutura porosa da sílica. Desta maneira, as

sínteses precisam ser bem planejadas, pois existe um limite na quantidade de agente sililante que pode ser inserido nos procedimentos sintéticos da MCM-41 (ALAHMAD, 2012).

O método de pós-funcionalização resulta em materiais com os grupos funcionais distribuídos de forma irregular, com a funcionalização ocorrendo principalmente na parte externa dos poros. Já os métodos *one-pot* resultam em materiais com uma distribuição mais homogênea dos grupos funcionais, estando estes distribuídos ao longo da superfície e no interior dos poros.

Vale ainda destacar que no método *one-pot* não é possível utilizar a calcinação para a retirada do agente direcionador de estrutura, pois resultará na decomposição dos grupos orgânicos que foram inseridos (ALAHMAD, 2012).

2.3 MCM-41 E A CAPTURA DE GÁS CARBÔNICO

Nos recentes anos, muitos estudos de modificação superficial da MCM-41 têm se voltado para a modificação com aminas (grupamentos -NH₂). Grupos amino podem ser incorporados a materiais porosos tanto por impregnação quanto por métodos de pós-funcionalização, além de métodos de co-condensação. Esses métodos, com destaque para a pós-funcionalização, são amplamente utilizados na preparação de materiais voltados para a captura de dióxido de carbono. Nesses materiais, a retenção de CO₂ ocorre por meio de quimissorção. Análises por espectroscopia no infravermelho indicam que, durante a adsorção, os grupamentos amino reagem quantitativamente com o CO₂, formando pares iônicos carbamato-amônio como espécies adsorvidas (MELLO *et al.*, 2011).

Na **Tabela 2**, são apresentadas propriedades de materiais MCM-41 modificados com aminas produzidos através de diferentes métodos de síntese e funcionalização.

Tabela 2 - Propriedades e síntese de materiais MCM-41 modificados com aminas.

Método	Amina	Área específica (m ² /g)	Tamanho do poro (nm)	Volume do poro (cm ³ /g)	Referência
Pós- funcionalização	3-(Aminopropil)triétiloxsilano (APTES)	17	-	0,04	MELLO, 2011
Impregnação	Polietilenoimina	24	-	0,012	RAO, 2018
Pós- funcionalização	APTES	736	-	0,369	RAO, 2018
Pós- funcionalização	Tetraetilenopentamina e 2-amino-2- metil-L-propanol	133	4,2	0,10	WANG, 2015
Pós- funcionalização	APTES	665	1,90	0,43	BARBOSA, 2021
Co-condensação	3-(Aminopropil)trimetóxisilano	257	0,86	0,225	ZELEŇÁK, 2019
Co-condensação	3- (Metilamino)propiltrimetóxisiloxano	176	0,81	0,136	ZELEŇÁK, 2019
Co-condensação	3- (fenilamino)propiltrimetóxisiloxano	374	0,94	0,198	ZELEŇÁK, 2019
Co-condensação	APTES	131,9	-	0,13	DA SILVA, 2019

De maneira geral, os materiais MCM-41 não-funcionalizados apresentam área específica elevada, em torno de 900 a 1000 m²/g. No entanto, após a funcionalização com aminas, esses valores de área tendem a diminuir significativamente, como observado nos trabalhos de Rao e Wang, nos quais há uma redução para valores entre 410 e 719 m²/g. O mesmo comportamento é observado no volume dos poros, que acompanha a redução da área, uma vez que a introdução dos grupos amina ocupa parte do espaço dos poros.

Os diâmetros dos poros antes e após a funcionalização permanecem relativamente constantes, situando-se entre 2,5 e 3,3 nanômetros. No caso das reações co-condensação, pode haver colapso da estrutura devido à sobrecarga de aminas, fenômeno evidenciado no estudo de Zeleňák, que relata perda de ordenação quando a concentração de amina ultrapassa 20 a 30 por cento.

Em termos de capacidade de adsorção de CO₂, os materiais funcionalizados por impregnação com o composto polietilenoimina, como aqueles preparados no estudo de Rao, apresentam as maiores capacidades, chegando a 3,53 mmol/g na pressão de 1 atm e temperatura

de 25 °C. Esse desempenho elevado se deve à maior quantidade de grupos amino presentes, embora essa mesma característica resulte em menor estabilidade térmica e capacidade de reuso. Materiais pós-funcionalizados, como os produzidos por Mello, Rao e Barbosa, apresentaram capacidades de adsorção mais baixas, variando entre 1,0 e 2,41 mmol/g (P = 1 atm e T = 25 °C), mas ofereceram melhor estabilidade estrutural, menor diminuição na capacidade de adsorção após ciclos de reuso. Dependendo do procedimento sintético, podem apresentar menor risco de obstrução dos poros como reportado por Rao e Barbosa. O trabalho de Wang demonstra uma estratégia eficaz para adsorção de CO₂ ao combinar dois tipos de aminas, tetraetilenopentamina e 2-amino-2-metil-L-propanol, o que levou à obtenção de altas capacidades de adsorção, atingindo, cerca de 3,01 mmol/g, junto a uma boa estabilidade após vários ciclos de adsorção e dessorção.

O método de co-condensação, explorado no trabalho de Zeleňák, permite uma melhor distribuição dos grupos funcionais no interior da matriz de sílica, evitando que os poros da sílica sejam obstruídos em uma etapa adicional de pós-funcionalização. Contudo, esse método apresenta limitações quando se busca incorporar altas quantidades de grupos amino, pois leva a destruição dos mesoporos e à formação de materiais amorfos ou com porosidade reduzida.

O estudo conduzido por da Silva oferece uma contribuição relevante ao mostrar que o controle do tempo de adição do agente funcionalizante, no caso o APTES, permite direcionar a funcionalização preferencialmente para a superfície externa das partículas de MCM-41, preservando assim a estrutura interna e minimizando a obstrução dos poros. Análises por microscopia eletrônica de transmissão, realizadas em materiais sintetizados com a adição do precursor de amina em diferentes etapas da síntese, mostraram que a introdução do APTES cerca de 90 minutos após o início da polimerização do TEOS favorece um crescimento mais ordenado da sílica, resultando em partículas mais homogêneas em tamanho e morfologia.

Em síntese, para aplicações que exigem alta capacidade de adsorção, o uso de impregnação é a estratégia mais eficaz, embora apresente desafios quanto à estabilidade. Por outro lado, para maior estabilidade térmica e de reuso, a pós-funcionalização é preferível, ainda que sacrifique parte da capacidade de captura. O método de co-condensação oferece uma solução intermediária, com boa distribuição dos grupos funcionais, mas limitado pela tendência de perda da estrutura mesoporosa em altas concentrações de amina. Estratégias híbridas, como a utilização combinada de diferentes aminas, apresentam-se como alternativas promissoras para superar essas limitações e otimizar tanto a capacidade de adsorção quanto a estabilidade dos materiais.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desse trabalho de conclusão de curso consiste na síntese *one-pot* de sílica mesoporosa do tipo MCM-41 funcionalizada com grupos amino com elevada área específica para captura de gás carbônico.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e funcionalizar em uma única etapa uma sílica mesoporosa do tipo MCM-41 funcionalizada com grupos aminopropilsilano (APTES), nomeada como MCM-41-NH₂) para ser avaliada em experimentos de captura de CO₂;
- avaliar a capacidade de adsorção de gás carbônico do material sintetizado, além de obter informações a respeito das características termodinâmicas de adsorção, como calores de adsorção e afinidade do material a diferentes gases (CO₂ e N₂).

4 METODOLOGIA

4.1 REAGENTES E EQUIPAMENTOS

4.1.1 Reagentes

Para a síntese dos materiais, foram utilizados metanol e etanol P.A. (Synth), hidróxido de sódio P.A. (Isofar), hexadeciltrimetilâmônio 98% (Sigma-Aldrich), tetraetilortosilicato 99,0% (Sigma-Aldrich) e (3-aminopropil)trietoxisilano 99% (Sigma-Aldrich).

4.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR)

Para a obtenção dos espectros FT-IR, utilizou-se espectrofotômetro Nicolet 6700 FT-IR (Thermo Scientific) localizado no Centro de Equipamentos Multiusuários (CEMIQ) do IQ-UFRJ. A varredura foi feita na região de 4000 a 400 cm⁻¹ e as pastilhas foram preparadas utilizando-se KBr.

4.1.3 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos utilizando-se um difratômetro Miniflex II (Micrometrics) localizado no Laboratório de Reatores, Cinética e Catálise (RECAT-UFF). A técnica utilizada foi a de pó, com valor de 2θ de 1,5 a 6 ° e passo de 0,05 °.

4.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

As análises foram realizadas em um equipamento DTG-60 (Shimadzu). As análises foram realizadas em ar atmosférico com aquecimento até 500 °C e rampa de 10 °C min⁻¹. Como porta-amostras foram utilizadas panelinhas de alumínio.

4.1.5 Adsorção de N₂

As análises foram realizadas em um equipamento ASAP 2020 PLUS (Micrometrics) localizado no Laboratório Multusuário de Caracterização de Materiais (LAMATE-UFF). Antes de cada análise, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento de 18 h a 120 °C. As áreas específicas foram obtidas através do método Brunauer–Emmett–Teller (BET). As medidas de volume total de poros e diâmetro de poros foram determinadas pelo método Barrett–Joyner–Halenda (BJH).

4.1.6 Adsorção de CO₂

As análises em baixa pressão, foram feitas no equipamento ASAP 2020 PLUS (Micrometrics). A adsorção em altas pressões foram estudadas no equipamento de quimissorção PCT-Pro da marca Setaram. Tanto para os experimentos em baixa como em alta pressão, antes de cada análise, aproximadamente 0,1 g de cada amostra foi submetido a um pré-tratamento de 18 h a 140 °C para dessorção de água e gases presentes nos poros dos materiais. Esses equipamentos estão localizados localizado no Laboratório Multusuário de Caracterização de Materiais (LAMATE-UFF).

4.1.7 Espectroscopia de Refletância Difusa na Região do Infravermelho (DRIFTS)

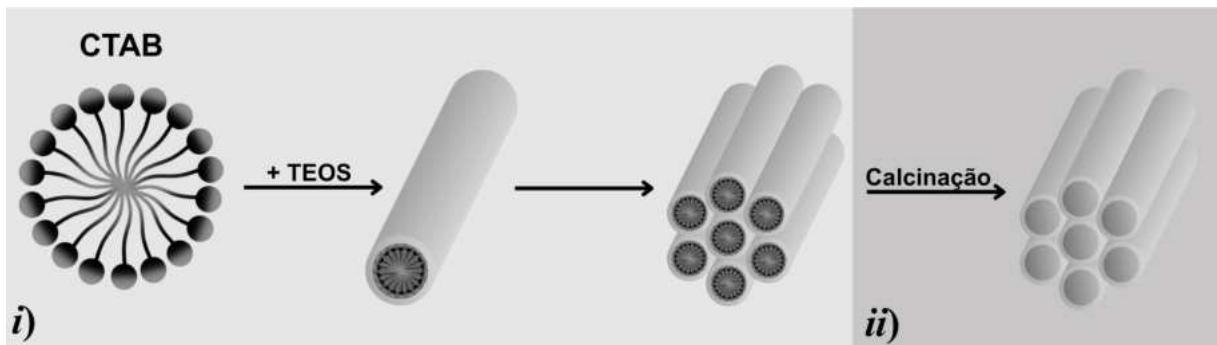
Experimentos de espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho (DRIFTS) foram realizados em um espectrofotômetro Vertex 70 (Bruker), localizado no Laboratório de Reatores, Cinética e Catálise (RECAT-UFF), equipado com um acessório de refletância (Harrick) contendo uma câmara de reação HVC-DRP-4 (Harrick) e janelas de ZnSe. Antes de cada experimento, as amostras foram previamente secas *in situ* a 100 °C sob fluxo de hélio (He) por 15 minutos e, em seguida, resfriadas até cerca de 30 °C, quando o interferograma de fundo (*background*) foi coletado sob fluxo de He. Em seguida, as amostras foram expostas a um fluxo de CO₂ (30 mL min⁻¹) por 15 minutos. Posteriormente, o fluxo foi alterado para He e o espectro no tempo de 0 min foi coletado. Ao final dessa medição (aproximadamente 47

segundos), foram coletados espectros no intervalo de tempo de 2-20 min, utilizando KBr como *background*.

4.2 SÍNTESE DA MCM-41

A sílica MCM-41 foi sintetizada em duas etapas: *i*) a formação das paredes da sílica, utilizando o surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como agente direcionador de estrutura (MCM-41-@CTAB); e *ii*) remoção do CTAB por calcinação. A representação da síntese está apresentada na **Figura 8**.

Figura 8 - Síntese da MCM-41 em duas etapas: *i*) formação da sílica e *ii*) remoção do surfactante.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.1 Síntese da MCM-41@CTAB

A MCM-41@CTAB foi sintetizada pelo método descrito por da Silva *et al.* (2022). Em um bêquer de 500 mL, adicionou-se 240 mL de água ultrapura (Milli-Q). Sob agitação magnética (1500 rpm), adicionou-se 0,5 g (1,37 mmol) de CTAB. Em seguida, adicionou-se 1,75 mL de uma solução 2 mol L⁻¹ de hidróxido de sódio (NaOH). A temperatura foi elevada a 80 °C e, com a ajuda de uma pipeta de Pasteur, foram adicionados 2,5 mL de TEOS (11,2 mmol) gota-a-gota. O sistema foi mantido sob agitação e temperatura constantes por 2 h, e a mistura reacional foi filtrada por gravidade ainda quente, sendo o sólido obtido lavado três vezes com 10 mL de etanol. O composto foi transferido para um vidro de relógio e colocado na estufa a 80 °C até que estivesse seco, obtendo-se 1,73 g de um sólido branco.

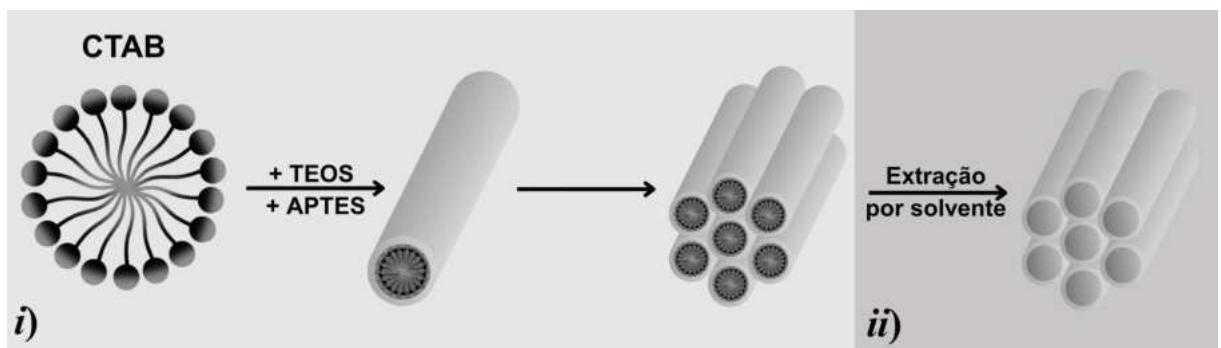
4.2.2 Retirada do CTAB (MCM-41@CTAB)

Em um cadinho de porcelana, colocou-se a MCM-41@CTAB e o recipiente foi levado à mufla, sendo aquecido a 200 °C. A cada hora, a temperatura foi elevada em 100 °C até atingir o patamar de 600 °C, sendo mantido nessa temperatura por 2 h. Foram obtidos 1,40 g de um sólido branco (MCM-41).

4.3 SÍNTESE DA MCM-41-NH₂ (MÉTODO ONE-POT)

Para a síntese da MCM-41-NH₂, utilizou-se brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como agente direcionador de estrutura, tetraortoetilsilicato (TEOS) como precursor de sílica e (3-aminopropil)trietoxisilano (APTES) como fonte de amina (*i*). O procedimento de remoção do CTAB foi realizado através de extração por solvente (*ii*). A representação da síntese da MCM-41-NH₂ está apresentada na **Figura 9**.

Figura 9 - Síntese da MCM-41-NH₂ em duas etapas: *i*) formação da sílica e *ii*) remoção do surfactante.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3.1 Síntese MCM-41-NH₂@CTAB

Para a síntese da MCM-41-NH₂@CTAB, foi utilizada uma adaptação do método descrito por da Huh *et al.* (2003). Em um bêquer de 1 L, foram adicionados 480 mL de água Milli-Q, em seguida, sob agitação magnética, (1500 rpm) foram adicionados 2,0 g (5,49 mmol) de CTAB. Em seguida, adicionou-se 7,0 mL de uma solução 2 mol L⁻¹ de NaOH e elevou-se a temperatura a 80 °C, sendo o sistema mantido nessas condições por 30 min. Ao final desse período, foi aferido o pH do meio, sendo o valor registrado de 12,3. Paralelamente, foi obtida uma mistura contendo 10,00 mL (44,83 mmol) de TEOS e 1,42 mL (5,74 mmol) de APTES. Essa mistura foi adicionada gota a gota, com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, à solução contendo CTAB e NaOH.

Após a adição, o sistema foi mantido em agitação (1500 rpm) e temperatura de 80 °C por 2 h. Por fim, a mistura reacional foi filtrada ainda quente por gravidade e o sólido foi lavado, de forma intercalada, três vezes com 10 mL de água ultrapura e três vezes com 10 mL de metanol. O papel de filtro foi colocado na estufa a 60 °C até que estivesse seco, dando origem à MCM-41-NH₂@CTAB. Nesta síntese foram obtidos 8,42 g de um sólido branco.

4.3.2 Retirada do CTAB (MCM-41-NH₂@CTAB)

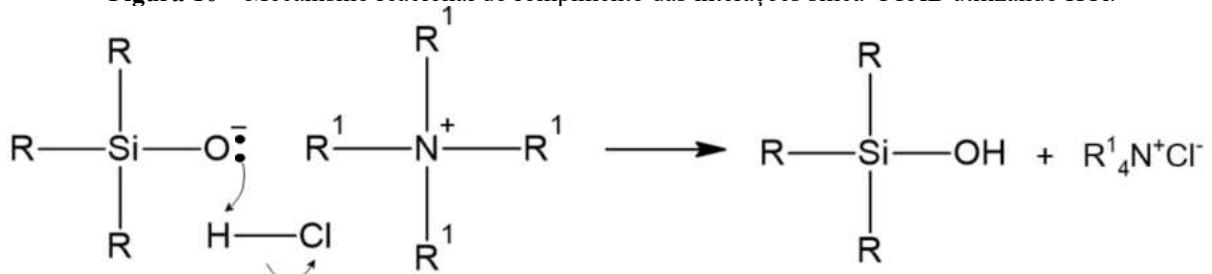
Em um balão de fundo redondo de 250 mL, foram adicionados 100 mL de metanol e 1,00 mL de HCl concentrado. Em seguida, sob agitação magnética, adicionou-se 1,0 g da MCM-41-NH₂@CTAB. O sistema foi aquecido até temperatura de refluxo e mantido nessas condições por cerca de 6 h, sendo filtrado em seguida. O produto foi lavado três vezes, de maneira alternada, com 10 mL de água ultrapura e três vezes com 10 mL de metanol. Em seguida, o papel de filtro foi colocado na estufa a 60 °C até que estivesse seco, gerando o 6,79 g de um sólido branco, nomeado MCM-41-NH₂.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas duas sínteses (MCM-41 e MCM-41-NH₂), o CTAB foi utilizado como agente direcionador de estrutura para a formação dos canais, que são responsáveis pela estrutura porosa da sílica. Na síntese da MCM-41, o CTAB foi removido por calcinação. Para evitar a decomposição violenta da matéria orgânica, gerando pressão dentro dos poros e uma possível destruição deles, o material MCM41@CTAB foi calcinado primeiro a 100 °C por 1 h e depois a temperatura foi aumentada a 600 °C em uma taxa de aquecimento lenta de 1,67 °C min⁻¹.

A síntese da MCM-41-NH₂ foi realizada pelo método *one-pot*, em que foi utilizado CTAB e uma solução de concentração de 15% (v/v) de APTES/TEOS. O APTES foi utilizado como fonte de amina (-NH₂), TEOS como precursor de sílica e o CTAB como agente direcionador de estrutura. Para a remoção do CTAB, optou-se pela extração por solvente, utilizando-se uma solução de metanol e HCl, visando preservar os grupamentos amino, que poderiam ser degradados caso fosse adotado o processo de calcinação. Neste método, o ácido protona os ânions silanolatos, rompendo a interação iônica com os grupos amônio do CTAB (**Figura 10**).

Figura 10 – Mecanismo reacional do rompimento das interações sílica-CTAB utilizando HCl.



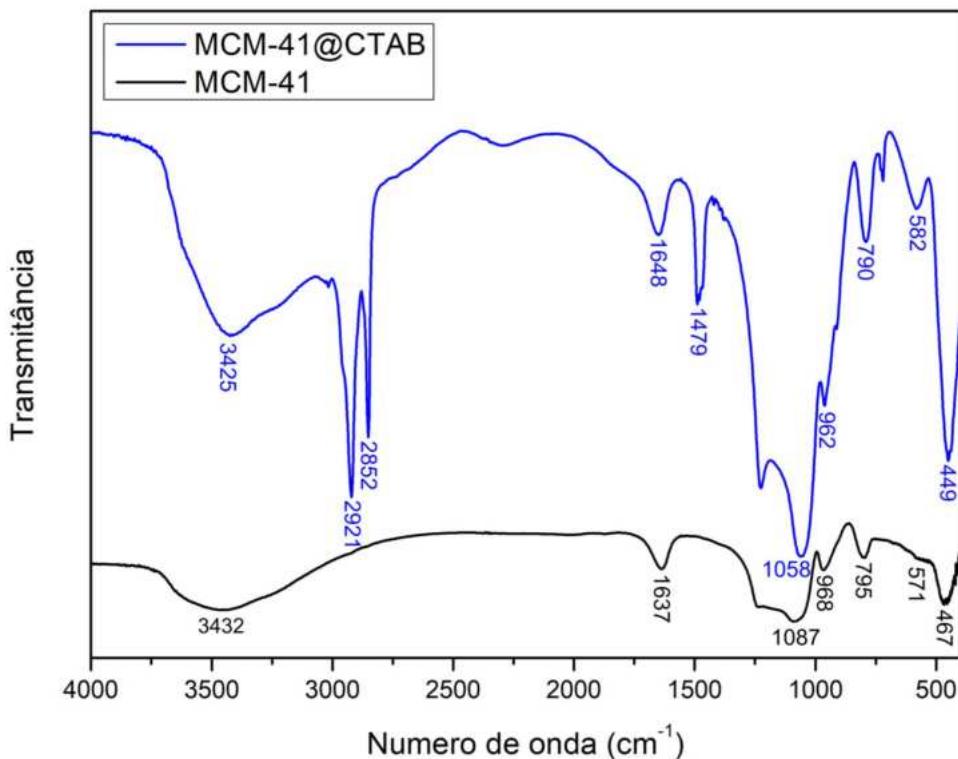
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

5.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

No espectro de infravermelho da MCM-41@CTAB (**Figura 11**), observa-se a presença de bandas relacionadas à presença de água, grupos silanóis e siloxanos. A banda em 3425 cm^{-1} está associada ao estiramento da ligação O-H, enquanto a banda em 1648 cm^{-1} corresponde à deformação angular H-O-H. Entre os sinais atribuídos aos grupos inorgânicos da estrutura, destacam-se: o estiramento assimétrico do grupo Si-O-Si em 1058 cm^{-1} , o estiramento da ligação Si-OH em 962 cm^{-1} , e o estiramento simétrico do grupo Si-O-Si em 790 cm^{-1} . Além disso, há a presença de uma banda de deformação angular do grupo Si-O em 582 cm^{-1} e outra de Si-O-Si em 449 cm^{-1} (XU *et al.*, 2018). O espectro da MCM-41@CTAB também apresenta bandas em 2921 cm^{-1} e 2852 cm^{-1} , correspondentes aos estiramentos assimétrico e simétrico dos grupos CH₂, respectivamente. A banda em 1479 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação C-N (ENACHE *et al.*, 2018). As bandas do grupamento N-H que deveriam ser observadas por volta de 3431 cm^{-1} não foram observadas, provavelmente devido a presença de ligações de hidrogênio com moléculas de água e silanóis, que levam ao alargamento das bandas nessa região. (ZHU *et al.*, 2014).

No espectro da MCM-41 (**Figura 11**) foram observadas as mesmas vibrações para os grupos inorgânicos, com $\nu_{\text{O-H}}$ em 3432 cm^{-1} , $\delta_{\text{H-O-H}}$ H-O-H em 1637 cm^{-1} , $\nu_{\text{as/s Si-O-Si}}$ em $1058/790\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{Si-OH}}$ em 968 cm^{-1} , $\delta_{\text{Si-O}}$ em 571 cm^{-1} e $\delta_{\text{Si-O-Si}}$ em 467 cm^{-1} . Porém, a ausência de bandas relativas a grupos orgânicos observadas para o seu precursor (MCM-41@CTAB), indica que todo o CTAB foi extraído na etapa de calcinação.

Figura 11 - Espectros de infravermelho da MCM-41@CTAB e da MCM-41.



No espectro de infravermelho da MCM-41-NH₂@CTAB (**Figura 12**) podem ser observadas bandas relativas aos grupos orgânicos do CTAB em 2921, 2850 e 1465 cm^{-1} , como pode ser observado na **Figura 12**. O espectro relativo à MCM-41-NH₂ obtida pelo método *one-pot* (**Figura 12**) apresenta bandas referentes a grupos orgânicos em 2924 cm^{-1} e 2852 cm^{-1} , correspondentes aos estiramentos assimétrico e simétrico dos grupos CH₂, respectivamente. A banda em 1458 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação C-N (ZHU *et al.*, 2014). A região destacada pelo ombro em 3431 cm^{-1} é formada pelos estiramentos das ligações N-H, SiO-H e ligações de hidrogênio com moléculas de água. A ausência de bandas relativas ao grupo CTAB sugere que esse composto foi totalmente removido dos poros da sílica durante a etapa de extração por solvente. A **Tabela 3** apresenta o resumo das atribuições dos espectros na região do infravermelho para os materiais sintetizados.

Figura 12 - Espectros de infravermelho da MCM-41@CTAB e da MCM-41.

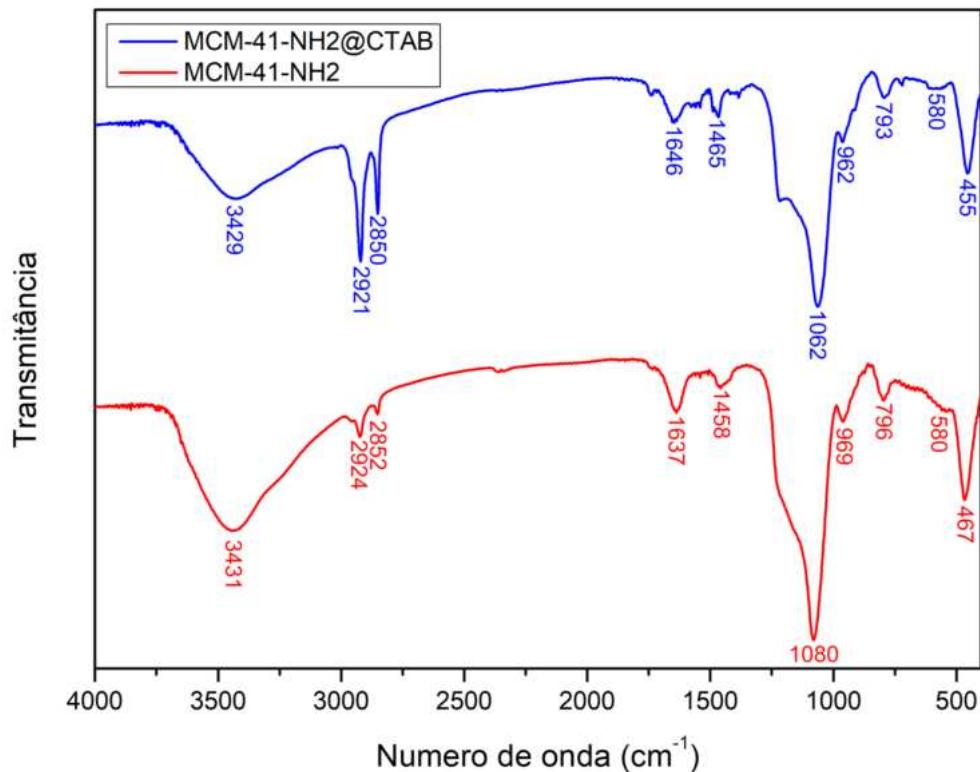


Tabela 3 – Assinalamento de bandas para os materiais sintetizados.

Material/Vibração (cm ⁻¹)	ν_{O-H}	δ_{H-O-H}	$\nu_{as/s} Si-O-Si$	ν_{Si-OH}	δ_{Si-O}	$\delta_{Si-O-Si}$	$\nu_{as/s} CH_2$	ν_{C-N}
MCM-41@CTAB	3425	1648	1058/790	962	582	449	2921/2852	1479
MCM-41	3432	1637	1087/795	968	571	467	-	-
MCM-41- NH₂@CTAB	3429	1646	1062/793	962	580	455	2921/2850	1465
MCM-41-NH₂	3431	1637	1080/796	960	542	467	2924/2852	1458

5.1.2 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X da MCM-41 e da MCM-41-NH₂ estão apresentados nas **Figuras 13 e 14**, respectivamente. No difratograma da MCM-41 (**Figura 13**), observam-se picos nas posições de $2\theta = 2,15; 3,85$ e $4,65$ ° referentes aos planos (100), (110) e (200). O plano (100) corresponde à distância entre o centro dos poros do material. Sua intensidade reflete o comprimento dos canais hexagonais. Os planos (110) e (200) correspondem à estrutura hexagonal característica da MCM-41 (BECK *et. al*, 1992). No difratograma da MCM-41-NH₂ (**Figura 14**), pode-se observar a presença dos mesmos planos (100), (110) e (200) nas posições

de $2\theta = 2,06$; $3,52$ e $4,08$ $^{\circ}$ característicos da estrutura hexagonal de MCM-41, indicando que os materiais apresentam a mesma estrutura.

Figura 13 - Difratograma de raios X da MCM-41.

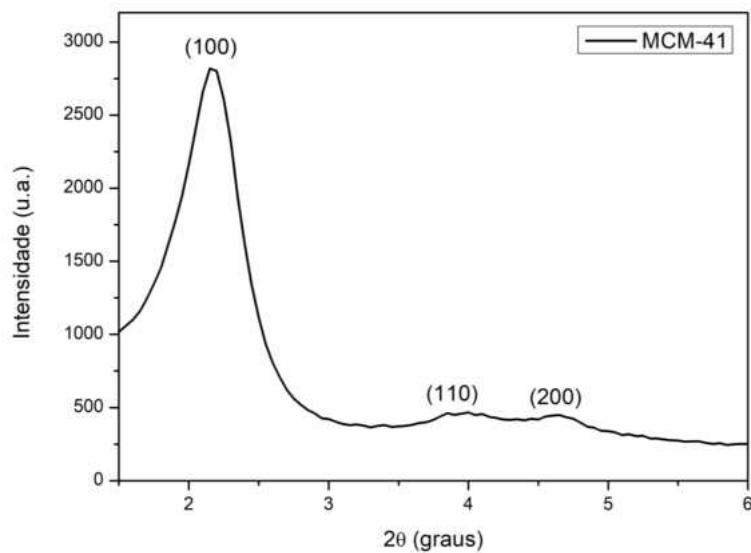
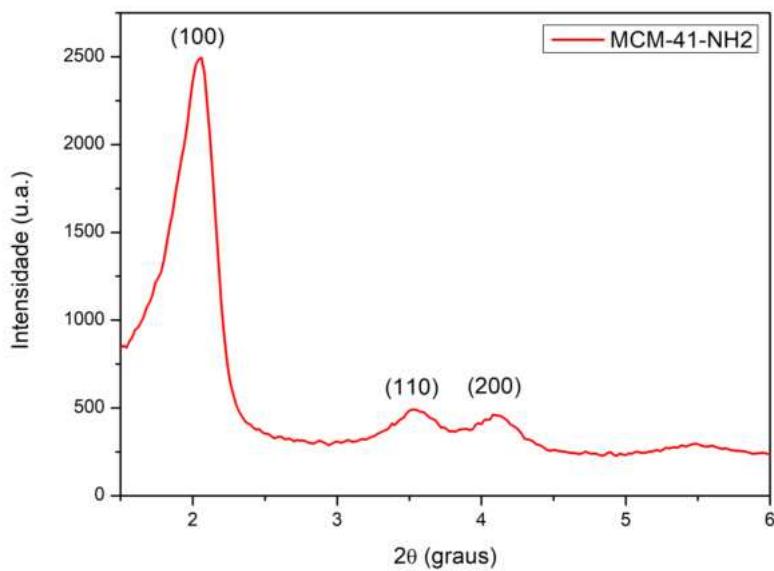


Figura 14 - Difratograma de raios X da MCM-41-NH₂.



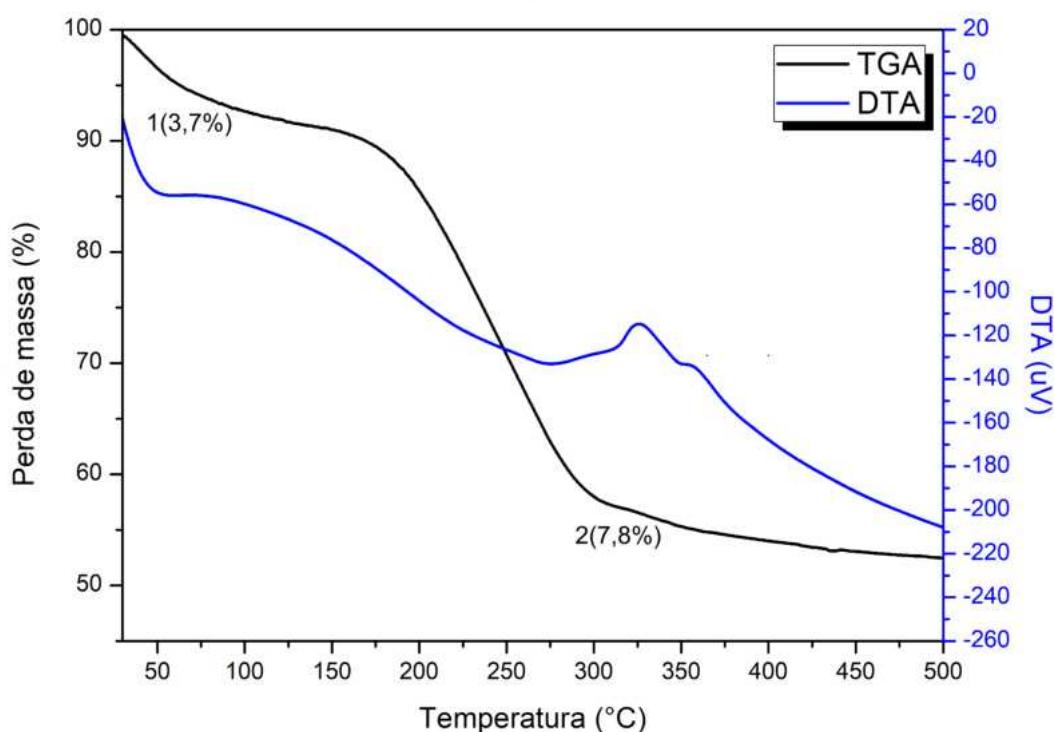
5.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

As curvas TGA e DTA do material MCM-41@CTAB estão apresentadas na **Figura 15**. Em 60 $^{\circ}$ C observa-se um evento endotérmico atribuído a dessorção de água, acompanhado por uma perda de massa de 3,7%. A característica endotérmica da dessorção de moléculas de água é esperada pois envolve apenas a absorção de energia necessária para o rompimento de

interações intermoleculares, do tipo ligações de hidrogênio, que são formadas entre os silanóis da sílica e as moléculas de água adsorvidas.

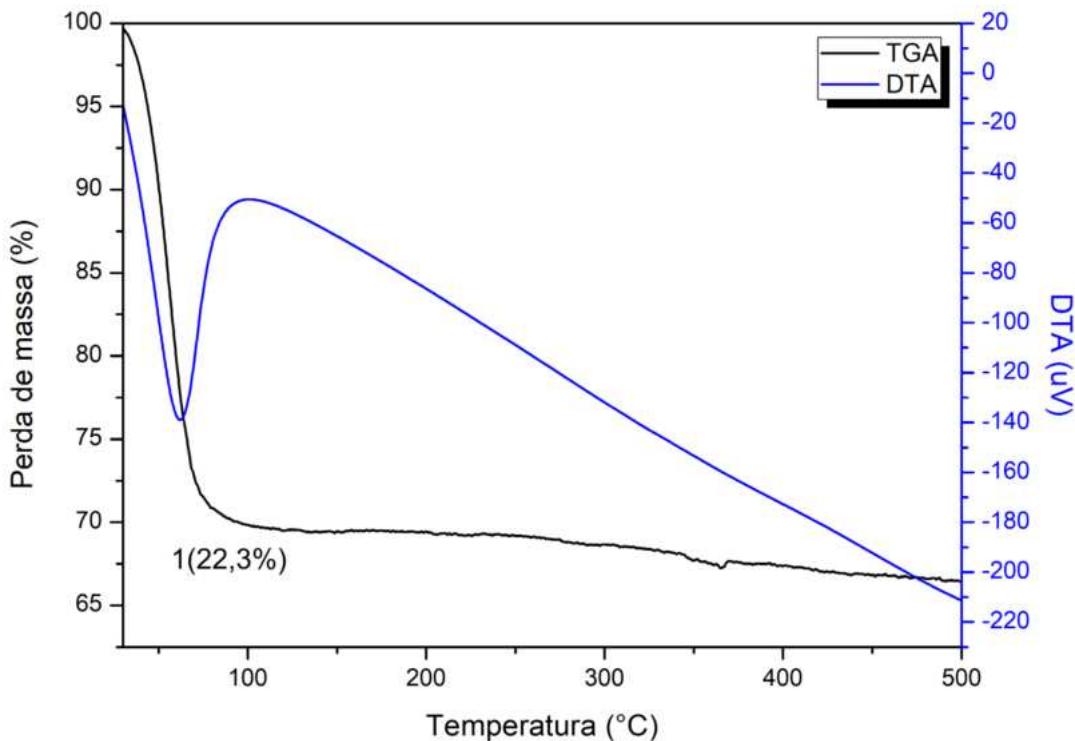
Eventos exotérmicos são observados nas temperaturas de 297, 323 e 355 °C, indicando que a decomposição térmica do CTAB ocorre em três etapas distintas. A perda de massa total decorrente dessas decomposições foi de aproximadamente 7,8%. Este estudo foi utilizado principalmente para a escolha da temperatura de calcinação e rampa de aquecimento da MCM-41@CTAB.

Figura 15 - Curvas de TGA e DTA da MCM-41@CTAB.



As curvas de TGA e DTA da MCM-41 estão apresentadas na **Figura 16**. Observa-se um evento endotérmico em torno de 60 °C, acompanhado por uma perda de massa de 22,3%, atribuída à dessorção de moléculas de água adsorvidas. A ausência dos eventos de decomposição térmica em 297-355 °C, observados na análise do material MCM-41@CTAB (**Figura 15**), indica que o CTAB previamente presente nos poros da sílica foi completamente removido.

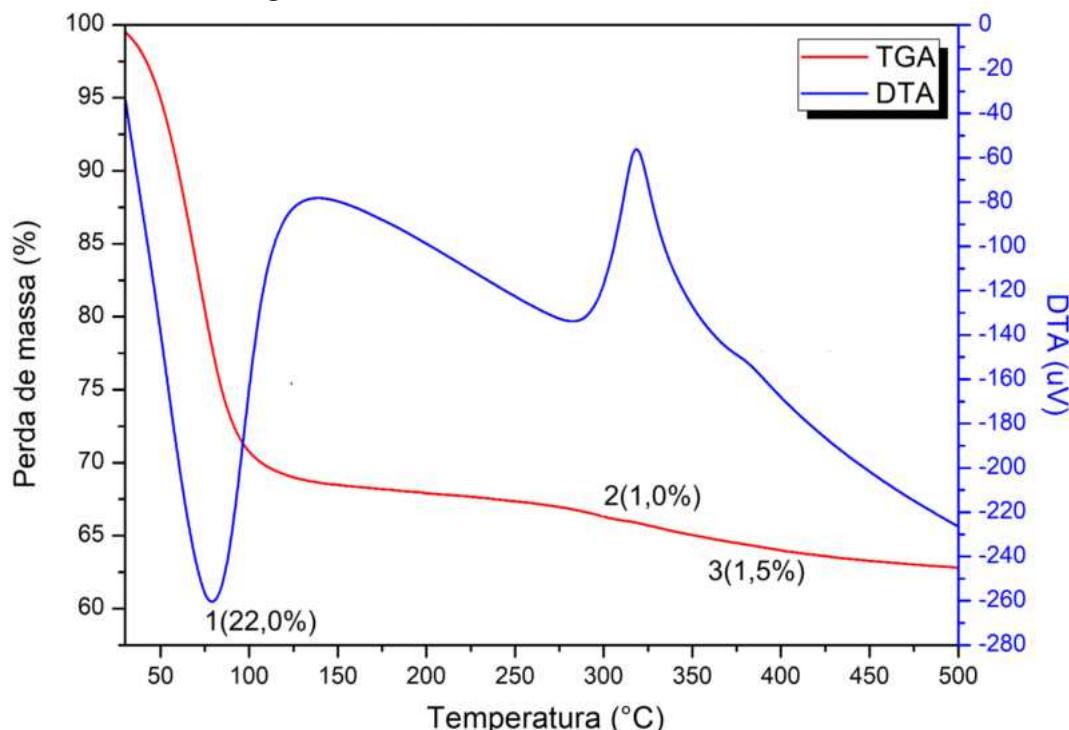
Figura 16 - Curvas de DTA e TGA da MCM-41.



Análise térmica do material MCM-41-NH₂ (**Figura 17**) apresenta um pico endotérmico em 75 °C atribuído à perda de água adsorvida, a qual corresponde a 22% da massa inicial. Quando comparado à MCM-41, a maior temperatura de dessorção de moléculas de água indica a presença de interações mais fortes da água com a MCM-41-NH₂. Isso é devido à maior basicidade dos grupos amino, presentes na MCM-41-NH₂, quando comparados aos grupos silanóis da MCM-41. Foi observada também uma perda exotérmica centrada em 318 °C, atribuída à decomposição dos grupamentos amino e do esqueleto carbônico do grupo aminopropil.

Neste material, o CTAB foi removido pelo método de extração com solvente, não passando por calcinação, como ocorreu na MCM-41. O DTA da MCM-41-NH₂ apresenta uma perda de massa de 2,5% em dois eventos exotérmicos em 318 e 378 °C. O padrão de decomposição diferente do observado no TGA da MCM-41@CTAB (**Figura 17**) indica que a matéria orgânica que está sendo decomposta não pode ser atribuída ao CTAB, pois a decomposição do surfactante ocorre em três eventos exotérmicos. Estes resultados mostram que todo CTAB foi removido dos poros da MCM-41-NH₂ durante a etapa de extração com solvente.

Figura 17 - Curvas de DTA e TGA da MCM-41-NH₂.

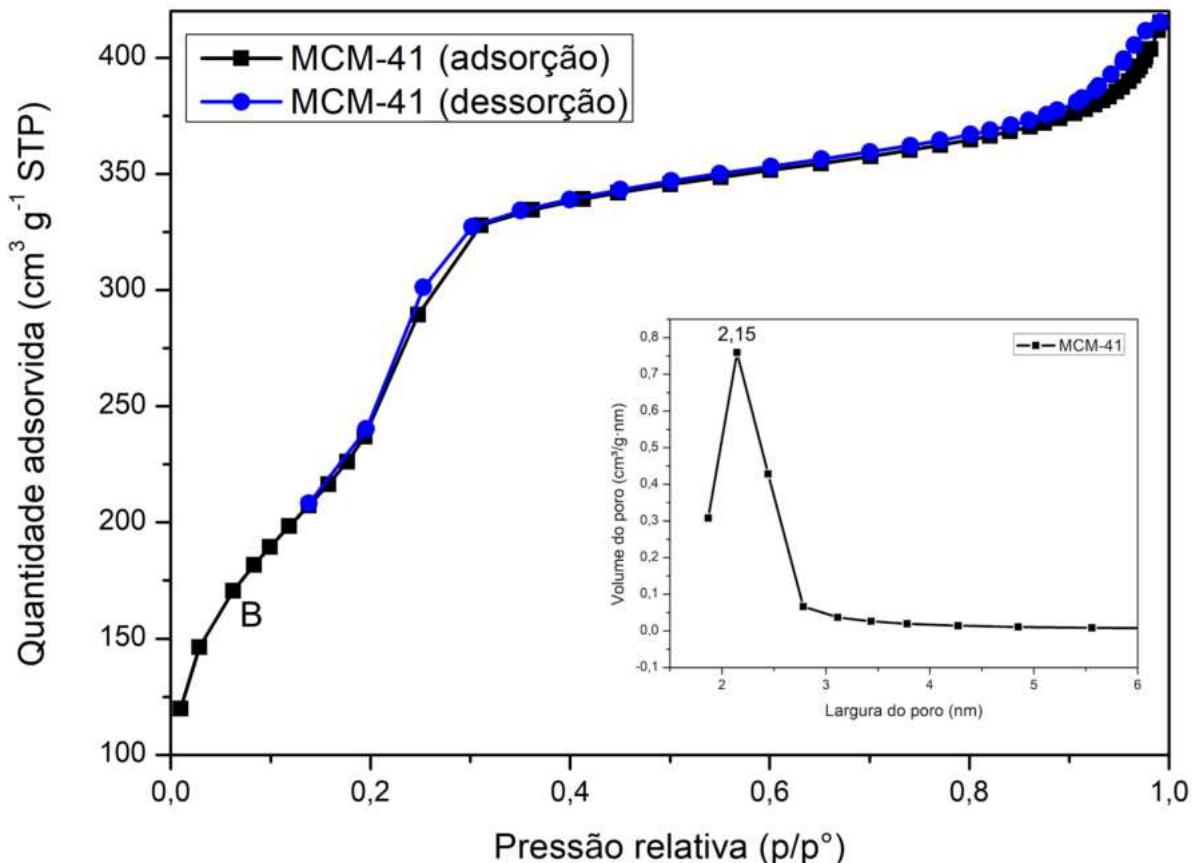


5.1.4 Adsorção de nitrogênio

A curva de adsorção/dessorção de N₂ do material MCM-41 (Figura 18) exibe um perfil do tipo IV, característico de materiais mesoporosos. Em baixas pressões, a isoterma do tipo IV apresenta uma curvatura côncava, indicando a ocorrência da adsorção em monocamada e multicamada. O ponto em que a isoterma passa a apresentar um formato côncavo, denominado Ponto B, marca o preenchimento completo da monocamada e o início da formação de multicamadas. Além da presença do ponto B, isotermas do tipo IV podem apresentar histerese, cujo formato está relacionado à geometria dos poros. (SING *et al.*, 1985). O formato dessa isoterma está em consonância com os resultados reportados por outros autores para o material MCM-41 (DOS SANTOS *et al.*, 2015; USTINOV *et al.*, 2009; PRISK *et al.*, 2014).

Através do método de BET (Brunauer-Emmett-Teller), obteve-se um valor de área específica de 777,6 m²/g. A distribuição de tamanhos de poros obtida pelo método BJH mostram poros centrados em 2,15 nm, com tamanho médio de 2,72 nm. Pelo método BJH também foi obtido o valor de volume médio de poros de 0,619 cm³/g.

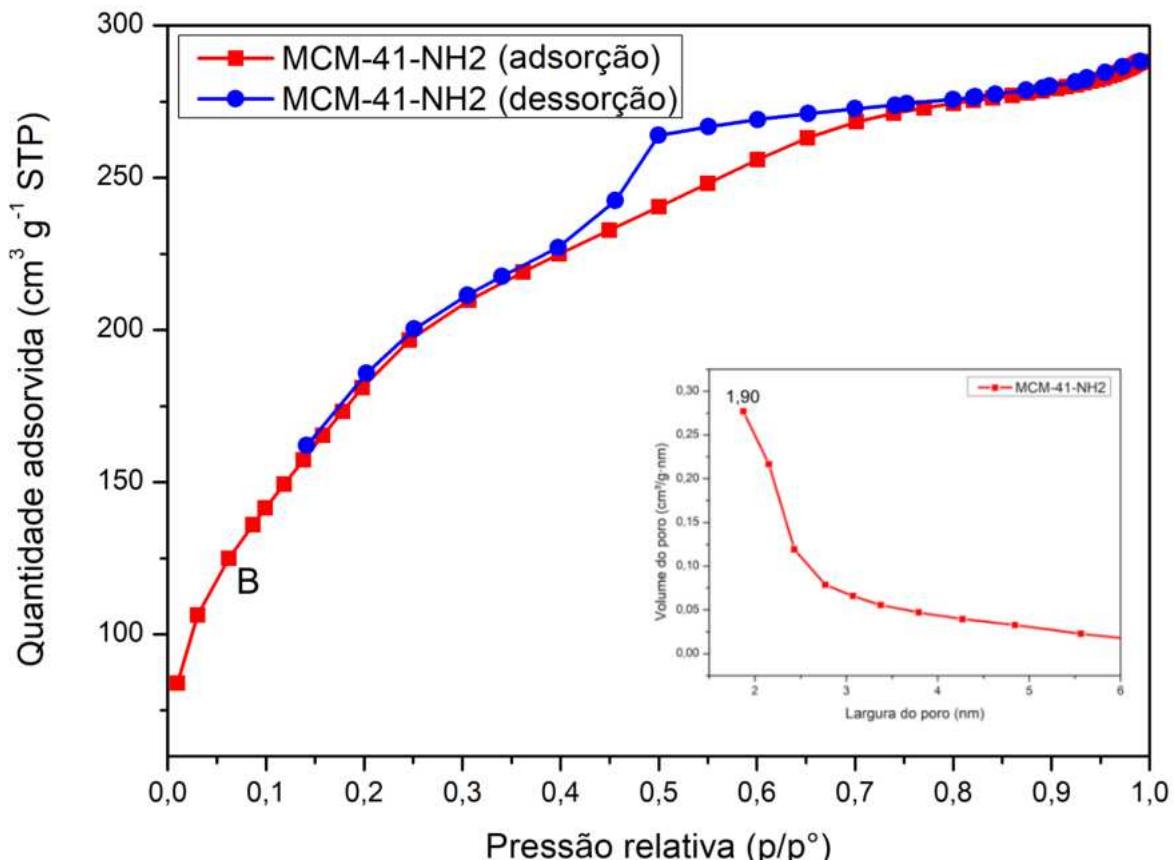
Figura 18 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para a MCM-41.



Os estudos de fisissorção de nitrogênio do material MCM-41-NH₂ (**Figura 19**) apresentam curva tipo IV, com histerese H2(a), indicando uma distribuição grande de tamanho de poros (SUJAN *et al.*, 2019). O método BJH apresentou curva de distribuição indicando a presença de poros menores do que 1,9 nm, com tamanho médio de 2,90 nm. Isso ocorre pois a técnica de BJH apresenta uma limitação para poros menores que 2 nm. O volume de poros obtido pelo método de BJH foi de 0,372 cm³/g. O valor de área específica obtida pelo método BET foi de 587,3 m²/g. Esse valor mostra uma pequena diferença em relação ao valor de 777,6 m²/g obtido para a MCM-41, demonstrando que o método de síntese e funcionalização da MCM-41 em uma única etapa resulta em um material híbrido inorgânico-orgânico com pouca redução em suas propriedades texturais.

Além disso, observa-se que os valores de área específica e volume de poros são superiores aos publicados por ZELEŇÁK *et al.*, 2019, de 257 m²/g, 0,225 cm³/g, respectivamente; e reportados por DA SILVA *et al.*, 2019, de 131,9 m²/g e 0,13 cm³/g, respectivamente, que sintetizaram esse mesmo material (MCM-41-NH₂) pelo método *one-pot*.

Figura 19 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para a MCM-41-NH₂.



5.2 ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE CO₂

5.2.1 Estudos comparativos de adsorção

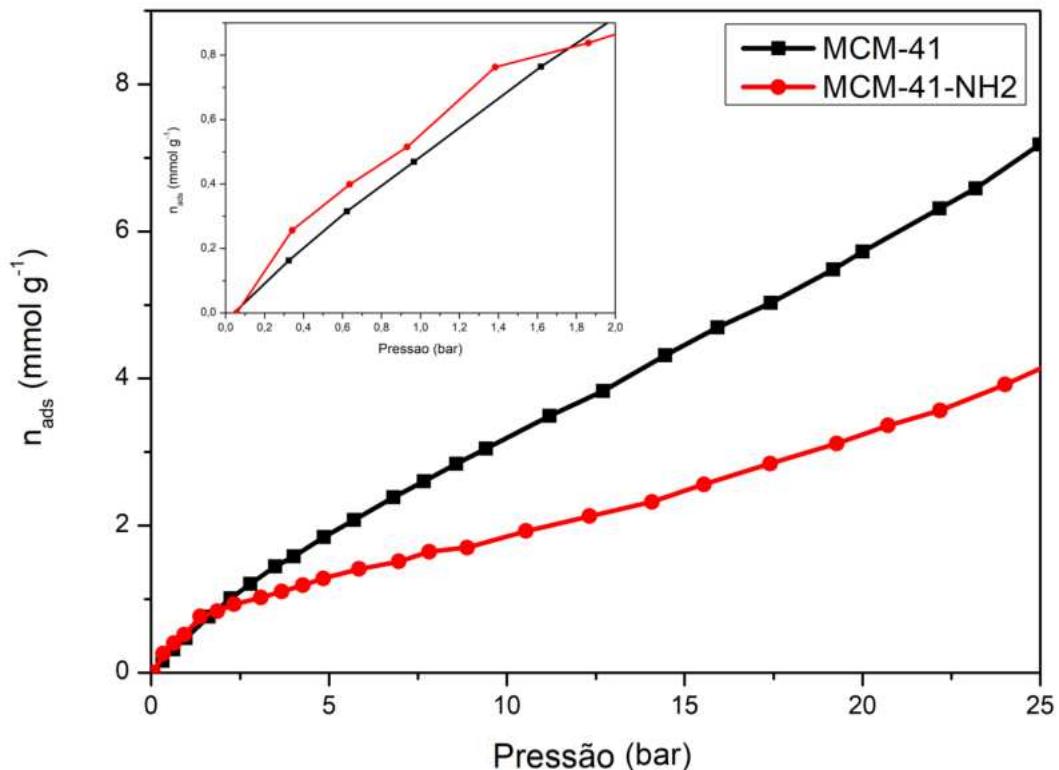
A **Figura 20** mostra as isotermas de adsorção de CO₂ a 25 °C para a MCM-41 e para a MCM-41-NH₂. O material MCM-41-NH₂ apresentou capacidade de adsorção de 0,556 mmol g⁻¹ a 1 bar, enquanto, nessa mesma pressão, o material MCM-41 adsorveu 0,482 mmol g⁻¹. Quando comparado à MCM-41, a maior adsorção de CO₂ do material MCM-41-NH₂ pode ser atribuída a mecanismos de quimissorção devido à presença de grupos amino na superfície do material que podem reagir com o gás carbônico (HUANG *et al.*, 2021; FURTADO *et al.*, 2021; FU *et al.*, 2021).

Quando comparado a outras MCM-41 com grupos amino sintetizadas pelo método *one-pot*, a MCM-41-NH₂ apresentou capacidade de adsorção semelhante a 25 °C e 1 atm. O trabalho de Zeleňák *et al.* produziu três MCM-41 funcionalizadas com diferentes aminas, apresentando capacidades de adsorção de 0,54 mmol/g (3-(fenilamino)propiltrimetoxisiloxano), 0,65 mmol/g (3-(metilamino)propiltrimetoxisiloxano) e 0,67 mmol/g (APTES). Para materiais preparados pelo método de pós-funcionalização, os produzidos por Mello *et al.*, Rao *et al.* e Barbosa *et al.*,

apresentaram capacidades de adsorção de CO₂ entre 1,0 e 2,41 mmol/g a 25 °C e 1 atm. A maior adsorção reportada por esses autores, quando comparado a MCM-41-NH₂ produzida no presente trabalho, sugere que os métodos de pós-funcionalização fornecem um maior número de grupos amino para adsorção de CO₂. Provavelmente, isso ocorre pois uma parcela dos grupos aminos adicionados durante a síntese MCM-41-NH₂ são incorporados na estrutura e não estão acessíveis para a reação com o gás carbônico.

Em altas pressões, o material MCM-41-NH₂ apresenta menor capacidade de adsorção de CO₂ em comparação à MCM-41 pura (**Figura 20**). Isso provavelmente se deve à redução do volume de poros nos materiais funcionalizados, o que pode aumentar a resistência à difusão do CO₂ para o interior dos poros. Dessa forma, em altas pressões, os perfis das isotermas refletem predominantemente um processo de fisissorção (RIBEIRO *et al.*, 2024).

Figura 20 - Isotermas de adsorção de gás carbônico para a MCM-41 e MCM-41-NH₂ a 25 °C.



5.2.2 Investigação dos mecanismos de adsorção de CO₂ por DRIFTS

Estudos de espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho (DRIFTS) foram realizados com o objetivo de entender as interações que ocorrem entre as moléculas de CO₂ e a superfície dos materiais MCM-41 e MCM-41-NH₂.

A **Figura 21** apresenta os espectros da MCM-41 e MCM41-NH₂ coletados ao final do período de adsorção de CO₂. Nos espectros dos dois materiais, observa-se uma banda em 2345 cm⁻¹ que é devido ao estiramento assimétrico do CO₂ atribuído à presença de CO₂ gasoso livre e fisissorvido (NAKAMOTO, 2009). A região de 3500 a 3700 cm⁻¹ apresenta bandas de combinação (2v₂ + v₃) e (v₁ + v₃) relativas ao CO₂ fisissorvido (RIBEIRO *et al.*, 2024). No espectro da MCM-41-NH₂, podem ser observadas bandas relativas à formação de espécies carbamato (NCOO⁻) (WILFONG *et al.*, 2014). Em 1365 cm⁻¹, há uma banda associada ao estiramento da ligação C-N. Bandas em 1504 e 1543 cm⁻¹ estão associadas aos estiramentos simétrico e assimétrico C-O do grupo COO⁻ (WILFONG *et al.*, 2014). Bandas relativas à formação do íon amônio (R-NH₃⁺) aparecem em 1630 cm⁻¹ e na região de 3000 a 3500 cm⁻¹ (NAKAMOTO, 2009). Devido à ligação C-N do grupo NH₃⁺, esse íon apresenta o grupo de ponto C_{3v} sendo a banda 1630 cm⁻¹ atribuída ao modo vibracional E, uma deformação angular NH₃, enquanto a região de 3000 a 3500 cm⁻¹ apresenta bandas relativas aos modos vibracionais A₁ e E, que estão associados aos estiramentos simétrico e assimétrico do grupo NH₃ (NAKAMOTO, 2009). As bandas relativas aos modos de interação do CO₂ com os materiais MCM-41 e MCM-41-NH₂ estão apresentadas na **Tabela 4**.

Na **Figura 22**, observa-se o mecanismo proposto para a captura de gás carbônico pelas aminas primárias do material MCM-41-NH₂.

Figura 21 - Espectros de DRIFTS para os materiais MCM-41 e MCM-41-NH₂.

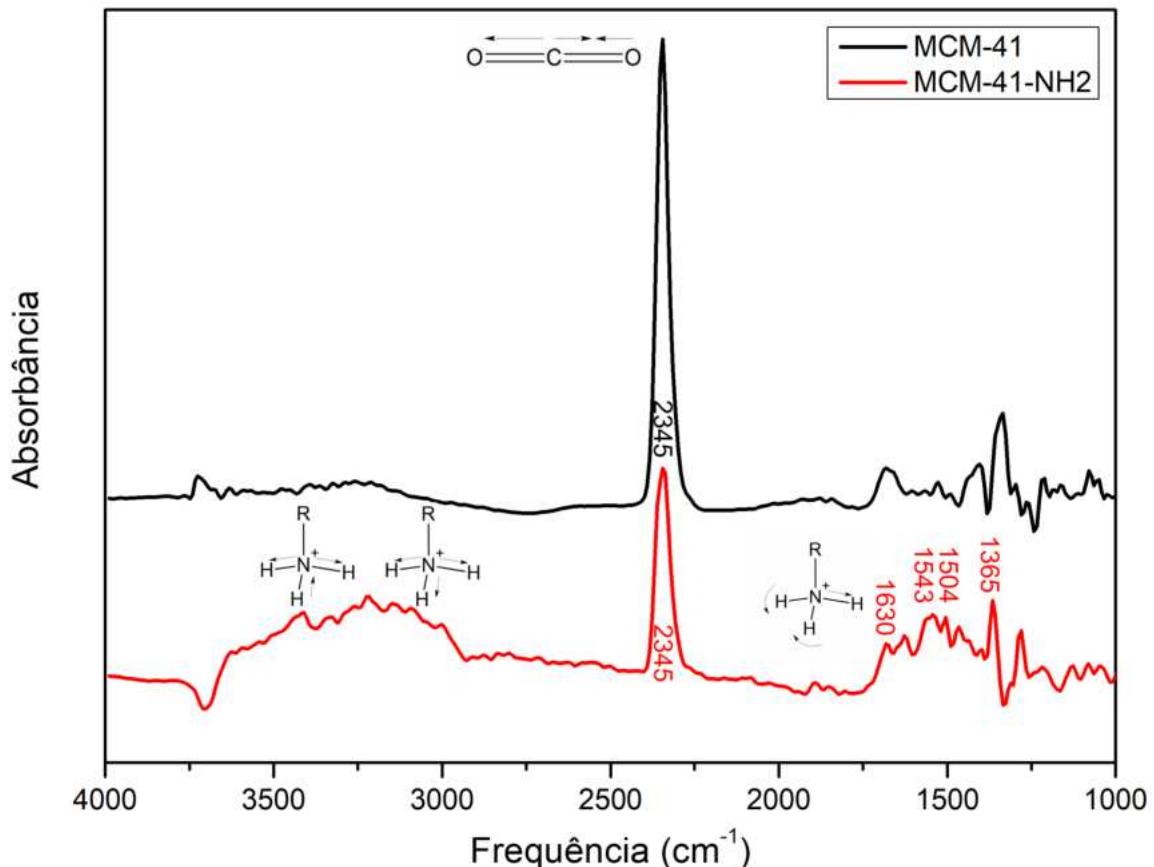
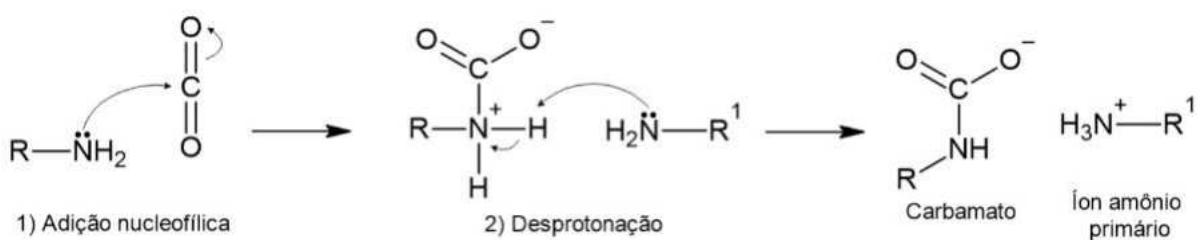


Figura 22 - Mecanismo reacional para a captura de gás carbônico pelas aminas primárias.



Fonte: Adaptado de WILFONG *et al.*, 2014.

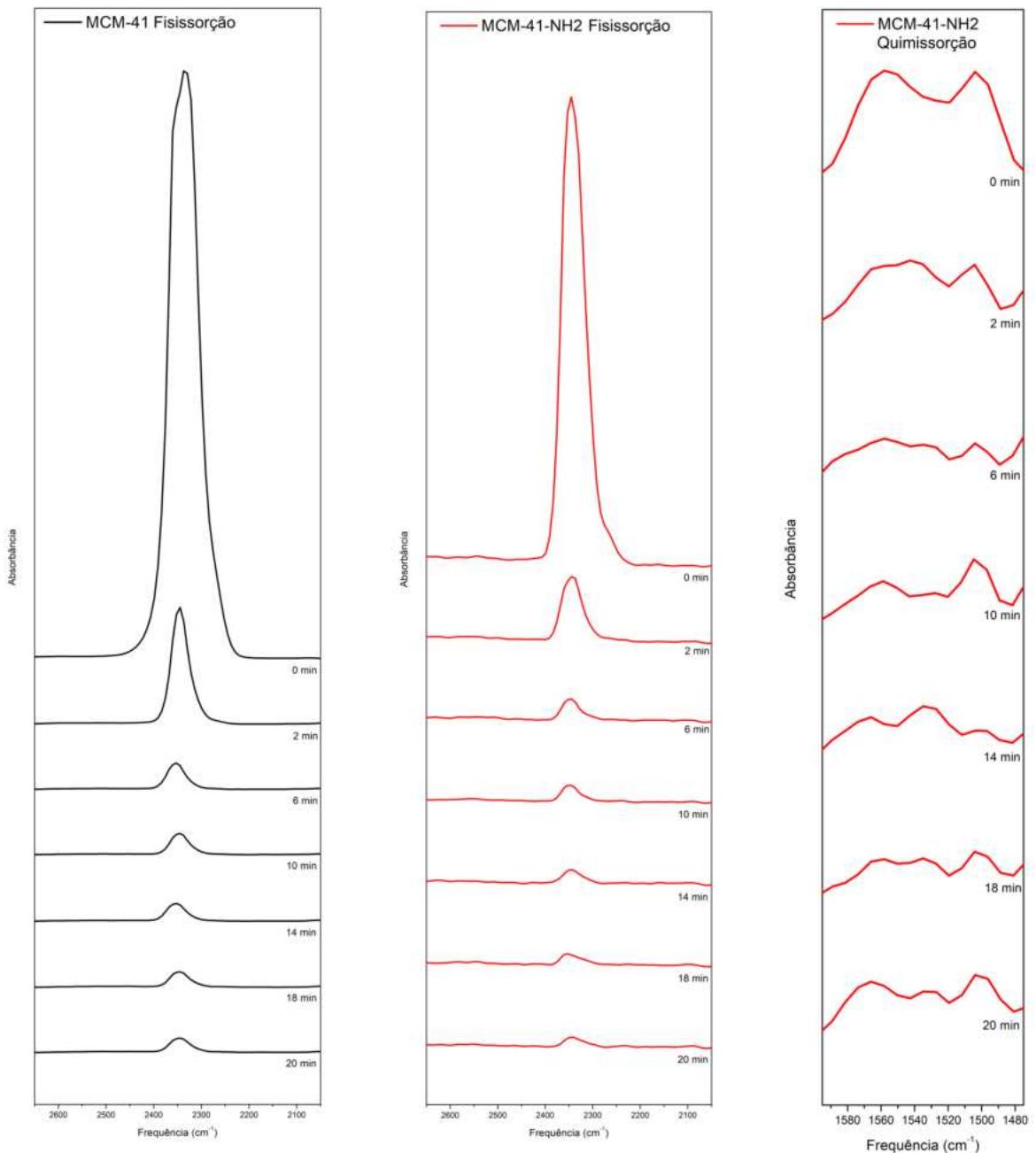
Tabela 4 - Assinalamento de bandas para a espécie CO₂ adsorvida.

Frequência (cm ⁻¹)	Vibração	Espécie	Referência
3500-3750	Combinação C-O	Gás carbônico	RIBEIRO <i>et al.</i> , 2024
3000-3500	Estiramento NH ₃ ⁺	Íon amônio primário	NAKAMOTO, 2009
2345	Estiramento C-O	Gás carbônico	NAKAMOTO, 2009
1630	Deformação angular NH ₃ ⁺	Íon amônio primário	NAKAMOTO, 2009
1504/1543	Estiramento COO ⁻	Carbamato	WILFONG <i>et al.</i> , 2014
1365	Estiramento C-N	Carbamato	WILFONG <i>et al.</i> , 2014

A partir dos espectros DRIFTS dos materiais MCM-41 e MCM-41-NH₂ (**Figura 23**), obtidos em diferentes intervalos de tempo, na temperatura de 25 °C e sob fluxo de He, foram obtidas as áreas relativas (**Equação 9**). Para esses cálculos, foram obtidas as áreas das bandas 1504/1543 cm⁻¹ (quimissorção) e 2345 cm⁻¹ (fississorção) no tempo de 0 min e nos outros tempos estudados (2 – 20 min). Os valores de área relativa estão apresentados na **Figura 28**. Os valores das áreas foram obtidos por meio de integração, utilizando o software OriginPro 8 SR3.

$$\text{área relativa (\%)} = \frac{\text{área (2-20min)}}{\text{área (0 min)}} \times 100 \text{ (9)}$$

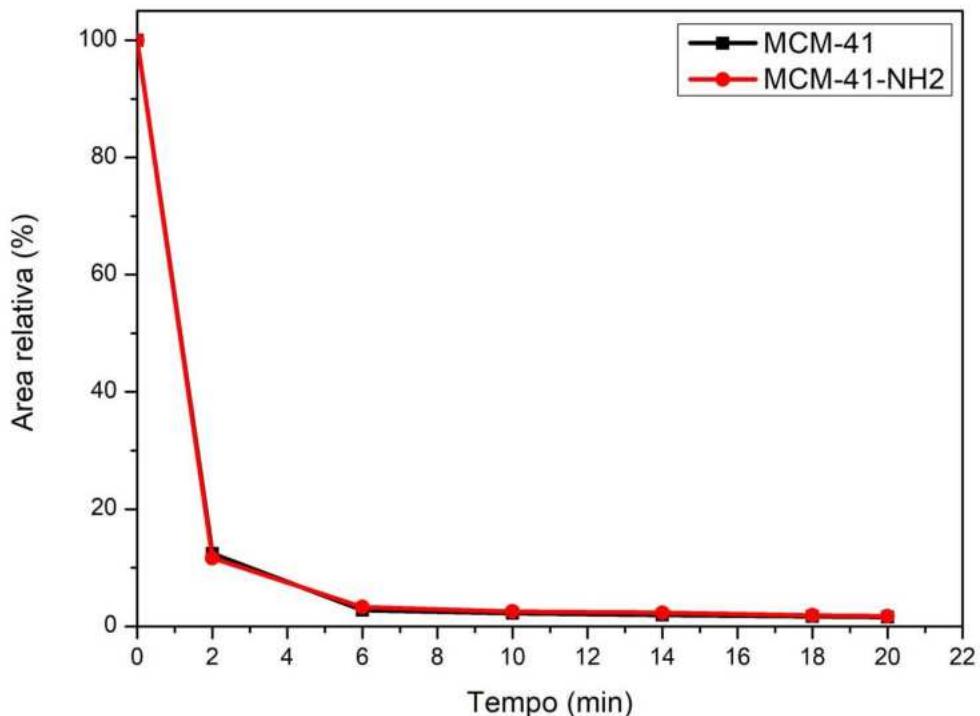
Figura 23 - Espectros de DRIFT in situ da dessorção de CO₂ nos materiais em função do tempo.



Na **Figura 24** está apresentada a tendência nos valores de área relativa para os mecanismos de fissiorção nos materiais MCM-41 e MCM41-NH₂. O gráfico mostra uma abrupta diminuição no intervalo inicial de 0 para 2 min que é devido ao He ter removido a maior parte do CO₂ não adsorvido, que estava na atmosfera. Após o tempo de 2 min observa-se uma diminuição dos valores de área relativa devido, principalmente, ao CO₂ fissorvido. Esses valores se aproximam de zero após 20 min, mostrando que praticamente todo gás carbônico foi dessorvido. Não foi possível observar diferença nas taxas de dessorção quando os materiais

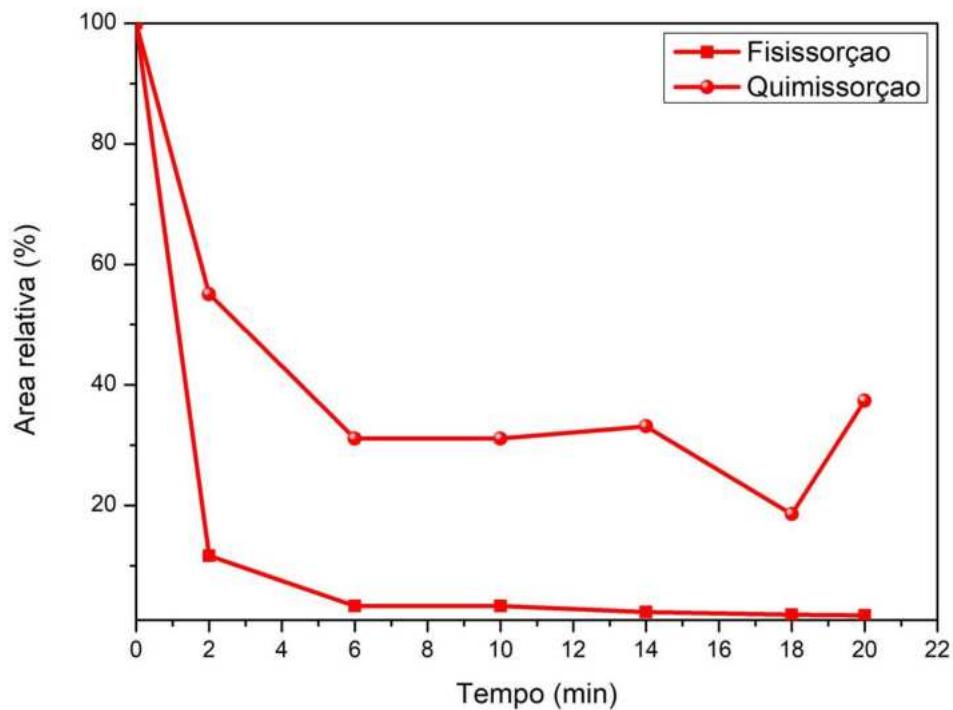
foram comparados, o que sugere que nos dois materiais o processo de fisissorção ocorre de forma semelhante.

Figura 24 – Comparação entre as áreas relativas em função do tempo para fisissorção nos materiais MCM-41 e MCM-41-NH₂.



Na **Figura 25** pode se observar que os valores de área relativa diminuem mais rapidamente para o mecanismo de fissisorção, quando comparado ao de quimissorção. A diferença na taxa de dessorção entre as espécies quimissorvidas e fissisorvidas é devido à quimissorção envolver o rompimento de ligações químicas, sendo assim necessário superar a energia de ativação para que o processo ocorra. Essa característica torna mais lenta a dessorção de espécies quimissorvidas do que a dessorção de espécies fissisorvidas, que não apresentam energia de ativação. (EVERETT, 2001). Ao final dos 20 min, o valor de aproximadamente 40% de área relativa mostra que o fluxo de gás utilizado não foi suficiente para a dessorção das espécies carbamato à temperatura de 25 °C.

Figura 25 - Comparação entre as áreas relativas para a fisissorção e quimissorção no material MCM-41-NH₂ em função do tempo.



5.2.3 Calores de adsorção de CO₂

Isotermas de adsorção de CO₂ em três diferentes temperaturas (25 °C, 50 °C e 75 °C) foram obtidas para os materiais MCM-41 e MCM-41-NH₂ (**Figura 26** e **Figura 27**). Com o aumento da temperatura, observa-se a diminuição na quantidade de CO₂ adsorvida, demonstrando que o processo é exotérmico (DOS SANTOS *et al.*, 2017).

Figura 26 - Isotermas de adsorção de gás carbônico para a MCM-41.

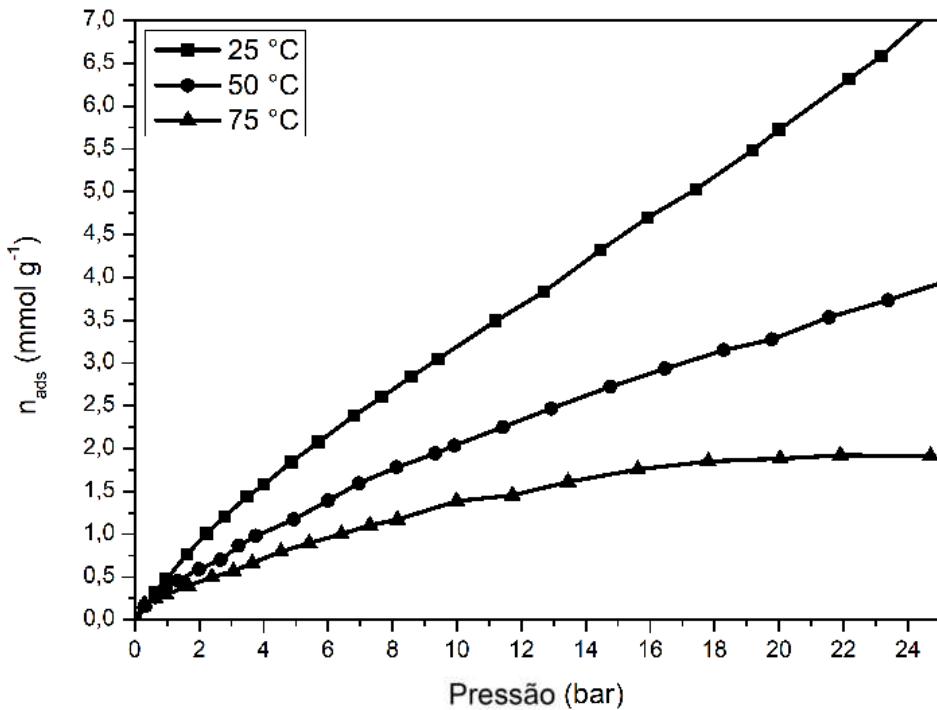
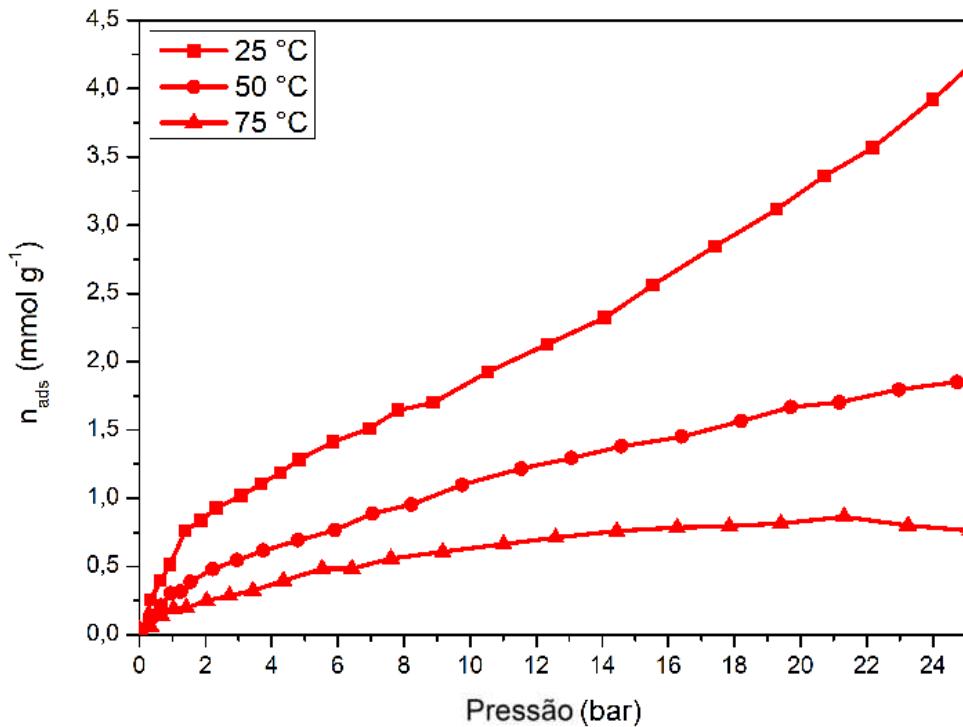


Figura 27 - Isotermas de adsorção de gás carbônico para a MCM-41-NH₂.



A partir das isotermas obtidas (**Figura 26** e **Figura 27**), foram calculados os calores de adsorção para os materiais MCM-41 e MCM-41-NH₂ utilizando a equação de Clausius-Clapeyron (**Equação 10**), onde é possível relacionar o calor de adsorção (Q_{st}) com as variações de pressão (P) e temperatura (T) para uma mesma quantidade de adsorvato (q^a) (SHAFEEYAN *et al.*, 2015).

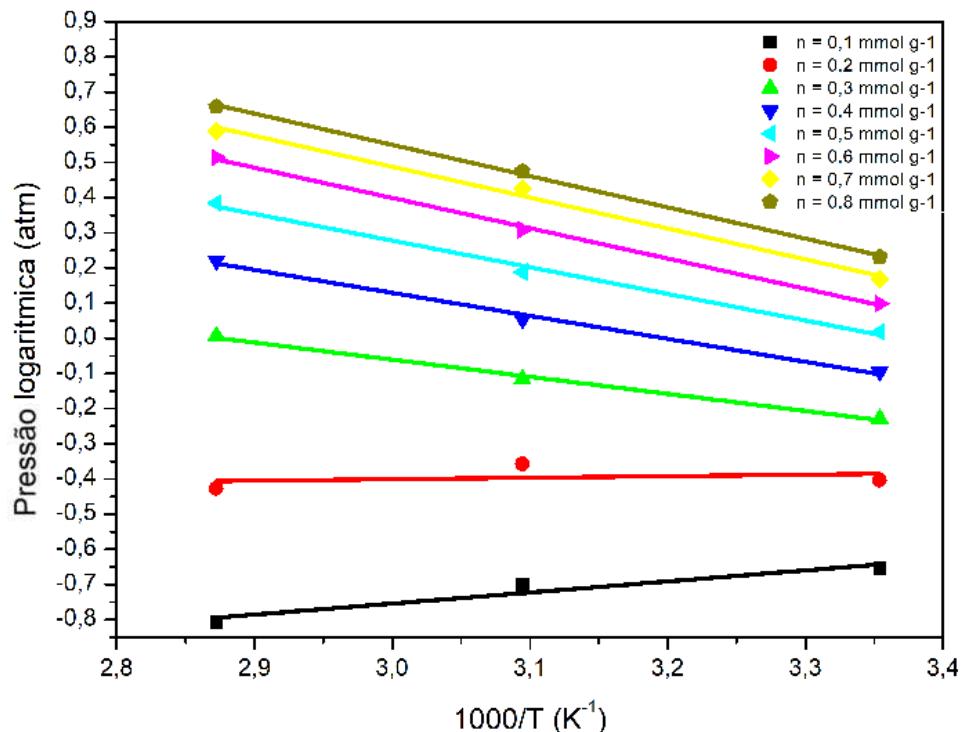
$$-\frac{Q_{st}}{R} = \left(\frac{\partial \ln P}{\partial \frac{1}{T}} \right)_{q^a} \quad (10)$$

Integrando a **Equação 10**, obtém-se a **Equação 11**, a qual indica que o calor de adsorção para uma determinada quantidade de adsorvato, pode ser obtido através do coeficiente angular obtido por um gráfico de $\ln P$ x $1/T$. (SHAFEEYAN *et al.*, 2015).

$$\frac{Q_{st}}{R} = \left[\frac{\ln P_1 - \ln P_2}{1/T_2 - 1/T_1} \right]_{q^a} \quad (11)$$

Para a MCM-41, as retas de $\ln P$ x $1000/T$, em diferentes quantidades de CO₂ adsorvidas estão apresentadas na **Figura 28**.

Figura 28 - Aproximações lineares do gráfico de $\ln P$ x $1000/T$ para diferentes quantidades de CO₂ adsorvidos à MCM-41.

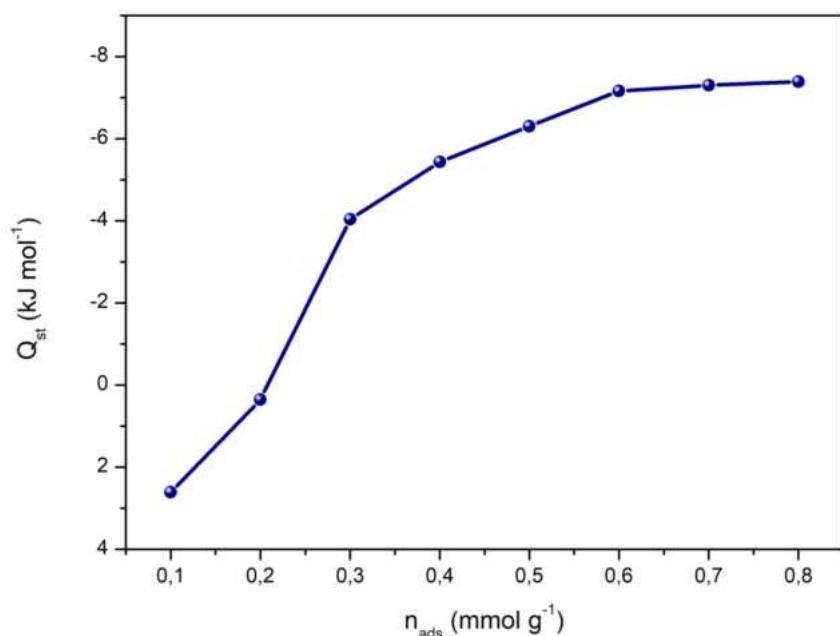


Para cada uma das quantidades de CO₂ adsorvidas, foi calculado o calor de adsorção a partir das equações das retas apresentadas (**Tabela 5**) junto com os seus coeficientes de correlação R². A não-uniformidade nos valores de calor de adsorção demonstra uma heterogeneidade na superfície do material (NING *et al.*, 2012). Na **Figura 29**, pode ser observada a relação entre os calores de adsorção e a quantidade de CO₂ adsorvido, demonstrando que, para as quantidades estudadas, o processo vai ficando mais exotérmico à medida que mais CO₂ é adsorvido. Esse comportamento pode estar relacionado às interações atrativas sólido-gás e a interações laterais entre as moléculas de CO₂ adsorvidas (DOS SANTOS *et al.*, 2017).

Tabela 5 - Calores de adsorção para a MCM-41.

n_{ads} (mmol g⁻¹)	Equação da reta	R²	Q_{st} (kJ mol⁻¹)
0,1	y = 0,3144x - 1,6973	0,9336	-2,614
0,2	y = - 0,043x + 0,5296	0,0858	-0,3575
0,3	y = - 0,4861x + 1,3974	0,995	-4,041
0,4	y = - 0,6535x + 2,0897	0,9934	-5,433
0,5	y = - 0,7579x + 2,5516	0,9927	-6,301
0,6	y = - 0,8611x + 2,9822	0,9986	-7,159
0,7	y = - 0,8778x + 3,1211	0,993	-7,298
0,8	y = - 0,8889x + 3,2167	0,9985	-7,390

Figura 29 - Calores de adsorção para a MCM-41.



Os cálculos de calor de adsorção também foram feitos para a MCM-41-NH₂. Na **Figura 30**, estão apresentadas as aproximações lineares para o gráfico de $\ln P \times 1000/T$ em diferentes quantidades de CO₂ adsorvidas. Na **Tabela 6**, estão apresentados os valores de calor de adsorção calculados, as equações das aproximações lineares e seus respectivos valores de R^2 . A **Figura 31** mostra um comparativo entre os valores de calor de adsorção para cada quantidade de CO₂ adsorvida, mostrando que, para as quantidades estudadas, o processo de adsorção se torna cada vez mais exotérmico conforme mais CO₂ é adsorvido de forma semelhante ao observado para a MCM-41. Quando comparado os valores de calores de adsorção entre MCM-41 e MCM-41-NH₂, observa-se maiores valores para a sílica funcionalizada, confirmando que ocorrem interações com o CO₂ de maiores intensidades nesse material.

Figura 30 - Aproximações lineares do gráfico de $\ln P \times 1000/T$ para diferentes quantidades de CO₂ adsorvidos à MCM-41-NH₂.

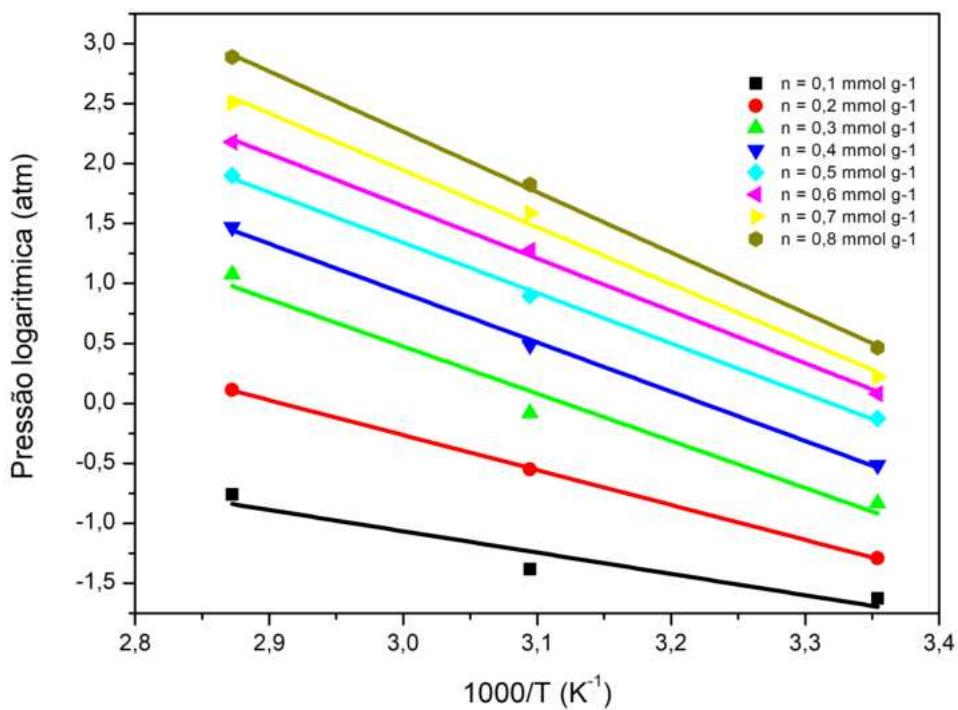
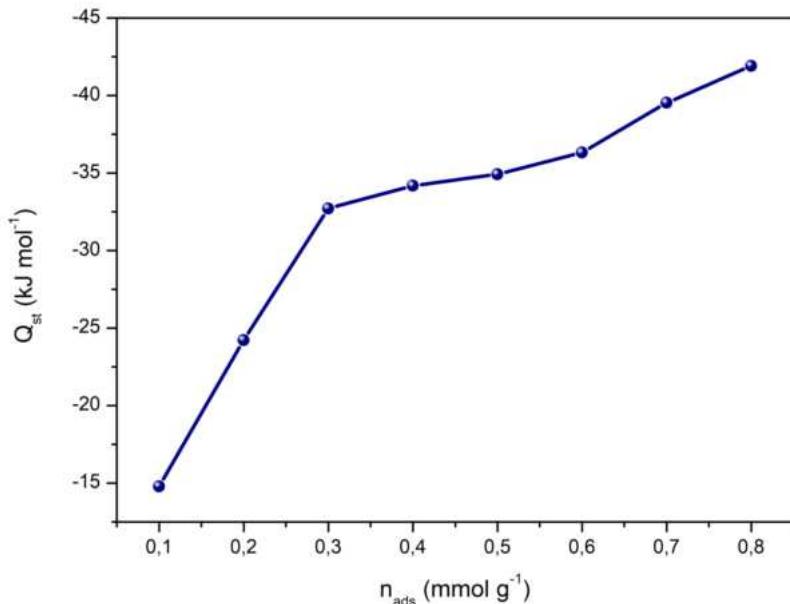


Tabela 6 - Calores de adsorção para a MCM-41-NH₂.

n_{ads} (mmol g ⁻¹)	Equação da reta	R^2	Q_{st} (kJ mol ⁻¹)
0,1	$y = -1,7992x + 4,2711$	0,917	-14,96
0,2	$y = -2,9137x + 8,4768$	0,9998	-24,22
0,3	$y = -3,9351x + 12,281$	0,9727	-32,72
0,4	$y = -4,1122x + 13,257$	0,9985	-34,18
0,5	$y = -4,201x + 13,944$	0,9985	-34,93

0,6	$y = -4,3686x + 14,752$	0,9988	-36,32
0,7	$y = -4,7554x + 16,211$	0,9953	-39,54
0,8	$y = -5,0412x + 17,39$	0,9993	-41,91

Figura 31 - Calores de adsorção de CO₂ para a MCM-41-NH₂.



Na literatura, valores mais comuns reportados para quimissorção de CO₂ estão na faixa de 60 a 90 kJ mol⁻¹ (SAMANTA *et al.*, 2012). Contudo, o maior valor encontrado no presente trabalho para a MCM-41-NH₂ foi de aproximadamente - 42 kJ mol⁻¹. No mecanismo de quimissorção, tanto a natureza dos grupos aminos como a densidade deles pode influenciar nos valores dos calores de adsorção. Wang e Yang, 2011, encontraram que o aumento da quantidade de APTES em silicas SBA-15 resultam no aumento dos valores de calores de adsorção. Provavelmente, maiores densidades de aminas resultam na formação do par iônico carbamato/amônio com menores distâncias.

Como já são conhecidos valores altos para adsorção de CO₂ por aminas primárias (DIDAS *et al.*, 2015; DUTCHER e RUSSELL, 2015; MENG *et al.*, 2022), os valores baixos observados neste trabalho são provavelmente devido a um baixo número de grupos amino disponíveis para captura, estando uma parcela desses grupos inseridos na estrutura da sílica e, portanto, não estão disponíveis para reação com o CO₂. Desta maneira, espera-se que os calores de adsorção sejam baixos, quando o número de aminas disponíveis para reação com o CO₂ diminuir, pois o par iônico carbamato/amônio que será formado estará separado por distâncias

relativamente grandes. Isto enfraquecerá essa interação, pois a força iônica é inversamente proporcional à distância dos íons (HUHEEY, 1993).

6 CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou a síntese e caracterização de sílica mesoporosa do tipo MCM-41 funcionalizada com grupos amino, empregando o método *one-pot*, com foco na aplicação de captura de CO₂.

A escolha da extração por solvente (metanol/HCl) como método de remoção do CTAB no material funcionalizado permitiu preservar os grupos amino, evidenciado pelas bandas características observadas na espectroscopia IV e pelo perfil de decomposição no TGA, confirmando a incorporação do APTES.

As análises por difração de raios X confirmaram a estrutura hexagonal típica da MCM-41 no material funcionalizado, apresentando os planos característicos (100), (110) e (200) em $2\theta = 2,06; 3,52$ e $4,08^\circ$. A análise por adsorção de nitrogênio mostrou uma área superficial para a MCM-41-NH₂ de $587,3\text{ m}^2/\text{g}$ e volume de poros de $0,372\text{ cm}^3/\text{g}$. Esses valores são maiores do que os reportados na literatura para o método *one-pot*.

No que diz respeito à capacidade de adsorção de CO₂, a MCM-41-NH₂ apresentou um desempenho próximo ao reportado na literatura para síntese *one-pot*, alcançando uma capacidade de adsorção de $0,656\text{ mmol/g}$ em 1 bar a 25°C . Investigações do processo de adsorção monitorado pela técnica de IV-DRIFTS mostraram a formação de espécies carbamato na MCM-41-NH₂ ao interagir com o CO₂, demonstrando a presença do mecanismo de quimissorção em regimes de baixas pressões. Em altas pressões, foi observado uma maior adsorção para MCM-41 quando comparado a MCM-41-NH₂, indicando que, em altas pressões, a fisissorção é o mecanismo predominante para a adsorção de CO₂.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Serão realizadas análises complementares, como análise elementar (CHN), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e estudos de adsorção com H₂ e CH₄. A análise elementar permitirá quantificar com precisão carbono, hidrogênio e nitrogênio, fornecendo dados diretos sobre a incorporação dos grupos amino na matriz da sílica, o que é essencial para validar a eficiência da funcionalização. A MET, por sua vez, possibilitará a visualização da estrutura porosa da MCM-41 funcionalizada, permitindo avaliar a ordenação hexagonal e presença de

canais alinhados, que são características de sílicas do tipo MCM-41. Já os estudos de adsorção com gás hidrogênio e metano são amplamente utilizados na literatura para investigar a seletividade do material para o CO₂, sendo dados importantes para aplicações futuras em separação de gases.

Além dessas caracterizações, será realizada a síntese da MCM-41 funcionalizada com grupos amino por meio da rota de pós-funcionalização, na qual os grupos amino são incorporados na MCM-41 pura após sua síntese. A comparação entre o método *one-pot*, utilizado neste trabalho, e o método de pós-funcionalização permitirá uma avaliação detalhada das vantagens e limitações de cada abordagem, considerando parâmetros como rendimento da síntese, grau de funcionalização, estabilidade térmica, preservação da estrutura mesoporosa, capacidade de captura de CO₂ e capacidade de reuso. Essa comparação é relevante para verificar se a simplificação sintética proporcionada pela rota *one-pot* compromete ou não o desempenho do material em relação ao método de pós-funcionalização.

Por fim, com a consolidação de todos esses resultados, pretende-se redigir e submeter um artigo científico completo para publicação em periódico especializado. Este artigo deverá abordar a síntese, caracterização e desempenho dos materiais funcionais preparados por diferentes rotas, comparando suas características e desempenhos na captura de CO₂.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALAHMAD, S. Modification of Mesoporous Silica MCM-41 and its Applications- A review. **Orient J Chem**, v. 28, n. 1, 2012.
- ANWANDER, R. *et al.* Silazane-silylation of mesoporous silicates: towards tailor-made support materials. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 117, p. 135-142, 1998.
- ASGHARIAN, H. *et al.* The role of cryogenic carbon capture in future carbon-neutral societies. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 135, 2024.
- BARBOSA, M. N. *et al.* Aminopropyltriethoxysilane functionalized MCM-41 and SBA-15 nanostructured materials for carbon dioxide adsorption. **Revista Materia**, v. 26, n. 4, 2021.
- BECK, J. S. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 27, p. 10834-10843, 1992.
- BLOMEN, E.; HENDRIKS, C.; NEELE, F. Capture technologies: Improvements and promising developments. **Energy Procedia**, v. 1, n. 1, p. 1505-1512, 2009.
- BOER, D. G.; LANGERAK, J.; PESCARMONA, P. P. Zeolites as Selective Adsorbents for CO₂ Separation. **ACS Applied Energy Materials**, v. 6, n. 5, p. 2634-2656, 2023.
- CAI, Q. *et al.* Dilute solution routes to various controllable morphologies of MCM-41 silica with a basic medium. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 2, p. 258–263, 2001.
- CANDELA-NOGUERA, V. *et al.* In-depth study of factors affecting the formation of MCM-41-type mesoporous silica nanoparticles. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 363, 2024.
- CLIMEWORKS. *Carbon Removal Technology*. Disponível em: <<https://climeworks.com/carbon-removal-technology>>. Acesso em: 31 maio 2025.
- DAI, X. *et al.* Amino-functionalized MCM-41 for the simultaneous electrochemical determination of trace lead and cadmium. **Electrochimica Acta**, v. 144, p. 161–167, 2014.

DA SILVA, A. C. P. et al. Synthesis of highly ordered mesoporous MCM-41: Selective external functionalization by time control. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 8, p. 1599–1607, 2019.

DA SILVA, A. F. M. et al. Responsive Supramolecular Devices Assembled from Pillar[5]arene Nanogate and Mesoporous Silica for Cargo Release. **ACS Applied Nano Materials**, v. 5, n. 10, p. 13805–13819, 2022.

DÍAZ, Abigail González. **Sequential supplementary firing in natural gas combined cycle with carbon capture: A technology option for Mexico for low-carbon electricity generation and CO₂ enhanced oil recovery**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade de Edimburgo, Edimburgo, 2016.

DIDAS, S. A. et al. Amine-Oxide Hybrid Materials for CO₂ Capture from Ambient Air. **Accounts of Chemical Research**, v. 48, n. 10, p. 2680–2687, 2015.

DIERCKS, C. S.; YAGHI, O. M. The atom, the molecule, and the covalent organic framework. **Science**, v. 355, n. 6328, p. 923, 2017.

DOBELE, G. et al. Production of nanoporous carbons from wood processing wastes and their use in supercapacitors and CO₂ capture. **Biomass and Bioenergy**, v. 46, p. 145–154, 2012.

DOS SANTOS, T. C.; RONCONI, C. M. CO₂ capture in hybrid materials. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 1, p. 112–130, 2014.

DOS SANTOS, T. C. et al. Adsorption of CO₂ on amine-functionalised MCM-41: Experimental and theoretical studies. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 16, p. 11095–11102, 2015.

DOS SANTOS, T. C.; RONCONI, C. M. Self-assembled 3D mesoporous graphene oxides (MEGOs) as adsorbents and recyclable solids for CO₂ and CH₄ capture. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 20, p. 292–300, 2017.

DUTCHER, B.; FAN, M.; RUSSELL, A. G. Amine-based CO₂ capture technology development from the beginning of 2013-A review. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 4, p. 2137–2148, 2015.

EDLER, K. J. Current understanding of formation mechanisms in surfactant-templated materials. **Australian Journal of Chemistry**, v. 58, n. 9, p. 627-643, 2005.

ENACHE, D. F. et al. Schiff base-functionalized mesoporous silicas (MCM-41, HMS) as Pb(II) adsorbents. **RSC Advances**, v. 8, n. 1, p. 176–189, 2018.

EVERETT, D. H. **Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units: definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry**. International Union of Pure and Applied Chemistry, div. Physical Chemistry, 2001. Disponível em: https://old.iupac.org/reports/2001/colloid_2001/manual_of_s_and_t/node16.html. Acesso em: 17 jun. 2025.

FU, K. et al. Performance and mechanism of CO₂ absorption in 2-ethylhexan-1-amine + glyme non-aqueous solutions. **Energy**, v. 220, 1 abr. 2021.

FURTADO, I. O. et al. Combined theoretical and experimental studies on CO₂ capture by amine-activated glycerol. **Chemical Engineering Journal**, v. 408, 2021.

FURUKAWA, H.; CORDOVA, K. E.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. **Science**, v. 341, n. 6149, p. 974, 2013.

HATTA, N. S. M. et al. A Systematic Review of Amino Acid-Based Adsorbents for CO₂ Capture. **Energies**, v. 15, n. 10, p. 3753, 2022.

HE, J. et al. New methods to remove organic templates from porous materials. **Materials Chemistry and Physics**, v. 77, p. 270-275, 2001.

HISSE, D. et al. Microporous Nitrogen-Doped Activated Biochars Derived from Corn: Use of Husk Waste and Urea for CO₂ Capture. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2024.

HUANG, K. H.; WEI, Z.; COOKS, R. G. Accelerated reactions of amines with carbon dioxide driven by superacid at the microdroplet interface. **Chemical Science**, v. 12, n. 6, p. 2242–2250, 2021.

HUH, S. et al. Organic Functionalization and Morphology Control of Mesoporous Silicas via a Co-Condensation Synthesis Method. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 22, p. 4247–4256, 2003.

HUHEEY, J. E. **Inorganic chemistry: Principles of Structure and Reactivity**. 4. ed. New York: Harper Collins, 1993.

IPCC. **Carbon dioxide capture and storage: Summary for policymakers and technical summary**. IPCC, 2005. Disponível em: <<https://www.ipcc.ch/report/carbon-dioxide-capture-and-storage/>>. Acesso em: 31 maio 2025.

IPCC. **Climate Change 2014 Synthesis Report Summary for Policymakers**. IPCC, 2014. Disponível em: https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/AR5_SYR_FINAL_SPM.pdf Acesso em: 12 mar. 2025.

JEDLI, H. *et al.* Activated Carbon as an Adsorbent for CO₂ Capture: Adsorption, Kinetics, and RSM Modeling. **ACS Omega**, v. 9, n. 2, p. 2080–2087, 2024.

KARIMI, M. *et al.* Carbon dioxide separation and capture by adsorption: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 21, p. 2041-2084, 2023.

KEITH, D. W.; HOLMES, G.; ST. ANGELO, D.; HEATH, G. A. A Process for Capturing CO₂ from the Atmosphere. **Joule**, v. 2, n. 8, p. 1573-1594, 2018.

KHAN, D.; SHAILY. Synthesis and catalytic applications of organo-functionalized MCM-41 catalyst: A review. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 37, n. 3, p. 1-38, 2022.

KRESGE, C. T. *et al.* Ordered mesoporous molecular sieves synthetized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, v. 359, p. 710-712, 22 out 1992.

LACKNER, K. S. The urgency of the development of CO₂ capture from ambient air. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 109, n. 33, p. 13156–13162, 2012.

LEE, S. Y.; PARK, S. J. A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 23, p. 1-11, 2015.

LEUNG, D. Y. C.; CARAMANNA, G.; MAROTO-VALER, M. M. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 426-443, 2014.

MACFARLING MEURE, C. et al. Law Dome CO₂, CH₄ and N₂O ice core records extended to 2000 years BP. **Geophysical Research Letters**, v. 33, n. 14, jul. 2006.

MALHI, Y. *et al.* Climate change and ecosystems: Threats, opportunities and solutions. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 375, n. 1794, 2020.

MARQUES, V. Efeito estufa. **Significados**, [s.d.]. Disponível em: <https://www.significados.com.br/efeito-estufa/>. Acesso em: 24 abr. 2025.

MELLO, M. R. *et al.* Amine-modified MCM-41 mesoporous silica for carbon dioxide capture. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 143, n. 1, p. 174–179, 2011.

MENG, F. *et al.* Research progress of aqueous amine solution for CO₂ capture: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 168, p. 112902, 2022.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Efeito Estufa e Aquecimento Global**, [s.d.]. Disponível em: <https://antigo.mma.gov.br/informma/item/195-efeito-estufa-e-aquecimento-global.html>. Acesso em: 24 abr. 2025.

MIYAMOTO, O. *et al.* KM CDR ProcessTM Project Update and the New Novel Solvent Development. **Energy Procedia**, v. 114, p. 5616-5623, 2017.

MUKHERJEE, S.; AKSHAY; SAMANTA, A. N. Amine-impregnated MCM-41 in post-combustion CO₂ capture: Synthesis, characterization, isotherm modelling. **Advanced Powder Technology**, v. 30, n. 12, p. 3231–3240, 2019.

NAKAMOTO, Kazuo. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds: Part A – Theory and applications in inorganic chemistry**. 6. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009.

NEERAJ; YADAV, S. Carbon storage by mineral carbonation and industrial applications of CO₂. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 3, p. 494–500, 2020.

NING, P. *et al.* Adsorption equilibrium of methane and carbon dioxide on microwave-activated carbon. **Separation and Purification Technology**, v. 98, p. 321–326, 2012.

NOAA National Centers for Environmental information. **Climate at a Glance: Global Time Series**. 2025. Disponível em: <https://www.ncei.noaa.gov/access/monitoring/climate-at-a-glance/global/time-series>. Acesso em: 14 jun. 2025.

OLIVEIRA, D. M.; ANDRADA, A. S. Synthesis of ordered mesoporous silica MCM-41 with controlled morphology for potential application in controlled drug delivery systems. **Ceramica**, v. 65, n. 374, p. 170–179, 2019.

OUR WORLD IN DATA. **CO₂ Emissions**. 2024. Disponível em: <https://ourworldindata.org/co2-emissions>. Acesso em: 14 jun. 2025.

PALENCIA-RUIZ, S. *et al.* Understanding the mechanism of large-scale template elimination during calcination of Mcm-41. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 338, 2022.

PRISK, T. R.; BRYAN, M. S.; SOKOL, P. E. Diffusive and rotational dynamics of condensed n-H₂ confined in MCM-41. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 33, p. 17560–17568, 2014.

RACKLEY, S. A. Carbon capture from power generation. In: **Carbon Capture and Storage**. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 75–101.

RAO, N. *et al.* CO₂ Adsorption by Amine-Functionalized MCM-41: A Comparison between Impregnation and Grafting Modification Methods. **Energy and Fuels**, v. 32, n. 1, p. 670–677, 2018.

RATTIEN, S. *et al.* **Managing Water Resources in the West Under Conditions of Climate Uncertainty**. [s.l.] National Academies Press, 1991.

REALMONTE, G. *et al.* An inter-model assessment of the role of direct air capture in deep mitigation pathways. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, p. 1-12, 2019.

REVELLE, R.; SUESS, H. E. Carbon Dioxide Exchange Between Atmosphere and Ocean and the Question of an Increase of Atmospheric CO₂ during the Past Decades. **Tellus**, v. 9, n. 1, p. 18–27, 1957.

RIBEIRO, M. *et al.* Evaluation of Nitrogen-Doped Adsorbents Based on Reduced Graphene Oxide as Platforms for CO₂ Capture. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2024.

ROGELJ, J. *et al.* Mitigation Pathways Compatible with 1.5°C in the Context of Sustainable Development. **IPCC Special Report**, 2018. p. 93-174. Disponível em: <<https://www.ipcc.ch/sr15/>>. Acesso em: 31 maio 2025.

- RUBIN, E. S. *et al.* A proposed methodology for CO₂ capture and storage cost estimates. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 17, p. 488–503, 2013.
- OLABI, A. G. *et al.* Membrane-based carbon capture: Recent progress, challenges, and their role in achieving the sustainable development goals. **Chemosphere**, v. 320, 2023.
- SAMANTA, A. *et al.* Post-combustion CO₂ capture using solid sorbents: A review. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 4, p. 1438-1463, 2012.
- SANTOS, E. C. S. *et al.* A reversible, switchable pH-driven quaternary ammonium pillar[5]arene nanogate for mesoporous silica nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 8, n. 4, p. 703–714, 2020.
- SAYARI, A. *et al.* Flue gas treatment via CO₂ adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 3, p. 760–774, 2011.
- SCRIPPS CO₂ PROGRAM. **Atmospheric CO₂ Data**. 2025. Disponível em: https://scrippscoco2.ucsd.edu/data/atmospheric_co2/primary_mlo_co2_record.html. Acesso em: 14 jun. 2025.
- SHAFEEYAN, M. S. *et al.* Adsorption equilibrium of carbon dioxide on ammonia-modified activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 104, p. 42–52, 2015.
- SING, K. S. W. *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure Appl. Chem.**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.
- SMITH, P. *et al.* Biophysical and economic limits to negative CO₂ emissions. **Nature Climate Change**, v. 6, p. 42–50, 2016.
- SON, S.-J. *et al.* Development of Carbon Dioxide Adsorbents using Carbon Materials Prepared from Coconut Shell. **Korean J. Chem. Eng.**, v. 22, p. 291-297, 2005.
- STANGER, R. *et al.* Oxyfuel combustion for CO₂ capture in power plants. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 40, p. 55–125, 2015.
- SUJAN, A. R. *et al.* Poly(glycidyl amine)-Loaded SBA-15 Sorbents for CO₂ Capture from Dilute and Ultradilute Gas Mixtures. **ACS Applied Polymer Materials**, v. 1, n. 11, p. 3137–3147, 2019.

- USTINOV, E. A. Modeling of N₂ adsorption in MCM-41 materials: Hexagonal pores versus cylindrical pores. **Langmuir**, v. 25, n. 13, p. 7450–7456, 2009.
- VAN ROOIJEN, J. *et al.* Life Cycle Assessment of Direct Air Capture Technology: A Review. **Environmental Science & Technology**, v. 57, n. 4, p. 1871–1886, 2023.
- WANG, L.; YANG, R. T. Increasing selective CO₂ adsorption on amine-grafted SBA-15 by increasing silanol density. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 43, p. 21264–21272, 2011.
- WANG, X. *et al.* Mixed amine-modified MCM-41 sorbents for CO₂ capture. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 37, p. 90–98, 2015.
- WATABE, T.; YOGO, K. Isotherms and isosteric heats of adsorption for CO₂ in amine-functionalized mesoporous silicas. **Separation and Purification Technology**, v. 120, p. 20–23, 2013.
- WILFONG, W. C.; SRIKANTH, C. S.; CHUANG, S. S. C. In situ ATR and DRIFTS studies of the nature of adsorbed CO₂ on tetraethylenepentamine films. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, n. 16, p. 13617–13626, 2014.
- XU, D. *et al.* Heterogeneous Fenton Degradation of Rhodamine B in Aqueous Solution Using Fe-Loaded Mesoporous MCM-41 as Catalyst. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 229, n. 10, 2018.
- ZELEŇÁK, V. *et al.* Phase evolution during one-pot synthesis of amine modified mesoporous silica materials: Preparation, properties, carbon dioxide adsorption. **Applied Surface Science**, v. 476, p. 886–896, 2019.
- ZHU, L. *et al.* Efficient Preparation of Enantiopure D-Phenylalanine through Asymmetric Resolution Using Immobilized Phenylalanine Ammonia-Lyase from Rhodotorula glutinis JN-1 in a Recirculating Packed-Bed Reactor. **PLOS ONE**, v. 9, n. 9, p. e108586-, 2014.