



RÔMULO BATISTA VIEIRA

**SILICATOS LAMELARES MODIFICADOS E FUNCIONALIZADOS
COM POLIETILENIMINA**

CAMPINAS

2013



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

RÔMULO BATISTA VIEIRA

**SILICATOS LAMELARES MODIFICADOS E FUNCIONALIZADOS
COM POLIETILENIMINA**

ORIENTADORA: PROFA. DRA. HELOISE DE OLIVEIRA PASTORE

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
APRESENTADA AO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE
EM QUÍMICA NA ÁREA DE QUÍMICA
INORGÂNICA.

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA POR
RÔMULO BATISTA VIEIRA, E ORIENTADO PELA PROFA. DRA. HELOISE DE OLIVEIRA PASTORE.**

Assinatura do Orientador

CAMPINAS

2013

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR DANIELLE DANTAS DE SOUSA -
CRB8/6490 - BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

V673s Vieira, Rômulo Batista (1986-).
 Silicatos lamelares modificados e funcionalizados
 com polietilenimina / Rômulo Batista Vieira. – Campinas,
 SP: [s.n.], 2013.

 Orientador: Heloise de Oliveira Pastore.

 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
 Campinas, Instituto de Química.

 1. Magadiita. 2. Funcionalização. 3. Polietilenimina. 4.
 Dióxido de carbono. I. Pastore, Heloise de Oliveira. II.
 Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
 Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Modified and functionalized layered silicates with polyethylenimine

Palavras-chave em inglês:

Magadiite
Functionalization
Polyethylenimine
Carbon dioxide

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestrado em Química na área de Química Inorgânica

Banca examinadora:

Heloise de Oliveira Pastore [Orientadora]
Daniela Zanchet
Vera Regina Leopoldo Constantino

Data de defesa: 31/07/2013

Programa de pós-graduação: Química

DEDICATÓRIA

Aos meus pais José M. Vieira e Terezinha B. Vieira, minha irmã Rafaelly B. Vieira pelo amor incondicional e à minha namorada Maria Talita R. Pinheiro, pelo amor e companheirismo que distância nenhuma foi capaz de mudar.

AGRADECIMENTOS

À PETROBRAS pela bolsa de projeto concedida;

A Deus, pela vida, inteligência e discernimento sobre o que é certo ou errado;

Aos meus queridos pais José Maria e Terezinha, pelo amor incondicional, pelo carinho, ensinamentos, conselhos, lições de vida que carrego comigo sempre e que fizeram de tudo para que eu tivesse uma educação consolidada e que apesar da distância estão sempre comigo em minha mente e coração;

A minha querida irmã Rafaelly, que apesar de criança, sabe o quanto a amo e o quanto sinto sua falta, e devido a diferença de idade, tenho-a como uma filha;

A minha namorada Maria Talita Rabelo, na qual sempre tivemos um laço de amizade e amigos em comum, mas que depois de minha mudança para Campinas Deus me apresentou, e hoje ela é minha namorada, e que apesar de nossa distância sabe o tamanho do amor que tenho por ela e que distância nenhuma será capaz de acabar;

Ao meu grande amigo-irmão Herlon Alves, no qual temos um laço de amizade há 12 anos e que será eterno, e que apesar também da distância, nos mantemos ligados um com o outro. Muito obrigado por tudo que passamos até hoje, pelos altos e baixos que tivemos em nossas vidas pessoais e profissionais, e que sempre um estava presente para acolher o outro. Amo você meu amigo;

Aos meus amigos Os Muriçocas, que há 8 anos estão presentes na minha vida. Ao Leonardo, Marcelo, Magno, Lennon, e suas respectivas Lília, Rebeca, Juliana e Emilly, ao Romerson e sua namorada Jéssica, ao Jefferson, ao Douglas e sua esposa Valéria, por todos os momentos de alegria, tristeza, emoções, casas de praia, aniversários, várias sextas no Trailer do Evandro e vários Carnavais.

Obrigado por sempre apoiarem essa minha decisão de ir para outro estado buscar uma melhor condição para minha vida, mas que vocês jamais sairão da minha vida, afinal de contas somos uma grande família;

A minha orientadora Profa. Dra. Heloise de Oliveira Pastore, por sua generosidade em me receber como aluno, pelo enorme aprendizado e por está sempre presente em todos os momentos nesses dois anos de mestrado, pelo pulso firme para levar o nome do grupo para todas as partes do mundo e pelos bons momentos de descontração.

Aos amigos do GPMMM, Sol Ramos, Marcos Júnior, Karine Moura, Gizeulda Paz, Hipassia Moura, Aline Ouros, Eliane Januário, Ramon Almeida, Ricardo Ferreira, Erica Munsignatti e Flávia Angarten, pelo convívio diário, almoços no RU, muitas discussões e descontrações.

Aos técnicos do Instituto de Química, Raquel (DRX), Anderson (RMN) e Daniel (MEV), sempre muito atenciosos; à Gabriela e Bel da CPG; e a todos os funcionários das oficinas (mecânica, vidraria, de refrigeração, mecânica fina, elétrica, etc.);

À República Baixa da Égua, quem me acolheu de todas as formas e que faz parte da minha vida hoje, em especial à Lívia Paulia e Gisele Silvestre, no qual palavras não são suficientes para agradecer tudo que elas fizeram por mim. À Lair, Pedro Roney, Iolana e Rafael;

Aos meus amigos Martins e Luelc, fortalezenses criados na periferia assim como eu e que graças à presença deles a saudade e as lembranças de casa e da nossa cidade são supridas com piadas e *causos* do dia-a-dia do cidadão fortalezense.

À grande nação Nordestina instalada em Campinas. Aos piauienses: Michel, Lucas e sua esposa Janaína, Tiaguin e Irlene, Adriano (Sol), Flamys, Samuel,

Sérgio, ao baiano Zé Tiago, à maranhense Adriana Vieira, por todos os momentos de descontração e churrascos para comemorar o sucesso dessas pessoas que deixam o conforto do seu lar para buscar sucesso em terras distantes.

Aos meus amigos de graduação, Tiago Augusto, Bruno Poti, Dieric Abreu, Bruno Rodrigues pela amizade mantida mesmo com a distância.

Ao laboratório Langmuir de Adsorção e Catálise, na pessoa do Professor Antoninho Valentini e sua esposa Regina Cláudia, pelo aprendizado e amadurecimento com a pesquisa durante minha graduação. Aos amigos que fizeram parte do grupo: Narcísio Pinheiro, Tiago Braga, Adriano Freitas, Rafael Melo, Lima, Bárbara Maria, Izabel Nogueira, Assis Barros, Samuel Pedro, Hélvio Silvester.

CURRÍCULO VITAE

Formação Acadêmica

2011–2013: Mestrado em Química (Em conclusão).

Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Brasil.

2004–2010: Graduação em Química – Bacharelado (Habilitação em Química Industrial).

Universidade Federal do Ceará, UFC, Brasil.

Formação Complementar

2012: Workshop Redação de Artigos Científicos em Inglês.

Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Brasil.

2010: Técnicas Eletroquímicas e Caracterização de Eletrodos.

Universidade Federal do Ceará, UFC, Brasil.

2010: XPS em Catálise

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Brasil.

2009: Introdução à Catálise Heterogênea.

Universidade Federal da Bahia, UFBA, Brasil.

2008: Ciência Criminal

Universidade Federal do Ceará, UFC, Brasil.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos Completos Publicados em Periódicos

Santos, R. C. R.; Vieira, R. B.; Valentini A. Monitoring the conversion of soybean oil to methyl or ethyl esters using the refractive index with correlation gas chromatography. *Microchemical Journal*, v. 109, p. 46-50, 2012.

Trabalhos Completos Publicados em Anais de Congressos

Vieira, R. B.; Santos, R. C. R.; Barbosa, P. G. A.; Rocha, N. C.; Valentini, A. Produção de biodiesel a partir de blends de óleo de mamona e algodão catalisado por dolomita. 16º CBCat - Congresso Brasileiro de Catálise, Campos do Jordão, São Paulo, 2011.

Resumos Expandidos Publicados em Anais de Congressos

Vieira, R. B.; Pastore, H. O. The hybrid PEI-magadiite: Influence of pH on the ion exchange of PEI. In: 17th International Zeolite Conference, Moscow, Russia, 2013, p. 96-96.

Moura, H. M.; Vieira, R. B.; Pastore, H. O. CTA-magadiite: A precursor to functionalized nanocomposites with controlable structures. IV International Workshop on Layered Materials, Campinas, São Paulo, 2012.

Resumos Publicados em Anais de Congressos

Vieira, R. B.; Pastore, H. O. Intercalation of protonated polyethylenimine (PEI) into magadiite. 17th International Symposium on Intercalation Compounds, Sendai-Japan, 2013, p. 102-102.

Apresentação de Trabalho

Vieira, R. B.; Pastore, H. O. Intercalation of protonated polyethylenimine (PEI) into magadiite. 2013. (Apresentação de Trabalho/Simpósio).

Participação de Eventos

17th International Symposium on Intercalation Compounds. Intercalation of protonated polyethylenimine (PEI) into magadiite. 2013. (Simpósio).

Simpósio de Dendrímeros - Importância no contexto da nanotecnologia. 2012. (Simpósio).

16^o Congresso Brasileiro de Catálise. Produção de biodiesel a partir de blends de óleo de mamona e algodão catalisado por dolomita. 2011. (Congresso).

RESUMO

SILICATOS LAMELARES MODIFICADOS E FUNCIONALIZADOS COM POLIETILENIMINA. A síntese dos silicatos lamelares bem como as modificações com polietilenimina (PEI) foram confirmadas através de difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho (FT-IR), ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{13}C e ^{29}Si . Modificações do tipo não covalentes (intercalação) e covalentes (reação de sililação) nos silicatos lamelares foram realizadas com PEI de forma sintetizar um novo tipo de adsorvente que tenha boas propriedades para a adsorção de CO_2 . Diversas metodologias para a modificação de PEI foram propostas e todas conseguiram ligar covalente ou não-covalentemente a PEI nas lamelas da magadiita. Verificou-se uma relação entre a concentração de íons hexadeciltrimetilamônio (CTA^+) presentes e a eficiência no grau de funcionalização de grupos cloropropil na magadiita. Quando realizou-se troca iônica com a PEI protonada, os melhores de resultados foram obtidos em pH 9, sugerindo que as aminas terciárias presentes na PEI foram protonada primeiramente. Através da dessorção à temperatura programada de CO_2 (TPD- CO_2) para os materiais estudados: magadiita impregnada com PEI (MAG-PEIx) e magadiita trocada com CTA^+ na razão molar de 25 % (25CTA-MAG-PEIx); foi possível identificar a presença de dos sítios de adsorção presentes na PEI: camada exposta de PEI e PEI *bulk*, além de mostrar que o modelo de adsorção segue o modelo de subsuperfície. Os resultados de TPD- CO_2 tiveram suas curvas de dessorção ajustadas ao modelo cinético de Avrami, apresentando uma boa correlação e mostrando que há interações diferentes entre o adsorvente (aminas primárias, secundárias e grupos Si-OH) e o CO_2 . Os melhores resultados de adsorção mostraram uma capacidade de $6,11 \text{ mmol g}^{-1}$, na temperatura de adsorção de 75°C , durante 3 h.

ABSTRACT

LAYERED SILICATES MODIFIED AND FUNCTIONALIZED WITH POLYETHYLENIMINE. The syntheses of layered silicates as well as changes in PEI were confirmed by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FT-IR), nuclear magnetic resonance (NMR) ^{13}C and ^{29}Si . Non-covalent modifications of the type (intercalation) and covalent (silylation reaction) in the layer silicates were performed with polyethylenimine (PEI) in order to synthesize a new type of adsorbent that has good properties for the adsorption of CO_2 . Several methodologies for modification of PEI have been proposed and succeeded to bind covalent or non-covalent into the interlayer space of magadiite. There was a relationship between the concentration of hexadecyltrimethylammonium ions (CTA^+) present and the efficiency in the degree of functionalization of the magadiite chloropropyl groups. When the ion exchange was carried out with the protonated PEI, the best results were obtained at pH 9, suggesting that the tertiary amines are protonated first. CO_2 -TPD for the materials studied: magadiite impregnated with PEI (MAG-PEI_x) and magadiite exchanged with CTA^+ at molar ratio 25% (25CTA-MAG-PEI_x) was possible to identify the presence of different adsorption sites present in PEI: exposed layer of PEI and PEI bulk, and show that the adsorption model follows the subsurface model. The results of the desorption curves was fitted by Avrami kinetic model, showing a good correlation and revealing different interactions between the adsorbent (primary, secondary and Si-OH groups) and CO_2 . The best results showed adsorption capacity of 6.11 mmol g^{-1} , at 75°C for 3h.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xix
LISTA DE TABELAS	xxiii
LISTA DE ESQUEMAS	xxv
CAPÍTULO 1	1
1. Silicatos Lamelares.....	1
1.1 Contexto histórico e estrutura dos silicatos lamelares.....	1
1.2 Reatividade e modificações na superfície dos silicatos lamelares	2
CAPÍTULO 2	7
2. Captura de CO₂.....	7
2.1 Contexto histórico e tecnologias para a captura de CO ₂	7
2.2 Adsorventes sólidos para a captura de CO ₂	9
2.3 As espécies formadas na reação de aminas e CO ₂	14
CAPÍTULO 3	17
Objetivos	17
CAPÍTULO 4	19
Parte Experimental	19
4.1 Síntese de Na-magadiita e Na-[Al]-magadiita	19
4.2 Troca iônica com brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) na magadiita	19
4.3 Funcionalização da xCTA-MAG com 3-cloropropiltrimetóxisilano (CPMTS) 20	
4.4 Reação com polietilenimina (PEI) (Procedimento 1)	20
4.5 Reação com polietilenimina (PEI) (Procedimento 2)	21
4.6 Modificação com PEI seguida de extração Soxhlet	21
4.7 Modificação com PEI sem extração Soxhlet	21
4.8 Troca iônica com PEI: Influência do pH	22
4.9 Caracterização	22
CAPÍTULO 5	25
Resultados e discussão	25

5.1	Influência da concentração de CTA ⁺ na funcionalização com cloropropil na magadiita	25
5.2	Reação covalente com polietilenimina (PEI)	41
5.3	Reação não covalente com polietilenimina (PEI): Influência do pH	52
5.4	Reação não covalente com polietilenimina (PEI): Impregnação úmida seguida de extração Soxhlet	59
5.5	Reação não covalente com polietilenimina (PEI): Impregnação úmida sem extração Soxhlet	64
5.6	Dessorção à Temperatura Programada (TPD-CO ₂).....	72
5.7	Aplicação do modelo cinético de Avrami na dessorção de CO ₂	78
CAPÍTULO 6		83
Conclusões		83
6.1	Conclusões gerais e perspectivas.....	85
CAPÍTULO 7		87
Referências		87

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação de um silicato lamelar hidratado.....	2
Figura 2. Esquema estrutural da magadiita (MAG), com um intermediário com CTA ⁺ (xCTA-MAG) e após a funcionalização com 3-cloropropiltrimetoxissilano (CIPr-xCTA-MAG). Adaptado de Mochizuki e Kuroda ¹¹	2
Figura 3. Processo de Pré-combustão, pós-combustão e oxicomcombustão. Adaptado de D'Alessandro et al. ²⁰	8
Figura 4. Modelo proposto de uma <i>molecular basket sorbent</i> (MBS). Adaptado de Song et al. ⁴¹	11
Figura 5. Difrátogramas de raios-X de (a) MAG, (b) 5CTA-MAG, (c) 10CTA e (d) 25CTA-MAG.....	26
Figura 6. Espectros de FTIR de (a) MAG, (b) 5CTA-MAG, (c) 10CTA e (d) 25CTA-MAG.	28
Figura 7. Espectros de RMN de ¹³ C de (a) CTAB cristalino, (b) 5CTA-MAG, (c) 10CTA-MAG e (d) 25CTA-MAG.....	29
Figura 8. Termogravimetria (A) e sua derivada (B) das amostras (a) MAG, (b) 5CTA-MAG, (c) 10CTA-MAG e (d) 25CTA-MAG sob O ₂	32
Figura 9. Difrátogramas de raios-X de (a) MAG, (b) 5CTA-MAG, (c) CIPr-5CTA, (d) 10CTA-MAG, (e) CIPr-10CTA-MAG, (f) 25CTA-MAG e (g) CIPr-25CTA-MAG.....	33
Figura 10. Espectros de FTIR de (a) MAG, (b) 5CTA-MAG, (c) CIPr-5CTA, (d) 10CTA-MAG, (e) CIPr-10CTA-MAG, (f) 25CTA-MAG e (g) CIPr-25CTA-MAG.	36
Figura 11. Espectros de RMN de ¹³ C de (a) 5CTA-MAG, (b) CIPr-5CTA, (c) 10CTA-MAG, (d) CIPr-10CTA-MAG, (e) 25CTA-MAG e (f) CIPr-25CTA-MAG. *grupos metóxi.	37
Figura 12. Espectros de RMN de ²⁹ Si de (a) MAG, (b) CIPr-5CTA-MAG, (c) CIPr-10CTA-MAG e (d) CIPr-25CTA-MAG.....	38
Figura 13. Termogravimetria para as amostras (a) 5CTA-MAG, (b) CIPr-5CTA-MAG, (c) 10CTA-MAG, (d) CIPr-10CTA-MAG, (e) 25CTA-MAG e (f) CIPr-25CTA-MAG.	41
Figura 14. Difrátogramas de raios-X de (a) MAG, (b) 25CTA-MAG, (c) CIPr-25CTA-MAG, (d) MAG-Pr-PEI1 e (e) MAG-Pr-PEI2.	43
Figura 15. Espectros de FTIR de (a) MAG, (b) 25CTA-MAG, (c) CIPr-25CTA-MAG, (d) MAG-Pr-PEI1 e (e) MAG-Pr-PEI2.....	46

Figura 16. Espectros de RMN de ^{13}C de (a) 25CTA-MAG, (b) CIPr-25CTA-MAG, (c) MAG-Pr-PEI1 e (d) MAG-Pr-PEI2.	47
Figura 17. Espectros de RMN de ^{29}Si de (a) MAG, (b) MAG-Pr-PEI1 e (c) MAG-Pr-PEI2.	49
Figura 18. Termogravimetria de amostras de (a) MAG, (b) 25CTA-MAG, (c) CIPr-25CTA-MAG, (d) MAG-Pr-PEI1 e (e) MAG-Pr-PEI2.	51
Figura 19. Difractogramas de raios-X de (a) MAG, (b) MAG-PEI _{pH2} , (c) MAG-PEI _{pH3} , (d) MAG-PEI _{pH4} , (e) MAG-PEI _{pH5} , (f) MAG-PEI _{pH6} , (g) MAG-PEI _{pH7} , (h) MAG-PEI _{pH8} e (i) MAG-PEI _{pH9}	53
Figura 20. Espectros de FTIR de (a) MAG, (b) MAG-PEI _{pH2} , (c) MAG-PEI _{pH3} , (d) MAG-PEI _{pH4} , (e) MAG-PEI _{pH5} , (f) MAG-PEI _{pH6} , (g) MAG-PEI _{pH7} , (h) MAG-PEI _{pH8} e (i) MAG-PEI _{pH9}	57
Figura 21. Espectros de RMN de ^{13}C de (a) MAG-PEI _{pH2} , (b) MAG-PEI _{pH3} , (c) MAG-PEI _{pH4} , (d) MAG-PEI _{pH5} , (e) MAG-PEI _{pH6} , (f) MAG-PEI _{pH7} , (g) MAG-PEI _{pH8} e (h) MAG-PEI _{pH9} . *etanol.	58
Figura 22. Termogravimetria de (a) MAG, (b) MAG-PEI _{pH2} , (c) MAG-PEI _{pH3} , (d) MAG-PEI _{pH4} , (e) MAG-PEI _{pH5} , (f) MAG-PEI _{pH6} , (g) MAG-PEI _{pH7} , (h) MAG-PEI _{pH8} e (i) MAG-PEI _{pH9}	59
Figura 23. Difractogramas de raios-X de (a) MAG, (b) MAG-PEI, (c) 25CTA-MAG, (d) 25CTA-MAG-PEI, (e) [Al]-MAG e (f) [Al]-MAG-PEI.	60
Figura 24. Espectros de FTIR de (a) MAG, (b) MAG-PEI, (c) 25CTA-MAG-PEI, (d) [Al]-MAG-PEI.	61
Figura 25. Espectros de RMN de ^{13}C de (a) MAG-PEI, (b) [Al]-MAG-PEI e 25CTA-MAG-PEI.	62
Figura 26. Termogravimetria de (a) MAG-PEI, (b) 25CTA-MAG-PEI e (c) [Al]-MAG-PEI.	64
Figura 27. Difractogramas de raios-X de (a) MAG, (b) MAG-PEI ₁₀ , (c) MAG-PEI ₂₀ , (d) MAG-PEI ₂₅ , (e) 25CTA-MAG-PEI ₁₀ , (f) 25CTA-MAG-PEI ₂₀ e (g) 25CTA-MAG-PEI ₂₅	65
Figura 28. Espectro de FTIR para (a) MAG, (b) MAG-PEI ₁₀ , (c) MAG-PEI ₂₀ , (d) MAG-PEI ₂₅ , (e) 25CTA-MAG, (f) 25CTA-MAG-PEI ₁₀ , (g) 25CTA-MAG-PEI ₂₀ e (h) 25CTA-MAG-PEI ₂₅	66
Figura 29. Espectro de RMN de ^{13}C para (a) MAG-PEI ₁₀ , (b) MAG-PEI ₂₀ , (c) MAG-PEI ₂₅ , (d) 25CTA-MAG-PEI ₁₀ , (e) 25CTA-MAG-PEI ₂₀ e (f) 25CTA-MAG-PEI ₂₅	67

Figura 30. Termogravimetria para as amostras (a) MAG, (b) MAG-PEI10, (c) MAG-PEI20 e (d) MAG-PEI25. **70**

Figura 31. Termogravimetria para as amostras (a) 25CTA-MAG, (b) 25CTA-MAG-PEI10, (c) 25CTA-MAG-PEI20 e (d) 25CTA-MAG-PEI25. **71**

Figura 32. Perfil de TPD-CO₂ da MAG-PEI10. Condições TPD-CO₂: massa da amostra: 100 mg; gás: 5 % vol. CO₂/He; temperatura de adsorção 75 °C; tempo de adsorção: (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 3 h e (d) 5 h; fluxo de adsorção dessorção: 20 mL min⁻¹. **73**

Figura 33. Perfil de TPD-CO₂ para (a) MAG, (b) MAG-PEI10, (c) MAG-PEI20, (d) MAG-PEI25, (e) 25CTA-MAG-PEI10, (f) 25CTA-MAG-PEI20 e (g) 25CTA-MAG-PEI25. Condições TPD-CO₂: massa da amostra: 100 mg; gás: 5 % vol. CO₂/He; temperatura de adsorção 75 °C; tempo de adsorção: 3; fluxo de adsorção dessorção: 20 mL min⁻¹. Linha preta: gráfico experimental; linha verde: gráfico calculado; linha azul: pico deconvoluído da PEI exposta; linha vermelha: pico deconvoluído da PEI *bulk*. **74**

Figura 34. Cinética de dessorção para (a) MAG-PEI10, (b) MAG-PEI20, (c) MAG-PEI25, (d) 25CTA-MAG-PEI10, (e) 25CTA-MAG-PEI20 e (f) 25CTA-MAG-PEI25.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Análise elementar de CHN para as amostras trocada com CTAB.	31
Tabela 2. Deslocamento químico, grau de funcionalização e razão Q^4/Q^3 nos materiais funcionalizados.	39
Tabela 3. Análise elementar de CHN e termogravimetria dos precursores e dos materiais funcionalizados e a concentração de grupos cloropropil presente.	40
Tabela 4. Análise elementar de CHN para os precursores e para as amostras ligadas covalentemente com PEI.	45
Tabela 5. Deslocamento químico, grau de funcionalização e razão Q^4/Q^3 nos materiais ligados covalentemente com PEI.	50
Tabela 6. Perda de massa (%) de MAG, 25CTA-MAG, CIPr-25CTA-MAG, MAG-Pr-PEI1 e MAG-Pr-PEI2.	51
Tabela 7. Valores do espaço interlamelar dos materiais trocados em diferentes valores de pH.	54
Tabela 8. Análise elementar de CHN das amostras trocadas com PEI na faixa de pH entre 2-9.	55
Tabela 9. Análise elementar de CHN para as amostras impregnadas com PEI seguido de extração Soxhlet.	63
Tabela 10. Análise elementar de CHN da PEI e das amostras modificadas com PEI sem extração Soxhlet.	69
Tabela 11. Perda de massa (%) de MAG, MAG-PEIx, 25CTA-MAG e 25CTA-MAG-PEIx. (x: 10, 20 e 25 % m/m).	72
Tabela 12. Perfis de dessorção de CO_2 em MAG-PEIx e 25CTA-MAG-PEIx com diferentes concentrações de PEI, capacidade de adsorção total e em cada pico de dessorção deconvoluído.	75
Tabela 13. Capacidade de adsorção de CO_2 em MAG-PEIx e 25CTA-MAG-PEIx com diferentes concentrações de PEI, quantidade de grupos amina e eficiência.	77
Tabela 14. Parâmetros cinéticos de Avrami e desvio padrão calculado para as curvas de dessorção.	80

LISTA DE ESQUEMAS

- Esquema 1.** Formação dos sítios ácidos de Brønsted da magadiita após a substituição isomórfica com Al^{3+} (1) seguido a etapa de troca iônica do íons sódio pelo íons amônio (2) e decomposição do íon amônio com liberação de amônia e geração do sítio ácido de Brønsted. Adaptado de Moreno e Rajagopal¹⁵. **4**
- Esquema 2.** Mecanismo de interação entre alquilaminas primárias e CO_2 , sob condições anidras. Adaptado das referências 5 e 27. **14**
- Esquema 3.** Mecanismo de interação entre alquilaminas secundárias e CO_2 , sob condições anidras. Adaptado das referências 5 e 27. **14**
- Esquema 4.** Mecanismo de interação entre alquilaminas terciárias e CO_2 , sob condições úmidas. Adaptado das referências 5 e 27. **15**
- Esquema 5.** Esquema das possíveis formas que as cadeias do CTA^+ podem está presentes no espaço interlamelar da magadiita. Adaptado de Silva et al.⁶⁷. **30**
- Esquema 6.** Mecanismo de funcionalização com eliminação de CTA^+ do espaço interlamelar. Em (1) ocorre o ataque dos grupos silanóis no átomo de Si do pendente orgânico e liberando metanol. (2) O metanol formado reage com um grupo silanol da superfície da magadiita e elimina água. (3) O grupo silanolato (Si-O^-), muito básico, que está compensando carga dos íons CTA^+ ataca a água do meio para formar um grupo silanol e eliminar íons CTA^+ . (4) O novo grupo silanol formado ataca novamente o átomo de Si do pendente orgânico. Adaptado de Ogawa et al.⁶⁸. **34**
- Esquema 7.** (A) Reação de substituição eletrofílica entre o grupo cloropropil na magadiita e PEI em excesso, onde a PEI que não foi ligada covalentemente é eliminada juntamente com HCl (Metodologia 1). (B) Reação de substituição eletrofílica entre CPTMS e PEI em solução e ligação do produto na magadiita (Metodologia 2). **44**
- Esquema 8.** Efeito observado da protonação dos diversos sítios básicos da polietilenimina com a variação do pK_b **56**
- Esquema 9.** Mecanismo proposto para a formação lenta de sililpropilcarbamato. **78**
- Esquema 10.** Mecanismos proposto para a formação do íon carbamato com diferentes alquilaminas e grupos silanóis. **81**

CAPÍTULO 1

Introdução

1. Silicatos Lamelares

1.1 Contexto histórico e estrutura dos silicatos lamelares

A magadiita tem uma longa história que se inicia no ano de 1967, quando Eugster¹ a descobriu no lago alcalino Magadii, no Quênia. Seu nome foi atribuído em referência ao local em que fora encontrado^{1,2}. A magadiita ($\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot n\text{H}_2\text{O}$), juntamente com outros silicatos lamelares como kanemita ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), makatita ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), keniaíta ($\text{Na}_2\text{Si}_{20}\text{O}_{41} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e ilerita ($\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot n\text{H}_2\text{O}$), são da família dos ácidos silícicos.

A estrutura dessa família de materiais se organiza em um arranjo cristalino formado por camadas bidimensionais chamadas de lamelas, que se empilham em uma direção preferencial. Esse empilhamento ocorre devido às interações não covalentes do tipo forças de van der Waals e ligações de hidrogênio entre as lamelas. O empilhamento das lamelas forma um espaço entre elas, denominado espaço interlamelar.

Nos silicatos lamelares hidratados as lamelas são formadas exclusivamente por tetraedros de silício (SiO_4) e sua superfície apresenta grupos silanóis (Si-OH) e silanolatos (Si-O^-), que deixam tornam a superfície carregada negativamente e que são compensados por íons metálicos hidratados. Dessa forma, os tipos de sítios de silício nos silicatos lamelares são usualmente sítios Q^3 ($(\text{O}^-/\text{OH})\text{Si}(\text{OSi})_3$) e/ou sítios Q^4 ($\text{Si}(\text{OSi})_4$).³⁻⁹ A Figura 1 apresenta o arranjo típico de um silicato lamelar.

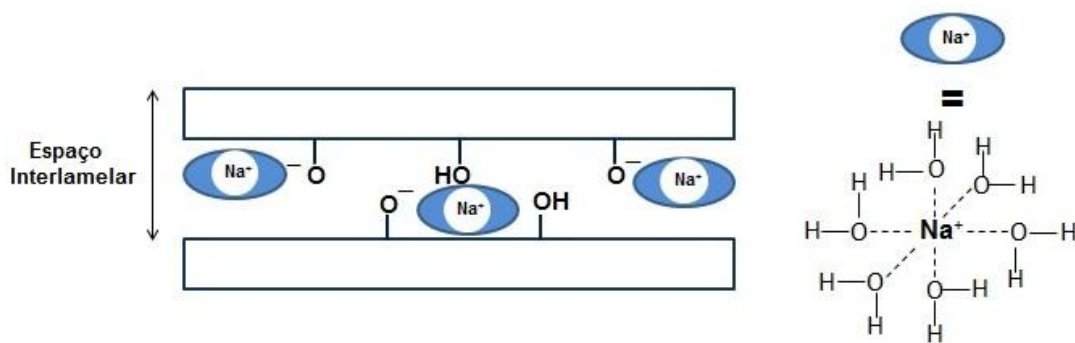


Figura 1. Representação de um silicato lamelar hidratado.

1.2 Reatividade e modificações na superfície dos silicatos lamelares

Os grupos silanóis (Si-OH) superficiais são responsáveis pela reatividade química desses materiais e pela sua capacidade de troca iônica. Por causa deles o espaçamento interlamelar dos sólidos pode ser modificado, tornando possível sua utilização como adsorvente de gases ácidos ou básicos, catalisadores, e como precursores para a obtenção de novos materiais.^{4,10} A Figura 2 mostra um esquema estrutural da magadiita, já que sua estrutura molecular não é conhecida, seguido da troca iônica com íons CTA^+ e a funcionalização dos grupos Si-OH com 3-cloropropiltrimetoxissilano (CPTMS).

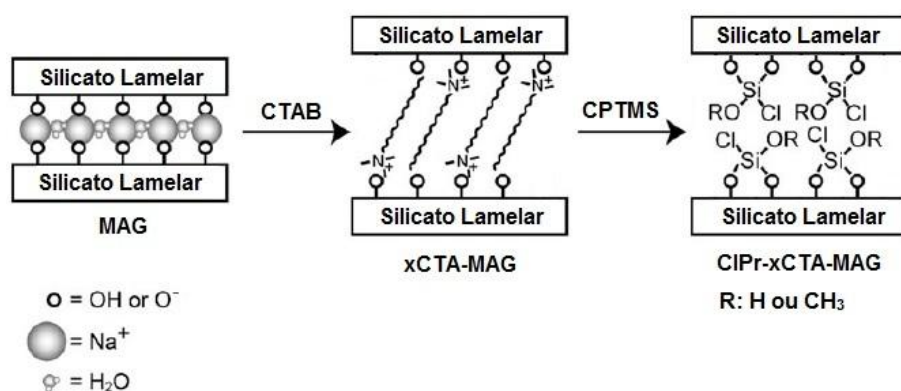


Figura 2. Esquema estrutural da magadiita (MAG), com um intermediário com CTA^+ (xCTA-MAG) e após a funcionalização com 3-cloropropiltrimetoxissilano (CIPr-xCTA-MAG). Adaptado de Mochizuki e Kuroda¹¹.

Diversas reações de intercalação podem ocorrer sem haver ligações efetivas covalentes entre o hospedeiro (silicato lamelar) e convidado (moléculas intercalantes), sendo regidas por ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo, forças de van der Waals, reações ácido-base ou através de reações de troca iônica. Os cátions podem ser trocados facilmente por cátions orgânicos, como o surfactante cetiltrimetilamônio (CTA^+), de modo a expandir o espaço entre as lamelas maior do que 2 nm e ajustável pela escolha do comprimento da cadeia alquílica para promover um melhor acesso de reagentes para a modificação desses materiais.¹⁰

Uma das modificações envolvendo a formação de ligações covalentes mais utilizadas é conhecida como *grafting*, e pode ocorrer através de dois processos: (i) síntese direta e (ii) pós-síntese.^{4,10} Na síntese direta, há uma co-condensação do precursor siloxano, por exemplo, TEOS, e do organosilano, que propicia o aparecimento de grupos funcionais na superfície das lamelas. Por esse método é possível obter o maior ancoramento de maiores concentrações das espécies, uma distribuição mais homogênea desses pendentos e menor tempo e etapas para a formação do silicato lamelar modificado.

O método pós-síntese é realizado através da condensação de grupos organosilanos com os grupos silanóis presentes na superfície dos silicatos lamelares. Neste método, algumas desvantagens podem aparecer provenientes da maior dificuldade de acesso aos grupos reativos dos silicatos lamelares.

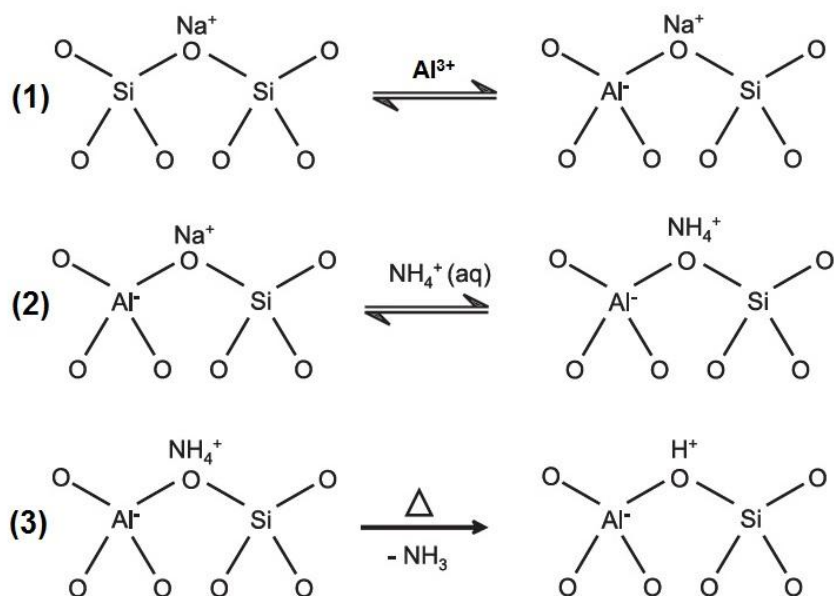
Ogawa *et al.*¹² relataram que as propriedades de superfície dos silicatos lamelares podem ser projetadas para se ligarem em espécies hospedeiras, controlando o grau de sililação bem como o uso de organosilanos com diferentes funções. Este trabalho também uma das primeiras aplicações de silicatos com adsorventes.

Kuroda *et al.*¹¹ realizaram uma alcoxisililação da magadiíta e keniaíta com alcóxitriclorosilanos seguida de uma hidrólise dos grupos alcóxi. Os grupos diclosilil do alcóxitriclorosilano $[(\text{RO})\text{ClSiCl}_2]$ foram reagidos com os grupos $\text{Si}-\text{OH}$ presente na superfície dos silicatos lamelares para formar ligações do tipo $\text{Si}-\text{OR}$ e $\text{Si}-\text{Cl}$. Dependendo do solvente empregado na etapa de hidrólise, pode haver a

formação de estruturas 3-D pela condensação dos grupos silanóis (levando a uma estrutura microporosa ($130 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e comportamento hidrofílico) ou novos silicatos com estruturas 2-D.

Além disso, outra forma de gerar novas propriedades nos silicatos lamelares é através da substituição isomórfica dos átomos de sílcio por um heteroátomo trivalente como Al^{3+} , Ga^{3+} e B^{3+} , promovendo nestes casos um caráter ácido, e tornando possível aplicar o sólido em reações catalíticas. Eles podem ainda ser submetidos às mesmas modificações dos silicatos lamelares não modificados.¹⁰

Superti et al¹³ e Moura et al¹⁴ estudaram a geração e acidez através da substituição isomórfica com Al^{3+} na magadiita sódica através do método AIC (*Aluminum-Induced Crystallization*) e pelo método SIC (*Seed Induced Crystallization*), respectivamente. O Esquema 1 apresenta as etapas para a geração de acidez de Brönsted.



Esquema 1. Formação dos sítios ácidos de Brönsted da magadiita após a substituição isomórfica com Al^{3+} (1) seguido a etapa de troca iônica dos íons sódio pelo íons amônio (2) e decomposição do íon amônio com liberação de amônia e geração do sítio ácido de Brönsted. Adaptado de Moreno e Rajagopal¹⁵.

A presença de alumínio pode gerar dois tipos de acidez: Brönsted e Lewis, sendo essa última associada aos cátions que compensam cargas, Na^+ por exemplo, e espécies de alumínio extra rede que têm a capacidade de aceitação de um par eletrônico. Entretanto, grande parte da acidez gerada é proveniente dos sítios ácidos de Brönsted.^{16,17}

A geração de acidez na superfície da magadiita pode aumentar as interações desses sítios ácidos com os grupos amino presentes nas cadeias poliméricas da PEI. No caso onde somente há a presença de grupos silanóis e silanolatos na magadiita sódica, haverá uma interação entre os grupos silanóis com as cadeias da PEI, e já na [Al]-magadiita, haverá a presença de sítios ácidos moderados, como relatados na literatura^{13,14} que se ligarão mais fortemente com a PEI, permitindo a inserção de uma maior concentração desse polímero em seu espaço interlamelar.

CAPÍTULO 2

Introdução

2. Captura de CO₂

2.1 Contexto histórico e tecnologias para a captura de CO₂

As grandes mudanças tecnológicas que ocorreram no século XVIII, iniciadas pela Revolução Industrial causaram um aumento nas emissões de gases causadores do efeito estufa, especificamente o CO₂ atmosférico. Nessa época, as emissões eram em torno de 280 ppm^{18,19} e atual chegam a 390 ppm em 2010^{19,20}. Dessa forma, diversos métodos para a captura de CO₂, envolvendo processos físicos e químicos, vêm sendo desenvolvidos. A captura e sequestro de CO₂ (CCS) é uma das tecnologias empregadas para proteger a humanidade dos riscos causados pelas mudanças climáticas e a mais viável e rápida para reduzir as emissões de CO₂²¹. A tecnologia CCS inclui a captura de CO₂, compressão, transporte, estocagem em reservatórios geológicos, mineralização e aplicação na indústria ou armazenamento no oceano. A tecnologia CCS abrange três tecnologias: pré-combustão, póscombustão e oxcombustão²², como mostrado na Figura 3.

A pré-combustão é empregada em usinas de gás natural onde o CO₂ capturado tem uma alta pressão parcial. O processo de pré-combustão envolve três estágios: (i) o combustível (gás natural) é reagido em altas temperaturas e pressões para formar gás de síntese contendo CO, CO₂ e H₂. (ii) Ocorre a

conversão de CO através da reação de deslocamento gás-água e (iii) CO_2 e H_2 são separados antes da combustão.^{20,22–28}

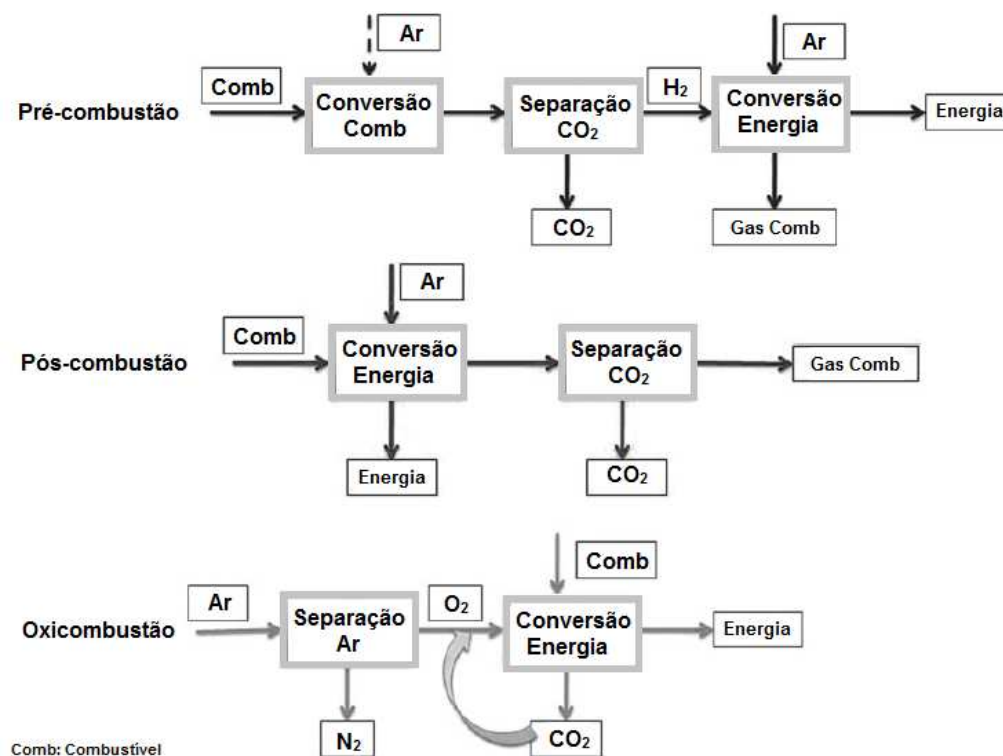


Figura 3. Processo de Pré-combustão, pós-combustão e oxidcombustão. Adaptado de D'Alessandro et al.²⁰

A pós-combustão para a captura de CO_2 vêm sendo empregado por mais de 50 anos e é baseado predominantemente na utilização de alquilaminas líquidas primárias. Este processo envolve a passagem de uma solução aquosa da amina em uma torre de adsorção seguido da introdução de um fluxo de gás contendo CO_2 .^{20,22–28}

A oxidcombustão é uma tecnologia recente e fornece CO_2 com alta concentração e sem a presença de N_2 na mistura gasosa, uma vez que inicialmente é feito um tratamento do ar para que somente O_2 com alta pureza seja utilizado para promover a combustão do gás natural.²⁰

Os processos mais usados para a captura de CO₂ e outros gases leves são a destilação criogênica, a purificação com membranas, a adsorção em aminas líquidas e em adsorventes sólidos²⁴. A utilização de adsorventes líquidos baseados em monoetanolamina (MEA) e dietanolamina (DEA) é uma tecnologia industrial aplicada com eficiência, mas é muito onerosa, pois grandes quantidades de solventes são necessárias, além da grande demanda energética para regeneração dessas aminas líquidas, problemas de corrosão durante todo processo e perda das aminas pela evaporação ou decomposição durante a recuperação.^{18,20,29–32}

Após a etapa de armazenamento do CO₂, o mesmo tem um campo de aplicação bem vasto e que pode ser dividido em dois grupos: os que utilizam os aspectos físicos, e os que utilizam os aspectos químicos. As propriedades físicas do CO₂ podem ser usadas na indústria de bebidas, na recuperação de petróleo, como no caso da PETROBRAS, onde é feito a injeção de CO₂ nas reservas de pré-sal para extração de petróleo³³, no seu estado supercrítico pode ser utilizado como solvente em reações com nanopartículas ou na produção de compósitos. Pode ser usado em indústrias químicas ou de aço, na preservação de alimentos, utilizado em extintores de incêndio e no estado sólido é utilizado na refrigeração para a substituição do uso de CFC's.^{34–36}

Com relação as modificações químicas, o CO₂ pode ser utilizado com reagente e ser convertido em uréia, ácido salicílico, carbonatos inorgânicos, pigmentos, carbonatos orgânicos cíclicos, ou usados como aditivos na síntese do metanol. Fenóis nas suas formas de sal de sódio ou potássio são convertidos em ácidos carboxílicos, além de numerosos produtos farmacêuticos e alguns produtos intermediários. Alguns carbonatos de alcenos são excelentes solventes para a produção de vários polímeros (poliacrilonitrila e *nylon*)^{34–36}

2.2 Adsorventes sólidos para a captura de CO₂

A utilização de adsorventes sólidos oferece inúmeras vantagens quando comparada às aminas líquidas. São elas: (i) baixa energia requerida, (ii) sem

corrosão, (iii) sem perda de adsorvente e (iv) etapas de separação realizadas em baixa pressão parcial de CO₂.^{29,37} Adicionalmente, os adsorventes sólidos mostram uma rápida cinética de adsorção e dessorção, uma larga capacidade de adsorção, são regeneráveis e termicamente estáveis¹⁸.

Os adsorventes sólidos incluem zeólitos³⁸, que adsorvem CO₂ fisicamente em seus poros e canais, as *molecular basket sorbents* (MBS)^{39–50}, adsorventes à base de metais alcalinos e alcalinos terrosos⁵¹, peneiras moleculares à base de carbono⁵², *metal organic frameworks* (MOF)⁵³, polímeros porosos⁵⁴ e argilas²⁹. A maioria desses adsorventes é modificada com grupos amina, em especial a polietilenimina (PEI) através de impregnação úmida^{39,40,42,55}, *grafting* na superfície dos suportes^{56–59} e impregnação úmida seguida de *grafting*^{29,60}.

A polietilenimina (PEI), que é uma amina polimérica, vem sendo muito usada na preparação de adsorventes na captura de CO₂, principalmente devido a grande concentração de grupos amina, controlada pelas condições de síntese, massa molecular da PEI e a razão entre aminas primárias, secundárias e terciárias⁶¹. Song *et al.*^{48,55} desenvolveu um adsorvente que foi denominado de *molecular basket sorbent* (MBS) e obteve uma capacidade de adsorção de 2.9 mmol g⁻¹ em 75 °C numa concentração de 50 % m/m de PEI impregnado nos poros da MCM-41. A Figura 4 apresenta uma cesta molecular adsorvente em que a PEI está impregnada nos poros de uma sílica mesoporosa (SBA-15).

Depois desses estudos sobre adsorção utilizando esse material, diversos trabalhos na literatura utilizando PEI como molécula para a captura de CO₂ vêm sendo desenvolvidos, avaliando a influência do tipo de suporte, da massa molecular de PEI, da concentração de PEI no suporte, na temperatura de adsorção e no método de síntese^{62–64}.

Ahn *et al.*⁶⁵ realizaram estudos de adsorção de CO₂ com cinco tipos de sílicas mesoporosas impregnadas com PEI (50 % m/m), mostrando uma capacidade de adsorção de CO₂ 3,07 mmol g⁻¹ na temperatura de 75 °C e utilizando KIT-6 como suporte. Os resultados também mostraram que a capacidade de adsorção para os diferentes suportes segue a ordem KIT-6 > SBA-16 ≈ SBA-15 > MCM-48 > MCM-41.

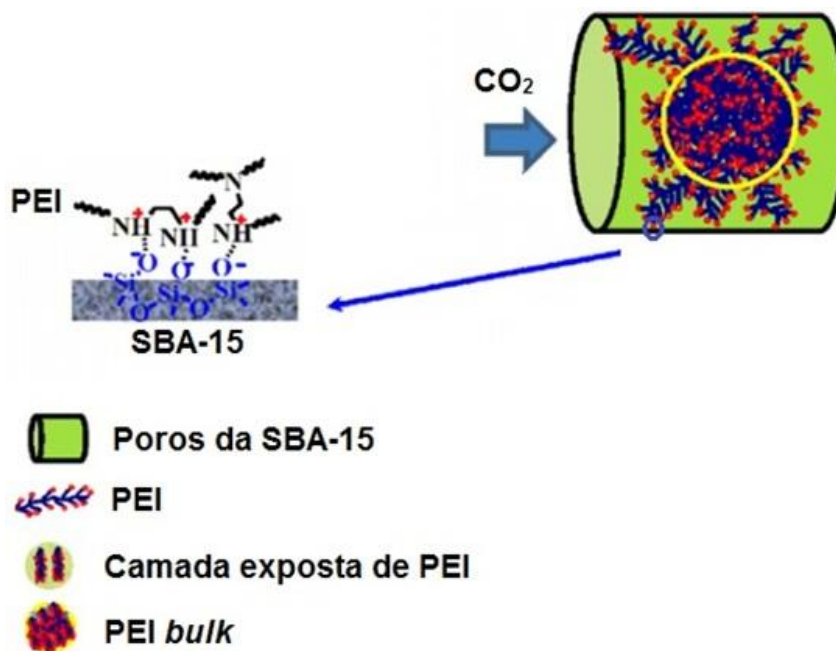


Figura 4. Modelo proposto de uma *molecular basket sorbent* (MBS). Adaptado de Song *et al.*⁴¹

Giannelis *et al.*⁶⁶ avaliou a adsorção de CO₂ impregnado a polietilenimina (80 % m/m) em uma sílica mesoporosa com poros ultra grandes e obtendo uma capacidade de adsorção de CO₂ de 5,80 mmol g⁻¹ na temperatura de 75 °C. A denominação desses poros de ultra grandes deve-se ao seu tamanho: diâmetro de 13,9 nm e volume de poros de 1,46 cm³ g⁻¹, muito superiores quando comparados com sílicas mesoporosas do tipo MCM-41 (2,6 nm e 0,67 cm³ g⁻¹) e SBA-15 (5,6 nm e 0,89 cm³ g⁻¹). Em outro estudo, Giannelis *et al.*⁶⁷ utilizaram uma sílica mesoporosa em forma de cápsulas e a impregnou com polietilenimina (83 % m/m), e obtiveram uma capacidade de adsorção de CO₂ de 5,58 mmol g⁻¹ na temperatura de 75 °C.

Em ambos os casos, realizou-se testes de adsorção da PEI pura, obtendo uma capacidade de aproximadamente 2,0 mmol g⁻¹, sendo que esse resultado é bem menor do que o esperado (aproximadamente 11,65 mmol g⁻¹, supondo CO₂/N = 0,5). Essa diminuição na capacidade de adsorção foi atribuída à formação de espécies carbamato e outros produtos entre CO₂ e aminas, dessa forma, quanto

mais CO₂ é adsorvido pela PEI, mais viscoso o polímero se tornará, aumentando ainda mais a resistência no processo de difusão do CO₂.

Drage *et al.*⁶² estudaram a influência a massa molecular (423, 600 e 1800 M_w) de polietilenimina impregnados em sílica mesoporosa e concluíram que o uso de polímeros com baixo peso molecular são mais fáceis de serem impregnados nos poros do material mesoporoso, uma vez que polímeros longos podem bloquear a entrada dos poros e impedir a penetração completa do polímero.

Gulians *et al.*⁵⁷ realizou um dos primeiros trabalhos ligando covalentemente a PEI na MCM-48 funcionalizados inicialmente com cloropropilsilano somente na superfície interna da MCM-48, de modo a evitar o acúmulo de moléculas de PEI na entrada dos poros. Com esse adsorvente, eles obtiveram uma concentração de N de 5,20 mmol g⁻¹, capacidade de adsorção de CO₂ 0,40 mmol g⁻¹ na temperatura de 25 °C e eficiência (CO₂/N) de 0,08.

Em outro estudo, Bonneviot *et al.*⁵⁹ ligaram covalentemente a PEI na MCM-41 funcionalizada com grupos glicidoxipropilsilano, em que houve a abertura do anel oxaciclopropano pela reação com a PEI. Os resultados mostraram uma concentração de N de 5,57 mmol g⁻¹, capacidade de adsorção de CO₂ 0,98 mmol g⁻¹ na temperatura de 30 °C e eficiência (CO₂/N) de 0,18.

Sanz *et al.*⁶⁰ realizaram um estudo inicialmente funcionalizando a superfície da SBA-15 com poros expandidos como aminopropil-trimetoxissilano ou dietilenotriamino-trimetoxissilano, separadamente; em seguida realizaram uma impregnação úmida com tetraetilenopentamina e com polietilenimina. Os melhores resultados foram obtidos para SBA-15 funcionalização com aminopropil-trimetoxissilano seguido de impregnação com tetraetilenopentamina (50 % m/m), onde a capacidade de adsorção foi de 5,34 mmol g⁻¹ de CO₂ na temperatura de 45 °C, pressão de CO₂ de 0,15 bar e eficiência de (CO₂/N) de 0,45. Já no caso em que SBA-15 foi funcionalizada com aminopropil-trimetoxissilano seguido de impregnação com polietilenimina (30 % m/m), a capacidade de adsorção foi de 2,53 mmol g⁻¹ de CO₂ na temperatura de 45 °C e eficiência de (CO₂/N) de 0,33.

Gupta *et al.*²⁹ também avaliaram o desempenho da funcionalização seguida de impregnação utilizando a argila montmorilonita como suporte, inicialmente

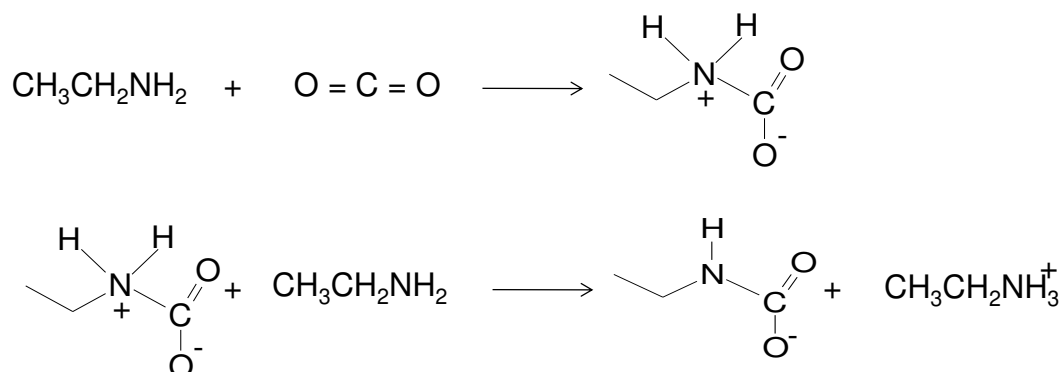
funcionalizada com aminopropil-trimetoxisilano e posterior impregnação úmida com polietilenimina. A capacidade de adsorção foi de 3,86 mmol g⁻¹ na temperatura de 85 °C, pressão de 2,07 MPa de CO₂.

Song *et al.*⁴⁴ estudou a influência da temperatura de adsorção e encontrou que as cadeias de PEI são mais flexíveis em altas temperaturas, especificamente a partir de 75 °C. Experimentos de FTIR sugeriram que as moléculas de PEI tornam-se mais flexíveis e podem esticar suas cadeias dentro dos poros e canais da SBA-15, diminuindo barreiras difusionais. Adicionalmente, eles concluíram que o aumento da massa molecular da PEI diminuiu a quantidade de amins primárias em relação à presença de amins terciárias, que são responsáveis pela ramificação das cadeias poliméricas, essa diminuição das amins primárias diminui a capacidade de adsorção devido ao fato de que são nas amins primárias, juntamente com as secundárias onde ocorre a adsorção de CO₂ em condições anidras.

Um grande problema encontrado nesses adsorventes é o acesso do CO₂ aos sítios de adsorção mais internos que estão nos poros ou canais. Na tentativa de reduzir ou eliminar esses problemas difusionais, deve-se utilizar suportes cuja estrutura terciária possa se ajustar à necessidade do uso dos sítios mais internos por mecanismos autógenos, isto é, operacionais no momento da adsorção, ou que possam ser preparados em diversas condições de acesso aos sítios internos. Nesse sentido, os silicatos lamelares podem ser usados como suportes inorgânicos para a PEI, devido principalmente à flexibilidade de seu espaço interlamelar e o fato de que os sítios de adsorção não serão ocluídos nos canais ou poros, de dimensões definidas e fixas, mas distribuídos no espaço interlamelar do silicato.

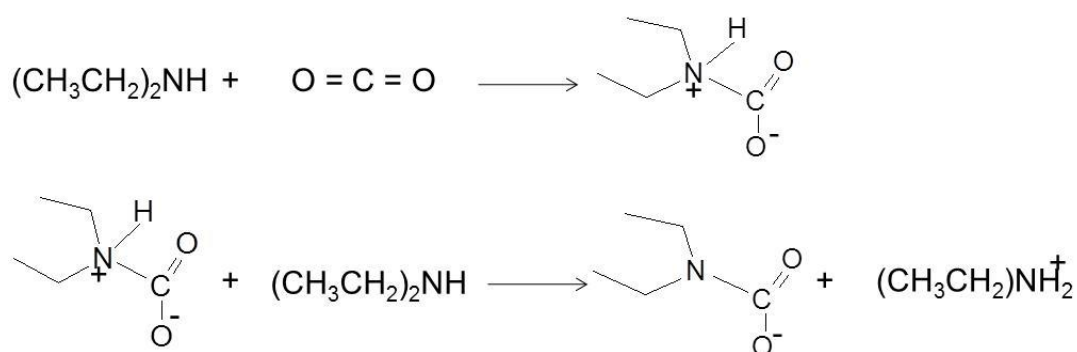
2.3 As espécies formadas na reação de aminas e CO₂

Em condições anidras, as alquilaminas reagem diretamente com o CO₂ para produzir carbamatos através de intermediários zwitteriônicos (Esquema 2).

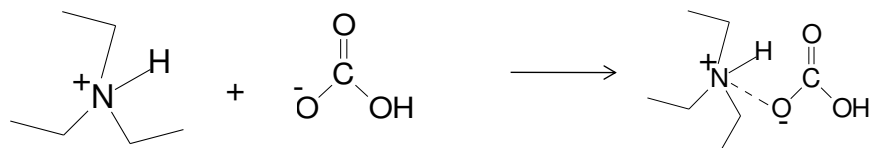
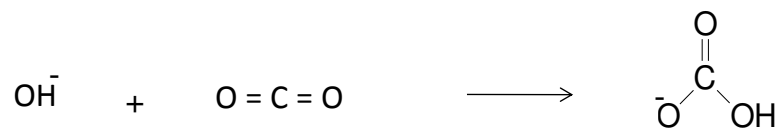


Esquema 2. Mecanismo de interação entre alquilaminas primárias e CO₂, sob condições anidras. Adaptado das referências 5 e 27.

Neste caso, um par de elétrons da amina primária, ou secundária, ataca o átomo de carbono do CO₂ para formar o zwitteriôn. Após isso, a base livre desprotona o zwitteriôn para formar diferentes espécies de carbamato (Esquemas 2 e 3). As aminas terciárias reagem com o CO₂ através de um mecanismo diferente: elas catalisam a formação de bicarbonato na presença de água (Esquema 4).^{18,50}



Esquema 3. Mecanismo de interação entre alquilaminas secundárias e CO₂, sob condições anidras. Adaptado das referências 5 e 27.



Esquema 4. Mecanismo de interação entre alquilaminas terciárias e CO_2 , sob condições úmidas. Adaptado das referências 5 e 27.

CAPÍTULO 3

Objetivos

Este trabalho tem como objetivo testar o desempenho da magadiita e [Al]-magadiita modificada com PEI na captura do CO₂. Para isso as sintetizamos e preparamos suas formas organomodificadas com CTA⁺.

Em seguida modificamos esses materiais, através de reações para produção de ligações covalentes e não-covalentes com polietilenimina (PEI), avaliando o melhor método de síntese para produzir materiais com concentrações controladas de PEI.

CAPÍTULO 4

Parte Experimental

4.1 Síntese de Na-magadiita e Na-[Al]-magadiita

O silicato lamelar Na-magadiita foi obtido através da síntese descrita na literatura^{13,14,68}. Brevemente, metassilicato de sódio (0,0085 mol) foi dissolvido em água destilada (14,7 mL) e o pH foi ajustado em 10,6-10,8 com HNO₃ concentrado. O gel foi envelhecido por 4 h à 74-76 °C e transferido para autoclave com copo de Teflon para tratamento hidrotérmico por 66h à 150°C.

A [Al]-Na-magadiita foi sintetizada através do método de cristalização induzida por sementes¹⁴, desenvolvido em nosso grupo, em que metassilicato de sódio (0,0085 mol) foi dissolvido em água destilada (14,7 mL) e o pH foi ajustado em 10,6-10,8 com HNO₃ concentrado. O gel foi envelhecido por 4 h à 74-76 °C e cerca de 20 mg de magadiita juntamente com isopropóxido de alumínio (1,12 mol Si/Al = 30) foram misturados e transferidos para o copo de Teflon da autoclave para tratamento hidrotérmico por 36h à 150°C. Os materiais foram denominados MAG e [Al]-MAG.

4.2 Troca iônica com brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) na magadiita

Aproximadamente 1,0 g de MAG foi adicionado em 100 mL de água deionizada durante 30 min seguido da adição de uma quantidade de brometo de

cetiltrimetilamônio (CTAB), para uma razão molar CTA^+/Na^+ de 5 % (0,11 mmol), 10 % (0,22 mmol) e 25 % (0,55 mmol). A mistura permaneceu 24 h à 50 °C, sob agitação, foi filtrada sob vácuo e lavada com água destilada até a remoção do surfactante livre; o produto foi seco em estufa durante toda a noite a 100 °C. Os materiais foram denominados de xCTA-MAG (x: 5, 10 ou 25 % de CTA^+).

4.3 Funcionalização da xCTA-MAG com 3-cloropropiltrimetóxisilano (CPMTS)

Para a reação com CPTMS, usou-se o procedimento descrito na literatura^{7,11,57,58,69} para a funcionalização da superfície de silicatos. Aproximadamente 1,0 g de xCTA-MAG (x = 5, 10 e 25 %) foi previamente seco em estufa a 100 °C durante 4 h e em seguida adicionado em 60 mL de tolueno seco e mantido sob agitação magnética por 4 h sob argônio. Após esse período, foram adicionados 4,8 mL de CPTMS ($\text{Si}_{\text{CPTMS}}/\text{Si}_{\text{MAG}} = 1,65$) na mistura que foi mantida sob agitação durante 48 h à 110 °C sob Ar. O material foi lavado consecutivas vezes com tolueno e metanol para a eliminação do agente sililante não reagido e o excesso de CTA^+ , seguido de secagem em estufa durante toda a noite a 100 °C. O material final foi designado de ClPr-xCTA-MAG (x: 5, 10 ou 25% de CTA^+).

4.4 Reação com polietilenimina (PEI) (Procedimento 1)

Para o procedimento 1, realizou-se o procedimento descrito na literatura.^{57,58} Aproximadamente 1,0 g de PEI ($M_w = 800 \text{ g mol}^{-1}$) foi disperso em tetrahidrofurano (THF) por 1 h, seguido da adição de 1,0 g de ClPr-xCTA-MAG previamente seco em estufa à 100 °C. A reação foi realizada em refluxo durante 48 h à 80 °C, seguida de lavagem com THF, metanol e extração Soxhlet com metanol na temperatura de 120 °C (no banho de silicone) para eliminação do excesso de PEI não reagido e de $\text{PEI} \cdot \text{HCl}$, seguido de secagem em estufa durante toda a noite a 100 °C. O material final foi nomeado MAG-Pr-PEI1.

4.5 *Reação com polietilenimina (PEI) (Procedimento 2)*

O procedimento 2 realizado conforme a literatura⁵⁹. Cerca de 1,0 g de xCTA-MAG (proveniente do melhor resultado de funcionalização com CPTMS) previamente seco em estufa a 100 °C durante 4h foi adicionado numa solução de 60 mL de metanol que continha CPTMS e PEI na razão molar CPTMS/PEI = 4,0, previamente homogeneizados e mantidos sob agitação durante 2 h à temperatura ambiente. A reação permaneceu sob agitação magnética e em refluxo durante 48 h à 80 °C. O material final foi lavado copiosamente com metanol e submetido à extração Soxhlet com metanol na temperatura de 120 °C para eliminação de excesso de CPTMS e PEI seguido de secagem em estufa durante toda a noite a 100 °C, sendo nomeado MAG-Pr-PEI2.

4.6 *Modificação com PEI seguida de extração Soxhlet*

A PEI foi introduzida de acordo com procedimento descrito na literatura.^{48,55} Brevemente, dissolveu-se a quantidade desejada de PEI para concentração final do sólido de (50 % m/m) em 80 mL de metanol e deixou-se sob agitação por 1 h. Em seguida, adicionou-se MAG, [Al]-MAG ou 25CTA-MAG, e a suspensão foi mantida em agitação por 24 h à 80 °C. Após esse período, para remover o excesso de PEI não reagido, mas adsorvido no sólido, realizou-se extração Soxhlet com metanol durante 24 h à 80 °C. Os materiais serão nomeados de MAG-PEI-CE, [Al]-MAG-PEI-CE e 25CTA-MAG-PEI-CE.

4.7 *Modificação com PEI sem extração Soxhlet*

A PEI foi introduzida de acordo com procedimento descrito na literatura^{41,48,55}. Dissolveu-se a quantidade desejada de PEI em 25 mL de metanol e deixou-se sob agitação por 1 h. Ao mesmo, 1,0 g de MAG foi adicionado em 100 mL de metanol e deixou-se sob agitação por 1 h. Após esse período, a solução contendo PEI foi adicionada à solução contendo MAG e mantida sob refluxo à 80

°C durante 24 h. Em seguida, realizou-se extração do solvente em rotaevaporador na temperatura de 50 °C, seguido de secagem do material por toda a noite. Os materiais foram nomeados de MAG-PEI_x (x: 10, 20 e 25 % (m/m) de PEI).

4.8 Troca iônica com PEI: Influência do pH

Inicialmente 1,9 mmol de PEI (para uma razão molar final na reação $\text{PEI}^+/\text{Na}^+ = 100$) foram dissolvidos em 80 mL de água destilada onde permaneceu durante 30 min. Em seguida, ajustou-se o pH entre 2-9 com uma solução de HCl 0,5 mol.L⁻¹ e adicionou-se cerca de 1,0 g de MAG ou [Al]-MAG. A mistura permaneceu sob refluxo durante 24 h à 80 °C seguido de filtração, lavagem com etanol e água destilada até pH neutro e seco em estufa durante toda a noite. Os materiais foram nomeados de MAG-PEI-pH_x em que x: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9.

4.9 Caracterização

Os materiais foram submetidos à difração de raios-X em um Shimadzu XRD-7000, com fonte de radiação CuK α de $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ (40 kV, 30 mA), fendas de 5 mm foram usadas para dispersão e convergência e 3° para saída. Foi utilizada uma taxa de varredura de 2° 2 θ min⁻¹ entre 1,4 a 55° 2 θ , em temperatura ambiente.

Os espectros de infravermelho (FT-IR) foram coletados em um espectrômetro Nicolet 6700 FTIR Thermo Scientific (128 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹). As amostras foram prensadas (pressão de 5 ton/cm²) na forma de pastilhas juntamente com KBr em concentrações conhecidas. Foram feitas diluições nas quantidades dos materiais que serão analisados nas concentrações de 0,25 %, para então realizar a leitura no equipamento.

Os espectros de ressonância nuclear magnética (RMN) dos materiais sólidos preparados foram obtidos em um espectrômetro Bruker Avance II⁺400, na temperatura ambiente. As medidas foram realizadas numa frequência de 79,5 MHz para o ²⁹Si, 104,3 MHz para o ²⁷Al e de 100,6 MHz para ¹³C. Para o ²⁹Si, o

tempo de repetição foi de pulso de 60 s e ângulo de 90°, para avaliar a presença de sítios Qⁿ e Tⁿ (n:1, 2 ou 3) associados com o tipo de ambiente que os átomos de silício se encontram além da presença dos grupos sililantes, respectivamente. O tetrametilsilano (TMS) foi usado como referência e os espectros foram obtidos com desacoplamento do próton (HPDEC). Para o ²⁷Al, o tempo de repetição foi de pulso de 0,5 s e uma solução de Al(NO₃)₃ aquosa foi usada como referência em 0 ppm e os espectros também foram obtidos através do desacoplamento do próton (HPDEC). Para o ¹³C, foi utilizada a técnica de polarização cruzada (CP-MAS) para a obtenção dos espectros, com repetição de 3 s e tempo de contato de 3 ms, adamantano (C₁₀H₁₆) foi usado como padrão de referência para ¹³C.

A análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) foi realizada no equipamento CHNS/O Analyzer 2400, Série II, da Perkin Elmer.

Para a análise térmica (TG/DTG), aproximadamente 10 mg dos sólidos sintetizados foram colocados em um porta-amostras de alumina e medidas em um TGA/DTA Setaram Instrumentation modelo Setsys 16/18 acoplado a um espectrômetro de massas, modelo ThermoStar, da Pfeiffer. As amostras foram analisadas sob fluxo de oxigênio (16 mL min⁻¹), de 20 a 1000 °C, numa taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

As análises de dessorção à temperatura programada dos adsorventes foram realizadas em um CHEMBET TPR/TPD Quantachrome. Aproximadamente 100 mg de adsorvente foram colocados em um reator de quartzo do tipo U, aquecido inicialmente até 150 °C com uma taxa de 10 °C min⁻¹ e mantido por 3 h em atmosfera de He (30 mL min⁻¹) para eliminação de água e CO₂ adsorvido na superfície do material. Em seguida, a temperatura foi reduzida para 75 °C e CO₂ (CO₂ 5 % vol. em He) com fluxo de 20 mL min⁻¹ entrou em contato o material durante 3 h. Após esse período, retornou-se o gás para He (20 mL min⁻¹) durante 1 h a 75 °C para eliminação do CO₂ fracamente adsorvido na superfície e reduziu-se a temperatura para 30 °C. A dessorção foi realizada entre 30-150 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e sendo monitorada por um detector de condutividade térmica (DCT). A quantidade de CO₂ dessorvido foi determinada através do método do padrão externo injetando volumes conhecidos de CO₂.

CAPÍTULO 5

Resultados e discussão

5.1 Influência da concentração de CTA⁺ na funcionalização com cloropropil na magadiita

A cristalização dos materiais sintetizados e sua modificação com o surfactante CTA⁺ foram avaliadas por difração de raios-X. Os perfis de difração de raios-X da MAG, Figura 5 (a), são semelhantes aos encontrados na literatura^{13,14,68} e apresentam plano de difração (001) localizado em 5,72° 2 θ (1,54 nm) além de picos de difração em 11,38° e 17,16° 2 θ provenientes dos planos (002) e (003), e picos na região compreendida entre 24-30° 2 θ , que são associados ao arranjo cristalino das lamelas.

O espaço interlamelar de 1,54 nm dos silicatos lamelares possibilita a inserção de grupos funcionalizantes ou moléculas orgânicas como a PEI, que pode ser estabilizada através de ligações de hidrogênio com os grupos silanóis existentes na superfície dos silicatos lamelares e se localizar nesse espaço de forma estendida para maximizar as interações de hidrogênio. No entanto, para melhorar a acessibilidade na funcionalização com grupos cloropropil, a MAG foi submetida à reação de troca iônica com íons CTA⁺ para expandir o espaço interlamelar a valores maiores do que 1,54 nm.

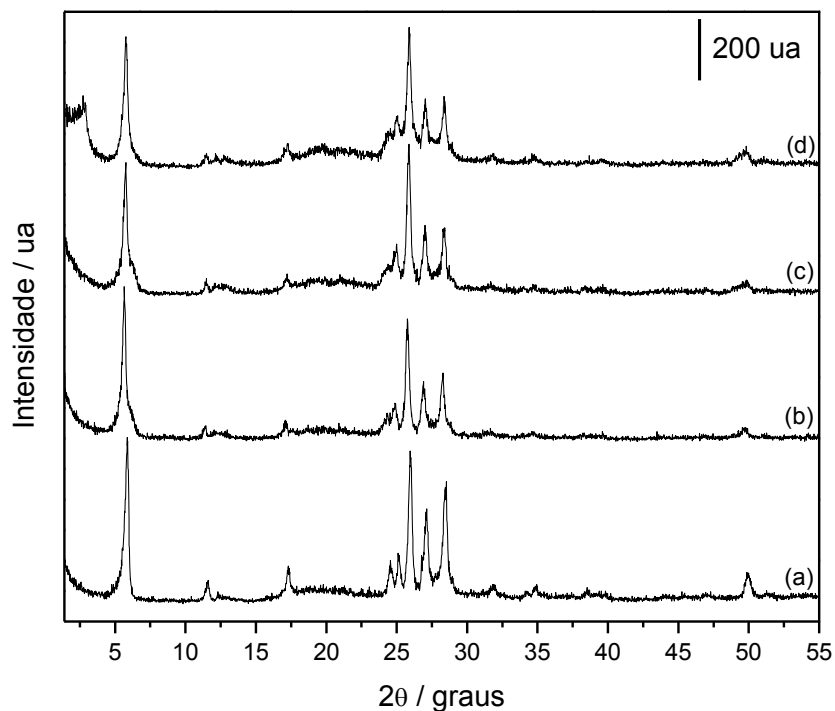


Figura 5. Difratoogramas de raios-X de (a) MAG, (b) 5CTA-MAG, (c) 10CTA e (d) 25CTA-MAG.

Moura *et al.*⁶⁸ estudaram a influência da concentração de CTA^+ , na pilarização da magadiita, variando a razão molar CTA^+/Na^+ em 25, 50, 75 e 100 %. Os resultados apontaram que conforme a concentração do CTA^+ diminuía aumentava a área superficial e o tamanho de poros nos materiais sintetizados. Assim, escolheu-se as razões molares percentuais CTA^+/Na^+ de 5, 10 e 25 %.

A Figura 5 (b-d) apresenta os resultados de difração de raios-X após a troca iônica. Observa-se, nesses difratogramas, que o pico de difração d_{001} , na região de baixo 2θ tem pequenas variações de posição quando comparado ao da MAG (a) ($5,72^\circ 2\theta$ 1,54 nm). Em 5CTA-MAG (b), esse valor foi de $5,66^\circ 2\theta$ (1,56 nm), em 10CTA-MAG (c), foi de $5,76^\circ 2\theta$ (1,53 nm) e em 25CTA-MAG (d) foi de $5,77^\circ 2\theta$ (1,53 nm). Os resultados de análise elementar de CHN (pg. 29), de todos os materiais confirma a inserção de CTA^+ no espaço interlamelar. Entretanto, nos materiais 5CTA-MAG e 10-CTA-MAG, a concentração de CTA^+ presente não foi suficiente para expandir o espaço interlamelar da magadiita, sugerindo que suas cadeias estão acomodadas horizontalmente em relação às lamelas, nesses casos,

o processo de troca iônica parece não ter provocado mudanças significativas no espaço interlamelar. A comprovação da intercalação de maiores quantidade de CTA^+ no material é o aparecimento do pico em $2,72^\circ 2\theta$ no material 25CTA-MAG, indicando assim a expansão do espaçamento basal para 3,25 nm. Resultados semelhantes foram obtidos por Kooli *et al.*⁷⁰

A diferença entre o espaço interlamelar entre MAG e 25CTA-MAG é de 1,72 nm, já o CTA^+ na forma *all-trans*, que é a orientação conformacional energeticamente mais favorável para cadeias alquílicas longas, tem um comprimento de 2,2 nm, isso pode ser um indício de que a cadeia carbônica do surfactante esteja inclinada no espaço interlamelar em sua maior parte na forma *all-trans*. Em 5CTA-MAG e 10CTA-MAG, a quantidade de CTA^+ trocada por Na^+ não foi suficiente para expandir os espaços interlamelares. Dessa forma, é perceptível que há uma forte dependência da concentração do surfactante em relação à real intercalação e à forma em que as cadeias alquílicas ficam confinadas do espaço interlamelar. Além disso, há o aparecimento de um ombro por volta de $6,33^\circ 2\theta$ em todos os materiais trocados com CTA^+ , e que pode ser atribuído ao espaço interlamelar da magadiita com os íons sódio ainda presentes e que não foram totalmente trocados.

Com o objetivo de avaliar a natureza da organização do material a curta distância, utilizou-se a técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) dos silicatos lamelares e dos materiais modificados que estão sendo estudados. A Figura 6 (a-d) apresenta os resultados.

Na Figura 6 (a), observa-se na região entre $3700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, há a presença de modos vibracionais referentes às moléculas de água, além da banda em 1629 cm^{-1} ($\delta\text{ O-H}$). Os estiramentos antissimétricos ($\nu_{\text{as}}\text{ Si-O-Si}$) aparecem na região entre $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, o modo simétrico ($\nu_{\text{s}}\text{ Si-O-Si}$) aparece na região entre $700\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. A vibração em 783 cm^{-1} está relacionada com os estiramentos simétricos ($\nu_{\text{s}}\text{ Si-O-Si}$) associados aos movimentos da estrutura. Na região entre $650\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ há o aparecimento de estiramentos Si-O-Si atribuídos aos anéis simples e duplos que estão presentes na estrutura lamelar da magadiita, especificamente em 618 e 576 cm^{-1} . A banda em 1669 e 1629 cm^{-1} são atribuídas

às vibrações de deformação das moléculas de água (δ H–O–H) característica das ligações de hidrogênio no espaço interlamelar da magadiita e das moléculas de água interagindo com cátions Na^+ .^{13,14,71,72}

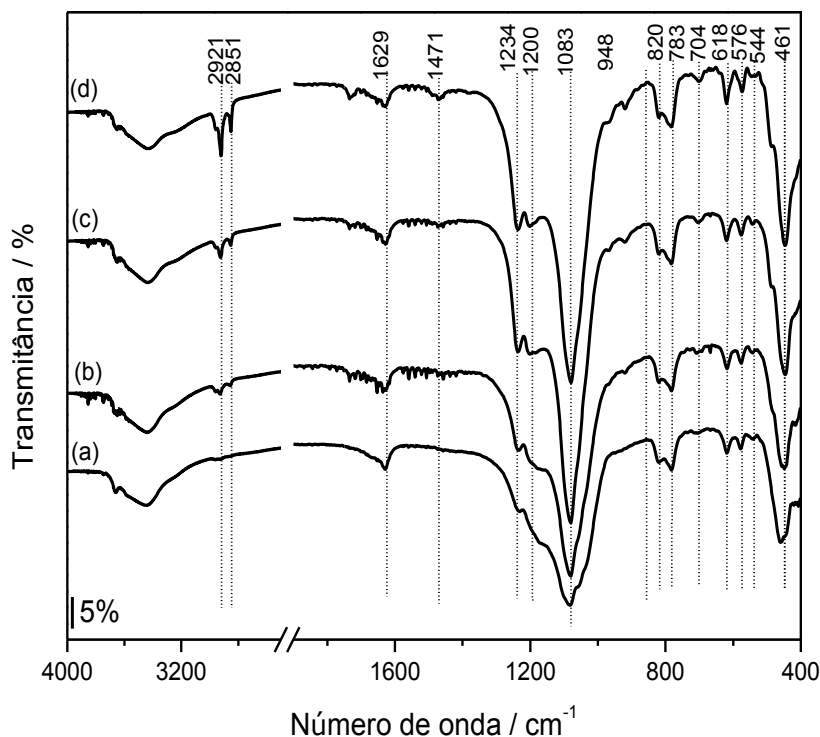


Figura 6. Espectros de FTIR de (a) MAG, (b) 5CTA-MAG, (c) 10CTA e (d) 25CTA-MAG.

A Figura 6 (b-d) apresenta os resultados de absorção no infravermelho que confirmam a presença de CTA^+ na MAG. As vibrações provenientes da MAG são conhecidas. Percebe-se também, em todos os materiais que foram trocados com diferentes concentrações de CTA^+ , o aparecimento de novas bandas em 2957 cm^{-1} e 2872 cm^{-1} , atribuídos aos modos de estiramento antissimétrico ($\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$) e simétrico ($\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$) e bandas em 2927 cm^{-1} e 2851 cm^{-1} atribuídas aos modos de estiramento antissimétrico ($\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$) e simétrico ($\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$)^{73–75}, além de uma banda de deformação ($\delta_{\text{s}} \text{CH}$) em 1471 cm^{-1} característica dos grupos metílicos presentes na parte polar do surfactante (grupo $\text{N}(\text{CH}_3)_3$).⁶⁸

Outra forma de evidenciar a presença de CTA^+ entre as lamelas da MAG é através da ressonância magnética nuclear de ^{13}C ; os resultados são apresentados

na Figura 7 (a-d). Percebe-se claramente a presença de sítios de carbono com diferentes ambientes químicos do CTA⁺ puro em 16,53 (C16); 23,67 (C3); 24,42 (C15); 29,51 (C2); 32,47 (C4-13); 34,56 (C14) e 63,19 (C1) ppm que são característicos da cadeia carbônica da molécula de CTA⁺ juntamente com os três grupos metila ligados ao átomo de nitrogênio em 54,97 ppm (C17-19)^{68,70,76,77} (Figura 7 (a)).

Em fase cristalina, a conformação *all-trans* das cadeias alquílicas é dominante⁷⁷, nessa conformação, os grupos metilenos internos ocorrem na faixa de 29,51-34,56 ppm; quando há uma modificação na conformação dessas cadeias, há uma mudança no deslocamento químico. A conformação *gauche* pode ser observada em solução.⁷⁷

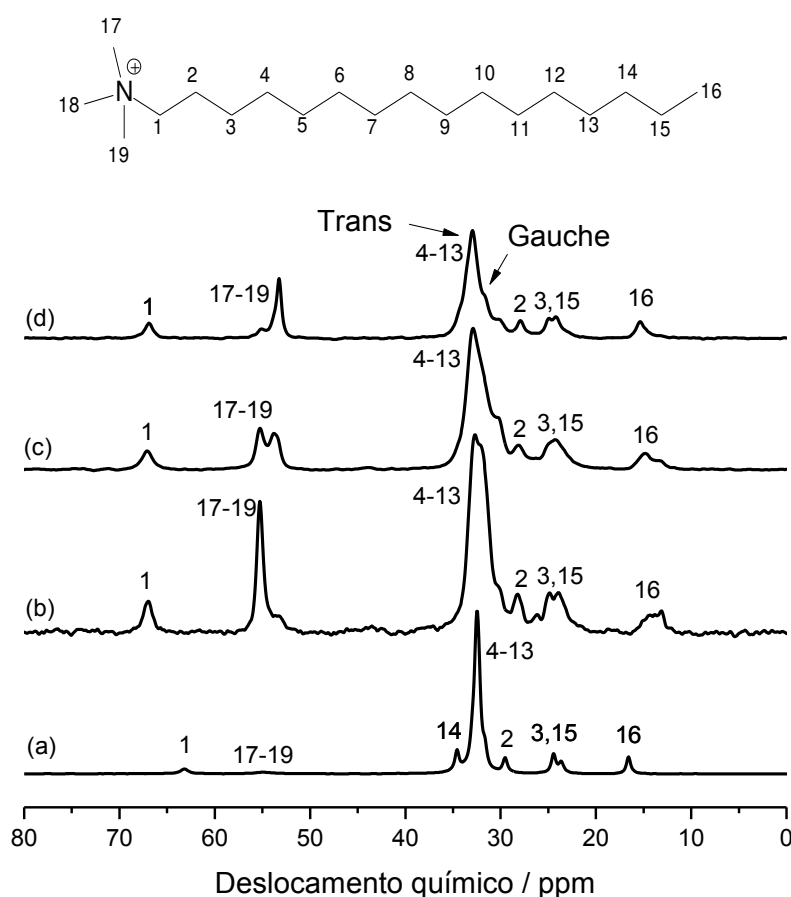
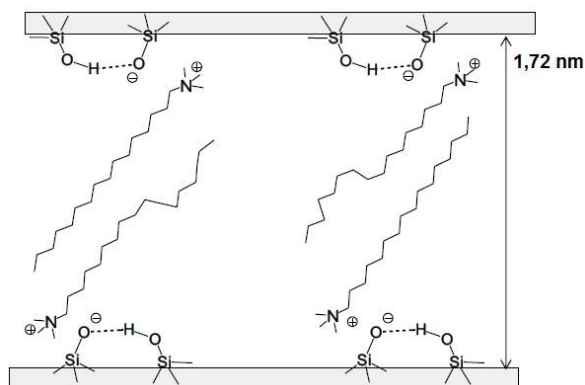


Figura 7. Espectros de RMN de ¹³C de (a) CTAB cristalino, (b) 5CTA-MAG, (c) 10CTA-MAG e (d) 25CTA-MAG.

Após as trocas iônicas, houve uma mudança nessa região: os picos relacionados aos carbonos C4-C13, na faixa entre 31-34 ppm ficaram mais alargados sugerindo uma heterogeneidade com relação à conformação das cadeias do CTA⁺ e a presença de ambas as conformações no espaço interlamelar: *all-trans* e *gauche*. Picos de ressonância na faixa de 29-32,5 ppm também indicam a existência da conformação *gauche* e que a mesma não tem uma localização preferencial, mas que pode ocorrer na extensão entre os carbonos C4 a C13.⁷⁷

Esses resultados permitem confirmar que CTA⁺, em diferentes concentrações, foi inserido com sucesso entre as lamelas da MAG, o que causou o aumento do espaço interlamelar. Além disso, há o aparecimento de um sinal em 53,3 ppm, que não havia no CTAB, indicando a interação dos átomos de carbono presentes na parte polar do surfactante com as lamelas da magadiita. Outra diferença pode ser vista no sinal em 66,8 ppm associado ao carbono da cadeia carbônica mais próximo do átomo de N, que no CTAB cristalino aparece em 63,2 ppm. Este comportamento em espectros que dependem da transferência de polarização indicam que a cabeça polar, o fragmento [(CH₃)₃N⁺CH₂] não tem rotação livre nas quatro ligações N–C, o que aumenta a transferência de polarização do hidrogênio para o carbono e aumenta a intensidade do sinal dos átomos de carbono correspondentes. O Esquema 5 mostra como as cadeias de CTA⁺ podem está presentes no espaço interlamelar da magadiita.



Esquema 5. Esquema das possíveis formas que as cadeias do CTA⁺ podem está presentes no espaço interlamelar da magadiita. Adaptado de Silva *et al*.⁷⁷

A análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) foi realizada para determinar a quantidade de CTA⁺ presente em todos os materiais. A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos. Verifica-se que a quantidade de CTA⁺ determinada no sólido é pouco maior do que aquela usada experimentalmente, e que se basearam na quantidade de mols de Na⁺ trocáveis na MAG. Somente no material 5CTA-MAG, a concentração de N apresentou um valor não esperado, uma vez que esses valores foram calculados a partir da cela unitária da magadiita (Na₂Si₁₄O₂₉), em que 2 mol de íons sódio podem ser trocados pelo CTA⁺. No caso da troca de 5% de CTA⁺ por Na⁺ em 5CTA-MAG, as concentrações de C e N seriam de 2,11 mmol g⁻¹ e 0,11 mmol g⁻¹, respectivamente. A concentração de C apresentada na Tabela 1 é próxima do valor calculado, mas a concentração de N está acima do esperado, sugerindo problemas durante a obtenção desse resultado. Para 10CTA-MAG, os valores calculados são de 4,20 mmol g⁻¹ de C e 0,22 mmol g⁻¹ de N, estando em concordância com os resultados apresentados na Tabela 1. Em 25CTA-MAG, os valores calculados são de 10,53 mmol g⁻¹ de C e 0,55 mmol g⁻¹ de N, apesar dos valores experimentais estarem abaixo do esperado, a razão C/N para a cadeia de CTA⁺ é aproximadamente 19. Com base nos resultados de porcentagem de C, N e H, foi possível calcular a quantidade de CTA⁺ por cela unitária média do material. O resultado está na última coluna da Tabela 1.

Tabela 1. Análise elementar de CHN para as amostras trocada com CTAB.

Material	Org. / %	C / mmol g ⁻¹	N / mmol g ⁻¹	C/N	Cela unitária média
5CTA-MAG	5,03	2,54	0,47	5,36	CTA _{0,13} Na _{1,87} Si ₁₄ O ₂₉
10CTA-MAG	7,43	4,95	0,21	23,57	CTA _{0,25} Na _{1,75} Si ₁₄ O ₂₉
25CTA-MAG	13,40	8,92	0,47	18,98	CTA _{0,50} Na _{1,50} Si ₁₄ O ₂₉

Com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica desses materiais, bem como determinar a temperatura em que ocorre a degradação das cadeias orgânicas do CTA⁺, realizou-se a análise termogravimétrica de todos os materiais, os resultados

são apresentados nas Figuras 8 (A) e (B). Inicialmente, na faixa de temperatura 20-200 °C observam-se perda de massa (13,78 %) para MAG, atribuída às moléculas de água coordenadas aos íons Na^+ de diferentes formas nas lamelas dos materiais, são elas: (i) água próxima do estado líquido, (ii) moléculas de água fisicamente adsorvidas e moléculas de água associadas à esfera de hidratação externa dos cátions de sódio e (iii) moléculas de água associadas à esfera de hidratação interna dos cátions de sódio e grupos hidroxila. Em 298 °C, uma perda de massa de 1,22 % é associada à condensação dos grupos silanóis na superfície da Na-magadiita, isto é, um processo de desidroxilação.^{68,72}

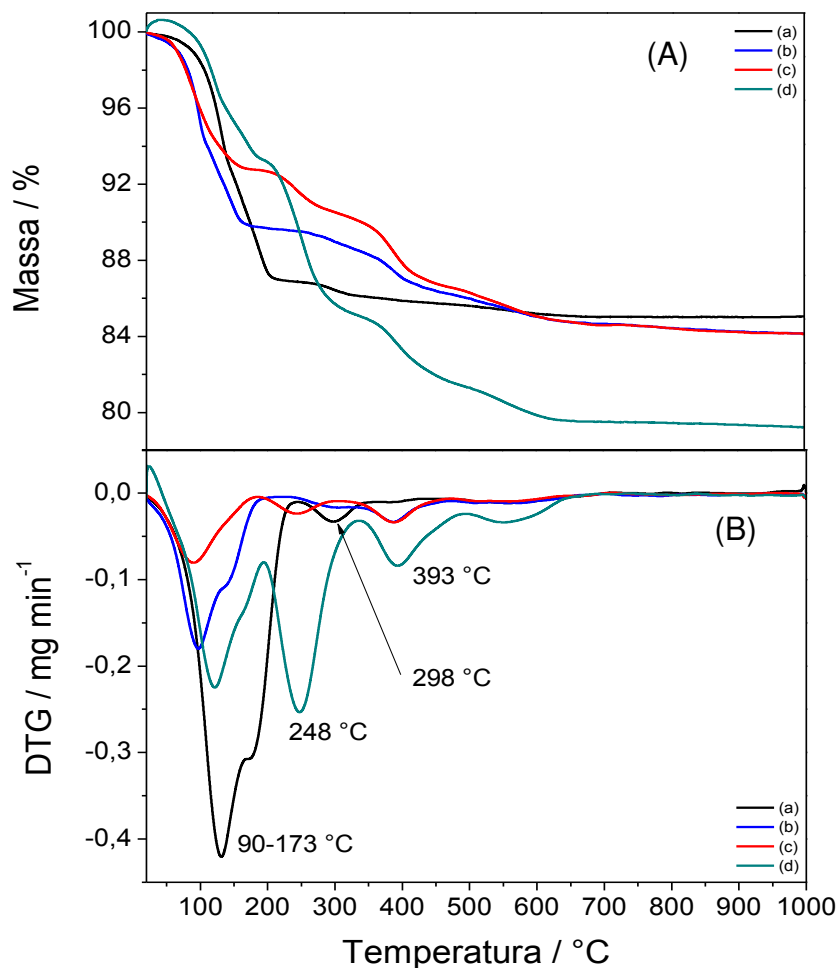


Figura 8. Termogravimetria (A) e sua derivada (B) das amostras (a) MAG, (b) 5CTA-MAG, (c) 10CTA-MAG e (d) 25CTA-MAG sob O_2 .

Nas amostras modificadas, observam-se eventos de perda de massa por volta de 122°C, 248°C, 394°C, com perdas de massa de 11,18 % (a), 18,44 % (b), 20,00 % (c) e 20,50 % (d). Estes resultados corroboram os resultados obtidos através da análise elementar de CHN. Analisando os perfis de perda de massa, quanto maior quantidade de CTA⁺ presente no espaço interlamelar dos silicatos lamelares, maiores são as perdas de massa associadas ao surfactante. Percebe-se que por volta de 248°C a degradação das cadeias carbônicas do CTA⁺ começa a ocorrer e se prolonga até por volta de 393°C de acordo com a literatura.⁷⁰

Após a intercalação do CTA⁺, os materiais 5, 10 e 25CTA-MAG, foram submetidos a uma reação com CPTMS com o objetivo inicial de avaliar qual desses materiais incorpora em sua estrutura a maior concentração de grupos cloropropil. A Figura 9 (a-g) apresenta os resultados de difração de raios-X dos materiais funcionalizados com CPTMS segundo o Esquema 6, de forma a avaliar se ocorre alguma alteração na estrutura cristalina dos materiais.

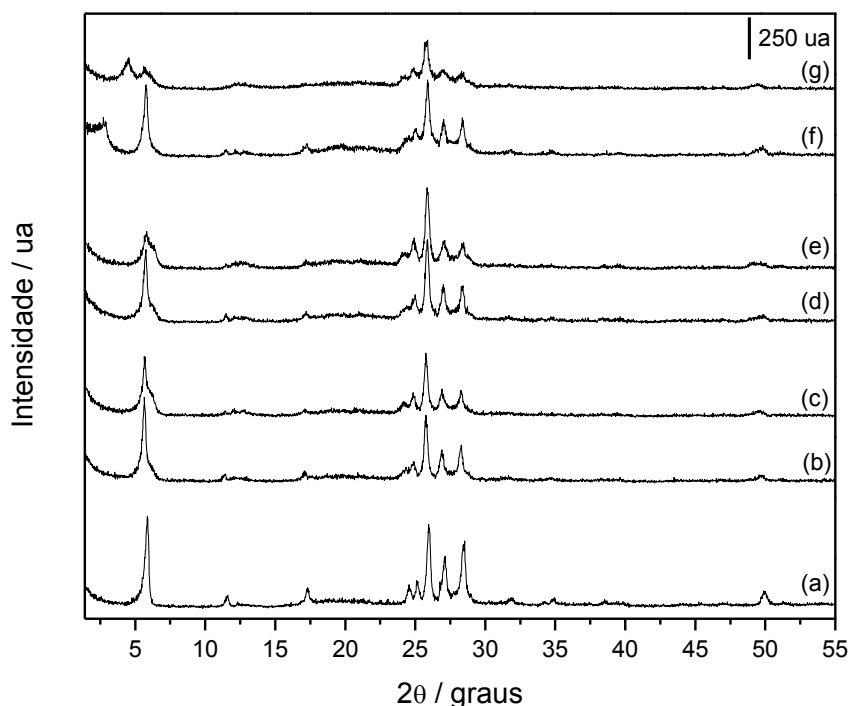
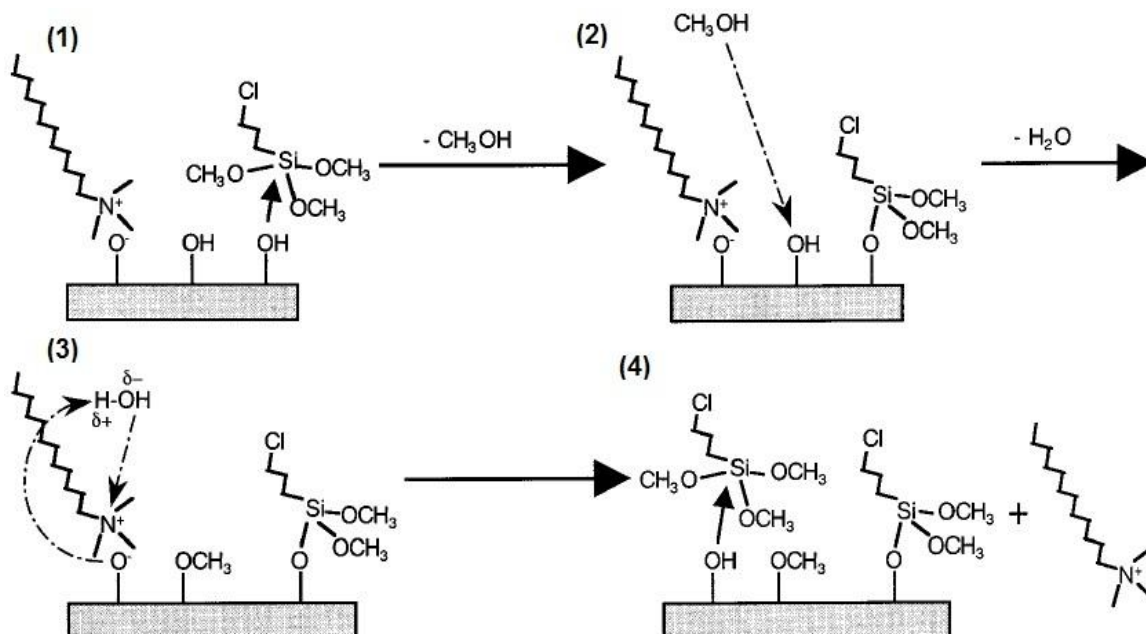


Figura 9. Difratomogramas de raios-X de (a) MAG, (b) 5CTA-MAG, (c) CIPr-5CTA, (d) 10CTA-MAG, (e) CIPr-10CTA-MAG, (f) 25CTA-MAG e (g) CIPr-25CTA-MAG.

Observa-se nos três materiais funcionalizados, que não houve modificação na estrutura cristalina das lamelas do silicato na região entre $22-30^\circ 2\theta$, após a funcionalização com CPTMS (curvas c, e e g da Figura 9) contudo percebe-se a presença de alguns halos de amorfização que podem ser provenientes da presença residual do CTA^+ , já que na funcionalização há a eliminação dos íons CTA^+ , segundo o mecanismo proposto por Ogawa *et al.*⁷⁸ (Esquema 6).



Esquema 6. Mecanismo de funcionalização com eliminação de CTA^+ do espaço interlamelar. Em (1) ocorre o ataque dos grupos silanóis no átomo de Si do pendente orgânico e liberando metanol. (2) O metanol formado reage com um grupo silanol da superfície da magadiíta e elimina água. (3) O grupo silanolato ($\text{Si}-\text{O}^-$), muito básico, que está compensando carga dos íons CTA^+ ataca a água do meio para formar um grupo silanol e eliminar íons CTA^+ . (4) O novo grupo silanol formado ataca novamente o átomo de Si do pendente orgânico. Adaptado de Ogawa *et al.*⁷⁸

Novamente, a modificação do material fica mais evidente no ClPr-25CTA-MAG: o precursor apresentava um pico de difração em $2,72^\circ 2\theta$ (3,25 nm) (Figura 9 (f)) e após a funcionalização com os grupos cloropropil houve uma mudança

para $4,35^\circ 2\theta$ (1,95 nm) (Figura 9 (g)), uma diminuição de 0,41 nm do espaço interlamelar inicial da Na-magadiita. Tendo em mente a relação entre o número de carbonos presentes na cadeia com o espaço ocupado ($0,093 \text{ nm/CH}_2$)⁷⁰, a cadeia de três carbonos do cloropropil corresponde a $0,28 \text{ nm}^{70}$, portanto o espaço interlamelar de 1,95 nm é ainda suficiente para acomodar os grupos cloropropil. Estes dois difratogramas, em comparação, sugerem que a funcionalização ocorre no espaço interlamelar causando a saída de alguns íons CTA^+ . Os íons remanescentes tem agora mais espaço para assumir outras formas além da predominante *all trans* causando então, um alargamento do espaço interlamelar para valores maiores do que seriam observados na presença de somente o pendente cloropropil. O pico em $5,72^\circ 2\theta$ essencialmente não muda de posição mas fica alargado, indicando a presença de outras difrações na mesma posição. É razoável supor que, se esse sinal se deve ao híbrido onde a troca de Na^+ por CTA^+ não foi extensiva, então, segundo o mecanismo de Ogawa, alguns íons Na^+ podem ter sido trocados por CTA^+ quando este foi eliminado do espaço interlamelar na reação de ancoramento do cloropropil.

A Figura 10 (a-g) apresenta os resultados de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier dos materiais funcionalizados com CPTMS. Os resultados confirmam a diminuição das bandas características do CTA^+ e a presença de bandas em 2925 cm^{-1} e 2852 cm^{-1} atribuída aos modos de estiramento antissimétrico ($\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$) e simétrico ($\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$)⁷³ que podem estar presentes tanto na cadeia do CTA^+ como nos grupos propil (Figura 10 b à g).

A funcionalização por grupos cloropropil não parece causar outras modificações no perfil de adsorção na região do infravermelho. Existe uma banda fraca em torno de 704 cm^{-1} que pode ser associada à ligação $\text{C}-\text{Cl}$ ^{73,79}, no entanto, esta é uma região onde aparecem várias vibrações relacionadas à rede da magadiita de forma que uma atribuição segura não é possível.

Se a espectroscopia no infravermelho foi pouco informativa quanto à substituição por grupo cloropropil, a RMN de ^{13}C foi usada para identificar a presença da cadeia propil, e de RMN ^{29}Si para verificar o ambiente químico dos átomos de silício e o aparecimento de sítios T^n (n:1-3).

As curvas na Figura 11 (a-f) mostram os resultados de RMN de ^{13}C em que se pode verificar ainda a presença de sinais de núcleos de carbono provenientes do CTA^+ , mas nota-se, com o aumento da concentração de CTA^+ , o aparecimento de picos em 10,5, 26,9, 47,6 ppm, bem mais evidente na Figura 11 (f) e que não estavam presentes em seu precursor, sendo associados à cadeia propil do agente sililante^{10,80,81}, para a Figura 11 (b) e (d), há o aparecimento dos mesmos sinais, mas com pouca intensidade. Além disso, para todos os materiais houve o aparecimento de um pico em torno de 50,5 ppm (marcado com um asterisco) que pode ser associado aos grupos metóxi remanescentes de uma incompleta condensação do CPTMS.⁸¹

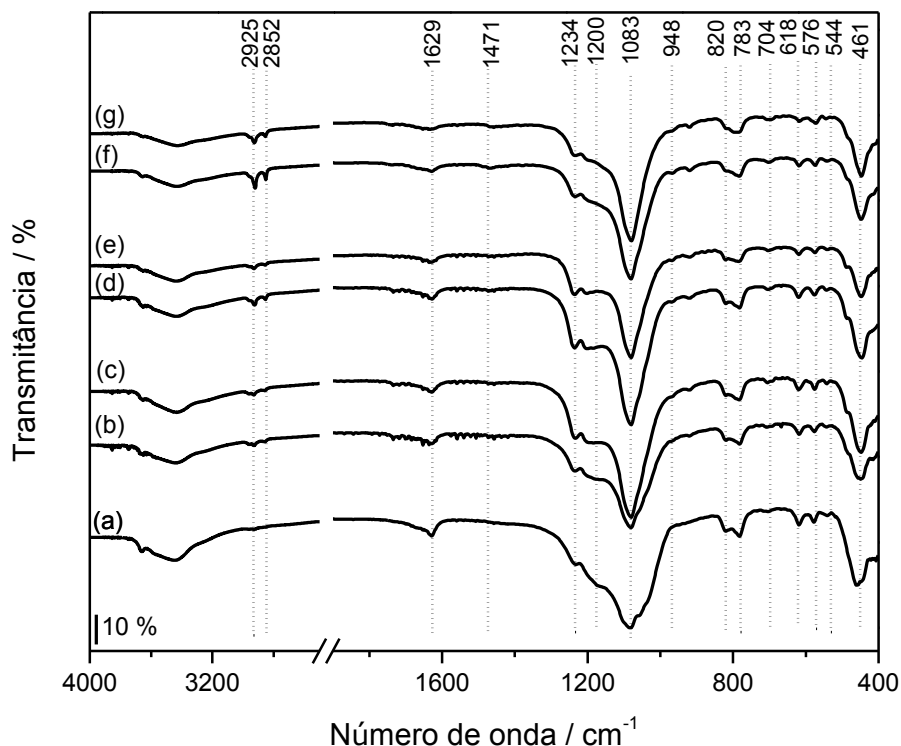


Figura 10. Espectros de FTIR de (a) MAG, (b) 5CTA-MAG, (c) CIPr-5CTA, (d) 10CTA-MAG, (e) CIPr-10CTA-MAG, (f) 25CTA-MAG e (g) CIPr-25CTA-MAG.

A presença dos átomos de carbono da cadeia do grupo cloropropil confirma a funcionalização dos grupos silanóis da magadiita. Quando a funcionalização ocorre em até três sítios reativos superficiais, podem se formar de uma a três

ligações covalentes $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{C}_{(\text{grupo sililante})}$, dessa forma, os átomos de Si podem apresentar ambientes químicos diferentes. Assim, novos sítios aparecem após a funcionalização; tais como os sítios T^1 ($\text{RSi}(\text{OSi})(\text{OR})_2$), T^2 ($\text{RSi}(\text{OSi})_2(\text{OR})$) e T^3 ($\text{RSi}(\text{OSi})_3$).^{10,80,81}

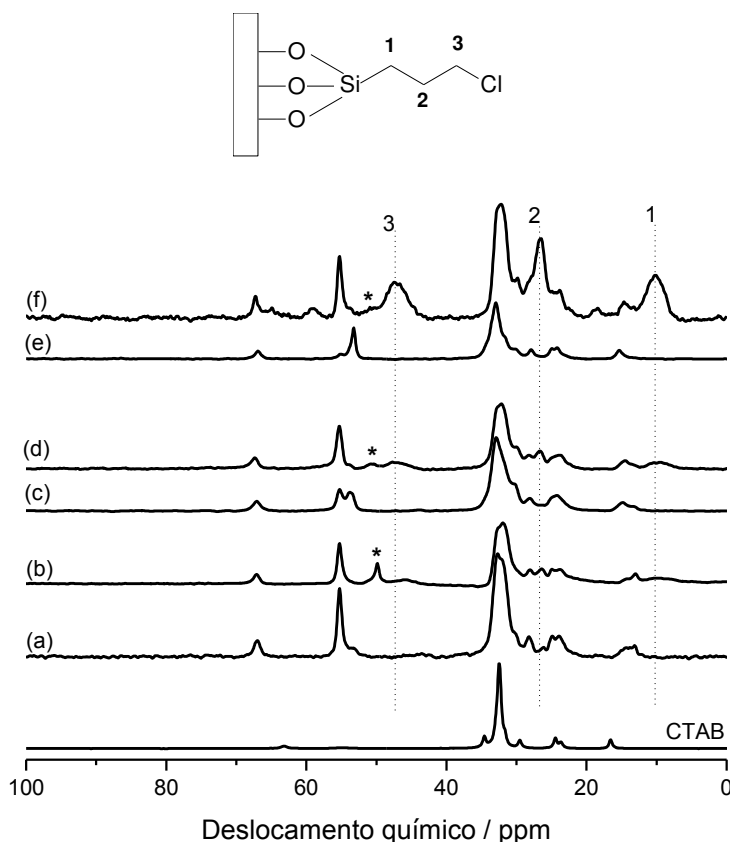


Figura 11. Espectros de RMN de ^{13}C de (a) 5CTA-MAG, (b) CIPr-5CTA, (c) 10CTA-MAG, (d) CIPr-10CTA-MAG, (e) 25CTA-MAG e (f) CIPr-25CTA-MAG. *grupos metóxi.

O Esquema 6, já apresentado, mostra a forma como ocorrem as etapas de funcionalização na superfície da magadiita na presença de íons CTA^+ com a sua parcial eliminação do espaço interlamelar. Com essa saída de CTA^+ o espaço é reduzido mais ainda conforme comentado de acordo com os resultados de difração de raios-X (Figura 9).

A Figura 12 (a-d) apresenta os resultados de RMN de ^{29}Si . Verifica-se no espectro de CIPr-25CTA-MAG, na Figura 8 (d), a presença de sítios T^2

($\text{RSi(OSi)}_2(\text{OR})$) em -57,6 ppm e T^3 (RSi(OSi)_3) em -67,0 ppm.^{10,80,81} Já nos materiais CIPr-10CTA-MAG e CIPr-5CTA-MAG, Figuras 8 (b) e 8 (c) não se observam os sítios T^n , confirmando as conclusões anteriores de que não houve a funcionalização com os grupos cloropropil na superfície da magadiita, ou ela foi muito pouco extensiva, ressaltando mais uma vez a influência da concentração de CTA^+ em relação a um maior grau de funcionalização. É perceptível também a diminuição da intensidade total dos sítios Q^3 [$\text{Si(3OSi)(O}^-\text{)}$] na faixa entre -98,8 e -101,9 ppm que estão associados aos grupos silanóis reativos na superfície da magadiita.

A Tabela 2 apresenta os deslocamentos químicos e a razão Q^4/Q^3 , bem como a relação $\sum \text{T}^n / \sum (\text{T}^n + \text{Q}^n)$, que equivale a razão entre R-Si e o total de Si presente na magadiita. Na magadiita sódica, a razão Q^4/Q^3 está em aproximadamente 1,5; quanto mais eficiente é a funcionalização, mais grupos silanóis são convertidos de sítios Q^3 para sítios T^n , aumentando assim a razão Q^4/Q^3 .

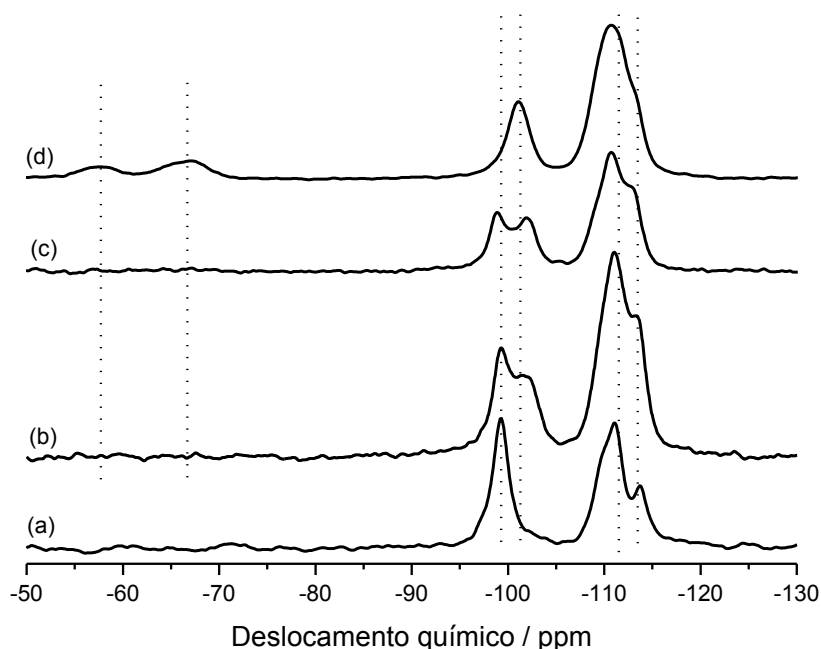


Figura 12. Espectros de RMN de ^{29}Si de (a) MAG, (b) CIPr-5CTA-MAG, (c) CIPr-10CTA-MAG e (d) CIPr-25CTA-MAG.

Tabela 2. Deslocamento químico, grau de funcionalização e razão Q^4/Q^3 nos materiais funcionalizados.

Material	$T^2 /$ ppm	$T^3 /$ ppm	$Q^3 /$ ppm	$Q^4 /$ ppm	$\Sigma T^n / \Sigma (T^n + Q^n) /$ %	Q^4/Q^3
MAG	-	-	-99,3	-111,1; -113,7	-	1,45
CIPr-5CTA-MAG	-	-	-99,3; -101,9	-111,1; -113,3	-	1,79
CIPr-10CTA-MAG	-	-	-96,3; -99,3	-110,1 -108,1	-	1,82
CIPr-25CTA-MAG	-55,3	-64,8	-98,8	-108,4; -110,7	13,3	2,86

Para confirmar a quantidade de grupos cloropropil que foram inseridos na superfície da magadiita, as análises elementares de CHN foram realizadas, e a Tabela 3 mostra os resultados.

Em CIPr-5CTA-MAG e CIPr-10CTA-MAG, há um aumento na quantidade de carbono se comparado com a 5CTA-MAG e 10CTA-MAG precursora, mas quando comparado com os resultados de RMN de ^{29}Si , onde não aparecem sítios T^n ($n=1,2$ ou 3), confirmam que as quantidades de 5 e 10 % de CTA^+ não são suficientes para promover a funcionalização de grupos cloropropil na superfície da magadiita. Outro detalhe interessante é que como a funcionalização com os grupos cloropropil dos materiais 5CTA-MAG e 10CTA-MAG não foi realizada totalmente, possivelmente grande parte do CTA^+ que estava presente não foi eliminado.

Em CIPr-25CTA-MAG, verifica-se uma diminuição da quantidade de carbono em relação àquela inicialmente presente na 25CTA-MAG, a redução de 0,49 para 0,12 mmol g^{-1} de N, que é proveniente da eliminação de parte do CTA^+ no decorrer da funcionalização além da presença de 1,63 mmol g^{-1} grupos cloropropil funcionalizados na superfície da magadiita, e que servirão de ponto de

ancoramento para modificações covalentes com vários grupos funcionais, em nosso estudo a polietilenimina (PEI).

Tabela 3. Análise elementar de CHN e termogravimetria dos precursores e dos materiais funcionalizados e a concentração de grupos cloropropil presente.

Material	Orgânicos / %		C / mmol g ⁻¹	N / mmol g ⁻¹	Cloropropil* / mmol g ⁻¹
	AE	TG			
5CTA-MAG	5,03	5,59	2,54	0,47	-
CIPr-5CTA-MAG	5,34	7,38	2,98	0,36	0,00
10CTA-MAG	6,23	8,62	3,72	0,41	-
CIPr-10CTA-MAG	7,03	6,10	4,28	0,37	0,00
25CTA-MAG	13,67	14,33	9,09	0,49	-
CIPr-25CTA-MAG	10,77	13,59	7,16	0,12	1,63

*Cálculo da concentração de cloropropil: $[C_{total} - (N_{restante} \times 19)]/3$ realizado por CHN

Observa-se que também na Tabela 3 que somente na maior quantidade de CTA⁺, o ancoramento com grupos cloropropil foi eficaz. Isto provavelmente ocorre devido ao fato de que o CTA⁺ facilita o acesso aos grupos silanóis da superfície lamelar para então ocorrer a funcionalização, devido ao afastamento das lamelas.

A estabilidade térmica dos materiais obtidos foi avaliada através da termogravimetria; as curvas da Figura 13 (a-f) mostram os resultados obtidos.

Há eventos de perda de massa por volta de 95 °C associados às perdas de moléculas de água fracamente adsorvidas no material, um ombro em torno de 280-300 °C que pode ser atribuído à condensação dos grupos silanóis que ainda estão presentes após a funcionalização, além do aparecimento de duas perdas de massa em 420 °C e 530 °C que podem ser atribuídas a degradação das cadeias do cloropropil, e que totalizam uma perda de massa de 13,6 % no material CIPr-25CTA-MAG.

Estes resultados têm um valor próximo ao dos obtidos através da análise elementar CHN (Tabela 3) o que novamente corrobora o fato de que parte do CTA⁺ foi eliminado durante a etapa de funcionalização da superfície da magadiita,

já que uma perda de massa por volta de 250 °C (proveniente do CTA⁺, curva (e) da Figura 13) praticamente desapareceu no material ClPr-25CTA-MAG.

A partir desses resultados, pode-se concluir que há uma relação direta entre a quantidade de CTA⁺ presente no espaço interlamelar da magadiita e a eficiência da funcionalização com grupos cloropropil. Dessa forma, o material 25CTA-MAG mostrou ser o melhor precursor para a funcionalização, produzindo o material ClPr-25CTA-MAG. Estes dois materiais serão avaliados por duas metodologias distintas com o objetivo de ligar covalentemente a PEI em sua estrutura.

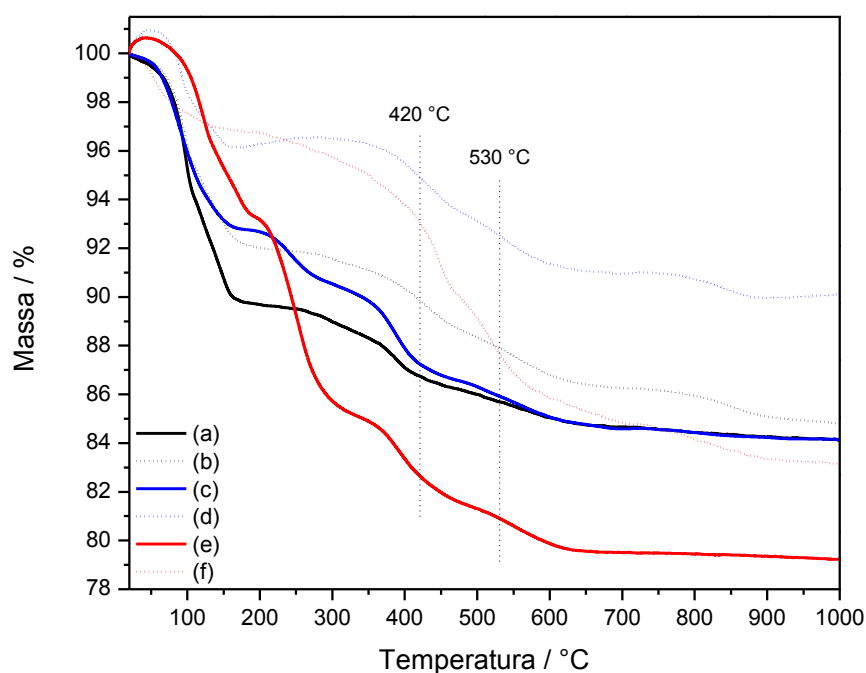


Figura 13. Termogravimetria para as amostras (a) 5CTA-MAG, (b) ClPr-5CTA-MAG, (c) 10CTA-MAG, (d) ClPr-10CTA-MAG, (e) 25CTA-MAG e (f) ClPr-25CTA-MAG.

5.2 Reação covalente com polietilenimina (PEI)

Os resultados descritos nesta sessão referem-se à PEI ligada covalentemente ao grupo cloropropil pendente na superfície das lamelas da magadiita. A Figura 14 (a-e) apresenta os resultados de difração de raios-X dos precursores ClPr-25CTA-MAG (Metodologia 1: PEI é adicionada em ClPr-25CTA-

MAG) e 25CTA-MAG (Metodologia 2: PEI e CPTMS são reagidos e depois adicionados à 25CTA-MAG), Figura 14 (b) e (c) e à própria magadiita, Figura 14 (a). Inicialmente nota-se que houve uma modificação nos picos de difração do material CIPr-25CTA-MAG (Figura 14 (c)) de $4,54^\circ 2\theta$ (1,95 nm) e $5,64^\circ 2\theta$ (1,57 nm), e para o material MAG-Pr-PEI1 (Figura 14 (d)) de $4,46^\circ 2\theta$ (1,98 nm) e $6,21^\circ 2\theta$ (1,41 nm). Os dois primeiros valores, 1,95 e 1,98 nm, não podem ser considerados diferentes, uma diferença de 0,03 nm nestes casos não é significativa. Portanto, a parte do material que envolveu maior extensão de eliminação de CTA^+ durante a funcionalização, não parece ter recebido uma grande concentração de PEI. Por outro lado, os materiais que, segundo a proposta anterior, sofreram troca iônica secundária, do CTA^+ sendo eliminado, pelo Na^+ que estava no espaço interlamelar, teve uma variação de 1,57 para 1,41 nm. Essa diminuição de 0,16 nm pode ser atribuída às interações entre os grupos amina da PEI e os grupos silanóis presentes no espaço interlamelar da magadiita através de ligações de hidrogênio. Além disso, na região compreendida entre $22\text{-}30^\circ 2\theta$ há uma diminuição das intensidades nos picos de difração que pode ser associada à grande concentração de grupos orgânicos no silicato lamelar, bem como a intensificação do efeito turbostrático.

Na MAG-Pr-PEI2 (Figura 14 (e)), que teve como precursor 25CTA-MAG (Figura 12 (b)), a difração observada em $5,72^\circ 2\theta$ (1,54 nm) em 25CTA-MAG passou para $6,34^\circ 2\theta$ (1,39 nm) em MAG-Pr-PEI2, essa diferença de 0,16 nm é semelhante a da Metodologia 1, o que sugere novamente as existência de interações entre PEI e grupos silanóis da magadiita. Adicionalmente, houve o aparecimento de um halo de amorfização na faixa entre $15\text{-}23,4^\circ 2\theta$ que também pode ser atribuído a presença de grupos orgânicos na estrutura desse material. O Esquema 7 mostra o mecanismo proposto para a ligação entre os grupos cloropropil presentes no espaço interlamelar da magadiita com a PEI. Para ambos os materiais, MAG-Pr-PEI1 e MAG-Pr-PEI2, Figuras 14 (d) e (e) sugere-se que há uma distinção nestes dois materiais, uma vez que os precursores de partida são diferentes e que durante a etapa de funcionalização, as cadeias de CTA^+ podem ter sofrido uma mudança de conformação (ver nos resultados de RMN de ^{13}C).

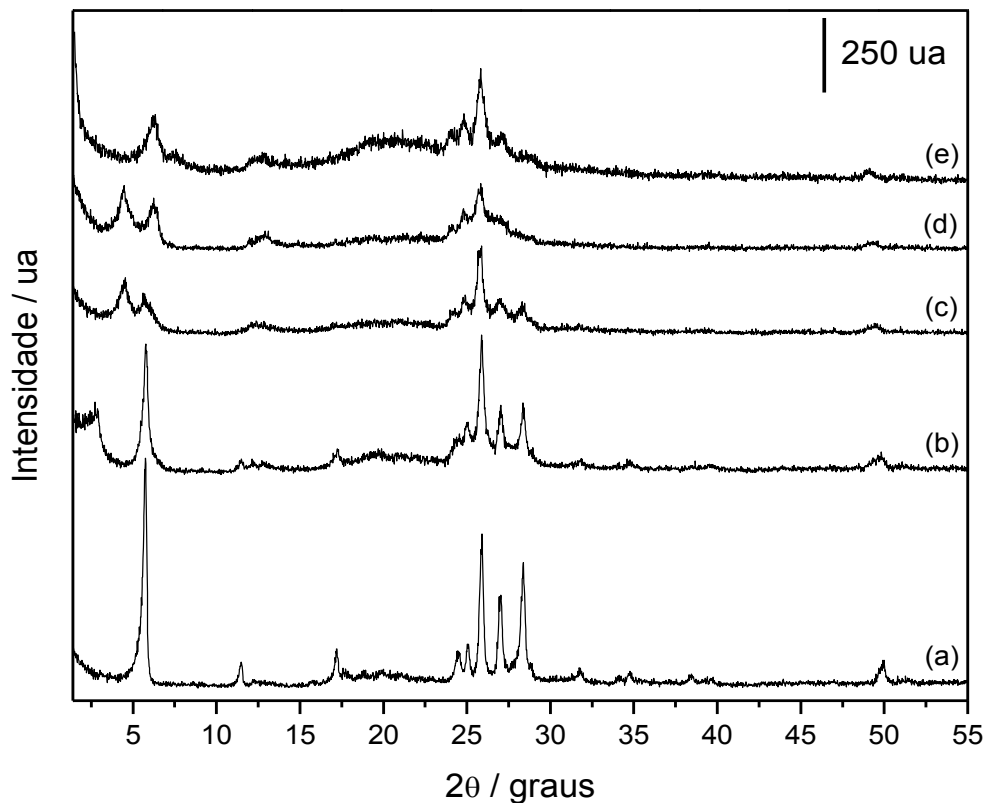
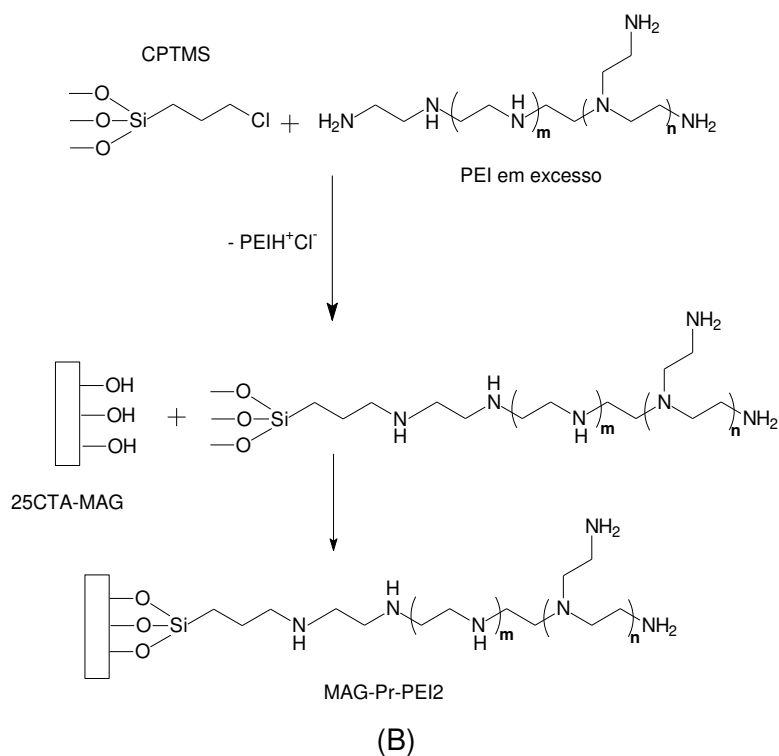
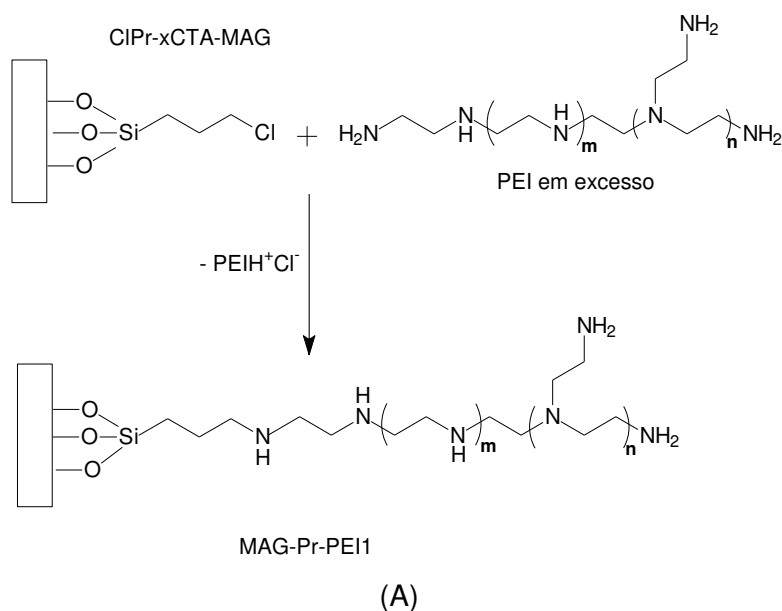


Figura 14. Difratogramas de raios-X de (a) MAG, (b) 25CTA-MAG, (c) ClPr-25CTA-MAG, (d) MAG-Pr-PEI1 e (e) MAG-Pr-PEI2.

Para determinar a concentração de PEI presente nos materiais MAG-Pr-PEI1 e MAG-Pr-PEI2, realizou-se análise elementar de CHN como mostram os resultados na Tabela 4.

As concentrações de N presentes em seus precursores foram subtraídas da quantidade final obtida nos produtos para que não houvesse contribuição a este valor do N proveniente do CTA⁺. Percebe-se que há uma considerável diferença entre as duas metodologias com relação às quantidades inseridas e que isso é reflexo da maior funcionalização da superfície do silicato lamelar, como será comentado através das discussões sobre RMN ²⁹Si. Para MAG-Pr-PEI1, há uma concentração de N de 2,53 mmol g⁻¹ e para MAG-Pr-PEI2, uma concentração de 6,49 mmol g⁻¹.



Esquema 7. (A) Reação de substituição eletrofílica entre o grupo cloropropil na magadiita e PEI em excesso, onde a PEI que não foi ligada covalentemente é eliminada juntamente com HCl (Metodologia 1). (B) Reação de substituição eletrofílica entre CPTMS e PEI em solução e ligação do produto na magadiita (Metodologia 2).

Tabela 4. Análise elementar de CHN para os precursores e para as amostras ligadas covalentemente com PEI.

Material	Orgânicos / %	C / mmol g ⁻¹	N / mmol g ⁻¹
CIPr-25CTA-MAG	10,77	7,16	0,12
MAG-Pr-PEI1	20,17	11,70	2,53*
25CTA-MAG	13,67	9,09	0,49
MAG-Pr-PEI2	43,77	23,56	6,49*

*Cálculo para concentração de nitrogênio da PEI, $N_{PEI} = N_{total} - N_{precursor}$

Para avaliar a presença de vibrações características de PEI, realizou-se espectroscopia no infravermelho, e os resultados são mostrados na Figura 15 (a-e). As bandas típicas da magadiita, já discutidas na sessão 4.1, são mantidas ao longo das funcionalizações e indicam a integridade da sua estrutura. Em MAG-Pr-PEI1 e MAG-Pr-PEI2, observam-se bandas em 2929 cm⁻¹ e 2852 cm⁻¹ atribuídas aos modos de estiramento antissimétrico (ν_{as} CH₂) e simétrico (ν_s CH₂), além de vibrações entre 1400-1700 cm⁻¹ que podem ser atribuídas, às vibrações de deformação (δ_s CH₂)⁷³, esses sinais foram detectados nos precursores que continham CTA⁺, desapareceram quando o grupo cloropropil foi inserido e retornaram após a reação com PEI e são atribuídas à sua presença. Observa-se também uma banda em 3282 cm⁻¹ atribuída ao estiramento ν (N-H) da PEI⁷³. A banda em 704 cm⁻¹^{73,79} tanto para MAG-Pr-PEI1 quanto para MAG-Pr-PEI2, que pode ser associada à ligação C–Cl tem uma intensidade relativa maior do que a de seus precursores e pode sugerir que há podem existir cadeias de cloropropil que não foram totalmente ligadas com a PEI, mas também pode ser atribuída à uma vibração de deformação de NH₂ (δ de NH₂)⁷³ proveniente das aminas primárias da PEI, ou vibrações envolvendo a lamela silícica.

Considerando que ambos os materiais, MAG-Pr-PEI1 e MAG-Pr-PEI2 passaram por extrações com solvente em Soxhlet e, ainda assim, apresentam espectros de absorção no infravermelho com bandas na região de vibrações C–H e N–H, é razoável supor que a PEI está ligada às lamelas dos precursores.

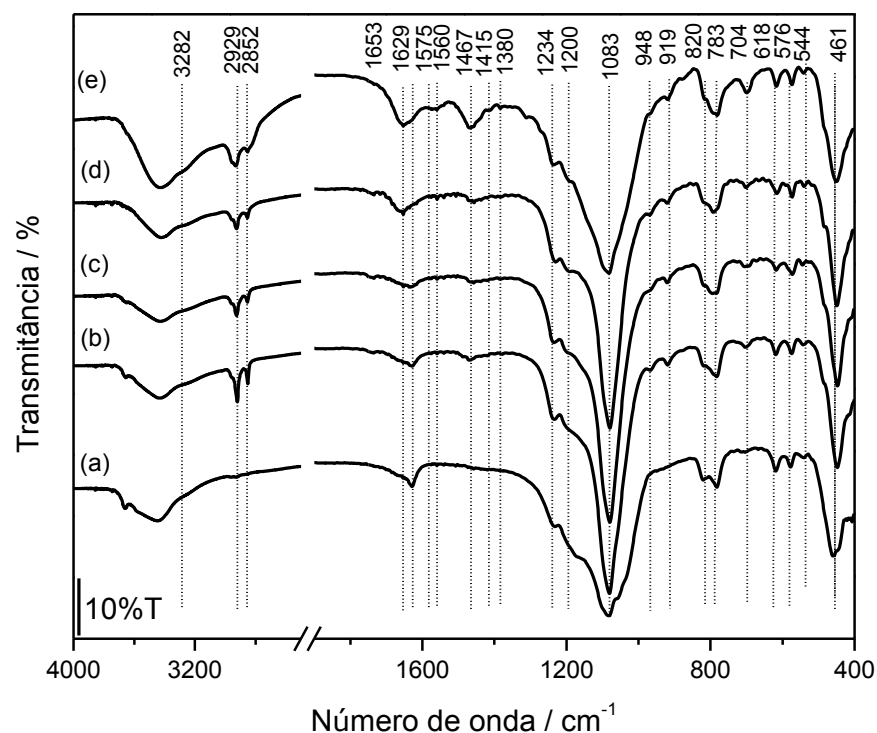


Figura 15. Espectros de FTIR de (a) MAG, (b) 25CTA-MAG, (c) ClPr-25CTA-MAG, (d) MAG-Pr-PEI1 e (e) MAG-Pr-PEI2.

A técnica de RMN de ^{13}C foi também usada no estudo das moléculas de PEI no espaço interlamelar. Os resultados são mostrados na Figura 16 (a-d). Para a PEI pura, picos em 39-41 ppm são associados aos átomos de carbono próximos de aminas primárias, em 49-52 ppm aos carbonos próximos de aminas secundárias e em 52-58 ppm são associados aos carbonos próximos de aminas terciárias.^{61,62,82} Após a reação com PEI através do Procedimento 1, o material obtido MAG-Pr-PEI1, na Figura 16 (c) apresenta picos mais alargados, o que pode ser atribuído à sobreposição de sinais correspondentes a núcleos de carbono com diferentes ambientes químicos devido às diferentes moléculas orgânicas presentes em sua estrutura (CTA⁺, grupo propil ligado à lamela e PEI), os carbonos da cadeia propílica, de bem menor intensidade aparecem em 10,65, 26,48 e 47,84 ppm.

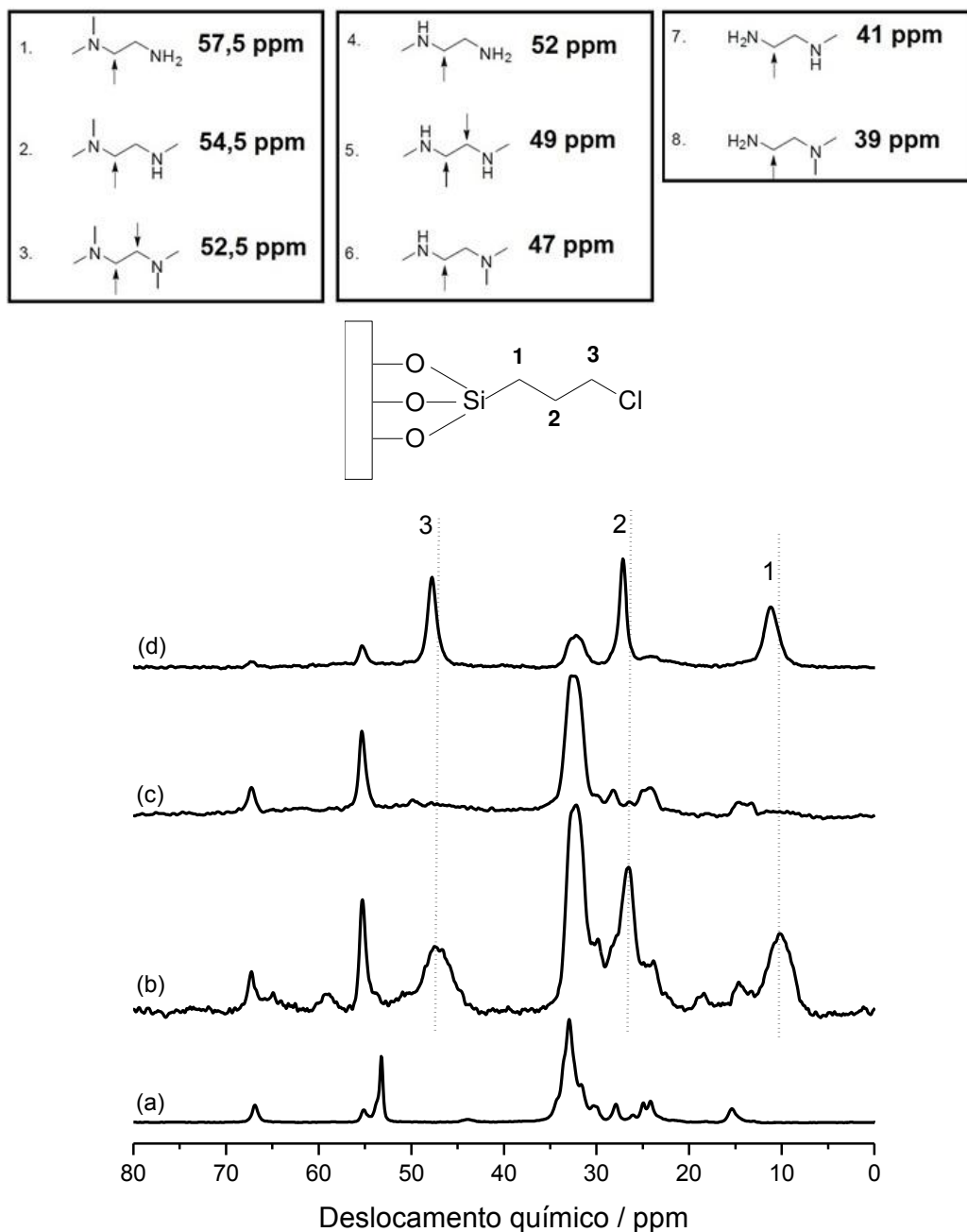


Figura 16. Espectros de RMN de ^{13}C de (a) 25CTA-MAG, (b) CIPr-25CTA-MAG, (c) MAG-Pr-PEI1 e (d) MAG-Pr-PEI2.

No caso dos carbonos provenientes da PEI, esperados aparecer na faixa entre 39-58 ppm, não foram observados sinais que pudessem ser atribuídos à essas moléculas. No Procedimento 2, CPTMS e PEI permaneceram reagindo durante 2 h antes da adição de 25CTA-MAG, com isso eliminou-se uma etapa

reacional envolvendo sólidos quando comparado com o Procedimento 1. Na Figura 16 (d), observam-se de picos em 11,20, 27,16 e 47,75 ppm atribuídos aos carbonos da cadeia propil, esses valores de deslocamento químico não são os mesmos observados em CIPr-25CTA-MAG, mas isso pode ser devido a uma diferença entre os ambientes químicos nos diferentes materiais. Além disso, o pico de ressonância relacionado ao carbono (3) do cloropropil não desapareceu quando foi utilizada essa metodologia, esse fato pode ser devido ao excesso de quatro vezes do CPTMS em relação à PEI. A razão desse excesso é que as moléculas de PEI contém grupos alquilaminas primárias e secundárias que podem sofrer reações de substituição e portanto cada polímero de PEI pode reagir com os grupos cloropropil de forma múltipla.

Na Figura 16 (d), também não há o aparecimento dos carbonos provenientes da PEI na faixa entre 39-58 ppm. Bonneviot *et al.*⁵⁹ realizaram a funcionalização de grupos glicidoxipropil na MCM-41 seguida da reação com PEI. Os resultados de RMN de ^{13}C confirmaram a presença de PEI com o aparecimento de um pico em 39 ppm associado aos carbonos dos grupos $\text{CH}_2\text{—NH}_2$.

Os resultados de RMN de ^{13}C não permitem determinar a presença dos carbonos da PEI de forma tão clara como realizado pelos autores acima, mas devido ao fato de ambos os procedimentos envolverem a extração Soxhlet e as amostras ainda permanecerem com concentrações de nitrogênio maiores do que seus precursores (Ver resultados de CHN) nos permite concluir que a PEI está ligada covalentemente às lamelas da magadiita quando preparada pelos dois procedimentos.

A Figura 17 (a-c) apresenta os resultados de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si . Na magadiita, Figura 17 (a), observam-se sítios Q^3 $((\text{O}^-/\text{OH})\text{Si}(\text{OSi})_3)$ observados em -99,3 ppm e dois diferentes sinais em -113,7 e -111,1 ppm, além de um ombro em -109,9 ppm; os três últimos podem ser associados a sítios Q^4 $(\text{Si}(\text{OSi})_4)$. Após a reação de ancoramento dos grupos cloropropil, MAG-Pr-PEI1, Figura 17 (b), o sítio Q^3 que aparecia em -99,3 ppm desloca-se para -101,1 ppm, aparece também o sítio Q^4 em -110,7 ppm juntamente com um ombro em -113,3 ppm.

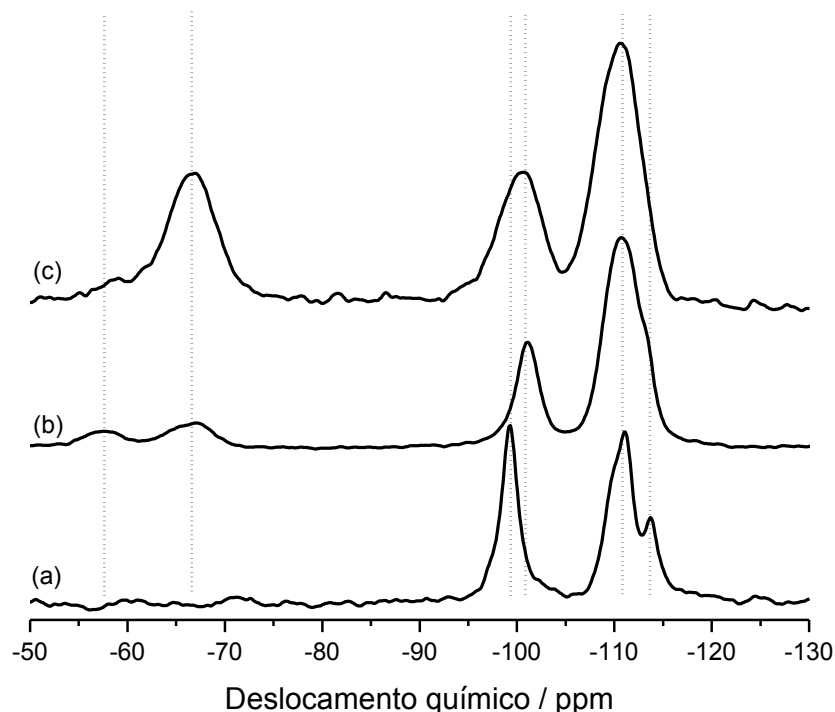


Figura 17. Espectros de RMN de ^{29}Si de (a) MAG, (b) MAG-Pr-PEI1 e (c) MAG-Pr-PEI2.

Houve também o aparecimento de sítios T^2 e T^3 associados aos átomos de silício com ligação direta ao carbono, e à reação do agente funcionalizante (cloropropil) na superfície do silicato lamelar, em -57,6 ppm associado a presença de sítios T^2 ($\text{RSi(OSi)}_2(\text{OR})$) e outro em -67,0 ppm atribuído aos sítios T^3 (RSi(OSi)_3).

Na amostra MAG-Pr-PEI2, Figura 17 (c), observa-se o sítio Q^3 em -100,5 ppm e sítios Q^4 em -110,6 ppm, além da presença de sítios T^2 em -59,2 ppm e sítios T^3 em -66,7 ppm com intensidade bem maior, demonstrando o ancoramento mais extensivo à lamela. O aparecimento dos sítios T^n juntamente com o aumento da razão Q^4/Q^3 de 1,45 da MAG para 2,86 e 2,94 para MAG-Pr-PEI1 e MAG-Pr-PEI2, respectivamente, confirmam o ancoramento na superfície do silicato lamelar.

O grau de funcionalização expresso pela razão entre os sítios T^n e Q^n $\Sigma \text{T}^n / \Sigma (\text{T}^n + \text{Q}^n)$, de 13,3 % na MAG-Pr-PEI1 e 22,4 % na MAG-Pr-PEI2 indica dessa forma, o procedimento de inicialmente deixar reagir CPTMS e PEI para que

posteriormente haja a adição do precursor 25CTA-MAG aumentou a eficiência da funcionalização dos grupos silanóis da magadiita. A Tabela 5 apresenta os deslocamentos químicos e a razão Q^4/Q^3 , bem como a relação $\sum T^n / \sum (T^n + Q^n)$.

Tabela 5. Deslocamento químico, grau de funcionalização e razão Q^4/Q^3 nos materiais ligados covalentemente com PEI.

Material	$T^2 /$ ppm	$T^3 /$ ppm	$Q^3 /$ ppm	$Q^4 /$ ppm	$\sum T^n / \sum (T^n + Q^n) /$ %	Q^4/Q^3
MAG	-	-	-99,3	-111,1; -113,7	-	1,45
MAG-Pr-PEI1	-57,6	-67,0	-101,1	-110,7; -113,3	13,3	2,86
MAG-Pr-PEI2	-59,2	-66,7	-100,5	-110,1 -108,1	22,4	2,94

Os materiais preparados foram estudados quanto ao seu comportamento térmico. A Figura 18 (a-e) apresenta os resultados da análise termogravimétrica. As perdas são de 12,54 % na MAG; 6,79 % em 25CTA-MAG; 3,15% em CIPr-MAG; 2,81% em MAG-PEI1 e 4,87% em MAG-PEI2. Na faixa entre 200-1000 °C, as perdas de massa foram de 2,0 % para MAG, 13,9 % para 25CTA-MAG, onde, por volta de 248°C, ocorre a degradação das cadeias carbônicas do CTA⁺ que se prolonga até por volta de 393 °C. Uma perda de 12,4% para CIPr-25CTA-MAG em 420 °C e 530 °C que pode ser atribuída à degradação das cadeias do grupo cloropropil.

Para MAG-Pr-PEI1, uma perda de 22,4 % e eventos de perda em 295 °C, 395 °C e 650 °C que podem ser associadas à degradação das cadeias carbônicas da PEI. Já em MAG-Pr-PEI2, há uma perda de massa de 41,9 % com eventos em 304 °C, 400 °C e 500 °C também associado à degradação das cadeias da PEI. A Tabela 6 sumariza os resultados de termogravimetria dos materiais estudados.

Tabela 6. Perda de massa (%) de MAG, 25CTA-MAG, CIPr-25CTA-MAG, MAG-Pr-PEI1 e MAG-Pr-PEI2.

Amostra	Água / %	Orgânicos / %
	20-200 °C	200-1000 °C
MAG	12,54	2,0
25CTA-MAG	6,79	13,9
CIPr-25CTA-MAG	3,15	12,4
MAG-Pr-PEI1	2,81	22,4
MAG-Pr-PEI2	4,87	41,9

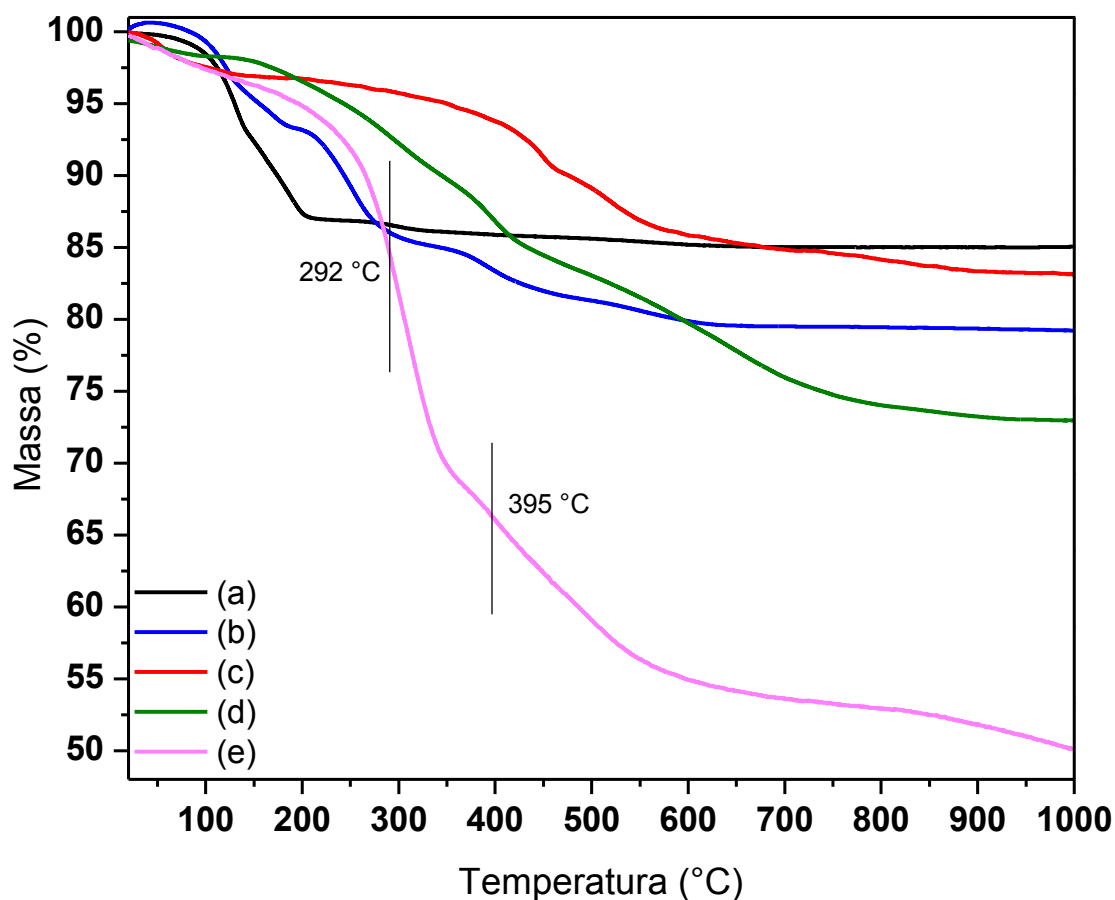


Figura 18. Termogravimetria de amostras de (a) MAG, (b) 25CTA-MAG, (c) CIPr-25CTA-MAG, (d) MAG-Pr-PEI1 e (e) MAG-Pr-PEI2.

Esses resultados de massa concordam essencialmente com os valores obtidos através da análise elementar de CHN e confirmam que os grupos orgânicos ligados aos adsorventes MAG-PEI1 e MAG-PEI2 são estáveis até 200 °C. Com isso, podemos concluir que a Metodologia 2 forneceu melhores resultados tanto na funcionalização dos grupos cloropropil, confirmado por RMN ^{29}Si , como na maior concentração de N presente nesse material 6,49 mmol g $^{-1}$ além de sua estabilidade até 200 °C. Diante dessas observações, esse material tem características interessantes que se adequam à aplicação como adsorvente para a captura de CO $_2$.

5.3 *Reação não covalente com polietilenimina (PEI): Influência do pH*

Outro estudo conduzido para a modificação da magadiita foi a troca iônica com PEI. Para esse processo, realizou-se primeiramente a protonação da PEI, de forma a obter cargas positivas em suas cadeias, para que essas cargas geradas pudessem contrabalancear as cargas negativas dos grupos siloxanos (Si–O $^-$) presentes na superfície da magadiita.

Após a troca iônica com PEI/PEIH $^+$, avaliou-se o seu efeito de troca iônica em diferentes valores de pH sobre a estrutura cristalina da magadiita (MAG) por difração de raios-X. O perfil de difração de raios-X da MAG, Figura 19 (a), já foi discutido, é semelhante aos encontrados na literatura.^{13,14,68}

Após a troca iônica com PEI na faixa de pH entre 2-9, Figura 19 (b-i), verifica-se inicialmente uma diminuição na intensidade relativa do pico correspondente ao plano de difração (001) em relação à sua posição na MAG, além disso, esse pico está deslocado 5,72° 2 θ (1,54 nm) para 6,60° 2 θ (1,34 nm) quando foi realizada a troca iônica em pH 2, tendo um perfil similar ao da H $^+$ -magadiita.⁸³

Isto pode sugerir que, apesar de haver a protonação das aminas presentes na PEI, há também competição pelos sítios de troca iônica com o H $^+$ proveniente do HCl que, pelo fato de ter um tamanho menor quando comparado com a PEI que é uma amina polimérica volumosa, tem preferência de troca em relação ao Na $^+$. Conforme o valor do pH da troca iônica aumenta, o plano (001) retorna para o

valor inicial de $5,72^\circ 2\theta$ (1,54 nm), mas com um perfil de difração diferente daquele do precursor (MAG), mais evidente na região compreendida entre $24-30^\circ 2\theta$. Esse retorno do espaço interlamelar para o valor inicial de 1,54 nm pode sugerir menor concentração prótons, e maior a concentração de PEI na magadiita. A Tabela 7 apresenta os valores do espaço interlamelar para cada troca iônica em diferentes valores de pH.

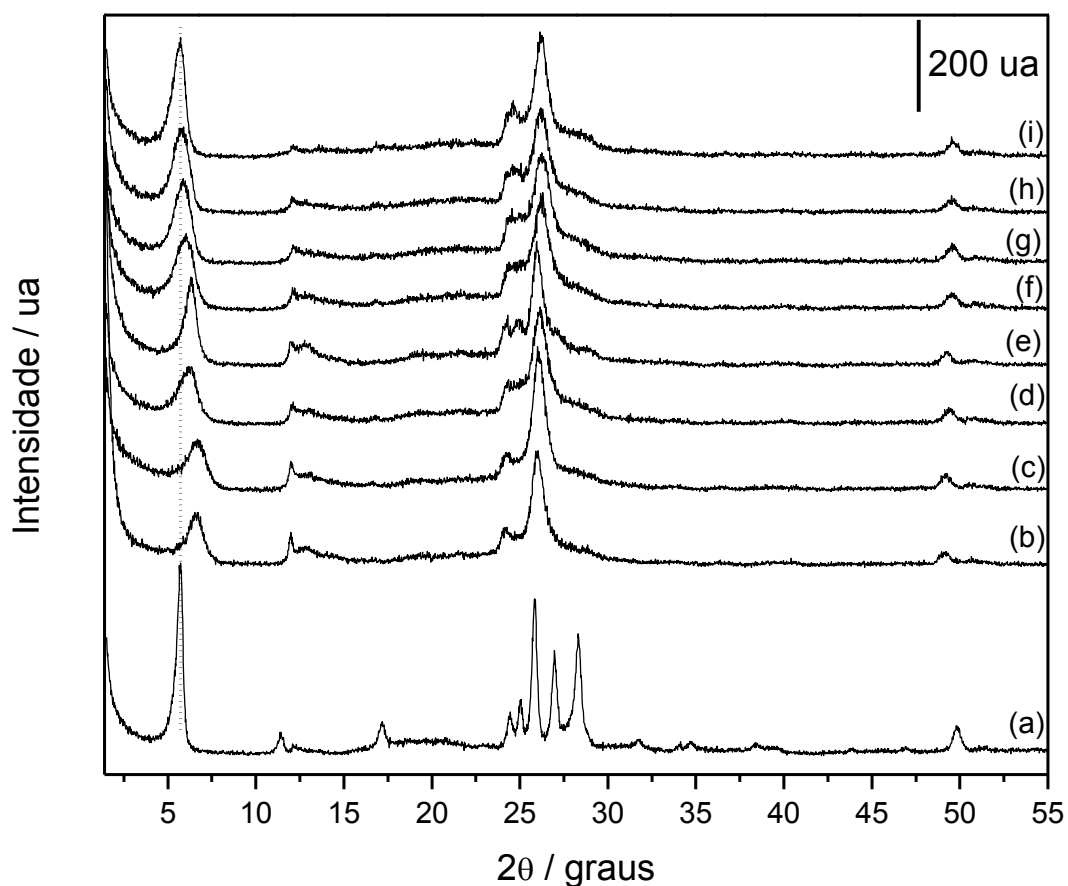


Figura 19. Difrátogramas de raios-X de (a) MAG, (b) MAG-PEI_{pH2}, (c) MAG-PEI_{pH3}, (d) MAG-PEI_{pH4}, (e) MAG-PEI_{pH5}, (f) MAG-PEI_{pH6}, (g) MAG-PEI_{pH7}, (h) MAG-PEI_{pH8} e (i) MAG-PEI_{pH9}.

Tabela 7. Valores do espaço interlamelar dos materiais trocados em diferentes valores de pH.

Material	2θ / graus	d₀₀₁ / nm
MAG	5,72	1,54
MAG-PEI _{pH2}	6,60	1,33
MAG-PEI _{pH3}	6,57	1,34
MAG-PEI _{pH4}	6,31	1,39
MAG-PEI _{pH5}	6,24	1,41
MAG-PEI _{pH6}	6,03	1,46
MAG-PEI _{pH7}	5,88	1,50
MAG-PEI _{pH8}	5,78	1,52
MAG-PEI _{pH9}	5,72	1,54

A análise elementar de CHN, discutida a seguir, confirma estas conclusões, além disso, foi realizada para determinar quanto da concentração total de PEI inserida permaneceu presente após a etapa de troca iônica em diferentes valores de pH, a Tabela 8 apresenta os resultados de CHN.

Verifica-se que todos os materiais contêm nitrogênio e que a sua concentração aumenta com o aumento do pH que foi utilizado na troca iônica. Pode-se assim afirmar que em condições básicas, pH 9,0, houve uma maior inserção de PEI na magadiita (MAG). A PEI apresenta grupos amina primárias, secundárias e terciárias com valores de pK_b de 2,4; 7,3 e 9,5⁸⁴; respectivamente (Esquema 8) quando o pH for menor do que 5, a molécula de PEI estará na sua forma completamente protonada.

Nos materiais MAG-PEI_{pH2} e MAG-PEI_{pH3}, a porcentagem de orgânicos, concentração de C e N, bem como a razão C/N apresentaram valores que não seguiram a mesma tendência para os materiais a partir de MAG-PEI_{pH4}. A alta acidez na etapa de protonação e troca iônica dos dois materiais comentados anteriormente pode ter degradado as cadeias da PEI, ou a concentração dos orgânicos é baixa ao ponto de estar próxima do erro da análise, fornecendo assim

valores incorretos. Além disso, nos resultados de RMN de ^{13}C (pag. 57) é possível verificar que somente há a presença de carbonos provenientes das cadeias da PEI somente a partir do material MAG-PEI_{pH5}.

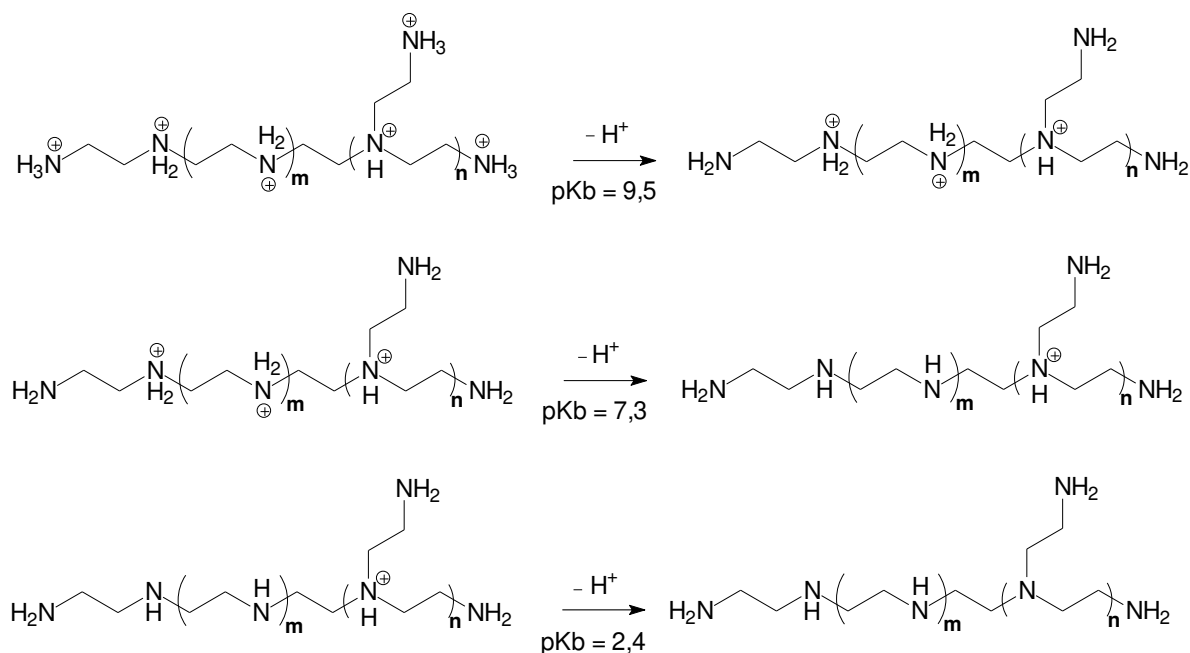
O material MAG-PEI_{pH9} apresentou a maior concentração de N (2,74 mmol g⁻¹) e quando comparado ao material onde foi utilizado a ligação covalente da PEI nas lamelas da magadiita através do procedimento 1 (MAG-Pr-PEI1), que apresentou uma concentração de N de 2,53 mmol g⁻¹. Dessa forma, o procedimento de protonação da PEI em pH 9 seguida de troca iônica, que é mais simples e rápido de ser realizado apresentou resultados de concentração de N pouco maiores quando comparado ao procedimentos utilizando uma reação covalente.

Outro detalhe é que a razão C/N da PEI livre é de 1,86; esse é o valor observado nos materiais obtidos em pH ≥ 4 onde também se observou a maior concentração de nitrogênio, sugerindo que a estrutura da PEI permanece intacta após a etapa de protonação e troca iônica, em pH's superiores à 4,0.

Tabela 8. Análise elementar de CHN das amostras trocadas com PEI na faixa de pH entre 2-9.

Material	Orgânicos / %	C / mmol g ⁻¹	N / mmol g ⁻¹	C/N ^a
MAG-PEI _{pH2}	1,25	0,52	0,16	3,27
MAG-PEI _{pH3}	1,77	0,71	0,33	2,15
MAG-PEI _{pH4}	5,54	2,39	1,30	1,84
MAG-PEI _{pH5}	6,72	2,86	1,60	1,79
MAG-PEI _{pH6}	8,04	3,63	1,95	1,86
MAG-PEI _{pH7}	9,53	4,20	2,29	1,83
MAG-PEI _{pH8}	10,50	4,65	2,50	1,86
MAG-PEI _{pH9}	11,49	5,09	2,74	1,86

^a PEI: C/N: 1,86



Esquema 8. Efeito observado da protonação dos diversos sítios básicos da polietilenimina com a variação do pK_b .

Para confirmar se houve alguma modificação nas vibrações características da magadiita (MAG) bem como a presença de vibrações das ligações da PEI, realizou-se espectroscopia de absorção no infravermelho (FT-IR), como mostrado na Figura 16 (a-i).

Em MAG, Figura 20 (a), é possível identificar as vibrações características da magadiita na forma sódica já discutida na sessão 4.1 e estão de acordo com a literatura.^{13,14,68} Após a troca iônica com PEI em diferentes valores de pH, Figura 18 (b-i), é verificado o aparecimento de uma banda em 2963 cm^{-1} , que pode ser associada à espécie NH_3^+ provenientes da etapa da protonação da PEI.⁷³ Bandas em 2926 cm^{-1} e 2857 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento antissimétrico e simétrico ($\nu_{\text{as}}\text{ CH}_2$) e ($\nu_{\text{s}}\text{ CH}_2$), respectivamente. Adicionalmente, uma banda em 1473 cm^{-1} é associada à vibração de deformação ($\delta\text{ CH}_2$).⁷³

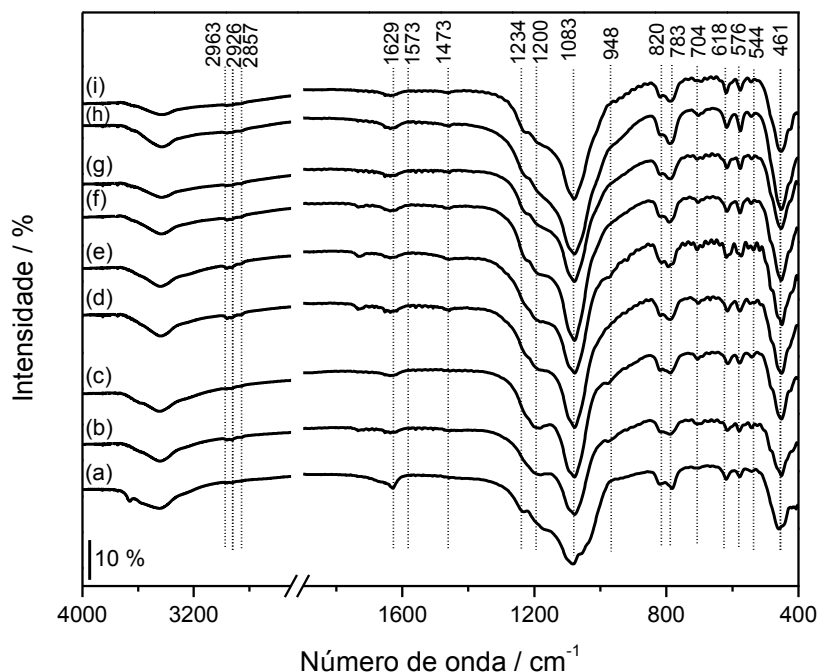


Figura 20. Espectros de FTIR de (a) MAG, (b) MAG-PEI_{pH2}, (c) MAG-PEI_{pH3}, (d) MAG-PEI_{pH4}, (e) MAG-PEI_{pH5}, (f) MAG-PEI_{pH6}, (g) MAG-PEI_{pH7}, (h) MAG-PEI_{pH8} e (i) MAG-PEI_{pH9}.

Outra forma de confirmar a presença de PEI nos materiais após a etapa de troca iônica é através de RMN de ^{13}C ; os resultados dessa análise são apresentados na Figura 21 (a-h). Inicialmente, nas amostras trocadas em pH 2, 3 e 4 não há o aparecimento de picos de ressonância de carbono. Em pH 4 observam-se dois picos de ressonância em 18,7 e 59,3 ppm devido presença residual de etanol⁸¹ proveniente da etapa de lavagem para a eliminação de toda PEI que não estava trocada no espaço interlamelar da magadiita.

As trocas iônicas realizadas em pH a partir de 5,0 já mostram o aparecimento de picos de ressonância típicos da molécula/íon de PEI. Há a presença de picos associados aos carbonos da cadeia da PEI como já discutido na sessão 4.2. Estes resultados juntamente com as informações obtidas através de FTIR confirmam mais uma vez que a PEI está inserida na magadiita (MAG) e contrabalança cargas estruturais do sólido, anteriormente compensadas por Na^+ .

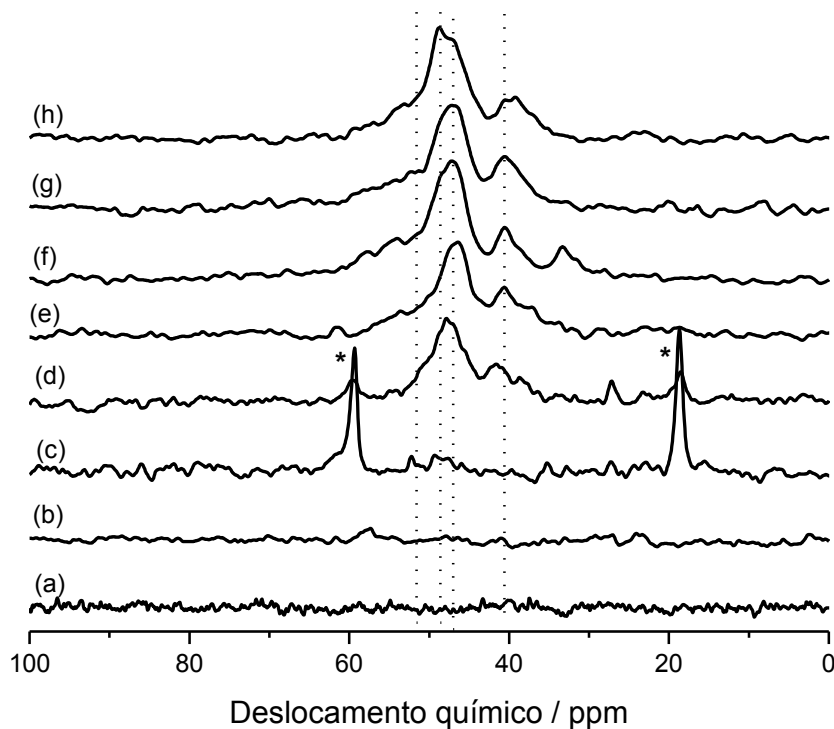
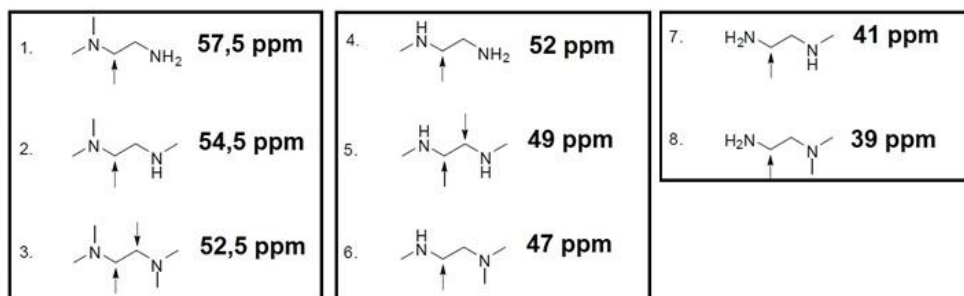


Figura 21. Espectros de RMN de ^{13}C de (a) MAG-PEIpH2, (b) MAG-PEIpH3, (c) MAG-PEIpH4, (d) MAG-PEIpH5, (e) MAG-PEIpH6, (f) MAG-PEIpH7, (g) MAG-PEIpH8 e (h) MAG-PEIpH9. *etanol.

Para avaliar a estabilidade térmica dos materiais após a troca iônica, realizou-se a termogravimetria; os resultados são apresentados na Figura 18 (a-i). Pode-se observar que na MAG, Figura 22 (a), há eventos de perda de massa por volta de 131 °C e 175 °C, já discutidos.

Após a troca iônica em diferentes valores de pH, percebe-se que a presença de água aumenta com o aumento do pH usado na protonação seguida de troca iônica, além disso, em baixo pH, ocorre também a troca iônica de Na^+ por H^+ , fazendo com que parte das moléculas de água que estão presentes na esfera de

hidratação do sódio sejam eliminadas, diminuindo assim a presença de água. Em 200 °C começa a ocorrer a degradação das cadeias da PEI que se prolonga até por volta de 380 °C. Diante de todas essas observações acerca da influência do pH na troca iônica com PEI, podemos concluir que a protonação da PEI em pH 9,0 seguida de troca iônica forneceu um material com 2,74 mmol g⁻¹ de N e que tem uma estabilidade térmica até 200 °C.

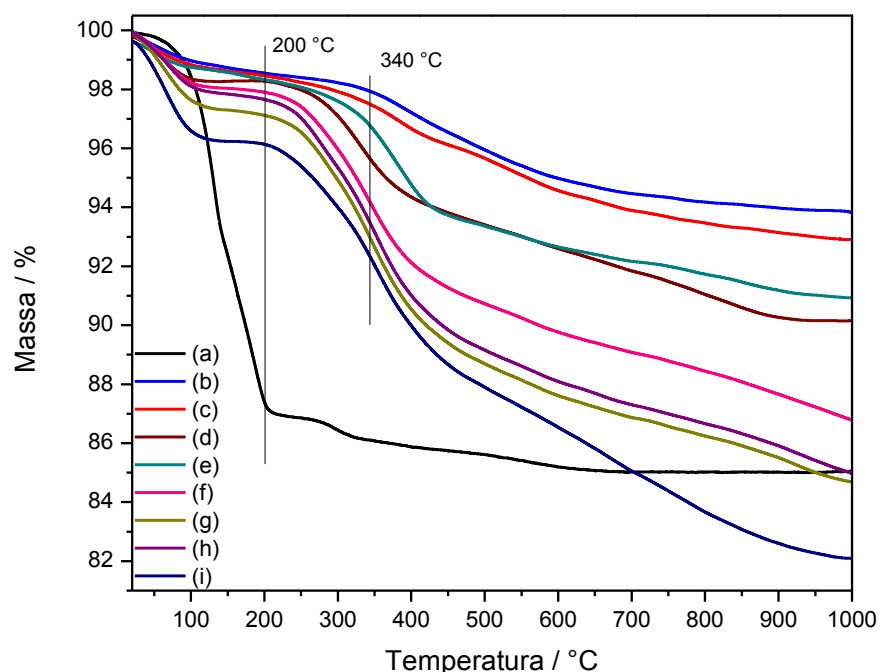


Figura 22. Termogravimetria de (a) MAG, (b) MAG-PEI pH2, (c) MAG-PEI pH3, (d) MAG-PEI pH4, (e) MAG-PEI pH5, (f) MAG-PEI pH6, (g) MAG-PEI pH7, (h) MAG-PEI pH8 e (i) MAG-PEI pH9.

5.4 Reação não covalente com polietilenimina (PEI): Impregnação úmida seguida de extração Soxhlet

A Figura 23 (a-f) apresenta os resultados de difração de raios-X dos materiais submetidos à impregnação úmida com PEI. Em MAG-PEI (Figura 23 (b)), as intensidades dos picos de difração diminuíram com a modificação com PEI, mas não houve variação significativa na posição do plano (001).

Na inserção de PEI na 25CTA-MAG (Figura 23 (d)), verifica-se também a variação de posição do plano de difração situado em $2,8^\circ$ 2θ (3,15 nm) para $4,2^\circ$ 2θ (2,10 nm), sugerindo que nesses materiais houve uma aproximação das lamelas após inserção da PEI na estrutura associada à interação entre os grupos silanóis e os grupos amino da PEI, e uma possível eliminação de parte do CTA^+ em relação ao material precursor, 25CTA-MAG-PEI.

No material [Al]-MAG (Figura 21 (e)), o plano (001) apresenta um valor inicial de $5,72^\circ$ 2θ (1,54nm) e após a modificação com PEI passou para $6,48^\circ$ 2θ (1,36 nm) (Figura 23 (f)), uma diferença de 0,19 nm, similar àquela discutida anteriormente e ocasionada pelas ligações de hidrogênio entre PEI e os grupos silanóis na magadiita. Outro detalhe é que a presença de Al na estrutura da magadiita confere ao material acidez de Brönsted, conforme resultados obtidos em nosso grupo e dessa forma terá uma interação ácido-base com os grupos amina da PEI. O comportamento em termos de estrutura cristalina da [Al]-MAG neste trabalho é muito similar ao da MAG.

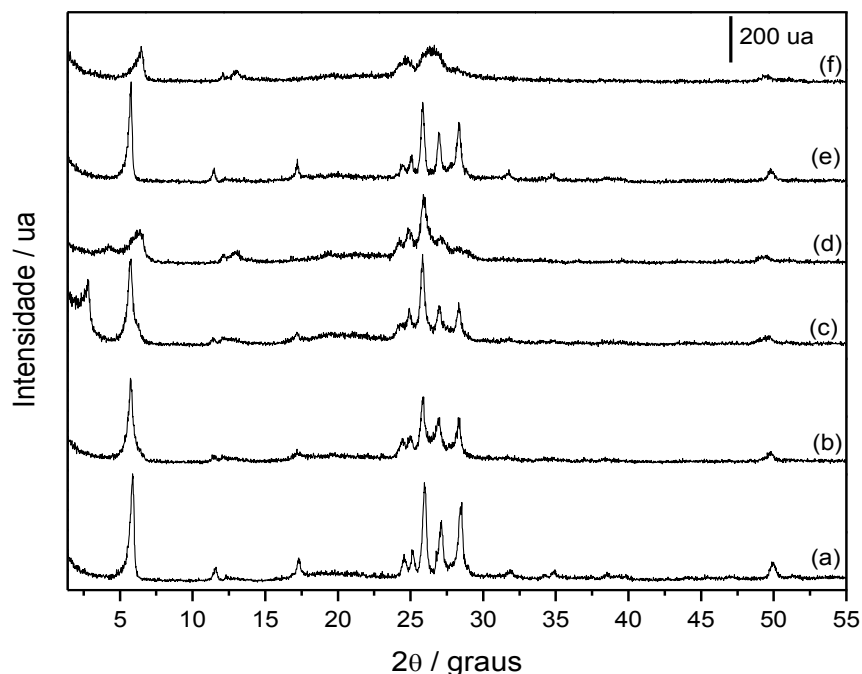


Figura 23. Difrátogramas de raios-X de (a) MAG, (b) MAG-PEI, (c) 25CTA-MAG, (d) 25CTA-MAG-PEI, (e) [Al]-MAG e (f) [Al]-MAG-PEI.

Para confirmar se a PEI foi inserida entre as lamelas dos silicatos lamelares modificados por impregnação úmida, realizou-se a espectroscopia no infravermelho que permite identificar bandas de estiramento características desta polímina. As vibrações características dos precursores já foram discutidas na sessão 4.1. As curvas na Figura 24 (b-d) apresentam os resultados obtidos dos diversos suportes modificados com PEI. A Figura 24 (a) é a magadiita já discutida.

Todos os materiais apresentam um banda em 3257 cm^{-1} , atribuída ao estiramento $\nu(\text{N-H})$ da PEI, além de bandas em 2925 cm^{-1} e 2855 cm^{-1} que são atribuídas à vibrações de estiramento antissimétrico e simétrico ($\nu_{\text{as}}\text{ CH}_2$) e ($\nu_{\text{s}}\text{ CH}_2$), respectivamente.

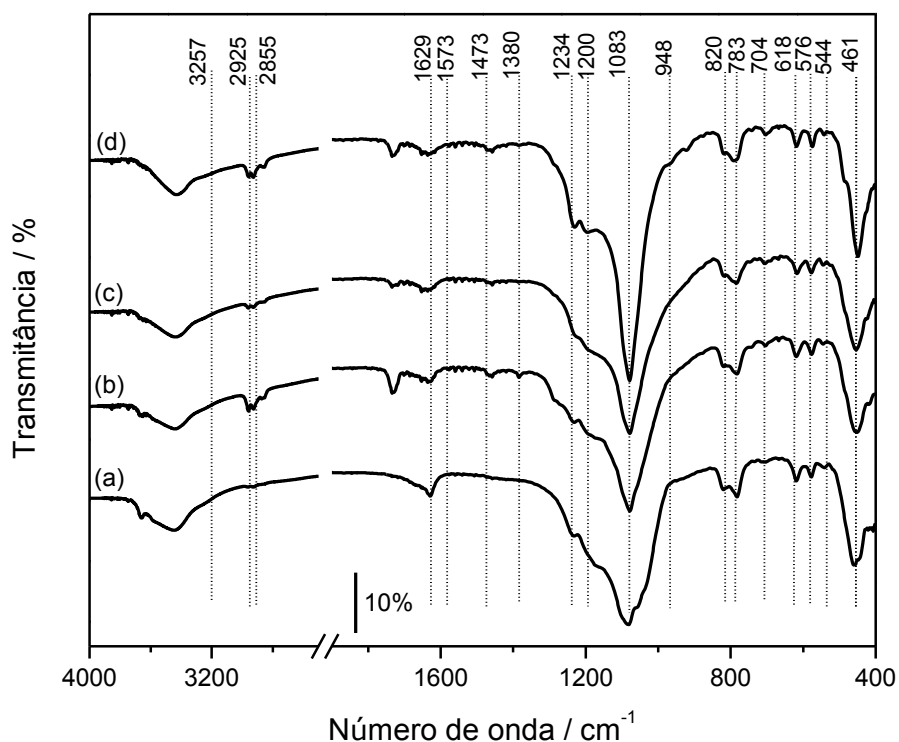


Figura 24. Espectros de FTIR de (a) MAG, (b) MAG-PEI, (c) 25CTA-MAG-PEI, (d) [Al]-MAG-PEI.

A Figura 25 (a-c) apresenta os resultados de RMN de ^{13}C dos materiais modificados com PEI seguidos de extração Soxhlet. Verifica-se, na Figura 25 (a), na região entre 39-58 ppm a presença de picos em 39,4, 47,0, 49,8 e 52,2 ppm,

que são atribuídos aos grupos metilenos primários (39-41 ppm), secundários (49-52 ppm) e terciários (52-58 ppm) encontrados na estrutura da PEI como já discutidos anteriormente. Com os resultados de RMN ^{13}C , podemos confirmar que todos os materiais foram modificados conforme desejado.

A análise elementar de CHN apresentada na Tabela 9 também foi realizada para determinar quanto da concentração total de PEI inserida (50% m/m) permaneceu no sólido após a etapa de extração Soxhlet.

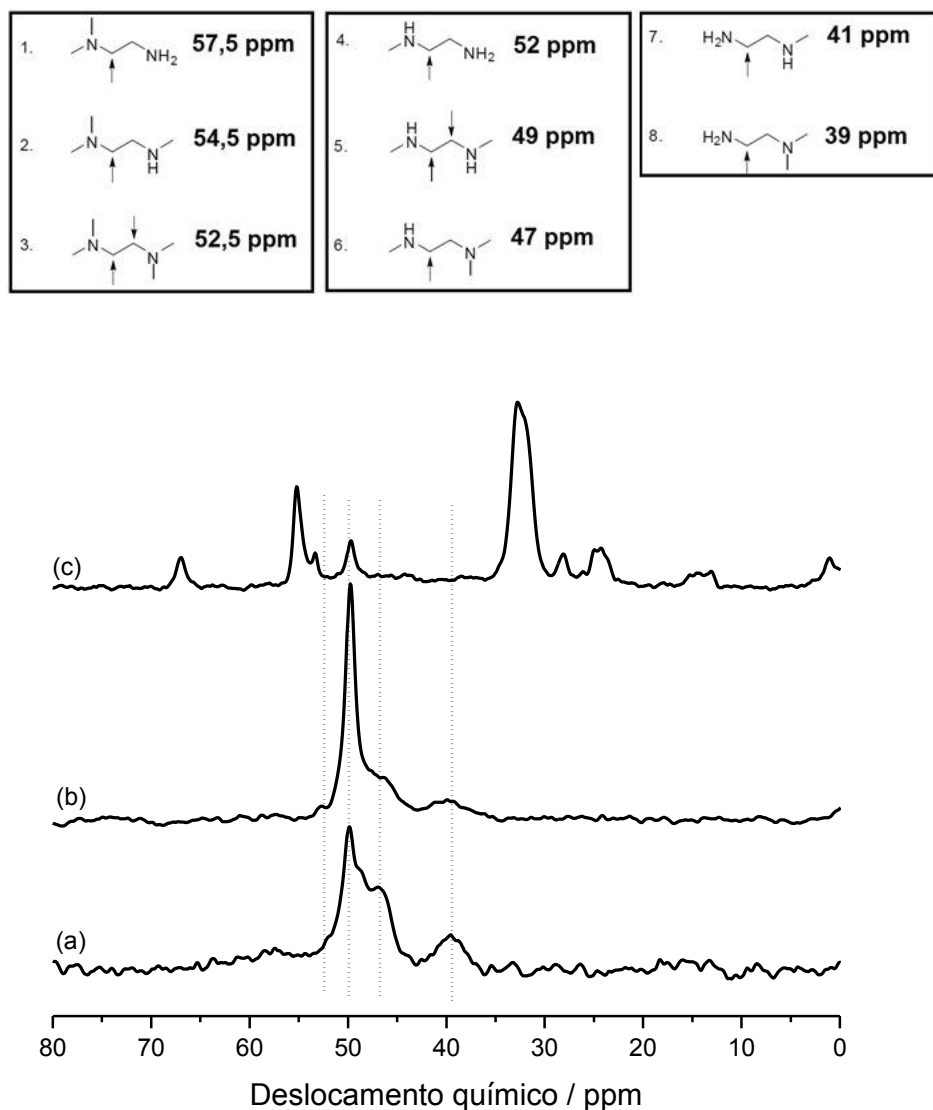


Figura 25. Espectros de RMN de ^{13}C de (a) MAG-PEI, (b) [Al]-MAG-PEI e 25CTA-MAG-PEI.

Os resultados de CHN revelam que este procedimento de impregnação úmida seguida de extração Soxhlet apresentou as menores concentrações de PEI presentes nos sólidos estudados apesar da permanência de parte da PEI interlamelar estabilizada pelos grupos silanóis.

Para avaliar o comportamento térmico dos materiais modificados com PEI, realizou-se a análise termogravimétrica. Os resultados são apresentados na Figura 26 (a-c). Verifica-se que há eventos de perdas de massa de todos os materiais até por volta de 200 °C devido à presença de água fracamente adsorvida entre as lamelas dos materiais, além de eventos entre 300-450°C que podem ser associados com a degradação das cadeias poliméricas da PEI além da degradação das cadeias carbônicas do CTA⁺ no caso do material 25CTA-MAG-PEI, e totalizando uma perda de massa de 12,9%, 10,5% e 18,0% em MAG-PEI, [Al]-MAG-PEI e 25CTA-MAG-PEI, respectivamente. De forma análoga aos materiais MAG-Pr-PEI1 e MAG-Pr-PEI2, esses materiais modificados são termicamente estáveis até próximo de 200°C.

Tabela 9. Análise elementar de CHN para as amostras impregnadas com PEI seguido de extração Soxhlet.

Material	Orgânicos / %	C / mmol g ⁻¹	N / mmol g ⁻¹	C/N ^a
MAG-PEI	3,64	1,47	1,06	1,39
[Al]-MAG-PEI	3,50	1,75	0,87	2,01
25CTA-MAG-PEI	10,94	5,41	2,08*	2,60

*Cálculo para concentração de nitrogênio da PEI, $N_{PEI} = N_{total} - N_{precursor}$.

A alta estabilidade térmica dos sólidos funcionalizados e modificados os torna atrativos para diversas aplicações. A modificação desses materiais com PEI seguida de extração Soxhlet confirma que parte da PEI que permanece no espaço interlamelar está interagindo fortemente com os grupos silanóis da superfície, possuem uma estabilidade por volta de 200 °C, mas possuem concentrações de N baixas para serem aplicadas na adsorção de CO₂. Pensando nisso, a discussão

abaixo aborda a modificação da magadiita (MAG) e de sua forma organomodificada (25CTA-MAG) com PEI sem a etapa de extração Soxhlet.

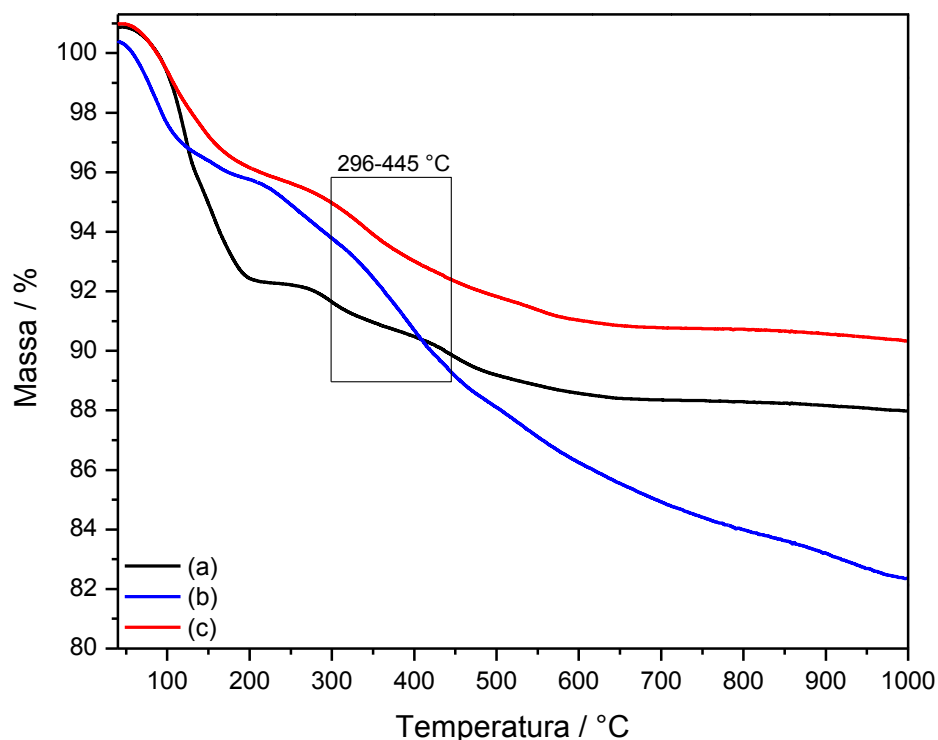


Figura 26. Termogravimetria de (a) MAG-PEI, (b) 25CTA-MAG-PEI e (c) [Al]-MAG-PEI.

5.5 Reação não covalente com polietilenimina (PEI): Impregnação úmida sem extração Soxhlet

Os perfis de difração de raios-X de MAG, Figura 27 (a), é similar aos encontrados na literatura^{13,14,68} e apresentam o plano de difração (001) localizado em $5,79^\circ 2\theta$ (1,53 nm) e picos de difração em $11,53^\circ 2\theta$ e $17,25^\circ 2\theta$ dos planos (002) e (003), além de picos na região entre $24-30^\circ 2\theta$, que são associados ao arranjo cristalino das lamelas. O espaço interlamelar de 1,53 nm é suficiente para permitir a inserção de PEI, que pode ser estabilizada pelas ligações de hidrogênio com os grupos silanóis existentes na superfície dos silicatos.

A Figura 27 (b-d) mostra MAG impregnada com PEI em diferentes concentrações em que há o deslocamento do pico (001) de $5,79^\circ 2\theta$ para $5,64^\circ 2\theta$ após a inserção de PEI. Adicionalmente, ocorre uma diminuição da intensidade na região entre $24-30^\circ 2\theta$ associada à presença de PEI.

A Figura 27 (e) apresenta os resultados de 25CTA-MAG-PEI, um fraco ombro em $2,8^\circ 2\theta$, pode indicar a expansão das lamelas devido a presença de CTA^+ .⁷⁰ Adicionalmente, na Figura 27 (f-h) em que apresenta 25CTA-MAG impregnada com PEI em diferentes concentrações, é observado um halo entre $15-30^\circ 2\theta$ que pode indicar a presença de uma grande quantidade de grupos orgânicos (CTA^+ e PEI), mas que parece não afetar a estrutura cristalina desses materiais.

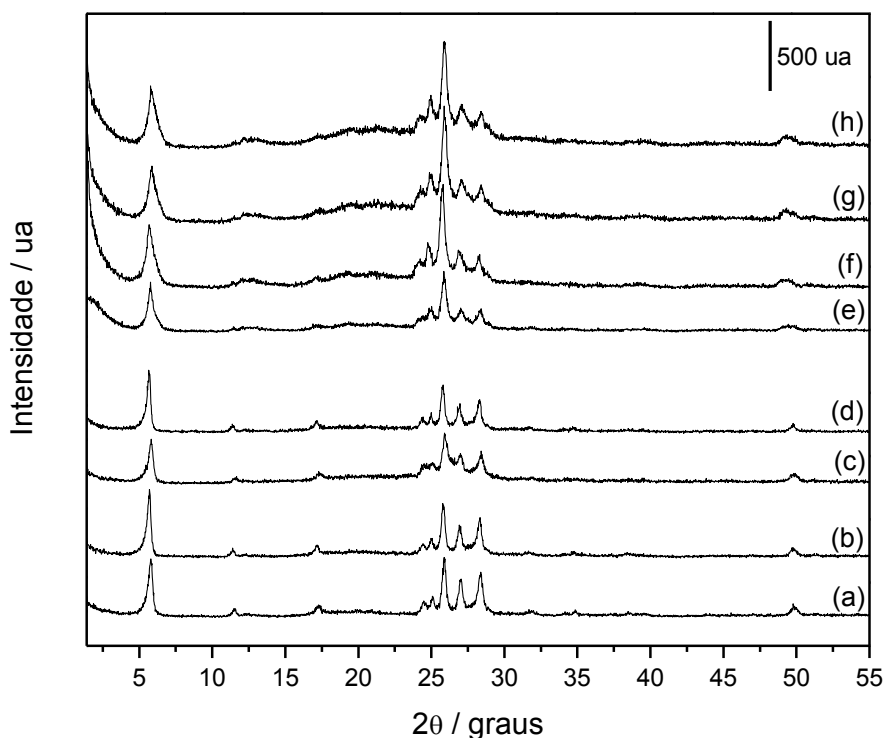


Figura 27. Difrátogramas de raios-X de (a) MAG, (b) MAG-PEI10, (c) MAG-PEI20, (c) MAG-PEI25, (d) 25CTA-MAG-PEI10, (e) 25CTA-MAG-PEI20 e (f) 25CTA-MAG-PEI25.

Com o objetivo de avaliar a natureza da organização das ligações à curtas distâncias da MAG, bem como dos materiais modificados, a espectroscopia no

infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para faixa de frequência 4000-400 cm^{-1} . A Figura 28 (a) apresenta o espectro da MAG; suas vibrações características já foram discutidas na sessão 4.1.

Após a impregnação com PEI, Figura 28 (b-d), a banda em 2927 cm^{-1} e 2851 cm^{-1} são atribuídas aos modos de estiramento antissimétrico ($\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$) e simétrico ($\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$), respectivamente. A banda em 1573 cm^{-1} é atribuída à deformação N-H em R-NH_3^+ combinada com o estiramento simétrico dos grupos COO^- , em 1473 cm^{-1} aparecem as vibrações de deformação C-H ($\delta_{\text{s}} \text{CH}_2$), a banda em 1380 cm^{-1} poder ser atribuída ao estiramento simétrico O-C-O referente à formação de carbamato de amônio⁷³, confirmando que a PEI foi incorporada na magadiita (MAG).

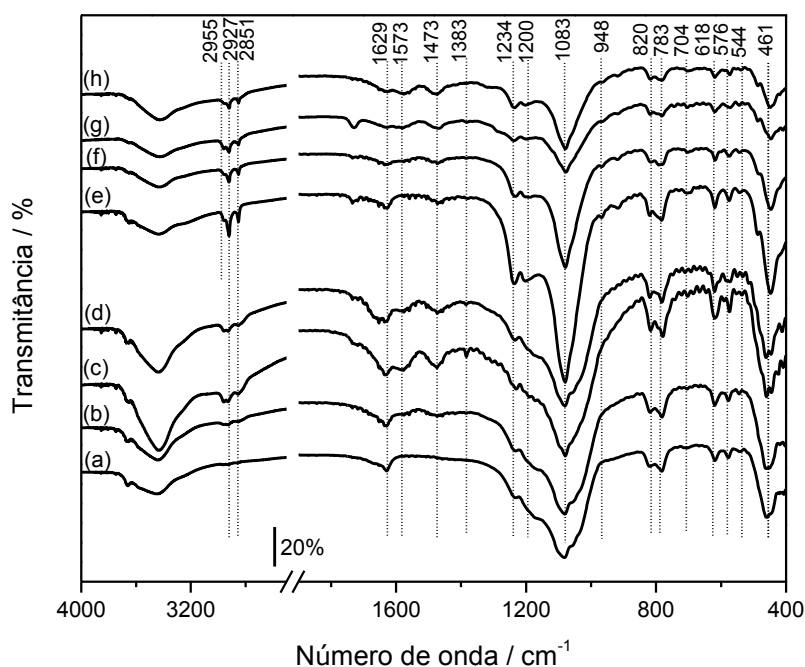


Figura 28. Espectro de FTIR para (a) MAG, (b) MAG-PEI10, (c) MAG-PEI20, (d) MAG-PEI25, (e) 25CTA-MAG, (f) 25CTA-MAG-PEI10, (g) 25CTA-MAG-PEI20 e (h) 25CTA-MAG-PEI25.

A Figura 28 (e) apresenta os resultados de FTIR para confirmar a presença de CTA^+ entre as lamelas da magadiita. É observado que, após a troca iônica, novas bandas em 2957 cm^{-1} e 2872 cm^{-1} são atribuídos aos modos de estiramento

antissimétrico (ν_{as} CH₃) e simétrico (ν_s CH₃), respectivamente, e associados com a cadeia do CTA⁺. Já as bandas em 2927 cm⁻¹ e 2851 cm⁻¹ são atribuídas aos modos de estiramento antissimétrico (ν_{as} CH₂) e simétrico (ν_s CH₂), respectivamente. Adicionalmente, uma banda associada à vibração de deformação (δ_s CH₂) em 1473 cm⁻¹ é característica dos grupos metílicos presentes na parte polar do surfactante (grupo N(CH₃)₃), confirmando a introdução do CTA⁺ no espaço interlamelar da magadiita.

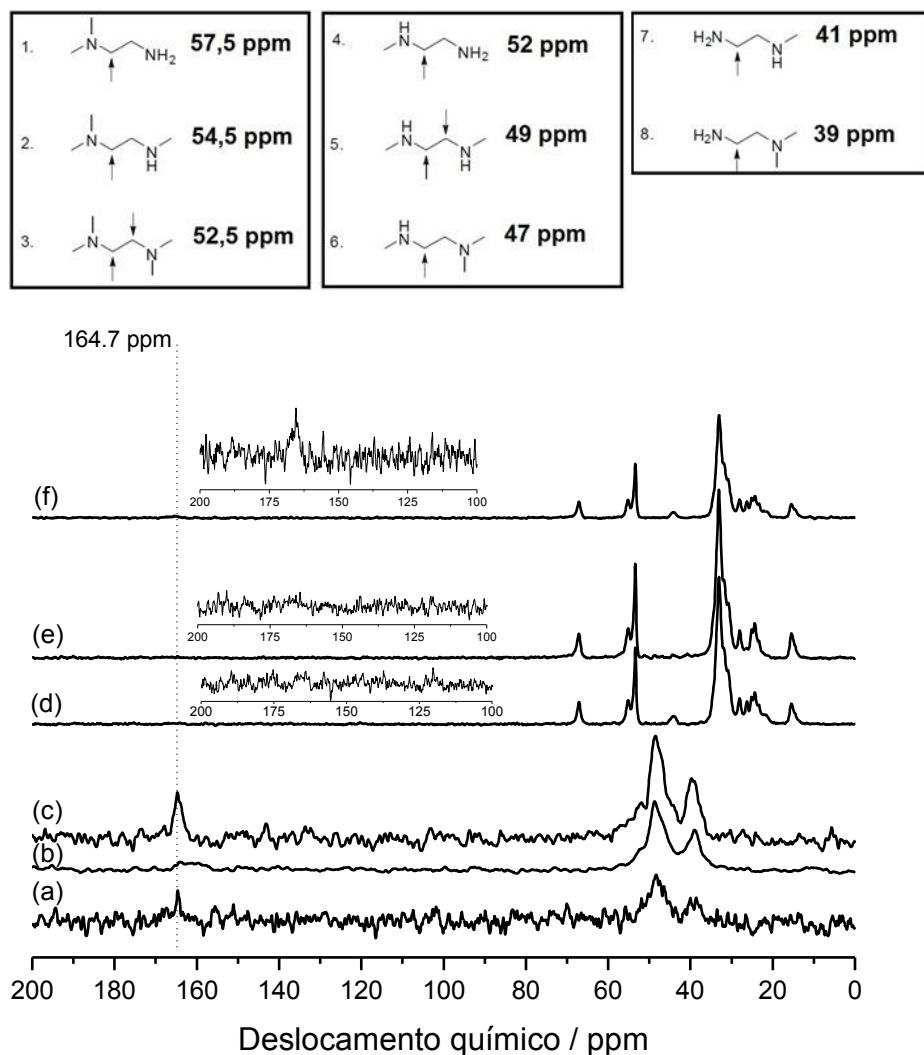


Figura 29. Espectro de RMN de ¹³C para (a) MAG-PEI10, (b) MAG-PEI20, (c) MAG-PEI25, (d) 25CTA-MAG-PEI10, (e) 25CTA-MAG-PEI20 e (f) 25CTA-MAG-PEI25.

Após a impregnação com PEI, Figura 24 (f-h), as vibrações observadas são muito similares com as discutidas na Figura 24 (b-d), confirmando também a incorporação de PEI no espaço interlamelar da magadiita (MAG) trocada com CTA^+ (25CTA-MAG). Os resultados de ^{13}C NMR para MAG modificados com PEI são mostrados na Figura 29 (a-c).

Os picos de ressonância em torno de 39, 48,5 e 52 ppm são associados aos grupos metílicos próximos das aminas primárias, secundárias e terciárias, sendo mais evidentes as aminas secundárias. Adicionalmente, um pico em 164,7 ppm^{85,86} é associado ao grupo $\text{C}=\text{O}$ do CO_2 presente no íon carbamato em diferentes interações envolvendo aminas primárias e secundárias. No caso da 25CTA-MAG modificada com PEI, Figura 25 (d-f), somente os picos associados aos átomos de carbono do CTA^+ em 14,4, 23,3, 25,3, 27,0, 29,8, 32,0, 53,2 e 66,9 ppm são claramente vistos, os átomos de carbono da PEI que aparecem na faixa entre 39-48,7 ppm são dificilmente observados. Somente na 25CTA-MAG-PEI25 é possível identificar claramente um fraco pico de ressonância em 165 ppm associado aos íons carbamato.

Os resultados da análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) são mostrados na Tabela 10 juntamente com a análise de PEI pura para comparação. Os resultados da incorporação de PEI indicam que as quantidades de PEI impregnadas na MAG (primeira coluna) são próximas dos valores calculados (10, 20 ou 25 % (m/m)). O material que foi impregnado com 25 % (m/m) de PEI é capaz de adsorver o máximo de 2.7 mmol g^{-1} of CO_2 , considerando a estequiometria de 2 mol N / 1 mol CO_2 na formação do alquilcarbamato.

Adicionalmente, a PEI adsorve 11.8 mmol g^{-1} of CO_2 , mas a grande proporção de sítios internos de adsorção é bloqueada pela formação de filmes de espécies carbamato na superfície da PEI, impedindo assim a difusão para os demais sítios adsortivos mais internos.^{66,67} Usando 25CTA-MAG-PEI obtém-se os resultados similares aos da MAG-PEI mostrados anteriormente: a concentração de N presentes nos materiais está na faixa entre $2.43\text{-}5.41 \text{ mmol g}^{-1}$ na MAG-PEI até $2.92\text{-}5.31 \text{ mmol g}^{-1}$ na 25CTA-MAG.

É possível verificar que os materiais MAG-PEI10 (2.43 mmol g^{-1} de N) e 25CTA-MAG-PEI10 (2.42 mmol g^{-1} de N) apresentam concentrações próximas dos

materiais MAG-Pr-PEI1 (2,53 mmol g⁻¹ de N) e MAG-PEI_{pH9} (2,74 mmol g⁻¹ de N). Dessa forma, é possível obter materiais com valores próximos aos obtidos anteriormente com outras metodologias (ver 5.2 e 5.3), utilizando um procedimento de impregnação úmida, que é bem mais simples e requer menos etapas.

Tabela 10. Análise elementar de CHN da PEI e das amostras modificadas com PEI sem extração Soxhlet.

Material	Orgânicos / %	N / mmol g ⁻¹
PEI	100,00	23,56
MAG-PEI10	12,14	2,43
MAG-PEI20	20,02	4,16
MAG-PEI25	25,07	5,41
25CTA-MAG	14,22	0,49
25CTA-MAG-PEI10	22,84	2,42*
25CTA-MAG-PEI20	30,23	4,32*
25CTA-MAG-PEI25	33,89	5,31*

*Cálculo para concentração de nitrogênio da PEI, $N_{PEI} = N_{total} - N_{precursor}$.

As Figuras 30 (a-d) e 31 (a-d) e a Tabela 11 mostram os resultados obtidos a respeito do comportamento térmico desses materiais. No silicato lamelar magadiita (MAG) há uma perda de massa de 11,6 % entre 30-1000. A primeira perda ocorre em temperaturas até 180 °C (10.5 %) e são associadas à desidratação. Acima de 180 °C (1.1 %) ocorre a condensação dos grupos silanóis à siloxanos.

Após a modificação com PEI, observa-se uma perda de massa entre 180-350 °C associada à degradação das cadeias poliméricas da PEI, estas perdas são de 10,7 %, 19,3 % e 24,5% em MAG-PEI10, MAG-PEI20 e MAG-PEI25, respectivamente; resultados similares foram obtidos por Wang *et al.*⁸⁷

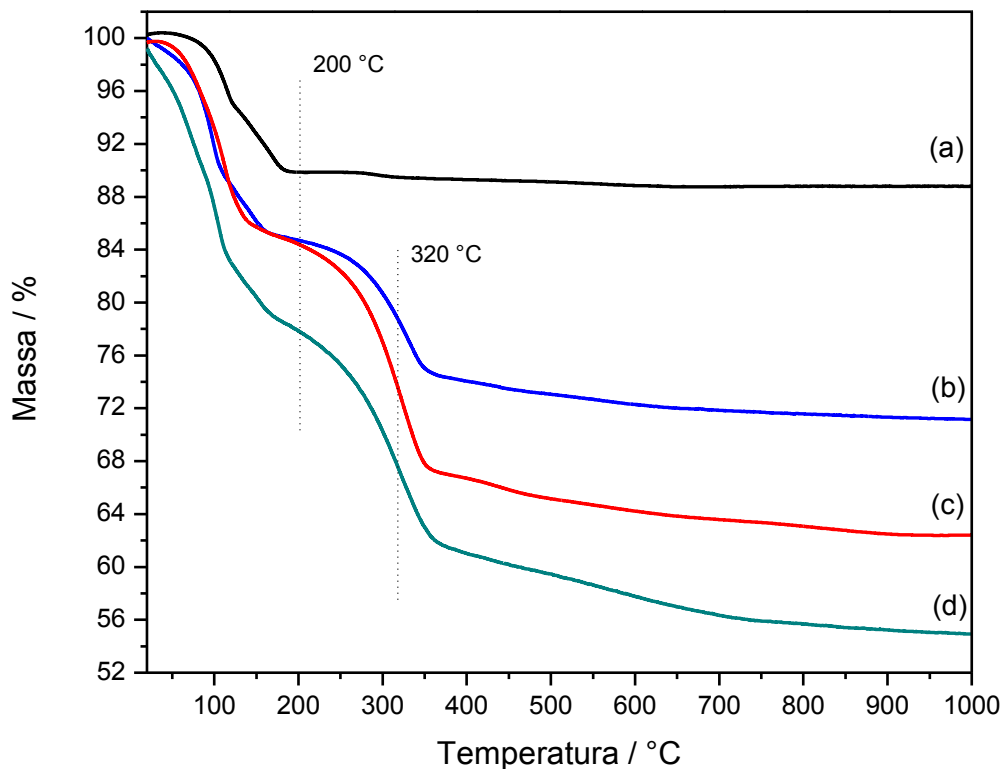


Figura 30. Termogravimetria para as amostras (a) MAG, (b) MAG-PEI10, (c) MAG-PEI20 e (d) MAG-PEI25.

Na 25CTA-MAG, há uma perda de massa até 180 °C (6,9 %) associada à desidratação e entre 180-430 °C atribuída a eliminação das cadeias de CTA⁺ em diferentes passos (13,7 °C).⁷⁰ Em 25CTA-MAG-PEI, ocorre a decomposição das cadeias de PEI entre 250-390 °C⁶², correspondendo à 9,3 %, 18,4 % e 22,0 % em 25CTA-MAG-PEI10, MAG-PEI20 e MAG-PEI25, respectivamente e considerando somente o polímero orgânico da PEI.

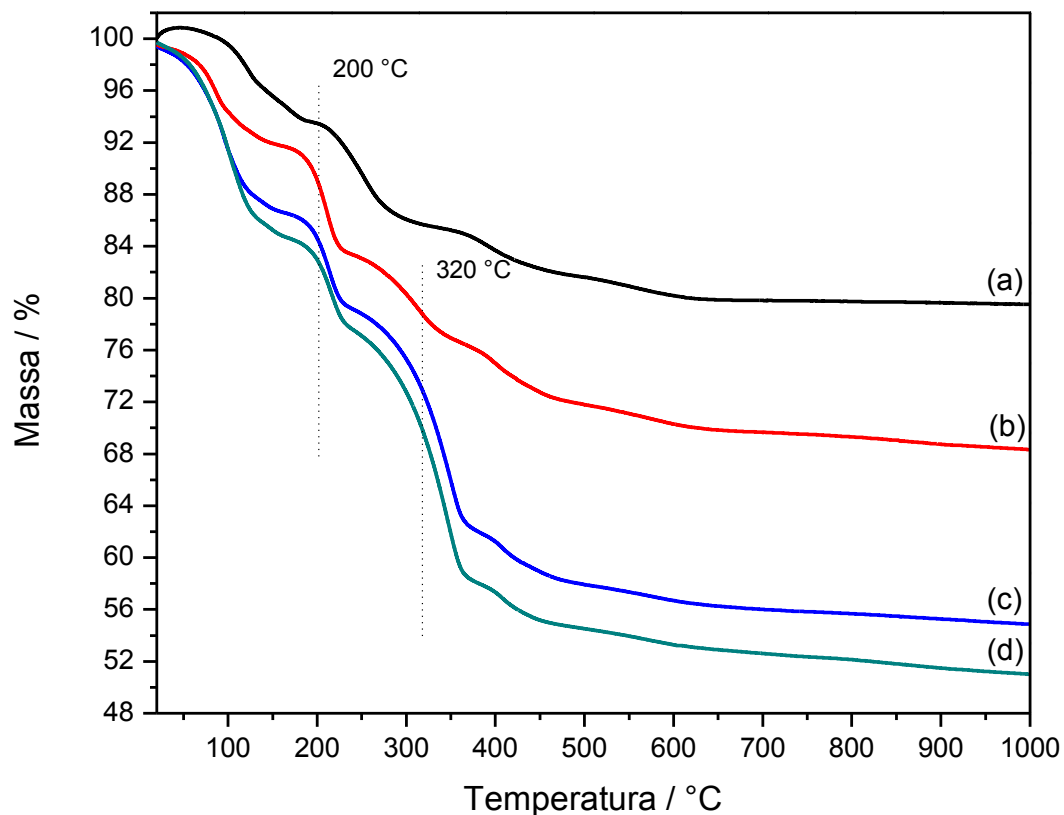


Figura 31. Termogravimetria para as amostras (a) 25CTA-MAG, (b) 25CTA-MAG-PEI10, (c) 25CTA-MAG-PEI20 e (d) 25CTA-MAG-PEI25.

A Tabela 11 apresenta os valores de perda de massa em diferentes faixas de temperatura.

Os resultados sugerem que os materiais tem uma estabilidade térmica adequada para experimentos de adsorção em condições moderadas, isto é, podem ser aquecidos sem decomposição até 200 °C. Dessa forma, o seu desempenho na adsorção de CO₂ foi estudado através da técnica de temperatura à dessorção programada (TPD-CO₂).

Tabela 11. Perda de massa (%) de MAG, MAG-PEI_x, 25CTA-MAG e 25CTA-MAG-PEI_x. (x: 10, 20 e 25 % m/m).

Amostra	Água / %	Total de orgânicos / %	PEI / %
	20-180 °C	180-1000 °C	180-1000 °C
MAG	11,6	-	-
MAG-PEI10	14,9	10,7	10,7
MAG-PEI20	14,8	19,3	19,3
MAG-PEI25	20,7	24,5	24,5
25CTA-MAG	6,9	13,7	-
25CTA-MAG-PEI10	8,4	23,0	9,3 ^a
25CTA-MAG-PEI20	13,2	32,1	18,4 ^a
25CTA-MAG-PEI25	15,4	35,7	22,0 ^a

^a A quantidade de CTA⁺ presente em 25CTA-MAG foi subtraída dos valores totais.

5.6 Dessorção à Temperatura Programada (TPD-CO₂)

Os experimentos de TPD-CO₂ foram realizados usando as amostras MAG-PEI_x e 25CTA-MAG-PEI_x, pois estas apresentaram as maiores concentrações de PEI quando comparadas com os demais materiais estudados. Os resultados são apresentados nas Figura 32 (a-d) e Figura 33 (a-d).

Inicialmente foi realizado um estudo para determinar o tempo de equilíbrio de adsorção. Para isso, MAG-PEI10 foi submetida à adsorção de CO₂ em tempos adsorção de 1, 2, 3 e 5 h até que a quantidade de CO₂ desorvida não variasse com o tempo de adsorção. Na Figura 30 (a-d), é observado que a adsorção de CO₂ aumenta até 3 h, mas o valor de CO₂ adsorvido em 5 h é aproximadamente igual ao de 3 h. Dessa forma, o tempo de adsorção de 3 h foi escolhido para uso em todos os estudos de adsorção.

Inicialmente realizou o TPD-CO₂ com a MAG como mostrado na Figura 33 (a) antes da modificação com PEI. Verifica-se que não há adsorção do suporte com o CO₂ e que os picos de desorção associados ao CO₂ após a modificação com PEI são devidos à presença dos grupos aminas presentes na molécula do

polímeros. Nos materiais modificados com PEI, sem extração em Soxhlet, Figura 33 (b-d), a dessorção de CO₂ inicia entre 65-70 °C, com dois picos de dessorção em 125-129 °C e 150 °C. Em 25CTA-MAG-PEI_x, Figura 33 (e-f), a dessorção inicia na faixa de 64-66 °C, também com dois picos de dessorção, um em 130 °C para 25CTA-MAG-PEI10 e dois picos de dessorção em 123 °C e 150 °C em 25CTA-MAG-PEI20, e 117 °C e 146 °C em 25CTA-MAG-PEI25.

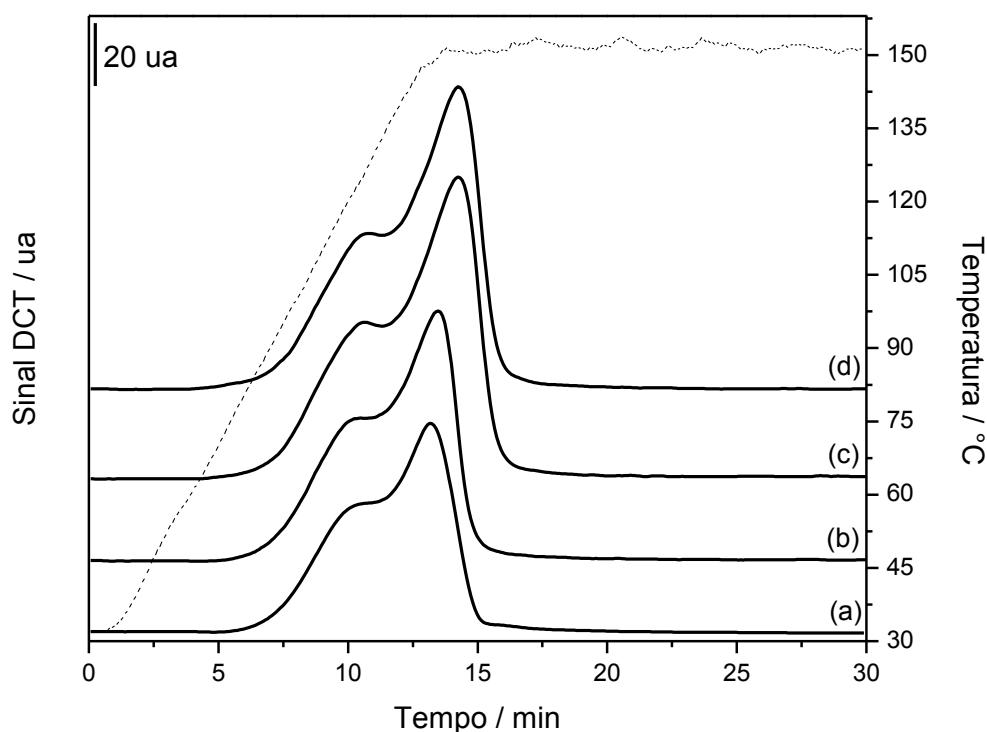


Figura 32. Perfil de TPD-CO₂ da MAG-PEI10. Condições TPD-CO₂: massa da amostra: 100 mg; gás: 5 % vol. CO₂/He; temperatura de adsorção 75 °C; tempo de adsorção: (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 3 h e (d) 5 h; fluxo de adsorção dessorção: 20 mL min⁻¹.

Esses picos de dessorção em diferentes temperaturas indicam que existem sítios com diferentes forças básicas em MAG-PEI_x e 25CTA-MAG-PEI_x. De acordo com a literatura⁴¹, os dois picos de dessorção são provenientes da PEI, que está presente nos materiais de duas formas distintas, uma camada de PEI exposta, que é responsável pela grande parte de CO₂ adsorvido, e uma PEI *bulk*,

que contribui fracamente na adsorção e que é formada pela aglomeração das cadeias de PEI dentro do espaço interlamelar. Isto sugere a presença de um modelo de difusão de subsuperfície⁸⁸, no qual, durante o aquecimento, o CO₂ que é dessorvido da camada exposta de PEI pode seguir dois caminhos: ou é removido do reator pelo gás de arraste ou então readsorve, penetrando na região de subsuperfície na direção da camada PEI *bulk*.

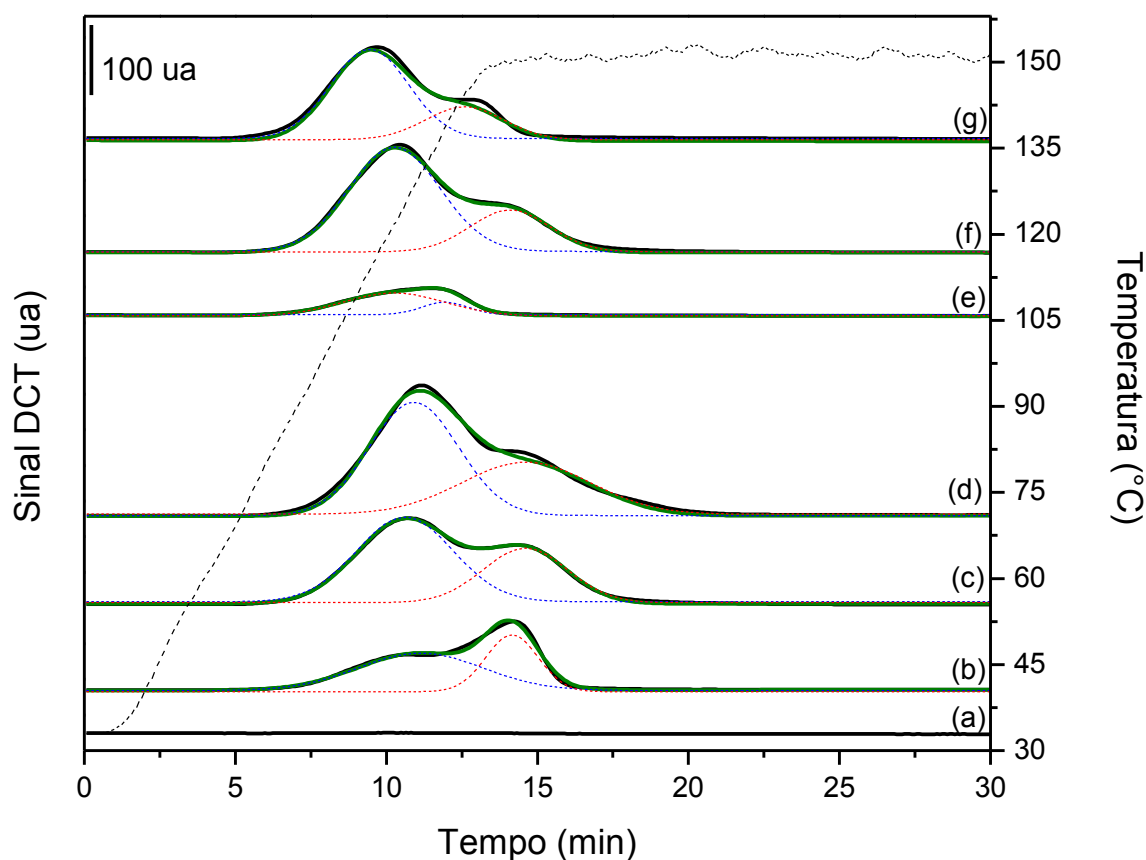


Figura 33. Perfil de TPD-CO₂ para (a) MAG, (b) MAG-PEI10, (c) MAG-PEI20, (d) MAG-PEI25, (e) 25CTA-MAG-PEI10, (f) 25CTA-MAG-PEI20 e (g) 25CTA-MAG-PEI25. Condições TPD-CO₂: massa da amostra: 100 mg; gás: 5 % vol. CO₂/He; temperatura de adsorção 75 °C; tempo de adsorção: 3; fluxo de adsorção dessorção: 20 mL min⁻¹. Linha preta: gráfico experimental; linha verde: gráfico calculado; linha azul: pico deconvoluído da PEI exposta; linha vermelha: pico deconvoluído da PEI *bulk*.

Qualquer adsorbato que penetra na região de subsuperfície (PEI *bulk*) pode difundir novamente para a superfície em direção da camada exposta de PEI. Em outras palavras, o modelo de difusão de subsuperfície suporta a existência de diferentes caminhos no qual o CO₂ pode reagir na superfície de um adsorvente. Pode ser notado ainda que o aumento da concentração de PEI diminui a contribuição relativa da PEI *bulk* na adsorção de CO₂, que é acompanhado por restrições difusionais.

Outro detalhe interessante mostrado na Figura 33 e Tabela 12 é que nas amostras MAG-PEIx, aproximadamente 62 % do CO₂ dessorvido é atribuído às interações entre CO₂ e a camada exposta da PEI (Pico 1 da Figura 29) e aproximadamente 38 % para a PEI *bulk*. Nas amostras 25CTA-MAG-PEIx, a presença de CTA⁺ criou diferentes caminhos para o CO₂ acessar a camada exposta de PEI ou dificultando o ingresso do CO₂ nas camadas subsuperfície, o que é confirmado pela maior contribuição da adsorção da camada exposta de PEI (78 %) em relação à PEI *bulk* (22 %). Deve ser observado também que a presença de CTA⁺ diminui a capacidade de adsorção total em aproximadamente metade da capacidade total de adsorção na ausência de CTA⁺.

Tabela 12. Perfis de dessorção de CO₂ em MAG-PEIx e 25CTA-MAG-PEIx com diferentes concentrações de PEI, capacidade de adsorção total e em cada pico de dessorção deconvoluído.

Amostra	Pico 1 / mmol g ⁻¹	Deconv. / %	Pico 2 / mmol g ⁻¹	Deconv. / %
MAG-PEI10	1,70	61,01	1,09	38,98
MAG-PEI20	2,91	63,88	1,65	36,12
MAG-PEI25	3,67	60,12	2,44	39,88
25CTA-MAG-PEI10	0,85	80,40	0,21	19,60
25CTA-MAG-PEI20	3,38	74,05	1,19	25,95
25CTA-MAG-PEI25	2,49	73,12	0,92	26,88

^a Ca: Capacidade de adsorção: Obtido pelo TPD-CO₂ e modelo cinético de Avrami.

Condições: TPD-CO₂; massa da amostra: 100 mg; gás, 5 % vol. CO₂/He; fluxo de adsorção/dessorção 20 mL min⁻¹, temperatura de adsorção: 75 °C; tempo de adsorção: 3 h, tempo de dessorção: 30 min.

Os melhores resultados de adsorção foram obtidos na amostra MAG-PEI25 com uma capacidade de adsorção de $6,11 \text{ mmol g}^{-1}$ em 75°C e são superiores a alguns trabalhos na literatura que mostraram valores de $4,82 \text{ mmol g}^{-1}$ de CO_2 , utilizando 65% m/m de PEI impregnada em um suporte de carbono mesoporoso, na temperatura de adsorção de 75°C e concentração de gás de 15 % CO_2/N_2 ⁸⁷.

Em outro trabalho,⁶⁶ foram adsorvidos $5,8 \text{ mmol g}^{-1}$ de CO_2 , utilizando 83 % m/m de PEI impregnada em sílica de poros ultra grandes, na temperatura de adsorção de 75°C e concentração de gás de 80 % CO_2/N_2 . MAG-PEI20 e 25CTA-MAG-PEI20 apresentaram aproximadamente os mesmos valores de adsorção de $4,56 \text{ mmol g}^{-1}$ e $4,57 \text{ mmol g}^{-1}$, ambos em 75°C .

Wang e Song⁴¹ prepararam uma *molecular basket* através da impregnação de 50 % de PEI em sílica mesoporosa (SBA-15), e obtiveram resultados de adsorção de $4,47 \text{ mmol g}^{-1}$ de CO_2 , na temperatura de adsorção de 90°C e utilizando CO_2 puro.

Diante dessas informações, os resultados obtidos mostram como os materiais sintetizados nesse trabalho são competitivos frente à diversos materiais encontrados na literatura, já que a concentração de PEI utilizada é bem menor. Aliado a isso, a baixa concentração de CO_2 (5 % v/v CO_2/He) no gás de análise torna esses sólidos tecnologicamente mais vantajosos. A Tabela 13 mostra os resultados de capacidade de adsorção de CO_2 e eficiência para os materiais MAG-PEIx e 25CTA-MAG-PEIx.

A presença de CTA^+ modificou o acesso aos sítios de adsorção em 25CTA-MAG-PEI10 quando comparado com MAG-PEI10, em que os dois sítios são associados à camada exposta de PEI e PEI *bulk* são mais evidentes na ausência de CTA^+ . Além disso, a presença de grandes quantidades de CTA^+ dificultou a difusão do CO_2 dentro do espaço interlamelar.

Este fato é mais evidente quando comparamos os materiais 25CTA-MAG-PEI20 and 25CTA-MAG-PEI25. O aumento da concentração de PEI diminuiu a capacidade de adsorção total de $4,57$ para $3,41 \text{ mmol g}^{-1}$ associados com a presença de CTA^+ no espaço interlamelar, ocupando parte do espaço que poderia ser ocupado pelas cadeias de PEI.

Tabela 13. Capacidade de adsorção de CO₂ em MAG-PEIx e 25CTA-MAG-PEIx com diferentes concentrações de PEI, quantidade de grupos amina e eficiência.

Amostra	C _a ^a / mmol g ⁻¹	N / mmol g ⁻¹	Ef ^b / mol CO ₂ mol N ⁻¹
MAG-PEI10	2,79	2,43	1,15
MAG-PEI20	4,56	4,16	1,10
MAG-PEI25	6,11	5,41	1,13
25CTA-MAG-PEI10	1,06	2,91	0,36
25CTA-MAG-PEI20	4,57	4,32	1,06
25CTA-MAG-PEI25	3,41	5,31	0,64

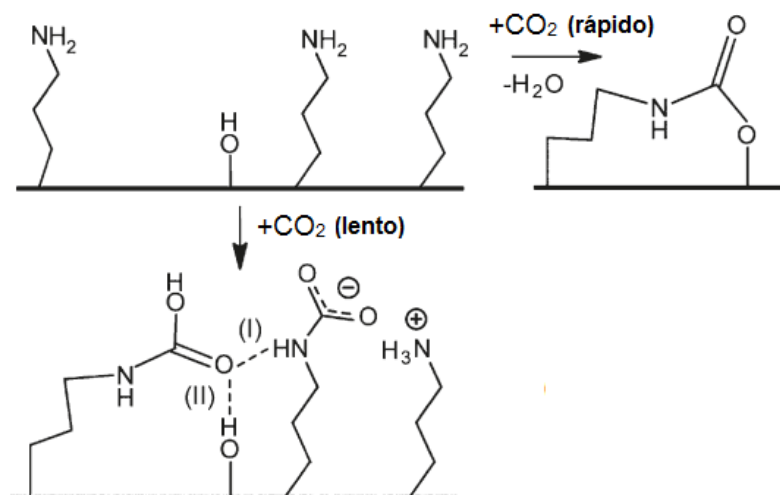
^a C_a: Capacidade de adsorção: obtido por TPD-CO₂ e modelo cinético de Avrami.

^b Ef: Eficiência de adsorção = mmol de CO₂ / mmol de N.

Condições: TPD-CO₂; massa da amostra: 100 mg; gás, 5 % vol. CO₂/He; fluxo de adsorção/dessorção 20 mL min⁻¹, temperatura de adsorção: 75 °C; tempo de adsorção: 3 h, tempo de dessorção: 30 min.

Por outro lado, comparando MAG-PEI20 com MAG-PEI25, a capacidade de adsorção aumentou de 4,56 para 6,11 mmol g⁻¹ porque havia mais espaço disponível para acomodar as cadeias de PEI em relação aos materiais trocados com CTA⁺. Além disso, MAG-PEI20 e 25CTA-MAG-PEI20 apresentaram aproximadamente os mesmos valores de capacidade de adsorção.

Os resultados de capacidade de adsorção e eficiência, apresentados na Tabela 13 são maiores do que os valores calculados, considerando a estequiometria de 2 mol N para 1 mol CO₂. Esta diferença pode ser parcialmente associada às interações dos grupos silanóis presentes na superfície das lamelas da magadiita que podem contribuir com parte da adsorção de CO₂ como mostrado no Esquema 9.^{89–91}



Esquema 9. Mecanismo proposto para a formação lenta de sililpropilcarbamato.

5.7 Aplicação do modelo cinético de Avrami na dessorção de CO_2

A Figura 34 (a-f) mostra os resultados de cinética de dessorção de CO_2 dos materiais estudados. A dessorção de CO_2 é essencialmente concluída em 15 min, indicando que estudos com ciclos curtos podem ser realizados para caracterizar os nanocompósitos PEI-MAG para a captura de CO_2 , mas que não foram realizados neste trabalho. A aplicação de um modelo cinético foi realizada com o objetivo de obter mais detalhes sobre os tipos de interações que ocorrem entre o CO_2 e os grupos alquilaminas presentes na PEI.

Alguns trabalhos na literatura utilizaram o modelo cinético de Avrami para descrever a adsorção de CO_2 em sílicas mesoporosas modificadas com grupos alquilaminas.⁹²⁻⁹⁸ No entanto, o trabalho aqui descrito é uma das primeiras tentativas de aplicar o modelo cinético de Avrami numa etapa de dessorção. Serna-Guerrero e Sayari⁹⁷ avaliaram os modelos cinéticos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem e de Avrami, sendo que os dois primeiros apresentaram algumas limitações relacionadas à adsorção de CO_2 . Um possível motivo é o fato de que o modelo cinético de Avrami pode descrever reações de ordem fracionária resultante da complexidade dos mecanismos de reação ou da ocorrência de mais de um caminho reacional⁹⁷. Outro motivo é que o modelo de Avrami também pode levar em conta a adsorção física e química do CO_2 no adsorvente.

A dessorção de CO₂ pode ser encarada como a decomposição de alquilcarbamato de alquilamônio⁹⁴ que estava quimissorvido na superfície dos materiais estudados, muitos processos de decomposição são bem reproduzidos pelo modelo cinético Avrami.⁹⁹ Konieczny *et al.*¹⁰⁰ investigaram a decomposição do metano a partir da utilização de catalisadores à base de ferro e estimaram os parâmetros cinéticos através do modelo de Avrami.

Essas observações nos levaram a utilizar o modelo cinético de Avrami nos estudos de dessorção de CO₂. As informações cinéticas foram obtidas da isoterma de dessorção de CO₂ dos materiais MAG-PEI e 25CTA-MAG-PEI em 75 ° C, após 3h de adsorção de CO₂. Os experimentos de dessorção foram ajustados pelo modelo cinético de Avrami.¹⁰¹ (Equação 1).

$$q_t = q_e [1 - \exp(-(k_A t)^{n_A})] \quad (1)$$

em que q_t representa a quantidade de CO₂ dessorvido em um tempo t , q_e é a quantidade total de CO₂ dessorvido (adsorvido no equilíbrio), k_A é a constante cinética de Avrami e n_A é o expoente de Avrami e é relacionado com a existência de diferentes mecanismos de reação. Os valores de q_e , n_A e k_A foram calculados através de regressão não linear e a comprovação da adequação do modelo de Avrami, o desvio padrão normalizado também foi calculado. (Equação 2).

$$SD (\%) = \sqrt{\frac{\sum [(q_{t(\text{exp})} - q_{t(\text{calc})}) / q_{t(\text{exp})}]^2}{N-1}} \times 100 \quad (2)$$

em que SD (%) é o desvio padrão, $q_{t(\text{exp})}$ é o valor experimental da quantidade de CO₂ dessorvido em um tempo t , $q_{t(\text{calc})}$ é quantidade de CO₂ dessorvido calculado pelo modelo de Avrami e N é o número total de pontos experimentais. Os resultados são apresentados na Tabela 14.

Os valores de n_A obtidos na faixa de 2,77-3,77 confirmam que há diferentes mecanismos de dessorção que podem ser associados às interações do CO₂ com

alquilaminas primárias, secundárias e dos grupos silanóis, como mostrado no Esquema 10.

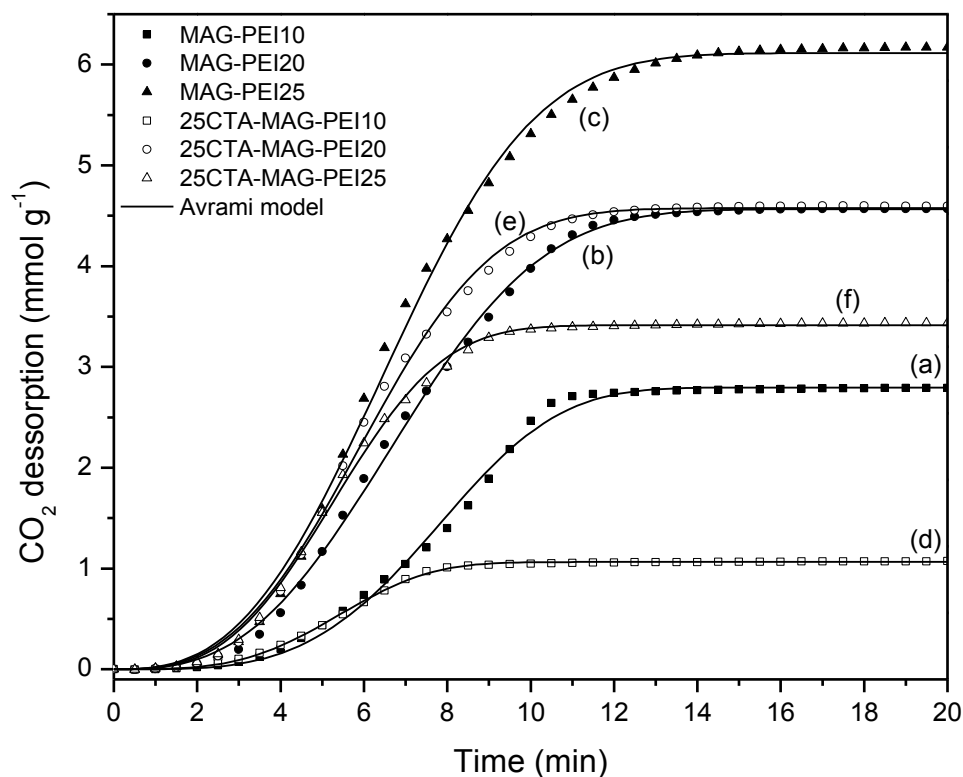
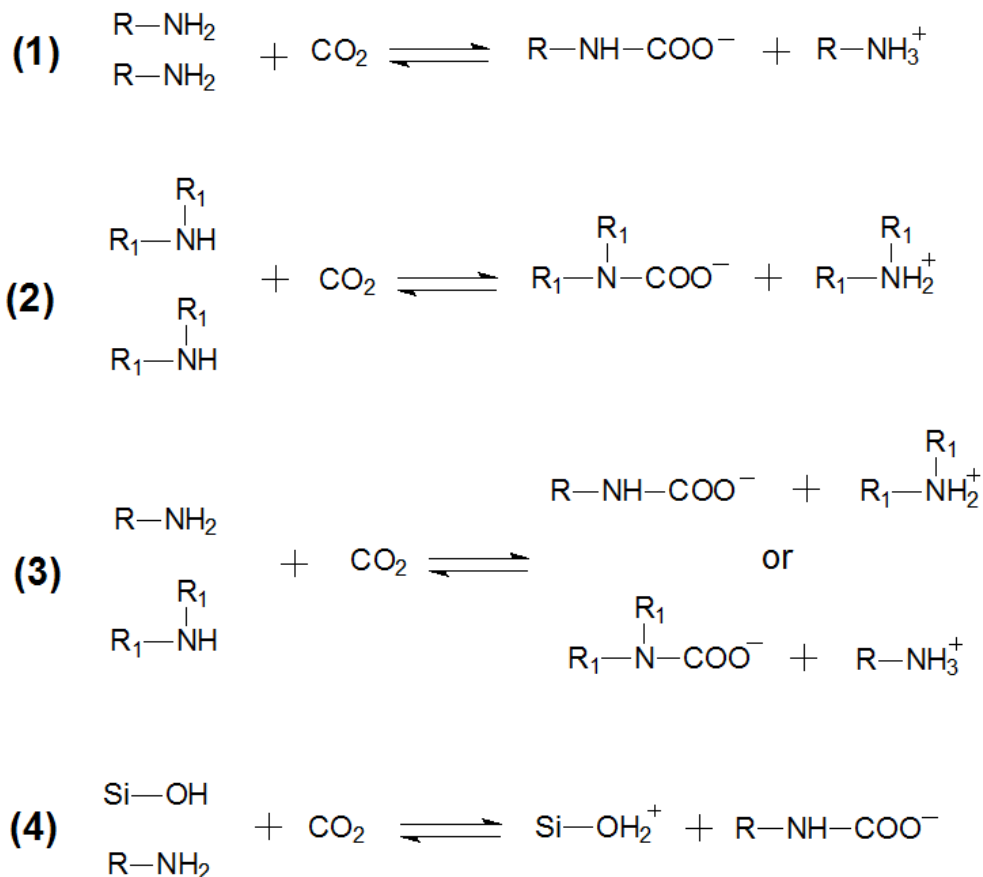


Figura 34. Cinética de dessorção para (a) MAG-PEI10, (b) MAG-PEI20, (c) MAG-PEI25, (d) 25CTA-MAG-PEI10, (e) 25CTA-MAG-PEI20 e (f) 25CTA-MAG-PEI25.

Tabela 14. Parâmetros cinéticos de Avrami e desvio padrão calculado para as curvas de dessorção.

Amostra	$C_a /$ mmol g^{-1}	n_A	$k_A /$ min^{-1}	SD / %	R^2
MAG-PEI10	2,79	3,77	0,12	5,16	0,99735
MAG-PEI20	4,56	2,83	0,13	2,03	0,99901
MAG-PEI25	6,11	2,77	0,13	2,47	0,99800
25CTA-MAG-PEI10	1,06	3,49	0,17	2,62	0,99954
25CTA-MAG-PEI20	4,57	2,86	0,15	3,49	0,99841
25CTA-MAG-PEI25	3,41	3,04	0,17	2,98	0,99880



Esquema 10. Mecanismos proposto para a formação do íon carbamato com diferentes alquilaminas e grupos silanóis.

Os valores de k_A revelam que a dessorção de CO_2 para MAG-PEIx é mais lenta do que em 25CTA-MAG-PEIx, sugerindo que a contribuição das ligações mais fortes com o CO_2 são maiores na ausência de CTA^+ do que na sua presença. Foi comentando anteriormente que a presença de CTA^+ aumentou a concentração de CO_2 que interagiu com a camada exposta de PEI e que dessorve em baixas temperaturas, portanto, uma interação mais fraca. O oposto é verificado na ausência de CTA^+ , ou seja, nos materiais MAG-PEIx. Esta é provavelmente a razão para os valores menores de k_A para MAG-PEI em relação à 25CTA-MAG-PEI. Os valores na Tabela 14 também confirmam a adequação do modelo de Avrami devido os baixos valores de desvio padrão (abaixo de 8 %) e fator de correlação na faixa de 0,9974-0,9995.

CAPÍTULO 6

Conclusões

Este trabalho demonstra a utilidade da magadiita e seus derivados organofuncionalizados com CTA^+ na captura de CO_2 .

A concentração de CTA^+ no espaço interlamelar da magadiita tem uma relação direta com a eficiência na funcionalização com os grupos cloropropil estudados nesse trabalho. No caso das porcentagens estudadas, somente com 25 % de CTA^+ é que foi possível ocorrer a funcionalização, em menores concentrações de CTA^+ a funcionalização é muito baixa. Isto ocorre porque em baixas concentrações de CTA^+ não há aumento do espaço interlamelar da magadiita.

Através das técnicas físicas utilizadas, foi possível confirmar que a polietilenimina (PEI) foi ligada às lamelas da magadiita através de duas metodologias distintas. O melhor procedimento é aquele em que inicialmente CPTMS e PEI reagem, e o produto dessa reação, um agente sililante, contendo a PEI, reage com 25CTA-MAG. Com esse procedimento obteve-se um sólido com grau de funcionalização de 22,4 % e uma quantidade de N de $6,49 \text{ mmol g}^{-1}$, com estabilidade térmica de até 200°C . Não há relatos na literatura da utilização de silicatos lamelares na captura de CO_2 , sendo esse estudo um dos primeiros que funcionalizaram um silicato lamelar para em seguida ligar covalentemente uma amina polimérica volumosa como a PEI. Diante dessa possibilidade, o uso de materiais lamelares pode trazer algumas vantagens quando comparado às sílicas

mesoporosas, uma vez que as lamelas dos silicatos lamelares possuem uma dinâmica de expansão e retração do espaço interlamelar com a adsorção e dessorção do gás.

Os estudos da inserção de PEI na magadiita em vários pH's revelaram que em pH 9 obtém-se as maiores concentrações de N no espaço interlamelar, indicando que os sítios realmente responsáveis pela troca iônica são os grupos alquilamônio derivados das alquilaminas terciárias. Em $\text{pH} < 4$ ocorre competição entre íons H^+ e PEIH^+ .

Os materiais que foram impregnados com PEI seguidos de extração Soxhlet confirmaram que parte da PEI permaneceu no espaço interlamelar dos silicatos lamelares estudados devido à estabilização de suas cadeias através das ligações de hidrogênio entre os grupos amino da cadeia da PEI e os grupos silanóis dos silicatos. Essa família de materiais apresentou ou menores resultados de concentração de N ($2,08 \text{ mmol g}^{-1}$).

Os materiais que foram impregnados com PEI, e não foram extraídos em Soxhlet, confirmaram que a sua presença não causa modificações à estrutura cristalina da magadiita e da magadiita modificada com CTA^+ , apresentaram os maiores valores de concentração de N ($5,41 \text{ mmol g}^{-1}$), com uma estabilidade térmica de até 200°C . Esses materiais foram escolhidos para estudos de adsorção de CO_2 utilizando a técnica de dessorção à temperatura programada. Essa família de materiais apresentou uma capacidade de adsorção de $6,11 \text{ mmol g}^{-1}$ de CO_2 , na temperatura de 75°C . Esse resultado é um dos melhores encontrados até o momento na literatura e que é reflexo da utilização de um silicato lamelar como suporte inorgânico.

Os estudos de dessorção à temperatura programada revelaram que os materiais estudados se saturaram de CO_2 em tempos de equilíbrio de no mínimo 3 h de adsorção. A TPD- CO_2 também mostrou a presença de picos de dessorção referentes à sítios com diferentes forças básicas provenientes da PEI, são elas: camada exposta de PEI e PEI *bulk*, que experimentam o modelo de difusão de subsuperfície. Os melhores resultados de adsorção foram de $6,11 \text{ mmol g}^{-1}$ de CO_2 , com tempo de adsorção de 3 h na temperatura de 75°C . As curvas de

dessorção de CO₂ foram ajustadas ao modelo cinético de Avrami e apresentando uma boa correlação às curvas experimentais. Esse modelo confirmou que há diferentes mecanismos de dessorção associados às interações do CO₂ com alquilaminas primárias, secundárias e com os grupos silanóis da lamela da magadiita. Além disso, a constante cinética de dessorção para os materiais MAG-PEIx é menor do que a determinada nos materiais 25CTA-MAG-PEIx, sugerindo que a contribuição das ligações mais fortes com o CO₂ é maior na ausência de CTA⁺ do que na sua presença. A adequação do modelo de Avrami é devido a complexidade dos mecanismos de reação e do fato de haver mais de um caminho reacional preferencial. Os baixos valores de desvio padrão (abaixo de 8 %) e fator de correlação na faixa de 0,9974-0,9995 também confirmam que o modelo cinético de Avrami foi adequado para os estudos de adsorção de CO₂ através da técnica de dessorção à temperatura programada (TPD-CO₂).

6.1 Conclusões gerais e perspectivas

Este trabalho estudou várias metodologias de modificação de silicatos lamelares através de modificações não covalentes e covalentes com polietilenimina e avaliar o seu desempenho na captura de CO₂. Os resultados obtidos sugerem que os silicatos lamelares são promissores nesse campo tecnológico, devido principalmente ao fato de que a superfície da magadiita preparada neste trabalho não está saturada de grupos nitrogenados. A proporção entre grupos de aminas primárias, secundárias e terciárias depende fortemente da massa molecular de PEI utilizada, desta forma, a modelagem do número e natureza dos grupos pode ser realizada. Assim existem ainda condições para outras modificações que aumentem a capacidade de adsorção desses sólidos ao CO₂. Uma delas é realizar o crescimento dendrimérico *in situ* na superfície da magadiita com o objetivo de esfoliar as lamelas desses materiais, fazendo com que os sítios de adsorção mais internos e mais difíceis de serem acessados tornem-se mais expostos ao contato com o CO₂.

CAPÍTULO 7

Referências

- (1) Eugster, H. P. *Science* **1967**, *157*, 1177–1180.
- (2) Brindley, G. W. *Am. Mineral.* **1969**, *54*.
- (3) Fujimoto, Y.; Shimojima, A.; Kuroda, K. *Langmuir* **2005**, *21*, 7513–7517.
- (4) Shimojima, A.; Kuroda, K. *Chem. Rec.* **2006**, *6*, 53–63.
- (5) Ogawa, M.; Miyoshi, M.; Kuroda, K. *Chem. Mater.* **1998**, 3787–3789.
- (6) Yanagisawa, T.; Harayama, M.; Kuroda, K.; Kato, C. *Solid State Ionics* **1990**, *42*, 15–19.
- (7) Mochizuki, D.; Kowata, S.; Kuroda, K. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5223–5229.
- (8) Du, J.; Fukushima, M.; Sakamoto, S.; Sakurai, M.; Suzuki, T.; Shimojima, A.; Miyata, H.; Crudden, C. M.; Kuroda, K. *Langmuir* **2009**, *25*, 13614–8.
- (9) Wakabayashi, R.; Tamai, M.; Kawahara, K.; Tachibana, H.; Imamura, Y.; Nakai, H.; Kuroda, K. *J. Organomet. Chem.* **2012**.
- (10) Takahashi, N.; Kuroda, K. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 14336–14353.
- (11) Mochizuki, D.; Kuroda, K. *New J. Chem.* **2006**, *30*, 277.

- (12) Ogawa, M.; Okutomo, S.; Kuroda, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7361–7362.
- (13) Superti, G. B.; Oliveira, E. C.; Pastore, H. O.; Bordo, A.; Bisio, C.; Marchese, L. *Chem. Mater.* **2007**, 4300–4315.
- (14) Moura, H. M.; Bonk, F. A.; Vinhas, R. C. G.; Landers, R.; Pastore, H. O. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 5428–5438.
- (15) Moreno, E. L.; Rajagopal, K. *Quim. Nova* **2009**, *32*, 538–542.
- (16) Dixit, L.; Rao, T. S. R. P. *Appl. Spectrosc. Rev.* **1996**, *31*, 369–472.
- (17) Haw, J. F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 5431–5441.
- (18) Choi, S.; Drese, J. H.; Jones, C. W. *ChemSusChem* **2009**, *2*, 796–854.
- (19) Songolzadeh, M.; Ravanchi, M. T.; Soleimani, M. *Int. J. Appl. Sci., Eng. Technol.* **2012**, *70*, 225–232.
- (20) D'Alessandro, D. M.; Smit, B.; Long, J. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6058–6082.
- (21) Yang, H.; Xu, Z.; Fan, M.; Gupta, R.; Slimane, R. B.; Bland, A. E.; Wright, I. *J. Environ. Sci.* **2008**, *20*, 14–27.
- (22) Samanta, A.; Zhao, A.; Shimizu, G. K. H.; Sarkar, P.; Gupta, R. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 1438–1463.
- (23) Boxall, J.; Costa, J. C. D.; May, E. F. *J. Pet. Sci. Eng.* **2012**.
- (24) Aaron, D.; Tsouris, C. *Sep. Purif. Rev.* **2005**, *40*, 321–348.
- (25) Li, L.; Zhao, N.; Wei, W.; Sun, Y. *Fuel* **2011**.
- (26) Li, B.; Duan, Y.; Luebke, D.; Morreale, B. *Appl. Energy* **2012**, 1–9.
- (27) Abu-Khader, M. M. *Energy Sources, Part A* **2006**, *28*, 1261–1279.
- (28) Ida, J.; Lin, Y. S. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 1999–2004.
- (29) Roth, E. A.; Agarwal, S.; Gupta, R. K. *Energy Fuels* **2013**, <http://dx.doi.org/10.1021/ef302017m>.
- (30) Sarmah, M.; Baruah, B. P.; Khare, P. *Fuel Process. Technol.* **2013**, *106*, 490–497.

- (31) Goeppert, A.; Czaun, M.; May, R. B.; Prakash, G. K. S.; Olah, G. A.; Narayanan, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**.
- (32) Olah, G. A.; Prakash, G. K. S.; Goeppert, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12881–98.
- (33) Petrobras já faz reinjeção de todo o CO₂ da produção do pré-sal <http://www.riocapitaldaenergia.rj.gov.br/site/conteudo/Atuacao30Noticia.aspx?C=dswf5qOfptQ%3D> (accessado em 06 de agosto 2013).
- (34) Mikkelsen, M.; Jørgensen, M.; Krebs, F. C. *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 43–81.
- (35) Yang, Z.-Z.; He, L.-N.; Gao, J.; Liu, A.-H.; Yu, B. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6602.
- (36) Dhakshinamoorthy, A.; Navalon, S.; Corma, A.; Garcia, H. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9217–9233.
- (37) Chang, A. C. C.; Chuang, S. S. C.; Gray, M.; Soong, Y. *Energy Fuels* **2003**, 468–473.
- (38) Kim, J.; Lin, L.; Swisher, J. A.; Haranczyk, M.; Smit, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18940–18943.
- (39) Ma, X.; Wang, X.; Song, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 5777–5783.
- (40) Wang, D.; Sentorun-Shalaby, C.; Ma, X.; Song, C. *Energy Fuels* **2011**, *25*, 456–458.
- (41) Wang, X.; Song, C. *Catal. Today* **2012**, *194*, 44–52.
- (42) Wang, X.; Ma, X.; Song, C.; Locke, D. R.; Siefert, S.; Winans, R. E.; Möllmer, J.; Lange, M.; Möller, A.; Gläser, R. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *169*, 103–111.
- (43) Xu, X.; Song, C.; Miller, B. G.; Scaroni, A. W. *Fuel Process. Technol.* **2005**, *86*, 1457–1472.
- (44) Wang, X.; Schwartz, V.; Clark, J. C.; Ma, X.; Overbury, S. H.; Xu, X.; Song, C. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 7260–7268.
- (45) Wang, X.; Ma, X.; Schwartz, V.; Clark, J. C.; Overbury, S. H.; Zhao, S.; Xu, X.; Song, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 1485–92.

- (46) Aroua, M. K.; Daud, W. M. A. W.; Yin, C. Y.; Adinata, D. *Sep. Purif. Technol.* **2008**, *62*, 609–613.
- (47) Song, C.; Xu, X.; Andresen, J. M.; Miller, B. G.; Scaroni, A. W. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2004**, *153*, 411–416.
- (48) Xu, X.; Song, C.; Andrésen, J. M.; Miller, B. G.; Scaroni, A. W. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *62*, 29–45.
- (49) Wang, D.; Ma, X.; Sentorun-Shalaby, C.; Song, C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 3048–3057.
- (50) Ko, Y. G.; Shin, S. S.; Choi, U. S. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *361*, 594–602.
- (51) Mosqueda, H. A.; Vazquez, C.; Bosch, P.; Pfeiffer, H. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2307–2310.
- (52) Wahby, A.; Silvestre-Albero, J.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Reinoso, F. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *164*, 280–287.
- (53) Millward, A. R.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 17998–17999.
- (54) Chem, J. M.; Xiang, Z.; Zhou, X.; Zhou, C.; Zhong, S.; He, X.; Qin, C.; Cao, D. *J. Mater. Chem.* **2012**, *2*, 22663–22669.
- (55) Xu, X.; Song, C.; Andresen, J. M.; Miller, B. G.; Scaroni, A. W. *Energy Fuels* **2002**, 1463–1469.
- (56) Zheng, F.; Tran, D. N.; Busche, B. J.; Fryxell, G. E.; Addleman, R. S.; Zemanian, T. S.; Aardahl, C. L. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 3099–3105.
- (57) Kim, S.; Ida, J.; Guliants, V. V.; Lin, J. Y. S. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6287–6293.
- (58) Kumar, P.; Kim, S.; Ida, J.; Guliants, V. V. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 201–208.
- (59) Kassab, H.; Maksoud, M.; Aguado, S.; Pera-Titus, M.; Albela, B.; Bonnevot, L. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 2508.
- (60) Sanz, R.; Calleja, G.; Arencibia, A.; Sanz-Pérez, E. S. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 1956–1962.
- (61) Von Harpe, A.; Petersen, H.; Li, Y.; Kissel, T. *J. Controlled Release* **2000**, *69*, 309–22.

- (62) Drage, T. C.; Arenillas, A.; Smith, K. M.; Snape, C. E. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *116*, 504–512.
- (63) Gargiulo, N.; Pepe, F.; Caputo, D. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *367*, 348–354.
- (64) Son, W.-J.; Choi, J.-S.; Ahn, W.-S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *113*, 31–40.
- (65) Kim, S.-N.; Son, W.-J.; Choi, J.-S.; Ahn, W.-S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *115*, 497–503.
- (66) Qi, G.; Fu, L.; Choi, B. H.; Giannelis, E. P. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7368–7375.
- (67) Qi, G.; Wang, Y.; Estevez, L.; Duan, X.; Anako, N.; Park, A. A.; Li, W.; Jones, W.; Giannelis, E. P. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 444–452.
- (68) Moura, H. M.; Bonk, F. A.; Pastore, H. O. *Eur. J. Mineral.* **2012**, *24*, 903–912.
- (69) Yoshitake, H.; Koiso, E.; Horie, H.; Yoshimura, H. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *85*, 183–194.
- (70) Kooli, F.; Mianhui, L.; Alshahateet, S. F.; Chen, F.; Yinghuai, Z. *J. Phys. Chem. Solids* **2006**, *67*, 926–931.
- (71) Huang, Y.; Jiang, Z.; Schwieger, W. *Chem. Mater.* **1999**, 1210–1217.
- (72) Blaison, C. E.-.; Michot, L. J.; Humber, B.; Pelletier, M.; Villiéras, F.; la Caillerie, J.-B. d'E. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 730–742.
- (73) Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. *Spectrometric identification of organic compounds*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 2005; Vol. 21, pp. 72–108.
- (74) Karaca, S.; Gürses, A.; Ejder Korucu, M. *J. Chem.* **2013**, *2013*, 1–10.
- (75) Xue, W.; He, H.; Zhu, J.; Yuan, P. *Spectroc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.* **2007**, *67*, 1030–6.
- (76) Kubies, D.; Je, R. *Langmuir* **2002**, 6159–6163.
- (77) Silva, J. M. S. S.; Paul, G.; Bendall, J.; Bisio, C.; Marchese, L.; Pastore, H. O. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, <http://dx.doi.org/10.1039/C3CP51491A>.
- (78) Isoda, K.; Kuroda, K.; Ogawa, M. *Chem. Mater.* **2000**, 1702–1707.

- (79) Adam, F.; Osman, H.; Hello, K. M. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *331*, 143–7.
- (80) Wiench, J. W.; Avadhut, Y. S.; Maity, N.; Bhaduri, S.; Lahiri, G. K.; Pruski, M.; Ganapathy, S. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 3877–85.
- (81) Sujandi; Prasetyanto, E. A.; Lee, S.-C.; Park, S.-E. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *118*, 134–142.
- (82) Sayari, A.; Heydari-Gorji, A.; Yang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13834–13842.
- (83) Humbert, B.; Michot, L. J.; Pelletier, M.; Sauze, E. *Chem. Mater.* **2001**, 4439–4446.
- (84) Demadis, K. D.; Paspalaki, M.; Theodorou, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, 5873–5876.
- (85) Sayari, A.; Belmabkhout, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6312–6314.
- (86) Belmabkhout, Y.; Serna-Guerrero, R.; Sayari, A. *Chem. Eng. Sci.* **2010**, *65*, 3695–3698.
- (87) Wang, J.; Chen, H.; Zhou, H.; Liu, X.; Qiao, W.; Long, D.; Ling, L. *J. Environ. Sci.* **2013**, *25*, 124–132.
- (88) Leary, K. J.; Michaels, J. N.; Stacy, A. M. *AIChE J.* **1988**, *34*, 263–271.
- (89) Bacsik, Z.; Atluri, R.; Garcia-Bennett, A. E.; Hedin, N. *Langmuir* **2010**, *26*, 10013–10024.
- (90) Bacsik, Z.; Ahlsten, N.; Ziadi, A.; Zhao, G.; Garcia-Bennett, A. E.; Martín-Matute, B.; Hedin, N. *Langmuir* **2011**, *27*, 11118–11128.
- (91) Yue, M. B.; Sun, L. B.; Cao, Y.; Wang, Z. J.; Wang, Y.; Yu, Q.; Zhu, J. H. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *114*, 74–81.
- (92) Wang, J.; Wang, M.; Zhao, B.; Qiao, W.; Long, D.; Ling, L. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 5437–5444.
- (93) Wang, J.; Stevens, L. A.; Drage, T. C.; Wood, J. *Chem. Eng. Sci.* **2012**, *68*, 424–431.
- (94) Sun, Z.; Fan, M.; Argyle, M. *Energy Fuels* **2011**, *25*, 2988–2996.
- (95) Heydari-Gorji, A.; Sayari, A. *Chem. Eng. J.* **2011**, *173*, 72–79.

- (96) Serna-Guerrero, R.; Belmabkhout, Y.; Sayari, A. *Chem. Eng. J.* **2010**, *158*, 513–519.
- (97) Serna-Guerrero, R.; Sayari, A. *Chem. Eng. J.* **2010**, *161*, 182–190.
- (98) Monazam, E. R.; Shadle, L. J.; Miller, D. C.; Pennline, H. W.; Fauth, D. J.; Hoffman, J. S.; Gray, M. L. *AIChE J.* **2013**, *59*, 923–935.
- (99) Kinefuchi, I.; Yamaguchi, H.; Sakiyama, Y.; Takagi, S.; Matsumoto, Y. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 164712.
- (100) Konieczny, a; Mondal, K.; Wiltowski, T.; Dydo, P. *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 264–272.
- (101) Avrami, M. *J. Chem. Phys.* **1939**, *7*, 1103–1112.