

Artigo

Captura de CO₂ em Materiais Híbridos

Santos, T. C.; Ronconi, C. M.*

Rev. Virtual Quim., 2014, 6 (1), 112-130. Data de publicação na Web: 22 de agosto de 2013<http://www.uff.br/rvq>**CO₂ Capture in Hybrid Materials**

Abstract: Presently the use of fossil fuels has been pointed out as the main source of the climate change. Their combustion emits high amounts of greenhouse gases, particularly CO₂. Herein, an overview of the present technologies for CO₂ capture, separation and storage is provided. The most relevant challenges in this area and also the limitations regarding the present methods used for CO₂ capture and separation are discussed. Among several materials used for CO₂ separation and capture, particular attention is given to amine-functionalized mesoporous silica as promising material in this respect.

Keywords: CO₂ capture and separation; CO₂ storage; amine-functionalized mesoporous silica.

Resumo

O grande consumo de combustíveis fósseis tem sido apontado como a principal causa das mudanças climáticas atualmente. A queima desses combustíveis leva a uma grande emissão de gases causadores do efeito estufa, sobretudo o CO₂. No presente trabalho será dada uma visão geral das tecnologias existentes para captura, separação e armazenagem de CO₂. Serão discutidos os principais desafios existentes nessa área, mostrando as limitações dos métodos utilizados para captura e separação. Dentre os diversos materiais empregados, será dada ênfase às sílicas mesoporosas funcionalizadas com aminas como candidatos promissores para a captura e separação de CO₂.

Palavras-chave: Captura e separação de CO₂; armazenagem de CO₂; sílicas mesoporosas; funcionalizadas com aminas.

* Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Campus do Valonguinho, CEP 24020-141, Niterói-RJ, Brasil.

✉ cmronconi@id.uff.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20140009](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140009)

Captura de CO₂ em Materiais Híbridos

Thiago C. dos Santos, Célia M. Ronconi*

Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Campus do Valonguinho, CEP 24020-141, Niterói-RJ, Brasil.

* cmronconi@id.uff.br

Recebido em 5 de julho de 2013. Aceito para publicação em 8 de agosto de 2013

1. Introdução

- 1.1. Gases de efeito estufa (GEE)
- 1.2. Armazenagem geológica de CO₂

2. Captura e separação de CO₂

3. Sílicas mesoporosas

- 3.1. Síntese
- 3.2. Métodos de funcionalização de sílicas mesoporosas

4. Materiais híbridos para captura de CO₂: sílicas mesoporosas funcionalizadas com aminas

5. Considerações finais

1. Introdução

1.1. Gases de efeito estufa

Gases de efeito estufa (GEE) são compostos capazes de absorver radiação infravermelha refletida ou emitida pela superfície da Terra. Esses gases são de fundamental importância para a manutenção da vida no planeta Terra, pois sem eles seria estimada uma temperatura média de 33 °C menor do que as observadas atualmente. Assim, seria impossível a manutenção da vida como ela é conhecida.¹

A concentração de GEE na atmosfera pode ser alterada por causas naturais como

erupções vulcânicas, queimadas ou ainda pela ação do homem (antropogênica). Segundo o quarto relatório do Painel Intergovernamental sobre Mudanças do Clima (IPCC), as concentrações dos três principais gases de efeito estufa – metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O) e gás carbônico (CO₂) – tiveram um grande aumento desde 1750, e hoje, ultrapassam significativamente os valores pré-industriais determinados pelos testemunhos de gelo de milhares de anos.² O aumento da concentração de CO₂ é atribuído principalmente ao uso de combustíveis fósseis. No caso do CH₄ e do N₂O, o aumento da concentração destes gases está relacionado à agricultura. Cabe ressaltar que o CO₂ é o GEE produzido em maior quantidade em emissões antropogênicas. Uma das consequências da elevada

concentração desses gases na atmosfera é o aumento da temperatura média da Terra que pode resultar em mudanças climáticas com consequências desastrosas, como por exemplo, o derretimento das calotas polares.^{2,3}

A preocupação com o aumento da temperatura média da Terra reuniu líderes de estado em 1997, em Quioto no Japão, para propor um acordo internacional no qual os países desenvolvidos deveriam reduzir suas emissões de GEE. Foi estipulado o período de 2008 a 2012 para o cumprimento desse acordo, que ficou conhecido como protocolo de Quioto. Nesse período, os países desenvolvidos deveriam reduzir em 5 % os níveis de emissão dos gases de efeito estufa observados no ano de 1990. Foi criado o Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL) para certificar as reduções das emissões. Os países que recebessem esse

certificado teriam direito a créditos de carbono (cada tonelada de CO₂ reduzida ou removida da atmosfera equivale a 1 crédito de carbono) e poderiam comercializá-los com aqueles países que tinham metas a serem cumpridas.⁴ Porém, o acordo não foi cumprido e em 2011, as emissões saltaram para 33,9 contra 22,7 bilhões de toneladas de CO₂ produzidas em 1990.⁵ Contudo, o protocolo de Quioto não pode ser visto como um fracasso, pois foi a primeira tentativa de redução das emissões de GEE. Ele serviu como experiência para as próximas negociações, como a COP 17 e a Rio+20 entre outras, além de ter incentivado as pesquisas na área de captura e armazenagem de CO₂. Como pode ser visto na Figura 1, houve um aumento significativo de trabalhos científicos publicados na literatura no período estipulado pelo protocolo de Quioto para a redução nas emissões de GEE (2008 a 2012).

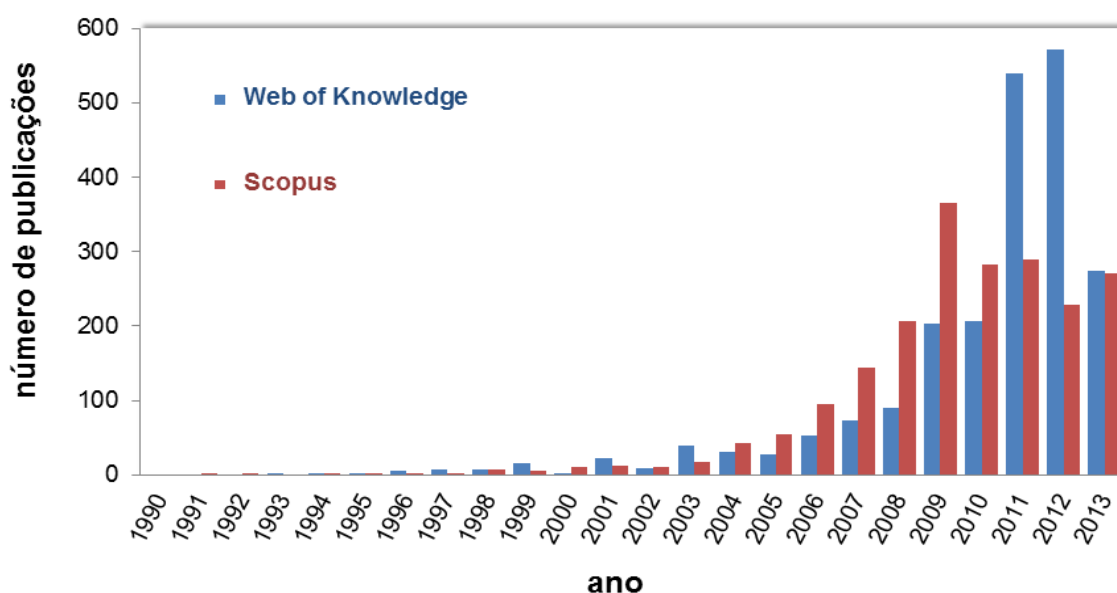


Figura 1. Pesquisa realizada nas bases de dados Scopus e Web of Knowledge mostrando o número de trabalhos publicados em cada ano a partir de 1990.6, 7 Foram utilizadas as palavras-chave: CO2 capture and storage

Um dos setores da economia mundial que desperta maior preocupação, devido às elevadas taxas de emissões de CO₂, é o de geração de energia em usinas termelétricas, pois são empregados combustíveis fósseis, como o carvão, para movimentação das

turbinas. Essas usinas são responsáveis por cerca de 30 a 40% das emissões de CO₂ antropogênicas.^{8, 9} No Brasil, as maiores fontes antropogênicas de emissões de CO₂ estão relacionadas, principalmente, ao setor de transporte¹⁰ e aos desmatamentos.¹¹ A

previsão para os próximos anos é que as emissões de GEE devem aumentar ainda mais, uma vez que estão diretamente relacionadas ao desenvolvimento econômico, industrial e das nações.¹

Neste artigo de divulgação será dada uma visão geral sobre as tecnologias existentes para captura e armazenagem de CO₂ mostrando suas vantagens e limitações. Dentre os materiais existentes para a captura de CO₂ será dada ênfase aos materiais híbridos constituídos por sílicas mesoporosas, uma classe de materiais com elevada área de superfície, elevada estabilidade térmica e de fácil preparação e funcionalização, que vem sendo bastante empregada devido à sua

grande capacidade de adsorção.¹²

1.2. Armazenagem geológica de CO₂

As várias formas de armazenagem geológica estão representadas na Figura 2.¹³ A armazenagem geológica pode ser feita em:¹⁴

- i) Reservatórios de óleo e gás.
- ii) Camadas de carvão.
- iii) Aquíferos salinos.

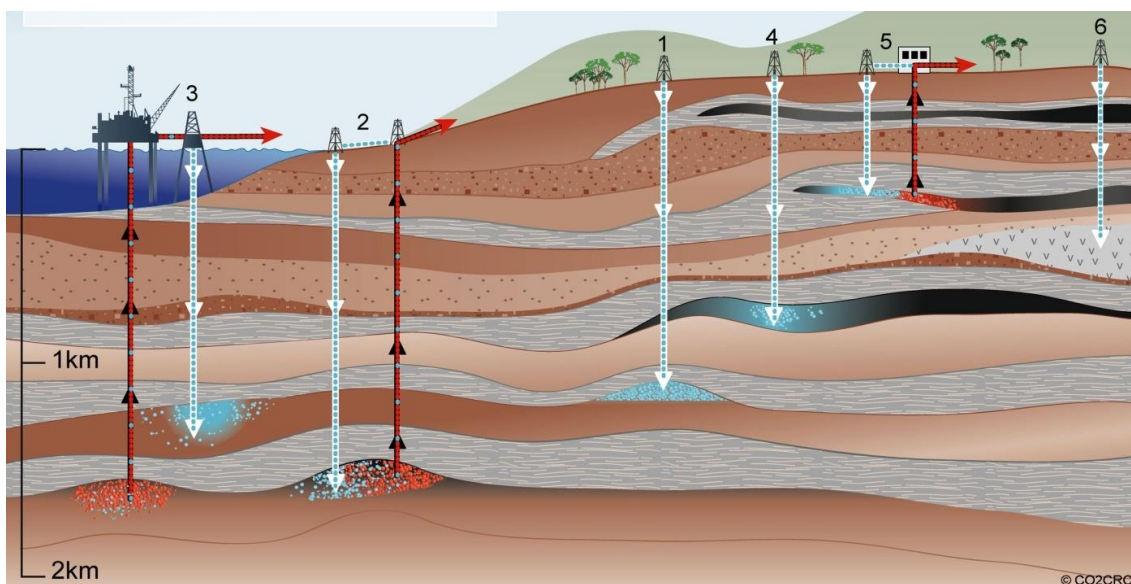


Figura 2. Formas de armazenagem de CO₂ em formações geológicas. (1) Reservatórios de gás e óleo exauridos. (2) Mecanismo avançado de recuperação de óleo. (3) Aquíferos subterrâneos. (4) Reservatórios de carvão. (5) Recuperação de metano em reservatórios de carvão. (6) Outras opções (por exemplo, armazenagem em mineral). As linhas vermelhas pontilhadas representam o óleo ou gás produzido; as linhas azuis pontilhadas o CO₂ injetado e os pontos azuis, o CO₂ armazenado. Esta figura foi cortesia de CO₂CRC¹³

A armazenagem em reservatórios de óleo e gás é bastante utilizada por empresas de petróleo em reservatórios exauridos ou maduros, onde o CO₂ é empregado como fluido de injeção em mecanismos avançados de recuperação de óleo ou *Enhanced Oil Recovery (EOR)*. Nas condições de temperatura e pressão do poço, o CO₂, no

estado líquido ou supercrítico, é injetado e se mistura ao óleo diminuindo sua viscosidade e facilitando seu escoamento. Parte do CO₂ injetado é recuperado com o óleo ou com o gás natural e, então, separado e injetado novamente no poço. Outra parte fica presa nas formações rochosas dos poços.¹⁵

O CO₂ também pode ser armazenado em camadas de carvão. O carvão apresenta microporos em sua estrutura preenchidos por metano (gás natural). O CO₂ apresenta uma afinidade maior pela estrutura porosa do carvão do que o metano, assim, ao injetá-lo ocorre a liberação do metano.¹⁶

Os aquíferos salinos são formações geológicas subterrâneas ou suboceânicas com profundidades maiores que 800 m. O CO₂ pode ser aprisionado nessas formações por três mecanismos diferentes: i) hidrodinâmico, ii) mineral e iii) por solubilidade. Na armazenagem hidrodinâmica, o CO₂ é aprisionado como gás ou como fluido supercrítico. Na armazenagem mineral, o CO₂ injetado reage com os minerais presentes na formação geológica produzindo carbonatos. Esse mecanismo é interessante porque o retorno do CO₂ para a atmosfera é dificultado, podendo ser imobilizado por longos períodos. Finalmente no aprisionamento por solubilidade, o CO₂ é dissolvido nos aquíferos salinos subterrâneos ou suboceânicos aumentando a acidez da água e, conseqüentemente, afetando a dissolução dos minerais que compõem a rocha. A armazenagem em aquíferos salinos envolve várias etapas como a seleção e a caracterização do local, a análise de risco de vazamento, modelagem e simulação das injeções de CO₂ e monitoramento após a injeção. Portanto, é um método bastante custoso que é pago pelos créditos de carbono, cujo valor depende do mercado de carbono.^{14,17}

2. Captura e separação de CO₂

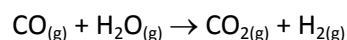
Para que o CO₂ seja armazenado por um dos métodos descritos anteriormente é necessário que este gás seja capturado, separado de outros gases, comprimido e

transportado. Uma vez puro, o CO₂ pode ainda ser empregado como matéria-prima em processos industriais para produção de ureia, carbamatos, uretanos, lactonas, ácido fórmico, dimetilcarbonato, entre outros produtos.²¹

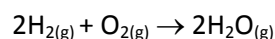
Atualmente algumas refinarias, usinas termelétricas e indústrias químicas empregam três formas de captura e separação de CO₂: i) pós-combustão, ii) pré-combustão e iii) oxi-combustão. Essas estratégias estão representadas na Figura 3.

A pós-combustão é utilizada em termelétricas e indústrias de fertilizantes. A combustão do carvão ou gás natural na presença de ar atmosférico libera um fluxo de gás com pressão de 1 bar, contendo baixa concentração de CO₂ (aproximadamente 15 %), alto teor de N₂ (aproximadamente 78 %) e uma quantidade pequena de gases como H₂O, O₂, CO, NO_x e SO_x. Portanto, a separação é basicamente entre CO₂ e N₂ e deve ser feita empregando-se materiais com alta seletividade ao CO₂ em baixas pressões. A recuperação do material contendo CO₂ é feita por aquecimento ou vácuo.

Na pré-combustão, o combustível em alta pressão e temperatura é convertido em um fluxo de gases que contêm CO, CO₂ e H₂ (gás de síntese), Figura 3. Em seguida, o gás de síntese reage com vapor de água formando CO₂ e H₂, de acordo com a reação:



O CO₂ é então, separado do H₂ e este, por sua vez, utilizado como combustível para produção de energia. A combustão do H₂ leva à formação de vapor de água como produto:



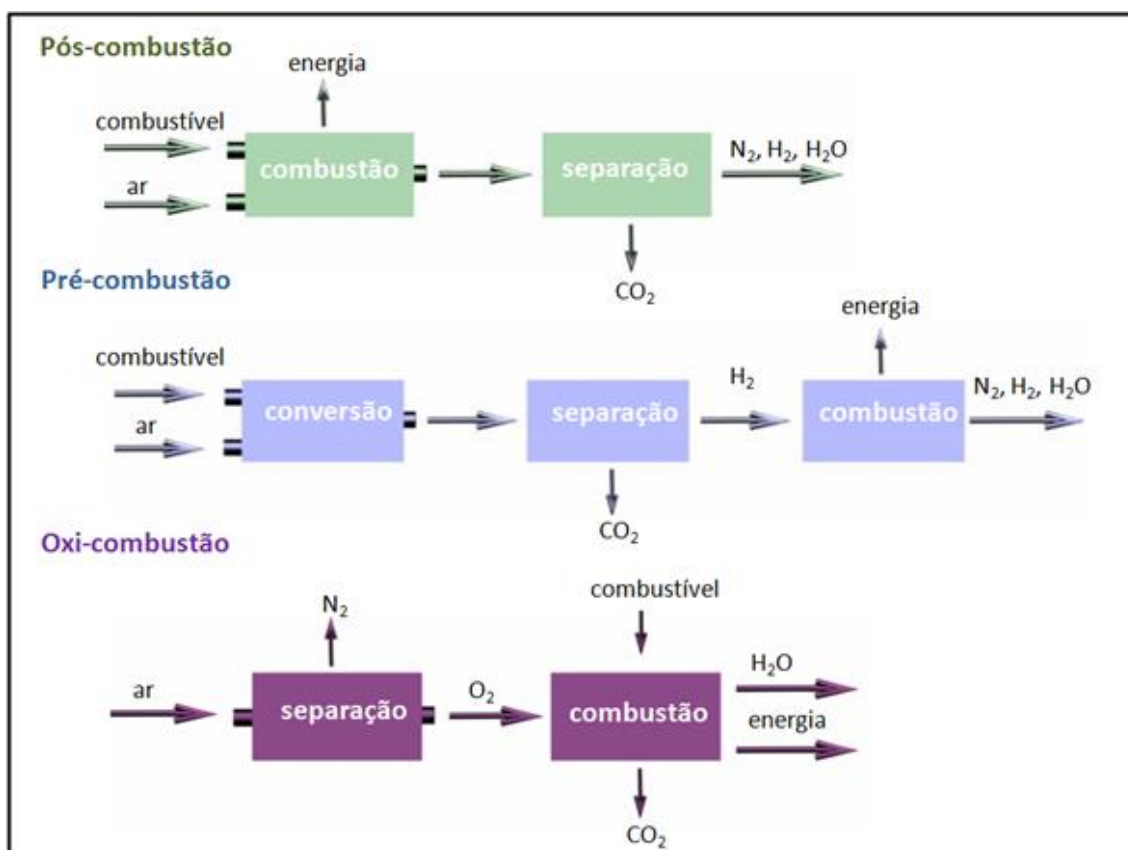


Figura 3. Representação mostrando as principais rotas de captura e separação de CO₂ (esquema adaptado da refs. 18)

Nesse método o CO₂ é separado em altas pressões e a recuperação do material contendo este gás é feita deixando-o em pressão atmosférica, assim, o CO₂ é facilmente liberado. Além disso, devido a maior diferença de polarizabilidade e momento quadrupolar entre as moléculas de CO₂ e H₂, a separação é mais fácil do que a separação CO₂/N₂.²²

Na oxi-combustão, a queima do combustível fóssil é feita na presença de O₂ com alto grau de pureza (> 95 %). O O₂ utilizado nesse processo é obtido por destilação do ar. A combustão em oxigênio puro gera um fluxo de gás constituído principalmente por CO₂ (em torno de 80 %) e H₂O. A água é facilmente separada do CO₂ por resfriamento e compressão e o CO₂

obtido, comprimido e armazenado ou, ainda, reutilizado como matéria-prima. A desvantagem desse método é a grande quantidade de energia necessária para separar o O₂ e o N₂. Outra limitação são os tanques onde a combustão é feita. Esses tanques devem ser constituídos por materiais com alta resistência térmica para suportar o calor resultante da combustão na presença de O₂ puro.

A separação do CO₂ obtido pela pós-combustão, pré-combustão ou oxi-combustão pode ser feita por membranas, criogenia, absorção e adsorção, Figura 4. A seguir serão discutidos os princípios básicos de cada técnica, suas vantagens e desvantagens.^{13,23}

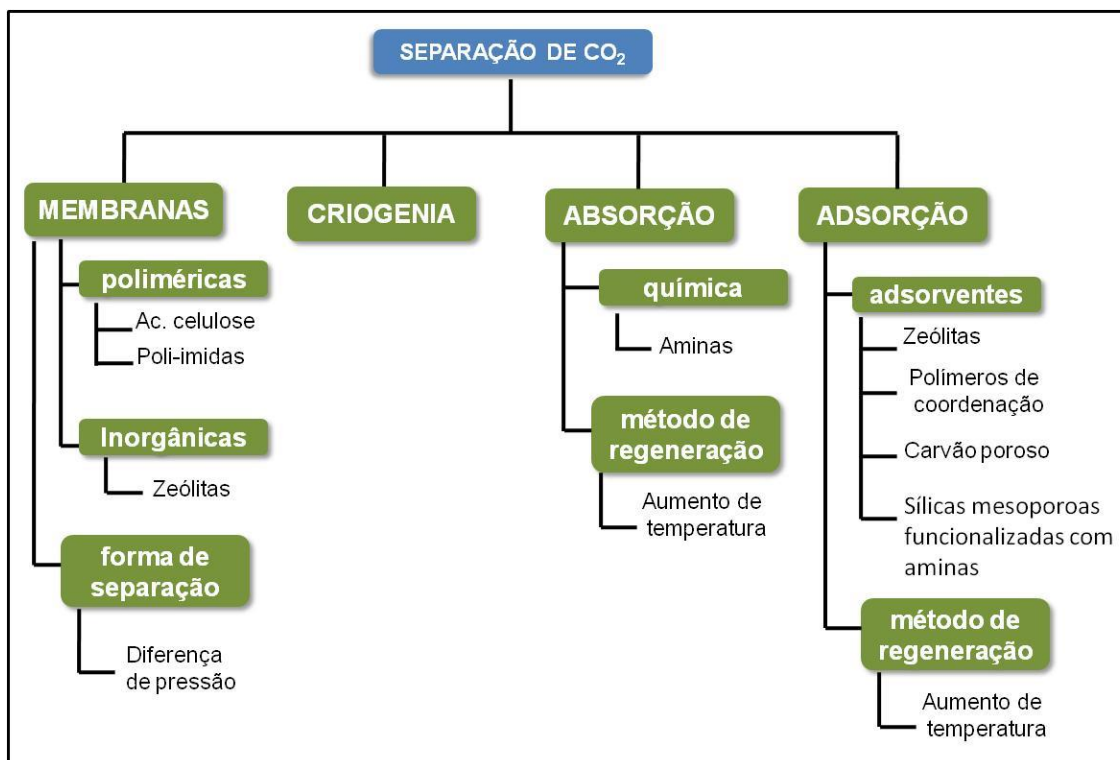


Figura 4. Representação das tecnologias utilizadas na separação de CO₂ discutidas neste texto (esquema adaptado das refs. 13 e 18)

A separação por membranas ocorre por diferença de pressão. A membrana atua como uma barreira física que facilita a passagem de CO₂ e dificulta a de outros gases. A seletividade da membrana ao CO₂ é dada por vários fatores, como por exemplo, exclusão de tamanho, difusão, polaridade e condensação capilar. As membranas de separação de gases podem ser constituídas por materiais orgânicos (acetato de celulose e polímeros como poli-amidas, poli-imidas e polissulfonas) ou inorgânicos (cerâmicas, óxidos metálicos e peneiras moleculares). A vantagem das membranas é que não envolve o uso de solventes. Por outro lado, a separação por diferença de pressão requer um alto custo energético. Além disso, o tempo de vida das membranas é curto, pois estas perdem permeabilidade com o uso.²⁴

Na criogenia, o fluxo de gás contendo CO₂ é resfriado em temperaturas abaixo de 0 °C para que apenas o CO₂ seja condensado e separado. Alternativamente, o CO₂ pode ser resfriado na presença de água para que se

formem hidratos de CO₂. Em ambos os processos, o CO₂ é liberado por aquecimento. A desvantagem desse método é o elevado custo para resfriar o gás.

Na captura e separação do CO₂ por absorção são empregadas soluções aquosas de aminas primárias, secundárias e terciárias tais como: monoetanolamina (MEA), diglicolamina (DGA), 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP), dietanolamina (DEA), diisopropanolamina (DIPA), N-metiletanolamina (MMEA), metildietanolamina (MDEA) e trietanolamina (TEA).²⁵ É o método mais utilizado em usinas termelétricas e em refinarias de petróleo.²⁶

A absorção pelas aminas é um processo cíclico em que são utilizadas duas torres, uma de absorção e outra de dessorção, Figura 5. Na torre de absorção, o CO₂ reage rapidamente com aminas primárias ou secundárias formando carbamatos. As reações são reversíveis e tanto o CO₂ como as aminas são recuperados por aquecimento na torre de dessorção, Figura 5.²⁵⁻²⁷

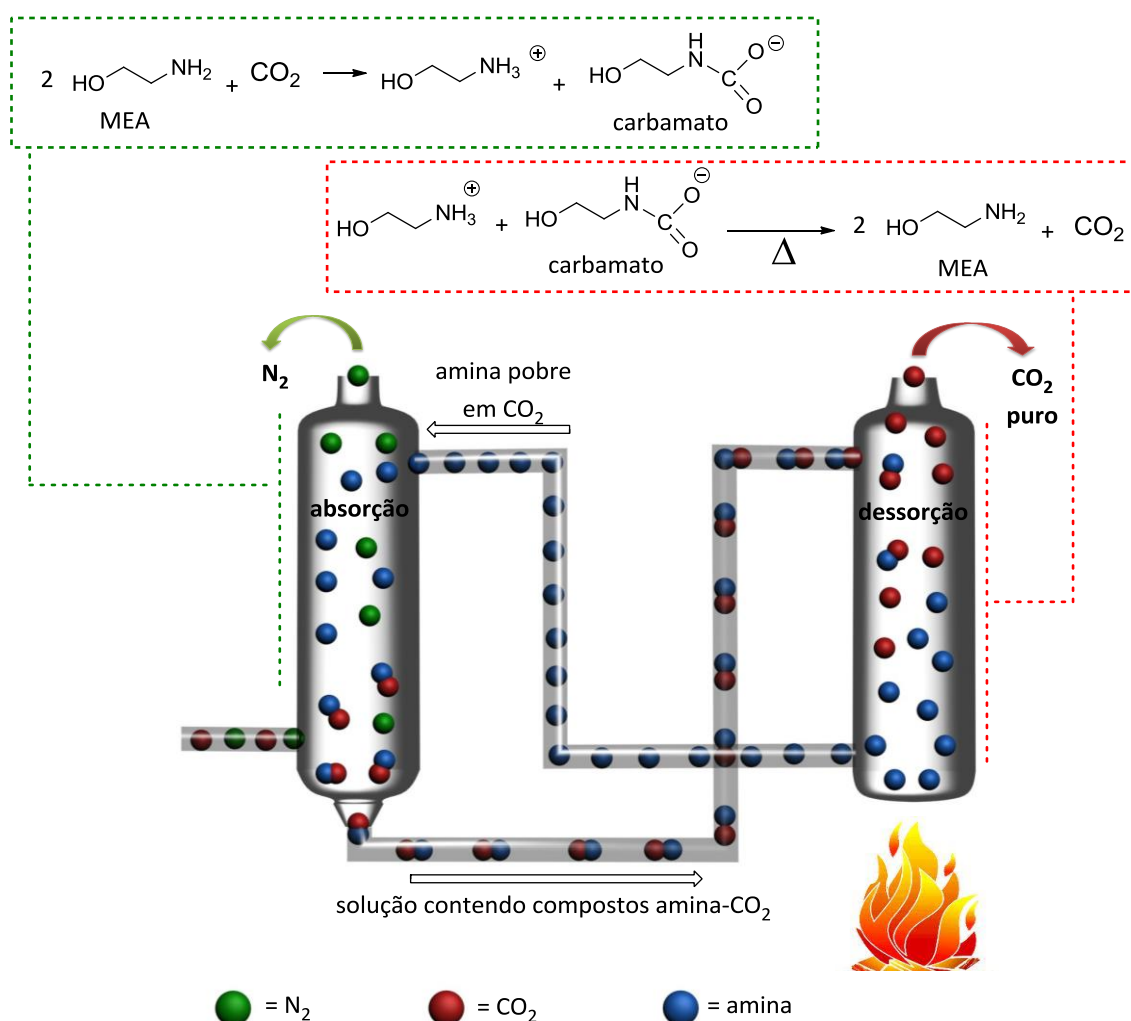


Figura 5. Representação mostrando a separação de CO₂ por absorção química utilizando solução aquosa de monoetanolamina (MEA) (figura adaptada das ref. 25 e 26)

Apesar da técnica de absorção ser a mais eficiente para captura e separação de CO₂, existem várias desvantagens, como por exemplo, a degradação das aminas, o alto consumo de energia para sua regeneração, corrosão dos tanques de captura e formação de sais termicamente estáveis. Esses sais são formados pela reação das aminas com impurezas como SO₂ e NO₂ presentes no fluxo de gás. A degradação das aminas e formação desses sais acarreta em uma menor eficiência de captura.^{27,28} O grande gasto energético para recuperação das soluções aquosas de aminas é devido à elevada capacidade calorífica das soluções, o que encarece o processo.¹⁸ Logo, existe a necessidade de se

desenvolver novos materiais que superem essas limitações.

A adsorção de CO₂ em materiais sólidos porosos é uma alternativa às aminas líquidas,²⁹ Figura 6. Para que um determinado sólido seja considerado um bom adsorvente em condições de pré ou pós-combustão, ele deve apresentar elevada resistência térmica, alta área superficial e tolerância à umidade. Os materiais mais empregados são as zeólitas,³⁰ os polímeros de coordenação,³¹ o carvão ativo³² e as sílicas mesoporosas, como a MCM-41 e a SBA-15.^{12,33,34}

Uma vantagem dos sólidos porosos é que a etapa de dessorção exige temperaturas

inferiores com relação às utilizadas na recuperação das soluções aquosas de aminas (> 100 °C), diminuindo os custos energéticos.

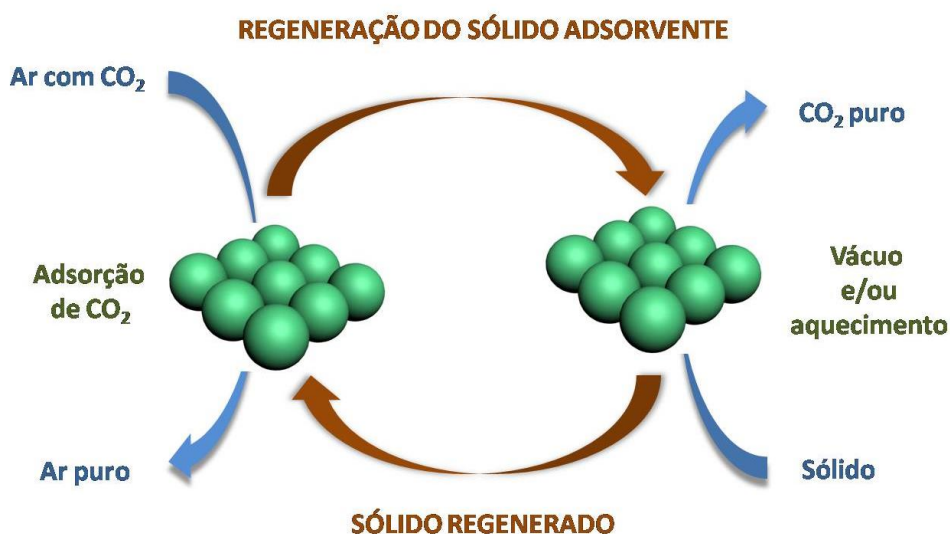


Figura 6. Representação do ciclo de adsorção/dessorção em sólidos no processo de captura e separação de CO₂ (figura adaptada da ref. 35)

Dentre os materiais sólidos mais citados na literatura para a captura física de CO₂ estão as zeólitas.³⁶ As zeólitas são sólidos porosos naturais ou artificiais constituídos por uma rede aniônica formada por aluminossilicatos, balanceada por cátions localizados nas cavidades ou nos canais deste material.³⁷ São amplamente empregadas em catálise e em separação de H₂/CO₂ (em pressões de 2 bar) para a produção comercial de H₂ em refinarias.²² Contudo, em processos de separação, a umidade no fluxo de gás prejudica suas propriedades adsorventes e, conseqüentemente, aumenta a temperatura necessária para recuperar o material (> 300 °C), encarecendo o processo. Além disso, a interação das zeólitas com o gás é fraca (fisissorção), restringindo sua aplicação na separação seletiva de CO₂/N₂ em processos de pós-combustão.

Por conseguinte, a utilização de materiais sólidos nos processos de captura e separação é limitada por fatores tais como, a baixa seletividade ao CO₂, a fraca interação e problemas com umidade dos materiais sólidos. Para contornar essas limitações, uma alternativa que vem sendo aplicada é a

modificação das superfícies desses sólidos com alquilaminas, combinando, assim, a alta afinidade das aminas pelo CO₂ com as vantagens dos sólidos porosos. O material resultante, um híbrido orgânico-inorgânico, é ideal para captura em baixas pressões em processos de pós-combustão e em condições ambiente.

O primeiro trabalho sobre a utilização de material sólido, a sílica gel, funcionalizado com alquilamina foi relatado em uma patente e posteriormente publicado em uma revista científica.^{38, 39} A partir daí, uma grande variedade de sólidos, especialmente as sílicas mesoporosas, modificados com diferentes aminas vem sendo utilizados na captura e separação de CO₂.^{12, 40-43} Por exemplo, Xu e col. mostraram um aumento na capacidade de captura de CO₂ para MCM-41 impregnada com polietilenoimina (PEI), MCM-41-PEI.⁴⁴ Quando a captura de CO₂ foi realizada somente com PEI, a capacidade de adsorção foi menor e o tempo de dessorção maior em relação ao material MCM-41-PEI. O desempenho superior da MCM-41-PEI foi atribuído à melhor dispersão do polímero nos poros da MCM-41.

O aumento da seletividade dos materiais sólidos funcionalizados com aminas primárias é devido à formação de carbamatos na superfície do material, Figura 7. Uma discussão mais detalhada a respeito das sílicas mesoporosas funcionalizadas com

aminas para captura de CO_2 está na seção 4. Na seção a seguir serão apresentadas as características físico-químicas das sílicas mesoporosas, métodos de obtenção e funcionalização destes materiais.

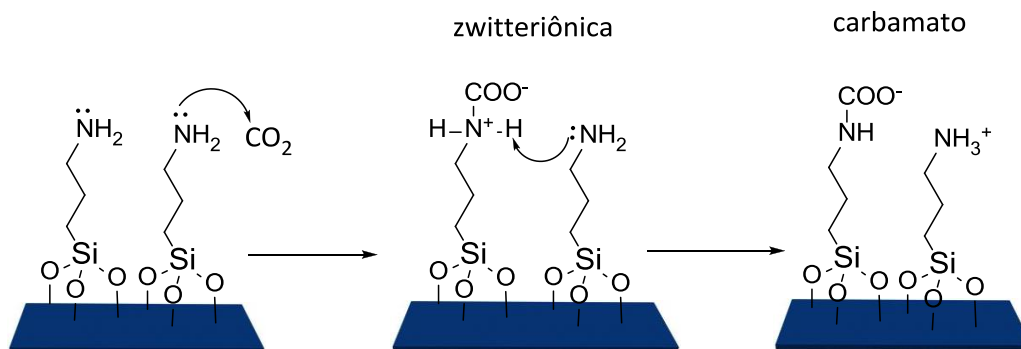


Figura 7. Esquema mecanístico da reação entre aminas primárias ligadas à superfície da sílica mesoporosa e moléculas de CO_2 . A parede da sílica está representada pelo plano azul (esquema adaptado das refs. 12 e 45)

3. Sílicas mesoporosas

As sílicas podem ser classificadas como microporosas, mesoporosas ou macroporosas. Os diâmetros dos poros das sílicas mesoporosas variam de 2 a 50 nm; das microporosas estão abaixo de 2 nm e das macroporosas acima de 50 nm. Esses materiais são formados por grupos siloxanos (O-Si-O) no seu interior (*bulk*) e por grupos silanóis (Si-OH) na sua superfície.⁴⁶ Os silanóis são classificados como isolados, geminais e vicinais, Figura 8.⁴⁷⁻⁴⁹ Nos silanóis isolados, o

átomo de silício encontra-se ligado a três átomos de oxigênio do *bulk* e a um grupo OH. Os silanóis geminais contêm dois grupos hidroxila ligados ao mesmo átomo de silício que, por sua vez, se encontra ligado ao *bulk* através de duas ligações de oxigênio, enquanto que os vicinais consistem de dois silanóis isolados ligados entre si por ligação de hidrogênio (Figura 8). Acredita-se que o mais ácido dos três é o silanol isolado, devido à ausência de ligação de hidrogênio. Os silanóis são responsáveis pela polaridade das sílicas e, portanto, pelo seu caráter ácido-base.

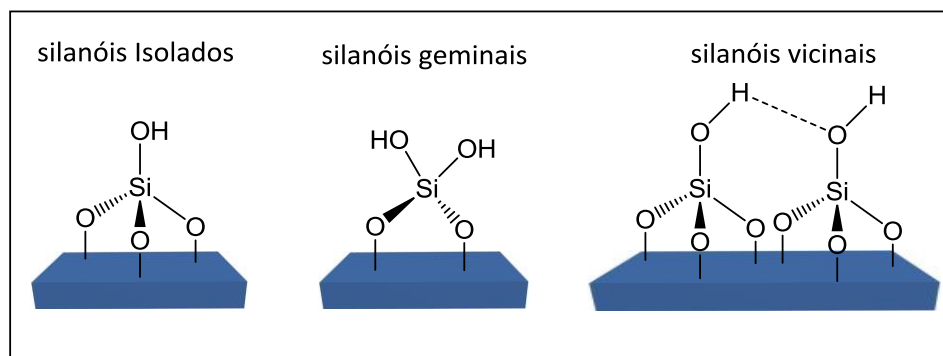


Figura 8. Representação dos diferentes silanóis presentes na superfície da sílica

Em 1992, o grupo *Mobil Oil Company* de *New Jersey* (EUA) desenvolveu uma família de sílicas mesoporosas (M41S) com elevada área superficial ($> 700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e volume de poros.⁵⁰ Nessa família estão: a MCM-41 com arranjo de poros hexagonais e grupo de espaço $P6mm$; a MCM-48 com arranjo cúbico e grupo de espaço $la\bar{3}d$ e a MCM-50 de estrutura lamelar e grupo de espaço $P2$.^{51,52} Os arranjos altamente ordenados dos poros e as suas formas dependem das condições de síntese, como por exemplo, do pH do meio reacional, da temperatura e do *template* (agente direcionador de estrutura) empregado.

3.1. Síntese

As sílicas mesoporosas são sintetizadas em meio aquoso na presença de um catalisador, ácido ou básico, de um precursor inorgânico (alcoóxido de silício) que dará origem à rede da sílica – normalmente é empregado o tetraetilortossilicato (TEOS) ou tetrametilortossilicato (TMOS) – e um agente direcionador de estrutura (ADE). Os ADEs são surfactantes ou copolímeros anfífilicos.

Em uma primeira etapa, o catalisador e o ADE são misturados em solução. Quando a concentração do ADE encontra-se acima da concentração micelar crítica (cmc), ocorre a formação das micelas, que por sua vez se unem formando agregados supramicelares, Figura 9.⁵³ Os agregados sofrem um processo de automontagem devido às interações intermoleculares, resultando em cristais líquidos com arranjos esféricos, cilíndricos, lamelares ou hexagonais (Figura 9). O precursor de silício (TEOS ou TMOS) é então adicionado ao cristal líquido, dando início ao processo sol-gel. Nessa etapa ocorre a hidrólise e condensação do alcooxissilano em torno do cristal líquido, gerando a sílica. Finalmente, o surfactante é removido por carbonização ou extração com solventes, resultando em um material com poros bem definidos que se repetem periodicamente, Figura 9. A síntese da MCM-41 é feita em meio básico usando-se um surfactante aniônico como ADE, o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). Já a síntese da SBA-15 é feita em meio ácido e o ADE utilizado é um copolímero anfífilico, o plurônico 123 que é composto por poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno), PEO-PPO-PEO.⁵⁴

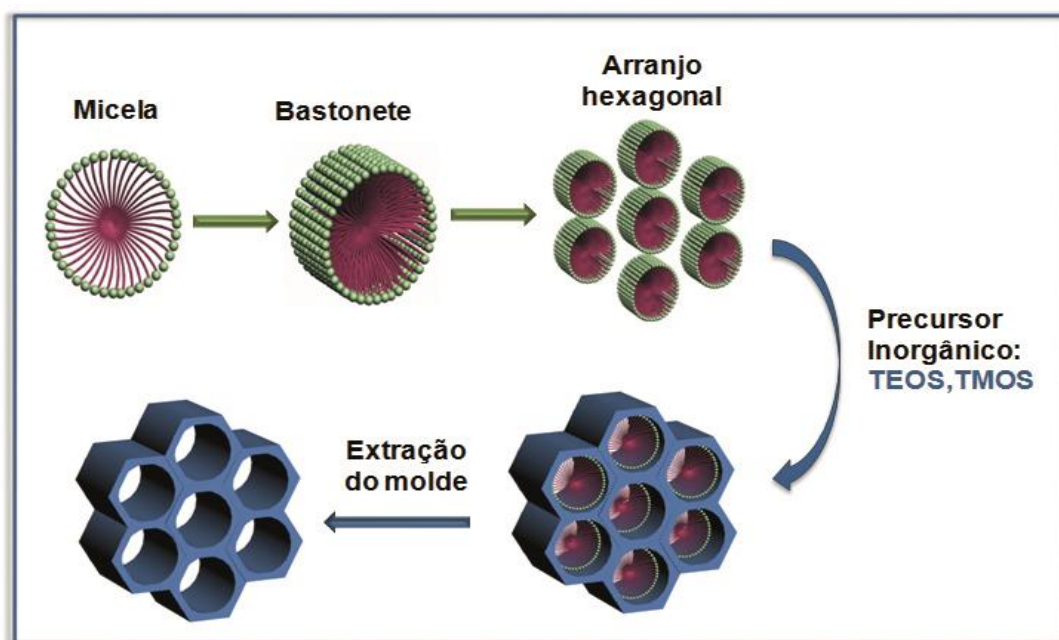


Figura 9. Representação esquemática da síntese de sílicas mesoporosas empregando-se altas concentrações do agente direcionador de estrutura (ADE) (esquema adaptado da ref. 53)c

A superfície das sílicas mesoporosas pode ser modificada com diversos compostos orgânicos, o que introduz diferentes funcionalidades a estes materiais. Tal modificação pode ser feita por métodos como impregnação, inserção pós-síntese ou co-condensação. Uma vez modificado, o novo material, um híbrido orgânico-inorgânico, pode ser utilizado em diversas aplicações tecnológicas como em catálise,⁵⁵ em dispositivos para liberação controlada de fármacos^{56, 57} e na adsorção de gases.^{12, 58}

3.2. Métodos de funcionalização de sílicas mesoporosas

A funcionalização das sílicas mesoporosas pode ser feita empregando-se agentes sililantes de fórmula geral $R_1Si(OR)_3$, onde R_1 pode ser tióis, aminas, ácidos carboxílicos, entre outros.⁵⁹ Esses grupos podem ser incorporados à sílica por impregnação, inserção pós-síntese ou co-condensação. Nos

métodos de pós-síntese e co-condensação são formadas ligações covalentes entre os agentes sililantes e as paredes da sílica. Na co-condensação, a síntese e a funcionalização ocorrem em uma única etapa; enquanto que na inserção pós-síntese, a sílica é sintetizada e posteriormente, funcionalizada. Na impregnação o composto a ser incorporado é solubilizado em um solvente orgânico e adicionado à sílica. O solvente é removido por evaporação, deixando o composto disperso nos poros da sílica.

Na funcionalização pelo método pós-síntese, o agente sililante reage preferencialmente com os silanóis presentes nas entradas dos poros da sílica, pois os grupos presentes nesta região são cineticamente mais acessíveis do que os silanóis localizados nas paredes internas dos poros.⁶⁰ Em meio anidro, a reação com os grupos silanóis ocorre por substituição nucleofílica,^{61,62} como representado na Figura 10.

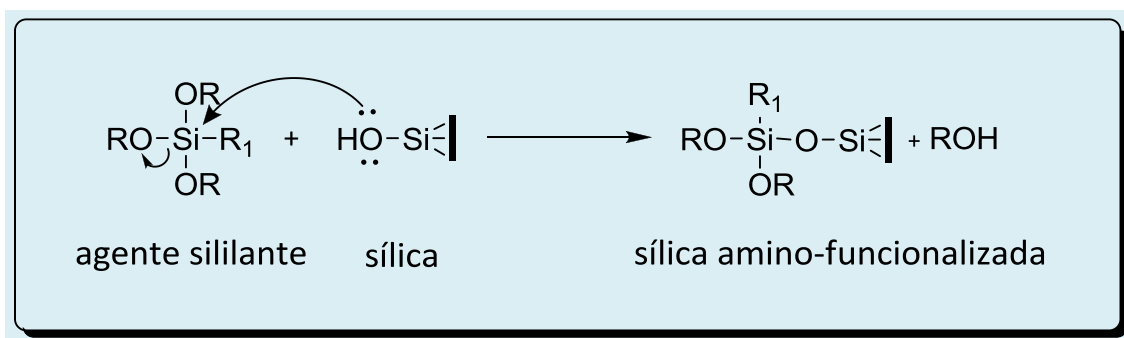


Figura 10. Esquema mecanístico da reação entre a sílica e um agente sililante. R_1 = parte orgânica que confere função a molécula, R= metil ou etil

Na funcionalização pelo método pós-síntese em meio aquoso, o produto é formado pelo processo sol-gel, que envolve reações de hidrólise e condensação, Figura

11. Nesse processo, o agente sililante também pode sofrer autocondensação (Figura 11).⁶³

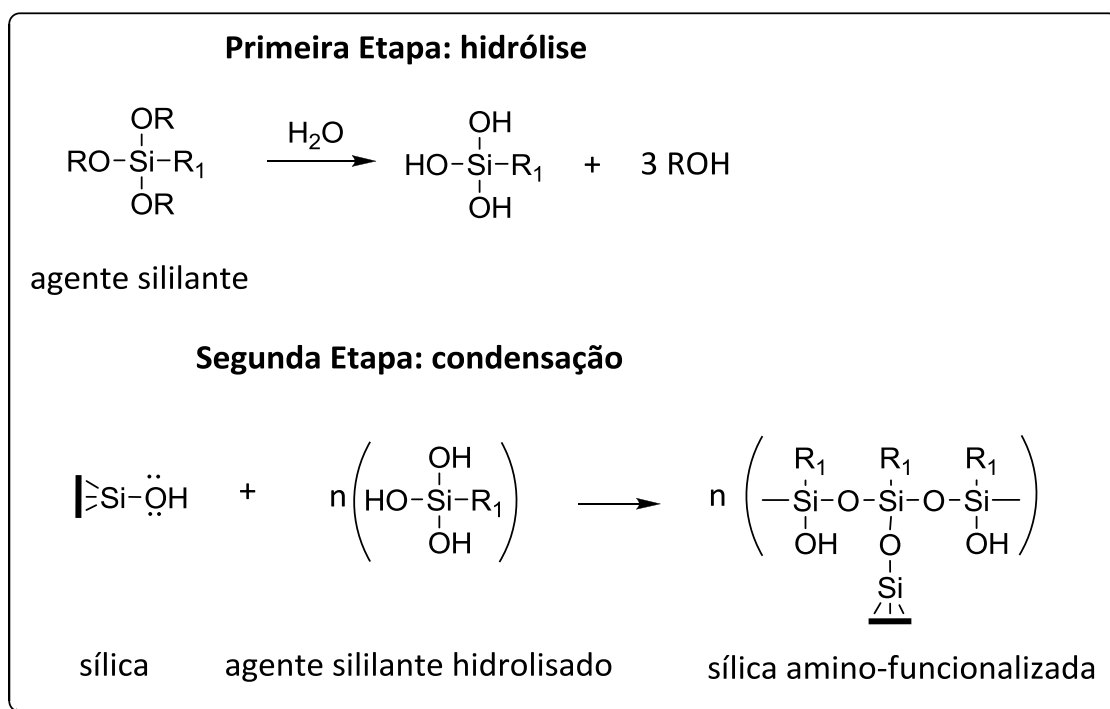


Figura 11. Representação da reação de funcionalização da sílica na presença de água. R₁= parte orgânica que confere função ao agente sililante, R= metil ou etil

Em meio anidro, o agente sililante se liga covalentemente à sílica formando uma camada monodispersa. Em meio aquoso é favorecida a formação de produtos de autocondensação que podem ou não se ligar à superfície da sílica.⁶²⁻⁶⁴

4. Materiais híbridos para captura de CO₂: sílicas mesoporosas funcionalizadas com aminas

Como discutido, a preparação das sílicas mesoporosas funcionalizadas com alquilaminas pode ser feita pelos métodos de impregnação, de inserção pós-síntese ou co-condensação. A impregnação é o método mais utilizado por ser mais simples. Contudo, esses materiais são menos robustos do que aqueles obtidos pelos métodos de inserção pós-síntese ou co-condensação. Isso devido à sua instabilidade durante repetidos ciclos de adsorção/dessorção, pois as alquilaminas impregnadas ficam apenas fisissorvidas na sílica.

Diversos fatores afetam a capacidade de adsorção do CO₂ em sílicas funcionalizadas com aminas, como por exemplo, porosidade (tamanho e volume), área superficial, densidade de grupos amino ligados à sílica, a natureza da amina (primária, secundária ou terciária) e a composição do gás. Alguns desses aspectos serão discutidos a seguir.

Zeľeňák e col. estudaram a captura de CO₂ em atmosfera anidra em MCM-41, SBA-12 e SBA-15 funcionalizadas com o grupo aminopropil (AP) pelo método pós-síntese. Os materiais foram nomeados MCM-41/AP, SBA-12/AP e SBA-15/AP.⁶⁵ A quantidade de CO₂ adsorvida foi 0,57 mmol/g na MCM-41/AP, 1,04 mmol/g na SBA-12/AP e 1,54 mmol/g na SBA-15/AP. O melhor desempenho para SBA-15/AP foi explicado considerando que este material apresentou maior densidade de grupos amino em sua superfície (2,4 mmol/nm²) frente à MCM-41/AP (1,1 mmol/nm²) e SBA-12/AP (1,2 mmol/nm²). Porém, não era esperada uma captura tão elevada para a SBA-12/AP quando comparada à MCM-41/AP, pois ambos os materiais tinham densidades de

grupos amino semelhantes. Os autores sugeriram que o material MCM-41/AP por ter um diâmetro menor, deixou o CO₂ menos acessível aos grupos amino mais internos, resultando em uma menor capacidade de captura.

A influência do tamanho de poro também foi observada por Sayari e Harlick que modificaram as sílicas MCM-41 e MCM-41 de poro expandido (PE-MCM-41) com o grupo N-(3-trimetoxisililpropil)dietilenetriamina (TRI), originando os materiais TRI-MCM-41 e TRI-PE-MCM-41, com 5,69 mmol/g e 5,89 mmol/g de grupos amino, respectivamente.⁶⁶ O material TRI-PE-MCM-41 apresentou maior capacidade de adsorção, tanto em atmosfera anidra quanto em atmosfera com vapor de água. O desempenho superior foi atribuído ao diâmetro e volume de poros maiores.

Heydari-Gorji e col. constaram que além do tamanho dos poros, as morfologias das partículas da sílicas mesoporosas também influenciam na capacidade de adsorção de CO₂.⁶⁷ Em um trabalho bastante elaborado, os autores sintetizaram três tipos de sílicas mesoporosas, a MCM-41 com poros expandidos (PE-MCM-41), a SBA-15 convencional com poros grandes (SBA-15G) e a SBA-15 com poros muito pequenos e com partículas na forma de plaquetas (SBA-15-PLT). As imagens de microscopia eletrônica de varredura revelaram que as partículas de PE-MCM-41 eram esféricas com tamanhos maiores que 25 µm e diâmetro de poros de 11,4 nm. As partículas de SBA-15G se agregaram em feixes de tubos com comprimentos de 1,5 µm e diâmetro de poros de 10,5 nm. Já as partículas de SBA-15-PLT formaram plaquetas hexagonais com espessuras de 200 nm, largura entre 750-850 nm e diâmetro de poros de 13,6 nm. Como o tamanho das partículas era ao longo dos canais, os autores definiram o termo comprimento de poro como sendo o tamanho destas partículas. Portanto, o comprimento do poro da PE-MCM-41 era de 25 µm; da SBA-15G de 1,5 µm e da SBA-15-PLT de 0,2 µm. Isso significa que essas sílicas continham comprimentos de poros que

diferenciavam entre si por pelo menos uma ordem de grandeza. Todos os compostos foram impregnados com 50 ou 55 % de polietilenimina (PEI) em massa, originando os materiais PE-MCM-41(55), SBA-15G(50) e SBA-15PLT(55). As áreas superficiais dos compostos SBA-15G(50) e SBA-15PLT(55) eram de 746 m²/g e 590 m²/g, respectivamente e reduziram a praticamente zero após a impregnação com PEI. A área do composto PE-MCM-41 era de 1254 m²/g e reduziu para 37,4 m²/g. Com relação à capacidade de captura de CO₂, os autores verificaram que o composto SBA-15PLT(55), ou seja, aquele com menor comprimento de poro (0,2 µm) foi o que apresentou o melhor desempenho. Cabe ressaltar que o composto SBA-15PLT(55) foi o que apresentou a menor área superficial. Deste modo, o desempenho superior desse composto foi relacionado ao comprimento de poro menor que, conseqüentemente, diminuiu a resistência à difusão do gás pelo material, facilitando, assim, o acesso aos grupos amino. O processo de dessorção no composto SBA-15PLT(55) também foi mais eficiente. Concluindo, propriedades como tamanho, volume e comprimento dos poros podem ser tão importantes como a área superficial das sílicas mesoporosas.

Como mencionado, a natureza dos grupos amino ligados às sílicas mesoporosas interferem nas propriedades adsorventes dos materiais. Sayari e col.⁶⁸ investigaram a adsorção de CO₂ em uma série aminas primárias, secundárias e terciárias ligadas covalentemente à MCM-41 de poro expandido. O melhor desempenho foi das aminas primárias, seguido das secundárias e por último as terciárias. Os produtos da reação do CO₂, em condições anidras, com cada uma dessas aminas foram investigados. As aminas primárias formaram carbamatos, conforme representado na Figura 7. As aminas terciárias não reagiram com CO₂ em condição anidra. As secundárias foram menos reativas que as primárias. No entanto, quando os materiais contendo aminas primárias e secundárias, respectivamente, foram submetidos a vários ciclos de

adsorção/dessorção de CO₂ em condição anidra, as aminas primárias perderam sua capacidade de adsorção ao passo que as secundárias mantiveram sua capacidade inalterada. Ao analisar os produtos formados após os ciclos de adsorção/dessorção, pela técnica de RMN de ¹³C no estado sólido, constatou-se que, juntamente com o carbamato, havia sinal referente à ureia, enquanto que este último produto não foi

observado nas aminas secundárias. Portanto, apesar das aminas primárias serem mais eficientes na captura de CO₂, sob vários ciclos de adsorção/dessorção, elas são desativadas mais facilmente em relação às aminas secundárias devido à formação da ureia, que é um produto mais estável que o carbamato. A formação de ureia a partir de aminas primárias está representada na Figura 12.

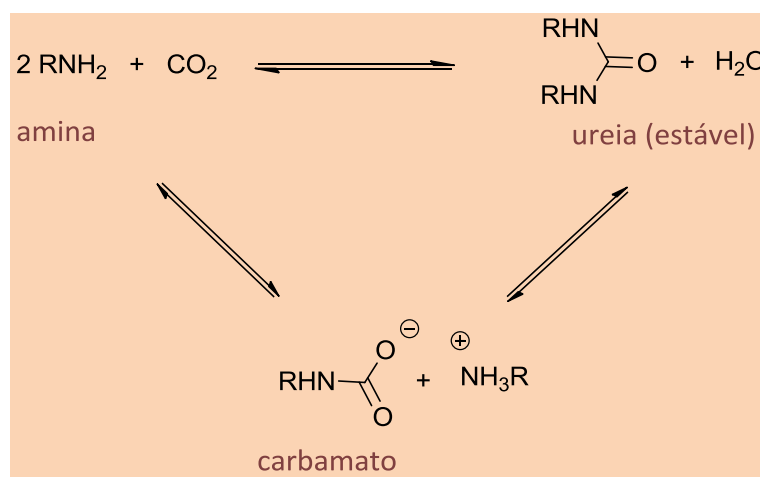


Figura 12. Caminhos reacionais para formação e acumulação de ureia em condições anidras, utilizando-se aminas primárias. R= cadeia carbônica. (esquema adaptado da ref. 68)

5. Considerações finais

Neste trabalho foram discutidas as formas de armazenagem, captura e separação de CO₂. Ficou evidente que as formas de captura e separação de CO₂ empregadas nos métodos de pós-combustão, pré-combustão e oxi-combustão não são totalmente eficientes. Portanto, existe um vasto campo de pesquisa a ser desenvolvido. Dentre as opções de separação existentes, os materiais sólidos, especialmente as sílicas mesoporosas funcionalizadas com aminas, são bastante promissoras em processos de pós-combustão em pressões baixas. No entanto, problemas relacionados com a capacidade de adsorção e desativação durante vários ciclos de adsorção/dessorção precisam ser contornados. Portanto, enquanto a matriz energética mundial for estruturada em

combustíveis fósseis, o desenvolvimento de novas tecnologias para a captura e separação de CO₂ antropogênico é de fundamental importância.

Referências Bibliográficas

- Houghton, J. T.; Jenkins, G. J.; Ephraums, J. J., Intergovernmental Panel on Climate Change, 1990. Disponível em: <http://www.ipcc.ch/publications_and_data/publications_ipcc_first_assessment_1990_wg1.shtml#UgJtbJKyBvR>. Acesso em: 07 agosto 2013.
- Pachauri, R. K.; Reisinger, A., Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007. Disponível em: <<http://www.ipcc.ch/pdf/reports-nonUN-translations/portuguese/ar4-wg1-spm.pdf>>. Acesso em: 05 maio 2013.

- ³ Sítio da *United Nations Environment Programme*. Disponível em: <http://www.unep.org/geo/pdfs/keeping_tracking.pdf>. Acesso em: 05 maio 2013.
- ⁴ Protocolo de Quioto, editado e traduzido pelo ministério da ciência e tecnologia com apoio do ministério das relações exteriores da República Federativa do Brasil. Disponível em: <http://mudancasclimaticas.cptec.inpe.br/~rmclima/pdfs/Protocolo_Quioto.pdf>. Acesso em: 05 junho 2013.
- ⁵ Schiermeier, Q. The Kyoto Protocol: Hot air. *Nature* **2012**, *491*, 656. [CrossRef] [PubMed]
- ⁶ Scopus. Disponível em: <<http://www-scopus-com.ez24.periodicos.capes.gov.br/home.url>>. Acesso em: 18 julho 2013.
- ⁷ Web of Knowledge. Disponível em: <<http://apps.webofknowledge.com>>. Acesso em: 18 julho 2013.
- ⁸ Pétron, G.; Tans, P.; Frost, G.; Chao, D.; Trainer, M. High-resolution emissions of CO₂ from power generation in the USA. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* **2008**, *113*, 1. [CrossRef]
- ⁹ Benson, S. M.; Surles, T.
- ¹⁰ Carbon Dioxide Capture and Storage: An Overview With Emphasis on Capture and Storage in Deep Geological Formations. *Proceedings of the IEEE* **2006**, *10*, 1795. [CrossRef]
- ¹¹ Balanço energético nacional. Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/Resultados_Pre_BEN_2012.pdf>. Acesso em: 12 junho 2013.
- ¹² Quadrelli, R.; Peterson, S. The energy-climate challenge: Recent trends in CO₂ emissions from fuel combustion. *Energy Policy* **2007**, *35*, 5938. [CrossRef].
- ¹³ Mello, M. R.; Phanon, D.; Silveira, G. Q.; Llewellyn, P. L.; Ronconi, C. M. Amine-modified MCM-41 mesoporous silica for carbon dioxide capture. *Microporous and Mesoporous Materials* **2011**, *143*, 174. [CrossRef]
- ¹⁴ CO₂RCR. Disponível em: <<http://www.co2crc.com.au/aboutccs/storage>>. Acesso em: 03 julho 2013.
- ¹⁵ Ravagnani, A. T. F. S.; Suslick, S. B. Modelo dinâmico de seqüestro geológico de CO₂ em reservatórios de petróleo. *Revista Brasileira de Geociências* **2008**, *1*, 39. [Link]
- ¹⁶ Benson, S.M.; Cole, D. R. CO₂ Sequestration in Deep Sedimentary Formations. *Elements* **2008**, *4*, 325. [CrossRef]
- ¹⁷ Aydin, G.; Karakurt, I.; Aydiner, K. Evaluation of geologic storage options of CO₂: Applicability, cost, storage capacity and safety. *Energy Policy* **2010**, *38*, 5072. [CrossRef]
- ¹⁸ Sítio do Instituto Carbono Brasil. Disponível em: <http://www.institutocarbonobrasil.org.br/mercado_de_carbono/bolsas_de_carbono>. Acesso em: 03 julho 2013.
- ¹⁹ Sumida, K.; Rogow, D. L.; Mason, J. A.; McDonald, T. M.; Bloch, E. D.; Herm, Z. R.; Bae, T.-H.; Long, J. R. Carbon Dioxide Capture in Metal–Organic Frameworks. *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 724. [CrossRef] [PubMed]
- ²⁰ Yang, H.; Xu, Z.; Fan, M.; Gupta, R.; Slimane, R. B.; Bland, A. E.; Wright, I. Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. *J. Environ. Sci. Journal of Environmental Sciences* **2008**, *20*, 14. [CrossRef]
- ²¹ Moazzem, S.; Rasul, M. G.; Khan, M. M. K. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/thermal-power-plants/a-review-on-technologies-for-reducing-co2-emission-from-coal-fired-power-plants>>. Acesso em: 04 junho 2013.
- Ferreira, H. B. P.; Vale, D. L.; Andrade, L. S.; Mota, C. J. A.; Miranda, J. L. Dimetilcarbonato: Uma Rota para a Conversão de CO₂. *Revista Virtual de Química* **2013**, *5*, 188. [Link]
- ²² D’Alessandro, D.; Smit, B.; Long, J. R. Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 6058. [CrossRef] [PubMed]
- ²³ Pacheco, F. G.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 2012. [Link]
- ²⁴ Ebner, A. D.; Ritter, J. A. State-of-the-art Adsorption and Membrane Separation

- Processes for Carbon Dioxide Production from Carbon Dioxide Emitting Industries. *Separation Science and Technology* **2009**, *44*, 1273. [CrossRef]
- ²⁵ Kwak, N.-S.; Lee, J.-H.; Lee, I.-Y.; Jang, K. R. J.; Shim, J.-G. A study of the CO₂ capture pilot plant by amine absorption. *Energy* **2012**, *47*, 41. [CrossRef]
- ²⁶ Rochelle, G. T. Amine Scrubbing for CO₂ Capture. *Science* **2009**, *325*, 1652. [CrossRef] [PubMed]
- ²⁷ Rao, A. B.; Rubin, E. S. A Technical, Economic, and Environmental Assessment of Amine-Based CO₂ Capture Technology for Power Plant Greenhouse Gas Control. *Environmental Science & Technology* **2002**, *36*, 4467. [CrossRef] [PubMed]
- ²⁸ Reynolds, A. J.; Verheyen, T. V.; Adeloju, S. B.; Meuleman, E.; Feron, P. Towards Commercial Scale Postcombustion Capture of CO₂ with Monoethanolamine Solvent: Key Considerations for Solvent Management and Environmental Impacts. *Environmental Science & Technology* **2012**, *43*, 3643. [CrossRef] [PubMed]
- ²⁹ Lowell, S.; Shields, J. E.; Thomas, M. A.; Thommes, M. *Em Characterization of Porous Solids and Powders: Surface, Area, Pore Size and Density*, Springer: Dordrecht, 2004, cap. 1.
- Liu, Q.; Mace, A.; Bacsik, Z.; Sun, J.; Laaksonen, A.; Hedin, N. NaKA sorbents with high CO₂-over-N₂ selectivity and high capacity to adsorb CO₂. *Chemical Communications* **2010**, *46*, 4502. [CrossRef]
- ³⁰ Foo, M. L.; Horike, S.; Kitagawa, S. Synthesis and Characterization of a 1-D Porous Barium Carboxylate Coordination Polymer, [Ba(HBTB)] (H₃BTB = Benzene-1,3,5-trisbenzoic Acid). *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 11853. [CrossRef] [PubMed]
- ³¹ Saha, D.; Deng, S. Adsorption equilibrium and kinetics of CO₂, CH₄, N₂O, and NH₃ on ordered mesoporous carbon. *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, *345*, 402. [Link]
- ³² Kulkarni, A. R.; Shol, D. S. Analysis of Equilibrium-Based TSA Processes for Direct Capture of CO₂ from Air. *Industrial & Engineering Chemistry* **2012**, *51*, 8631. [CrossRef]
- ³³ Gray, M. L.; Soong, T. Y.; Champagne, K. J.; Pennline, H.; Baltrusa, J. P.; Stevens Jr., R. W.; Khatri, R.; Chuang, S. S. C.; Filburn, T. Improved immobilized carbon dioxide capture sorbents. *Fuel Processing Technology* **2005**, *86*, 1449. [CrossRef]
- ³⁴ Goeppert, A.; Czaun, M.; May, R. B.; Prakash, G. K. S.; Olah, G. A.; Narayanan, S. R.
- ³⁵ Carbon Dioxide Capture from the Air Using a Polyamine Based Regenerable Solid Adsorbent. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 20164. [CrossRef] [PubMed]
- ³⁶ Choi, S.; Drese, J. H.; Jones, C. W. Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources. *ChemSusChem* **2009**, *2*, 796. [CrossRef]
- ³⁷ International zeolite association. Disponível em: <<http://www.iza-online.org/>>. Acesso em: 04 junho 2013.
- ³⁸ Leal, O.; Bolivar, C.; Sepulveda, G.; Molleja, G.; Martinez, G.; Esparragoza, L.; *U.S. pat. 5,087,597* **1992**. (US005087597A)
- ³⁹ Leal, O.; Bolivar, C.; Ovalles, C.; Garcia, J. J.; Espidel, Y. Reversible adsorption of carbon dioxide on amine surface-bonded silica gel. *Inorganica Chimica Acta* **1995**, *240*, 183. [CrossRef]
- ⁴⁰ Sayari, A.; Serna-Guerrero, R.; Belmabkhout, Y. Adsorption of CO₂-Containing Gas Mixtures over Amine-Bearing Pore-Expanded MCM-41 Silica: Application for Gas Purification. *Industrial & Engineering Chemistry* **2010**, *49*, 359. [CrossRef]
- ⁴¹ Liu, S.-H.; Wu, C.-H.; Lee, H.-K.; Liu, S.-B. Highly Stable Amine-modified Mesoporous Silica Materials for Efficient CO₂ Capture. *Topics in Catalysis* **2010**, *53*, 210. [CrossRef]
- ⁴² Stuckert, N. R.; Yang, R. T.
- ⁴³ CO₂ Capture from the Atmosphere and Simultaneous Concentration Using Zeolites and Amine-Grafted SBA-15. *Environmental Science & Technology* **2011**, *45*, 10257. [CrossRef]
- ⁴⁴ Sharma, P.; Baek, L.-H.; Park, Y.-W.; Nam, S.-C.; Park, J.-H.; Park, S.-D.; Park, S. Y. Adsorptive separation of carbon dioxide by

- polyethyleneimine modified adsorbents. *Korean Journal of Chemical Engineering* **2012**, *29*, 249. [CrossRef]
- ⁴⁵ Xu, X.; Song, C.; Andrésen, J. M.; Miller, B. G.; Scaroni, A. W. Preparation and characterization of novel CO₂ “molecular basket” adsorbents based on polymer-modified mesoporous molecular sieve MCM-41. *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, *62*, 29. [CrossRef]
- ⁴⁶ Chang, F.-Y.; Chao, K.-J.; Cheng, H.-H.; Tan, C.-S. Adsorption of CO₂ onto amine-grafted mesoporous silicas. *Separation and Purification Technology* **2009**, *70*, 87. [CrossRef]
- ⁴⁷ Jal, P. K.; Patel, S.; Mishra, B. K. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions. *Talanta* **2004**, *62*, 1005. [CrossRef] [PubMed]
- ⁴⁸ Farias, R. F.; Airoidi, C. Síntese e reatividade de sílica lamelar. *Química Nova* **2000**, *23*, 88. [CrossRef]
- ⁴⁹ Van Der Voort, P.; Gillis-D'Hamers, I.; Vrancken K. C.; Etienne, F. V.; Vansant E. F. Effect of porosity on the distribution and reactivity of hydroxyl groups on the surface of silica gel. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1991**, *87*, 3899. [CrossRef]
- ⁵⁰ Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C. W.; Everett, D. H.; Haynes, J. H.; Pernicone, N.; Ramsay, J. D. F.; Sing, K. S. W.; Unger, K. K. Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure and Applied Chemistry* **1994**, *8*, 1739. [CrossRef]
- ⁵¹ Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowez, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T.-W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. D.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 10834. [CrossRef]
- ⁵² Selvam, P.; Krishana, N. V.; Viswanathan, B. Architecting mesoporous AISBA-15: An overview on the synthetic strategy. *Journal of the Indian Institute of Science* **2010**, *2*, 271. [Link].
- ⁵³ Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Fröba, M. Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 3216. [CrossRef]
- ⁵⁴ Raman, N. K.; Anderson, M. T.; Brinker, C. J. Template-Based Approaches to the Preparation of Amorphous, Nanoporous Silicas. *Chemistry of Materials* **1996**, *8*, 1682. [CrossRef]
- ⁵⁵ Landazuri, G.; Fernández, V. V. A.; Soltero, J. F.; Rharbi, Y. Kinetics of the Sphere-to-Rod like Micelle Transition in a Pluronic Triblock Copolymer. *The Journal of Physical Chemistry B* **2012**, *116*, 11720. [CrossRef] [PubMed]
- ⁵⁶ Chen, H.-T.; Huh, S.; Wiech, J. W.; Pruski, M.; Lin, V. S.-Y. Dialkylaminopyridine-Functionalized Mesoporous Silica Nanosphere as an Efficient and Highly Stable Heterogeneous Nucleophilic Catalyst. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 13305. [CrossRef] [PubMed]
- ⁵⁷ Silveira, G. Q.; Ronconi, C. M.; Vargas, M. D.; San Gil, R. A. S.; Magalhães, A. Modified silica nanoparticles with an Aminonaphthoquinone. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2011**, *5*, 961. [CrossRef]
- Silveira, G. Q.; Vargas, M. D.; Ronconi, C. M. Nanoreservoir operated by ferrocenyl linker oxidation with molecular oxygen. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 6034. [CrossRef]
- Wang, X.; Ma, X.; Schwartz, V.; Clark, J. C.; Overbury, S. H.; Zhao, S.; Xu, X.; Song, C. A solid molecular basket sorbent for CO₂ capture from gas streams with low CO₂ concentration under ambient conditions. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *14*, 1485. [CrossRef] [PubMed]
- ⁵⁸ José, N. M.; Prado, L. A. S. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. *Química Nova* **2005**, *2*, 281. [CrossRef]
- ⁵⁹ Lim, M. H.; Stein, A. Comparative Studies of Grafting and Direct Syntheses of Inorganic-Organic Hybrid Mesoporous Materials. *Chemistry of Materials* **1999**, *11*, 3285. [CrossRef]

- ⁶⁰ Demirel, G.; Çakmak, M.; Çaykara, T.; Ellialhoğlu, S. Chemisorption of 3-Aminopropyltrimethoxysilane on Si(001)-(2 × 2). *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 15020. [[CrossRef](#)]
- ⁶¹ Harlick, P. J. E.; Sayari, A. Applications of Pore-Expanded Mesoporous Silica. 5. Triamine Grafted Material with Exceptional CO₂ Dynamic and Equilibrium Adsorption Performance. *Industrial & Engineering Chemistry* **2007**, *46*, 446. [[CrossRef](#)]
- ⁶² Senani, S. M.; Bonhomme, C.; Ribot, F.; Babonneau, F. Covalent grafting of organoalkoxysilanes on silica surfaces in water-rich medium as evidenced by ²⁹Si NMR. *Journal of Sol-gel Science and Technology* **2009**, *50*, 152. [[CrossRef](#)]
- ⁶³ Dkhissi, A.; Estève, A.; Jeloica, L.; Estève, D.; Rouhani, M. D. Self-Assembled Monolayers and Preorganization of Organosilanes Prior to Surface Grafting onto Silica: A Quantum Mechanical Study. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 9776. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁶⁴ Zeleňák, V.; Badaničová, M.; Halamová, D.; Čejka, J.; Zúkal, A.; Murafa, N.; Goerigk, G. Amine-modified ordered mesoporous silica: Effect of pore size on carbon dioxide capture. *Chemical Engineering Journal* **2008**, *144*, 336. [[CrossRef](#)]
- ⁶⁵ Harlick, P. J. E.; Sayari, A. Applications of Pore-Expanded Mesoporous Silicas. 3. Triamine Silane Grafting for Enhanced CO₂ Adsorption. *Industrial & Engineering Chemistry* **2006**, *45*, 3248. [[CrossRef](#)]
- ⁶⁶ Heydari-Gorji, A.; Yang, Y.; Sayari, A. Effect of the Pore Length on CO₂ Adsorption over Amine-Modified Mesoporous Silicas. *Energy & Fuels* **2011**, *25*, 4206. [[CrossRef](#)]
- ⁶⁷ Sayari, A.; Belmabkhout, Y.; Da'na, E. CO₂ Deactivation of Supported Amines: Does the Nature of Amine Matter? *Langmuir* **2012**, *28*, 4241. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]