

Amin Grupları ile Fonksiyonelleştirilmiş MCM-41 Mezogözenekli Silika Üzerine CO₂ Adsorpsiyonu

Müge SARI YILMAZ*¹

¹Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 34220, İstanbul

(Alınış / Received: 13.10.2016, Kabul / Accepted: 24.03.2017, Online Yayınlanma / Published Online: 31.03.2017)

Anahtar Kelimeler

MCM-41,
CO₂,
Adsorpsiyon,
Aşılama,
Amin grubu

Özet: Bu çalışmada, saf silika kaynağından üretilen mezogözenekli silika MCM-41'in yüzeyi aşılama yöntemiyle amin grupları ile fonksiyonelleştirilmiştir. Fonksiyonelleştirilen ürünün karakterizasyonu X-ışınları difraktometresi (XRD), termogravimetri/diferansiyel termal analiz (TG/DTA), Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) cihazında gerçekleştirilmiştir. Fonksiyonelleştirilen ve fonksiyonelleştirilmemiş MCM-41 adsorbanlarının CO₂ adsorpsiyon kapasiteleri 25, 75 ve 100°C'de TG/DTA cihazı ile belirlenmiştir. Sonuç olarak, fonksiyonelleştirilen MCM-41'in daha yüksek CO₂ adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür.

CO₂ Adsorption on Functionalized MCM-41 Mesoporous Silica with Amine Groups

Keywords

MCM-41,
CO₂,
Adsorption,
Grafting,
Amine group

Abstract: In this study, the surface of mesoporous silica MCM-41 which synthesized from pure silica was functionalized with amine group by grafting. The functionalized sample was characterized by X-ray powder diffractometer (XRD), thermogravimetry/differential thermal analysis (TG/DTA) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Brunauer-Emmett-Teller (BET). The CO₂ adsorption capacity of the functionalized and non-functionalized MCM-41 adsorbents was determined at 25, 75 and 100°C by TG/DTA equipment. As a result, it was seen that the functionalized MCM-41 has higher adsorption capacity.

1. Giriş

19. yüzyılın sonlarından itibaren karbon bazlı fosil yakıtların çok fazla miktarda kullanılması ile birlikte atmosfere, CO₂ salımı %30 oranında artmıştır [1, 2]. Bu nedenle CO₂ yakalama ve ayırma prosesleri çok önemli hale gelmiştir. Günümüzde CO₂ yakalama ve ayırma kapsamında yapılan çalışmalarda, genelde zeolit [3, 4], karbon bazlı malzemeler gibi katı adsorbanlar [5-7], metal bazlı adsorbanlar [8, 9], organik-inorganik hibritler [10], mezogözenekli silikalar [11] ile amin çözelti absorpsiyonu [12-14] kullanılmaktadır. Endüstriyel ölçekte CO₂ ayrılması için amin çözeltilerinin kullanımının en önemli dezavantajları; amin çözeltilerinin rejenerasyonu için yüksek oranda enerji gereksinimi, korozyon ekipmanları ve oksijen varlığında absorpsiyon çözeltilisinin bozunmasıdır [12-14]. Bazı zeolit adsorbanları rejenera etmek için de önemli miktarda ısı gerekmektedir [15]. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda, özellikle mezogözenekli malzemeler, yüksek yüzey alanları, düzenli gözenek yapıları ile ayarlanabilir gözenek büyüklükleri sayesinde gaz

adsorpsiyonu ve ayırımında büyük dikkat çekmektedirler.

Mezogözenekli silikalar ilk olarak 1990 yılında Japonlu araştırmacılar tarafından keşfedilmiş ve daha sonra 1992'de Mobil Corporation Laboratuvarları'nda üretilerek bu silikalara M41S adı verilmiştir [16]. M41S ailesinin bilinen en önemli üyesi olan MCM-41, düzenli hegzagonal yapıya, üniform gözenek genişliğine ve 15-100 Å aralığındaki geniş gözenek çapına sahiptir [17]. Düzenli geometriye sahip olan bu malzemeler, katalizör [18], kontrollü ilaç salımı [19], biyosensörler [20], adsorpsiyon [21, 22] ve membran uygulamaları [23] gibi alanlarda yaygın olarak kullanılarak ekoloji ve nanoteknoloji uygulamalarında çok büyük önem kazanmışlardır.

MCM-41, yapı yönetici şablon olarak yüzey aktif madde, silika kaynağı ve asidik veya bazik katalizör kullanılarak sulu ve alkali koşullarda üretilmektedir [24]. Silika kaynağı olarak genelde tetraetil ortosilikat (TEOS), tetrametilamonyum silikat (TMA-silikat) dumanlı silika gibi kaynaklar kullanılmaktadır. MCM-

41'e organik fonksiyonel grupların, modifikasyon veya fonksiyonelleştirme sonucu eklenmesi ile gözenek boyutunun ayarlanabilmesi sayesinde, MCM-41 işe özel adsorban dizaynında ideal bir aday olmuştur. Böylece oldukça geniş deneysel çalışma alanlarında kullanılmaktadırlar [25-28].

Bu çalışma kapsamında, amin grupları ile modifiye edilmiş MCM-41 mezogözenekli silikanın CO₂ adsorpsiyonunda adsorban olarak kullanımı araştırılmıştır. CO₂ adsorpsiyon kapasitesi farklı sıcaklıklar altında TG/DTA cihazı ile incelenmiştir. Elde edilen ürünün CO₂ adsorpsiyon performansını karşılaştırmak amacıyla modifiye edilmemiş MCM-41'in de farklı sıcaklıklardaki CO₂ adsorpsiyon analizleri gerçekleştirilmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve cihazlar

Deneysel çalışmada MCM-41 üretiminde saf silika kaynağı olarak kullanılan su camı (26.5% SiO₂, 10.6% Na₂O, $\rho = 1.39$ g/mL) Sigma Aldrich firmasından, organik şablon heksadesil trimetil amonyum bromür (HTABr, %99 saflıkta), sülfürik asit (H₂SO₄, %95-98), (3-Aminopropil)trimetoksisilan (APS) ve toluen kimyasalları ise Merck firmasından temin edilmiştir. Adsorpsiyon-desorpsiyon analizlerinde saf CO₂ (>99.99%) gazı kullanılmıştır.

Fonksiyonelleştirme işleminde numune, Zhicheng ZHWY-200B marka inkubator çalkalayıcı ile karıştırılmıştır. Hazırlanan adsorbanların kristalografik özellikleri Panalytical X'Pert Pro marka XRD cihazı ile incelenmiştir. Adsorbanların N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Micromeritics ASAP 2020 marka BET cihazında 77 K'de belirlenmiştir. Analiz öncesinde, fonksiyonelleştirilmeyen örnek 300°C'de, fonksiyonelleştirilen örnek ise 120°C'de degaz işlemine tabi tutulmuştur. Bağlı denge basıncı $0.06 < P/P_0 < 0.30$ aralığında değişen adsorpsiyon verileri kullanılarak BET yüzey alanları (S_{BET}, m²/g) hesaplanmıştır. Gözenek boyut dağılımları ise desorpsiyon verileri kullanılarak Barrett-Joyner-Halenda metoduna göre hesaplanmıştır. Sentezlenen adsorbanların termal kararlılıkları ve bozunmaları, 10°C/dak ısıtma hızında azot atmosferi altında Perkin Elmer Pyris Diamond TG/DTA cihazında incelenecektir.

Adsorbanların CO₂ adsorpsiyon kapasiteleri aynı TG/DTA cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası fonksiyonelleştirilmiş numunenin fonksiyonel bağ özellikleri Perkin Elmer Spectrum One marka FT-IR spektrometresinde 4000-650 cm⁻¹ arası dalga boyunda ATR yöntemi ile incelenmiştir.

2.2. MCM-41'in fonksiyonelleştirilmesi

MCM-41 mezogözenekli silika, literatürde verilen çalışmaya göre su camından üretilmiştir [29]. Sentezlenen ürünün amin gruplarıyla fonksiyonelleştirilmesi aşılama yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, belirli miktar MCM-41 numunesi kuru toluen içerisinde çözündürülmüştür. Karışım homojen hale gelinceye kadar karıştırıldıktan sonra üzerine APS eklenmiştir. Daha sonra karışım, inkubator çalkalayıcıya alınarak 24 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Süre sonunda elde edilen çözelti, geri soğutucu altında 6 saat 90°C'de bekletilmiştir. Daha sonra karışım filtre edilerek kuru toluen ile birkaç kez yıkanarak oda sıcaklığında kurutulmuştur. Elde edilen numuneye MCM-41-A adı verilmiştir.

2.3. CO₂ adsorpsiyon analizleri

MCM-41-A'nın CO₂ gazı adsorpsiyon analizi farklı sıcaklıklar (25, 75 ve 100°C) altında TG/DTA cihazında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, MCM-41 yapısına amin gruplarının eklenmesiyle, CO₂ adsorpsiyon kapasitesinin nasıl değiştiğini belirlemek amacıyla fonksiyonelleştirilmemiş MCM-41'in de aynı şartlar altında CO₂ adsorpsiyon analizleri yapılmıştır.

CO₂ adsorpsiyon analizinde öncelikle, yaklaşık olarak 10 mg örnek alüminyum kroze içerisine alınarak oda sıcaklığından 110°C'ye kadar azot atmosferi altında 10°C/dak'lık ısıtma hızı ile ısıtılmıştır. Numune, içerisindeki nem uzaklaşana kadar bekletilmiştir. Daha sonra istenen çalışma sıcaklığına kadar 15°C/dak'lık soğutma hızı ile soğutulmuştur. İstenen sıcaklığa gelindiğinde CO₂ gazına geçilerek 90 dakika bekletilmiştir. CO₂ adsorpsiyon kapasitesi, numunedeki ağırlık artışına göre mmol.g⁻¹ cinsinden hesaplanmıştır.

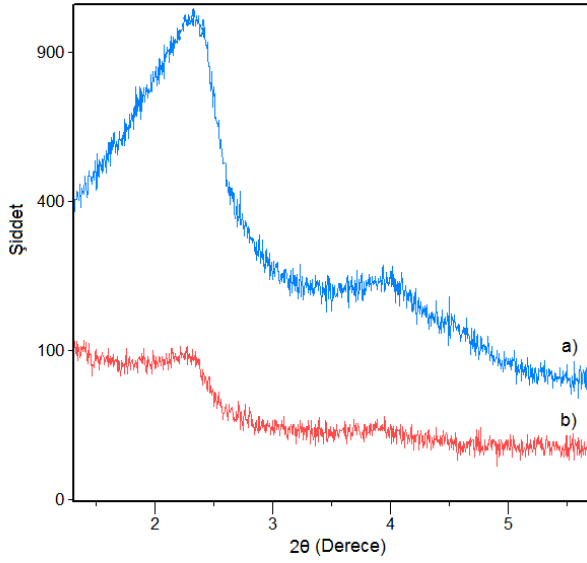
3. Bulgular

3.1. Adsorbanların karakterizasyonu

MCM-41 ve MCM-41-A adsorbanlarının XRD diyagramları Şekil 1'de verilmiştir. Buna göre MCM-41'in karakteristik piklerinin fonksiyonelleştirme işleminden sonra da var olduğu sadece piklerin şiddetinin azaldığı gözlenmektedir. Bu durum, fonksiyonelleştirme işleminden sonra MCM-41'in düzenli yapısının hala korunduğunu göstermektedir. Diğer bir ifadeyle, amin gruplarıyla fonksiyonelleştirme işlemi ile sadece MCM-41 yüzeyi etkilenmiştir.

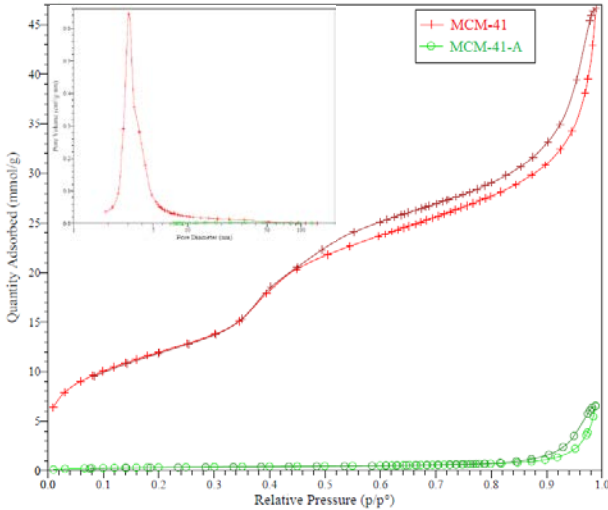
Sentezlenen adsorbanların N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılım grafikleri Şekil 2'de verilmektedir. Her iki adsorban da mezogözenekli malzemeler için karakteristik olan Tip IV izoterm yapısını göstermektedirler. Fonksiyonelleştirme işleminden sonra izoterm tipinin değişmemesi mezogözenekli

yapının bu işlem sonrası değişmediğini kanıtlamaktadır.



Şekil 1. Elde edilen numunelerin XRD diyagramı (a) MCM-41, (b) MCM-41-A

Numunelerin yapısal özellikleri Tablo 1'de listelenmiştir. Buna göre, fonksiyonelleştirme işleminden sonra MCM-41'in gözenek boyutu artarken, yüzey alanında ve gözenek hacminde keskin bir azalma gözlenmektedir. Bu durum, adsorban gözeneklerinin amin grupları tarafından bloke edilmesinden kaynaklanmaktadır.



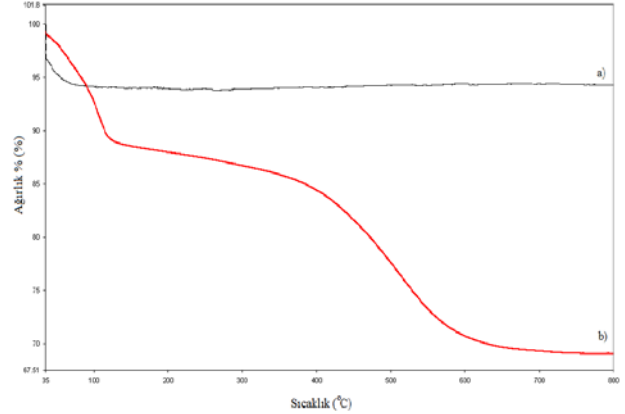
Şekil 2. Elde edilen örneklerin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri (İç kısım: Gözenek boyut dağılım grafikleri)

Tablo 1. Adsorbanların yapısal özellikleri

Adsorban	Yüzey Alanı (m ² .g ⁻¹)	Gözenek Boyutu (nm)	Gözenek Hacmi (cm ³ . g ⁻¹)
MCM-41	966.19	5.87	1.19
MCM-41-A	27.37	31.68	0.08

Sentezlenen adsorbanların termal davranışları Şekil 3'de verilmektedir. MCM-41'in TG grafiği incelendiğinde, başlangıçtan 105°C'ye kadar fiziksel

olarak adsorplanmış suyun desorpsiyonundan kaynaklanan %4.11'lik bir kütle kaybının olduğu görülmüştür. 800°C'ye kadar ise ağırlığında herhangi bir azalma olmamıştır. MCM-41-A'nın TG grafiği incelendiğinde ise ağırlık kaybının iki kademe gerçekleştiği gözlenmiştir. İlk kademe, fiziksel olarak adsorplanmış suyun desorpsiyonundan kaynaklanan %10.35'lik bir ağırlık kaybı, ikinci kademe ise 138-800°C sıcaklıkları arasında yüzeye aşılama yöntemiyle bağlanan amin gruplarının bozunmasından kaynaklı %19.62'lik önemli bir ağırlık kaybı meydana gelmiştir.



Şekil 3. Adsorbanların TG eğrileri a) MCM-41 b) MCM-41-A

3.2. CO₂ adsorpsiyon sonuçları

Şekil 4'de MCM-41-A ve MCM-41 adsorbanlarının farklı sıcaklıklar altındaki CO₂ adsorpsiyon analiz sonuçları verilmektedir. MCM-41-A'nın adsorpsiyon kapasitesi sıcaklık artışı ile artarken MCM-41'in adsorpsiyon kapasitesi sıcaklık artışı ile azalmıştır. Tüm sıcaklıklar için iki adsorbanın adsorpsiyon kapasiteleri 60 dakikaya kadar artmış, bu süreden sonra sabitlenmiştir. MCM-41-A'nın maksimum adsorpsiyon kapasitesi 100°C'de 1.63 mmol/g, MCM-41'in maksimum adsorpsiyon kapasitesi ise 25°C'de 0.54 mmol/g olarak bulunmuştur. Elde edilen analiz sonuçlarına göre, amin grupları ile modifiye edildiğinde MCM-41'in CO₂ adsorpsiyon kapasitesinde önemli artış gözlenmiştir. Bu durum MCM-41-A yüzeyindeki amin gruplarının CO₂ gaz molekülleri ile etkileşime girmesinden kaynaklanmaktadır [30].

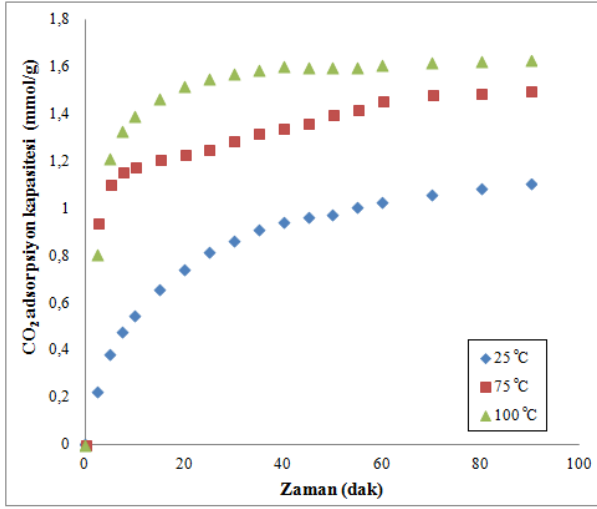
3.3. CO₂ adsorpsiyonu sonrası numunelerin FTIR analizi

CO₂ adsorpsiyon öncesi ve sonrası MCM-41-A'nın FTIR spektrumu Şekil 5'de verilmektedir. Adsorpsiyon işlemi sırasında adsorbanın termal olarak kararlı olması ve adsorpsiyondan kaynaklı herhangi bir kimyasal değişim gerçekleşmediği için, MCM-41-A adsorpsiyon öncesi ve sonrası benzer davranış göstermektedir. 2935 cm⁻¹ ve 1483-1318 cm⁻¹'deki bantlar yüzeye bağlanan APS yapısındaki C-H grubundan [32], 693 cm⁻¹'deki bant Si-CH₂R'nin CH₂ titreşiminden [33], 1560 cm⁻¹'deki bant N-H

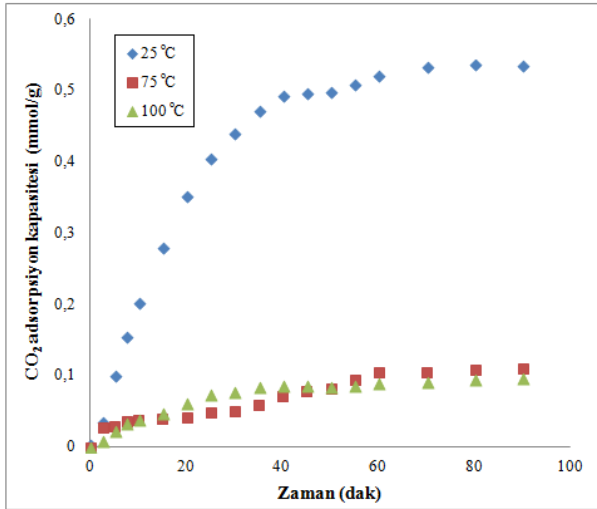
deformasyonundan [34], 1031 cm⁻¹'deki bant ise asimetrik Si-O-Si gerilmesinden kaynaklanmaktadır.

Tablo 2. Literatürde yapılan amin ile modifiye edilmiş MCM-41'in CO₂ adsorpsiyon kapasiteleri

Adsorban	T (°C)	P (bar)	Adsorpsiyon kapasitesi (mmol/g)	Kaynakça
MCM-41-N ₂			0.96	[30]
MCM-41-N ₃			1.01	[30]
MCM-41-aminopyridine	30	1	0.07	[30]
MCM-41-methylaminopyridine			0.36	[30]
MCM-41- guanidine			0.40	[30]
MCM-41-NH ₂	30	1	1.01	[31]
MCM-41-A	25	1	1.10	Bu çalışma



a)



b)

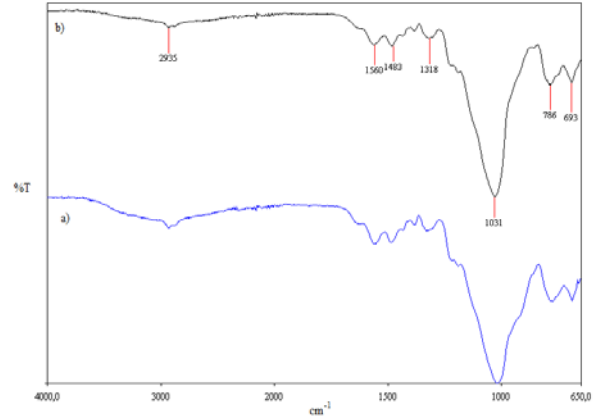
Şekil 4. Adsorbanların farklı sıcaklıklardaki CO₂ adsorpsiyon kapasiteleri a)MCM-41-A b) MCM-41

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışma kapsamında su camından MCM-41 üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünün yüzey özelliklerini geliştirmek amacıyla MCM-41, APS ile aşılama yöntemiyle fonksiyonelleştirilmiştir. Yapılan XRD, BET, TG/DTA ve FTIR analiz sonuçlarına göre, numune yüzeyine amin gruplarının başarıyla eklendiği görülmüştür. Hazırlanan ürünlerin CO₂ adsorpsiyon kapasiteleri farklı sıcaklıklarda TG/DTA cihazında CO₂ gazı adsorpsiyon analizleri ile incelenmiştir. Analiz sonuçlarına göre MCM-41'in

yapısına amin gruplarının eklenmesi ile numunenin CO₂ adsorpsiyon kapasitesinin önemli derecede arttığı gözlenmiştir.

Sonuç olarak, literatürde verilen adsorbanlarla karşılaştırıldığında, sentezlediğimiz amin grupları ile fonksiyonelleştirilmiş MCM-41'in CO₂ yakalama teknolojilerinde adsorban olarak kullanılabileceği görülmüştür (Tablo 2).



Şekil 5. MCM-41-A'nın FTIR spektrumları (a) Adsorpsiyon öncesi, (b) Adsorpsiyon sonrası

Kaynakça

- [1] Chang, A.C.C., Chuang, S.S.C., Gray, M., Soong, Y., 2003. In-Situ Infrared Study of CO₂ adsorption on SBA-15 grafted with γ -(Aminopropyl) triethoxysilane. *Energy Fuels*, 17(2003), 468-476.
- [2] Metz, S.B., Davidson, O., de Coninck, H., Loos, M. Meyer, L., 2005. IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. Cambridge University Press.
- [3] Harlick, J. E. P., Tezel, F. H., 2004. An experimental adsorbent screening study for CO₂ removal from N₂. *Microporous and Mesoporous Materials*, 76(2004), 71-79.
- [4] Jaramillo, E., Chandross, M., 2004. Adsorption of Small Molecules in LTA Zeolites. 1. NH₃, CO₂, and H₂O in Zeolite 4A. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(2004), 20155-20159.
- [5] Siriwardane, R. V., Shen, M. S., Fisher, E. P., Poston, J.A., 2001. Adsorption of CO₂ on

- molecular sieves and activated carbon. *Energy and Fuels*, 15(2001), 279-284.
- [6] Na, B. K., Lee, H., Koo, K. K., Song, H. K., 2002. Effect of rinse and recycle methods on the pressure swing adsorption process to recover CO₂ from power plant flue gas using activated carbon. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41(2002), 5498-5503.
- [7] Gomes V. G., Yee, K. W. K., 2002. Pressure swing adsorption for carbon dioxide sequestration from exhaust gases. *Separation and Purification Technology*, 28(2002), 161-171.
- [8] Ram Reddy, M. K., Xu, Z. P., Lu, G. Q., Diniz da Costa, J. C., 2006. Layered double hydroxides for CO₂ capture: structure evolution and regeneration. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(2006), 7504-7509.
- [9] Feng, B., An, H., Tan, E., 2007. Screening of CO₂ adsorbing materials for zero emission power generation systems. *Energy and Fuels*, 21(2007), 426-434.
- [10] Torrisi, A., Bell, R. G., Draznieks, C. M., 2010. Functionalized MOFs for enhanced CO₂ capture. *Crystal Growth and Design*, 10(2010), 2839-2841.
- [11] Hicks, J. C., Drese, J. H., Fauth, D. J., Gray, M. L., Qi, G., Jones, C. W., 2008. Designing adsorbents for CO₂ capture from flue gas-hyperbranched aminosilicas capable of capturing CO₂ reversibly. *Journal of American Chemical Society*, 130(2008), 2902-2903.
- [12] Chakma, A., 1997. CO₂ capture processes-opportunities for improved energy efficiencies. *Energy Conversion and Management*, 38(1997), S51-S56.
- [13] Veawab, A., Tontiwachwuthikul, P., Chakma, A. 1999. Corrosion behavior of carbon steel in the CO₂ absorption process using aqueous amine solutions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38(1999), 3917-3924.
- [14] Bello, A., Idem R.O., 2006. Comprehensive study of the kinetics of the oxidative degradation of CO₂ loaded and concentrated aqueous monoethanolamine (MEA) with and without sodium metavanadate during CO₂ absorption from flue gases. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(2006), 2569-2579.
- [15] Surble, S., Millange, Serre, F.C., Duren, T., Latroche, M., Bourrelly, S., Llewellyn, P. L., Ferey, G. 2006. Synthesis of MIL-102, a chromium carboxylate metal-organic framework, with gas sorption analysis. *Journal of American Chemical Society*, 128(2006), 14889-14896.
- [16] Ciesla, U., Schuth, F., 1999. Ordered mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 27(1999), 131.
- [17] Beck, J. S., Vartuli, C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T. W., Olson, D. H., Sheppard E. W., McCullen, S. B., Higgins, J. B., Schlenker, J. L., 1992. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of American Chemical Society*, 114(1992), 10834-10843.
- [18] Corma, A., Martinez, A., Martinezsoria, V. Monton, J.B., 1995. Hydrocracking of vacuum gasoil on the novel mesoporous MCM-41 aluminosilicate catalyst. *Journal of Catalysis*, 153(1995), 25-31.
- [19] Vallet-Regi, M., Rámila, A., Real del R.P., 2001. A new property of MCM-41: drug delivery system. *Chemistry of Materials*, 13(2001), 308-311.
- [20] Mundaca-Urbe, R., Bustos-Ramírez, F., Zaror-Zaror, C., Aranda-Bustos, M., Neira-Hinojosa, J., Peña-Farfal, C., 2014. Development of a bienzymatic amperometric biosensor to determine uric acid in human serum, based on mesoporous silica (MCM-41) for enzyme immobilization, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 195(2014), 58-62.
- [21] Belmabkhout, Y., Serna-Guerrero, R. and Sayari, A., 2009. Adsorption of CO₂ from dry gases on MCM-41 silica at ambient temperature and high pressure. 1: pure CO₂ adsorption. *Chemical Engineering Science*, 64(2009), 3721-3728.
- [22] Wu, Y., Zhang, M., Zhao, H., Yang, S. Arkin, A., 2014. Functionalized mesoporous silica material and anionic dye adsorption: MCM-41 incorporated with amine groups for competitive adsorption of acid fuchsine and acid orange II. *RSC Advances*, 4(2014), 61256-61267.
- [23] Kim, S., Marand, E., 2008. High permeability nano-composite membranes based on mesoporous MCM-41 nanoparticles in a polysulfone matrix. *Microporous and Mesoporous Materials*, 114(2008), 129-136.
- [24] Kresge, C., Leonowicz, M., Roth, W., Vartuli, J. C., Beck, J. S., 1992. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 359(1992), 710-712.
- [25] Araki, S. Doi, H. Sano, Y., Tanaka, S., Miyake, Y., 2009. Preparation and CO₂ adsorption properties of aminopropyl-functionalized mesoporous silica microspheres. *Journal of Colloid and Interface Science*, 339(2009), 382.
- [26] Vartuli, J. C., Kresge, C. T., Roth, W. J., Sheppard E. W., 1996. Designed synthesis of mesoporous molecular sieve systems using surfactant-directing agents. *Advanced catalysts and nanostructured materials*. Academic Press.
- [27] Vartuli, J. C., Malek, A., Roth, W. J., Kresge, C. T., McCullen, S. B., 2001. The sorption properties of as-synthesized and calcined MCM-41 and MCM-

48. Microporous Mesoporous Materials, 44(2001), 691.
- [28] Vartuli, J. C., Shih, S. S., Kresge, C. T., Beck J. S., 1998. Potential applications for M41S type mesoporous molecular sieves. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 117(1998), 13.
- [29] Mokhonoana, M. P., Coville, N. J., 2010. Synthesis of [Si]-MCM-41 from TEOS and water glass: the water glass-enhanced condensation of TEOS under alkaline conditions. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 54(2010), 83.
- [30] Santos, C. T., Bourrelly, S., Llewellyn, P. L., Carneiro, J. W. M., Ronconi, C. M., 2015. Adsorption of CO₂ on amine-functionalised MCM-41: experimental and theoretical studies. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(2015), 11095.
- [31] Mello, M. R., Phanon, D., Silveira, G. Q., Llewellyn P. L., Ronconi, C., M., 2011. Amine-modified MCM-41 mesoporous silica for carbon dioxide capture. *Microporous Mesoporous Materials*, 143(2011), 174-179.
- [32] Ishikawa, T., Matsuda, M., Yasukawa, A., Kandori, K., Inagaki, S., Fukushima, T., Kondo, S., 1996. Surface silanol groups of mesoporous silica FSM-16. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 92(1996), 1985-1989.
- [33] Anbia, M., Lashgari, M., 2009. Synthesis of amino-modified ordered mesoporous silica as a new nano sorbent for the removal of chlorophenols from aqueous media, *Chemical Engineering Journal*, 150(2009), 555-560.
- [34] Blitz, J., Murthy, P., Shreedhara, R. S., Leyden D. E. 1988. The role of amine structure on catalytic activity for silylation reactions with Cab-O-Sil *Journal of Colloid and Interface Science*, 126(1988), 387-439.