

Incorporação de cargas inorgânica em Celulose Catiônica: Avaliação do efeito sobre a capacidade de captura de CO_2

Henrique de Quadros Scholer [1]; Leonardo Moreira dos Santos [2]; Franciele Bernard [1,2].

[1] *Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS*

[2] *Escola Politécnica, PUCRS*

henrique.scholer@edu.pucrs.br

Palavras-Chave: Funcionalização, Óxidos Metálicos, Celulose Catiônica.

1. Introdução

A captura de dióxido de carbono (CO_2) proveniente de grandes fontes estacionárias é de importante relevância, devido a possibilidade de reutilização em processos industriais e pelos benefícios ao meio-ambiente, diante dos desafios relacionados às mudanças climáticas, intensificados pelo aumento das emissões de CO_2 decorrentes do processo de industrialização[1]. Neste contexto, além do aprimoramento de solventes e adsorventes já disponíveis, o desenvolvimento de novos materiais para a separação seletiva do CO_2 aparece como uma prioridade na área de captura.

A separação por membranas destaca-se como uma alternativa promissora e sustentável para a captura de CO_2, devido ao baixo custo, flexibilidade e simplicidade operacional. Entretanto, essa tecnologia ainda apresenta dificuldades relacionadas ao fenômeno de plastificação das membranas poliméricas, às elevadas pressões de operação e à presença de impurezas gasosas.[2]

Para aprimorar a tecnologia de membranas, materiais de diversas fontes vêm sendo estudados, e a celulose tem despertado interesse científico devido a suas propriedades mecânicas, área de superfície, a ausência de toxidade, á biocompatibilidade, biodegradável e ao fato de poder ser obtido de uma fonte renovável[3]. Estudos descrito na literatura relatam de estratégias que visam modificar a estrutura e aprimorar as propriedades da celulose, como por exemplo como com o uso da funcionalização com líquido iônico e a incorporação de metais, que é o caso de estudo desse trabalho.

Nesse contexto, este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da adição de cargas inorgânicas (Ferro e Titânio) a celulose catiônica sobre suas propriedades térmicas, e capacidade de captura de CO_2. Para tal, os materiais obtidos foram caracterizados utilizando FTIR, TGA, e a capacidade de captura de CO_2 por meio da técnica de decaimento de pressão.

Nessa sessão será discutido os materiais e métodos utilizados para a síntese da celulose catiônica assim como a síntese da celulose catiônica com a adição dos óxidos metálicos selecionados. Posteriormente nesse é descrito as caracterizações que foram feitas para avaliar o material.

2.1. Celulose Catiônica

A celulose foi solubilizada em solução alcalina NaOH/ureia entre -14 °C a -2 °C, e posteriormente submetida à reação com o EPTMAC a 60 °C em refluxo por 3 h, precipitada em metanol, lavada até pH neutro e seca a pressão reduzida. A amostra obtida foi nomeada como CA Cl.

2.2. Modificação com TiO_2

A celulose catiônica foi misturada com titanato-n-butila em meio aquoso, então foi tratada em autoclave sob a temperatura de 180 °C por 24 h, centrifugada, lavada com etanol e seca. A amostra obtida foi nomeada como CA Cl-Ti

2.3.Modificação com Fe_3O_4

Partículas de ferro foram preparadas reagindo $FeCl_3.6H_2O$, $NaHCO_3$ e ácido ascórbico sob atmosfera de N_2. Essas partículas foram adicionadas à celulose catiônica, agitadas por 24 h sob N_2, filtradas, lavadas e secas. A amostra obtida foi nomeada como CA Cl-Fe

3. Caracterização

Para caracterizar a estrutura química dos materiais obtidos, foi utilizado a técnica de espectroscopia no infravermelho usando um equipamento *PerkinElmer Spectrum* III no intervalo de número de onda de 4000 a 650 cm^{-1} utilizando o acessório de amostras FTIR/UATR (acessório de refletância atenuada total universal).

As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando um equipamento TA *Instruments* modelo SDT 650. Para as amostras obtidas foi realizado uma variação de temperatura de T. ambiente até 800 °C, com aquecimento de 20°C/min.

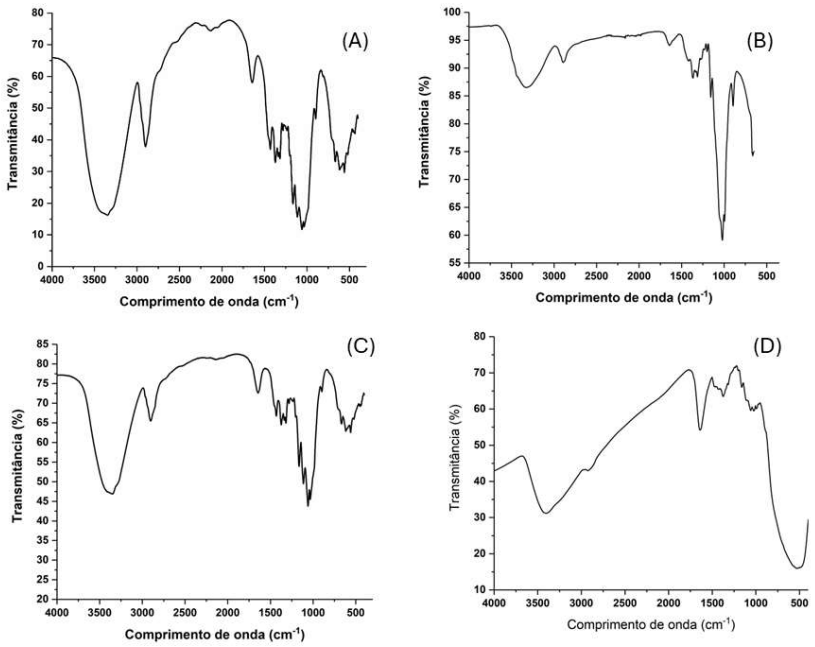
A técnica de decaimento de pressão foi usada para determinar a capacidade de sorção de CO_2. A célula de câmara-dupla para sorção de gás é similar ao sistema reportado na literatura. Uma descrição detalhada do aparelho de sorção e do procedimento de medição podem ser encontrados em nossos trabalhos anteriores[4,5]. As amostras ~1,0 g foram colocadas na câmara de sorção e foram desgaseificadas sob vácuo (10^{-3} mbar) durante 1h a temperatura ambiente. Os experimentos de sorção de CO2 foram realizados na faixa de pressão de 1 a 30 Bar e 25 °C.

4. Resultados e Discussão

Para avaliar a estrutura da celulose e das celuloses catiônicas, foi realizado análise de FTIR. A Figura 1 apresentam os espectros obtidos para todas as amostras. Para todas as amostras apresentam bandas similares correspondentes a estrutura da celulose. A banda correspondente a vibração de estiramento do grupo de hidroxila (-OH) em 3500 cm^{-1}, banda próxima a 2920 cm^{-1} relacionada ao estiramento C-H, banda em 1160 cm^{-1} atribuída ao

estiramento assimétrico C-O-C e as bandas em torno de 1050 cm^{-1} e 900 cm^{-1} relacionadas à vibração de estiramento C-H e C-O da estrutura da celulose.

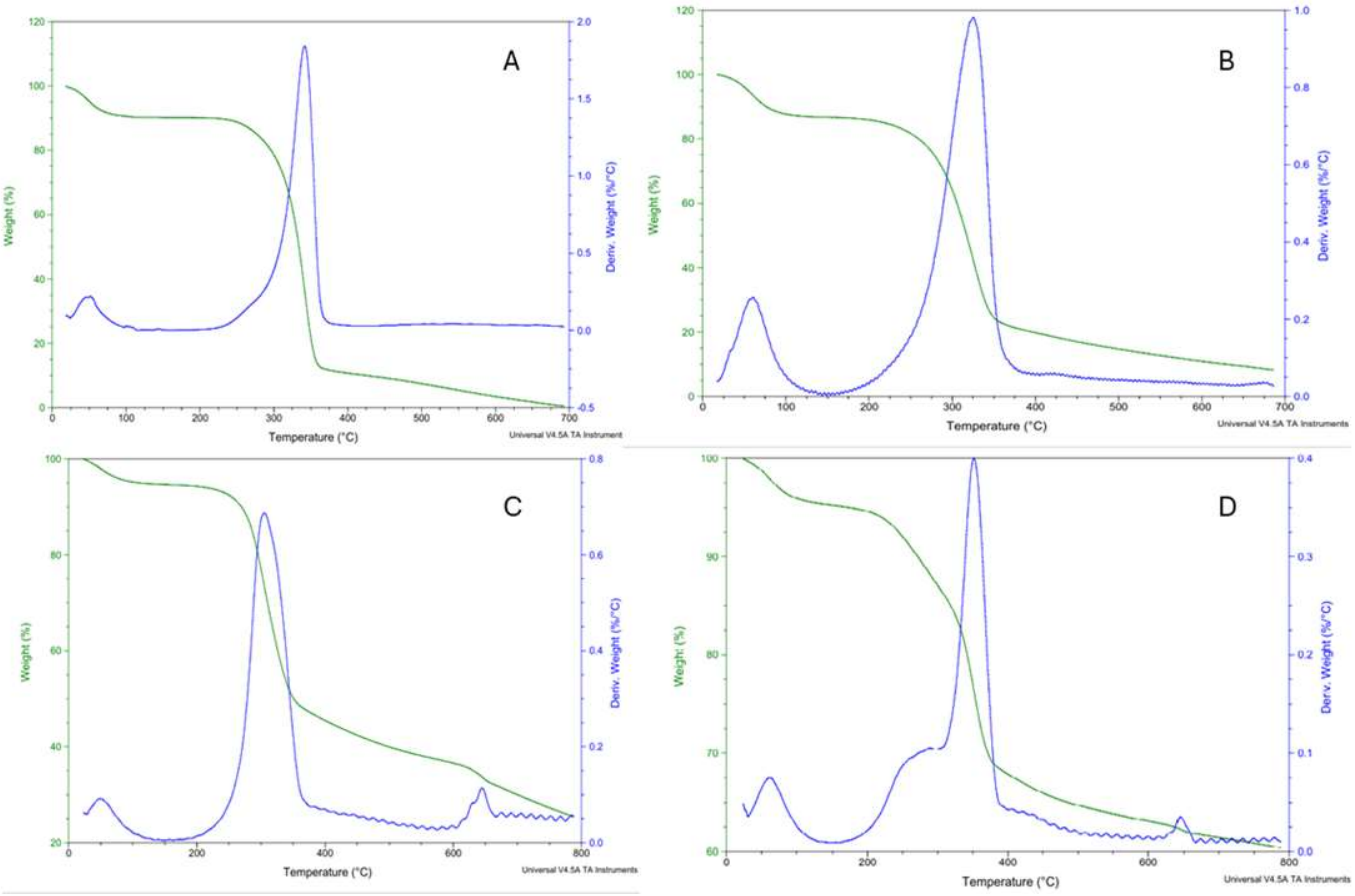
Figura 1. FTIR das celuloses: (A) CA, (B) CA Cl e (C) CA Cl-Fe e (D) CA Cl-Ti.



Já quando ocorre a formação da celulose catiônica, observa-se o aparecimento de uma banda adicional em 916 cm^{-1} referente ao grupo de amônio quaternário que substituem o grupo hidroxila na celulose. Quando se incorpora as cargas metálicas ocorre o aparecimento de bandas características de materiais inorgânicos. Para a amostra de CA Cl-Fe observou-se uma banda característica em 478 cm^{-1} que se refere ao estiramento da ligação de Fe-O referente a magnetita. Para a amostra de CA Cl-Ti também houve o aparecimento de duas bandas características em 673 e 474 cm^{-1}, que se refere a presença do Atanásio e a vibração do estiramento Ti-O-Ti, respectivamente.

Na Figura 2 podemos verificar os resultados obtidos por TGA para as propostas obtidas neste trabalho em comparação com a celulose não funcionalizada (CA pura).

Figura 2: TGA das amostras sintetizadas. (**A**) CA Pura; (**B**) CA Cl; (**C**) CA Cl-Fe – Neste trabalho e (**D**) CA Cl-Ti – Neste trabalho.

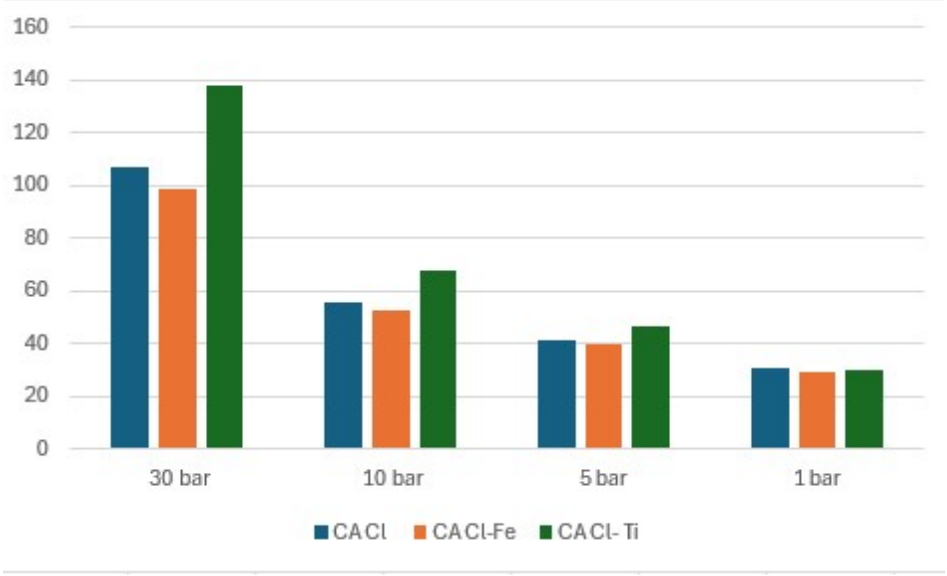


A CA Pura e CA Cl apresentaram dois estágios de degradação, sendo o primeiro atribuído principalmente a água absorvida na superfície da celulose e o segundo estágio atribuído a degradação das fibras celulósicas. A funcionalização da celulose promoveu uma redução da temperatura de degradação do segundo estágio. Para a CA Pura, as temperaturas inicial e final de degradação foram de aproximadamente 225 °C e 600 °C, respectivamente, enquanto para a CA Cl foi observada uma antecipação da curva de degradação, atribuída à presença do grupo amônio ligado à estrutura celulósica, com temperaturas inicial e final de aproximadamente 155 °C e 600 °C, respectivamente.

Já nas amostras de CA Cl-Fe e CA Cl-Ti é perceptível a presença de três etapas de degradação. Os dois primeiros estágios de degradação são similares aos da amostra CA Cl. O que vale ressaltar é que o terceiro estágio acima de 700°C, pode ser referente a ruptura das ligações dos óxidos metálicos que estão incorporados a estrutura da celulose (Fe e Ti).

A Figura 3 demonstra os dados de sorção de CO_2 obtidos para a celulose catiônica antes e após a incorporação das cargas metálicas.

Figura 3: Sorção de CO_2 a 25 °C em diferentes pressões das celuloses Catiônicas.



Por meio dos dados obtidos, pode-se observar que a capacidade de captura de CO_2 seguiu a ordem: CA Cl-Ti > CA Cl > CA Cl-Fe. Os dados mostram que em altas pressões o CA Cl-Ti obteve o melhor resultado que teve 138,20 mg CO_2/g, sendo superior as demais amostras. Entretanto, em baixas pressões, essa diferença foi menos perceptível, com a amostra CA Cl-Fe apresentando resultados próximos aos das demais amostras. Esse comportamento indica que a incorporação de TiO_2 pode favorecer a captura de CO_2 a altas pressões, possivelmente devido ao aumento da interação entre o CO_2 e os sítios disponíveis na estrutura do material.

5. Conclusões

Pode-se concluir por meio dos resultados apresentados nesse trabalho, que os materiais propostos foram devidamente obtidos e apresentaram estabilidade térmica adequada. Os testes de sorção evidenciaram o potencial do CA Cl-Ti para aplicação em processos de captura em altas pressão. Desta forma, os resultados indicam que a modificação realizada pode contribuir para o aprimoramento da capacidade de captura do material.

6. Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todo o apoio para a realização do trabalho, em especial a financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pelo financiamento da pesquisa (***FINEP - 01.23.0533.00***), a PUCRS e aos Laboratórios LABCEMM, LIMPPM e ao LOR. Franciele. L.Bernard agradece ao CNPq pela concessão da Bolsa de Produtividade em Pesquisa (PQ).

7. Referências

1. Geweda, A. E., Zayed, M. E., Yusuf, M. & Alquaity, A. B. S. Mitigating CO 2 emissions : A review on emerging technologies / strategies for CO 2 capture. **118**, (2025).
2. Liu, R. *et al.* Advances in Post-Combustion CO 2 Capture by Physical Adsorption: From Materials Innovation to Separation Practice. *ChemSusChem* **14**, 1428–1471

(2021).

3. Grzybek, P., Dudek, G. & van der Bruggen, B. Cellulose-based films and membranes: A comprehensive review on preparation and applications. *Chem. Eng. J.* **495**, 153500 (2024).
4. Xie, H. *et al.* Effect of the occurrence state of magnesium in talc on the adsorption of Pb(II). *J. Alloys Compd.* **887**, 161288 (2021).
5. Claverie, M. *et al.* Synthetic Talc and Talc-Like Structures: Preparation, Features and Applications. *Chem. – A Eur. J.* **24**, 519–542 (2018).