

Desenvolvimento de Adsorventes Para Captura de CO₂ Baseados em Líquidos Iônicos Dicatônicos Imobilizados em SBA-15 Obtida a Partir de Resíduos Agroindustriais

Everton A Motta¹; Evandro A Duarte²; Ingrid Pinto^{1,2}, Leonardo dos Santos¹; Franciele Bernard^{1,2}; Sandra O Einloft^{1,2}

¹ Escola Politécnica da Pontifícia Católica do Rio Grande do Sul - PUCRS.

² Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da PUCRS.

Everton.alberto@edu.pucrs.br

Palavras-Chave: Materiais Mesoporosos, Captura de CO₂, Sílica.

1. INTRODUÇÃO

Com as emergentes atividades antropogênicas, principalmente no que se diz respeito aos setores industriais e produtivos, surge também a necessidade de mitigar os impactos dessas atividades. As emissões de CO₂ são uma característica comum em diversos pontos do setor produtivo e, também, industrial, de forma direta ou indireta. O dióxido de carbono (CO₂), é o principal e mais nocivo gás responsável pelo efeito estufa, e sua emissão excessiva na atmosfera terrestre impede a dissipação do calor para o espaço, resultando no aumento da temperatura média global e, consequentemente, na alteração dos padrões climáticos. Dados da NOAA mostram que a concentração de CO₂ aumentou de 340 ppm em 1980 para 424 ppm em 2025 (Lan Tans, & Thoning, 2025).

Dentre as técnicas comumente empregadas industrialmente, está a absorção química por aminas. Entretanto, conforme evidência Qingyang Lin *et al.* (2022), a alta demanda de energia para a etapa de regeneração da amina, sua degradação causada por compostos presentes na corrente do gás, o que compromete sua eficiência, a corrosão dos equipamentos devido à natureza da solução, bem como a toxicidade de alguns tipos de aminas, ressalta a importância de pesquisas voltadas novas alternativas mais sustentáveis e eficientes. Um método que vem ganhando atenção é a utilização de líquidos iônicos catiônicos, sais líquidos à temperatura ambiente contendo íons catiônicos. Estes compostos são comumente imobilizados em suportes físicos, como por exemplo o SBA-15. Apesar da viscosidade desses líquidos serem alta, o que acaba preenchendo os poros livres do suporte e diminuindo a área superficial do suporte, os líquidos iônicos dicationicos aumentam a seletividade da molécula do CO₂ frente a outros gases, melhorando a captura seletiva pelo adsorvato imobilizado.

Um caminho possível é a captura seletiva por adsorção utilizando materiais mesoporosos à base de sílica (SiO₂), como o *Santa Barbara Amorphous-15* (SBA-15). Essa opção é interessante,

pois existem rotas de síntese bem consolidadas em que é possível utilizar alguns subprodutos agroindustriais de baixo valor agregado para sua obtenção, como a casca do arroz (*Oryza sativa*) e o bagaço da cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*).

O estado do Rio Grande do Sul é o maior produtor de arroz do Brasil, dados recentes do Instituto Rio Grandense do Arroz (IRGA), 768.873 mil hectares de plantio de arroz foram colhidos na safra de 2025. Além disso, segundo o 4º levantamento da safra de 2024/25 da Companhia Nacional de Abastecimento (Conab), 677 milhões de toneladas de cana-de-açúcar foram colhidas, o que ressalta a posição do Brasil como líder mundial de produção.

Neste estudo, foi utilizado os subprodutos casca de arroz (CA) e bagaço da cana-de-açúcar (BC) para, através do método sol-gel, sintetizar o suporte SBA-15 e funcionalizá-lo com 10% e 20% dos respectivos líquidos iônicos dicatíônicos DIL_2Cl e DIL_2Br e estudar os potenciais de adsorção do CO₂.

2. MATERIAIS

Casca de arroz (*Oryza sativa*), bagaço da cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*), hidróxido de sódio (NaOH, ≥ 95.0 %, Sigma-Aldrich, Alemanha), ácido clorídrico 12M (HCl, ≥ 37 %, Sigma-Aldrich, Alemanha), Poli(etilenoglicol) (Pluronic P-123, Sigma-Aldrich, U.S.A), água tipo II (H₂O destilada).

3. MÉTODOS

3.1. Extração e Purificação da Sílica a Partir das Matérias Primas.

Inicialmente, as matérias primas foram calcinadas a 550 °C por 2 horas em uma mufla. Em seguida, 11,19 g de cinzas foram purificadas para remoção de metais alcalinos e alcalinos terrosos, utilizando uma solução ácida de 4,2 mL de HCl 1M, e mantido sob agitação constante a 80 °C por 2 horas.

3.2. Síntese do SBA-15 pelo Método Sol-gel.

Foi preparada uma solução de hidróxido de sódio, na qual foi adicionada a cinza tratada, para a extração do silicato de sódio, precursor utilizado para a síntese do SBA-15 CA (obtida a partir

da casca de arroz) e SBA-15 BC (obtida a partir do bagaço de cana-de-açúcar). Em seguida, em um balão de fundo redondo com agitação constante, foi diluído 2 g do surfactante Pluronic Poli(etilenoglicol) em solução ácida de 2 mL de HCl mais 50 mL de água destilada até ficar uma solução homogênea. Para uma formação de uma rede mesoporosa mais ordenada, a solução final passou por um período de envelhecimento em um reator autoclave de aço inoxidável revestido com teflon a 100 °C por 6 horas. Por fim, com a solução sol-gel foi calcinada a 550 °C por 4 horas a fim de remover o molde.

3.3. Imobilização Física do Líquido Iônico DIL_2Cl nos SBA-15 CA e SBA-15 BC.

Foi utilizado 20% da massa (0,18 g) do DIL_2Cl (fig. 2). Para tal, o DIL foi dissolvido em uma pequena quantidade de diclorometano e adicionado gota a gota ao suporte seco. A mistura foi realizada manualmente usando um pistilo e um gral. Após a impregnação, o solvente restante foi removido em uma estufa a 100 °C durante 1 hora. Após seco foi realizado os testes de sorções.

3.4. Imobilização Química do Líquido Iônico.

Foi utilizado 10% da massa (0,17 g) do DIL_2Br (fig. 3), previamente seco, para imobilização no SBA-15 CA e SBA-15 BC. Utilizou-se um sistema de refluxo com 10 mL de tolueno.

3.5. Caracterização do SBA-15 CA e BC.

As bandas dos grupos funcionais das amostras foram obtidas por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) utilizando o equipamento FTIR PerkinElmer Spectrum Three, com um sensor de reflectância total atenuada universal (UATR-FTIR).

Para observar o ambiente químico das amostras sintetizadas, ligados a outros átomos de oxigênio e hidrogênio presentes nas paredes mesoporosas, foi feito o RMN das amostras SBA-15 BC e SBA-15 CA.

A área superficial do adsorvente foi analisada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), enquanto o volume e o tamanho dos poros foram determinados pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH), ambos utilizando o Quantachrome New - Surface Area & Pore Size Analyzer (Tabela 1).

Micrografias por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) foram feitas no laboratório de microscopia Laboratório Central de Microscopia e Microanálises (LabCemm) da PUCRS (Tecnai G2 T20 FEI operando a 200 kV) (Figuras 4 e 5).

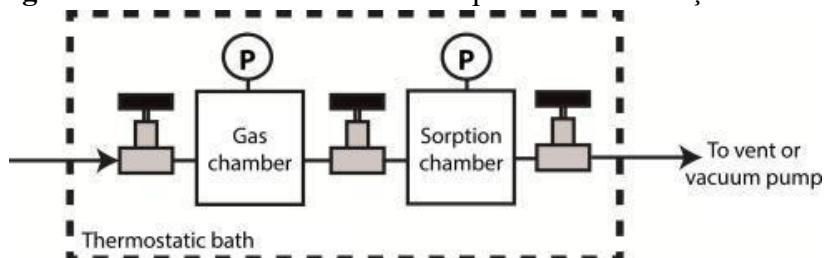
3.6. Caracterização do SBA-15 BC e SBA-15 CA Funcionalizado.

A análise termogravimétrica (TGA) do SBA-15 BC e SBA-15 CA foi realizada em atmosfera inerte (nitrogênio) utilizando o TA Instruments Discovery SDT 650 para confirmar a presença de 10% e 20% dos líquidos iônicos imobilizados no SBA-15 CA e SBA-15 BC (Figura 8).

3.7. Testes de sorção de CO₂.

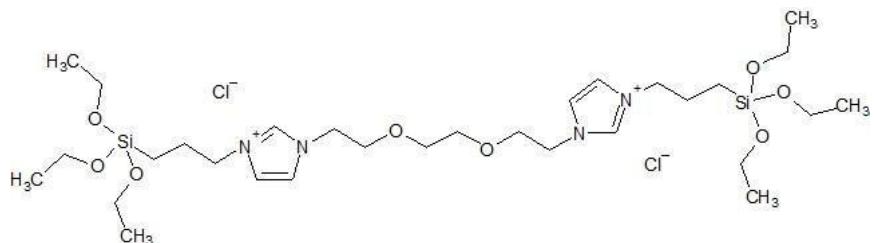
A capacidade de sorção do CO₂ foi avaliada utilizando uma célula de sorção de sólidos (Figura 1), empregando o método de decaimento de pressão (Bernard, et al., 2027). As amostras (~1,0 g) foram desgaseificadas sob vácuo (10⁻³ mbar) durante 1 hora à temperatura ambiente. Os experimentos de sorção de CO₂ foram realizados em pressão de 0,1 MPa e 25 ° C.

Figura 1 - Célula de sólido utilizado para os testes sorções de CO₂.



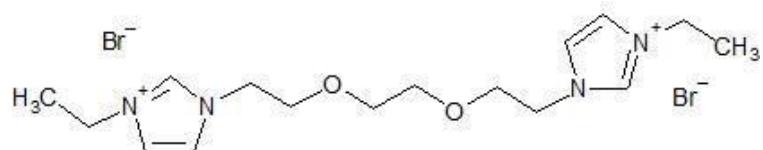
Fonte: F.L. Bernard, *et al.* (2017).

Figura 2 - Estrutura Química do DIL_2Cl impregnado no SBA-15 CA e BC.



Fonte: Duarte *et al.* (2024).

Figura 3 - Estrutura Química do DIL_2Br enxertado no SBA-15 CA e BC.



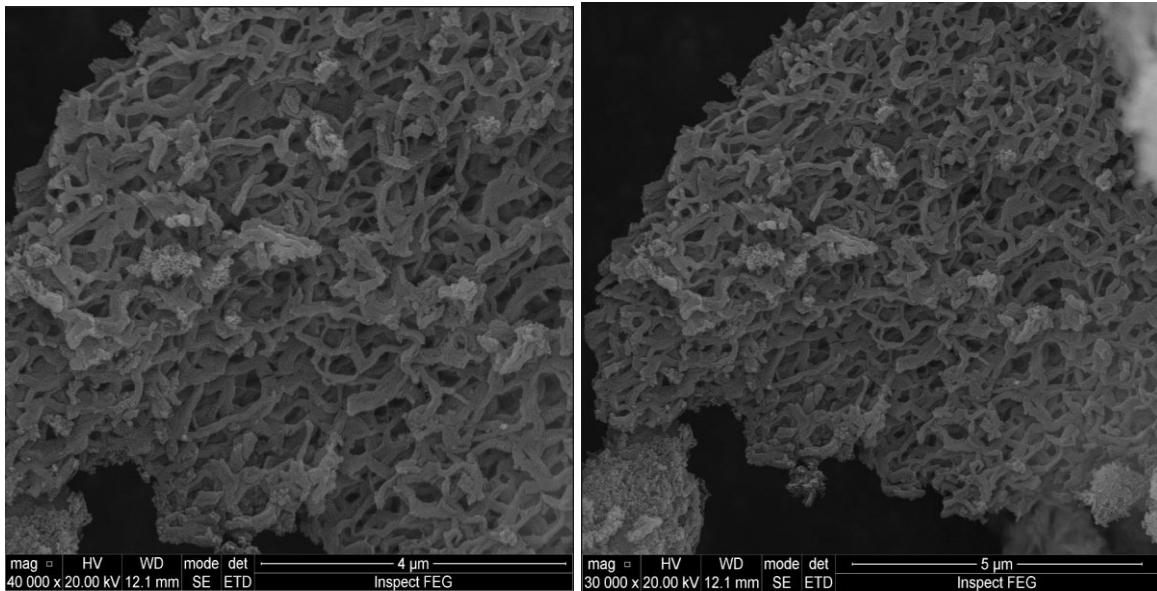
Fonte: Duarte *et al.* (2024).

4. RESULTADOS

4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão de Emissão de Campo (MEV-FEG).

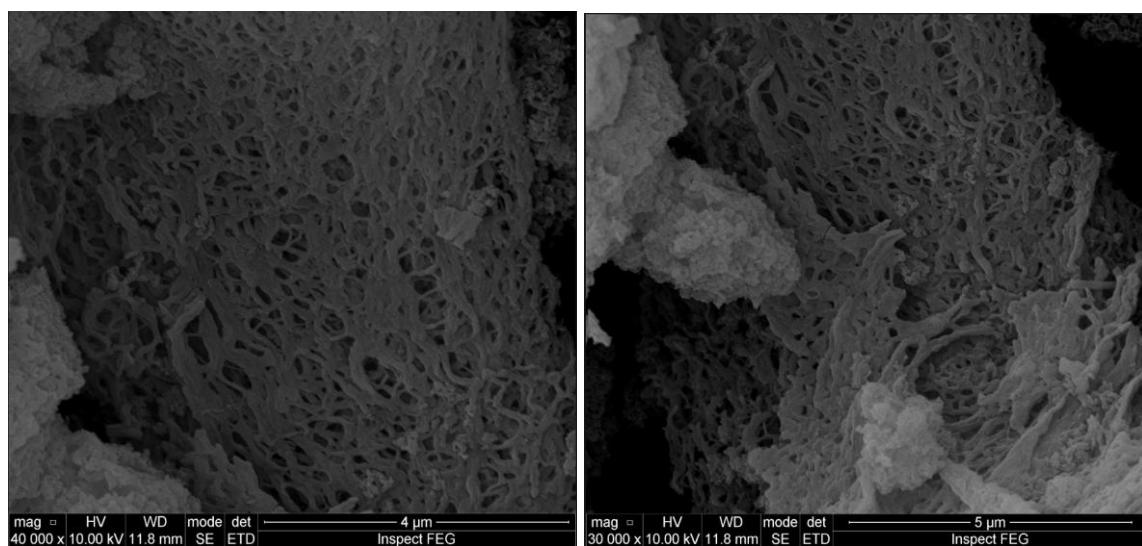
Através da síntese utilizando o surfactante P-123, obtivemos uma morfologia típica do SBA-15 (Figuras 4 e 5), estrutura hexagonal ordenada com poros unidimensionais em forma de canais. Essa morfologia foi semelhante com a de A. Silva, *et al* (2021), que também observaram a formação de micropartículas hexagonais alongadas para este material mesoporoso. A análise comparativa sugere que o uso da cinza de casca de arroz e de bagaço de cana-de-açúcar como fonte de sílica não alterou significativamente a morfologia esperada do SBA-15.

Figura 4 - Micrografias MEV do SBA-15-BC em alta ampliação (40.000x e 30.000x).



Fonte: Autor (2025).

Figura 5 - Micrografias MEV do SBA-15-CA em alta ampliação (40.000x e 30.000x).

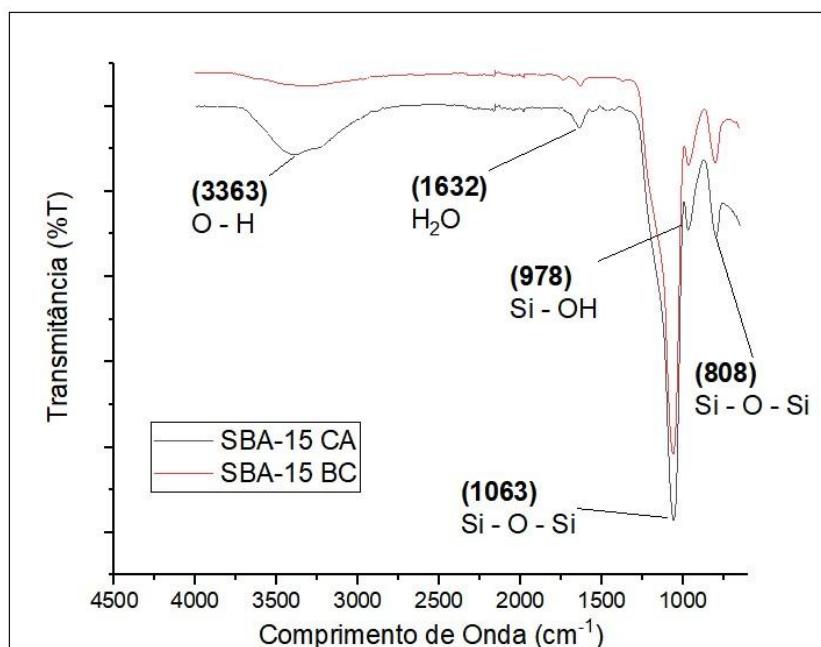


Fonte: Autor (2025).

4.2. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

O FTIR das amostras sintetizadas a partir da casca de arroz e bagaço da cana-de-açúcar (Figura 6) forneceram informações relevantes a respeito de suas estruturas moleculares. A banda em 3363 cm^{-1} é característica das ligações de hidroxilos (O-H) presentes na amostra. Em 978 cm^{-1} refere-se ao alongamento da O-H do grupo silanol. A fisssorção da água (H_2O) é observada na banda 1632 cm^{-1} , enquanto o grupo silanol (Si-O-Si) é apontado em 1063 cm^{-1} e 808 cm^{-1} . As bandas obtidas foram comparadas ao de Mahendran S. *et al.* (2025) e Borodko *et al.* (2005) e mostraram a presença dos grupos radicais característicos do SBA-15, sugerindo que ambas as sínteses foram bem-sucedidas.

Figura 6 - FTIR do SBA-15 CA e SBA-15-BC.



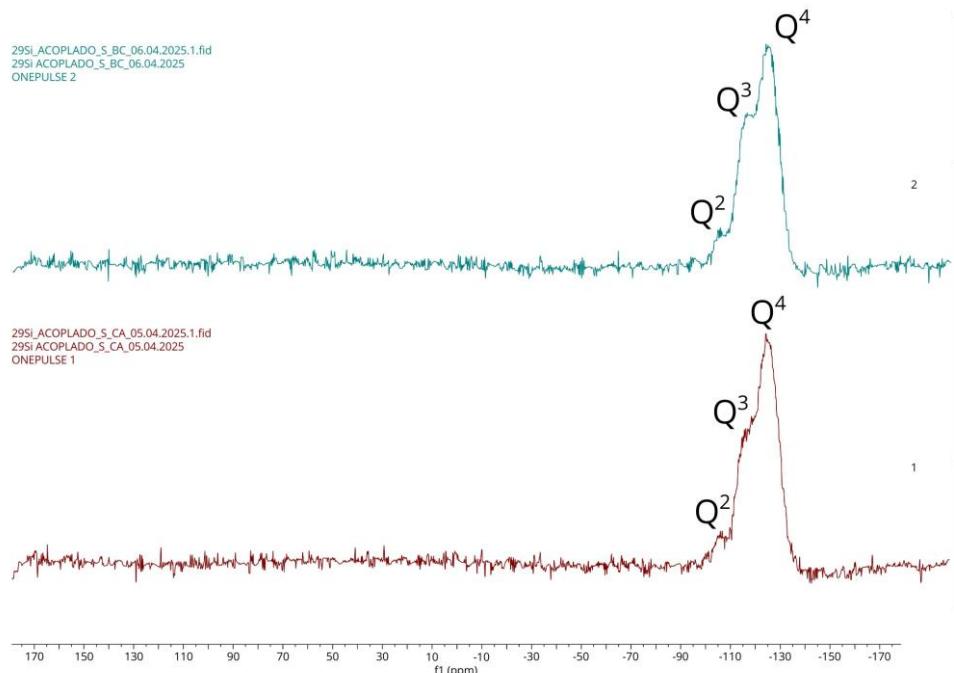
Fonte: Autor (2025).

4.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

O espetro de RMN do ^{29}Si (Figura 7) revelou o ambiente químico dos átomos de silício na estrutura dos materiais SBA-15 CA e BC. A atribuição dos picos à notação Q^n , onde 'n' indica o número de ligações de siloxano (Si-O-Si) a um átomo de silício, permite compreender a estrutura da rede e a presença de grupos silanois. Comparando os resultados com a literatura

(Basso *et al.*, 2020), ambas as amostras SBA-15 CA e BC apresentaram um pico principal em -120 ppm, atribuído ao Q⁴. Isso indica que a maior parte da estrutura mesoporosa é composta por silício bem condensado, não havendo silanois isolados. No entanto, o SBA-15 CA mostrou um pico Q³ mais discreto em -110 ppm, sugerindo a presença de silanois isolados ou vicinais. Já o pico menor no sítio Q² indica a presença de poucos silanois geminais. Esses resultados sugerem que, embora a estrutura de sílica tenha sido formada com sucesso, ela não está 100% condensada, o que é uma característica comum em materiais mesoporosos, conforme descrito por Oliveira Santos (2020).

Figura 7 - Espectro de RMN ²⁹Si dos SBA-15 BC e CA.



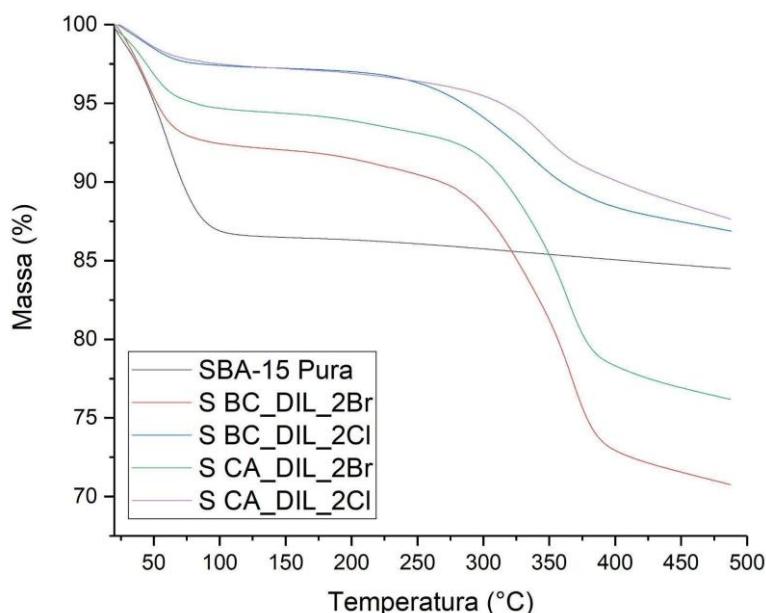
Fonte: Autor (2025).

4.4. Análise Termogravimétrica (TGA).

Na Figura 8, são apresentados os dados de degradação térmica das amostras de SBA-15 pura e com a adição de líquido iônico, pelos métodos de impregnação e por enxerto. No qual, pode ser visto que nas amostras de SBA-15 pura, apresenta um único pico de degradação térmica que está vinculado a remoção de umidade adsorvida pelo suporte. Nos adsorventes com 10% de líquido iônico enxertado, SBA-15 BC_DIL_2Cl e SBA-15 CA_DIL_2Cl, é observado dois

picos de decaimento de massa, o primeiro é atribuído a remoção da umidade adsorvida no material entre 20 e 150 °C e o segundo entre 150 e 450 °C é vinculado ao conteúdo orgânico que compõe o DIL_2Cl. Assim, foi possível determinar a quantidade de líquido iônico que foi enxertado ao material pela perda de massa do segundo decaimento, no qual, o SBA-CA_DIL_2Cl apresentou perda de massa de 10,3% e o SBA-15 CA_DIL_2Cl, 9,8%. Nos adsorventes que tiveram 20% de líquido iônico impregnado, também observa-se dois decaimentos de massa das SBA-15 BC_DIL_2Br e SBA-15 CA_DIL_2Br, no qual o primeiro decaimento de massa é relativo a perda de umidade pelos adsorventes e o segundo é relativo a perda de massa do conteúdo orgânico que compõe o DIL_2Br. Analisando o segundo decaimento de massa, assim como nas amostras enxertadas, observa-se que a amostra S BC_DIL_2Br teve uma perda de massa de 20,5% e S CA_DIL_2Br teve uma perda de massa de 18,1%. Confirmado uma boa impregnação do líquido iônico nos adsorventes de SBA-15 BC e CA.

Figura 8 - Curvas termogravimétricas do suporte puro e imobilizados.



Fonte: Autor (2025).

4.5. Análise Superficial BET.

Com base na Tabela 1, a análise de superfície BET demonstrou que o SBA-15 sintetizada a partir do bagaço de cana-de-açúcar (SBA-15 BC) possui uma área superficial significativamente maior ($731 \text{ m}^2/\text{g}$) e um volume de poros superior ($2,394 \text{ cm}^3/\text{g}$) em comparação com a SBA-15 obtida da casca de arroz (SBA-15 CA), que apresentou valores de $611 \text{ m}^2/\text{g}$ e $1,582 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente. O tamanho dos poros foi similar para ambas as amostras, sugerindo que embora a porosidade do SBA-15 BC seja maior, as dimensões dos canais mesoporosos são praticamente iguais. Embora, as cinzas da casca de arroz possuam maior quantidade de sílica quando comparada com as cinzas do bagaço da cana-de-açúcar (Singh *et al*, 2020), outras variáveis como, calcinação, impurezas e teor de sílica bruta presente nas matérias primas são fatores a serem estudados em futuros trabalhos.

Tabela 1 - Resultados da análise BET das amostras SBA-BC e SBA-CA.

Amostra	Área Superficial (m^2/g)	Volume dos Poros (cm^3/g)	Tamanho dos poros (nm)
SBA-15 BC	731,010	2,394	4,218
SBA-15 CA	610,924	1,582	4,223

Fonte: Autor (2025).

4.6. Testes de Sorções de CO_2 .

Com base na Tabela 2, os testes de sorção de CO_2 indicam que a SBA-15 sintetizada com bagaço de cana-de-açúcar (BC) apresentou uma maior capacidade de captura de CO_2 em todas as suas variações (puro, @IL e +IL) se comparada às amostras de SBA-15 obtidas da casca de arroz (CA). O melhor desempenho foi do SBA-BC puro, que capturou $59,42 \text{ mgCO}_2/\text{g}$ de CO_2 . Embora a funcionalização tenha resultado em uma pequena diminuição na capacidade de sorção para as amostras de BC, a performance delas permaneceu superior a todas as amostras de CA. Esse resultado pode ser associado a sua maior área superficial e porosidade (tabela 1) com o CO_2 . O SBA-15 CA mostrou um desempenho consistentemente inferior em todas as modificações. A redução da sorção de CO_2 nos suportes com adição de líquido iônico ocorreu como esperado, devido à ocupação dos poros. Os líquidos iônicos adicionados pelas diferentes

formas têm características específicas para serem seletivos ao CO₂, como foi avaliado no estudo de Duarte *et al.* (2024). O que deve tornar os adsorventes mais seletivos ao gás, quando comparado a outros gases em uma mistura.

Tabela 2 - Médias e desvios padrões das duplicatas referentes à capacidade de captura de CO₂ (mgCO₂/g) pelas diferentes amostras.

Amostra	Média CO ₂ Capturado (mgCO ₂ /g)	Desvio Padrão (mgCO ₂ /g)
SBA-BC	59,42	0,02
SBA-BC+DIL_2Br	58,59	0,24
SBA-BC+DIL_2Cl	50,30	0,14
SBA-CA	48,80	0,72
SBA-CA+ DIL_2Br	46,58	9,57
SBA-CA+DIL_2Cl	47,53	5,16

Fonte: Autor (2025).

5. CONCLUSÕES

No presente trabalho, o adsorvente mesoporoso SBA-15 foi sintetizado com sucesso a partir da rota sol-gel, utilizando a sílica extraída da casca de arroz e do bagaço da cana-de-açúcar e, posteriormente, purificada com ácido. O FTIR de ambas as amostras, juntamente com a comparação de dados obtidos por outros autores, confirmou a presença de grupos funcionais característicos do SBA-15. A análise de RMN mostrou os grupos funcionais do ambiente químico, confirmando a estrutura e arranjo da sílica presente do material mesoporoso. As micrografias MEV mostraram a morfologia de canais ordenados alongados, os poros, característicos do SBA-15. A análise BET mostrou que o SBA-15 BC possui uma maior área superficial e maior volume dos poros, quando comparado com o SBA-15 CA. Já a funcionalização dos suportes foram confirmados pela perda de massa observada no TGA. Por fim, a análise dos testes de adsorção de CO₂ sugeriu que o SBA-15 sintetizado a partir do bagaço

da cana-de-açúcar, devido a sua maior área superficial e maior volume de poros, tem uma capacidade de sorção superior ao sintetizado a partir da casca do arroz. Além disso, os SBA-15 CA e BC funcionalizados tiveram uma média de captura menor de CO₂ quando comparado com os puros. Porém esse resultado já era esperado, uma vez que os DIL estão ocupando os poros do suporte ao passo que aumentam a seletividade do SBA-15 com o CO₂ frente a outros gases, como nitrogênio, conforme previamente relatado na literatura. Em suma, esse estudo reforça o grande potencial do SBA-15 sintetizado a partir da reutilização de resíduos de baixo valor agregado como um adsorvente promissor para a captura do CO₂.

AGRADECIMENTOS

1. Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).
2. Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) da PUCRS.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- LAN TANS; THONING. **Global Monitoring Laboratory**. NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration). 2025. Disponível em: <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/>. Acesso em: 19 set. 2025.
- EVANDRO DUARTE *et al.* **CO₂ Capture Using Silica-Immobilized Dicationic Ionic Liquids With Magnetic and Non-magnetic Properties**. Heliyon, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e29657>
- Qingyang Lin *et al.* **Technical Perspective of Carbon Capture, Utilization, and Storage, Engineering**, Volume 14, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.12.013>
- BERNARD, Franciele L. *et al.* **Development of Inexpensive Cellulose-based Sorbents for Carbon Dioxide**. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20190361s20170182>

- OLIVEIRA SANTOS *et al.* **Effect of Microwave Irradiation on the Structural, Chemical, and Hydrophilicity Characteristics of Ordered Mesoporous Silica SBA-15.** *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Dordrecht, v. 94, n. 3, p. 708-718, 2020.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05219-w>
- COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (Conab). **Safra 2024/25 de cana-de-açúcar encerra com produção estimada em 676,96 milhões de toneladas.** 17 abr. 2025. Disponível em:
<https://www.gov.br/conab/pt-br/assuntos/noticias/safra-2024-25-de-cana-de-acucar-encerra-com-producao-estimada-em-676-96-milhoes-de-toneladas>. Acesso em: 19 set. 2025.
- COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (Conab). **Safra de Cana-de-Açúcar.** [2025]. Disponível em:
<https://www.gov.br/conab/pt-br/atuacao/informacoes-agropecuarias/safras/safrade-cana-de-acucar>. Acesso em: 19 set. 2025.
- SILVA, A. *et al.* **Synthesis and Structure of Pyridine-functionalized Mesoporous SBA-15 Organosilicas and Their Application for Sorption of Diclofenac.** *Journal of Solid State Chemistry*, Amsterdam, 2018.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.10.006>
- BARROS NETO, M. *et al.* **CO₂ capture with mesoporous silicas modified with amines by double functionalization: assessment of adsorption/desorption cycles.** *Materias*, Vol. 11, n. 6, p. 887-906, 2018.
DOI: <https://doi.org/10.3390/ma11060887>
- BORODKO, Y. *et al.* **Structure Sensitivity of Vibrational Spectra of Mesoporous Silica SBA-15 and Pt/SBA-15.** *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 37, p. 17386-17390, 2005.

DOI: <https://doi.org/10.1021/ja110791d>

- BASSO, A. M. et al. **Tunable Effect of the Calcination of the Silanol Groups of KIT-6 and SBA-15 Mesoporous Materials.** Applied Sciences, v. 10, n. 3, p. 970, 2020.
DOI: <https://doi.org/10.3390/app10030970>
- SINGH, Jyoti et al. **Utilization of secondary agricultural products for the preparation of value added silica materials and their important applications: a review.** Journal of Sol-Gel Science and Technology, v. 96, n. 1, p. 15-33, 2020.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05353-5>.