

Desenvolvimento de Celulose Catiônica para a Captura de CO₂.

Henrique de Quadros Scholer¹; Leonardo Moreira dos Santos²; Franciele Bernard^{1,2}; Sandra Einloft^{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: Celulose, Funcionalização, Sorção de CO₂

1. Introdução

A captura de dióxido de carbono (CO₂) proveniente de grandes fontes estacionárias é de grande relevância, tanto pela possibilidade de sua reutilização quanto pelos benefícios ambientais associados, especialmente devido aos crescentes desafios impostos pelas mudanças climáticas. Nesse contexto, além do aprimoramento de solventes e adsorventes já disponíveis, o desenvolvimento de novos materiais para a separação seletiva do CO₂ aparece como uma prioridade na área de captura.

A celulose é um polissacarídeo complexo e o principal componente estrutural das paredes celulares das plantas. É o polímero orgânico mais abundante na Terra¹ constituindo uma parte significativa do peso seco das plantas, especialmente em madeira, algodão e outros materiais vegetais fibrosos. Como biopolímero, a celulose desempenha um papel crucial no fornecimento de integridade estrutural e rigidez às plantas, ajudando-as a manter sua forma e resistir ao estresse mecânico. Nos últimos anos, a celulose ganhou mais interesse devido à sua biocompatibilidade, biodegradabilidade, valor econômico, altas propriedades mecânicas, grande área de superfície, não toxicidade e renovabilidade, tornando-se uma alternativa ecológica aos materiais sintéticos em muitas aplicações². No entanto, sua alta cristalinidade também a torna insolúvel em água e muitos solventes orgânicos devido à presença de ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares³.

Os materiais de celulose e seus derivados estão sendo cada vez mais usados em várias aplicações, incluindo a indústria médica e farmacêutica, como curativos, administração de medicamentos e aglutinantes de comprimidos; a indústria de papel e celulose; biocombustíveis; e bioplásticos. Eles também estão sendo explorados em outras indústrias, como têxteis, adesivos, revestimentos, alimentos e produtos biodegradáveis^{1,2}.

A celulose tem uma ampla gama de aplicações em vários setores devido às suas propriedades únicas. Essas aplicações demonstram a versatilidade e a importância da celulose, principalmente na busca por práticas mais sustentáveis. Algumas aplicações importantes incluem biocombustíveis, bioplásticos, construção, cosméticos e cuidados pessoais (como loções, cremes e xampus, onde funciona como espessante, estabilizador e emulsificante), indústria alimentícia, nanocelulose, indústria de papel e celulose, produtos farmacêuticos (na formulação de comprimidos e cápsulas como aglutinante e enchimento), embalagens sustentáveis e têxteis (incluindo algodão, linho e rayon)⁴.

Estudos vêm sendo realizados para potencializar as características da celulose e entre eles está a sua funcionalização com estruturas iônicas para aplicação em processos de captura e transformação de CO₂.

Neste contexto, este estudo tem como objetivo funcionalizar a celulose com o cátion amônio quaternário e realizar sua caracterização, além de avaliar o efeito dessa modificação na capacidade de captura de CO₂, em comparação com a celulose não funcionalizada. Para tal técnicas como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV -FEG), Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Análise Termogravimétrica (TGA) e a técnica de decaimento de pressão para avaliação da capacidade de captura de CO₂ foram empregadas.

2. Material e Métodos

Na tabela estão listados todos os solventes e reagentes que foram utilizados para o desenvolvimento deste trabalho.

Figura1: Tabela com os dados dos materiais utilizados.

| Produto | Origem | Pureza (%) |
|---|---------------|------------|
| Celulose Micro Cristalina | Sigma-Aldrich | |
| Cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamonio (EPTMAC) | Sigma-Aldrich | ≥ 90 |
| Ureia | Synth | 99 |
| NaOH | Dinâmica | 98 |
| Álcool Metílico | NEON | 99,8 |

2.1. Preparo da celulose Modificada

Para realizar a modificação da celulose, adiciona-se 3,78 g de celulose em 150 mL de uma solução de NaOH 1,5 mol. L⁻¹ contendo 1 g de ureia, resfriasse a mistura a -14 °C por 1 hora e, em seguida ajustasse a temperatura para -2 °C. Nesta temperatura, deve-se agitar a mistura reacional por 10 mim para promover a dissolução da celulose. Logo após a dissolução, eleva-se a temperatura para ~25 °C e adicionasse 26,67 g (175,8 mmol) de Cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamonio (EPTMAC). Quando todo o EPTMAC for adicionado deve-se manter a mistura reacional a 60°C sob agitação por 3 h. Ao final da reação, a mistura deve ser vertida em 300 mL de metanol para precipitar CA-Cl. Por último, deve-se lavar os precipitados com uma mistura 1:1 de metanol / água destilada para atingir pH neutro e deve-se secar a CA-Cl a 50°C sob vácuo.

2.2. Caracterização

A Celulose e Celulose Modificada foram caracterizadas por RMN de ¹³C no estado sólido para confirmar a estrutura, microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) para avaliar a morfologia, análise termogravimétrica (TGA) para avaliar a estabilidade e comportamento térmico e foi avaliado a capacidade de sorção dos materiais.

Os materiais obtidos foram caracterizados por RMN de ¹³C no estado sólido usando um espectrômetro Bruker Advance DRX -400 a 400 MHz

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas utilizando um equipamento TA Instruments modelo SDT 650. Para as análises foi realizado uma variação da temperatura ambiente até 700°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min em diferentes atmosferas.

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG) foram realizadas em um equipamento FEI Inspect F50 no modo de elétrons secundários (SE). Os filmes foram colocados em um stub cobertos com uma fina camada de ouro.

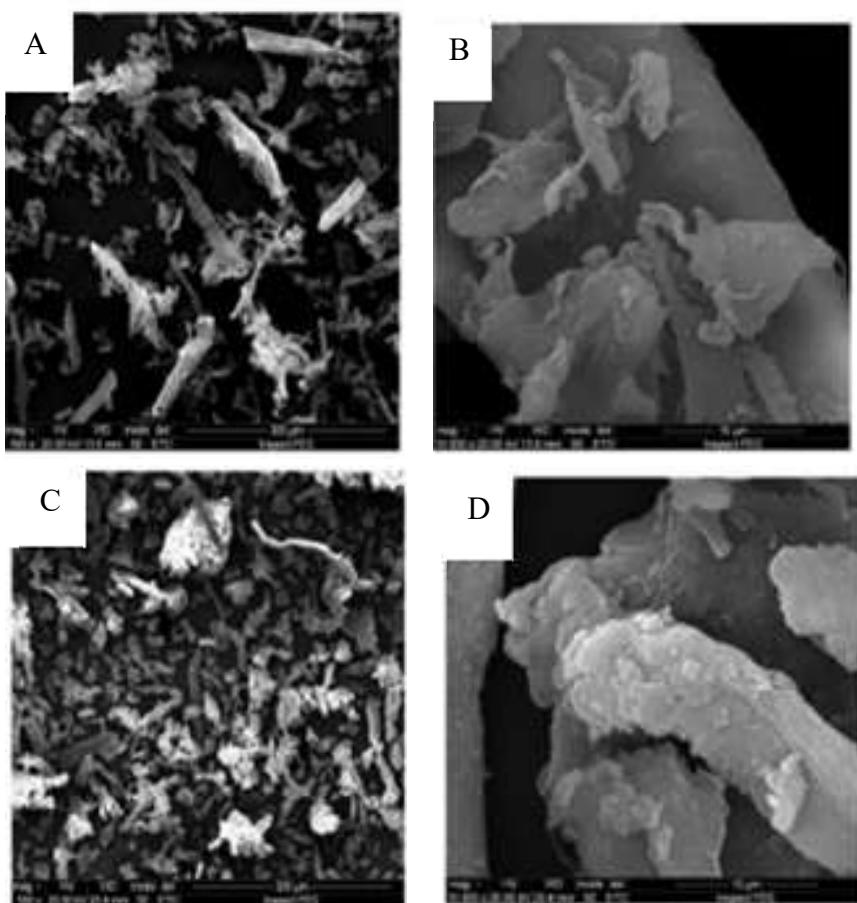
A técnica de decaimento de pressão também foi usada para determinar a capacidade de sorção de CO₂. A célula de câmara-dupla para sorção de gás é similar ao sistema reportado na literatura. Uma descrição detalhada do aparelho de sorção e do procedimento de medição podem ser encontrados em nossos trabalhos anteriores^{5,6}. As amostras (~1,0g) 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 em á pressão de 3 MPa e 25 °C.

3. Resultados e Discussão

3.1. MEV

A morfologia da Celulose não funcionalizada e da Celulose Modificada são mostradas na Fig 2.

Figura 2: Imagens de MEV da Celulose não funcionalizada (A-B); CA-Cl (C-D).

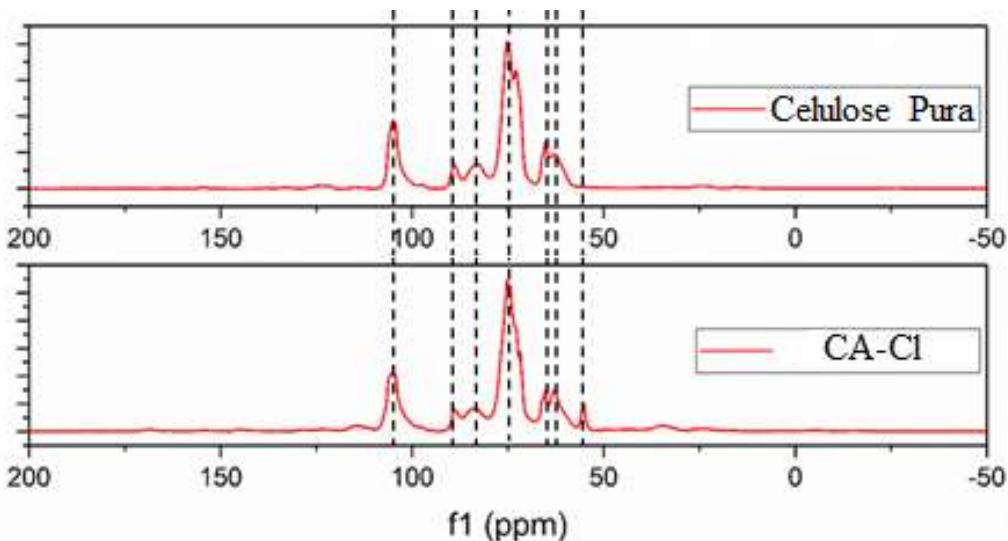


Não foram observadas mudanças significativas na morfologia da superfície das amostras modificadas, em comparação com a celulose não funcionalizadas. Porém, uma maior aglomeração das fibras pode ser observada após a modificação da celulose.

3.2. RMN

Os espectros de RMN de CP-MAS ^{13}C das amostras de Celulose não funcionalizada e Celulose Modificada (CA-Cl) são mostrados na Fig 3.

Figura 3: Espectros de RMN de CP-MAS ^{13}C da celulose e amostras de celulose modificada.

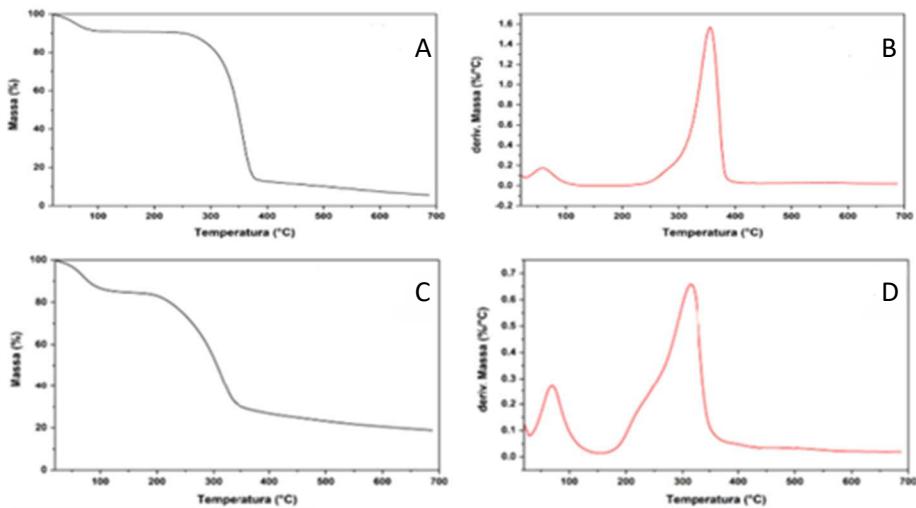


Para todas as amostras foram observados os sinais característicos de celulose nas regiões de 104,5-105,9 ppm atribuído ao C-1 (Carbono), 89,2-83,5 ppm pertencente ao carbono C-4 da ligação glicosídica, 71,6 – 75,2 ppm referente ao C-2, C-3 e C-5 do anel celulósico e sinal 62,6 – 65,4 ppm atribuído ao carbono C-6. A incorporação do cátion amônio na CA-Cl é observada na estrutura da celulose, pois é confirmada pelo surgimento de um novo sinal ~55,3 ppm que referente ao grupo $(CH_3)_3N^{+7}$.

3.3. TGA

As curvas de TGA da celulose e da CA-Cl são mostradas na Fig 4.

Figura 4: Curvas do TGA e derivada para Celulose não funcionalizada (A; B) e CA-Cl (C; D).



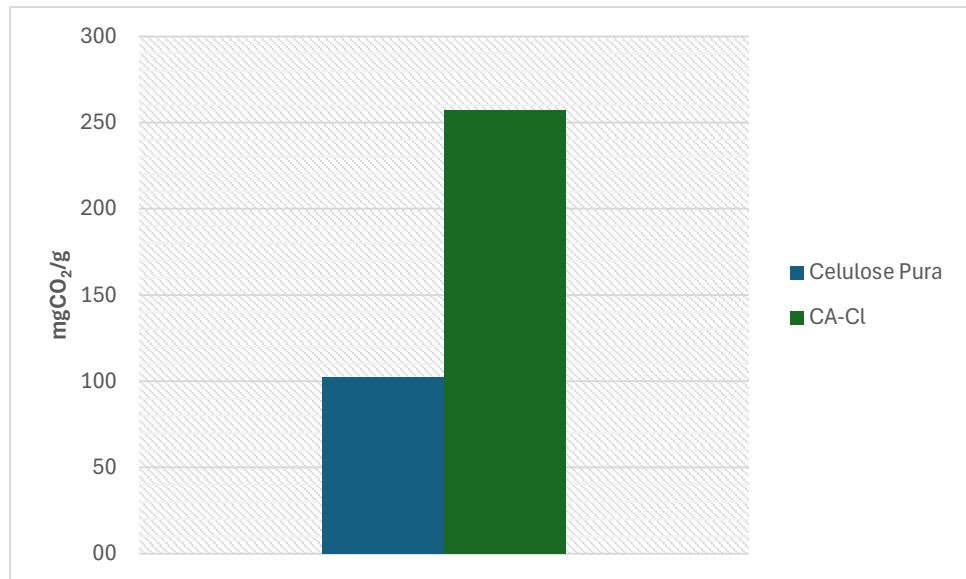
Ambas as amostras apresentaram dois eventos térmicos. Para a celulose o primeiro estágio ($T_{inicial} \sim 30$ °C e $T_{final} \sim 100$ °C) é atribuído à água fisicamente absorvida na superfície da celulose, enquanto o segundo estágio refere-se à degradação das fibras celulósicas ($T_{inicial} \sim 225$ °C e $T_{final} \sim 600$ °C). Para a CA-Cl, o primeiro estágio com $T_{inicial} \sim 30$ °C e $T_{final} \sim 130$

°C, refere-se possivelmente a umidade e solventes residuais presentes nas amostras, já o segundo estágio é atribuído à perda do grupo amônio aliado à degradação da estrutura celulósica (CA-Cl = $T_{inicial} \sim 155$ °C e $T_{final} \sim 600$ °C).

3.4. Capacidade de Sorção

Os resultados experimentais de capacidade de sorção de CO_2 para celulose em comparação com a celulose modificada é mostrado na Fig 5.

Figura 5: Sorção de CO_2 obtida para a Celulose não funcionalizada e CA-Cl.



Uma tendência de aumento na capacidade de sorção de CO_2 foi observado na celulose modificada. A celulose apresenta grupos polares (éter, éster e grupos hidroxila) que possuem afinidade com o CO_2 , no entanto a inserção do cátion amônio na estrutura da celulose promove o aumento da interação com o CO_2 ⁸⁻¹⁰. O valor de capacidade de sorção de CO_2 para a celulose foi de 102,4 mgCO₂/g a 3 MPa, enquanto para a CA-Cl os valores de sorção obtidos pela celulose funcionalizada foi de 257,0 mgCO₂/g a 3 MPa, respectivamente. Este comportamento indica que a ionização da estrutura celulósica por meio da funcionalização, promoveu uma estrutura com maior afinidade ao CO_2 .

Em temperaturas e pressões comparáveis, a amostra CA-Cl apresentou capacidade de sorção do CO_2 superior à de poli (líquidos iônicos) com base de celulose. Por exemplo, para a celulose com $[\text{CelEt}_3\text{N}][\text{PF}_6]$ foi encontrado uma capacidade de sorção do CO_2 de 168 mgCO₂/g a 3 MPa e 25 °C⁹.

4. Conclusões

Podemos concluir através dos resultados obtidos no presente trabalho, que foi realizada a funcionalização da celulose com o cátion amônio quaternário através da análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

Através da análise de MEV, não se observou grandes mudanças na morfologia da superfície da amostra de celulose modificada quando comparados com a celulose não funcionalizada. Notou-se por meio da análise de TGA uma leve redução na estabilidade térmica da celulose após a funcionalização. Em relação a sorção de CO₂ observou um aumento significativo de 150% na capacidade de sorção da celulose com a funcionalização, evidenciando que a inserção do cátion na estrutura da celulose promoveu o aumento da afinidade ao CO₂.

5. Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todo o apoio para a realização do trabalho, em especial a PUCRS e a Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pelo financiamento da pesquisa (FINEP - 01.23.0533.00), juntamente aos Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LABCEMM), ao Laboratório de Inovação em Materiais Porosos Multifuncionais (LIMPPM) e ao Laboratório de Resinas e Organometálicos (LOR).

6. Referências:

1. Aziz, T., Li, W., Zhu, J. & Chen, B. **Developing multifunctional cellulose derivatives for environmental and biomedical applications: Insights into modification processes and advanced material properties.** *Int. J. Biol. Macromol.* 278, 134695 (2024).
2. 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).
3. Qian, W., Texter, J. & Yan, F. **Frontiers in poly(ionic liquid)s: syntheses and applications.** *Chem. Soc. Rev.* 46, 1124–1159 (2017).
4. Rodrigues, D. *et al.* **Synthetic silico-metallic particles-SSMMP-Ni and SSMMP-Ni-IL: CO₂ capture and utilization.** *Fuel* 346, 128304 (2023).
5. 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).
6. Claverie, M. *et al.* **Synthetic Talc and Talc-Like Structures: Preparation, Features and Applications.** *Chem. – A Eur. J.* 24, 519–542 (2018).
7. Etale, A. *et al.* **Synthesis and application of cationised cellulose for removal of Cr(VI) from acid mine-drainage contaminated water.** *AAS Open Res.* 4, 4 (2021).
8. Bernard, F. L. *et al.* **CO₂ capture: Tuning cation-anion interaction in urethane based poly(ionic liquids).** *Polymer (Guildf).* 102, 199–208 (2016).
9. Bernard, F. L. *et al.* **Cellulose based poly(ionic liquids): Tuning cation-anion interaction to improve carbon dioxide sorption.** *Fuel* 211, 76–86 (2018).
10. Bernard, F. L. *et al.* **New cellulose based ionic compounds as low-cost sorbents for CO₂ capture.** *Fuel Process. Technol.* 149, 131–138 (2016).