

Carbonos Mesoporosos Derivados de Biomassa e Funcionalizados com Grupos de Enxofre Para Captura de CO₂

Victor S. Vaz¹, Lorena L. de Carvalho^{1,2}, Rubens L. de F. Filho^{1,2}, Glauro G. Silva^{1,2}, Ana Paula C. Teixeira^{1,2}, Rayane C. F. Silva^{1,2*}.

¹Departamento de Química/ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil.

²Centro de Tecnologias em Nanomateriais e Grafeno/UFMG, Belo Horizonte, Brasil

*rayanec.ferreira@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO - Esse trabalho apresenta a síntese de carbonos mesoporosos a partir de tanino por rota *solvent-free*, seguidos de ativação e funcionalização com tiossulfato de sódio para aplicação na captura seletiva de CO₂. Os materiais obtidos foram caracterizados por diversas técnicas que confirmaram a presença de mesoporos ordenados e grupos funcionais contendo enxofre. O material CPS-3 apresentou a maior área superficial, maior proporção de microporos e o melhor desempenho na adsorção de CO₂. As isotermas revelaram comportamento típico de materiais microporosos, com alta seletividade em relação ao N₂ em baixas pressões, o que é promissor para aplicações em separação de gases. A presença de enxofre contribuiu para aumentar a afinidade pelos sítios adsorptivos. Como perspectivas futuras, estão em andamento análises complementares por XPS e aplicação de modelos matemáticos para aprofundar a compreensão dos mecanismos de adsorção.

ABSTRACT - This work presents the synthesis of mesoporous carbons from tannin by a solvent-free route, followed by activation and functionalization with sodium thiosulfate for application in the selective capture of CO₂. The materials obtained were characterized by several techniques that confirmed the presence of ordered mesopores and functional groups containing sulfur. The CPS-3 material presented the largest surface area, the highest proportion of micropores and the best performance in the adsorption of CO₂. The isotherms revealed typical behavior of microporous materials, with high selectivity towards N₂ at low pressures, which is promising for applications in gas separation. The presence of sulfur contributed to increasing the affinity for the adsorptive sites. As future perspectives, complementary analyses by XPS and application of mathematical models are underway to deepen the understanding of the adsorption mechanisms.

Introdução

O aumento das concentrações de CO₂ na atmosfera, impulsionado por atividades humanas, tem contribuído significativamente para as mudanças climáticas (1,2). Como alternativa para mitigar esse impacto, destaca-se a captura de CO₂ usando carbonos mesoporosos obtidos de biomassas renováveis, como o tanino (3). Taninos são polifenóis vegetais ricos em carbono e grupos funcionais, o que os torna bons precursores para materiais porosos (3). Este trabalho propõe a produção desses materiais por metodologia mecanoquímica, com posterior ativação e funcionalização com tiossulfato de sódio, visando introduzir grupos ricos em enxofre que favoreçam a interação seletiva com CO₂ (4,5 e 6). Os materiais obtidos foram aplicados em estudos de adsorção para avaliar sua eficiência na captura do gás.

Experimental

Carbonos mesoporosos foram obtidos via rota solvent-free a partir de ácido tânico, F127 e tereftaldeído, seguidos de pirólise a 800 °C em N₂. O material (CP) foi ativado e funcionalizado com tiossulfato de sódio em diferentes

proporções, gerando CPS-1, CPS-2 e CPS-3 (4,5,7). As amostras foram caracterizadas por diversas técnicas, e a captura seletiva de CO₂ foi avaliada por isotermas de CO₂ e N₂ a 22 °C, usando a razão q_{CO_2}/q_{N_2} como parâmetro (8).

Resultados e Discussão

Pelos resultados das isotermas de fisissorção em N₂ (Figura 1a), observa-se que os materiais apresentam isotermas tipo IV com histerese H₂, típicas de materiais mesoporosos. As áreas superficiais obtidas foram 544, 442, 734, e 750 m²/g⁻¹ para CP, CPS-1, CPS-2, CPS-3, respectivamente. Logo, a ativação reduziu levemente a área superficial do CPS-1, mas aumentou nos materiais com maior proporção do agente (CPS-2 e CPS-3). A análise BJH (figura 1b) indica ampla faixa de mesoporos (4–10 nm) em todos os materiais, com formação adicional de poros menores (<4 nm) em CPS-2 e CPS-3.

A porosidade dos materiais foi confirmada pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão, figura 1c, que indicaram a presença de mesoporos ordenados, evidenciada pelo padrão de linhas paralelas observado em algumas micrografias. Esse ordenamento também foi corroborado

pelas análises de difração de raios-X em baixo ângulo (figura 1d), que apresentaram picos característicos nessa região, confirmando a estrutura ordenada dos poros. A análise CHNOS mostrou uma redução progressiva no teor de carbono com o aumento do tiosulfato, de 85,5% (CP) para 65% (CPS-3). Os teores de enxofre permaneceram estáveis (~7,4%) nos materiais modificados, indicando a incorporação de grupos funcionais contendo enxofre, como SO_x , C-S, C=S e -COS.

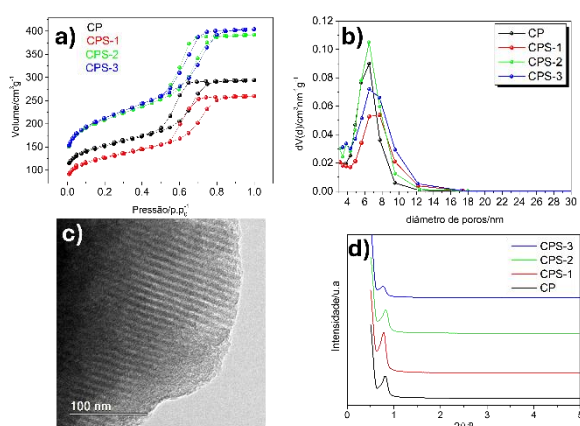


Figura 1. a) Isotermas de fisissorção; b) Distribuição de poros por BJH; c) micrografia de transmissão que representa os materiais de forma geral; d) Difratoogramas de raio-X em baixo ângulo.

Em relação aos resultados de CHNOS os materiais apresentaram uma diminuição progressiva dos teores de carbono 85,5% para CP, 74,1% para CPS-1, 71,7% para CPS-2 e 65% para CPS-3. Quanto aos teores de enxofre, observa-se que os três materiais apresentaram valores muito próximos ~7,4%. Esse enxofre é geralmente associado à introdução de grupos funcionais, tais como SO_x , C-S, C=S, -COS, entre outros (5).

As isotermas de adsorção de CO_2 (0–10 bar, 25 $^\circ\text{C}$) mostram comportamento tipo I, típico de adsorção em microporos com saturação gradual dos sítios ativos. Entre os materiais testados, o CPS-3 apresentou o melhor desempenho, seguido pelo CPS-2, sugerindo que a modificação estrutural aumentou a microporosidade e a afinidade dos grupos funcionais pela adsorção seletiva de CO_2 (5,8).

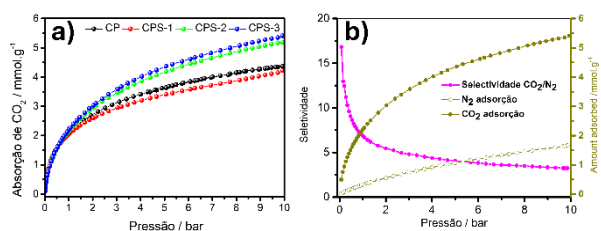


Figura 2. a) Isotermas de adsorção de CO_2 ; b) seletividade.

Os estudos de adsorção de N_2 mostraram que a adsorção de CO_2 é muito superior em toda a faixa de pressão (0–10 bar), resultando em alta seletividade, especialmente em baixas pressões. Essa seletividade decresce com o aumento da pressão, comportamento típico de materiais microporosos com alta afinidade inicial pelo CO_2 . A elevada seletividade em baixas pressões é relevante para aplicações práticas, como processos de separação por membranas (5,8).

Conclusões

Como conclusões, através desse trabalho foi possível sintetizar carbonos mesoporosos a partir de tanino por rota solvent-free, com ativação e funcionalização por tiosulfato de sódio. A modificação aumentou a porosidade e incorporou enxofre, favorecendo a adsorção seletiva de CO_2 . O material CPS-3 se destacou pelo melhor desempenho, especialmente em baixas pressões. Como continuidade, seguem as análises físico-químicas, como XPS, e a aplicação de modelos para elucidar os mecanismos de adsorção, com vistas à publicação científica.

Agradecimentos

Mover FUNDEP (Rota 2030), CNPq, CAPES, FAPEMIG, LABPEMOL, Departamento de Química da UFMG, GRUTAM, CTNANO/UFMG, API-Fapemig, Centro de Microscopia da UFMG.

Referências

1. NOAA, *Greenhouse gases continued to increase rapidly in 2022*, National Oceanic and Atmospheric Administration. Disponível em: <https://www.noaa.gov/news-release/greenhouse-gases-continued-to-increase-rapidly-in-2022>.
2. A.L.A. Simões, J.S. Rodrigues, M.H. Araujo, S.S. Vieira, *Revista Virtual de Química* 14 (2022) 468–483.
3. P. S. Pinto, R. C. F. Silva, R. L. de Freitas Filho, L. O. Santos, S. D. Pereira, A.P. C. Teixeira, *J Braz Chem Soc* (2025).
4. J. Castro-Gutiérrez, A. M. Rodríguez, G. Ramírez, F. J. Maldonado-Hódar, J. L. Jordá, *Green Chem.* **2018**, 20(22), 5123–5132.
5. A. B. Fuertes et al., *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, 6(12), 16323–16331.
6. R. C. F. Silva; P. S. Pinto; A. P. de C. Teixeira, *Chem. Eng. J.* 2021, 407, 127219.
7. R. L. F. Filho; K. S. Santos; R. C. F. Silva; L. C. Oliveira; I. B. Gomes; F. G. Gandra; L. T. Cardoso; D. D. Justino; P. S. Pinto; A. P. de C. Teixeira; J. P. C. Trigueiro; P. F. R. Ortega; R. L. Lavall; G. G. Silva, *Microporous Mesoporous Mater.* 2025, 387, 113530.
8. A. da Silva; E. B. C. D. Elias; T. J. T. Cruz; F. G. H. S. Pinto; M. I. S. de Mello; L. Bieseki; S. B. C. Pergher, *Coatings* 2024, 14, 680.