

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Avaliação de dendrímeros de PAMAM modificados com hidroxila terminal na captura de CO₂

AUTORES:

Thiago M. Rossi¹, Monique L. Almeida², Mariana M. V. M. Souza², Bluma G. Soares^{1,3}, Elizabete F. Lucas^{1,3}

INSTITUIÇÃO:

¹Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, PEMM/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

²Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos, 149 - Bloco E, CEP 21941-909, Rio de Janeiro, RJ, Brazil..

³Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, IMA, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

AVALIAÇÃO DE DENDRIMEROS DE PAMAM MODIFICADOS COM HIDROXILA TERMINAL NA CAPTURA DE CO₂

Resumo

As emissões de gases de efeito estufa e o consequente aquecimento global estão estimulando políticas governamentais de preservação ambiental e ampliando a discussão científica para diversos setores da sociedade. Estudos da AIE previram uma tendência crescente para as emissões de CO₂ devido à desflorestação, à produção de cimento e à utilização de fontes de energia não renováveis, como o gás natural, o petróleo e o carvão. Existem três abordagens principais para separação e captura de CO₂: adsorção sólida, absorção líquida e purificação por membrana. No entanto, estas técnicas apresentam limitações operacionais em termos de pressão, temperatura e materiais. Os dendrímeros são macromoléculas com estrutura tridimensional ramificada e muitos grupos funcionais em sua superfície e poli(amidoamina) (PAMAM) é o tipo de dendrímero mais comum, que é estruturado por monômeros ligados para formar ramificações a partir de um núcleo. A camada externa do dendrímero PAMAM pode ter aminas ou hidroxilas como grupos funcionais básicos, que apresentam excelentes propriedades para captura de gases ácidos como o dióxido de carbono, tornando-os potencialmente úteis para capturar gases de efeito estufa, entretanto poucos estudos foram publicados nos últimos anos. Deste modo, este trabalho avalia a capacidade de absorção de CO₂ de três gerações diferentes de dendrímeros PAMAM contendo grupos terminais básicos hidroxila (G0,5-OH, G1,5-OH e G2,5-OH), variando a temperatura de absorção e a pressão parcial de CO₂. As gerações PAMAM foram produzidas por síntese divergente e caracterizadas por espectroscopia de infravermelho (FTIR). Os testes de capacidade de absorção foram realizados em um analisador termogravimétrico em corrente de CO₂/N₂ com diferentes frações molares de CO₂. A determinação da faixa de temperatura de captura de CO₂ para dendrímeros terminados em hidroxila, amina e éster foi realizada utilizando uma corrente de gás CO₂/N₂ com 45% v/v de CO₂ e temperatura de ~ 25 °C a 120 °C. Os resultados mostraram que apenas os polímeros PAMAM terminados em hidroxila foram capazes de ganhar massa, isto é, capturar CO₂, desde a temperatura ambiente até ~ 90 °C. Portanto, os testes de captura de gás foram realizados a 40, 60, 80 e 90 °C. A maior capacidade de absorção de CO₂ foi alcançada pelo dendrímero com maior número de hidroxilas (G2,5-OH) na temperatura de 60 °C (1,14 mol L⁻¹).

Palavras-chave: Absorção, dióxido de carbono, dendrímero.

Abstract

Greenhouse gas emissions and the consequent global warming are stimulating government environmental preservation policies and expanding scientific discussion to different sectors of society. IEA studies have predicted an increasing trend in CO₂ emissions due to deforestation, cement production and the use of non-renewable energy sources such as natural gas, oil and coal. There are three main approaches to CO₂ separation and capture: solid adsorption, liquid absorption and membrane purification. However, these techniques present operational limitations in terms of pressure, temperature and materials. Dendrimers are macromolecules with a branched three-dimensional structure and many functional groups on their surface and poly(amidoamine) (PAMAM) is the most common type of dendrimer, which is structured by monomers linked to form branches from a core. The outer layer of the PAMAM dendrimer can have amines or hydroxyls as basic functional groups, which have excellent properties for capturing acid gases such as carbon dioxide, making them potentially useful for capturing

greenhouse gases, however few studies have been published in recent years. Therefore, this work evaluates the CO₂ absorption capacity of three different generations of PAMAM dendrimers containing basic hydroxyl terminal groups (G0.5-OH, G1.5-OH and G2.5-OH), varying the absorption temperature and the partial pressure of CO₂. PAMAM generations were produced by divergent synthesis and characterized by infrared spectroscopy (FTIR). Absorption capacity tests were carried out in a thermogravimetric analyzer in a CO₂/N₂ stream with different molar fractions of CO₂. Determination of the CO₂ capture temperature range for hydroxyl-, amine- and ester-terminated dendrimers was carried out using a CO₂/N₂ gas stream with 45% v/v CO₂ and a temperature of ~ 25 °C to 120 °C. The results showed that only hydroxyl-terminated PAMAM polymers were able to gain mass, i.e., capture CO₂, from room temperature to ~90 °C. Therefore, gas capture tests were carried out at 40, 60, 80 and 90 °C. The highest CO₂ absorption capacity was achieved by the dendrimer with the highest number of hydroxyls (G2.5-OH) at a temperature of 60 °C (1.14 mol L⁻¹).

Keywords: Absorption, carbon dioxide, dendrimer.

Introdução

Os dendrímeros são macromoléculas com estrutura tridimensional ramificada e muitos grupos funcionais em sua superfície. Poli(amidoamina) (PAMAM) é o tipo de dendrímero mais comum. É estruturado por monômeros ligados para formar ramificações a partir de um núcleo (Li et al., 2018). A camada externa do dendrímero PAMAM pode ter aminas ou hidroxilas como grupos funcionais básicos, que apresentam excelentes propriedades para captura de gases ácidos como o dióxido de carbono, tornando-os potencialmente úteis para capturar gases de efeito estufa. A utilização de dendrímeros para captura de CO₂ é uma inovação tecnológica para reduzir a pegada de carbono, uma vez que poucos estudos foram publicados nos últimos 20 anos. Portanto, este artigo avalia a capacidade de absorção de CO₂ de três diferentes gerações de dendrímeros PAMAM contendo grupos terminais básicos hidroxila (G0.5-OH, G1.5-OH e G2.5-OH), variando a temperatura de absorção e a pressão parcial de CO₂. As gerações PAMAM foram produzidas por síntese divergente e depois analisadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Metodologia

O método de síntese da poli(amidoamina) foi baseado em Tomalia et al. (1985) e Froimowicz et al. (2005). As estruturas químicas das moléculas foram construídas a partir de um núcleo de etilenodiamina (EDA) por síntese divergente. A síntese foi processada em frasco bidirecional adaptado com entrada e saída de N₂ gasoso. A síntese foi realizada à temperatura ambiente com agitação magnética. O produto foi purificado por destilação a vácuo a 60 °C. Os grupos funcionais terminais éster das gerações G0.5, G1.5 e G2.5 foram modificados para incorporar hidroxilas básicas. Os dendrímeros sintetizados foram aqueles com éster (G0.5, G1.5 e G2.5), amina (G1 e G2) e hidroxila (G0.5-OH, G1.5-OH e G2.5-OH) grupos terminais. Os grupos funcionais dos dendrímeros sintetizados foram identificados por espectroscopia infravermelha na faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm⁻¹ utilizando um FTIR Nicolet ISO50 com acessório de refletância total atenuada (ATR). Os testes de capacidade de absorção

foram realizados em um analisador termogravimétrico TA Instruments SDT Q600 em uma corrente de CO₂/N₂ com diferentes frações molares de CO₂ (Tabela 1).

Tabela 1. Frações molares de CO₂ e pressões parciais de misturas de gases.

x_{CO_2}	0.45	0.35	0.25	0.15
p_{CO_2} (kPa)	45.6	35.5	25.3	15.2
x_{CO_2}	0.05	0.02	0.01	0.007
p_{CO_2} (kPa)	5.1	2.0	1.0	0.7

A pressão parcial de CO₂ (p_{CO_2}) foi calculada utilizando a Equação 1, onde p_{atm} é a pressão atmosférica (101.325 kPa) e x_{CO_2} é a composição molar do CO₂. A absorção gás-líquido está relacionada à solubilidade da fase gasosa em líquidos. Em soluções ideais, solutos e solventes obedecem à lei de Raoult (Atkins e de Paula, 2015). No entanto, em soluções reais de baixa concentração (diluídas), a concentração molar do soluto na fase líquida ($[CO_2]$) é proporcional à pressão parcial do soluto na fase gasosa (p_{CO_2}), e a constante de proporcionalidade (K_H) é chamada de constante de solubilidade de Henry (Lei de Henry, Equação 2) (Atkins e de Paula, 2015). É importante destacar que a curva ideal de pressão parcial de CO₂ é tangencial à experimental apenas em baixas concentrações de CO₂, onde a solução é diluída o suficiente para ser considerada ideal (Atkins e de Paula, 2015). O valor K_H (em mol m⁻³ kPa⁻¹), que indica o CO₂ na solubilidade do PAMAM, pode ser calculado em pressões relativamente baixas como a inclinação do ajuste linear dos dados experimentais (Gonzalez-Miquel et al., 2013).

$$p_{CO_2} = p_{atm} \cdot x_{CO_2} \quad (1)$$

$$[CO_2] = K_H \cdot p_{CO_2} \quad (2)$$

Resultados e Discussão

Os espectros de FTIR dos dendrímeros sintetizados (G0.5, G1, G1.5, G2 e G2.5) apresentaram perfis espectroscópicos muito semelhantes aos relatados por Kannaiyan e Imae (2009), Niu et al. (2011), Şenel e Çevik (2012), Şenel et al. (2013) e Cao et al. (2013). Como esperado, a banda hidroxila livre em 3295 cm⁻¹ apresentou-se larga e intensa. Da mesma forma, a presença de uma banda de estiramento CO de alta intensidade para álcoois primários em 1044 cm⁻¹ confirmou a existência de uma cadeia poliálcool no G0,5-OH, G1,5-OH e G2,5-OH. Além disso, a presença de uma banda de estiramento C=O em 1612 cm⁻¹ indicou a formação de uma amida terciária, provavelmente obtida por uma reação de dendrímeros de meia geração com dietanolamina, que acompanha a banda N-H da amida fraca em 1559 cm⁻¹ e a banda C-N estiramento de amina do núcleo da molécula em 1117 cm⁻¹ (Silverstein et al., 2005). A determinação da faixa de temperatura de captura de CO₂ para dendrímeros terminados em hidroxila, amina e éster foi realizada usando uma corrente de gás CO₂/N₂ com 45% v/v CO₂ e temperatura de aproximadamente 25 °C a 120 °C. Experimentos mostraram que apenas os polímeros PAMAM terminados em hidroxila foram capazes de ganhar massa (indicativo de captura de CO₂) desde a temperatura ambiente até aproximadamente 90 °C. Portanto, os testes de captura de gás foram realizados a 40, 60 e 90 °C. A Figura 1 mostra as isotermas de solubilização de CO₂ para PAMAMs G0.5-OH, G1.5-OH e G2.5-OH, respectivamente (a), (b) e (c).

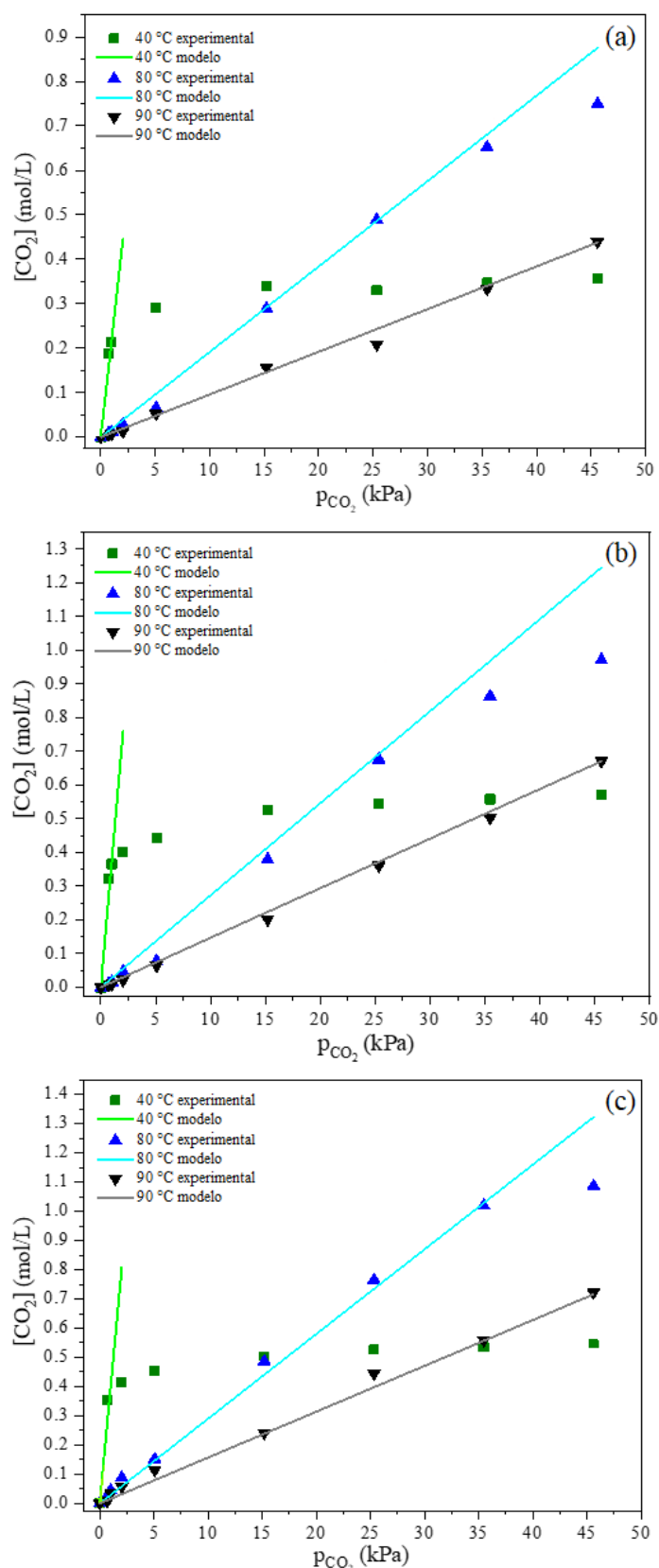


Figura 1. Isothermas de captura de CO₂ a 40 °C, 80 °C e 90 °C com ajuste para o modelo de Henry para: (a) G0.5-OH PAMAM, (b) G1.5-OH PAMAM e (c) G2.5-OH PAMAM.

A isoterma de 40 °C atingiu a saturação na faixa de pressões parciais utilizada, indicando que o equilíbrio de solubilidade foi alcançado. Portanto, para as pressões parciais empregadas, a solução CO₂ + PAMAM pôde ser considerada diluída e as moléculas do sistema foram distinguíveis em relação à sua magnitude de interação. As soluções foram diluídas o suficiente para serem consideradas ideais apenas em pressões parciais abaixo de 2 kPa. Como resultado, o modelo de Henry só é apropriado para isotermas de até 40 °C em pressões mais baixas (Rossi et al., 2025). As isotermas de 80 °C e 90 °C não atingiram a saturação até 45 kPa e, portanto, uma maior quantidade de CO₂ pôde ser capturada por solubilização. As Figuras 1a, 1b e 1c mostram que o modelo de Henry se ajustou adequadamente às isotermas de 80 °C e 90 °C até 45 kPa. Isto indica que as moléculas constituintes do sistema eram indistinguíveis nesta faixa de alta temperatura. Mesmo trabalhando com pressões parciais de CO₂ mais elevadas, o sistema pode ser considerado ideal. Em baixas pressões, o CO₂ comportou-se como um gás ideal, portanto, o modelo de Henry descreveu satisfatoriamente os dados desta pesquisa, tornando possível estimar a constante de solubilidade do gás. Em pressões mais elevadas, o CO₂ não se comportou como um gás ideal, portanto, neste caso, sugerimos a utilização de um modelo mais sofisticado para prever a solubilidade de gases reais em meio líquido. Tal modelagem exigiria um estudo termodinâmico mais complexo e aprofundado, o que estava fora do escopo deste estudo.

Durante a análise de captura de gás utilizando dendrímeros hidroxilados (G0,5-OH, G1,5-OH e G2,5-OH), foi observado que a solubilidade do CO₂ na fase líquida aumentou com a diminuição da temperatura em baixas pressões parciais de CO₂ (<2 kPa), onde o modelo de Henry ajustou os dados experimentais em todas as isotermas (Tabela 2). Para pressões parciais acima de 2 kPa a isoterma de 40 °C não se comportou como solução ideal e não se enquadrou na equação de Henry. As moléculas de CO₂ e dendrímeros hidroxilados podem ter interagido através de ligações de hidrogênio. Portanto, em altas pressões (acima de 2 kPa) e baixas temperaturas (40 °C), a solubilização de CO₂ em dendrímeros foi melhorada e interações moleculares CO₂-dendrimero foram fortes o suficiente para aprisionar a fase gasosa. Por outro lado, o aumento da temperatura enfraqueceu as interações moleculares CO₂-dendrimero e diminuiu a solubilização do CO₂ na fase líquida, ou seja, a armadilha da fase gasosa tornou-se mais pobre. O valor K_H representa a solubilidade do CO₂ no absorvente (Tabela 3). A redução da temperatura aumenta a solubilidade do CO₂ no absorvente, indicando que as interações intermoleculares entre o dendrímero e as moléculas de CO₂ são melhoradas. Além disso, a solubilidade aumenta para estruturas dendríméricas maiores, ou seja, G2,5-OH > G1,5-OH > G0,5-OH. Não encontramos dados semelhantes sobre a solubilidade do CO₂ nos dendrímeros sintetizados na literatura para comparação com nossos dados calculados.

A Tabela 3 mostra a concentração molar de CO₂ para as três amostras em quatro diferentes temperaturas de captura e pressão de CO₂ de 45 kPa. O desvio padrão foi calculado realizando réplicas do ponto central. A captura de CO₂ a 40 °C foi menor para G0,5-OH e semelhante para os dendrímeros G1,5-OH e G2,5-OH. Este comportamento nos permite especular que o nível de energia cinética do sistema a 40 °C não é alto o suficiente para promover a abertura do dendron nas amostras G1,5-OH e G2,5-OH. Portanto, o impedimento estérico pode ter diminuído a penetração de CO₂ na fase bulk G1,5-OH e G2,5-OH, e a solubilidade não variou consideravelmente. A 80 e 90 °C, a concentração de CO₂ aumentou com o crescimento da estrutura do dendrímero, indicando que a captura de gás é melhorada em absorventes cujas moléculas possuem grande número de grupos hidroxila. Em baixas pressões, o CO₂ se comporta como um gás ideal e, portanto, o modelo de Henry descreveu satisfatoriamente esses dados da pesquisa, permitindo-nos estimar a constante de solubilidade K_H do gás. Em pressões mais elevadas, o CO₂ não se comportou como um gás ideal e, neste caso, sugerimos a utilização de um modelo mais

sofisticado para prever a solubilidade de gases reais em meio líquido. Tal modelagem exigiria um estudo termodinâmico mais complexo e aprofundado, o que não estava no escopo deste trabalho.

Tabela 2. Constante de solubilidade de Henry (K_H , mol m⁻³ kPa⁻¹) para solubilidade de CO₂ nos dendrímeros terminados em hidroxila em diferentes temperaturas de absorção.

T (°C)	G0.5-OH		G1.5-OH		G2.5-OH	
	K_H	R ²	K_H	R ²	K_H	R ²
90	9.6	0.992	14.7	0.998	15.7	0.995
80	19.2	0.999	27.3	0.993	29.0	0.999
40	220.0	0.961	374.2	0.960	398.4	0.945

Tabela 3. Concentração de CO₂ (mol L⁻¹) em dendrímeros hidroxilados à pressão parcial de CO₂ de 45 kPa (desvio padrão de ± 0,01 mol L⁻¹).

Sample	Temperature (°C)		
	40	80	90
G0.5-OH	0.36	0.74	0.44
G1.5-OH	0.56	0.97	0.67
G2.5-OH	0.54	1.09	0.72

Conclusões

A análise termogravimétrica revelou que ocorreu captura de CO₂ por absorção de gás no dendrímero líquido, uma vez que foi verificada incorporação de massa em faixa de temperatura adequada. O ganho de massa ocorreu apenas em moléculas terminadas em hidroxila, enquanto as moléculas terminadas em amina e éster foram incapazes de absorver CO₂. A maior capacidade de absorção de CO₂ foi alcançada pelo dendrímero com maior número de hidroxilas (G2,5-OH). O modelo de Henry ajustou adequadamente todas as isotermas de absorção apenas em pressões parciais inferiores a 2 kPa. No entanto, este modelo foi adequado até 45 kPa para isotermas de 80 °C e 90 °C. Portanto, a solução CO₂-PAMAM só pode ser considerada ideal em faixas específicas de pressão parcial de CO₂. As interações moleculares CO₂-dendrímero foram influenciadas pela temperatura de absorção.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) pelas bolsas de pesquisa (E-26/010000982/2019, E-26/200.016/2020 (252750) E-26/200.974/2021), e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro (bolsa 305.565/2022-2).

Referências Bibliográficas

ATKINS, P.; de PAULA, J. **Físico-Química**. 1.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2015.

- CAO, D.; QIN, L.; HUANG, H.; FENG, M.; PAN, S.; CHEN, J. Transfection activity and the mechanism of pDNA-complexes based on the hybrid of low-generation PAMAM and branched PEI-1.8k. **Molecular BioSystems**, v.9, p. 3175-3186, 2013.
- FROIMOWICZ, P.; GANDINI, A.; STRUMIA, M. New polyfunctional dendritic linear hybrids from terminal amine polyether oligomers (Jeffamine®): synthesis and characterization. **Tetrahedron Letters**, v.46, p. 2653-2657, 2005.
- GONZALEZ-MIQUEL, M.; BEDIA, J.; ABRUSCI, C.; PALOMAR, J.; RODRIGUEZ, F.J. Anion Effects on Kinetics and Thermodynamics of CO₂ Absorption in Ionic Liquids. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.117, p. 3398-3406, 2013.
- KANNAIYAN, D.; IMAE, T. pH-Dependent Encapsulation of Pyrene in PPI-Core:PAMAM-Shell Dendrimers. **Langmuir**, v.25, p. 5282-5285, 2009.
- LI, J.; LIANG, H.; LIU, J.; WANG, Z. Poly (amidoamine) (PAMAM) dendrimer mediated delivery of drug and pDNA/siRNA for cancer therapy. **International Journal of Pharmaceutics**, v.546, p. 215-225, 2018.
- NIU, Y.; LU, H.; WANG, D.; YUE, Y.; FENG, S. Synthesis of siloxane-based PAMAM dendrimers and luminescent properties of their lanthanide complexes. **Journal of Organometallic Chemistry**, v.696, p. 544-550, 2011.
- ROSSI, T.M.; ALMEIDA, M.L.; SOUZA, M.M.V.M; LUCAS, E.F.; SOARES, B.M. Poly(amidoamine) Dendrimer Modified with Terminal Hydroxyl Functional Group as an Efficient Alternative for CO₂ Capture. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.36, p. 1-11, 2025.
- ŞENEL, M.; ÇEVIK, E. A novel amperometric hydrogen peroxide biosensor based on pyrrole-PAMAM dendrimer modified gold electrode. **Current Applied Physics**, v.12, p. 1158-1165, 2012.
- ŞENEL, M.; NERGİZ, C.; ÇEVIK, E. Novel reagentless glucose biosensor based on ferrocene cored asymmetric PAMAM dendrimers. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.176, p. 299-306, 2013.
- SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7.ed. New York: John Wiley & Sons, 2005.
- TOMALIA, D.A.; BAKER, H.; DEWALD, J.; HALL, M.; KALLOS, G.; MARTIN, S.; ROECK, J.; RYDER, J.; SMITH, P. A New Class of Polymers: Starburst-Dendritic Macromolecules. **Polymer Journal**, v.17, p. 117-132, 1985.