SBCC 2025
II Simpósio Brasileiro de Ciência do Cimento

AVALIAÇÃO DO EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE NANO-TiO_2 E OLEO MINERAL NO PROCESSO DE CAPTURA DE CO_2 POR GEOPOLIMEROS

Evaluación del efecto de la incorporación de Nano-TiO_2 y aceite mineral en el proceso de captura de CO_2 por geopolímeros

Madeleing Taborda Barraza
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro | Campos dos Goytacazes, RJ | madelatb@gmail.com

Vanessa de Amorim Amorim
Universidade Federal de Santa Catarina | Florianópolis, SC | vanessa.amorim2204@gmail.com

Clara Balduino Vieira
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro | Campos dos Goytacazes, RJ | clrbalduino@gmail.com

Philippe Jean Paul Gleize
Universidade Federal de Santa Catarina | Florianópolis, SC | p.gleize@ufsc.br

Afonso Rangel Garcez de Azevedo
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro | Campos dos Goytacazes, RJ | afonsogarcez91@gmail.com

Resumo

O desenvolvimento da capacidade de captura de dióxido de carbono requer garantir que exista uma adsorção química do CO_2 por um substrato na qual possa acontecer uma catalise que leve à fixação ou transformação dos poluentes em compostos minerais, como carbonatos. Neste estudo foram criados dos cenários com a intenção de criar um ambiente de captura. Uma matriz geopolimérica a base de metacaulim, silicato e hidróxido de sódio, foi misturada com peroxido de hidrogênio, óleo mineral e nano-TiO_2. Analisada mediante reologia, resistência à compressão e termogravimetria. Nas condições de exposição avaliadas somente foi possível identificar o processo de carbonatação no substrato sem adições. Entretanto, foi identificado que, um sistema contendo peroxido de hidrogênio, óleo mineral e a Nano-TiO_2 não seria capaz de gerar uma fotocatálise heterogênea pois a presença de óleo mineral degradado afetou a superfície polar da amostra. Adicionalmente, foi registrado como uma queda no desempenho mecânico em consequência do incremento da quantidade de microporos causados pela interação nano TiO_2 - peróxido no sistema.

Palavras-chave: Captura; Nano-TiO_2; geopolímero; poros; óleo mineral

ABSTRACT

The development of carbon dioxide capacity requires ensuring that there is chemical adsorption of CO_2 by a substrate in which catalysis can occur that promotes the fixation or transformation of pollutants into mineral compounds, such as carbonates. In this study, two scenarios were formulated to create a capture environment. A geopolymer matrix based on metakaolin, silicate and sodium hydroxide was mixed with hydrogen peroxide, mineral oil and nano-TiO_2. It was analyzed by rheology, compressive strength and thermogravimetry. Under the exposure conditions evaluated, it was possible to identify the carbonation process only in the substrate without additions. However, it was identified that a system containing hydrogen peroxide, mineral oil and Nano-TiO_2 would not be able to generate heterogeneous photocatalysis due to the presence of degraded mineral oil affecting the polar surface of samples. Additionally, was recorded as a drop in mechanical performance as consequence of quantity increase of the micro-porous caused by nano-TiO_2 - peroxide interaction in the system.

Keywords: Capture; Nano-TiO_2; geopolymer; porous; mineral oil

1 INTRODUÇÃO

Com a crescente preocupação em reduzir as emissões de gases de efeito estufa, a busca por materiais e tecnologias capazes de capturar dióxido de carbono (CO_2) é uma solução recorrente. Nesse contexto, os geopolímeros surgem como uma alternativa promissora, principalmente por ser produzidos pela ativação alcalina de aluminossilicatos, o que lhes garante grande potencial para se tornarem precursores de zeólitas, minerais microporosos altamente eficientes na captura de CO_2 (PAIVA COELHO Jr. et al., 2024; DAN et al., 2023).

Embora os geopolímeros sejam um arranjo tridimensional amorfo, alguns deles apresentam estruturas semicristalinas e cristalinas, e as zeólitas também podem emergir gradativamente. A concentração de ativadores alcalinos influencia fortemente sua formação. Maiores concentrações desses ativadores

promovem a cristalização e a organização estrutural necessária para a conversão eficiente em zeólitas, conforme investigado por Onutai et al. (2022). Esses materiais formam uma estrutura polimérica interligada e estável, capaz de promover a adsorção de CO_2, conforme observado por Amar et al. (2024). Essa conversão pode aperfeiçoar a captura do processo, facilitada pelas características dos poros das zeólitas (tamanho uniforme dos poros) mesmo em baixas concentrações, graças à estrutura porosa ajustável dos geopolímeros.

No desenvolvimento de um substrato eficiente para captura, é crucial garantir a estabilidade da distribuição e do tamanho dos poros ao longo do processo de conformação, assim como o processo de adsorção químico. A presença de bolhas de ar desproporcionais internas pode comprometer a eficácia do material, reduzindo sua capacidade de captura de CO_2 e sua estabilidade cíclica, conforme descrito por Meng et al. (2021). Neste contexto, Kim et al. (2022) e Yu et al. (2022) observaram que o uso de aditivos como óleo mineral e peróxido de hidrogênio é relevante, pois podem melhorar a estabilidade dos mesoporos durante a cura do material.

O interesse do processo de captura de CO_2 por materiais cimentícios radica na possibilidade de compensação ambiental que existe durante o uso estrutural de obras, assim, se os geopolímeros podem ser encaixados como componentes para a formação hibrida de peças com cimento convencional, ou, de modo individual, constituiria um diferencial no seu uso com as mesmas finalidades do cimento tradicional.

Neste estudo, um metacaulim comercial ativado com hidróxido de sódio e silicato de sódio e incorporando óleo mineral, peroxido de hidrogênio e nano-TiO_2 foi avaliado em estado fresco, e em estado endurecido mediante resistência à compressão e termogravimetria, identificando se a condições de formação de poros e os componentes antes e depois de exposição a agentes contaminantes gasosos (criados pela queima da madeira em forno artesanal) seriam adsorvidos pelo substrato.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O metacaulim (MK) foi obtido de uma indústria nacional e sua composição química de SiO_2, Al_2O_3 e CaO de 59,10%; 36,83% e 0,84% respetivamente. A solução alcalina (S.A) foi constituída de silicato e hidróxido de sódio, com concentração de 6,26 M de NaOH (TABORDA-BARRAZA et al., 2022). A soluções foram preparadas em um agitador magnético e resfriadas durante 24 horas. O acréscimo de peroxido de hidrogênio (H_2O_2) e óleo mineral (OM) à S.A acontecia um minuto antes desta ser adicionada ao precursor. Quando a nano-TiO_2 (NT) foi adicionada à S.A era agitada durante um minuto por um mini-mixer portátil. A dosagem dos grupos fabricados é especificada na Tabela 1, o teor incorporado foi associado a uma adaptação da referência Choi (2024).

Tabela 1: Composições realizadas

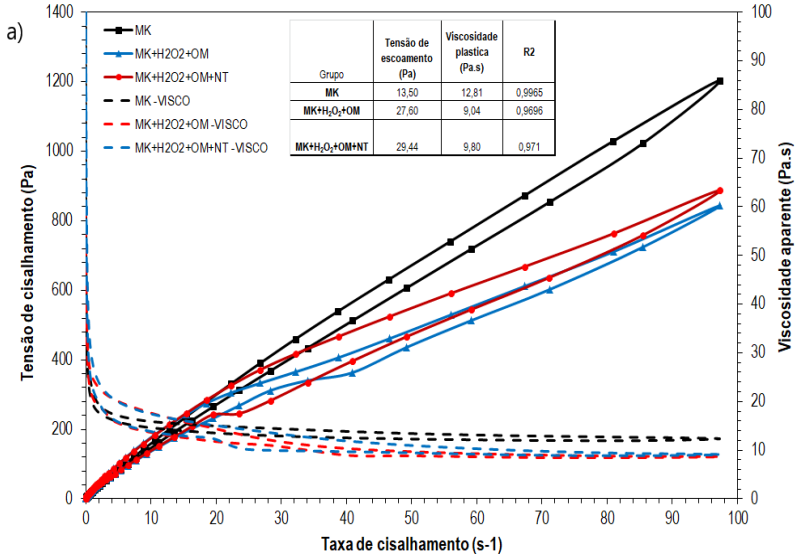
Nomenclatura	MK (gr)	Solução Alcalina (gr)	H_2O_2 (ml)	Óleo mineral (ml)	Nano-TiO_2 (% massa precursor)
MK	80	100	-	-	-
MK + H_2O_2 + OM			1	0,50	-
MK+ H_2O_2 + OM + NT			1	0,50	4%

As curvas de fluxo foram criadas usando um reômetro (Hake Mars, Reotherm), geometria Vane, fazendo uma varredura de taxa de cisalhamento de 0,1 a 100s-1 na subida e na descida, totalizando 1:30 minutos. As amostras também foram analisadas no seu estado fresco usando o ensaio de mini-slump, e em seu estado endurecido com a resistência à compressão (antes e depois da exposição ao CO_2 originário de um forno de queima de produtos cerâmicos), usando uma prensa Instron modelo 5569 e taxa de aplicação de carga de 4000N/min, em cilindros 24 mm X ±26 mm de altura. E termogravimétrica após ruptura das amostras.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O aspecto do estado fresco das misturas foi avaliado com o mini-slump e a reologia rotacional, cujos resultados são apresentados na **Figura 1**. A presença combinada de H_2O_2 e OM causou uma redução no espalhamento das misturas, entretanto, sob análise de reologia rotacional o comportamento foi diferente.

Figura 1. a) Curva de fluxo e viscosidade, b) Mini-slump das misturas.



Grupo	Tensão de escoamento (Pa)	Viscosidade plastica (Pa.s)	R2
MK	13,50	12,81	0,9965
MK+H_2O_2+OM	27,60	9,04	0,9696
MK+H_2O_2+OM+NT	29,44	9,80	0,971

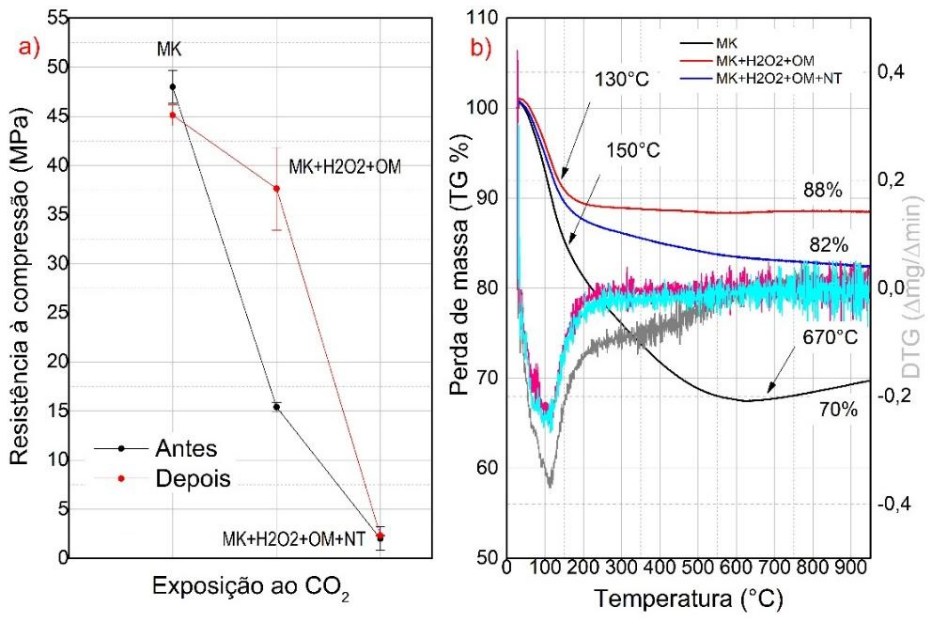
b)

Mini-slump (mm)
MK 118,95
MK+H_2O_2+OM 110,10
MK+H_2O_2+OM+NT 86,40

A nível de consistência, a presença combinada de H_2O_2 e OM causou uma redução no espalhamento das misturas, levando a acreditar que a sua viscosidade aumentaria, entretanto, sobre condições de cisalhamento a tendencia foi diferente. O efeito isolado do H_2O_2 é criar poros que reduzem a mobilidade das partículas, e a presença do óleo mineral poderia levar ao "fácil" espalhamento da mistura ao ser menos viscosa que a solução ativadora, assim, sendo efeitos contrapostos. Com a adição de Nano-TiO_2 essa redução se torna mais significativa (22% menor) pela área superficial do material que atrai mais partículas coloidais nas suas proximidades (LIU et al., 2024). Com isso, foi consequente que as tensões de escoamento, obtidas pela configuração de modelo Bingham, foram maiores para os sistemas contendo óleo mineral, porém, o patamar de viscosidade plástica indica que, um sistema exclusivo de MK é 23,50% mais viscoso que os outros.

Em relação ao desempenho mecânico dos sistemas, na Figura 2a se observa que a incorporação do H_2O_2 e OM leva à redução dos valores de resistência da matriz principal, com uma queda de 68%, o que é normal considerando o efeito significativo principalmente causado pelo o H_2O_2 (ALVES et al., 2023). Em estudos anteriores (TABORDA-BARRAZA et al., 2025), o OM, combinado ao H_2O_2, auxiliou na distribuição homogênea e redução de tamanho dos poros, em consequência a resistência à compressão foi menos prejudicada. Ainda que concentrações significativas de óleo podem levar a comprometer a cinética de reação em materiais cimentícios tradicionais (ALMABROK et al., 2019).

Figura 2. Resultados de a) resistência à compressão antes e depois da exposição ao CO_2 b) Termogravimetria após exposição ao CO_2



Quando o sistema incorpora a Nano-TiO_2 levou a uma nova redução no desempenho mecânico do compósito, isso pode ser justificado pelo efeito de interação da nanopartícula com grupos H_2O_2, pois o processo de fotocatálise libera radicais OH^- e O_2 (CHEN et al., 2020, XU et al, 2021) que se combinam com o processo de decomposição de H_2O_2 na água, que também libera O_2 (VINDHYA et al., 2025). Toda essa interação do H_2O_2 na água acaba promovendo uma degradação no OM, formando fragmentos menores da mesma e sem a sua eliminação total (LI et al., 2024), estes fragmentos migram para a superfície da amostra e bloqueia parcialmente a adsorção de CO_2 devido à polaridade da substância (HE et al., 2023). Por outro lado, o OM poderia reter as novas moléculas de O_2 criando microporos secundários e causando aumento na porosidade geral (LIU et al., 2024).

Finalmente, considerando o ensaio de termogravimetria, na Figura 2b, foi avaliada a formação de possíveis carbonatos que seriam indicação de um processo de captura de CO_2, após exposição de 1850 ppm de CO_2 durante 4 dias alternados, considerando o princípio de formação de carbonatos secundários (FREIRE et al., 2022). Todos os grupos registraram uma perda de massa atrelada à água livre antes (antes dos 100°C) (VENKATESAN et al., 2025), mas existe uma perda adicional no grupo MK, que poderia estar associada à formação de bicarbonato de sódio, entre os 100°C e 200°C (HAQ et al, 2014; MAHFOU et al,2024). Neste grupo também existe uma perda de massa significativa entre 200°C e 500°C que foi associada a expulsão de grupos OH das reações de condensação que tiveram lugar (VENKATESAN et al., 2025). Enquanto nos outros grupos estas não existiram (observando para a DTG). Conclusivamente, nas condições de exposição ao CO_2 somente no grupo MK poderia ser suspeito de formação de carbonatos. Enquanto, nos grupos contendo OM e H_2O_2 existiram limitações de adsorção principalmente pela existência de OM.

4 CONCLUSÕES

A incorporação de Nano-TiO_2 em um sistema geopolimérico com óleo mineral, para fines de melhor a distribuição de poros na matriz de base, levou à queda de resistência à compressão ao contribuir à formação de novos micro-nanoporos em volta das nanopartículas. Entretanto, a presença de óleo mineral degradada sob as condições de preparação do material não favoreceu o processo de adsorção de CO_2, devido à natureza da apolar da substância. Consequentemente, as variações na termogravimetria estão associadas à formação de água habitual e adicional e aos possíveis efeitos do óleo degradado sobre a formação de condensados a altas temperaturas.

5 AGRADECIMENTOS

Agradecimento ao grupo Caminho de Barrios como projeto de extensão da Universidade Estadual do Norte Fluminense, que permitiu a permanência das amostras durante a queima do seus produtos cerâmicos, Assim mesmo, à FAPERJ Nº DO PROCESSO E-26/200.086/2024 e E-26/200.087/2024 que permitem o desenvolvimento deste tipo de projeto.

REFERÊNCIAS

ALMABROK, M.H.; MCLAUGHLAN, R.G.; VESSALAS, K.; THOMAS, P. Effect of oil contaminated aggregates on cement hydration, **Am. J. Eng. Res**. (2019) 81–89.

ALVES, C. et al. Effect of Hydrogen Peroxide on the Thermal and Mechanical Properties of Lightweight Geopolymer Mortar Panels. **Minerals**, v. 13, n. 4, 1 abr. 2023.

AMAR, M. Et al. Geopolymer synthesis and performance paving the way for greener building material: A comprehensive study. **Case Studies in Construction Materials**, 2024.

CHEN, D. et al. Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO2-based photocatalysts: A review. **Journal of Cleaner Production** Elsevier Ltd, , 20 set. 2020.

CHOI, Y. Impact of TiO2 powder type on hydration and photocatalytic NOx degradation in cement paste. **Results in Engineering**, vol 24, 2024, p.103187.

DAN, H. et al. Early performance and bonding mechanism of metakaolin (MK)- ground granulated blast furnace slag (GGBS) based geopolymer road repair mortar. **International Journal of Pavement Enginering**, 24, 2023.

FREIRE, A.L.; JOSÉ, H.J.; MOREIRA, R. DE F.P.M. Potential applications for geopolymers in carbon capture and storage, **Int. J. Greenh. Gas Control**. 118 (2022).

HE, M. et al. Reconsideration about the competitive adsorption of H2O and CO2 on carbon surfaces: The influence of oxygen functional groups. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 6, 1 dez. 2023.

KIM, K. Et al. Fast-Curing Geopolymer Foams with an Enhanced Pore Homogeneity Derived by Hydrogen Peroxide and Sodium Dodecyl Sulfate Surfactant. **Minerals,**12, Iss: 7, 2022, pp 821-821

LI, C. et al. Super-hydrophobic Fe/TiO2 membrane prepared by dynamic etching of ferric salt (II) for efficient oil-water separation and photocatalytic removal of oil pollution. **Journal of Water Process Engineering**, v. 65, 1 ago. 2024.

LIU, Y. et al. Advanced photocatalytic self-cleaning membrane for highly efficient oil-water separation using C/TiO2/SiO2 composite. **Journal of Water Process Engineering**, v. 59, 1 mar. 2024.

LIU, Y.; GUO, H.; ZHANG, Z.; ZHU, Y. Hydration mechanism and photocatalytic antibacterial performance of cement-based composites modified by hydrophilic nano-TiO2 particles. **Construction and Building Materials**, 419 (2024), p. 135538.

MAHFOUD, E. et al. Carbonation in just add water geopolymer based on fly ash and dredged sediments mix. Construction and Building **Materials**, v. 452, 22 nov. 2024.

MENG, Y. et al. Insights into the Critical Role of Abundant-Porosity Supports in Polyethylenimine Functionalization as Efficient and Stable CO2 Adsorbents. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 13, Iss: 45, 2021.

ONUTAI, S.; SATO, J.; OSUGI, T. Possible pathway of zeolite formation through alkali activation chemistry of metakaolin for geopolymer–zeolite composite materials: ATR-FTIR study. Journal of Solid-State Chemistry, 319, 2022, pp 123.

PAIVA COELHO JR, DE. T.; BEZERRA, B.P.; VERZA, J.R.; LUZ, A. P.; MORELLI, M. R. Physico-mechanical properties of metakaolin and diatomite-based geopolymers. **Materials Letters**, 349, 2024, pp 134784-13.

TABORDA-BARRAZA, M.; PADILHA, F.; SILVESTRO, L.; AZEVEDO, A. R.G.; GLEIZE, P. J. P. Evaluation of CNTs and SiC Whiskers Effect on the Rheology and Mechanical Performance of Metakaolin-Based Geopolymers. **Materials** 2022, 15(17), 6099.

TABORDA-BARRAZA, M.; ESTEVES, A. A. B.; VIEIRA, C. B.; SILVESTRO, L.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F.; AZEVEDO, A. R. G. DE. Contribution of Mineral Oil on Pore Stability of Alkali-Activated Composites for CO2 Capture. **Nature Springer Nature**, The Minerals, Metals & Materials Series (MMMS) Conference paper, 2025, 305.

VINDHYA, P. S.; SURESH, S.; V T, K. Evaluation of antimicrobial, cytotoxic, antioxidant and photocatalytic properties of Ni-doped TiO2 nanoparticles produced in green method. **Ceramics International**, 1 abr. 2025.

YU, Q. et al. Characterization and Performance Evaluation of Metakaolin-Based Geopolymer Foams Obtained by Adding Palm Olein as the Foam Stabilizer. **Materials**,15, Iss: 10,2022, pp 3570-3570