



UnB

Instituto De Química

Programa de Pós-Graduação em Química

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDO DA FUNCIONALIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE
CARBONOS ATIVADOS COM GRUPOS BÁSICOS
NITROGENADOS VISANDO À SEPARAÇÃO DE CO₂ A
PARTIR DE MISTURAS GASOSAS**

SÍLVIA DA CUNHA OLIVEIRA

PROF. DR. MARCOS JULIANO PRAUCHNER

**BRASÍLIA, DF
2017**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA**

SÍLVIA DA CUNHA OLIVEIRA

**ESTUDO DA FUNCIONALIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE
CARBONOS ATIVADOS COM GRUPOS BÁSICOS
NITROGENADOS VISANDO À SEPARAÇÃO DE CO₂ A
PARTIR DE MISTURAS GASOSAS**

Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade de Brasília, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Química, para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Juliano Prauchner

BRASÍLIA, DF

2017

FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação do (a) aluno (a) **Silvia da Cunha Oliveira**, matrícula nº **15/0170521**, intitulada ***“Estudo da funcionalização da superfície de carbonos ativados com grupos básicos nitrogenados visando à separação de CO₂ a partir de misturas gasosas”***, apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 8 de agosto de 2017.

Prof. Dr. Marcos Juliano Prauchner
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof.^a Dra. Andressa Regina Vasques Mendonça
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof.^a Dra. Vânia Márcia Duarte Pasa
Membro Titular (UFMG)

Prof.^a Dra. Sarah Silva Brum
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 8 de agosto de 2017.

Ad Maiorem Dei Gloriam
“Para maior Glória de Deus”
(Santo Inácio de Loyola)



AGRADECIMENTOS

*Agradeço a Deus, “fonte verdadeira da luz e da ciência”, tão Bom e digno de ser amado sobre todas as coisas, que me sustenta e anima, a cada despertar, que permitiu que eu chegasse até aqui, que me guarda e protege e que ilumina as trevas da minha inteligência. “Meu Deus, eu creio, adoro, espero e amo-Vos. Peço-Vos perdão por aqueles que não creem, não adoram, não esperam e não Vos amam!”
(Christo nihil praeponere!)*

À minha família, por todo amor, apoio e incentivo, por fazer, sempre, grandes sacrifícios para que eu seguisse adiante nos estudos, por ser a melhor universidade que já cursei, porque vocês, pai e mãe, mesmo nunca tendo concluído o ensino fundamental, me ensinaram os valores mais importantes da vida. Se hoje tenho caráter, ética e honestidade é porque aprendi, desde a tenra idade, com vocês, meus grandes exemplos. Muito obrigada por tudo! Mãe, pai e irmão, eu amo vocês!

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcos Juliano, pela excelente orientação, pelo profissionalismo e competência, pela confiança em mim depositada, por toda disponibilidade em ajudar e explicar, pelo incentivo, por ter criado uma nova disciplina, chamada “Carbonos Ativados”, pela qual eu pudesse adentrar nesse mundo tão vasto e incrível e, até então, tão desconhecido por mim (como o senhor costumava brincar em sala “eu criei essa disciplina para a Silvia”, rs). Sou admiradora de sua pessoa, pela sua grande inteligência e capacidade de liderança. A ti, o meu muitíssimo obrigada!

À professora Dra. Diana Azevedo, da Universidade Federal do Ceará, por ter cedido o Carbono Ativado WV1500, minha amostra principal, para realização da pesquisa;

À professora Dra. Vânia, por ter aceitado o convite e se ter disponibilizado a sair de Minas Gerais para poder participar da minha banca;

Às professoras Dr^{as}. Sarah e Andressa, por terem participado da minha banca de Defesa de Projeto de Mestrado e, novamente, terem aceitado o convite para participar da minha banca de Mestrado;

Aos meus amigos(as) de longa data e aos que chegaram há pouco tempo, pois cada um contribui de maneira singular em minha vida. Em especial, às minhas irmãs do coração, Cris e Millão, pelas orações, incentivos, conselhos, por estarem ao meu lado em tantos momentos bons e ruins e por compreenderem a minha ausência. Amo vocês, irmãs!

Aos professores do Instituto de Química, por compartilharem os seus conhecimentos e a sua experiência e contribuírem para a minha formação e, ainda, a todos os professores

que já passaram pela minha vida, dos quais me recordo com tanto carinho, e que fizeram a diferença na minha caminhada até aqui!

Aos meus companheiros, Ruana e Antônio, pelas histórias compartilhadas, pelos divertidos momentos e pelas boas risadas que sempre damos, quando nos encontramos no laboratório e aos demais colegas do LMC, por me ajudarem sempre que preciso;

Ao Eric e à Manu, por terem me acompanhado tantas vezes, durante as longas reações na usina;

À toda a equipe do Laboratório de Pesquisa em Adsorção e Captura de CO₂ (LPACO₂) da Universidade Federal do Ceará (UFC), que me recebeu com tanto carinho e prestatividade, para que eu pudesse realizar as análises necessárias à conclusão do meu Mestrado. Foi um mês inesquecível, de muito aprendizado e conhecimento, de fazer novas amizades, de conhecer lugares novos (Ah, como eu amo o Nordeste!)... Agradeço ainda, de maneira especial, à Karine, que me acompanhou em tudo, desde o primeiro dia, e me ajudou muito, que compartilhou comigo os seus conhecimentos e sua vida, no caminho de ida para a UFC e de volta para a casa. A todos vocês, minha gratidão!

*A todos que conheci em Fortaleza-CE, durante o intenso mês na UFC, e que me acolheram tão bem: Eliete e sobrinhas, Débora e família, Maruza e seu esposo Lúcio, Pedro Augusto...
Levo vocês em meu coração!*

À Central Analítica do Instituto de Química (CAIQ), pelas análises de CHN, EDXRF e TPD;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de Mestrado;

À Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal (FAPDF), pelo auxílio concedido para a realização da Visita Técnica ao LPACO₂ da Universidade Federal do Ceará.

Por último, e não menos importante, a todos os funcionários do Instituto de Química, em especial aos que zelam pelo cuidado e manutenção do ambiente, para que possamos usufruir de um espaço sempre limpo e organizado.

Enfim, o meu MUITO OBRIGADA!

RESUMO

A captura e armazenamento de CO₂ (CCS) em grandes fontes estacionárias e o emprego do biogás como fonte de energia constituem duas importantes abordagens para a redução das emissões de CO₂. Em ambos os processos, a separação do CO₂ pode ser realizada via adsorção por carbonos ativados. É sabido que, a pressões não elevadas, a adsorção de CO₂ é mais eficiente em ultramicroporos (< 0,7 nm). Além disso, alguns autores consideram que a presença de grupos funcionais básicos superficiais, com destaque para os grupos nitrogenados, aumente a capacidade de adsorção de CO₂ e a seletividade para adsorção deste frente ao N₂ (principal componente de gases pós-combustão) e o CH₄ (principal componente do biogás). Entretanto, outros autores consideram que os grupos nitrogenados não exercem tal influência. O motivo para esta controvérsia reside no fato de que, para as comparações, via de regra são empregados carbonos ativados com diferentes morfologias de poros (na maioria das vezes, o próprio processo de funcionalização altera a porosidade), de forma que o efeito da porosidade acaba por mascarar a influência dos grupos nitrogenados. Neste contexto, o objetivo central do presente trabalho foi obter pelo menos duas amostras de carbono ativado contendo morfologia de poros similar, mas com diferentes teores de grupos funcionais básicos nitrogenados, de forma que o efeito da presença destes grupos sobre a capacidade e a seletividade para a adsorção de CO₂ pudesse ser avaliada. Para isso, dois carbonos ativados comerciais foram funcionalizados com NH₃ (g) a 700 e 800 °C. A incorporação foi monitorada por meio da análise da composição química (CHN e EDXRF) e da medida dos teores de grupos funcionais ácidos e básicos totais pelo Método de Boehm. Nas condições empregadas, verificou-se aumentos do teor de nitrogênio de 0,2% para até 5,5%, sendo o nitrogênio incorporado basicamente na forma de anéis aromáticos (pirróis e piridinas); com isso, o teor de grupos básicos totais aumentou de 0,448 para até 0,862 mmol/g. Os tratamentos também foram acompanhados por pronunciada remoção de grupos ácidos oxigenados. Conforme desejado, foram obtidos adsorventes com morfologia de poros muito similares, conforme constatado a partir das isotermas de adsorção de N₂ (-196 °C), mas com teores de nitrogênio e grupos básicos e ácidos totais variados. Medidas das capacidades de adsorção de CO₂ (de equilíbrio) e ensaios dinâmicos de adsorção em leito fixo (curvas de ruptura) para misturas CO₂/N₂ e CO₂/CH₄ mostraram que a incorporação dos grupos funcionais básicos nitrogenados não influenciou significativamente a capacidade e a seletividade para adsorção de CO₂. Assim, conclui-se que a busca por carbonos ativados com melhores performances para aplicação em CCS e enriquecimento de biogás deve ser focada na otimização da morfologia de poros dos materiais.

Palavras-chave: Carbonos ativados, adsorção de CO₂, funcionalização com nitrogênio, CCS, biogás *upgrading*.

ABSTRACT

CO₂ Capture and Storage (CCS) at large stationary sources and the use of biogas as an energy source are two major approaches for reducing CO₂ emissions. At both processes, the separation of CO₂ can be accomplished through adsorption by activated carbons. It is known that, under not elevated pressures, the CO₂ adsorption occurs more efficiently at ultramicropores (< 0,7 nm). Moreover, some authors consider that the presence of basic functional groups, mainly nitrogenated groups, increases the CO₂ adsorption capacity and the selectivity for CO₂ over N₂ (main component of post-combustion gases) and CH₄ adsorption (major constituent of biogas). However, other authors consider that nitrogenated groups do not have such influence. The main reason for this controversy lies on the fact that comparisons are usually carried out taking into account activated carbons with different pore morphologies. In this way, the effects of porosity end by masking the effects resulting from the presence of nitrogenated groups. In this context, the central goal of the present work was to obtain at least two samples of activated carbons with similar pore morphology but with different nitrogen content, so that the effect of these groups on the CO₂ adsorption capacity and selectivity could be evaluated. For this purpose, two commercially available activated carbons were functionalized with NH₃ (g) at 700 and 800 °C. The incorporation of nitrogenated groups was monitored by means of CHN and EDXRF analyses, besides measuring the content of total basic and acidic groups by the Boehm's method. In the conditions employed, the nitrogen content increased from 0.2% up to 5.5%, being that the nitrogen was incorporated mainly in the form of aromatic rings (pyrroles and pyridines); thereby, the total content of basic groups increased from 0,448 up to 0,862 mmol/g. The treatments were also followed by pronounced removal of oxygen, mainly from acid groups. As desired, adsorbents with very similar pore morphology were obtained, as showed by the N₂ adsorption isotherms (-196 °C), but with quite different nitrogen contents and total basic and acid groups. Measurements of CO₂ adsorption capacities (of equilibrium) and fixed bed adsorption dynamical tests (breakthrough curves) for CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ mixtures showed that the incorporation of basic nitrogenated groups did not significantly influence the capacity and the selectivity for CO₂ adsorption. These results lend to the conclusion that the search for activated carbons with improved performances for application in CCS and biogas upgrading should be focused on the optimization of the material pore morphology.

Keywords: Activated carbons, CO₂ adsorption, functionalization with nitrogen, CCS, biogas upgrading.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Tipos de poros de um carbono ativado. Adaptado da ref. [41].	5
Figura 2. Seleção de moléculas por tamanho de poro (peneira molecular). (Figura elaborada).	6
Figura 3. Poro com tamanho adequado para armazenamento do gás metano (CH ₄). (Figura elaborada com base na ref. [45]).	7
Figura 4. Classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC. Adaptado da ref. [48].	11
Figura 5. Diferentes tipos de isoterma de adsorção de N ₂ do tipo I na classificação BDDT. Fonte: ref. [49].	11
Figura 6. Curvas de $V_{0,95}$ (volume de N ₂ adsorvido a $p/p_0 = 0,95$), V_{mic} e V_{mes} para carbonos obtidos a partir da ativação física da casca de coco com CO ₂ . Fonte: ref. [52].	16
Figura 7. Isotermas de adsorção de N ₂ de carbonos ativados com CO ₂ (825 °C) e vapor de água (750 °C). Obs. As temperaturas foram escolhidas de maneira a propiciar taxas de degaseificação similares ($\approx 1\%/h$). Fonte: ref. [51].	16
Figura 8. Volumes de poros das amostras ativadas quimicamente com (a) H ₃ PO ₄ ($X_P = 0.30$) ou (b) ZnCl ₂ ($X_{Zn} = 0.40$) até diferentes temperaturas finais. Fonte: ref. [52].	17
Figura 9. Volumes de poros das amostras ativadas quimicamente com (a) H ₃ PO ₄ até 450 °C ou (b) ZnCl ₂ até 500 °C usando diferentes proporções dos agentes ativadores. Fonte: ref. [52].	18
Figura 10. Gráficos de V_{mic} e V_{mes} em função do rendimento em carbono durante as ativações químicas da casca de coco com H ₃ PO ₄ (450 °C) e ZnCl ₂ (500 °C). Fonte: ref. [52].	19
Figura 11. Volume de poros dos carbonos ativados gerados a partir da ativação de uma amostra de casca coco impregnada com KOH antes e após a carbonização. Fonte: ref. [50].	20
Figura 12. Isotermas de adsorção de N ₂ de carbonos ativados obtidos a partir da ativação de antracito com NaOH e KOH a 730 °C (5 °C/min). Fonte: ref. [56].	21
Figura 13. Isotermas de adsorção de N ₂ dos carbonos ativados obtidos pela ativação da casca de coco com KOH até diferentes temperaturas finais. Fonte: ref. [56].	21
Figura 14. Possibilidades de grupos superficiais básicos na superfície de carbonos ativados. a) pirrol; (b, c) aminas; (d) piridina; (e) imina; (f) amina terciária; (g) nitro; (h) nitroso; (i) amida; (j) piridona; (k) N-óxido-piridina; (l) nitrogênio quartenário. Fonte: ref. [32].	22
Figura 15. Esquemas de nomenclaturas dos carbonos ativados.	29
Figura 16. Unidade de leito fixo para obtenção das curvas de ruptura multicomponente. Adaptado da ref. [75].	34
Figura 17. Exemplo de curvas binárias de ruptura obtidas em um ensaio multicomponente. (Adaptado da ref. [77])	35
Figura 18. Grupos oxigenados ácidos (fortes: carboxila e lactona; fracos: fenol, lactol e hidroquinona) e básicos usualmente presentes na superfície de carbonos ativados. Adaptado da ref. [83].	41
Figura 19. Grupos superficiais oxigenados e suas temperaturas de decomposição. (Figura elaborada com base nas ref. [85-91]).	42

Figura 20. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ do carbono ativado comercial WV e da amostra GP30 obtida em trabalhos paralelos por nosso grupo de pesquisa.	43
Figura 21. Curvas de distribuição de tamanho de poros do carbono comercial WV e da amostra GP30.	44
Figura 22. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ dos carbonos ativados comerciais CM e WV.	46
Figura 23. Curvas de distribuição de tamanho de poros dos carbonos ativados comerciais CM e WV.	47
Figura 24. Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ do carbono ativado comercial CM e da amostra GB25 obtida em trabalhos paralelos por nosso grupo de pesquisa.	48
Figura 25. Curvas de distribuição de tamanho de poros do carbono ativado comercial CM e da amostra GB25.	48
Figura 26. Curvas TPD para m/z 44 (CO ₂) dos carbonos ativados WV, WVN700:4, WVN800:1, WVC e WVCN800:1.	55
Figura 27. Curvas TPD para m/z 28 (CO) dos carbonos ativados WV, WVN700:4, WVN800:1, WVC e WVCN800:1.	56
Figura 28. Curvas TPD para m/z 16 (O) dos carbonos ativados WV, WVN700:4, WVN800:1, WVC e WVCN800:1.	57
Figura 29. Curvas TPD para m/z 18 (H ₂ O) dos carbonos ativados WV, WVN700:4, WVN800:1, WVC e WVCN800:1.	58
Figura 30. Curvas TPD para m/z 17 (NH ₃ ou ⁺ OH) dos carbonos ativados WV, WVN700:4, WVN800:1, WVC e WVCN800:1.	59
Figura 31. Curvas TPD para m/z 27 (HCN) do carbono ativado WVN700:4.	62
Figura 32. Curvas TPD para m/z 44 (CO ₂) dos carbonos ativados WV, CM, e CMN800:1.	63
Figura 33. Curvas TPD para m/z 28 (CO) dos carbonos ativados WV, CM e CMN800:1.	63
Figura 34. Curvas TPD para m/z 16 (O) dos carbonos ativados WV, CM e CMN800:1.	64
Figura 35. Curvas TPD para m/z 18 (H ₂ O) dos carbonos ativados CM e CMN800:1.	65
Figura 36. Curvas TPD para m/z 17 (NH ₃ ou ⁺ OH) dos carbonos ativados CM e CMN800:1.	66
Figura 37. Curvas TPD para m/z 27 (HCN) dos carbonos ativados CM e CMN800:1.	67
Figura 38. Curvas TPD para m/z 2 (H ₂) dos carbonos ativados WV, WVN700:4, WVN800:1, WVC, WVCN800:1, CM e CMN800:1.	69
Figura 39. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ do carbono ativado comercial WV e das amostras resultantes de suas carbonização em atmosfera inerte e/ou funcionalização com NH ₃	70
Figura 40. Curvas de distribuição de tamanho de poros obtidas para as amostras WV, WVC, WVN800:1 e WVCN800:1.	71
Figura 41. Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ do carbono ativado comercial CM e da amostra obtida por meio de sua funcionalização com NH ₃ a 800 °C por 1h (CMN800:1).	72
Figura 42. Isotermas de adsorção de CO ₂ , a 0 °C, para as amostras WV, WVC e WVN800:1.	73

Figura 43. Curvas de distribuição de tamanho de poros obtidas a partir das isotermas de adsorção de CO ₂ , a 0 °C, para as amostras WV, WVC e WVN800:1.....	74
Figura 44. Isotermas de adsorção de CO ₂ e N ₂ puros, a 25 °C, para os carbonos ativados WV, WVN800:1 e WVC.	75
Figura 45. Relação entre a (1) ZTM e a (2) curva de ruptura. (Adaptada da ref. [109]).....	78
Figura 46. Curvas de ruptura para CO ₂ /N ₂ em He (15% mol CO ₂ , 75% mol N ₂ , 10% mol He), a 25 °C, para WV, WVC e WVN800:1.	79
Figura 47. Curvas de ruptura para CO ₂ /N ₂ em He (15% mol CO ₂ , 75% mol N ₂ , 10% mol He), a 75 °C, para WV, WVC e WVN800:1.	79
Figura 48. Curvas de ruptura para CO ₂ /CH ₄ em He (45% mol CO ₂ , 45% mol N ₂ , 10% mol He), a 25 °C, para WV, WVC e WVN800:1.	82
Figura 49. Curvas de ruptura para CO ₂ /CH ₄ em He (45% mol CO ₂ , 45% mol N ₂ , 10% mol He), a 75 °C, para WV, WVC e WVN800:1.	83
Figura 50. Entalpias diferenciais de adsorção de CO ₂ , a 25 °C, para WV, WVC e WVN800:1.	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Teores de cinzas dos carbonos ativados comerciais.....	38
Tabela 2. Composição dos carbonos ativados comerciais.....	39
Tabela 3. Metais detectados nas cinzas dos carbonos ativados comerciais em proporção igual ou maior do que 0,1%.....	40
Tabela 4. Dados relativos à acidez e basicidade dos carbonos ativados comerciais.	40
Tabela 5. Dados morfológicos do carbono ativado comercial WV e da amostra GP30 obtida em trabalhos paralelos por nosso grupo de pesquisa.....	44
Tabela 6. Dados morfológicos dos carbono ativado comercial CM e da amostra GB25 obtida em trabalhos paralelos por nosso grupo de pesquisa.....	46
Tabela 7. Dados relativos à composição dos carbonos ativados comerciais WV e CM e das amostras resultantes de suas carbonização em atmosfera inerte e/ou funcionalização com NH ₃	49
Tabela 8. Dados relativos à perda de massa e teores de grupos ácidos e básicos totais dos carbonos ativados comerciais WV e CM e das amostras resultantes de suas carbonização em atmosfera inerte e/ou funcionalização com NH ₃	50
Tabela 9. Dados morfológicos dos carbonos ativados comerciais WV e CM e das amostras resultantes de suas carbonização em atmosfera inerte e/ou funcionalização com NH ₃	71
Tabela 10. Volumes de ultramicroporos (V_{umic}) e supermicroporos (V_{smic}) dos carbonos ativados WVN800:1 e WVC obtidos a partir das isotermas de adsorção de CO ₂	74
Tabela 11. Quantidades de CO ₂ e N ₂ puros adsorvidos a 25 °C nos carbonos ativados WV, WVN800:1 e WVC e suas respectivas seletividades para CO ₂	76
Tabela 12. Tempos de ruptura para CO ₂ , N ₂ e CH ₄ , nas temperaturas de 25 e 75 °C.	81
Tabela 13. Quantidade de CO ₂ adsorvida nos carbonos ativados (N_{ads} , em mmol/g), a partir das misturas de CO ₂ /N ₂ e CO ₂ /CH ₄ , a 25 e 75 °C.	81

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

BET	Equação de Brunauer-Emmett-Teller
CAIQ	Central Analítica do Instituto de Química
CCS	<i>CO₂ Capture and Storage</i> (Sequestro e Armazenamento de CO ₂)
CFCs	Clorofluorcarbonos
DR	Equação de Dubinin-Radushkevich
EDXRF	<i>Energy Dispersive Fluorescence X-ray</i> (Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva)
EUA	Estados Unidos da América
GEE	Gases de Efeito Estufa
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
LMC	Laboratório de Materiais e Combustíveis
N_{ads}	Quantidade real adsorvida
N_f	Fluxo molar
N_{ifluid}	Quantidade de componente na fase fluida
NLDFT	<i>Non-linear density functional theory</i> (Teoria do Funcional da Densidade Não-linear)
N_{ret}	Quantidade de componente retido na coluna
PSA	<i>Pressure-swing Adsorption</i> (Adsorção por Oscilação de Pressão)
PWS	<i>Pressurized Water Scrubbing</i> (Absorção Física por Água)
SBET	Área superficial específica
TG	Análise termogravimétrica
TPD	<i>(Temperature-Programmed Desorption)</i> Termodesorção Programada
t_r	Tempo de ruptura

TSA	<i>Temperature swing adsorption</i> (Adsorção por balanço de Temperatura)
UFC	Universidade Federal do Ceará
ULF	Unidade de Leito Fixo Mono e Multicomponente
$V_{0,95}$	Volume de poros
V_{mic}	Volume de microporos
V_{smic}	Volume de supermicroporos
V_{umic}	Volume de ultramicroporos
ZTM	Zona de Transferência de Massa
ΔH_{ads}	Entalpia diferencial de adsorção

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. BIOGÁS <i>UPGRADING</i>	1
1.2. CAPTURA E ARMAZENAMENTO DE CO ₂	2
1.3. TECNOLOGIAS PARA SEPARAÇÃO DE CO ₂	3
1.4. ASPECTOS GERAIS ACERCA DOS CARBONOS ATIVADOS	3
1.4.1. O que são carbonos ativados?	4
1.4.2. A estrutura porosa	4
1.4.3. A capacidade de adsorção	5
1.4.3.1. A área superficial	5
1.4.3.2. A distribuição de tamanho de poros	6
1.4.3.3. A composição química da superfície	7
1.4.4. Cinética de adsorção	8
1.4.5. As formas dos carbonos ativados	8
1.4.6. A caracterização dos carbonos ativados	9
1.4.6.1 Isotermas de adsorção de N ₂	10
1.4.6.2. Isotermas de adsorção de CO ₂ e o volume de ultramicroporos	13
1.4.7. Matérias-primas	14
1.4.8. O processo de ativação	14
1.4.8.1. Ativação física	15
1.4.8.2. Ativações químicas com H ₃ PO ₄ ou ZnCl ₂	17
1.4.8.3. Ativações com NaOH e KOH	19
1.5. REMOÇÃO DE CO ₂ POR CARBONOS ATIVADOS	21
1.6. PRODUÇÃO DE CARBONOS ATIVADOS COM GRUPOS FUNCIONAIS NITROGENADOS	23
2. OBJETIVOS	26
2.1. OBJETIVO GERAL	26
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26
3. MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1. MATERIAIS E REAGENTES	27
3.2. TRATAMENTOS A QUE OS CARBONOS ATIVADOS COMERCIAIS FORAM SUBMETIDOS	27
3.2.1. Carbonização do carbono ativado comercial WV 1500	28
3.2.2. Funcionalização dos carbonos ativados comerciais com NH₃ (g)	28

3.3. NOMENCLATURAS DAS AMOSTRAS ESTUDADAS	28
3.4. CARACTERIZAÇÃO DOS CARBONOS ATIVADOS COMERCIAIS E SEUS DERIVADOS	29
3.4.1. Teor de cinzas	29
3.4.2. Análise elementar	30
3.4.3. Análises de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva	30
3.4.4. Determinação do teor de oxigênio	31
3.4.5. Caracterização da textura de poros	31
3.4.6. Determinação da acidez e basicidade totais pelo método de Boehm	32
3.4.7. Termodesorção Programada (TPD)	33
3.4.8. Ensaio de adsorção de componente puro	33
3.4.9. Ensaio dinâmico de adsorção em leito fixo: curvas de ruptura (breakthrough)	33
3.4.10. Microcalorimetria de adsorção	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CARBONOS ATIVADOS COMERCIAIS EMPREGADOS E SEUS DERIVADOS	38
4.1.1. Teor de cinzas	38
4.1.2. Determinação da composição elementar das amostras	38
4.1.3. Determinação dos teores de grupos ácidos e básicos totais	40
4.1.4. Caracterização da estrutura de poros	42
4.2. FUNCIONALIZAÇÃO DOS CARBONOS ATIVADOS COMERCIAIS	49
4.2.1. Efeitos do tempo e da temperatura da funcionalização	49
4.2.2. Funcionalização de WV versus funcionalização de CM	52
4.2.3. Carbonização do carbono ativado WV	53
4.2.4. Funcionalização de WV carbonizado	54
4.2.5. Termodesorção Programada (TPD)	54
4.2.5.1. WV	55
4.2.5.2. WVC	59
4.2.5.3. WVN700:4, WVN800:1 e WVCN800:1	60
4.2.5.4. CM	62
4.2.5.5. CMN800:1	67
4.2.6. Efeito dos tratamentos de carbonização e/ou funcionalização sobre a morfologia de poros	69
4.3. EFEITOS DA FUNCIONALIZAÇÃO SOBRE A CAPACIDADE E SELETIVIDADE PARA A ADSORÇÃO DE CO ₂	73

4.3.1. Caracterização adicional das amostras WV, WVC e WVN800:1	73
4.3.1.1. Isotermas de adsorção de CO ₂ a 0 °C	73
4.3.2. Isotermas de adsorção de CO₂ e N₂ a 25 °C	75
4.3.3. Ensaio dinâmico de adsorção em leito fixo: curvas de ruptura	77
4.3.3.1. Curvas de ruptura para a mistura CO ₂ /N ₂ a 25 e 75 °C	78
4.3.3.2. Curvas de ruptura para a mistura CO ₂ /CH ₄ a 25 e 75 °C	82
4.3.4. Microcalorimetria de adsorção	84
5. CONCLUSÕES	87
6. REFERÊNCIAS	89

1. INTRODUÇÃO

O aquecimento global tem sido amplamente atribuído ao crescimento nos níveis atmosféricos de gases de efeito estufa (GEE) devido à atividade humana. Dessa forma, reduzir as emissões antropogênicas dos GEE tornou-se uma grande preocupação ambiental e tem incentivado muitas pesquisas no mundo todo.

Embora tenha um potencial de aquecimento global muito menor do que outros GEE (CH_4 , N_2O , O_3 , clorofluorcarbonos), o CO_2 é de longe o principal responsável pelo efeito estufa devido a seus elevados níveis de emissão, principalmente oriundos da queima de combustíveis fósseis [1].

Nesse contexto, duas importantes abordagens para reduzir as emissões de CO_2 são: (i) reduzir a produção do gás por meio da substituição de combustíveis fósseis por outros derivados de fontes renováveis, tais como biocombustíveis e biogás; (ii) capturar e armazenar o CO_2 emitido em grandes fontes estacionárias (tais como usinas, fábricas de cimento, refinarias, etc.) e depois comprimi-lo, transportá-lo e armazená-lo em sítios geológicos de grande profundidade.

O presente trabalho diz respeito à preparação de carbonos ativados dotados de elevadas capacidades de adsorção de CO_2 , com seletividade frente à adsorção de outros gases, tais como CH_4 e N_2 . Esses materiais podem ser empregados para o controle da emissão de GEE de acordo com ambas as abordagens acima citadas, conforme descrito nas Subseções 1.1 e 1.2 a seguir.

1.1. BIOGÁS *UPGRADING*

O biogás é produzido por micro-organismos a partir da digestão anaeróbia de matéria orgânica biodegradável. As principais fontes de biogás incluem estrume, lodo de esgoto e material orgânico biodegradável em aterros sanitários e instalações para tratamento de resíduos industriais. O biogás bruto consiste principalmente de CH_4 (60% a 80%) e, dessa forma, pode ser usado para geração de energia elétrica e calor. Além de ser um combustível alternativo muito eficiente e limpo, a recuperação e utilização do biogás é importante para gerar receita e prevenir a liberação de GEE (CO_2 e CH_4) para a atmosfera. Neste ponto, é válido destacar que o CH_4 tem um potencial de aquecimento global, aproximadamente 28 vezes maior do que o do CO_2 , tomando-se como base um período de tempo de 100 anos [1].

Contudo, antes de ser usado como fonte de energia, o biogás bruto deve passar por um tratamento visando reduzir seu teor de CO_2 e, assim, atender às especificações da aplicação a que se destina (como exemplo, pode-se citar o aumento do poder calorífico). Esse tratamento é denominado enriquecimento em CH_4 ou biogás *upgrading*. Uma das técnicas empregadas para isso é por meio da passagem da mistura gasosa através de um leito contendo um material poroso capaz de adsorver seletivamente o CO_2 , de forma que a maior parte deste componente seja retida [2]. Depois da transformação, o produto final é chamado de “biometano”, o qual contém, tipicamente 95-97% de CH_4 e 1-3% de CO_2 [3].

1.2. CAPTURA E ARMAZENAMENTO DE CO_2

Mesmo que a cota do consumo de energia renovável esteja aumentando, o combustível fóssil deverá permanecer como principal fonte de energia na matriz energética mundial ao longo das próximas décadas [4]. Dessa forma, a curto prazo, o “sequestro e armazenamento de CO_2 (*CO₂ Capture and Storage - CCS*), a partir de grandes fontes estacionárias (usinas, fábricas de cimento, refinarias, etc), tem sido considerada uma das opções mais viáveis para estabilizar os níveis de CO_2 na atmosfera [5-7]. O termo CCS diz respeito à remoção seletiva do CO_2 oriundo dos processos industriais, seu transporte a um sítio de injeção e, finalmente, seu armazenamento em formações geológicas de grande profundidade com características apropriadas, ou sob camadas rochosas no fundo do oceano [6,7]. Alternativamente, esforços têm sido direcionados para a reciclagem e reuso de CO_2 na indústria, agricultura, recuperação de petróleo e produção de energia, uma vez que essas ações podem agregar valor ao processo de captura de CO_2 [8-11].

Na etapa de remoção, o CO_2 tem que ser separado da corrente de gás. Há três principais sistemas de captura de CO_2 : pós-combustão, pré-combustão e combustão *oxifuel* (utiliza oxigênio puro e não ar na combustão) [8,12]. Entre elas, a captura pós-combustão oferece algumas vantagens como facilidade na adaptação das usinas já existentes e flexibilidade do processo, uma vez que a planta industrial pode continuar operando mesmo se houver falhas no sistema de captura [13].

1.3. TECNOLOGIAS PARA SEPARAÇÃO DE CO₂

As técnicas para separar CO₂ a partir de uma mistura de gases incluem: absorção física e química; separação por membrana; separação criogênica; remoção biológica; adsorção sobre sólidos porosos [5,12]. Em plantas industriais com CCS, a absorção química do CO₂ por soluções de alquilaminas (conhecida como *amine scrubbing*) é a tecnologia mais empregada devido, principalmente, à taxa e capacidade de absorção relativamente altas [14-20]. Todavia, ela apresenta uma série de inconvenientes, tais como a corrosão de equipamentos, toxicidade e elevado consumo de energia para bombeamento e regeneração do solvente [15,21-27]. No que diz respeito ao *upgrading* do biogás, a escolha da metodologia depende fortemente da aplicação para a qual o biogás purificado se destina. No entanto, a absorção física por água (*pressurized water scrubbing* - PWS) é a abordagem mais usada, seguida pela *amine scrubbing* [28,29]. PWS é uma das tecnologias mais baratas e simples, além de apresentar uma alta eficiência, baixa perda de CH₄ e permitir a remoção simultânea de H₂S [30,31]. Entretanto, os investimentos e a operação apresentam custos elevados; além disso, problemas de entupimento devido ao crescimento de bactérias, o elevado consumo de água e a baixa flexibilidade para variação do gás de entrada são desvantagens a serem consideradas [30].

Cada uma das tecnologias acima mencionadas para separação de CO₂ a partir de misturas gasosas está associada com suas próprias vantagens e desvantagens. Dessa forma, o contínuo aperfeiçoamento dessas tecnologias, bem como a criação de novas abordagens economicamente mais eficientes, é altamente desejável.

1.4. ASPECTOS GERAIS ACERCA DOS CARBONOS ATIVADOS

Dentro do contexto acima exposto, a adsorção física sobre sólidos porosos tem se tornado uma excelente alternativa devido à baixa energia requerida e à facilidade de aplicação sobre um intervalo relativamente amplo de temperaturas e pressões [32-37]. Entre os diversos adsorventes testados até agora, os carbonos ativados surgem como os mais atraentes, uma vez que eles geralmente apresentam elevada porosidade e área superficial. Além disso, uma adequada escolha do precursor e dos parâmetros de ativação permite ajustar a morfologia de poros de forma a aumentar a capacidade de adsorção de um dado adsorvato. Além disso, carbonos ativados apresentam hidrofobicidade, reversibilidade e reciclabilidade, rápida cinética, elevadas estabilidades térmica e química, baixa densidade aparente, grande disponibilidade de matérias-primas e facilidade de produção [38-40].

Por tratar-se de um ramo bastante amplo da ciência dos materiais, serão abordados apenas alguns aspectos principais acerca dos carbonos ativados, aspectos estes selecionados de forma a possibilitar ao leitor uma ideia geral sobre o assunto. Inicialmente serão apresentados detalhes relacionados à morfologia de poros dos materiais e a relação desta com a cinética e a capacidade de adsorção. No que se refere às técnicas de caracterização, as discussões serão focadas na análise das isotermas de adsorção de N_2 e CO_2 , de longe as ferramentas mais utilizadas. Na sequência serão discutidos então os procedimentos de síntese mais comuns, sempre à luz da discussão dos mecanismos envolvidos nos processos de ativação.

1.4.1. O que são carbonos ativados?

Os carbonos ativados são materiais que apresentam estruturas porosas bem desenvolvidas e, conseqüentemente, elevadas áreas superficiais e capacidades de adsorção. Estas características lhes proporcionam uma ampla gama de aplicações, como por exemplos: tratamento de água potável; purificação do ar; remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos em efluentes industriais gasosos e líquidos; recuperação de voláteis; uso como catalisador e suporte para catalisadores; separação de misturas de gases (peneiras moleculares); armazenamento de gases em células combustíveis; emprego como supercapacitores; recuperação de metais nobres, etc [41].

1.4.2. A estrutura porosa

Os carbonos ativados apresentam uma ampla distribuição de tamanho de poros, conforme ilustra a Figura 1. Assumindo-se um modelo de poros cilíndricos, esses são divididos, de acordo com o diâmetro (d) em microporos ($d < 2,0$ nm), mesoporos ($2,0$ nm $< d < 50$ nm) e macroporos ($d > 50$ nm) [42,43].

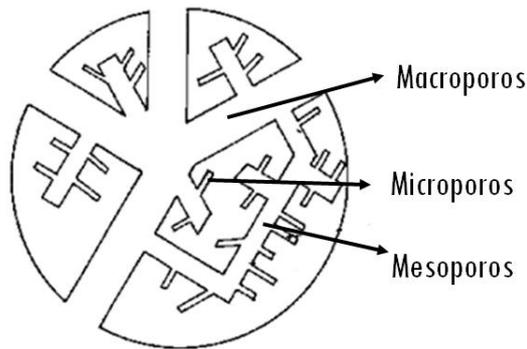


Figura 1. Tipos de poros de um carbono ativado. Adaptado da ref. [41].

1.4.3. A capacidade de adsorção

As propriedades adsorptivas de um carbono ativado dependem da área superficial, da distribuição de tamanho dos poros e da composição química da superfície [41,42].

1.4.3.1. A área superficial

A adsorção é um fenômeno de superfície. Portanto, a tendência é que, quanto maior a área superficial, maior a capacidade de adsorção do material. Nos carbonos ativados convencionais a maior contribuição para a área superficial advém dos microporos. Para entender o que ocorre, consideremos o modelo de poros cilíndricos. Para esses poros o volume (V) seria então calculado por:

$$V = A.l = \pi.(d/2)^2.h \quad (1)$$

onde: A = área transversal do poro; l = comprimento do poro; d = diâmetro (ou largura do poro)

A área interna do poro (A_{sup}), por sua vez, seria dada por:

$$A_{sup} = P.h = 2.\pi.(d/2).h \quad (2)$$

A relação entre área interna e o volume do poro é dada, portanto, por:

$$A_{sup}/V = 4/d \quad (3)$$

Conclui-se então que a relação entre a área superficial e o volume de um poro é inversamente proporcional ao diâmetro deste. Portanto, para um carbono ativado com

volumes semelhantes de micro e mesoporos, por exemplo, a maior contribuição para a área superficial será dada pelos microporos.

1.4.3.2. A distribuição de tamanho de poros

A capacidade de adsorção de um carbono ativado depende também da relação entre a largura dos poros e as dimensões das moléculas do adsorvato. A maioria dos carbonos ativados disponíveis comercialmente são predominantemente microporosos ($d < 2,0$ nm); estes materiais são adequados então para a adsorção de pequenas moléculas tais como CO, CO₂, H₂, CH₄, CHCl₃, etc. Entretanto, muitas aplicações envolvem a adsorção de moléculas de tamanho avantajado; como exemplo pode-se citar a remoção de corantes e alguns pesticidas em sistemas aquosos. Nestes casos é necessário o emprego de carbonos ativados mesoporosos, em que pese o fato destes apresentarem áreas superficiais menos elevadas. A Figura 2 ilustra claramente o fato de que microporos são capazes de adsorver pequenas moléculas, mas são inadequados à adsorção, por exemplo, do corante azul turqueza.

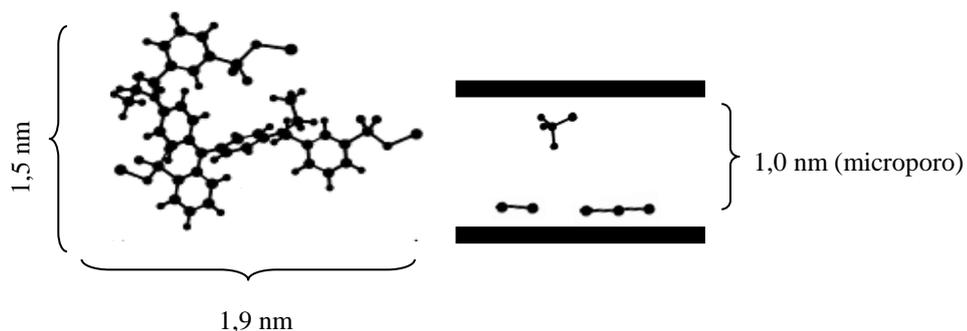


Figura 2. Seleção de moléculas por tamanho de poro (peneira molecular). (Figura elaborada).

O tamanho dos poros também assume interesse especial em aplicações envolvendo o armazenamento de gases em células combustíveis. Neste caso, a capacidade volumétrica de armazenamento é fator preponderante e, desta forma, a densidade da fase adsorvida deve ser maximizada. Isto ocorre para uma largura de poro da ordem de pouco mais de duas vezes as dimensões críticas do adsorvato, conforme ilustra a Figura 3 para o caso particular do metano [44].

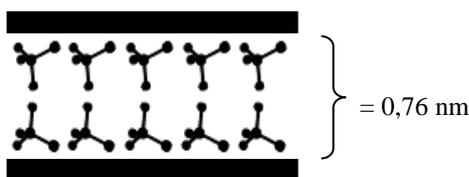


Figura 3. Poro com tamanho adequado para armazenamento do gás metano (CH_4). (Figura elaborada com base na ref. [45]).

1.4.3.3. A composição química da superfície

Além da morfologia dos poros, a composição química da superfície de um carbono ativado também influencia decisivamente sua capacidade de adsorção, principalmente em solução.

Materiais de carbonos com baixo grau de ordenamento possuem, nas extremidades dos planos basais, elevado teor de átomos de carbono com valência incompleta e elétrons desemparelhados, os quais podem ligar-se facilmente a heteroátomos tais como oxigênio, nitrogênio, halogênios, fósforo, enxofre, etc. Estes heteroátomos conferem polaridade à superfície do adsorvente, favorecendo a adsorção de moléculas polares. Grupos ácidos como carboxila, hidroxila, quinona e lactona favorecem principalmente a adsorção de moléculas básicas e grupos básicos como cromeno, carbonila, pirona, éter, amina e amida principalmente a adsorção de moléculas ácidas [41].

Em contrapartida, a presença de heteroátomos pode dificultar a adsorção de moléculas apolares. Além disso, grupos com efeito retirador de elétrons como as carboxilas diminuem a densidade de elétrons π dos planos basais de carbono do adsorvente e, desta maneira, prejudicam a interação dispersiva com adsorvatos aromáticos [46]. Por fim, os grupos polares aumentam o caráter hidrofílico do adsorvente, o que pode levar a uma competição indesejada entre a adsorção de água e do adsorvato [47].

A constituição química da superfície de um carbono ativado depende da origem do precursor e do processo de ativação empregado. Entretanto, a mesma pode ser modificada por tratamentos posteriores. Por exemplo, tratamentos térmicos em elevadas temperaturas sob vácuo ou atmosfera inerte levam à remoção dos heteroátomos; por outro lado, tratamentos em atmosfera (O_2 , CO_2 , O_3 , NO_2 , etc) ou soluções (HNO_3 , peróxidos, etc) oxidantes levam ao aumento do teor de oxigênio [41,42].

1.4.4. Cinética de adsorção

Além da capacidade de adsorção, outro fator importante nos processos de adsorção é a questão da cinética, ou seja, da rapidez com que o equilíbrio de adsorção é atingido. Em se tratando de adsorvatos relativamente pequenos, a maior parte da adsorção ocorre nos microporos. Entretanto, mesmo nestes casos é importante a presença de certa proporção de mesoporos, pois estes atuam como canais de transporte do adsorvato até os microporos. Este efeito é especialmente importante em aplicações em solução, onde é necessário que o solvente carregue o adsorvato até os sítios de adsorção [41,42].

1.4.5. As formas dos carbonos ativados

Os carbonos ativados são usualmente encontrados nas seguintes formas:

a) pó - os carbonos ativados pulverizados (granulometria $< 100 \mu\text{m}$) apresentam área superficial externa elevada e pequena distância de difusão; por isso são os preferencialmente empregados em solução, às quais são adicionados e posteriormente removidos por filtração.

b) grãos - as partículas de maior tamanho apresentam pequena área superficial externa e grandes distâncias de difusão; por isso, os carbonos ativados granulares são utilizados principalmente na adsorção de gases, os quais possuem maiores velocidades de difusão. Geralmente a mistura gasosa é feita passar através de um leito de carbono, sendo que a forma granular é importante para minimizar problemas tais como queda de pressão e perda de carga.

c) fibras - embora envolvam uma síntese mais trabalhosa, as fibras de carbono ativadas são muito úteis porque o pequeno diâmetro dos filamentos propicia uma elevada área superficial externa e pequenas distâncias de difusão, similares aos materiais pulverizados, com a vantagem de facilitar a confecção de elementos filtrantes.

d) monolitos de carbono - apesar das elevadas distâncias de difusão envolvidas, a forma monolítica é interessante em aplicações em fase gasosa onde a capacidade volumétrica de adsorção seja fator primordial, pois minimiza a ocorrência de espaços interparticulares. Como exemplo pode-se citar o armazenamento de gases em células combustíveis.

1.4.6. A caracterização dos carbonos ativados

Os carbonos ativados podem ser caracterizados pela maior parte de técnicas aplicáveis aos materiais de uma maneira geral. Essas caracterizações, entretanto, são guiadas de acordo com a especificidade da aplicação a que se destina o material. Por exemplo:

a) Sendo a adsorção exotérmica, o armazenamento de gases por adsorção em células combustíveis requer o emprego de adsorventes com elevadas condutividade térmica e capacidade calorífica. Do contrário, o processo de carga levará a substanciais aumentos de temperatura, reduzindo a capacidade de estocagem da célula; em contrapartida, o processo de descarga levará a reduções da temperatura, o que diminuirá a capacidade de entrega do sistema.

b) Em sistemas dinâmicos de leito fixo o adsorvente deve apresentar propriedades mecânicas apuradas, pois a ruptura e/ou desgaste dos mesmos gera partículas que podem ser arrastadas pelo fluido.

c) No emprego dos carbonos ativados como eletrodos ou supercapacitores, a condutividade elétrica dos materiais assume papel de grande relevância.

Entretanto, de maneira geral os carbonos ativados são caracterizados principalmente quanto à capacidade de adsorção, o que é feito quase sempre através da obtenção das isotermas de adsorção. Trata-se de curvas onde a quantidade adsorvida, a uma dada temperatura, é plotada em função da concentração do adsorvato; no caso de um gás, utiliza-se a pressão parcial reduzida, que é a razão entre a pressão deste gás e sua pressão de saturação, p_0 (pressão na qual o vapor se encontra em equilíbrio com a fase líquida na temperatura em questão).

Uma vez que a adsorção envolve um estado de equilíbrio, o aumento da concentração (ou da pressão) do adsorvato ocasiona um incremento da quantidade adsorvida, sendo este aumento uma função da distribuição de tamanho de poros do material. Assim, além de determinar a capacidade de adsorção do adsorvato, o perfil de uma isoterma pode ser empregado para se obter importantes informações acerca da estrutura porosa do material. As isotermas de N_2 e CO_2 são as mais empregadas para essa finalidade e, por esse motivo, os principais aspectos envolvidos na análise das mesmas serão discutidos na sequência.

1.4.6.1 Isotermas de adsorção de N₂

Usualmente as isotermas de N₂ são obtidas em um banho de N₂ líquido (-196 °C), partindo-se de valores de pressão muito baixos (da ordem de poucos Torr) até a pressão atmosférica (que neste caso equivale à própria pressão de saturação do adsorvato).

Uma simples análise qualitativa das isotermas já permite uma ideia muito boa a respeito da estrutura de poros do material analisado. Para os carbonos ativados convencionais, as isotermas obtidas são sempre do tipo I na classificação da IUPAC [48] e esse tipo pode variar de A-D na classificação BDDT [41,42,49], como podem ser visualizadas nas Figuras 4 e 5, respectivamente. Para poros bastante estreitos, a proximidade das paredes provoca um efeito de sobreposição de potenciais, o que aumenta o potencial de adsorção e faz com que estes poros sejam preenchidos em pressões de equilíbrio bastante baixas, com uma densidade da fase adsorvida semelhante a do adsorvente no estado líquido. Assim, a ocorrência inicial de um aumento abrupto da quantidade de N₂ adsorvida, conforme ilustrado pelas isotermas da Figura 5, é evidência da presença acentuada de ultramicroporos (largura < 0,7 nm). Na ausência de supermicroporos (0,7 nm < d < 2,0 nm) e mesoporos (2 nm < d < 50 nm), após o ramo inicial quase vertical a quantidade adsorvida permanece aproximadamente constante até $p/p_0 = 1$ (isoterma A). Nos supermicroporos o aumento da entalpia de adsorção é menor do que o verificado nos ultramicroporos, sendo atribuído a um efeito cooperativo entre o adsorvente e as moléculas pré-adsorvidas. Assim sendo, os mesmos são gradualmente preenchidos na medida em que a pressão aumenta. Como consequência, a transição entre o ramo quase vertical e a região linear da isoterma ocorre de maneira gradual, formando uma espécie de “joelho” (isotermas B, C e D). A abertura do “joelho” dependerá da distribuição de tamanho dos supermicroporos: quanto mais ampla a distribuição, mais aberto o “joelho”. Por sua vez, os mesoporos são gradualmente preenchidos por condensação capilar do adsorvato a partir de pressões relativas (p/p_0) da ordem de 0,4, o que faz com que a região linear da isoterma deixe de ser paralela ao eixo das abscissas (isotermas C e D) [42,43].

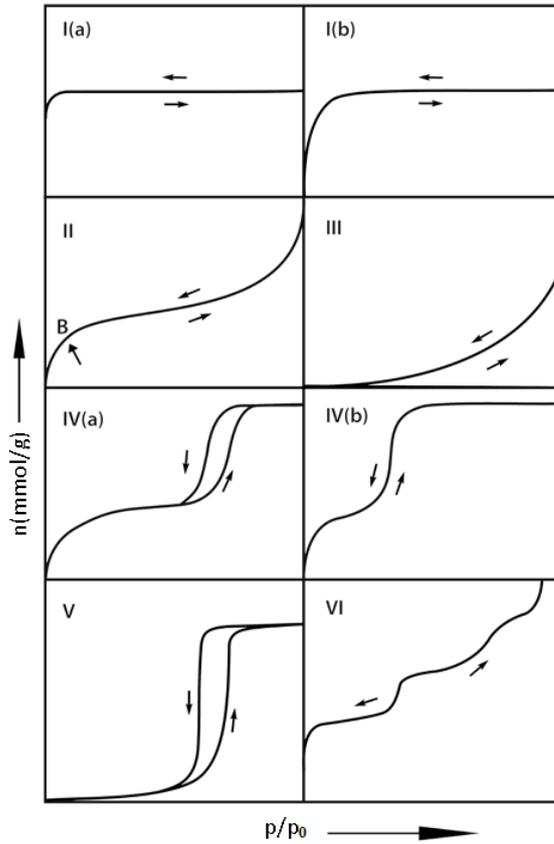


Figura 4. Classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC. Adaptado da ref. [48].

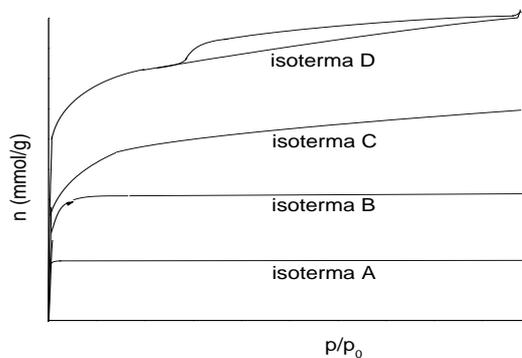


Figura 5. Diferentes tipos de isoterma de adsorção de N_2 do tipo I na classificação BDDT. Fonte: ref. [49].

Dependendo do formato dos poros, quando a pressão do sistema é diminuída durante a dessorção a evaporação do adsorvato condensado nos mesoporos pode ocorrer em pressões inferiores àquela em que ocorreu a condensação, levando à formação de um anel de histerese (isoterma D). É válido ressaltar que, embora a ocorrência da histerese seja prova inequívoca da presença de mesoporos, nada se pode afirmar a partir da não ocorrência do efeito.

Além das considerações qualitativas, diversos modelos e equações matemáticas podem ser aplicados aos dados de adsorção de N₂ para a determinação de parâmetros quantitativos que caracterizem a estrutura porosa de um adsorvente. Alguns destes parâmetros são brevemente descritos na sequência, bem como os procedimentos mais empregados na determinação dos mesmos [41-43,49].

a) Área superficial

A área superficial de um carbono ativado é geralmente estimada através do emprego da equação de BET, a qual foi desenvolvida considerando-se um modelo de adsorção em multicamadas.

$$\frac{p/p_0}{n(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \frac{p}{p_0} \quad (4)$$

Nesta equação: n é o número de mols de moléculas de N₂ adsorvidas; n_m é o número de mols de moléculas necessárias para recobrir, com uma monocamada, a superfície do adsorvente; C é uma constante dependente da energia de interação entre o adsorvente e o adsorvato.

Através de um gráfico de p/p₀/[n(p₀-p)] versus p/p₀, obtém-se uma reta cujos coeficientes linear e angular permitem a determinação de n_m. Levando-se em conta a área ocupada por uma molécula de N₂, é possível então determinar-se a área superficial (A_{BET}) do adsorvente através da equação:

$$A_{BET} \left(\frac{m^2}{g} \right) = n_m \left(\frac{mol}{g} \right) 6.023 \cdot 10^{23} \left(\frac{moleculas}{mol} \right) 0.162 \left(\frac{nm^2}{molecula} \right) 10^{-18} \left(\frac{m^2}{nm^2} \right)$$

A equação BET é aplicada usualmente à região compreendida entre as pressões relativas de 0,05 e 0,20: para pressões muito baixas, ocorrem problemas de equilíbrio; já a pressões mais elevadas a equação deixa de ser aplicável devido à condensação capilar nos mesoporos.

Claramente o modelo da adsorção em multicamadas não é condizente com o preenchimento dos poros de tamanho reduzido. Por este motivo, os valores determinados de A_{BET} são muitas vezes irrealis e até mesmo maiores do que duas vezes a área teórica de um

plano de grafite (2630 m²/g [42]). Assim, A_{BET} deve ser considerada com cautela, mais como um padrão de comparação entre diferentes amostras.

b) Volume de microporos

O volume de microporos (V_{mic}) é calculado, usualmente, através da equação DR:

$$\text{Log } V_{ads \text{ liq}} = \log V_{mic} - D \cdot \log^2 (p/p_0) \quad (5)$$

Onde: $V_{ads \text{ liq}}$ é o volume de N₂ adsorvido nos microporos (calculado para o adsorvato no estado líquido); D é uma constante que depende do adsorvente, do adsorvato e da temperatura.

Traçando-se um gráfico de $\log V_{ads \text{ liq}}$ versus $\log^2 (p/p_0)$ tem-se uma reta cujo coeficiente linear corresponde a $\log V_{mic}$. Geralmente a curva obtida é linear apenas para valores intermediários de pressão, região à qual os cálculos devem ser restritos (a pressões muito baixas ocorrem problemas de equilíbrio e, em pressões elevadas, tem-se o preenchimento de mesoporos).

c) Conforme discutido anteriormente, os mesoporos são preenchidos por condensação capilar. Assim, o volume de mesoporos (V_{mes}) pode ser estimado subtraindo-se V_{mic} do volume de N₂ (considerando-se o N₂ no estado líquido) adsorvido próximo à pressão de saturação (geralmente utiliza-se $p/p_0 = 0,95$ ou $0,98$).

d) Modelos matemáticos, cujos detalhes não abordaremos aqui devido à complexidade, permitem também a determinação de curvas da distribuição de tamanho de poros.

1.4.6.2. Isotermas de adsorção de CO₂ e o volume de ultramicroporos

As isotermas de adsorção de CO₂ são obtidas, usualmente, a 0 °C tendo como pressão máxima a pressão atmosférica. Uma vez que esta é em torno de apenas 3% da pressão de saturação do CO₂ a 0 °C, somente poros com dimensões bastante reduzidas são preenchidos. Assim, é geralmente assumido que a aplicação da equação DR às isotermas de CO₂ fornece o volume de ultramicroporos (V_{umic}) [42,43].

1.4.7. Matérias-primas

Os carbonos ativados podem ser sintetizados a partir de praticamente qualquer precursor rico em carbono tais como carvões, derivados de biomassa, piches, polímeros, resinas, borracha. Considerando-se o largo volume de carbonos ativados requerido para atender à crescente demanda mundial, dois dos principais fatores a influenciar a escolha da matéria-prima são a disponibilidade e o custo. Assim, com exceção de algumas aplicações que exigem materiais com propriedades específicas, a maior parte da produção utiliza diferentes tipos de carvões minerais (turfa, linhito, hulha, antracito) e derivados de biomassa. Estes últimos merecem destaque especial por serem obtidos, geralmente, como subprodutos da atividade agroindustrial (restos de madeira, caroços e cascas de frutas, bagaço de cana, casca de arroz) [42].

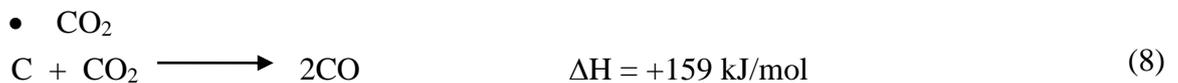
1.4.8. O processo de ativação

Os processos mais utilizados na preparação dos carbonos ativados são as ativações física e química. Para a ativação física (também chamada ativação térmica) o material de carbono obtido pela carbonização do precursor é gaseificado por uma atmosfera parcialmente oxidante, usualmente vapor de água ou CO_2 , em temperaturas da ordem de 725-900 °C. Para as ativações químicas, o precursor é previamente impregnado com um agente químico, usualmente um agente desidratante tal como H_3PO_4 ou ZnCl_2 . Então, o material impregnado é carbonizado (400-500 °C) e, finalmente, lavado para remover o agente químico e deixar uma estrutura de poros disponível [41,42]. A principal diferença entre os dois processos é que, durante a ativação física, as etapas de carbonização e ativação são independentes; já na ativação química elas não podem ser separadas, sendo que o agente químico age durante a própria carbonização do precursor.

Existe ainda outro tipo de ativação a qual envolve o uso de hidróxidos metálicos (sódio ou potássio). Embora este procedimento seja classificado na literatura como de ativação química, o processo envolvido é bastante distinto do verificado nas ativações com H_3PO_4 ou ZnCl_2 . Por exemplo, o hidróxido pode ser impregnado ao precursor já carbonizado com resultados até mesmo superiores aos obtidos quando da impregnação do precursor na forma original [50]. Isto indica que, diferentemente do que ocorre quando do emprego do H_3PO_4 ou do ZnCl_2 , a estrutura porosa se desenvolve no material de carbono já consolidado.

1.4.8.1. Ativação física

Os materiais carbonizados possuem uma estrutura porosa primária pouco desenvolvida e parcialmente bloqueada. Durante a ativação física, reações oxidativas ocasionam primeiramente a desobstrução dessa estrutura através da degradação do material menos organizado e, posteriormente, causam a corrosão gradual das extremidades dos cristalitos de carbono nas paredes dos poros, multiplicando o volume dos mesmos. As principais reações envolvidas nas ativações com H₂O e CO₂ são [51]:



Conforme se pode perceber, as ativações com ambos os agentes são endotérmicas. Por este motivo, trata-se de reações de fácil controle que levam a estruturas porosas uniformes. Visto que a reação com H₂O é menos endotérmica, esta requer o emprego de temperaturas menos elevadas. Rodríguez-Reinoso et al. [51] demonstraram que, para que se tenha uma taxa de perda de massa em torno de 1%/h durante a ativação do material gerado pela carbonização de caroço de azeitona, as ativações com CO₂ e H₂O requerem, respectivamente, temperaturas de 825 e 700 °C.

Por envolver uma reação altamente exotérmica, a ativação com O₂ não é viável, pois é difícil de controlar e leva facilmente à queima do material ao invés do desenvolvimento da estrutura porosa.



A Figura 6 demonstra que, para baixas porcentagens de gaseificação (perda de massa durante a ativação física), os carbonos ativados são essencialmente microporosos. Com o aumento do grau de gaseificação tem-se um desenvolvimento contínuo da porosidade. Inicialmente este desenvolvimento se dá principalmente pelo aumento do volume de microporos; entretanto, para maiores graus de gaseificação os microporos passam a ser transformados em mesoporos, de forma que V_{mic} atinge um valor máximo ao mesmo tempo em que V_{mes} aumenta acentuadamente.

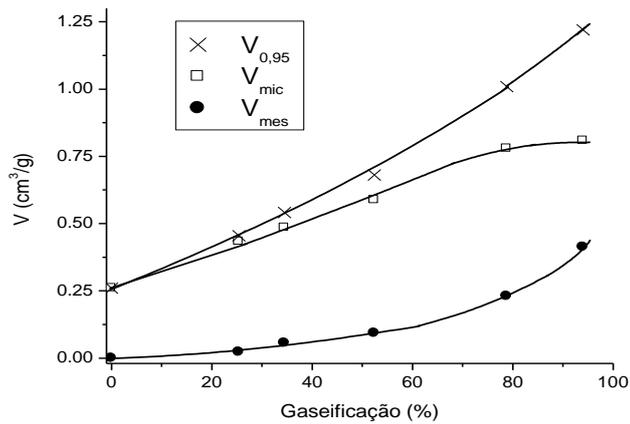


Figura 6. Curvas de $V_{0,95}$ (volume de N_2 adsorvido a $p/p_0 = 0,95$), V_{mic} e V_{mes} para carbonos obtidos a partir da ativação física da casca de coco com CO_2 . Fonte: ref. [52].

Em que pese o maior custo, muitas vezes é dada preferência ao emprego do CO_2 ao invés do vapor de água pelo fato do primeiro gerar materiais com distribuição mais estreita de tamanho de poros (Figura 7) [51]. Esse é um fator de grande importância em diversas aplicações, como por exemplo na separação de mistura de gases pelas peneiras moleculares. Neste caso, a distribuição de tamanho de poros deve ser tal que confira a diferentes moléculas distintas velocidades de difusão através do adsorvente, possibilitando então separá-las pela diferente cinética de adsorção [53].

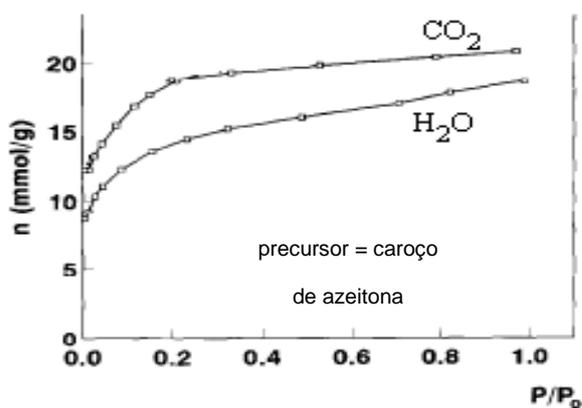


Figura 7. Isotermas de adsorção de N_2 de carbonos ativados com CO_2 (825 °C) e vapor de água (750 °C). Obs. As temperaturas foram escolhidas de maneira a propiciar taxas de degaseificação similares ($\approx 1\%/h$). Fonte: ref. [51].

1.4.8.2. Ativações químicas com H_3PO_4 ou ZnCl_2

O H_3PO_4 e o ZnCl_2 são muito adequados à ativação química de precursores ligninocelulósicos. Estes agentes separam as cadeias orgânicas do precursor, deixando a matriz sólida produzida em um estado expandido. Então, a subsequente remoção dos aditivos através da lavagem com água dá origem a uma estrutura de micro e mesoporos, sendo que o desenvolvimento da porosidade atinge um máximo para tratamentos em torno de 400-450 °C, conforme mostra a Figura 8.

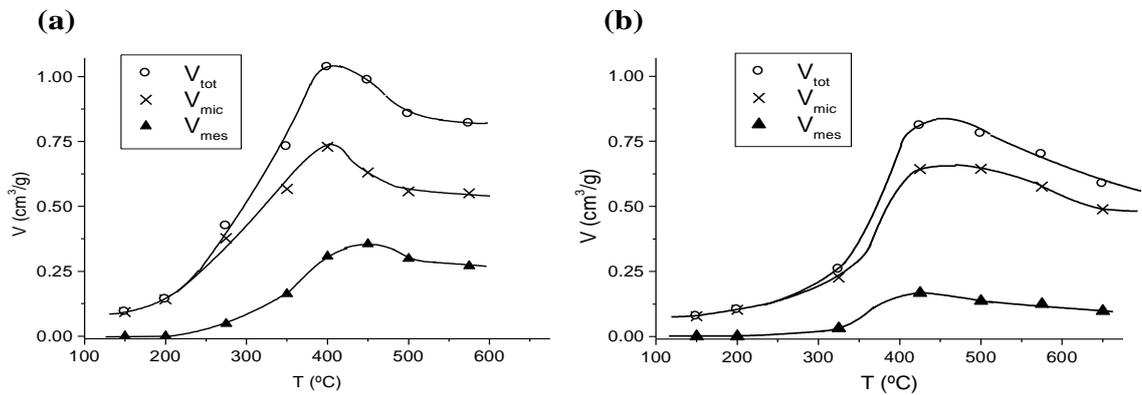


Figura 8. Volumes de poros das amostras ativadas quimicamente com (a) H_3PO_4 ($X_P = 0.30$) ou (b) ZnCl_2 ($X_{Zn} = 0.40$) até diferentes temperaturas finais. Fonte: ref. [52].

Os materiais ativados com pequenas proporções de H_3PO_4 ou ZnCl_2 são essencialmente microporosos (Figura 9). Entretanto, o desenvolvimento da porosidade ocasionado pelo emprego de maiores proporções dos agentes químicos é acompanhado por um pronunciado aumento do volume de mesoporos sendo que, para proporções intermediárias de H_3PO_4 e ZnCl_2 , V_{mic} estabiliza e até mesmo diminui enquanto V_{mes} segue aumentando. Estes resultados podem ser interpretados da seguinte forma: pequenas quantidades dos aditivos químicos são distribuídas de maneira relativamente homogênea pelo interior das partículas do precursor, dando origem a microporos; por outro lado, quantidades elevadas do agente ativador levam ao acúmulo deste, com conseqüente formação de poros de tamanho mais avantajado.

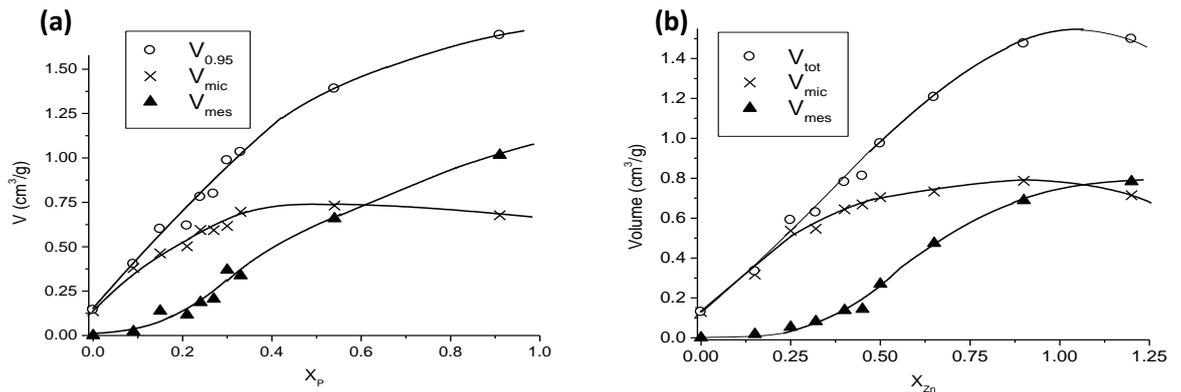


Figura 9. Volumes de poros das amostras ativadas quimicamente com (a) H_3PO_4 até 450 °C ou (b) $ZnCl_2$ até 500 °C usando diferentes proporções dos agentes ativadores. Fonte: ref. [52].

No caso das ativações com $ZnCl_2$ percebe-se que mesmo V_{mes} tende a um valor máximo; de fato, é bastante lógico pensar que exista um limite para a quantidade do agente ativador que pode ser incorporada ao interior das partículas durante a impregnação, o que impede que a porosidade cresça indefinidamente. Entretanto, no caso específico do H_3PO_4 V_{mes} segue aumentando mesmo para proporções muito elevadas do agente. Este aumento pode ser atribuído ao ataque ácido do H_3PO_4 durante as etapas de impregnação e carbonização, as quais levam à degradação da estrutura do sólido e conseqüente desenvolvimento adicional de mesoporosos; quanto maior a proporção de H_3PO_4 , maior a degradação e maior V_{mes} . No caso do $ZnCl_2$, sua menor acidez faz com que a degradação seja pouco pronunciada. De fato, a Figura 10 demonstra que, no caso do $ZnCl_2$, o desenvolvimento da porosidade acontece sem significativa redução do rendimento em carbono; por outro lado, durante a ativação com H_3PO_4 a formação dos poros é acompanhada por pronunciada perda de massa, o que confirma a ocorrência da referida degradação.

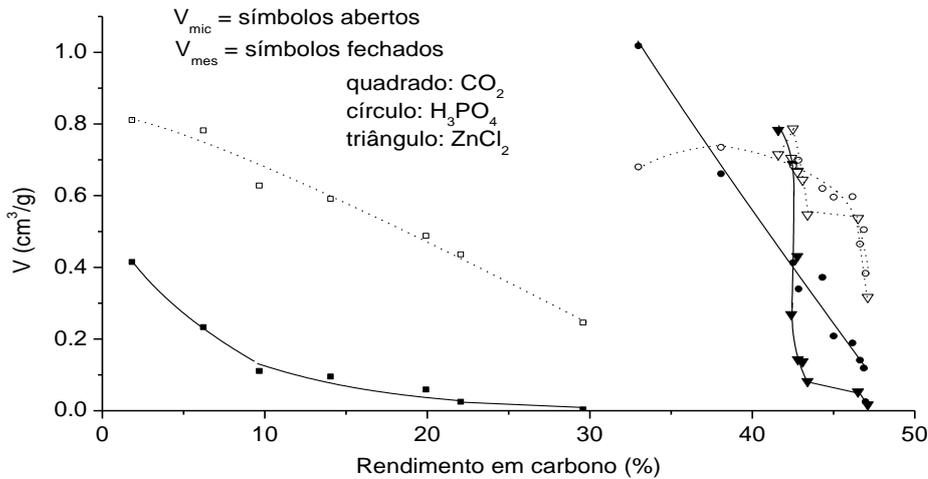


Figura 10. Gráficos de V_{mic} e V_{mes} em função do rendimento em carbono durante as ativações químicas da casca de coco com H_3PO_4 (450 °C) e $ZnCl_2$ (500 °C). Fonte: ref. [52].

1.4.8.3. Ativações com NaOH e KOH

De acordo com o mecanismo usualmente aceito para a ativação com NaOH e KOH, durante o tratamento térmico os mesmos fundem na faixa de 300-360 °C e penetram para o interior do material a ser ativado; então, estima-se que em temperaturas da ordem de 400 °C e 570 o KOH e o NaOH comecem a reagir, respectivamente, com a matriz do sólido de acordo com a reação geral [54]:



Acima de 800 °C o carbonato formado em (10) se decompõe formando CO_2 e o respectivo óxido, os quais podem causar desenvolvimento adicional da porosidade de acordo com as equações (8) e (11).



Ao contrário do que acontece com o H_3PO_4 e o $ZnCl_2$, os hidróxidos podem ser adicionado ao precursor já carbonizado. Hu e Srinivasan [50], inclusive, obtiveram maiores porosidades submetendo uma amostra de casca de coco à carbonização antes da adição do KOH (Figura 7). Provavelmente isto ocorra porque o maior caráter aromático do material já carbonizado favoreça a difusão do hidróxido por entre os planos de carbono. Com esse

mesmo raciocínio é possível explicar também os ótimos resultados gerados pela ativação com hidróxidos de materiais com elevada aromaticidade; por exemplo, Lozano-Catelló et al. [55] obtiveram materiais com A_{BET} superiores a $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ através da ativação de antracito com KOH.

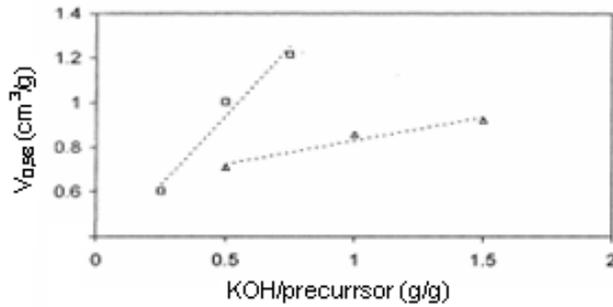


Figura 11. Volume de poros dos carbonos ativados gerados a partir da ativação de uma amostra de casca coco impregnada com KOH antes e após a carbonização. Fonte: ref. [50].

Tanto a ativação com NaOH quanto com KOH são capazes de gerar carbonos essencialmente microporosos com elevadas capacidades de adsorção, como visualizado na Figura 12. Essas capacidades aumentam com o aumento da proporção de hidróxido empregada [56], efeito esse que parece resultar mais da criação de novos poros do que do crescimento dos já existentes, pois o perfil das isotermas é pouco alterado.

O aumento da temperatura de ativação é outro fator que ocasiona um aumento da porosidade, sendo que entre 780 e $830 \text{ }^\circ\text{C}$ esse aumento é especialmente pronunciado e acompanhado por um brusco alargamento do tamanho dos poros, conforme pode ser visualizado na Figura 13. É válido destacar que o intervalo de temperatura em questão corresponde exatamente àquele onde ocorre a decomposição dos carbonatos metálicos; isso sugere que as alterações de morfologia de poros citadas estejam relacionadas às reações do CO_2 e do óxido metálico, às quais foi feita referência no início da presente seção.

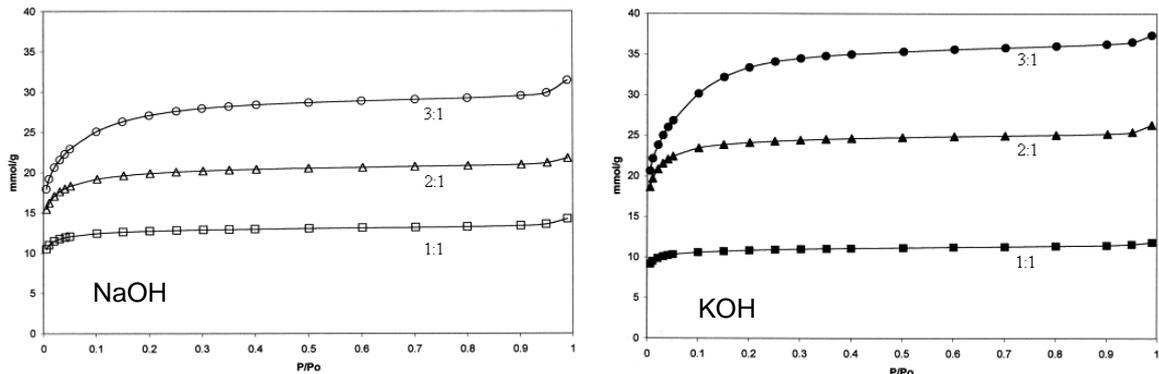


Figura 12. Isotermas de adsorção de N₂ de carbonos ativados obtidos a partir da ativação de antracito com NaOH e KOH a 730 °C (5 °C/min). Fonte: ref. [56].

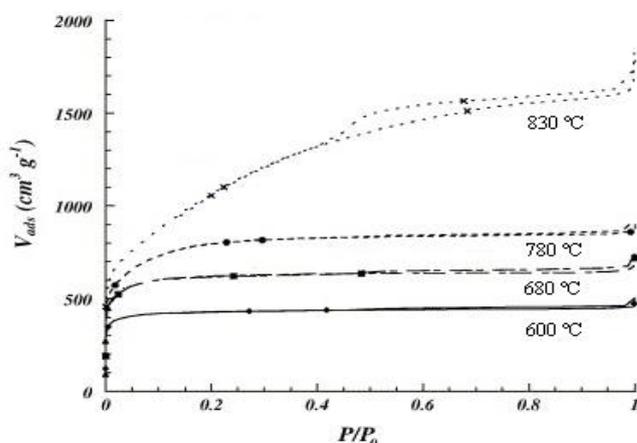


Figura 13. Isotermas de adsorção de N₂ dos carbonos ativados obtidos pela ativação da casca de coco com KOH até diferentes temperaturas finais. Fonte: ref. [56].

É válido salientar que as ativações com hidróxido não são úteis para a preparação de carbonos ativados granulares. Se a adição do hidróxido é feita diretamente a um precursor ligninocelulósico, a mistura reacional funde durante o aquecimento; para precursores já carbonizados, a ação dos hidróxidos entre os planos de carbono leva ao rompimento longitudinal da estrutura; já no caso dos carvões minerais o material sofre pulverização. Estas considerações não são válidas se quantidades pequenas de hidróxidos são empregadas; entretanto, neste caso tampouco são obtidas estruturas porosas bem desenvolvidas.

1.5. REMOÇÃO DE CO₂ POR CARBONOS ATIVADOS

Com relação à morfologia de poros, por se tratar de uma molécula de dimensão pequena (diâmetro crítico de 0,33 nm), o CO₂ é adsorvido de maneira mais eficaz, a pressão e temperatura ambientes, em poros com dimensões reduzidas (ultramicroporos, $d < 0,7$ nm) [57-60]. Como já discorrido ao longo do texto, esse fato está associado à proximidade das paredes vizinhas dos poros estreitos o que causa o efeito da sobreposição dos potenciais de adsorção. Deste modo, a entalpia de adsorção é aumentada e os poros são preenchidos em pressões relativamente baixas [43]. No entanto, é válido destacar que as propriedades texturais ótimas para a adsorção de CO₂ dependem fortemente da pressão final utilizada nos sistemas de adsorção. Por exemplo, em sistemas que operam a pressões elevadas, tais como adsorção por oscilação de pressão”, em inglês, *pressure-swing adsorption* - PSA, de até 4,5

MPa, a adsorção de CO₂ é governada principalmente pelo volume total de microporos ($d < 2,0$ nm), não se podendo descartar uma certa contribuição de mesoporos pequenos ($d < 3,0$ nm) [60]. A presença de mesoporos ($2,0 < d < 50$ nm) e macroporos ($d > 50$ nm), por sua vez, desempenha papel importante no transporte do adsorvato para o interior do adsorvente [61,62].

Além de elevada capacidade de adsorção, uma eficiente separação do CO₂ a partir de uma mistura de gases faz necessário que o adsorvente apresente também uma elevada seletividade para a adsorção de CO₂, o que pode estar relacionado, além da morfologia de poros, à composição química da superfície do material. Neste sentido, diferentes autores [32, 63] têm sugerido que, uma vez que o CO₂ é um ácido fraco de Lewis, a presença de grupos funcionais básicos aumentaria a capacidade e seletividade para a adsorção de CO₂ frente a gases que não apresentam esta propriedade, como são os casos do CH₄ e do N₂, principais componentes do biogás e de efluentes industriais submetidos ao processo de CCS, respectivamente.

Uma das maneiras de se aumentar a basicidade de carbonos ativados é remover ou neutralizar funções ácidas. Além disso, pode ser realizada a troca de grupos ácidos por grupos básicos, como, por exemplo, funções básicas nitrogenadas, conforme se pode verificar na Figura 1. Esses grupos podem estar presentes principalmente nas bordas das folhas de grafeno [32].

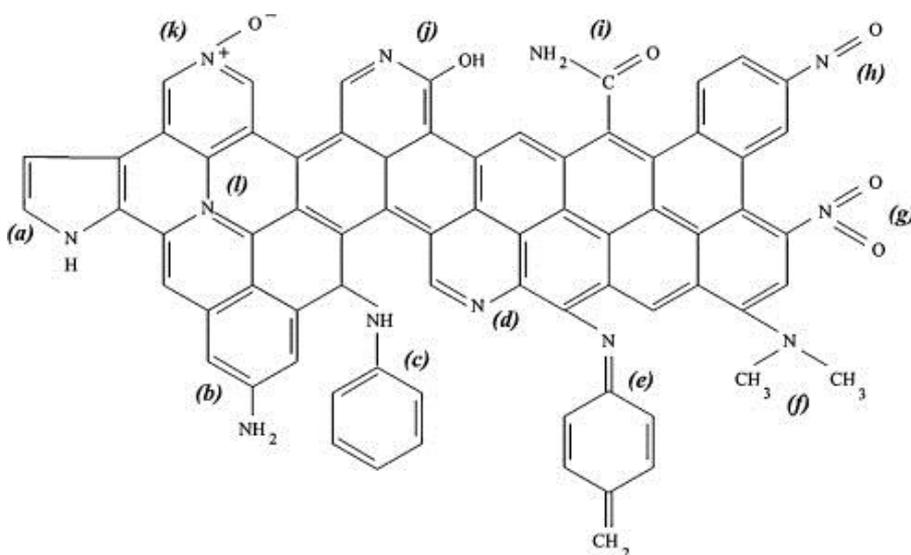


Figura 14. Possibilidades de grupos superficiais básicos na superfície de carbonos ativados. a) pirrol; (b, c) aminas; (d) piridina; (e) imina; (f) amina terciária; (g) nitro; (h) nitroso; (i) amida; (j) piridona; (k) N-óxido-piridina; (l) nitrogênio quartenário. Fonte: ref. [32].

1.6. PRODUÇÃO DE CARBONOS ATIVADOS COM GRUPOS FUNCIONAIS NITROGENADOS

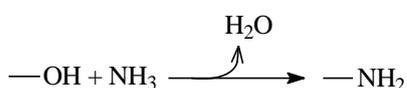
Usualmente, carbonos ativados contendo grupos superficiais nitrogenados são preparados a partir de precursores orgânicos poliméricos que já contenham nitrogênio em sua estrutura. Por exemplo, Wang et al. [40] utilizaram poli-iminas como matéria-prima para a preparação de adsorventes com aplicação na captura de CO₂. Por sua vez, Silvestre-Albero et al. [64] empregaram polianilina como precursor de carbonos ativados micro-mesoporosos. Já Díez et al. [38] sintetizaram fibras de carbono ativadas a partir de resinas à base de melamina-formaldeído e ureia-formaldeído para avaliar a capacidade de adsorção de CO₂. À parte as características do material gerado, o emprego de materiais poliméricos como precursores de adsorventes apresenta como empecilho o elevado custo da matéria-prima. Nesse sentido, a preparação de adsorventes eficientes a partir de precursores baratos e abundantes assume papel de grande importância, especialmente para aplicações em larga escala, como é o caso do *upgrading* do biogás e de CCS.

Também é possível introduzir funções nitrogenadas via impregnação da superfície dos carbonos ativados com agentes químicos nitrogenados. Contudo, a introdução de aditivos por meio da impregnação pode causar o bloqueio parcial (ou total) dos poros do adsorvente, diminuindo assim sua capacidade de adsorção. Além disso, a técnica não estabiliza as funções nitrogenadas sobre a superfície [65].

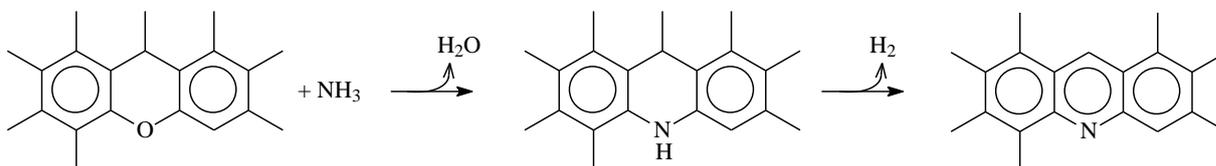
Por fim, é possível também inserir grupos nitrogenados na superfície de carbonos ativados por meio do tratamento térmico, em temperaturas elevadas (600-900 °C), sob atmosfera de NH₃. Durante o tratamento, a amônia se decompõe para formar radicais livres que atacam a superfície de carbono para dar origem aos grupos nitrogenados [32]. De acordo com Stöhr e Boehm [66], durante o tratamento térmico na presença de amônia, a molécula de NH₃ reage com ácidos carboxílicos para formar sais de amônio que se decompõem, por desidratação, a amidas e nitrilas:



Aminas podem ser facilmente formadas a partir da substituição de grupos —OH:



Além disso, em temperaturas mais elevadas ($> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ [32]), o oxigênio de grupos superficiais do tipo éter podem ser substituídos por NH para formar aminas que posteriormente podem ser convertidas em grupos tais como pirróis e piridinas:



Contudo, há contradições na literatura, quanto aos efeitos da funcionalização em questão sobre a capacidade e a seletividade da adsorção de CO_2 . Bezerra et al. [67] e Thote et al. [68] afirmam que há uma melhora na capacidade de adsorção de CO_2 de carbonos ativados devido à presença de grupos funcionais nitrogenados. Meng e Park [69] afirmam que o elevado teor de grupos básicos nitrogenados, juntamente com a microporosidade estreita, contribui para uma boa capacidade de adsorção de CO_2 . Pevida et al. [63], por sua vez, concordam que a capacidade de captura de CO_2 de carbonos ativados tratados com NH_3 não está diretamente relacionada ao teor total de nitrogênio, mas com funções nitrogenadas específicas (tais como piridina e pirrol) que são responsáveis pelo aumento da afinidade pelo CO_2 . Díez et al. [38] concluem que a cinética de adsorção de carbonos ativados melhora consideravelmente com a introdução de nitrogênio, mas que o parâmetro determinante para a captura de CO_2 é o volume de microporos estreitos. Plaza et al. [37] também afirmam que, além da funcionalização com nitrogênio, a microporosidade nos carbonos desempenha importante papel na adsorção de CO_2 . Finalmente, Silvestre-Albero et al. [64] concluem que a presença de grupos nitrogenados na superfície de carbonos ativados parece não afetar a captura de CO_2 , uma vez que não foram detectadas interações energéticas (kJ/mol) fortes entre as moléculas de CO_2 e os grupos funcionais nitrogenados.

Esta dificuldade em se concluir acerca da influência da presença de grupos funcionais nitrogenados sobre a capacidade e seletividade da adsorção de CO_2 pode ser relacionada ao fato de que os trabalhos da literatura apresentam comparações de adsorventes com diferentes graus de funcionalização com nitrogênio mas, também, com estrutura de poros diferentes, o que torna impossível separar a efetiva contribuição dos grupos nitrogenados. Por exemplo, Díez et al. [38] compararam a capacidade, em adsorver CO_2 , de diferentes tipos de fibras de carbono ativado, entre as quais: fibras sintetizadas a partir de uma resina de antraceno e

posteriormente funcionalizadas com NH_3 a elevada temperatura; fibras enriquecidas com nitrogênio por meio da blendagem de resinas poliméricas nitrogenadas com a resina de antraceno. Obviamente, os materiais obtidos por diferentes metodologias apresentaram diferenças na morfologia de poros, o que certamente comprometeu as conclusões a respeito do efeito dos grupos nitrogenados.

Em outro trabalho, Pevida et al. [63] concluíram que a funcionalização com nitrogênio favorece a adsorção de CO_2 com base em modestos aumentos da capacidade de adsorção verificados após o tratamento térmico com NH_3 , a 700 e 800 °C, de uma amostra comercial de carbono ativado com H_3PO_4 . Entretanto, conforme mostrado pelos próprios autores, durante os tratamentos houve considerável redução da porosidade do material, o que foi negligenciado durante as discussões. Conforme será detalhado na Subseção 4.2.6, essa redução de porosidade se deve ao fato de que as ativações químicas com H_3PO_4 são usualmente realizadas até temperaturas relativamente baixas (da ordem de 400-500 °C) e, com o aquecimento a temperaturas mais elevadas, tem-se considerável perda de massa e consequentes encolhimentos do material e dos poros [45,70].

Por sua vez, Plaza et al. [37] compararam amostras obtidas a partir da: (i) carbonização de caroço de azeitona; (ii) ativação física (com CO_2) do material carbonizado; (iii) funcionalização do material carbonizado com NH_3 . Entretanto, as amostras comparadas apresentaram sempre porosidades bastante diferentes, de forma que qualquer conclusão a respeito do efeito da presença dos grupos nitrogenados pode ser considerada completamente questionável.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Dentro do contexto exposto, o objetivo geral do presente trabalho foi o de elucidar a influência da presença de grupos funcionais nitrogenados sobre a capacidade de adsorção de CO_2 e sobre a seletividade deste adsorvato frente ao CH_4 e ao N_2 .

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral proposto, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Realizar, por meio de tratamento térmico em atmosfera de NH_3 (g), a introdução de grupos funcionais básicos nitrogenados sobre a superfície de carbonos ativados comerciais.
- Obter amostras de carbono ativado com morfologias de poros similares, com os materiais diferindo entre si apenas na presença ou não de grupos funcionais básicos nitrogenados em suas superfícies.
- Caracterizar os materiais obtidos quanto à morfologia de poros, à química de superfície, à capacidade de adsorção de CO_2 e à seletividade de adsorção de CO_2 frente ao CH_4 e ao N_2 .

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS E REAGENTES

Duas amostras de carbono ativado granulares comerciais foram usadas para a realização dos tratamentos térmicos com NH_3 (g). A primeira, que foi a principal amostra trabalhada, é denominado WV 1500, tendo sido fabricada pela empresa americana *MeadWestvaco* (EUA) a partir da ativação química de casca de coco com ácido fosfórico (H_3PO_4). A segunda consistiu no Carbono Ativado 119, produzido pela empresa brasileira Carbomafra S.A., também a partir de casca de coco, porém empregando-se o processo de ativação física por vapor d'água. O emprego deste segundo material foi realizado de maneira a permitir o estudo da influência da estrutura de poros e da composição química sobre os resultados do tratamento de funcionalização com NH_3 (g).

O gás amônia (NH_3 (g)) anidro, utilizado para a funcionalização das amostras de carbono ativado, foi obtido comercialmente da empresa Amonea Produtos Químicos LTDA, com pureza de 99,5% (p/p).

Obs. Além das amostras comerciais, WV e CM, dados de duas outras amostras sintetizadas por nosso grupo de pesquisa, chamadas GP30 e GB25 (ambas obtidas também de casca de coco, sendo GP30 ativada quimicamente com H_3PO_4 e GB25 ativada fisicamente por CO_2) foram utilizadas nesse trabalho com o objetivo de se verificar o grau aproximado de ativação dos carbonos comerciais. Esse procedimento foi feito a partir da comparação do $V_{0,95}$ das amostras sintetizadas com o $V_{0,95}$ dos carbonos comerciais, uma vez que as únicas informações obtidas dos fornecedores foram a matéria-prima (casca de coco para ambos os carbonos ativados) e o tipo de ativação (química com H_3PO_4 , para WV, e física por vapor d'água, para CM), mas não a proporção fósforo/precursor, em massa, no caso de WV, por exemplo.

3.2. TRATAMENTOS A QUE OS CARBONOS ATIVADOS COMERCIAIS FORAM SUBMETIDOS

Antes de qualquer tratamento, o carbono ativado comercial foi seco por uma noite em estufa, a 110 °C, e posteriormente resfriado, em dessecador, com sílica gel, à temperatura ambiente.

3.2.1. Carbonização do carbono ativado comercial WV 1500

Uma fração do carbono ativado WV 1500 foi submetida, previamente à funcionalização com NH_3 , a uma etapa de carbonização. Para isso, 8,0 g da amostra, acondicionados em um cadinho de alumina, foram tratados termicamente em um forno tubular horizontal, alocado na usina pertencente ao LMC, com tubo de quartzo, a 800 °C por 2 h (5 °C/min), sob atmosfera inerte (N_2 , 100 mL/min). Após resfriamento, o material foi retirado do forno e novamente pesado para registro da perda de massa. Seguindo a nomenclatura proposta, o carbono foi denominado WVC.

3.2.2. Funcionalização dos carbonos ativados comerciais com NH_3 (g)

Nessa etapa, os carbonos ativados comerciais, submetidos ou não à carbonização prévia, foram tratados com NH_3 (g) anidro em diferentes temperaturas (700 e 800 °C) e tempos (1 e 4 h), em forno tubular horizontal com tubo de quartzo, disponível na usina do LMC. Para isso, 8,0 g do material foram acondicionados em uma barca de alumina e aquecidos até a temperatura desejada (5 °C/min), sob fluxo de NH_3 (g), (100 ml/min). Após o período de tempo programado, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente e o material pesado.

3.3. NOMENCLATURAS DAS AMOSTRAS ESTUDADAS

A fim de padronizar a nomenclatura, foram atribuídos aos carbonos ativados comerciais WV 1500 e Carbomafra 119 as siglas WV e CM, respectivamente. Para os materiais derivados das amostras originais, será acrescentada: a letra C para denominar amostras que foram carbonizadas a 800 °C previamente à funcionalização e, a letra N, para amostras que foram submetidas ao tratamento térmico com amônia (NH_3). Neste último caso, após a letra N, serão especificadas a temperatura (em °C) e o tempo (em horas) de tratamento. Dessa forma, por exemplo, a amostra WVCN800:1 corresponde àquela obtida a partir da carbonização de WV, seguida pela funcionalização com NH_3 a 800 °C por 1 h.

Para facilitar o entendimento, como forma de resumo, é apresentada a Figura 2 com um esquema das nomenclaturas de todos os carbonos ativados presentes nesse trabalho.

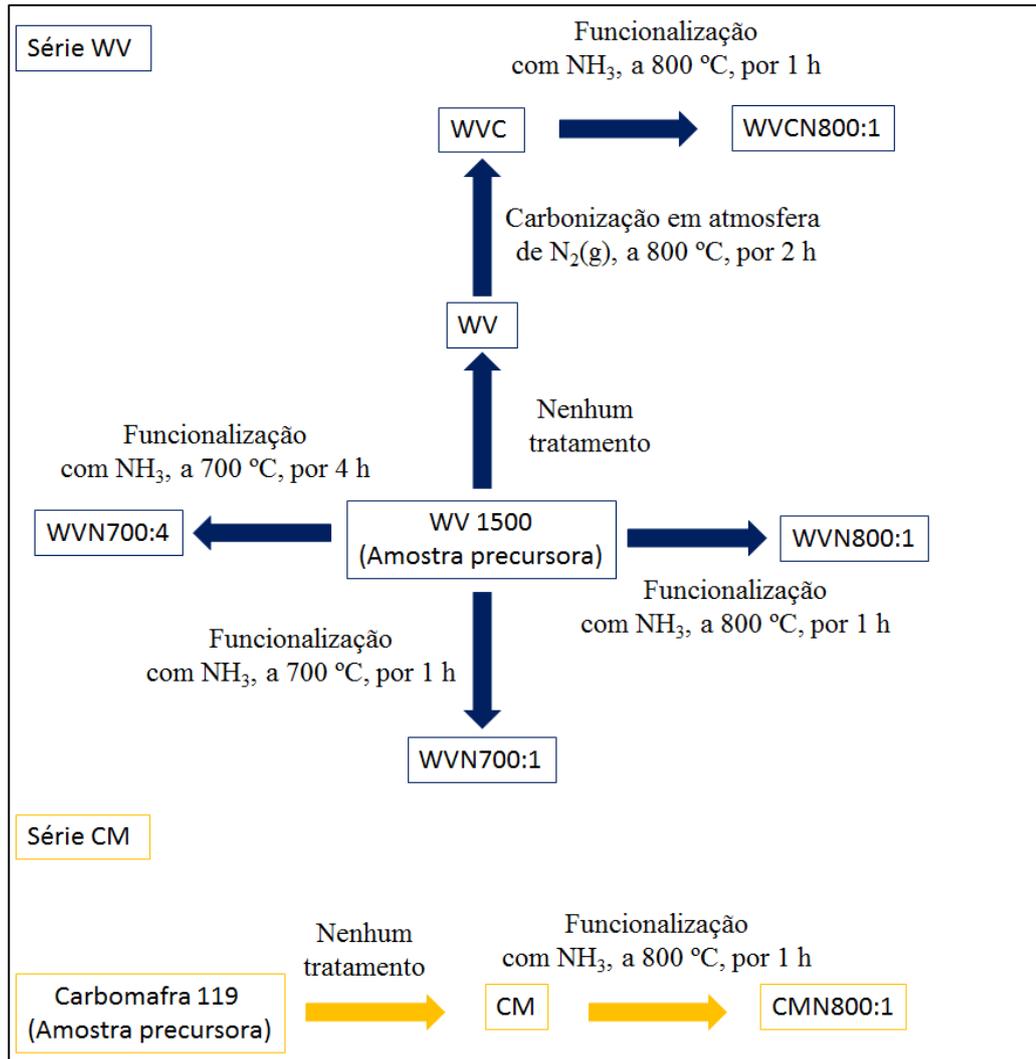


Figura 15. Esquemas de nomenclaturas dos carbonos ativados.

3.4. CARACTERIZAÇÃO DOS CARBONOS ATIVADOS COMERCIAIS E SEUS DERIVADOS

3.4.1. Teor de cinzas

Para determinação do teor de cinzas, a amostra (cerca de 1,0 g) previamente seca em estufa (a 110 °C por 24 h), acondicionada em um cadinho de sílica, foi aquecida em um forno tipo mufla a 600 °C por 6 h na presença de ar atmosférico (a porta do forno permaneceu aberta durante todo o procedimento). Terminada a incineração, a amostra foi resfriada em um dessecador por 20 minutos para posterior pesagem. O teor de cinzas foi obtido por meio da Equação (1):

$$\text{Teor de cinzas (\%)} = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \quad (12)$$

Onde:

m_1 - massa do cadinho + massa da amostra de carbono ativado (g);

m_2 - massa do cadinho + massa das cinzas (g);

As análises foram realizadas em duplicata.

3.4.2. Análise elementar

A determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi realizada usando um Analisador Elementar CHN da Parkin Elmer, modelo EA 2400 Series II, equipado com ultra microbalança AD6 (Perkin Elmer). As análises foram realizadas em duplicata na Central Analítica do Instituto de Química (CAIQ).

Obs. O equipamento em questão opera nos modos de análise CHN e CHNS; no entanto, o último está inoperante devido a problemas técnicos e, por este motivo, o teor de enxofre foi estimado por meio das análises de EDXRF, conforme descrito na próxima Subseção.

3.4.3. Análises de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva

As análises de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDXRF, de *energy dispersive X-ray fluorescence*) foram realizadas em um Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva da Shimadzu, modelo EDX 720HS, na CAIQ. As análises foram realizadas em duplicata e permitiram determinar os teores de metais presentes nas amostras, além do teor de enxofre.

Há de se destacar aqui que o equipamento em questão não detecta alguns elementos não metálicos de baixa massa molar e que se fazem presentes nas amostras analisadas, como C, H, N e O. Além disso, as porcentagens de cada elemento não são fornecidas em termos da massa de material analisado, como no caso da análise elementar, mas sim em termos apenas dos elementos que são detectados. Assim, para determinação dos teores de metais e outros elementos com alta massa molar nas amostras, a seguinte metodologia foi adotada: as análises foram realizadas para as cinzas de cada material (obtidas conforme descrito na Subseção 3.4.1), onde se considerou que o único elemento não detectável por EDXRF fosse o oxigênio;

assim, considerando-se que cada metal ali se encontrasse em seu estado mais elevado de oxidação formando o respectivo óxido, foi então possível, por meio dos devidos cálculos, determinar o teor de cada metal e de outros elementos não metálicos (ametais e semimetais). Já o teor de enxofre foi determinado a partir da análise de EDXRF da amostra de carbono ativado, comparando-se as porcentagens verificadas para o enxofre e para um metal cujo teor já havia sido determinado a partir das cinzas (foi escolhido o metal com maior porcentagem).

3.4.4. Determinação do teor de oxigênio

O teor de oxigênio nas amostras foi determinado por diferença, subtraindo-se os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio determinados por análise elementar e os teores de enxofre e metais determinados por EDXRF.

3.4.5. Caracterização da textura de poros

As propriedades texturais dos carbonos ativados foram obtidas por meio das medidas das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ e de adsorção de CO_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$ usando um Autosorb-IQ3 (*Quantachrome Instruments*, EUA), disponível na Universidade Federal do Ceará (UFC). A área superficial específica aparente (S_{BET}) foi determinada a partir das isotermas de adsorção de N_2 pela aplicação da equação Brunauer-Emmett-Teller (BET) no intervalo de pressão relativa (p/p_0) compreendido entre 0,05 e 0,20. O volume de microporos (V_{mic}) foi determinado aplicando-se a equação de Dubinin-Radushkevich (DR) para as isotermas de adsorção de N_2 . O volume de N_2 adsorvido em p/p_0 0,95, denominado $V_{0,95}$, foi considerado como sendo a soma dos volumes de micro e mesoporos. Com isso, o volume de mesoporos foi calculado a partir da diferença entre $V_{0,95}$ e V_{mic} . Em relação às isotermas de CO_2 , o volume de ultramicroporos (V_{umic}) foi determinado pela aplicação da equação de Dubinin-Radushkevich (DR). Por fim, o volume de supermicroporos (V_{smic}) foi calculado por meio da diferença entre V_{mic} e V_{umic} . O software Autosorb 1 foi usado para gerar as curvas de distribuição de tamanho de poros, através do método da Teoria do Funcional da Densidade Não-linear (*non-linear density functional theory* - NLDFT), a partir das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e de CO_2 ($0\text{ }^\circ\text{C}$).

3.4.6. Determinação da acidez e basicidade totais pelo método de Boehm

O método de Boehm [71-73], que se baseia na volumetria de neutralização ácido-base, foi utilizado para determinar os grupos ácidos e básicos totais da superfície dos carbonos ativados. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

Para determinação do teor de grupos básicos totais, em torno de 0,5000 g da amostra a ser analisada (macerada) foi pesada e transferida para um erlenmeyer de 250 ml, com posterior adição de 50,00 ml de uma solução padrão de HCl (preparada com base em 0,1000 mol/L, mas cuja padronização posterior demonstrou ser 0,0860 mol/L). Após agitação magnética por 24 h e posterior filtração, alíquotas de 10,00 mL foram transferidas para erlenmeyers de 50 ml e tituladas com solução padrão de NaOH (preparada com base em 0,1000 mol/L, mas cuja padronização posterior demonstrou ser, na verdade, 0,0940 mol/L).

O teor de grupos ácidos totais foi determinado por retrotitulação: em torno de 0,5000 g da amostra a ser analisada (macerada) foi pesada e transferida para um erlenmeyer de 250 ml, com posterior adição de 50 ml da solução padrão de NaOH. Após agitação magnética por 24 h e posterior filtração, alíquotas de 10 mL foram transferidas para erlenmeyers de 50 ml, aos quais adicionou-se 15 ml da solução padrão de HCl. Finalmente, o excesso de ácido foi titulado com a solução padrão de NaOH.

Testes em branco foram efetuados, seguindo-se a mesma metodologia, porém sem o emprego do carbono ativado. Esse procedimento foi necessário por que é a partir da diferença entre a titulação do branco e da amostra que se determina a quantidade de grupos ácidos ou básicos, de acordo com a Equação (2).

$$\text{Quantidade de grupos ácidos ou básicos} = \frac{V_T C_b |V_{am} - V_b|}{V_{al}} \quad (\text{mmol}) \quad (13)$$

Onde:

V_T - volume total da solução padrão de HCl ou NaOH colocadas em contato com o carbono ativado (= 50,00 mL);

C_b - concentração da solução de NaOH (~ 0,100 mol/L);

V_{am} - volume do titulante (NaOH) gasto na titulação da alíquota do filtrado (em mL);

V_b - volume do titulante (NaOH) gasto na titulação do branco (em mL);

V_{al} - volume da alíquota do filtrado (= 10 mL).

Os teores de grupos ácidos ou básicos foram expressos em termos de mmol do grupo por grama de carbono ativado (mmol/g). Para isso, o valor obtido na Equação 2 é dividido pela massa (g) do carbono ativado empregada no experimento [74].

3.4.7. Termodesorção Programada (TPD)

A análise de TPD (de *Temperature-Programmed Desorption*) foi realizada em um Sistema automatizado para caracterização de materiais (Altamira *Instruments*, EUA) modelo AMI-90R, acoplado a um Espectrômetro de massas *Dycor Dymaxion* com faixa de 1-100 AMU, disponível na CAIQ. A análise foi conduzida sob um fluxo de 10 ml/min de gás argônio a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em duas etapas: a primeira, partindo da temperatura ambiente até 100 °C e mantida na temperatura final por 30 min, teve como objetivo regenerar as amostras; a segunda etapa, iniciou-se na temperatura de 100 °C e finalizou-se em 800 °C. Os experimentos só puderam ser conduzidos até a temperatura final de 800 °C, devido ao limite de segurança do equipamento.

3.4.8. Ensaios de adsorção de componente puro

As isotermas de adsorção de CO₂ e N₂ puros foram obtidas em um Autosorb-IQ3 (*Quantachrome Instruments*, EUA), disponível na UFC. As medidas foram feitas a 25 °C, utilizando um intervalo de pressões de 0,001 até 1 bar.

3.4.9. Ensaios dinâmicos de adsorção em leito fixo: curvas de ruptura (*breakthrough*)

Os experimentos dinâmicos de adsorção em leito fixo foram conduzidos na Unidade de Leito Fixo Mono e Multicomponente (ULF), no Laboratório de Pesquisa em Adsorção e Captura de CO₂ (LPACO₂) da UFC, cujo esquema experimental é mostrado na Figura 3.

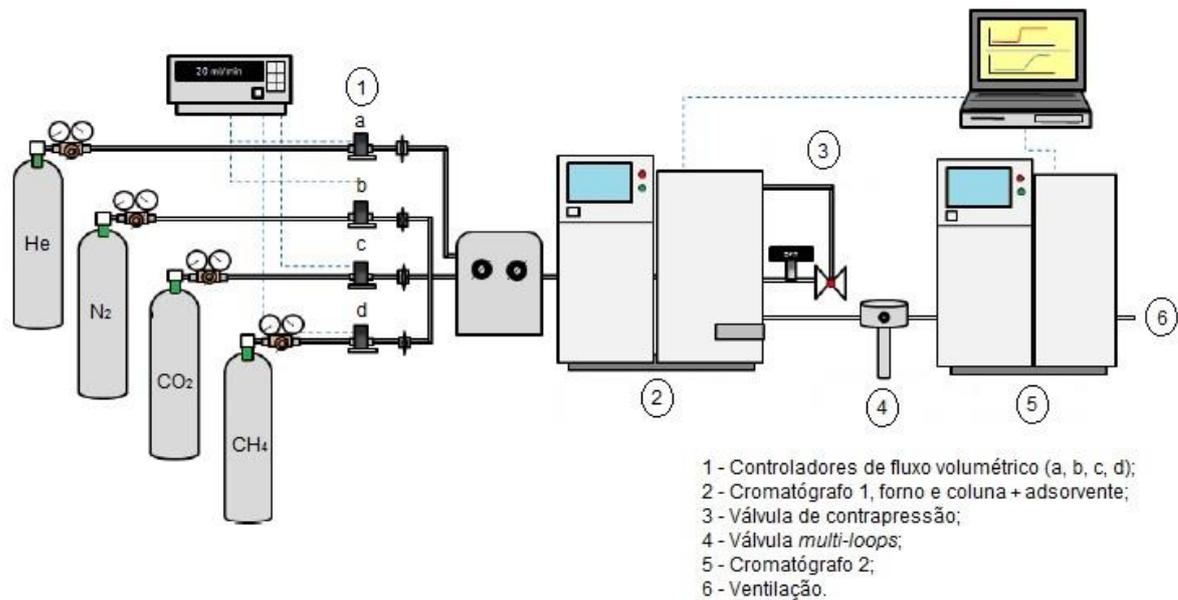


Figura 16. Unidade de leito fixo para obtenção das curvas de ruptura multicomponente. Adaptado da ref. [75].

A ULF é composta por quatro controladores de fluxo volumétrico, uma válvula de contrapressão, uma válvula micrométrica, uma válvula *multi-loops*, um transdutor de pressão e dois cromatógrafos conectados em série. O primeiro cromatógrafo foi utilizado para a regeneração do leito contendo o adsorvente e para manter a temperatura das curvas de ruptura em um valor pré-determinado. Já o segundo cromatógrafo foi empregado para a obtenção das curvas de ruptura multicomponentes e para a calibração do padrão de análise a partir da mistura de alimentação [75,76].

As curvas de ruptura para CO_2/N_2 e CO_2/CH_4 foram obtidas em uma pressão de aproximadamente 1 bar e temperaturas de 25 e 75 °C. A composição de gases nas misturas foram de 15% mol CO_2 , 75% mol N_2 e 10% mol He (correspondente às vazões de 12, 60 e 8 cm^3/min , respectivamente) para o cenário CCS (CO_2/N_2) e 45% mol CO_2 , 45% mol CH_4 e 10% mol He (correspondente às vazões de 36, 36 e 8 cm^3/min , respectivamente) para o cenário de biogás *upgrading* (CO_2/CH_4). O fluxo volumétrico total foi de 80 cm^3/min , em ambos os cenários (o gás hélio não é adsorvido nas condições experimentais adotadas, mas sua presença é necessária, como gás de arraste, devido a uma exigência de funcionamento do equipamento). Os adsorventes foram empacotados dentro de uma coluna de aço inoxidável de formato cilíndrico com dimensões de $4,6 \times 10^{-3}$ m de diâmetro interno por 0,10 m de comprimento. O leito contendo o adsorvente foi regenerado *in situ* sob um fluxo de gás hélio de 12 cm^3/min a 150 °C por 6 h.

A válvula *multi-loops* foi usada para capturar alíquotas da mistura de gases, na saída da coluna em tempos programados, para serem posteriormente analisadas no segundo cromatógrafo. A partir das análises das alíquotas contidas em cada *loop* foi possível calcular a relação entre a concentração de saída e a de alimentação, ao longo do tempo, e gerar a respectiva curva de ruptura.

A quantidade retida (N_{ret} , em mmol) de cada componente no leito adsorvente pode ser calculada a partir da integração das curvas de ruptura, em termos de fluxo molar (N_f , em mmol/min) versus tempo (min), que podem ser visualizadas na Figura 4. Para um experimento binário, a quantidade do componente 1 retida do leito é igual a subtração das áreas A e C. Para o componente 2, a quantidade adsorvida corresponde as somas das áreas A e B [77].

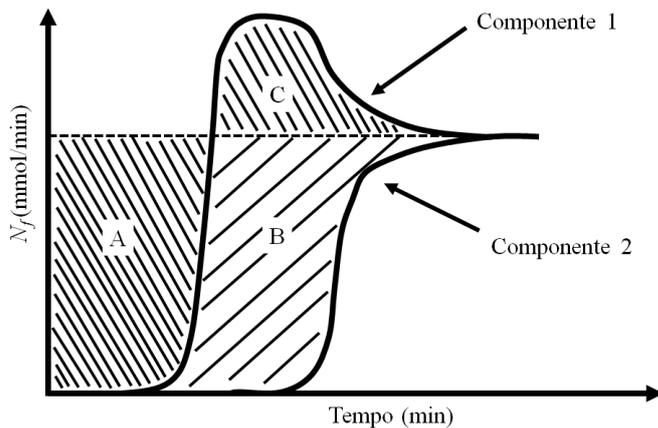


Figura 17. Exemplo de curvas binárias de ruptura obtidas em um ensaio multicomponente. (Adaptado da ref. [77])

Em seguida, para se obter a quantidade real adsorvida (N_{ads} , em mmol) no material adsorvente propriamente dito, empacotado na coluna, fez-se necessária a subtração da quantidade de componente que está dentro da coluna, mas que se encontra na fase fluida gasosa. Chamado aqui de $N_{ifluido}$ (mmol), seu valor pode ser obtido através da Equação 3.

$$N_{ifluido} = \frac{y_i P \varepsilon V}{RT} \quad (14)$$

Onde:

$N_{ifluido}$ - quantidade do componente i dentro do leito, na fase gás, mas não adsorvido (em mmol);

y_i - fração do componente i na mistura (adimensional);

P - pressão (bar);

ε - porosidade do leito (adimensional);

V - volume da coluna vazia (em m³);

R - constante universal do gases (em m³.bar/K.mol);

T - Temperatura (em K).

Dessa forma, tem-se que:

$$N_{ads} = N_{ret} - N_{ifluido} \quad (15)$$

Por fim, a quantidade adsorvida foi expressa em termos de mmol do componente adsorvido por grama de carbono ativado (mmol/g). Para isso, o valor obtido na Equação 4 é dividido pela massa (g) de carbono ativado empregada no experimento.

3.4.10. Microcalorimetria de adsorção

A fim de se obter o cálculo da entalpia de adsorção de CO₂ dos carbonos ativados, foram realizados experimentos utilizando um microcalorímetro *Calvet Calorimeter C80*, disponível na UFC, para medir diretamente o calor liberado no processo. A quantidade de gás adsorvido pode ser calculada através de balanços de massa da fase gasosa, utilizando dados medidos de pressão, volume e temperatura. Antes de cada experimento, os carbonos ativados foram regenerados em alto vácuo a temperatura de 150 °C. O intervalo de pressões utilizados nos experimentos de adsorção de CO₂ a 25 °C foi de 0,05 a 1 bar.

Os resultados dos experimentos são picos de voltagem em função do tempo, no qual cada pico corresponde a uma injeção de gás no sistema. A partir do gráfico, que contém uma série de picos, é feito o cálculo da área de cada pico (Watt/s) multiplicando-se pela constante de calibração elétrica, que por sua vez, é multiplicada à quantidade de calor de adsorção dQ_{rev} (J) liberada para aquela quantidade de mols adsorvida, na pressão e temperatura do experimento.

Por sua vez, a entalpia diferencial foi calculada utilizando-se a Equação 5, a partir dos dados de calor. Como se trabalha a baixas pressões, o número de mols adsorvido é calculado por balanço de massas empregando-se a equação dos gases ideais [78].

$$\Delta H = \frac{Q_{ads}}{N_{ads}} \quad (16)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CARBONOS ATIVADOS COMERCIAIS EMPREGADOS E SEUS DERIVADOS

4.1.1. Teor de cinzas

Os teores de cinzas determinados foram de 4,2 e 7,0% para as amostras WV e CM, respectivamente (Tabela 1).

Tabela 1. Teores médios de cinzas dos carbonos ativados comerciais empregados.

Amostra	Teor de cinzas (%)
WV	4,2
CM	7,0

Com exceção do fósforo presente na amostra WV, que é resquício do processo da ativação química com H_3PO_4 , a maior parte do material metálico que gera estas cinzas tem origem nos precursores empregados na fabricação dos carbonos ativados WV e CM (casca de coco em ambos os casos). É válido mencionar, entretanto, que os processos de carbonização e/ou ativação dos precursores são acompanhados por elevadas perdas de massa, o que aumenta o teor de metais e outros elementos no material remanescente. Por exemplo, durante o processo de ativação física da casca de coco, a perda de massa devido à carbonização é de cerca de 70% e, além disso, tem-se a perda de massa devido à gaseificação com o agente oxidante, a qual, com base na isoterma de adsorção de N_2 de CM (Subseção 4.1.4), estimou-se ser algo em torno de 20%, perfazendo uma perda de massa total em torno de 76%, ou seja, apenas 1/4 da massa inicial do precursor remanesceu no carbono ativado produzido. Dessa forma, é possível estimar que o teor de cinzas para o precursor fosse algo em torno de 1,75% (7%/4).

4.1.2. Determinação da composição elementar das amostras

A composição elementar dos carbonos ativados comerciais, determinada a partir da análise elementar e de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDXRF), conforme descrito as Subseções 3.4.2 a 3.4.3, é apresentada nas Tabelas 2 e 3.

Em primeiro lugar, verifica-se que a razão atômica H/C (0,58 e 0,11 para WV e CM, respectivamente) e o teor de oxigênio (28,7 e 19,2% para WV e CM, respectivamente) são maiores para a amostra WV do que para CM. Visto que ambas as amostras foram obtidas a partir de casca de coco, essas variações podem ser relacionadas principalmente aos processos de ativação empregados na produção dos materiais. Enquanto WV foi produzida por meio de ativação química com H_3PO_4 , que é realizada em temperaturas relativamente baixas (400-500 °C [71,52,79,80]), CM foi produzida a partir de ativação física, a qual é realizada em temperaturas bem mais elevadas, da ordem de 700 a 800 °C [81-82]. E, temperaturas mais elevadas favorecem a remoção de grupos termolábeis oriundos da estrutura lignocelulósica do precursor (grupos alifáticos, com elevada razão H/C; heteroátomos como, por exemplo, o oxigênio) e de hidrogênios dos anéis aromáticos (devido ao processo de condensação dos anéis) [70]. Por sua vez, os teores de nitrogênio e enxofre (Tabela 2) foram bastante reduzidos, tanto para WV quanto para CM (os teores de nitrogênio foram de 0,2 e 0,4%, respectivamente; os de enxofre, 0,03 e 0,2%).

Tabela 2. Composição dos carbonos ativados comerciais e razão atômica H/C.

Elemento	C (%)	H (%)	Razão H/C	O (%)	N (%)	S (%)	Metais e outros elementos (%)
WV	65,7	3,2	0,58	28,7	0,2	0,03	2,2
CM	76,1	0,7	0,11	19,2	0,4	0,2	3,4

A Tabela 3 discrimina os elementos metálicos, não metálicos e semimetálicos detectados nas amostras e proporção maior ou igual a 0,1%. Em primeiro lugar é necessário destacar que uma proporção relativamente elevada de fósforo foi detectada para a amostra WV (1,2%); supõe-se que este fósforo seja resíduo do agente ativante empregado na preparação do material, ou seja, a lavagem do material, ao final da ativação, não foi 100% eficiente para remoção do H_3PO_4 .

Além do fósforo remanescente do processo de sua ativação, WV possui ainda consideráveis teores de Na (0,7%), Si (0,1%) e Ca (0,1%). Para a amostra CM, ativada fisicamente (portanto, supostamente não exposta à contaminação por qualquer metal durante o processo de sua produção), o principal metal presente foi o Si, seguido pelo K. Neste ponto, é válido salientar que, em que pese o fato de a matéria-prima usada ser casca de coco para ambas as amostras, as diferentes composições metálicas verificadas são plenamente aceitáveis visto que os frutos foram produzidos em diferentes regiões (WV nos EUA, CM, no Brasil).

Tabela 3. Elementos metálicos, semimetálicos e ametálicos detectados nas cinzas dos carbonos ativados comerciais em proporção igual ou maior do que 0,1%.

Elemento	P (%)	Si (%)	Na (%)	Ca (%)	K(%)
WV	1,2	0,1	0,7	0,1	-
CM	0,2	2,6	-	0,2	0,5

4.1.3. Determinação dos teores de grupos ácidos e básicos totais

Os teores de grupos ácidos e básicos totais obtidos para as amostras de carbono ativado comerciais são apresentados na Tabela 4. Observa-se que tanto o teor de grupos ácidos quanto o de grupos básicos é maior para WV (1,106 e 0,448 mmol/g, respectivamente) do que para CM (0,607 e 0,206 mmol/g, respectivamente).

Tabela 4. Dados relativos à acidez e basicidade dos carbonos ativados comerciais.

Amostra	Grupos ácidos totais (mmol/g)	Grupos básicos totais (mmol/g)
WV	1,106	0,448
CM	0,607	0,206

Conforme discutido por Shafeeyan et al. [32], o caráter ácido da superfície de um carbono ativado está estritamente relacionado aos grupos superficiais ácidos oxigenados, tais como ácidos carboxílicos, anidridos, lactonas, hidroquinonas e fenóis, os quais podem ser vistos na Figura 5. Assim, o maior teor de grupos ácidos da amostra WV pode ser diretamente relacionado ao seu maior teor de oxigênio (reportado na Subseção anterior).

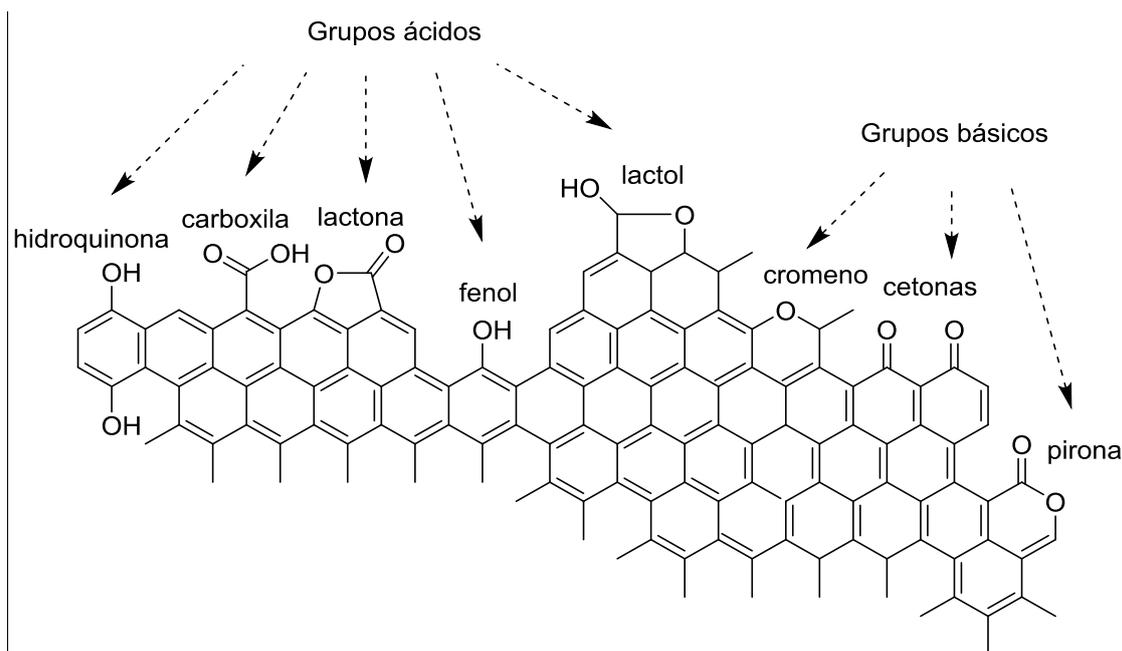


Figura 18. Grupos oxigenados ácidos (fortes: carboxila e lactona; fracos: fenol, lactol e hidroquinona) e básicos usualmente presentes na superfície de carbonos ativados. Adaptado da ref. [83].

Os mesmos autores afirmam que a basicidade da superfície de um carbono ativado pode estar associada a dois aspectos: (i) aos elétrons π ressonantes dos anéis aromáticos nas camadas de grafeno e (ii) às funções básicas de superfície, como grupos nitrogenados (ver Figura 1) e grupos oxigenados de caráter básico, como, por exemplo, cromeno, cetona e pirona (ver Figura 5). No caso das amostras WV e CM, ambas exibem baixo teor de N (0,2 e 0,4%, respectivamente). Assim, a presença de grupos básicos nestes materiais pode ser atribuída principalmente à ocorrência de elétrons π ressonantes de anéis aromáticos das camadas de grafeno e/ou grupos básicos oxigenados.

Conforme mostra a Figura 6 e segundo dados compilados por Shen et al. [84], temperaturas mais elevadas favorecem a remoção dos grupos funcionais oxigenados ácidos: a temperaturas baixas ($< 650\text{ }^{\circ}\text{C}$), são removidos grupos ácidos fortes (carboxil, anidrido, e lactona); em temperaturas mais elevadas, entre 600 e 700 $^{\circ}\text{C}$, são removidos grupos ácidos mais fracos (fenol e hidroquinona); finalmente em temperaturas mais elevadas, entre 700 e 980 $^{\circ}\text{C}$ são removidos grupos oxigenados básicos (cromeno, pirona, quinona e cetona). Assim, os menores teores de grupos ácidos e básicos verificados para a amostra CM, em relação a WV, podem ser explicados em termos das temperaturas de ativação mais elevadas empregadas na síntese da primeira (conforme já reportado na Subseção anterior, a amostra CM foi ativada fisicamente, enquanto WV foi ativada quimicamente, sendo que as ativações físicas empregam temperaturas mais elevadas).

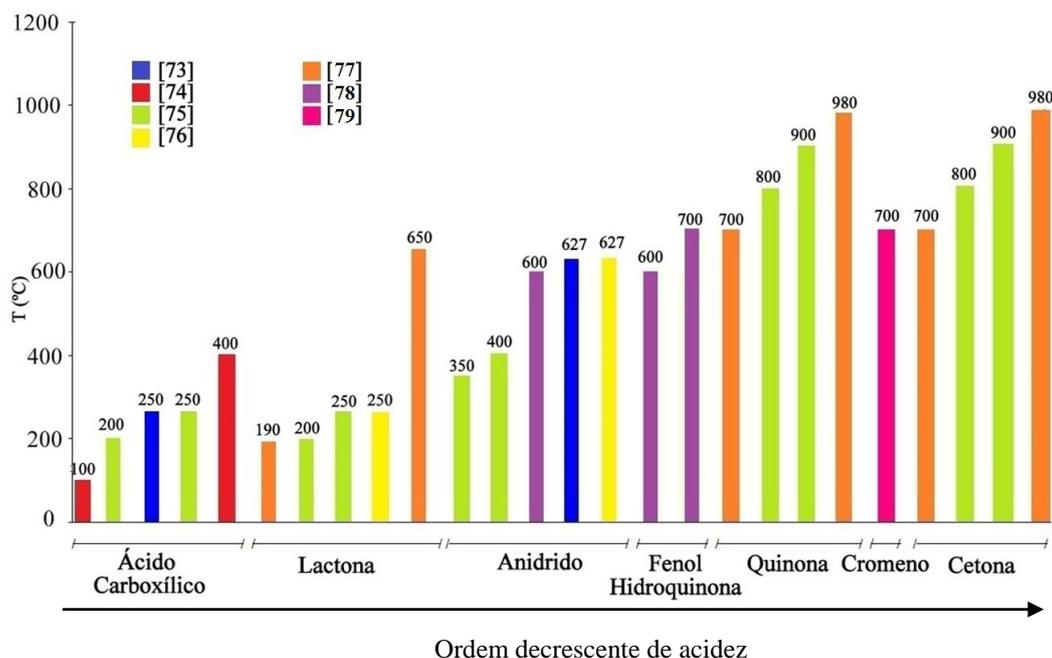


Figura 19. Grupos superficiais oxigenados e suas temperaturas de decomposição. (Figura elaborada com base nas ref. [85-91]).

4.1.4. Caracterização da estrutura de poros

A isoterma de adsorção/dessorção de N_2 do carbono ativado WV é apresentada na Figura 7. Nela, percebe-se uma elevada adsorção em regiões de pressões muito baixas, o que caracteriza pronunciada presença de microporos. Dessa forma, a isoterma se assemelha com as do tipo I na classificação da IUPAC [48] típica de materiais microporosos. Entretanto, a isoterma apresenta um joelho relativamente largo, característica da presença de microporos de maior largura (supermicroporos) e mesoporos estreitos. Além disso, a quantidade adsorvida segue aumentando até próximo da pressão de saturação, ($p/p_0 = 1$), sem ocorrência de um platô, o que resulta da formação de multicamadas em mesoporos mais amplos. Ainda, como resultado da presença dos mesoporos, tem-se a ocorrência de uma histerese. Assim, é possível dizer que a curva apresenta também características de isotermas do tipo IV, para materiais mesoporosos. A histerese verificada apresenta aspectos intermediários entre as do tipo H3 e do tipo H4 na classificação da IUPAC [48], as quais são características de carbonos ativados micro e mesoporosos, respectivamente, com poros do tipo “fenda”.

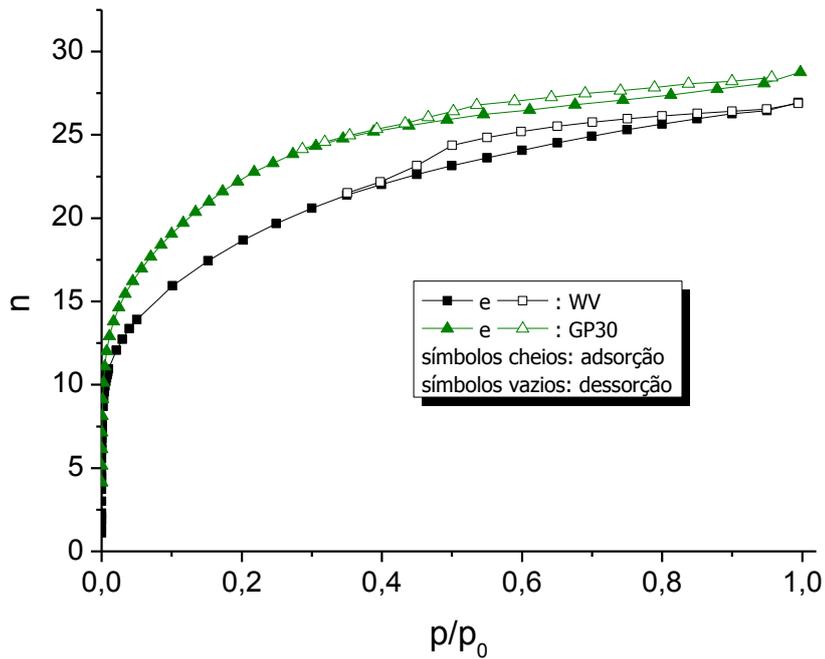


Figura 20. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ do carbono ativado comercial WV e da amostra GP30 obtida em trabalhos paralelos por nosso grupo de pesquisa.

A curva de distribuição de tamanho de poros (Figura 8) e os dados de morfologia de poros (Tabela 5) estão de acordo com a discussão acima: a curva mostra que a maior parte dos poros de WV se encontra na região dos microporos ($< 2,0$ nm); já os dados morfológicos mostram que WV apresenta elevado volume de microporos ($0,50 \text{ cm}^3/\text{g}$), além de elevado volume de mesoporos, $0,42 \text{ cm}^3/\text{g}$. A área superficial específica aparente foi elevada, de $1508 \text{ m}^2/\text{g}$, o que se deve, principalmente, ao elevado volume de microporos (que são os que mais efetivamente contribuem para a área superficial).

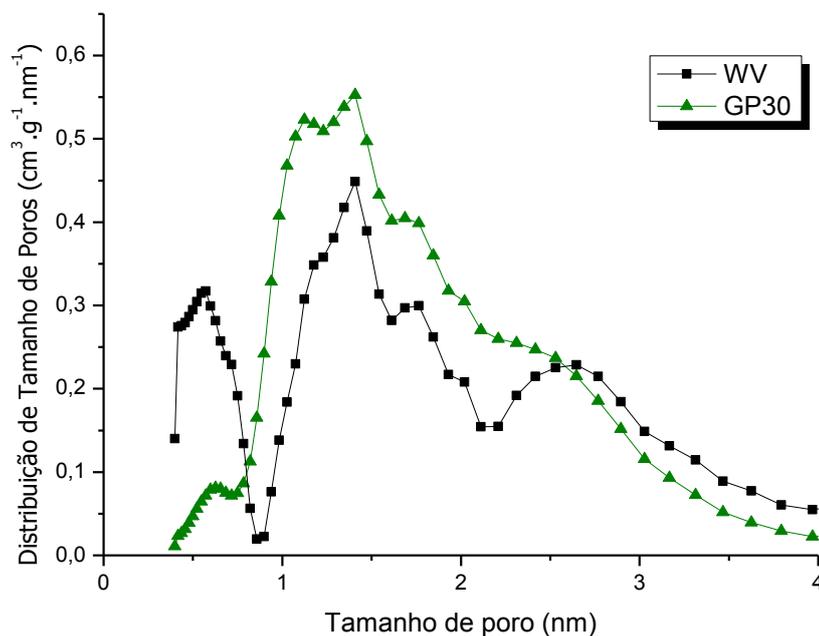


Figura 21. Curvas de distribuição de tamanho de poros do carbono comercial WV e da amostra GP30.

Tabela 5. Dados morfológicos do carbono ativado comercial WV e da amostra GP30 obtida em trabalhos paralelos por nosso grupo de pesquisa.

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	V_{mic} (cm^3/g)	$V_{0,95}$ (cm^3/g)	V_{mes} (cm^3/g)
WV	1508	0,50	0,92	0,42
GP30	1826	0,62	0,97	0,35

Tomando como base carbonos ativados produzidos por nosso grupo de pesquisa a partir da ativação química de casca de coco com H_3PO_4 [45], verifica-se que WV possui $V_{0,95}$ mais similar à amostra GP30 ($V_{0,95}$ iguais a 0,92 e 0,97 cm^3/g , respectivamente), a qual foi preparada empregando-se uma proporção fósforo/precursor, em massa, igual a 0,30. Comparativamente à isoterma da amostra GP30 (também apresentada na Figura 7), a isoterma de WV apresenta um joelho mais aberto, uma inclinação maior em regiões de pressões mais elevadas e uma histerese mais pronunciada. De fato, as curvas de distribuição de tamanho de poros da Figura 8 evidenciam uma maior proporção de mesoporos para WV em comparação a GP30. Em concordância, embora $V_{0,95}$ seja similar, a amostra WV apresenta volume de microporos consideravelmente menor do que GP30 (0,50 e 0,62 cm^3/g para WV e GP30, respectivamente), e volume de mesoporos consideravelmente mais elevado (0,42 e 0,35 cm^3/g para WV e GP30, respectivamente) (os dados morfológicos de GP30 também são

apresentados na Tabela 5). As diferenças apontadas nas morfologias de poros de WV e GP30 podem ser atribuídas a eventuais diferenças na estrutura lignocelulósica do precursor (devido à diferente origem das cascas de coco), e nas condições empregadas no procedimento de ativação (temperatura e taxa de aquecimento durante a ativação, por exemplo).

A isoterma de adsorção/dessorção de N_2 do carbono ativado CM é apresentada na Figura 9. Nela, também é possível observar uma elevada adsorção em regiões de baixas pressões, ou seja, a isoterma também possui feições de isoterma do tipo I na classificação da IUPAC [48], típica de materiais microporosos. Entretanto, em comparação à isoterma de WV (reapresentada na Figura 9 para facilitar a comparação), a adsorção a baixas pressões é bastante inferior para CM. De fato, o volume de microporos para CM foi de apenas $0,27 \text{ cm}^3/\text{g}$, contra os $0,50 \text{ cm}^3/\text{g}$ verificados para WV (Tabelas 6 e 5, respectivamente). A isoterma de CM também apresenta aspectos de isotermas do tipo IV, características de materiais mesoporosos. Entretanto, em relação à isoterma de WV, a isoterma de CM apresenta: um joelho mais fechado; uma menor inclinação na região de maiores pressões relativas; uma histerese menos pronunciada. Todos estes fatores evidenciam um menor teor de mesoporos e, de fato, o volume de mesoporos para a CM foi de apenas $0,08 \text{ cm}^3/\text{g}$, contra os $0,51 \text{ cm}^3/\text{g}$ verificados para WV. Em relação à histerese, assim como verificado para a amostra WV, ela apresenta aspectos intermediários entre as do tipo H3 e do tipo H4 na classificação da IUPAC [48], as quais são características de carbonos ativados micro e mesoporosos, respectivamente, com poros do tipo “fenda”.

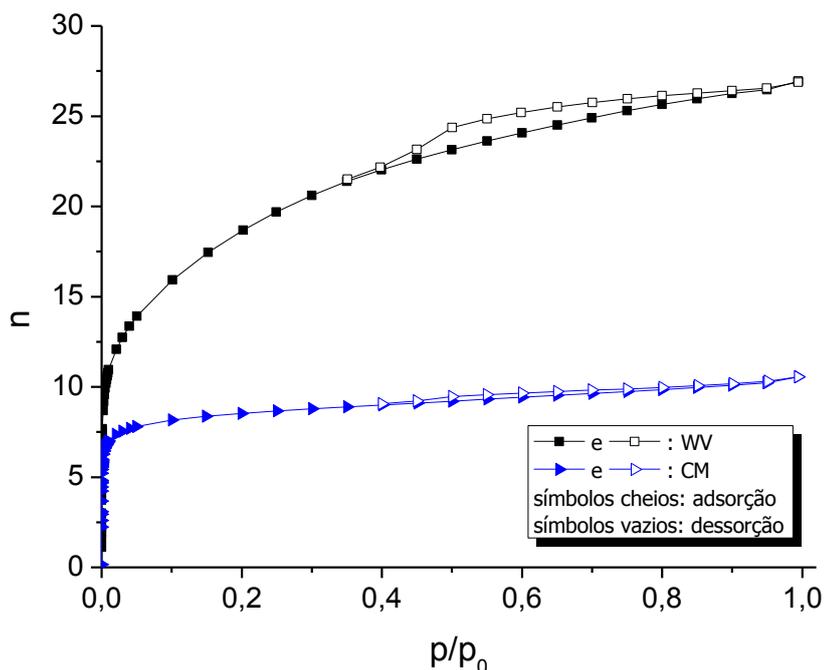


Figura 22. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos carbonos ativados comerciais CM e WV.

Tabela 6. Dados morfológicos dos carbono ativado comercial CM e da amostra GB25 obtida em trabalhos paralelos por nosso grupo de pesquisa.

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	V_{mic} (cm^3/g)	$V_{0,95}$ (cm^3/g)	V_{mes} (cm^3/g)
CM	645	0,27	0,35	0,08
GB25	939	0,43	0,46	0,03

De acordo com o que foi acima discutido, conclui-se que a amostra CM apresenta uma morfologia de poros bem menos desenvolvida do que WV. De fato, $V_{0,95}$ foi de apenas 0,35 cm^3/g para CM, contra os 0,92 cm^3/g para WV. Como resultado, principalmente do menor volume de microporos, CM apresenta área superficial específica aparente bastante inferior em comparação a WV: 645 m^2/g para CM contra 1508 m^2/g para WV.

A curva de distribuição de poros de CM é mostrada na Figura 10, na qual a curva de WV é rerepresentada, para facilitar comparações. Estas curvas confirmam as constatações feitas acima, de que a amostra CM apresenta estrutura de poros bem menos desenvolvida do que WV.

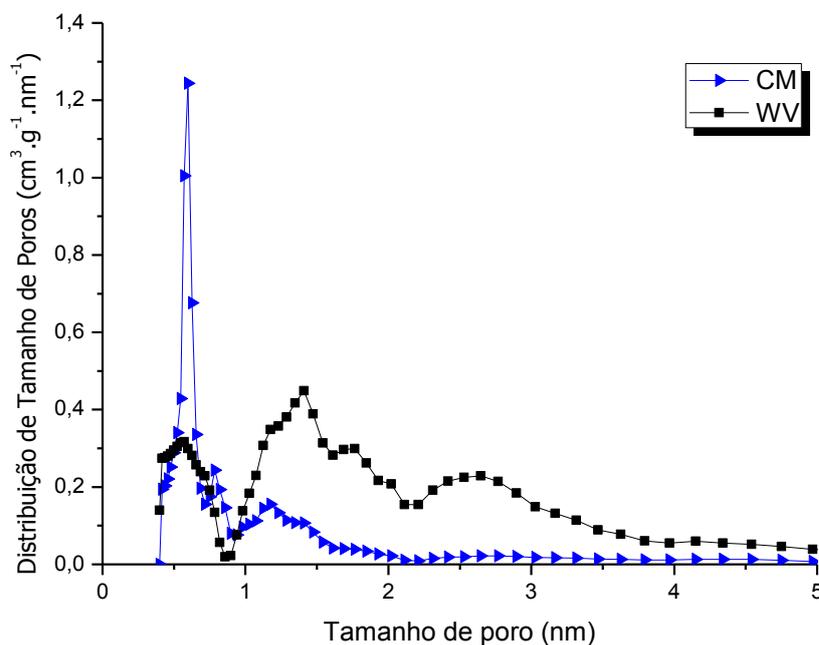
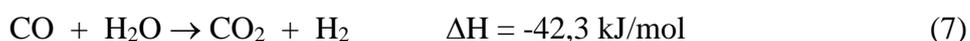
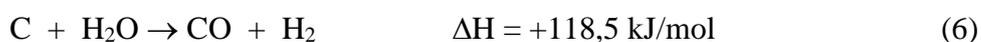
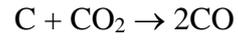


Figura 23. Curvas de distribuição de tamanho de poros dos carbonos ativados comerciais CM e WV.

Tomando como base carbonos ativados produzidos por nosso grupo de pesquisa a partir da ativação física de casca de coco com CO_2 [45], verifica-se que CM possui $V_{0,95}$ mais similar à amostra GB25, à qual corresponde um *burn-off* de 25%. Em que pese a capacidade de adsorção de N_2 similar a p/p_0 0,95, a comparação das isotermas de CM e GB25 (Figura 11) evidencia pronunciadas diferenças na morfologia de poros. A saber, a amostra GB25 possui um joelho muito mais fechado, inclinação bastante baixa em regiões de pressões mais elevadas e uma histerese pouco perceptível. Estes aspectos mostram que CM possui uma distribuição de tamanho de poros mais ampla do que GB25, o que é confirmado pelas curvas de distribuição de poros da Figura 12. Este comportamento pode ser atribuído principalmente aos diferentes gases empregados no processo de ativação. De fato, Reinoso et al. [51] mostraram que a ativação física com H_2O resulta em uma distribuição de tamanho de poros mais ampla do que a ativação física com vapor d'água, o que pode ser atribuído ao caráter menos endotérmico das reações envolvidas na ativação com água, o que acelera o processo e o torna menos homogêneo:





$$\Delta H = +159 \text{ kJ/mol}$$

(8)

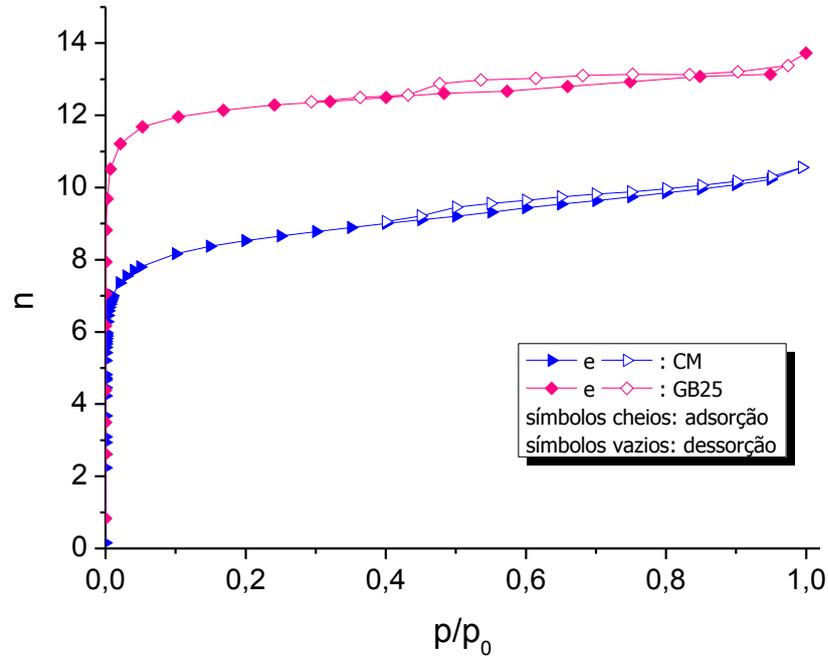


Figura 24. Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 do carbono ativado comercial CM e da amostra GB25 obtida em trabalhos paralelos por nosso grupo de pesquisa.

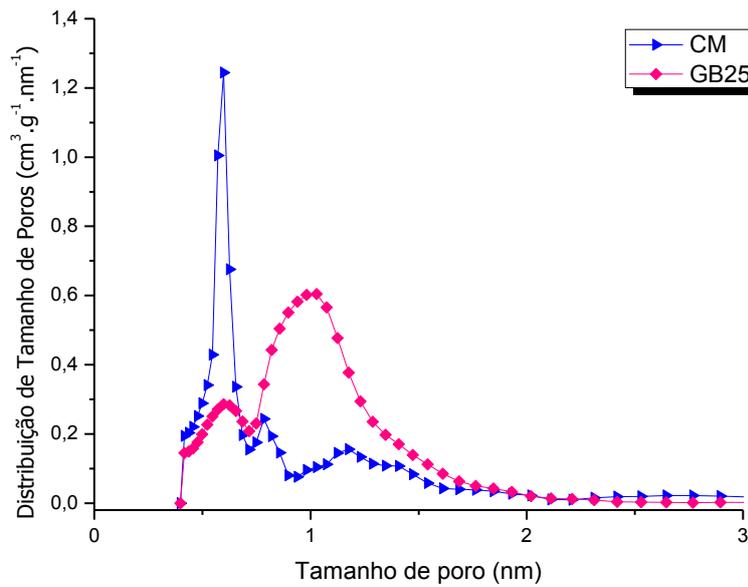


Figura 25. Curvas de distribuição de tamanho de poros do carbono ativado comercial CM e da amostra GB25.

Em concordância com as observações acima, a amostra CM apresenta volume de microporos menor do que GB25 (0,27 e 0,45 cm³/g, respectivamente), mas volume de mesoporos maior (0,08 e 0,03 cm³/g, respectivamente), conforme mostrado na Tabela 6.

4.2. FUNCIONALIZAÇÃO DOS CARBONOS ATIVADOS COMERCIAIS

4.2.1. Efeitos do tempo e da temperatura da funcionalização

A funcionalização da amostra WV por meio do tratamento térmico com NH₃ foi realizada a 700 e 800 °C. Estas temperaturas foram escolhidas porque Pevida et al. [63] mostraram que esta faixa de temperaturas resulta em uma incorporação mais eficiente de nitrogênio.

Os dados da Tabela 7 mostram que o tratamento a 700 °C por 1 h (amostra WVN700:1) propiciou considerável redução do teor de oxigênio, de 28,7% para 13,6%. Uma vez que grande parte dos grupos oxigenados são ácidos e os grupos fortemente ácidos sofrem decomposição justamente em temperaturas de até cerca 700 °C, conforme já discutido na Subseção 4.1.3, a perda de oxigênio foi acompanhada por pronunciada redução da quantidade de grupos ácidos totais, de 1,106 para 0,368 mmol/g (Tabela 8).

Tabela 7. Dados relativos à composição dos carbonos ativados comerciais WV e CM e das amostras resultantes de suas carbonização em atmosfera inerte e/ou funcionalização com NH₃.

Amostras	C (%)	H (%)	Razão H/C	O (%)	N (%)	S (%)	Metais (%)
WV	65,7	3,2	0,58	28,7	0,2	0,03	2,2
WVN700:1	77,8	1,8	0,28	13,6	4,4	0,03	2,4
WVN700:4	79,6	1,5	0,23	11,0	5,5	0,03	2,4
WVN800:1	79,0	1,9	0,29	11,2	5,5	0,03	2,4
WVC	84,9	1,1	0,16	11,3	0,2	0,03	2,5
WVCN800:1	82,5	1,3	0,19	10,5	3,5	0,03	2,2
CM	76,1	0,7	0,11	19,2	0,4	0,2	3,4
CMN800:1	76,4	1,2	0,19	15,8	2,9	0,2	3,5

Tabela 8. Dados relativos à perda de massa e teores de grupos ácidos e básicos totais dos carbonos ativados comerciais WV e CM e das amostras resultantes de suas carbonização em atmosfera inerte e/ou funcionalização com NH_3 .

Amostra	Perda de massa (%)	Grupos ácidos totais (mmol/g)	Grupos básicos totais (mmol/g)
WV	-	1,106	0,448
WVN700:1	7,6	0,368	0,656
WVN700:4	8,6	0,234	0,843
WVN800:1	10,8	0,328	0,749
WVC	12,4	0,185	0,317
WVCN800:1	1,5	0,066	0,862
CM	-	0,607	0,206
CMN800:1	3,2	0,131	0,723

Simultaneamente à perda de oxigênio, foi observada considerável incorporação de nitrogênio, cujo teor passou de 0,2% para 4,4%. Conforme esperado, essa incorporação de nitrogênio resultou em um aumento do teor de grupos funcionais básicos, que subiu de 0,448 para 0,656 mmol/g.

Considerável perda de massa ocorreu durante o tratamento de WV com NH_3 a 700 °C por 1 h, de 7,6%, a qual se deve à já referida perda de grupos termolábeis, heteroátomos e hidrogênio, visto que WV foi obtida por ativação química com H_3PO_4 em temperaturas mais reduzidas (ver discussão afim na Subseção 4.1.2).

Na sequência, o tempo de tratamento com NH_3 (g) a 700 °C foi aumentado para 4 h (gerando a amostra WVN700:4). Conforme mostrado nas Tabelas 7 e 8, esse aumento do tempo de tratamento ocasionou uma redução adicional do teor de oxigênio (de 13,6 para 11,0%) e, conseqüentemente, dos grupos ácidos (de 0,368 para 0,234 mmol/g). Simultaneamente, verificou-se aumento adicional do teor de nitrogênio (de 4,4 para 5,5%) e, conseqüentemente, dos grupos básicos (de 0,656 para 0,843 mmol/g). Além disso, houve um aumento da perda de massa, de 7,6% para 8,6%.

Na sequência, a temperatura do tratamento com NH_3 (g) foi aumentada para 800 °C. Conforme mostrado nas Tabelas 7 e 8, a comparação das amostras obtidas a partir da funcionalização por 1 h a 700 e 800 °C (amostras WVN700:1 e WVN800:1, respectivamente) revela que, em relação à amostra original (WV), os teores de oxigênio e de grupos ácidos experimentaram maior redução para o tratamento a 800 °C: para as amostras WVN700:1 e WVN800:1, respectivamente, os teores de oxigênio foram de 13,6 e 11,2%, enquanto os

teores de grupos ácidos foram de 0,368 e 0,328 mmol/g. Estes resultados estão de acordo com o discutido na Subseção 4.1.3: à medida que a temperatura aumenta, grupos oxigenados cada vez menos ácidos são removidos. Por sua vez, os teores de nitrogênio e de grupos básicos foram mais elevados para a amostra obtida a 800 °C: os teores de nitrogênio foram de 4,4 e 5,5% para as amostras WVN700:1 e WVN800:1, respectivamente, enquanto os teores de grupos básicos foram de 0,656 para 0,749 mmol/g.

É válido destacar que a amostra funcionalizada com NH₃ a 800 °C por 1 h (WVN800:1) apresentou teor de nitrogênio equivalente àquele verificado para a amostra funcionalizada com NH₃ a 700 °C por 4 h (WVN700:4). Já os teores de grupos ácidos e básicos foram menores para WVN800:1 (os teores de grupos ácidos e básicos foram de 0,234 e 0,843 mmol/g para WVN700:4 e de 0,328 e 0,749 mmol/g para WVN800:1). No caso dos grupos ácidos, este resultado corrobora o que foi dito na Subseção 4.1.3: grupos funcionais oxigenados fortemente ácidos são removidos até temperaturas em torno de 700 °C. Assim, para a remoção destes grupos, a manutenção da amostra a 700 °C por um maior período de tempo tem maior efeito do que o aumento da temperatura para 800 °C. Já no que diz respeito aos grupos básicos, o menor teor verificado para WVN800:1, quando comparado a WVN700:4, em que pese o mesmo teor de nitrogênio, pode ser atribuído ao fato de que temperaturas mais elevadas favorecem a decomposição de grupos básicos oxigenados, conforme também reportado na Subseção 4.1.3 (de fato, o teor de oxigênio foi levemente inferior para WVN800:1 em relação a WVN700:4: 11,2 e 11,0%, respectivamente).

Com base nos resultados até aqui apresentados, a temperatura de 800 °C foi escolhida para continuidade do trabalho, porque o tempo de tratamento requerido para se alcançar determinado teor de grupos básicos nitrogenados é bastante inferior do que a 700 °C, o que implica menores consumos de energia e NH₃, além de maior produtividade.

Neste ponto é válido destacar que Pevida et al. [63] obtiveram teores de nitrogênio de 8,1 e 6,3% para materiais gerados a partir da funcionalização, por 2 h, com NH₃ (g), a 700 e 800 °C, respectivamente, de uma amostra de carbono ativado obtido a partir da ativação química de madeira com H₃PO₄. Os maiores teores de nitrogênio obtidos pelos autores, em relação ao presente trabalho, podem estar relacionados com as diferentes matérias primas utilizadas.

4.2.2. Funcionalização de WV versus funcionalização de CM

Conforme já destacado, o carbono ativado comercial CM apresenta teores de oxigênio (Subseção 4.1.2), grupos ácidos e grupos básicos (Subseção 4.1.3) bastante inferiores ao carbono ativado comercial WV, o que foi atribuído às temperaturas mais elevadas empregada durante a ativação do primeiro, as quais favorecem a remoção de grupos oxigenados, especialmente grupos ácidos. Diante deste fato e considerando que, conforme reportado na Subseção 1.5, a introdução de grupos nitrogenados ocorre a partir da substituição de grupos oxigenados, principalmente de grupos ácidos, o aumento do teor de nitrogênio durante o tratamento térmico de CM com NH_3 a 800 °C por 1 h (que resultou na amostra CMN800:1) foi bem menor do que o verificado para o tratamento, sob condições idênticas, da amostra WV (que resultou na amostra WVN800:1): o teor de nitrogênio foi de 2,9 e 5,5% para CMN800:1 e WVN800:1, respectivamente.

Em concordância com a menor incorporação de nitrogênio, a redução verificada no teor de oxigênio foi menor durante a preparação de CMN800:1 (reduziu dos 19,2% determinados para CM para 15,8%) do que durante a preparação de WVN800:1 (reduziu dos 28,7% determinados para WV para 11,2%). Não obstante a menor incorporação de nitrogênio, como o teor de grupos ácidos na amostra original era menor (0,607 mmol/g para CM e 1,106 mmol/g para WV), o teor de grupos ácidos foi ainda menor para CMN800:1 do que para WVN800:1 (0,131 mmol/g e 0,328 mmol/g, respectivamente).

Em que pese o teor bem mais reduzido de nitrogênio de CMN800:1 em relação a WVN800:1, os teores de grupos básicos são bastante similares (0,723 e 0,749 mmol/g, respectivamente). Este resultado leva à conclusão de que CMN800:1 apresenta maior teor de grupos básicos não nitrogenados.

Finalmente, a perda de massa durante a funcionalização de CM com NH_3 a 800 °C por 1h para produção de CMN800:1 (3,2%) foi muito menor do que a verificada na funcionalização de WV para produção de WVN800:1 (10,8%). Essa constatação está de acordo com o que já foi reportado mais de uma vez ao longo do texto: ao passo que a preparação da amostra WV envolveu a ativação química a temperaturas relativamente baixas (usualmente na faixa de 400-500 °C), a ativação física para preparação de CM foi realizada a temperatura mais elevadas (usualmente entre 700 e 800 °C); assim, enquanto para WV ainda há considerável teor de grupos termolábeis oriundos da estrutura lignocelulósica do precursor que são removidos quando os materiais são expostos às elevadas temperaturas empregadas

para funcionalização com NH_3 , no caso de CM a maior parte destes grupos já foi removida durante a própria preparação da amostra.

4.2.3. Carbonização do carbono ativado WV

Conforme já reportado na Subseção 4.1.2, a ativação química de derivados de biomassa com H_3PO_4 , como é o caso do carbono ativado WV, é realizada, usualmente, a temperaturas na faixa de 400 a 500 °C [71,52,79,80]. Assim, como as funcionalizações com NH_3 foram realizadas a temperaturas mais elevadas (700 e 800 °C), a estruturas de poros foi modificada (sofreu encolhimento, conforme será reportado na Subseção 4.2.6), o que afeta a elucidação da influência dos grupos nitrogenados introduzidos sobre a capacidade de adsorção de CO_2 (conforme discorrido na Subseção 1.5, acredita-se ser esta a causa da divergência das opiniões encontradas na literatura acerca do tema). Diante disso, realizou-se a carbonização até 800 °C (N_2 ; 5 °C/min; 2 h) do carbono ativado WV (a amostra obtida foi denominada WVC), com o propósito de se obter um material com estrutura de poros similar àquela verificada para os carbonos ativados funcionalizados com NH_3 , porém sem considerável teor de nitrogênio, de forma que o efeito da incorporação dos grupos básicos nitrogenados sobre a capacidade de adsorção de CO_2 pudesse ser avaliada.

As Tabelas 7 e 8 mostram que, conforme esperado, a carbonização de WV ocasionou considerável perda de massa (12,4%), além de pronunciada redução do teor de oxigênio (de 28,7 para 11,3%) e, conseqüentemente, da concentração de grupos ácidos (de 1,106 para 0,185 mmol/g). Em relação aos grupos básicos, a redução verificada foi bem mais modesta, de 0,448 para 0,317 mmol/g. Conforme já discutido na Subseção 4.1.3, estes grupos consistem basicamente em funções não-nitrogenadas: elétrons ressonantes dos anéis aromáticos das camadas de grafeno e grupos funcionais oxigenados que, conforme se pode observar na Figura 6, são removidos apenas a temperaturas mais elevadas (da ordem de 900 °C).

É interessante notar que a perda de massa durante a carbonização de WV em atmosfera inerte foi a maior verificada entre todos os tratamentos. Este comportamento pode ser explicado com base no fato de que, nos tratamentos em atmosfera de NH_3 , parte dos grupos oxigenados são substituídos por grupos nitrogenados básicos, que são mais resistentes à degradação; por outro lado, na carbonização em atmosfera inerte os grupos funcionais oxigenados, principalmente os ácidos, são simplesmente degradados.

4.2.4. Funcionalização de WV carbonizado

Em relação à funcionalização com NH_3 a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 1h do carbono ativado WV pré-carbonizado em atmosfera inerte (WVC), em primeiro lugar é necessário destacar que foi gerado um material (WVCN800:1) com menor teor de nitrogênio do que o verificado para a amostra WVN800:1, obtida a partir da funcionalização, nas mesmas condições, da amostra não pré-carbonizada: os teores de nitrogênio foram 3,5% para WVCN800:1 e 5,5% para WVN800:1. Este resultado está de acordo com as discussões realizadas na Subseção 1.5 de que a incorporação de nitrogênio aconteça a partir da substituição de grupos funcionais oxigenados, principalmente grupos ácidos. Dessa forma, como a pré-carbonização levou à remoção de grande parte do oxigênio presente no material na forma de grupos ácidos, a incorporação de nitrogênio durante o tratamento com NH_3 foi desfavorecida.

Outra evidência de que parte da incorporação de nitrogênio envolva a substituição de grupos oxigenados, principalmente grupos ácidos, é o fato de que, mesmo após a carbonização a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h (portanto, espera-se que todos os grupos ácidos que se decompunham por simples efeito térmico a $800\text{ }^\circ\text{C}$ o tenham feito), a posterior funcionalização com NH_3 ainda assim ocasionou redução adicional do teor de oxigênio (de 11,3% para 10,5%) e de grupos ácidos (de 0,185 para 0,066 mmol/g).

Em que pesem os menores teores de nitrogênio e de oxigênio da amostra WVCN800:1 em relação à amostra WVN800:1, o teor de grupos básicos da primeira foi até mesmo superior ao da segunda (0,862 e 0,749 mmol/g, respectivamente). Este aumento do teor de grupos básicos estaria relacionado à eficiente remoção, durante os tratamentos de pré-carbonização/funcionalização, de grupos funcionais ácidos com efeito retirador de elétrons, os quais diminuam a densidade de elétrons ressonantes dos anéis aromáticos [92].

4.2.5. Termodesorção Programada (TPD)

Os resultados de TPD para as amostras carbonizadas e/ou funcionalizadas estão sendo apresentados em uma Subseção à parte para facilitar a comparação. Ainda, todas as curvas TPD foram aqui apresentadas utilizando-se os mesmos limites para o eixo das abscissas (0 a 2×10^{-8}), de forma a proporcionar um melhor dimensionamento comparativo das intensidades das diferentes emissões.

4.2.5.1. WV

As curvas TPD para m/z igual a 44, que correspondem ao íon molecular do CO_2 , são apresentadas, para WV e materiais dele derivados, na Figura 13. Para WV, tem-se a sobreposição de duas emissões: uma bastante intensa, com máximo em torno de $350\text{ }^\circ\text{C}$, e outra pouco intensa, com máximo em torno de $600\text{ }^\circ\text{C}$. A primeira, a temperaturas relativamente baixas, é típica de ácidos carboxílicos; a segunda, em temperaturas médias, é atribuída a lactonas e/ou anidridos [84,85-90]. Entretanto, anidridos liberam CO_2 e CO simultaneamente [93]; assim, como na curva de dessorção de CO (m/z 28; Figura 14), não é possível identificar uma emissão pouco intensa na região de $600\text{ }^\circ\text{C}$, supõem-se que a emissão de CO_2 em torno de $600\text{ }^\circ\text{C}$ para WV corresponda a lactonas.

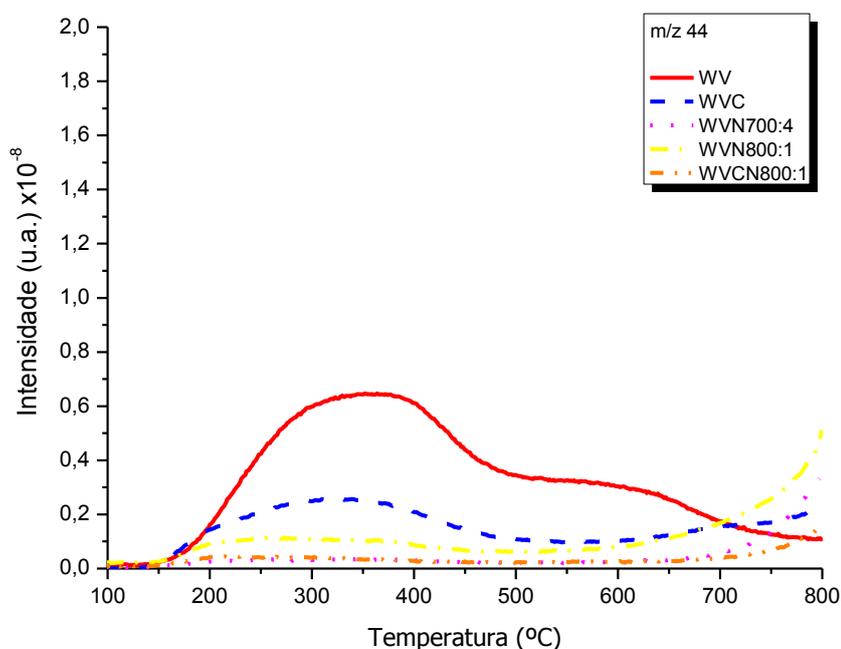


Figura 26. Curvas TPD para m/z 44 (CO_2) dos carbonos ativados WV, WVN700:4, WVN800:1, WVC e WVCN800:1.

Com relação a CO , o carbono ativado WV exibe uma curva TPD composta por três emissões com máximos em torno de 240 , 400 e $660\text{ }^\circ\text{C}$, com intensidades fraca, média e muito forte, respectivamente. A emissão de CO ocorre tipicamente a partir de grupos funcionais contendo um oxigênio, como éteres, fenóis, hidroquinonas, cetonas e pironas; esses grupos, de baixa acidez ou até básicos, se decompõem a temperaturas elevadas, conforme se pode verificar na Figura 6 de forma que a eles pode ser atribuída a emissão mais

intensa, em torno de 660 °C. Conforme já mencionado acima, CO também é liberado a partir da decomposição de anidridos, mas esta decomposição é associada à liberação conjunta de CO₂; assim, como não há coincidência de máximos entre as emissões de CO₂ e CO, parece que não há presença, pelo menos em considerável quantidade, de grupos anidrido em WV. Com relação às emissões menos intensas em temperaturas mais baixas, elas devem estar associadas à decomposição de grupos ácidos mais fortes, a saber, ácido carboxílico e lactona. As emissões típicas para estes grupos são de CO₂; entretanto, uma parte deles poderia supostamente se decompor via um mecanismo diferente, por exemplo, liberando CO e oxigênio atômico. Nesta linha de pensamento, a liberação de CO a temperaturas baixas estaria associada à emissão verificada na faixa de 200 a 460 °C na curva TPD para m/z 16 (Figura 15, região em destaque), que seria então devida à liberação de oxigênio. Na literatura, é possível encontrar alguns trabalhos em que se verificam emissões de CO em baixas temperaturas, como é o caso dos materiais obtidos por Plaza et al. [37] a partir da carbonização de caroço de azeitona e por Guizani et al. [94] a partir da carbonização e/ou ativação física de madeira. Na verdade, as referidas emissões aparecem de maneira discreta, como ombro do pico mais intenso, em temperaturas mais elevadas, sendo que os autores não tentam fazer sua atribuição.

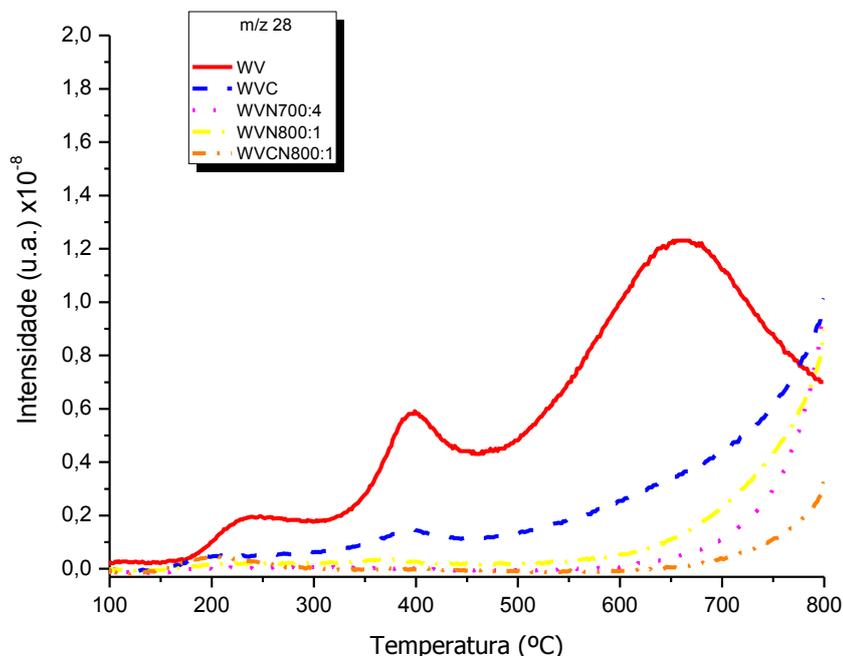


Figura 27. Curvas TPD para m/z 28 (CO) dos carbonos ativados WV, WVN700:4, WVN800:1, WVC e WVCN800:1.

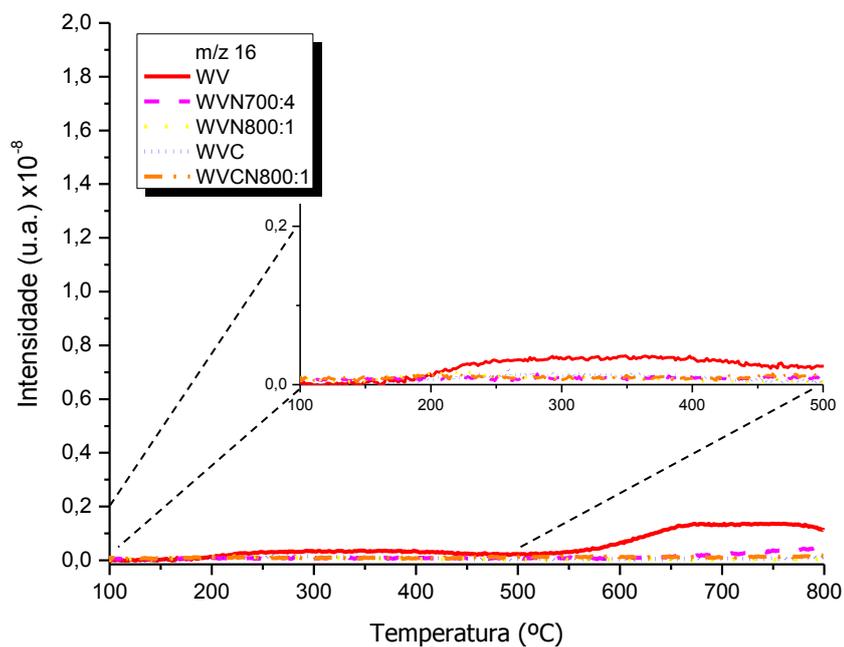


Figura 28. Curvas TPD para m/z 16 (O) dos carbonos ativados WV, WVN700:4, WVN800:1, WVC e WVCN800:1.

A Figura 16 evidencia a ocorrência de pequenas emissões de H_2O na faixa de 150 a 320 °C e em torno de 470 °C, as quais podem ser atribuídas a reações de desidratação envolvendo ácidos carboxílicos e fenóis [95,96].

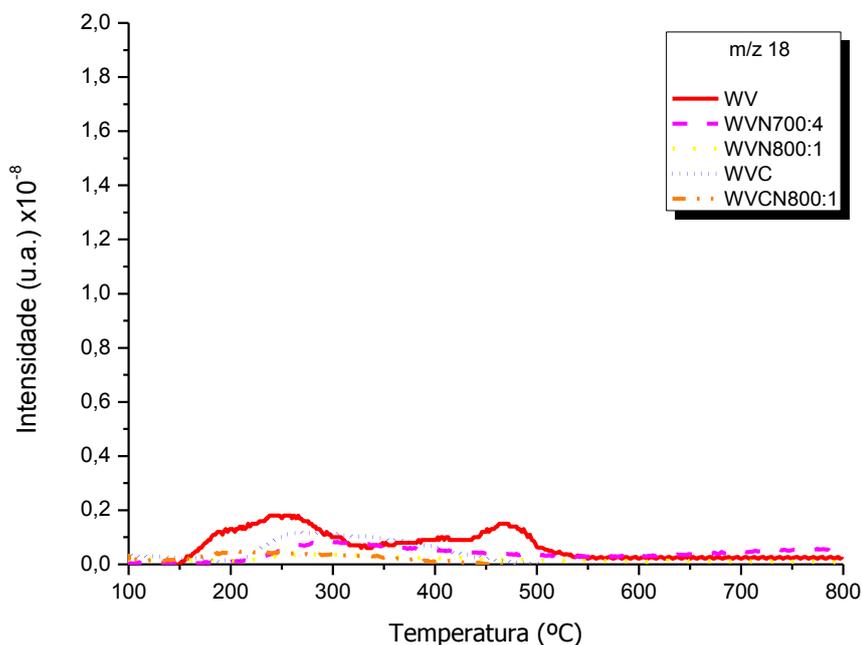


Figura 29. Curvas TPD para m/z 18 (H₂O) dos carbonos ativados WV, WVN700:4, WVN800:1, WVC e WVCN800:1.

A Figura 17 mostra as curvas TPD correspondentes a m/z 17, cujo objetivo é analisar a emissão de NH₃. Entretanto, ele também corresponde ao fragmento iônico ⁺OH proveniente da H₂O (H₂O^{•+} → ⁺OH + H[•]). Assim, para identificar as emissões de NH₃, é necessário descartar as emissões referentes ao H₂O por meio da comparação com a curva para m/z 18. Como as curvas TPD para m/z 17 e 18 de WV mostram os mesmos sinais, conclui-se que, conforme esperado, visto o baixo teor de nitrogênio da amostra, não houve emissões referentes ao NH₃.

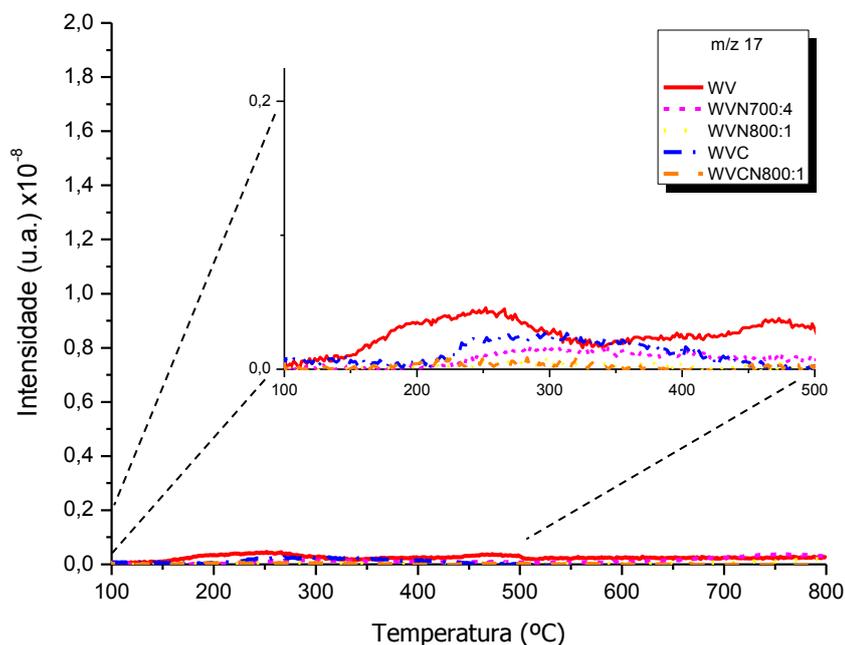


Figura 30. Curvas TPD para m/z 17 (NH_3 ou ^+OH) dos carbonos ativados WV, WVN700:4, WVN800:1, WVC e WVCN800:1.

4.2.5.2. WVC

Para a amostra WVC, gerada a partir da carbonização de WV, as mesmas emissões verificadas para WV podem ser identificadas nas curvas TPD para CO_2 e CO (Figuras 13 e 14), porém em intensidades muito menores. Isso demonstra que houve pronunciada decomposição de grupos oxigenados, o que está de acordo com a perda de massa e as reduções dos teores de oxigênio e de grupos ácidos e básicos reportadas na Subseção 4.2.1.

Por outro lado, o aparecimento de novas emissões, tanto para CO_2 quanto para CO, pode ser observada em temperaturas mais elevadas, acima de $650\text{ }^\circ\text{C}$, sendo que o máximo dessas emissões não chega a ser observado até a temperatura atingida ($800\text{ }^\circ\text{C}$). Para CO_2 , a nova emissão é fraca e, para CO, bastante intensa. Esses resultados demonstram que, com a carbonização, parte dos grupos oxigenados que se decompunham a temperaturas mais baixas foram convertidos em grupos que se decompõem a temperaturas mais elevadas, sendo uma parte deles anidridos, que emitem CO_2 e CO simultaneamente, e outra parte maior de outros grupos que emitem CO a temperaturas mais elevadas, como quinonas, comenos e pironas [89]. É válido destacar que as emissões em questão se encontram em temperaturas mais elevadas do que normalmente reportado na literatura para anidridos (ver Figura 6). Não

obstante, Castro-Muñiz et al. [87] reportaram um padrão semelhante de emissões de CO₂ e CO (com máximos na faixa de 780-800 °C) para carbonos ativados derivados da ativação química de madeiras com H₃PO₄, as quais eles atribuíram a anidridos formados a partir da decomposição de estruturas contendo grupos fosfato. Nesse ponto, é válido salientar que Castro-Muñiz et al. [97] utilizaram uma temperatura máxima de 750 °C durante a ativação, o que teria propiciado a formação de anidridos. No caso da amostra WV, a perda de massa relativamente elevada verificada durante sua carbonização até 800 °C (ver Subseção 4.2.3) mostra que a ativação química com H₃PO₄ durante a confecção do material se deu a temperaturas mais baixas, o que é usual durante este tipo de ativação, conforme já reportado na Subseção 4.1.2 [71,52,79,80]. Assim, no caso de WV, a temperatura de ativação não teria sido suficiente para a decomposição das estruturas contendo os grupos fosfato, de forma que emissões relativas a anidridos não foram detectadas nas curvas TPD. Possivelmente, a decomposição das estruturas contendo grupo fosfato esteja associada à emissão verificada na curva TPD para m/z 16 da amostra WV na faixa de 550 a 800 °C (Figura 15), que seria então devida à liberação de oxigênio.

Há também uma emissão larga, mas de pouca intensidade, na curva TPD para H₂O da amostra WVC (Figura 16). Essa emissão ocorre entre 200 e 450 °C, ou seja, em faixa de temperatura diferente das verificadas para a emissões de H₂O para WV, o que indica que, com a carbonização, houve modificação dos grupos que sofrem desidratação.

A única emissão que aparece na curva TPD para m/z 17 (Figura 17) corresponde exatamente àquela verificada para m/z 18, ou seja, corresponde ao íon ⁺OH e não a NH₃. Portanto, conforme seria de esperar, não houve emissão de NH₃ para WVC.

4.2.5.3. WVN700:4, WVN800:1 e WVCN800:1

Em relação às amostras obtidas a partir da funcionalização com NH₃ (WVN700:4, WVN800:1 e WVCN800:1), em primeiro lugar, destaca-se que a presença do NH₃ favoreceu sobremaneira a decomposição dos grupos oxigenados presentes em WV e que se decompõem a baixas e médias temperaturas, de forma que as emissões de CO₂ e CO reportadas para WV e WVC são observadas em intensidades muito baixas, quando observadas (Figuras 13 e 14).

Por outro lado, as emissões de CO e CO₂ devido a grupos que se decompõem em temperaturas mais elevadas continuaram presentes. Destaca-se que a presença de NH₃ favoreceu a formação de grupos anidridos a partir da decomposição de estruturas contendo

grupos fosfato (ver Subseção 4.2.5.2), pois a emissão para CO_2 acima de 650-700 °C se tornou muito mais intensa para as amostras funcionalizadas.

A Figura 16 mostra que, com a decomposição dos grupos oxigenados menos estáveis, ácidos, não houve emissão de H_2O para as amostras funcionalizadas com NH_3 . Além disso, visto que não houve emissão de CO a partir de grupos ácido carboxílico e lactona, em baixas e médias temperaturas, também não houve emissão de oxigênio (Figura 15).

As Figuras 17 e 18 mostram que, apesar da incorporação de nitrogênio verificada (Tabela 8), as emissões de NH_3 e HCN foram muito pouco intensas. Com relação ao NH_3 , apenas a amostra funcionalizada a uma menor temperatura (700 °C; WVN700:4) apresentou uma emissão muito pequena, acima de 650 °C. Com relação ao HCN , as amostras funcionalizadas mostraram uma emissão muito fraca em torno de 200 °C e, para WVN700:4, uma emissão também muito fraca acima de 700 °C, ou seja, na mesma faixa de temperaturas em que se verificou a emissão de NH_3 para a mesma amostra. Estes resultados mostram que grupos tais como amida, lactama e imida, inseridos durante a funcionalização e que são mais termolábeis, decompõem-se durante o próprio processo, de forma que apenas grupos nitrogenados mais estáveis, como pirrol e piridina [98], que não se decompõem na faixa de temperatura empregada nas análises de TPD, restam ao final da funcionalização a 800 °C. No caso da amostra WVN700:4, a presença de pequenas emissões de NH_3 e HCN acima de 700 °C mostra que o tratamento a 700 °C por 4 h não foi suficiente para assegurar a completa conversão dos grupos nitrogenados mais termolábeis.

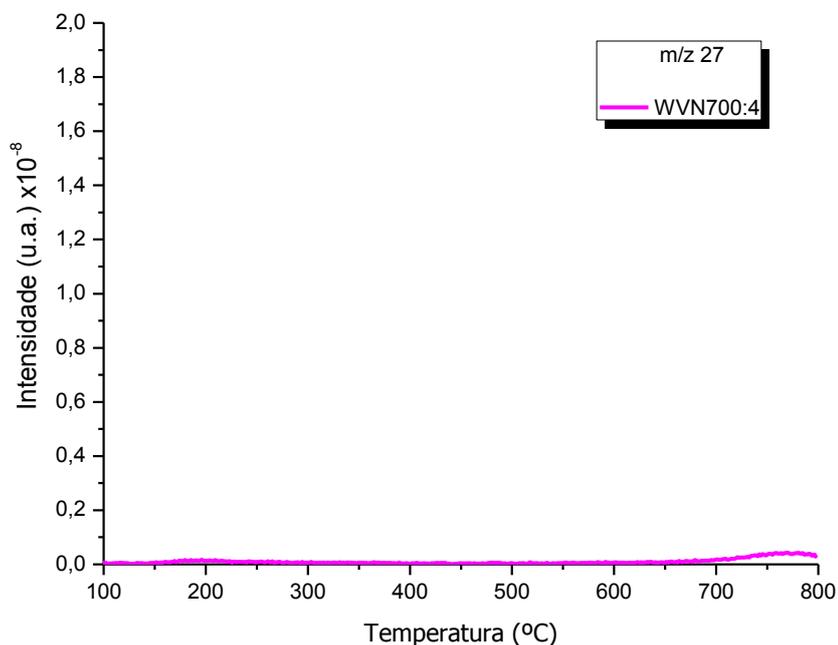


Figura 31. Curvas TPD para m/z 27 (HCN) do carbono ativado WVN700:4.

4.2.5.4. CM

As Figuras 19 e 20 mostram as curvas TPD de CO₂ e CO, respectivamente, para as amostras CM e CMN800:1 (obtida a partir da funcionalização de CM); para comparação, a curva de WV é rerepresentada. Para CM, as emissões de CO₂ são as mesmas que para WV, o que evidencia a presença dos grupos ácido carboxílico e lactona. Em que pese a maior temperatura a que CM foi submetida durante o processo de sua obtenção e seu teor bastante inferior de oxigênio (28,7 e 19,2% para WV e CM, respectivamente; Tabela 7), as intensidades das emissões de CO₂ foram mais intensas do que WV. Isto mostra uma propensão à formação, durante a ativação física com vapor d'água, de grupos carboxílicos devido à reação com a água; embora, a maior parte desses grupos sofram descarboxilação durante a ativação, levando à gaseificação e conseqüente desenvolvimento da porosidade, uma parte acaba remanescendo no material.

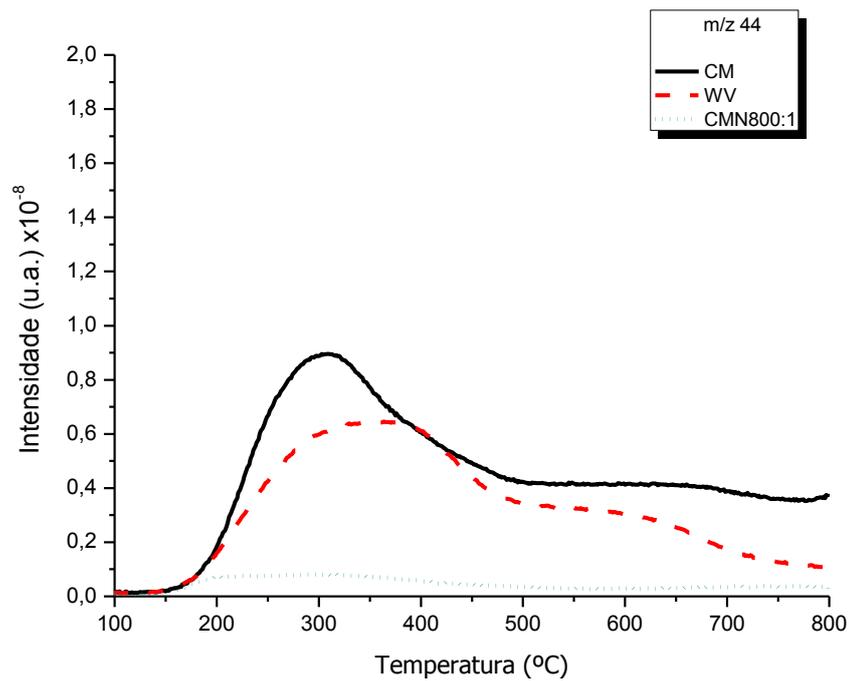


Figura 32. Curvas TPD para m/z 44 (CO_2) dos carbonos ativados WV, CM, e CMN800:1.

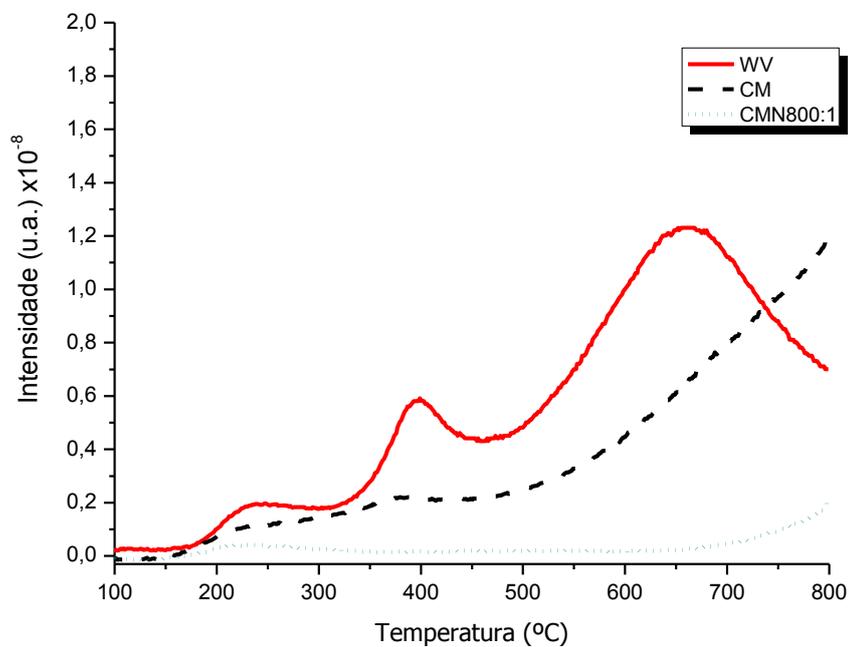


Figura 33. Curvas TPD para m/z 28 (CO) dos carbonos ativados WV, CM e CMN800:1.

No que diz respeito à curva TPD para CO , as emissões verificadas para WV também são identificadas para CM, porém em menor intensidade. Em contrapartida, além disso, uma

outra emissão, bastante intensa, que não se faz presente para WV, é observada em temperaturas mais elevadas. É válido destacar que esta outra emissão é similar à verificada para as amostras obtidas a partir da funcionalização e/ou carbonização de WV. Entretanto, diferentemente do verificado para estas amostras, para CM a emissão de CO não é acompanhada pela emissão simultânea de CO₂, com o que se conclui não se tratar de grupos anidridos. Este resultado está em concordância com o que foi suposto anteriormente, de que os grupos anidridos se formem, no caso dos materiais derivados de WV, a partir da decomposição de estruturas contendo grupos fosfato, sendo válido lembrar que CM não foi ativada com H₃PO₄. Possibilidades para a emissão de CO a elevadas temperaturas na TPD de CM são as decomposições de grupos quinona, pirona e cromeno, que apresentam maior estabilidade [90].

Assim como para WV, é verificada uma emissão de oxigênio a baixa temperatura (Figura 21; na faixa de 180 a 500 °C), a qual estaria associada à liberação de CO devido à decomposição de grupos ácido carboxílico e lactona. É válido destacar, também, que não foi verificada a emissão de oxigênio a temperaturas mais elevadas, como no caso da amostra WV. Este resultado parece sustentar a hipótese aventada na Subseção 4.2.5.2 de que a emissão em questão se deva à decomposição de estruturas contendo grupos fosfato.

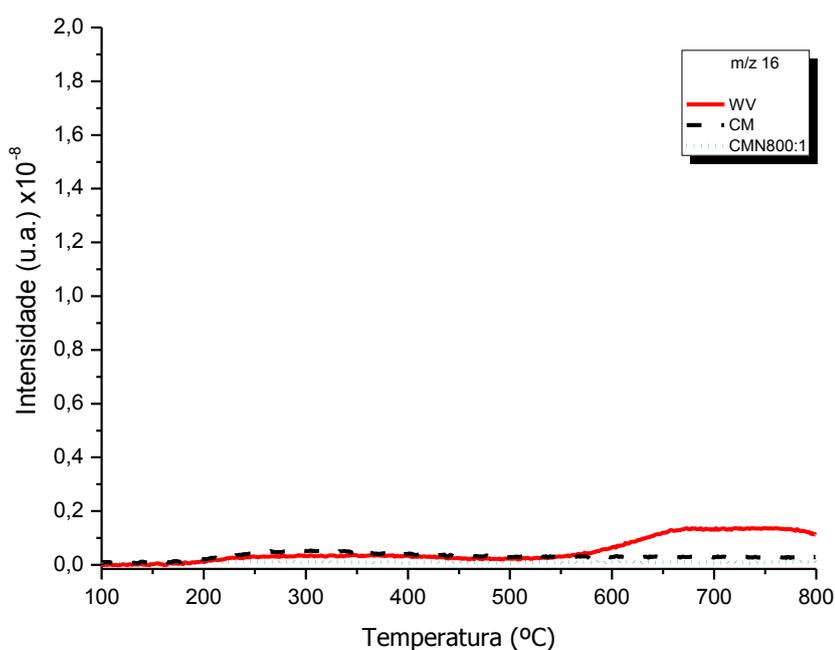


Figura 34. Curvas TPD para m/z 16 (O) dos carbonos ativados WV, CM e CMN800:1.

As curvas TPD para m/z 18 e 17 (Figuras 22 e 23) apresentam ambas uma larga emissão que se inicia em torno de 230 °C, atinge um máximo em 370 °C e então decresce lentamente. Conforme já discutido para as amostras WV e WVC, essas emissões decorrem de reações de desidratação de grupos ácido carboxílico e fenol.

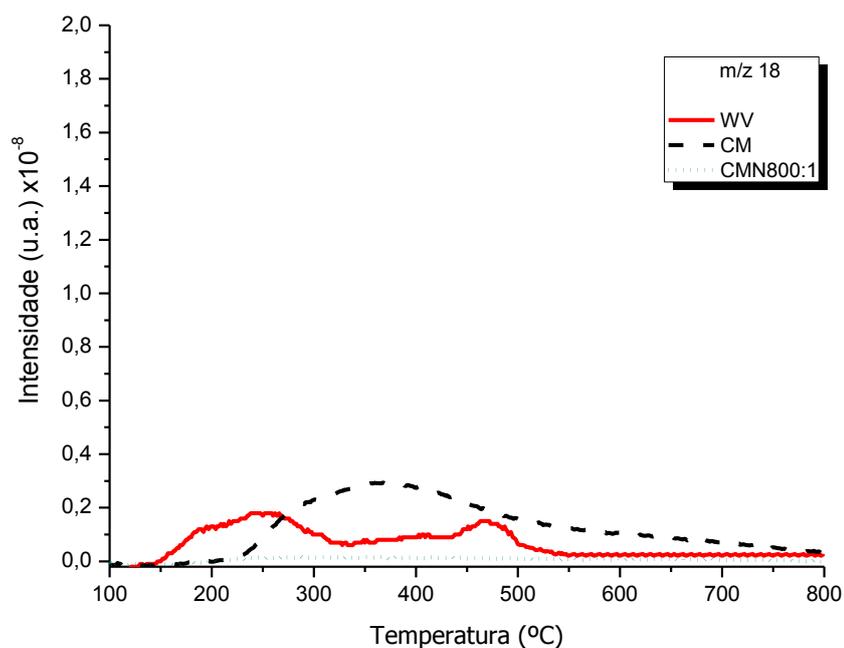


Figura 35. Curvas TPD para m/z 18 (H_2O) dos carbonos ativados CM e CMN800:1.

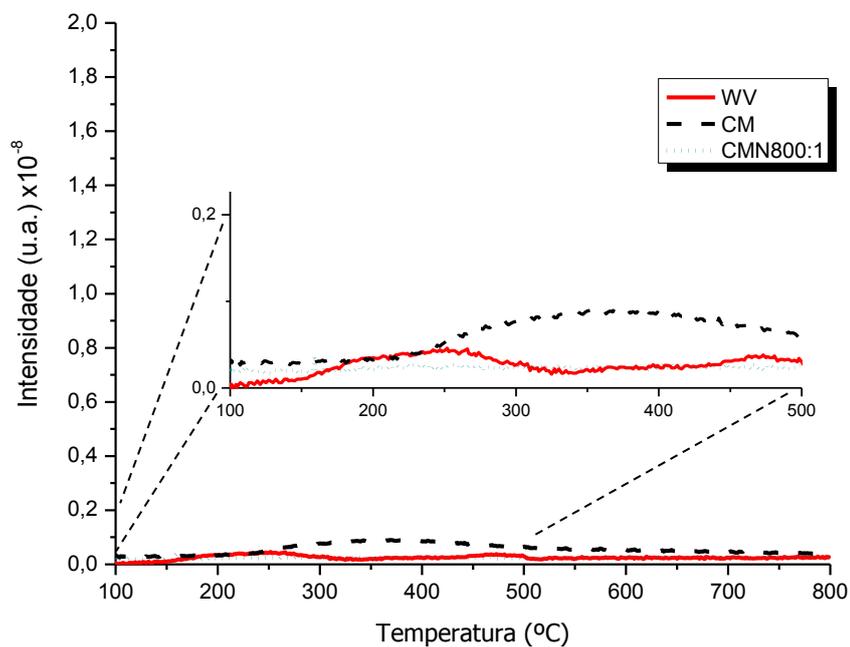


Figura 36. Curvas TPD para m/z 17 (NH_3 ou ^+OH) dos carbonos ativados CM e CMN800:1.

Com relação à emissão de moléculas nitrogenadas, a similaridade entre as curvas TPD para m/z 18 e 17 mostra que não há emissão de NH_3 para CM. Já com respeito a HCN, emissões fracas são verificadas em torno de 220 e 370 °C, as quais resultam do pequeno teor de nitrogênio da amostra (ver Tabela 7).

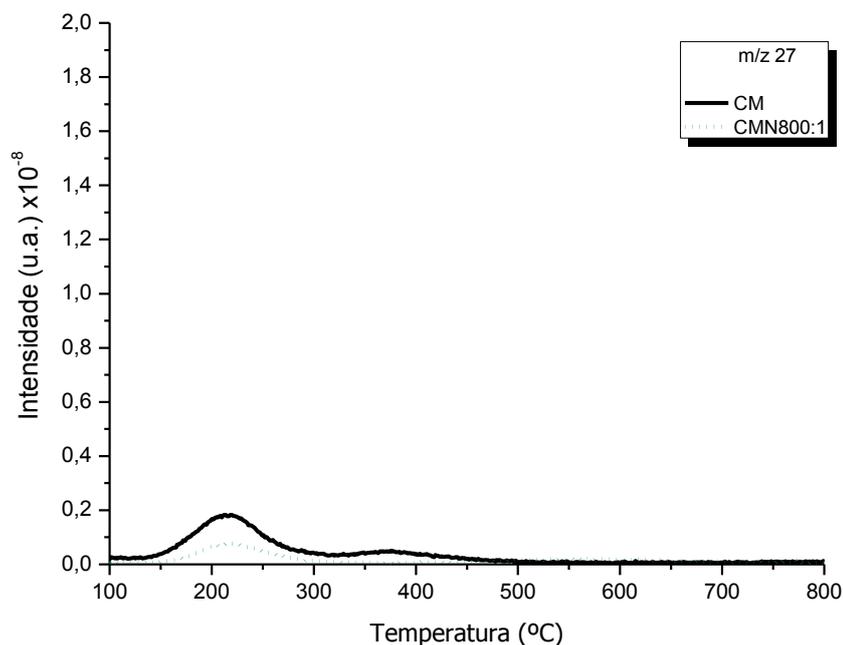


Figura 37. Curvas TPD para m/z 27 (HCN) dos carbonos ativados CM e CMN800:1.

Assim como para WV e WVC, a emissão entre 160 e 500 °C na curva TPD para m/z 16 da amostra CM (Figura 21) seria devida à liberação de oxigênio e estaria associada às emissões de CO a baixas temperaturas devido a grupos ácidos (tais como ácidos carboxílicos e lactonas) que se decompõe não por descarboxilação, mas pela liberação de CO e oxigênio atômico.

4.2.5.5. CMN800:1

A análise das curvas TPD para CO₂ e CO (Figuras 19 e 20) demonstram que, assim como na funcionalização de WV, na de CM também a presença do NH₃ favoreceu as decomposições de grupos oxigenados que ocorrem a baixas e médias temperaturas (grupos ácidos). Mas, uma diferença pode ser notada entre as amostras resultantes da funcionalização de WV e CM: no segundo caso, não pode ser detectada, em temperaturas mais elevadas (acima de 650-700 °C), a emissão de CO₂, apenas de CO. Este fato confirma a suposição feita anteriormente (Subseção 4.2.5.2) de que os grupos anidridos que se formam durante o tratamento térmico de WV se devam à decomposição de estruturas contendo grupos fosfato remanescentes da ativação química com H₃PO₄; como CM não foi ativada com H₃PO₄, não houve formação de anidrido.

Visto que não houve emissão de CO a partir de grupos ácido carboxílico e lactona, em baixas e médias temperaturas, também não houve emissão de oxigênio (Figura 21).

A Figura 22 mostra que, assim como com a decomposição dos grupos oxigenados menos estáveis, ácidos, não houve emissão de H₂O para a amostra funcionalizada com NH₃.

As Figuras 23 e 24 mostram que, apesar da incorporação de nitrogênio, não houve emissão de NH₃ e, para HCN, apenas emissões muito fracas podem ser detectadas, com máximos em 220 e 570 °C (a primeira, é remanescente da amostra precursora, CM, enquanto a segunda surgiu com a funcionalização de CM). Estes resultados mostram que, assim como na funcionalização de WV, a grande maioria dos grupos nitrogenados inseridos (amida, lactama, imidas) se decompõem durante o próprio tratamento de funcionalização a temperaturas da ordem de 700 a 800 °C, de forma que apenas grupos nitrogenados mais estáveis, como pirrol e piridina [88], que não se decompõem na faixa de temperaturas analisada, restam ao final da funcionalização.

As curvas TPD para hidrogênio molecular (H₂, m/z 2) são mostradas na Figura 25. Parte da emissão de H₂ pode ser atribuída à condensação entre os anéis aromáticos [98], parte a reações tais como $2C(OH) \rightarrow 2C(O) + H_2$ [94]. Estas últimas, seriam responsáveis pela conversão de grupos ácidos que liberam CO a temperaturas intermediárias para grupos mais estáveis, que liberam CO apenas a temperaturas mais elevadas (acima de 650-700 °C), conforme amplamente discutido ao longo do texto para os tratamentos térmicos (de carbonização e/ou funcionalização) efetuados no presente trabalho.

Para as amostras tratadas termicamente (carbonizadas e/ou funcionalizadas) no presente trabalho, percebe-se que as emissões de H₂ se iniciam em temperaturas ligeiramente inferiores àquelas atingidas durante o tratamento: 700 °C para WNN700:4 e 800 °C para WVC, WVN800:1 e WVCN800:1. Assim, pode-se inferir que a ativação química de WV tenha sido realizada até uma temperatura máxima de cerca de 600 °C, pois a emissão de H₂ iniciou-se pouco abaixo disso. No caso de CM, a emissão de H₂ não se iniciou antes da temperatura máxima empregada durante os experimentos de TPD, 800 °C, com que se conclui que a ativação física da amostra tenha ocorrido a temperaturas superiores a isso.

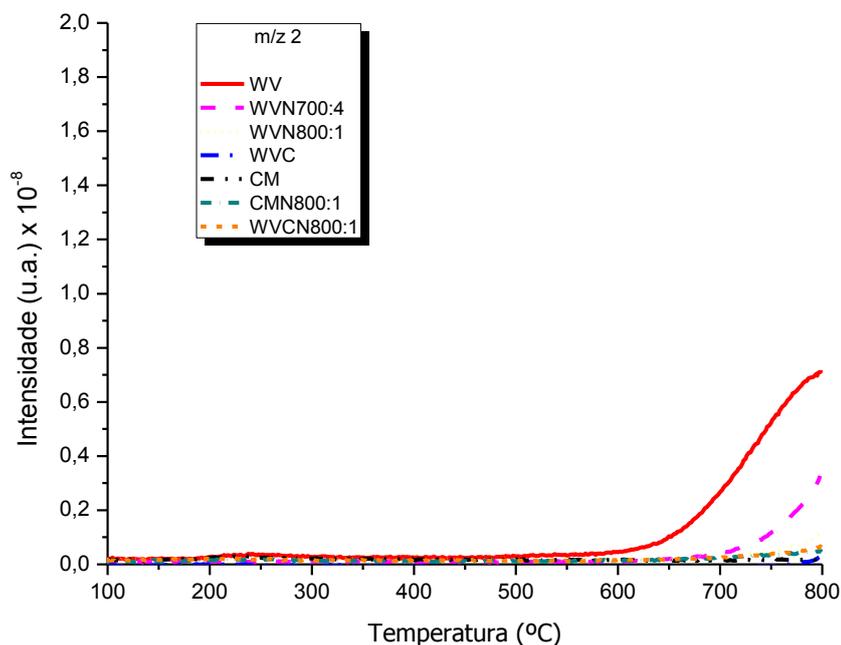


Figura 38. Curvas TPD para m/z 2 (H_2) dos carbonos ativados WV, WVN700:4, WVN800:1, WVC, WVCN800:1, CM e CMN800:1.

4.2.6. Efeito dos tratamentos de carbonização e/ou funcionalização sobre a morfologia de poros

A Figura 26 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio de materiais gerados a partir dos tratamentos de carbonização e/ou funcionalização do carbono ativado WV (WVN700:4, WVN800:1; WVC e WVCN800:1). Para efeito de comparação, a isoterma de WV é reapresentada na mesma Figura. Em primeiro lugar, observa-se que, após os tratamentos, os materiais continuam a apresentar uma isoterma que mescla aspectos de isotermas típicas de materiais microporosos com aspectos de isotermas típicas de materiais mesoporosos (ver discussões pertinentes na Subseção 4.1.4). Entretanto, como as temperaturas empregadas tanto na carbonização quanto na funcionalização foram superiores àquelas empregadas durante a preparação de WV (é válido lembrar, por ativação química), houve um encolhimento da estrutura de poros, decorrente do encolhimento do material devido à perda de massa e ao processo de aromatização.

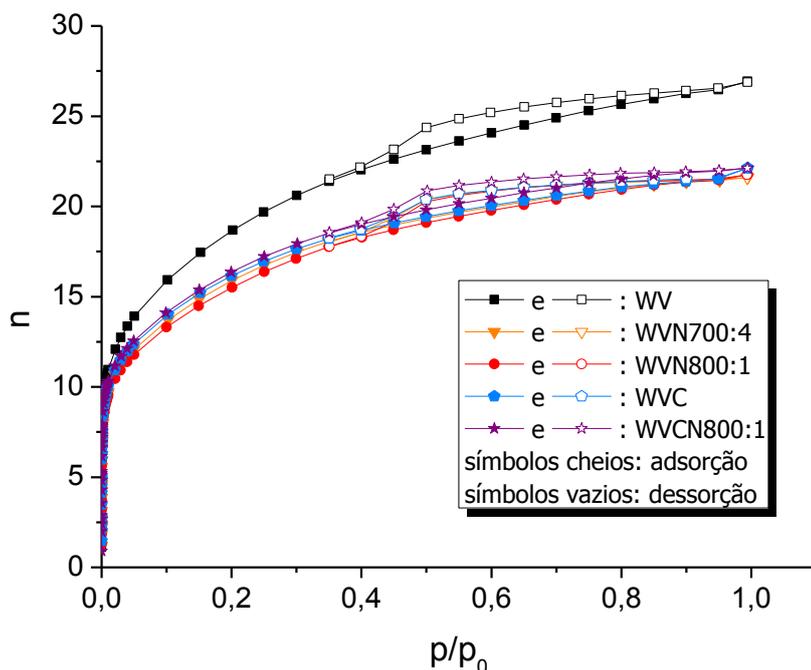


Figura 39. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 do carbono ativado comercial WV e das amostras resultantes de suas carbonização em atmosfera inerte e/ou funcionalização com NH_3 .

Em segundo lugar, é necessário destacar que todas as amostras geradas a partir da carbonização e/ou funcionalização de WV apresentam isotermas praticamente idênticas, ou seja, todas possuem morfologia de poros semelhantes. Depreende-se, então, que o fator importante para a estrutura de poros a ser desenvolvida é a temperatura que o material atinge, sendo que a presença de NH_3 pouca ou nenhuma influência exerce.

As constatações reportadas nos dois parágrafos anteriores são corroboradas pelos dados de morfologia de poros e pelas curvas de distribuição de tamanho de poros (Figura 27). Os materiais gerados pela carbonização e/ou funcionalização de WV apresentam área superficial específica aparente, volumes de micro e mesoporos e $V_{0,95}$ (Tabela 9) similares entre si, mas inferiores aos valores verificados para WV. As curvas de distribuição de tamanho de poros também são similares para os materiais gerados pela carbonização e/ou funcionalização de WV, sendo as áreas sobre as curvas (relacionadas ao volume de poros) um pouco menor do que aquelas verificadas para WV.

Tabela 9. Dados morfológicos dos carbonos ativados comerciais WV e CM e das amostras resultantes de suas carbonização em atmosfera inerte e/ou funcionalização com NH_3 .

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	V_{mic} (cm^3/g)	$V_{0,95}$ (cm^3/g)	V_{mes} (cm^3/g)
WV	1508	0,50	0,92	0,42
WVN700:4	1278	0,44	0,74	0,30
WVN800:1	1248	0,43	0,74	0,31
WVC	1298	0,43	0,75	0,32
WVCN800:1	1315	0,44	0,76	0,32
CM	645	0,27	0,35	0,08
CMN800:1	817	0,34	0,45	0,11

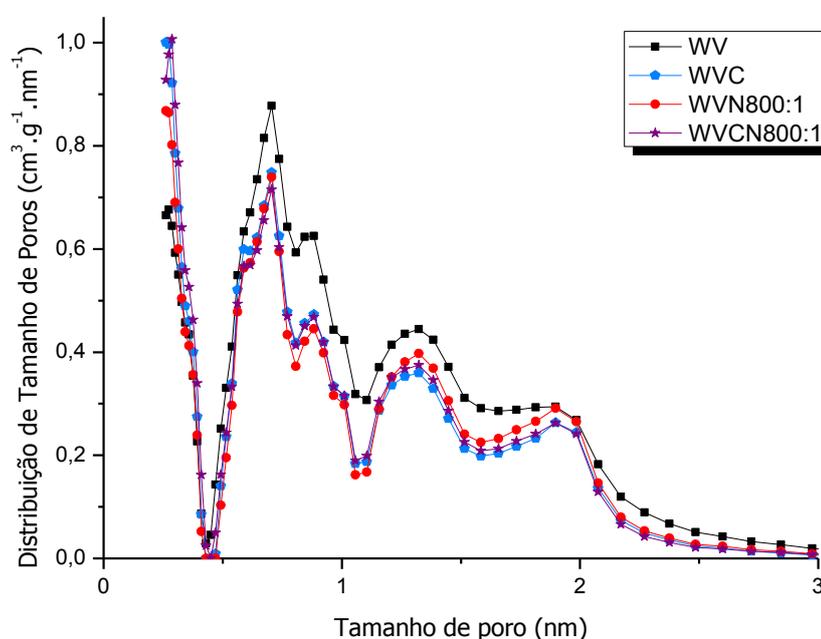


Figura 40. Curvas de distribuição de tamanho de poros obtidas para as amostras WV, WVC, WVN800:1 e WVCN800:1.

Em relação à funcionalização de CM, destaca-se que, uma vez que a amostra já havia sido tratada até temperaturas relativamente elevadas durante sua preparação (via ativação física; ver discussões pertinentes na Subseção 4.1.2), não houve considerável encolhimento do material e, conseqüentemente, não foi detectada redução da porosidade como durante a funcionalização de WV. Pelo contrário, CMN800:1 apresentou uma estrutura de poros consideravelmente mais desenvolvida do que CM (Figura 28). Conseqüentemente, a área superficial, os volumes de micro e mesoporos e $V_{0,95}$ aumentaram, conforme mostrado na

Tabela 10. Estes resultados indicam que o tratamento com NH_3 ocasionou uma gaseificação de CM, similar ao que ocorre na ativação física com vapor d'água, com criação de novos poros e desobstrução de poros já existentes. É válido destacar que, na literatura, essa mesma tendência pode ser observada no trabalho de Pevida et al. [63] para a funcionalização com NH_3 de um carbono obtido a partir de ativação física de madeira.

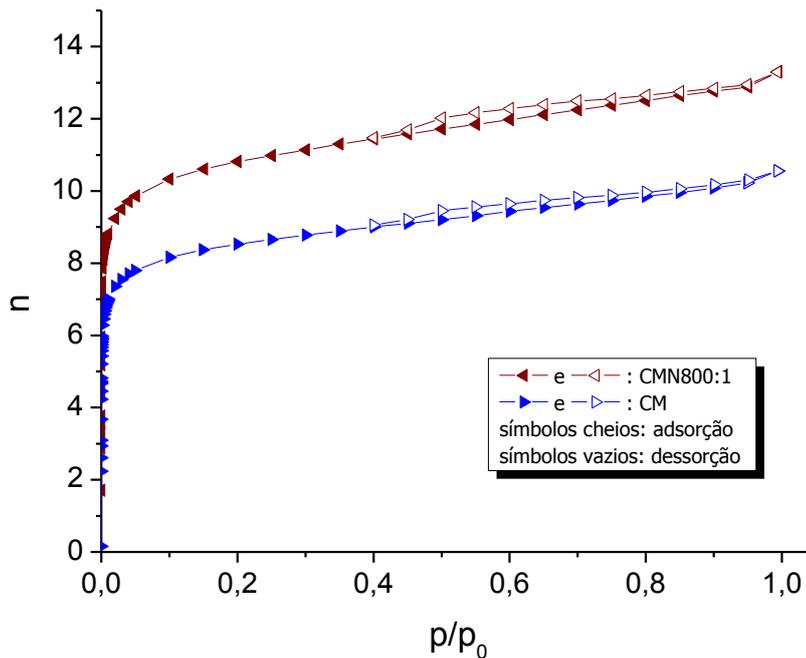


Figura 41. Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 do carbono ativado comercial CM e da amostra obtida por meio de sua funcionalização com NH_3 a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 1h (CMN800:1).

Os efeitos, reportados nesta Subseção, da presença de NH_3 durante os tratamentos térmicos parecem estar em desacordo: enquanto para as amostras derivadas de WV o emprego do NH_3 pouco ou nada influenciou a estrutura de poros do material obtido, no caso da amostra CM houve desenvolvimento adicional da porosidade. Entretanto, essa diferença de comportamento pode ser relacionada aos diferentes processos de ativação empregados na preparação de WV e CM, ativações química com H_3PO_4 e física com H_2O , respectivamente: a saber, conforme descrito por Prauchner et al. [45], a ativação química com agentes desidratantes como H_3PO_4 e ZnCl_2 resultam em materiais mais resistentes à gaseificação.

4.3. EFEITOS DA FUNCIONALIZAÇÃO SOBRE A CAPACIDADE E SELETIVIDADE PARA A ADSORÇÃO DE CO₂

Os resultados apresentados mostram que, conforme desejado para a elucidação da influência da presença de grupos básicos nitrogenados sobre a capacidade de adsorção de CO₂ (ver discussão pertinente na Subseção 1.5), foram obtidas três amostras de carbono ativado com morfologia de poros praticamente idênticas, mas com diferentes teores de nitrogênio: WVC, WVCN800:1 e WVN800:1 (teores de nitrogênio foram de 0,2, 3,5 e 5,5%, respectivamente). Destas, as amostras WVC e WVN800:1 foram eleitas para os estudos subsequentes das capacidades de adsorção de CO₂ porque foram as duas que apresentaram as maiores diferenças no teor de nitrogênio.

Para essas amostras, foram feitas análises adicionais, para medir, a partir das isotermas de adsorção de CO₂, a 0 °C, os volumes de ultramicroporos (V_{umic}) que são reconhecidos como os mais importantes para a adsorção de CO₂. [23]

4.3.1. Caracterização adicional das amostras WV, WVC e WVN800:1

4.3.1.1. Isotermas de adsorção de CO₂ a 0 °C

As isotermas de adsorção de CO₂, a 0 °C, para as amostras WVC e WVN800:1 são mostradas na Figura 32, juntamente com o carbono comercial WV. Já os parâmetros obtidos a partir delas podem ser vistos na Tabela 10.

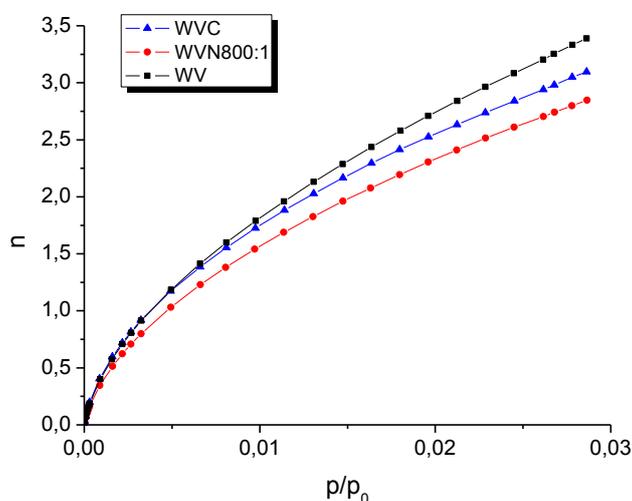


Figura 42. Isotermas de adsorção de CO₂, a 0 °C, para as amostras WV, WVC e WVN800:1.

Tabela 10. Volumes de ultramicroporos (V_{umic}) e supermicroporos (V_{smic}) dos carbonos ativados WVN800:1 e WVC obtidos a partir das isotermas de adsorção de CO_2 .

Amostra	V_{umic} (cm^3/g)	V_{smic} (cm^3/g)
WV	0,28	0,22
WVN800:1	0,26	0,17
WVC	0,27	0,16

Os valores de V_{umic} , de 0,26 e 0,27 cm^3/g , para as amostras WVN800:1 e WVC, respectivamente, atestam a similaridade entre ambas. Esse fato é confirmado também nas curvas de distribuição de tamanho de poros, mostradas na Figura 33. Tanto a amostra funcionalizada com NH_3 (WVN800:1) quanto a carbonizada (WVC) têm áreas sobre as curvas (relacionadas ao volume de poros) praticamente idênticas.

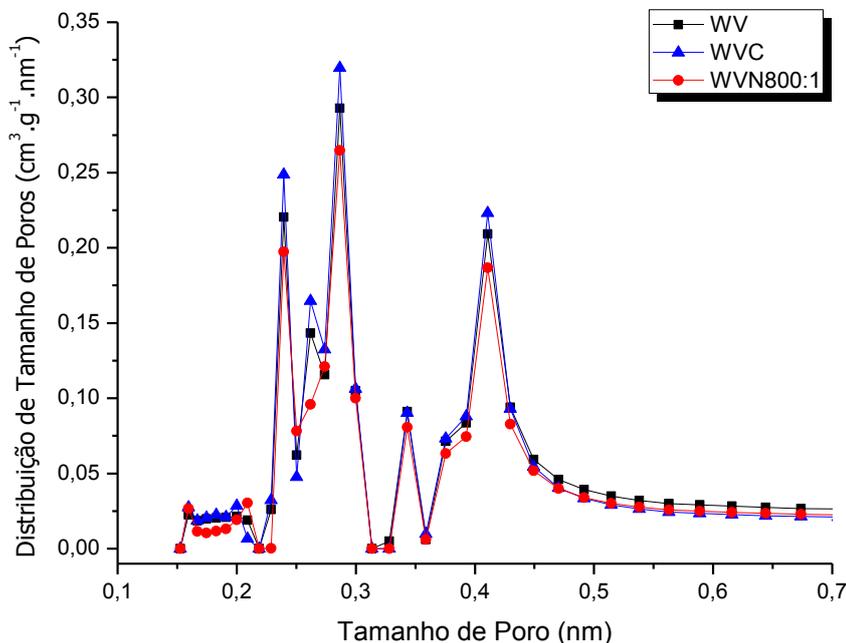


Figura 43. Curvas de distribuição de tamanho de poros obtidas a partir das isotermas de adsorção de CO_2 , a 0°C , para as amostras WV, WVC e WVN800:1.

Os resultados mostraram volumes de ultramicroporos praticamente idênticos para as amostras em questão, confirmando que elas possuem morfologias de poros muito similares,

conforme desejado para a determinação da influência somente do teor de nitrogênio sobre a capacidade e seletividade para adsorção de CO₂.

4.3.2. Isotermas de adsorção de CO₂ e N₂ a 25 °C

A Figura 34 apresenta as isotermas de adsorção de CO₂ e N₂, respectivamente, a 25 °C, para as amostras WVC e WVN800:1. Além disso, as isotermas para a amostra de carbono ativado comercial, WV, foram incluídas para comparação. Em primeiro lugar, evidencia-se uma capacidade de adsorção de CO₂ muito superior à de N₂. Por exemplo, para WV, as capacidades de adsorção de CO₂ e N₂, a 1,0 bar, foram de 1,69 e 0,16 mmol/g, respectivamente (Tabela 11). Este comportamento é desejável para que ocorra boa seletividade para a adsorção de CO₂ em plantas de sequestro e captura de CO₂, porque o N₂ é o principal componente das emissões gasosas. A seletividade para a adsorção de CO₂ frente ao N₂ pode ser explicada com base no maior momento quadripolar das moléculas de CO₂ frente às de N₂, o que favorece as interações do CO₂ com a superfície do adsorvente [103].

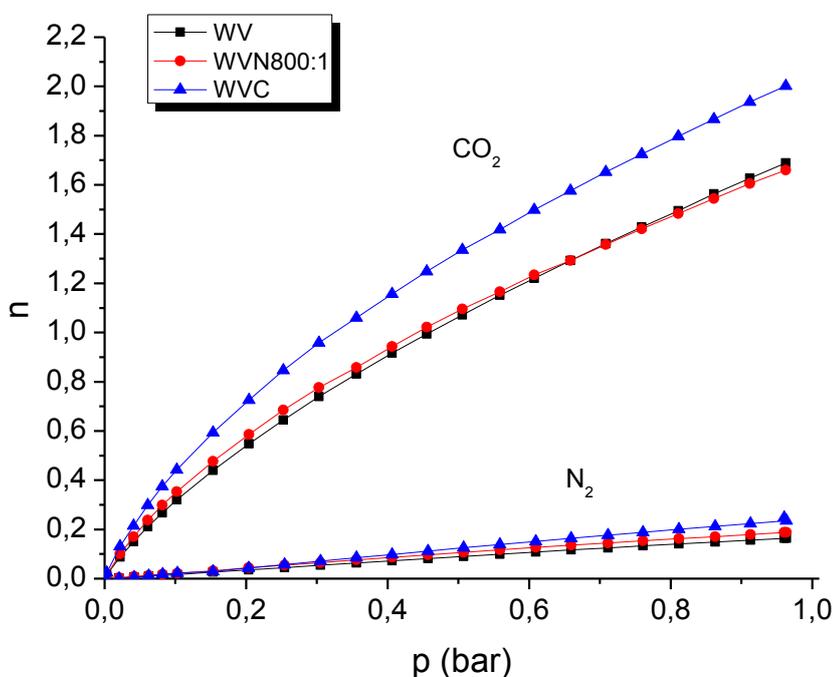


Figura 44. Isotermas de adsorção de CO₂ e N₂ puros, a 25 °C, para os carbonos ativados WV, WVN800:1 e WVC.

Tabela 11. Quantidades de CO₂ e N₂ puros adsorvidos a 25 °C nos carbonos ativados WV, WVN800:1 e WVC e suas respectivas seletividades para CO₂.

Adsorvente	Quantidade adsorvida (mmol/g)				Seletividade $S_{CO_2/N_2}^{1/1}$	Seletividade $S_{CO_2/N_2}^{0,15/0,75}$
	CO ₂	CO ₂	N ₂	N ₂		
	1bar	0,15 bar	1 bar	0,75 bar		
WV	1,69	0,439	0,164	0,134	10,3	3,3
WVN800:1	1,66	0,477	0,188	0,154	8,8	3,1
WVC	2,00	0,593	0,248	0,201	8,1	3,0

Apenas a título de comparação, o valor verificado para a capacidade de adsorção de CO₂ de WV é muito similar aos reportados por Pevida et al. [63], em condições similares de pressão e temperatura, para materiais obtidos a partir da funcionalização com NH₃ de uma amostra comercial de carbono ativado quimicamente com H₃PO₄, que foi de aproximadamente 8% (cerca de 1,8 mmol/g). É válido destacar que alguns trabalhos relatam a preparação de materiais com capacidades de adsorção de CO₂ bastante superiores, ultrapassando 4,0 mmol/g [12,38,44,60]. Entretanto, estes materiais são obtidos por meio da ativação química com KOH que, embora produza carbonos ativados com volumes muito elevados de poros com tamanho reduzido (ao que se deve a elevada capacidade de adsorção de CO₂), é pouco viável do ponto de vista comercial devido às elevadas proporções de KOH necessárias para produzir materiais com porosidades bem desenvolvidas e à corrosividade do composto. Além disso, os materiais são obtidos na forma de pó, o que dificulta seu emprego em fase gasosa [105].

Comparando-se as isotermas das amostras WV e WVC (WV carbonizado a 800 °C por 2 h em atmosfera inerte), verifica-se que, com a carbonização, houve um aumento considerável na capacidade de adsorção tanto de CO₂ quanto de N₂, em que pese a redução da porosidade e da área superficial específica aparente (ver Subseção 4.2.3). Supõe-se que este comportamento se deva ao fato de que a adsorção das moléculas de CO₂ e N₂ a pressões atmosférica e subatmosférica ocorra mais intensamente em poros de tamanho reduzido, devido ao efeito de sobreposição dos potenciais de adsorção das paredes vizinhas dos poros, com conseqüente aumento do potencial de adsorção [43]. Por exemplo, Wahby et. al. [106] encontraram uma boa relação entre a capacidade de adsorção de CO₂ a 1 bar e o volume de ultramicroporos, mas não com o volume total de poros ou a área superficial. Por sua vez, Presser et al. [107] verificaram, para uma pressão de 1 bar, um melhor coeficiente de correlação linear entre a capacidade de adsorção de CO₂ e o volume de poros menores do que

0,8 nm; já para uma pressão de 0,1 bar, o melhor coeficiente foi verificado para o volume de poros menores do que 0,5 nm.

Um resultado de importância maior dentro do contexto do presente trabalho é que a amostra funcionalizada WVN800:1, que possui teor de nitrogênio de 5,5%, apresentou capacidades de adsorção de CO₂ mesmo inferior a WVC, que possui morfologia de poros similar e teor de nitrogênio bastante reduzido (apenas 0,2%). Este resultado mostra que a introdução de grupos funcionais nitrogenados básicos não aumentou a capacidade de adsorção CO₂ (pelo menos nas condições testadas: temperatura de 25 °C e pressões de CO₂ de até 1,0 bar) e, pelo contrário, até diminuiu um pouco.

Na Tabela 12 é estimada, a partir das isotermas de adsorção dos componentes puros, a seletividade para a adsorção de CO₂ em uma mistura CO₂/N₂ com composição 15:75 (típica para gases de emissão em indústrias e termoelétricas). Os valores encontrados para as três amostras analisadas foram similares, variando entre 3,0 e 3,3, ou seja, a inserção dos grupos funcionais nitrogenados básicos não aumentou a seletividade para a adsorção de CO₂ frente ao N₂.

4.3.3. Ensaios dinâmicos de adsorção em leito fixo: curvas de ruptura

Foram realizados ensaios dinâmicos de adsorção em leito fixo para avaliar o efeito da funcionalização do carbono ativado WV com nitrogênio sobre a capacidade de adsorção de CO₂ e a seletividade para a adsorção do CO₂ em misturas com N₂ e CH₄. As misturas de gases foram preparadas de maneira que suas composições fossem semelhantes àquelas dos cenários de gases pós-combustão e biogás *upgrading*. Dessa forma, as curvas de ruptura foram obtidas para os carbonos ativados WV, WVN800:1 e WVC, a 25 °C e 75 °C, sob pressão atmosférica (1 bar), para as misturas de gases CO₂/N₂ (15% mol CO₂, 60% mol N₂ e 10% mol He) e CO₂/CH₄ (exceto para a amostra WV) (45% mol CO₂, 45% mol CH₄ e 10% mol He) e são apresentadas nas Figuras 36-39.

Os perfis observados para as curvas de ruptura representam a razão entre a concentração de saída e a concentração de entrada do gás, ou seja, a concentração relativa (C/C₀), no leito adsorvente e permitem acompanhar as chamadas zonas de transferência de massa (ZTMs). As ZTMs correspondem à frente de deslocamento do gás, ao longo do tempo, dentro de uma região da coluna contendo o adsorvente empacotado. No início do

experimento, C/C_0 é igual a zero, pois todo o gás que entra no leito está sendo adsorvido. No momento em que, pela primeira vez, um determinado componente é detectado na saída da coluna, ou seja C/C_0 é diferente de zero, ocorre o chamado tempo de ruptura (t_r) e esse momento representa o início da saturação do leito pelo gás em questão.^a Em seguida, quando a concentração na saída da coluna se iguala a concentração de alimentação, ou seja $C/C_0 = 1$, ocorreu a saturação total do leito [75,108]. A Figura 35 ilustra a relação entre a ZTM e a curva de ruptura.

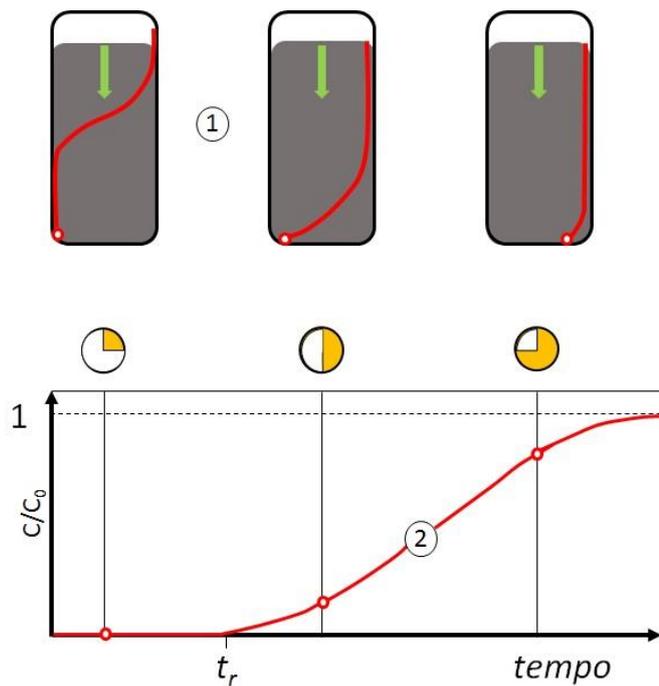


Figura 45. Relação entre a (1) ZTM e a (2) curva de ruptura. (Adaptada da ref. [109])

4.3.3.1. Curvas de ruptura para a mistura CO_2/N_2 a 25 e 75 °C

As curvas de ruptura para CO_2/N_2 das amostras WV, WVN800:1 e WVC, a 25 e 75 °C são mostradas nas Figuras 36 e 37, respectivamente.

^a A definição de tempo de ruptura apresentada nesse trabalho corresponde exatamente aos ensaios aqui realizados. Contudo, de acordo com McCabe et al. [110], geralmente, o tempo de ruptura é alcançado com uma concentração relativa (C/C_0) de 0,05 a 0,10.

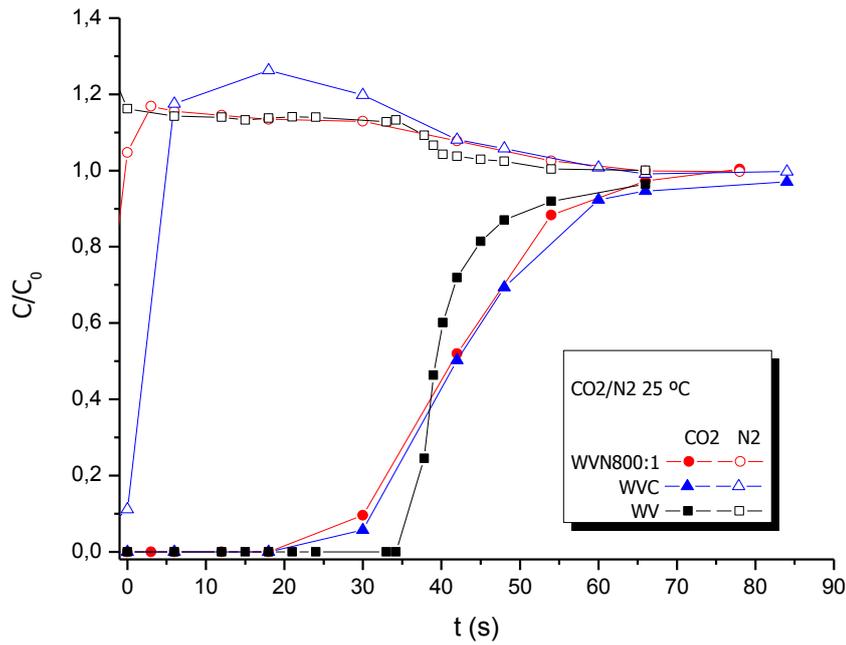


Figura 46. Curvas de ruptura para CO_2/N_2 em He (15% mol CO_2 , 75% mol N_2 , 10% mol He), a 25 °C, para WV, WVC e WVN800:1.

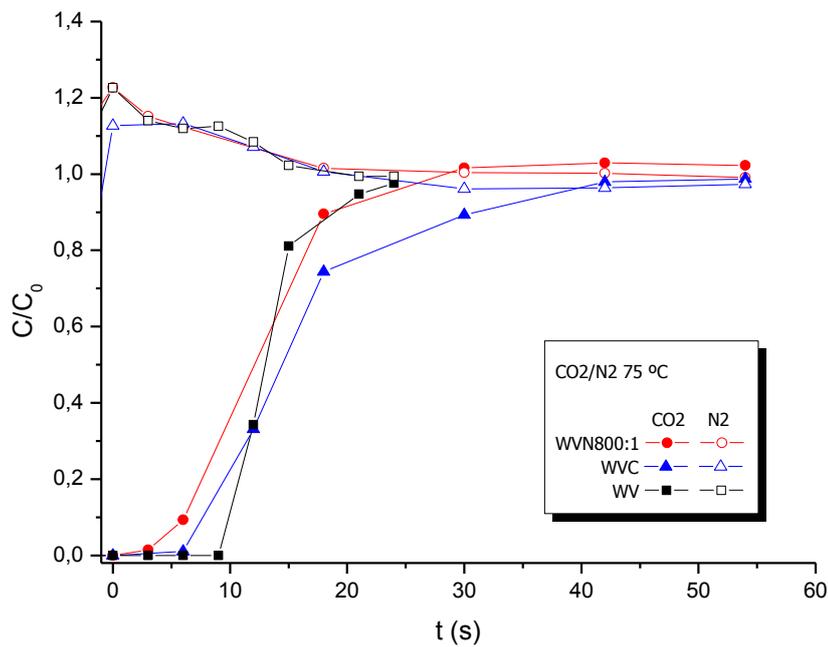


Figura 47. Curvas de ruptura para CO_2/N_2 em He (15% mol CO_2 , 75% mol N_2 , 10% mol He), a 75 °C, para WV, WVC e WVN800:1.

As curvas de ruptura observadas para os carbonos ativados utilizados no experimento são curvas binárias, típicas de um ensaio de adsorção multicomponente e indicam uma competição entre as moléculas dos adsorvatos. O perfil da curva do CO_2 assemelha-se a um “S”, enquanto para o N_2 , o perfil atípico é chamado “overshoot” [75-77].

Tais perfis originam-se devido ao fato de que, em um ensaio multicomponente, o componente de menor preferência de adsorção (no caso, N_2) tem uma frente de concentração que se desloca mais rapidamente em relação ao componente de maior preferência de adsorção (no caso, CO_2). Dessa forma, quando o CO_2 passa pelas regiões nas quais o N_2 já passou, aquele começa a deslocar, do adsorvente para a fase gás, uma fração das moléculas de N_2 . O resultado inicial é o aumento da concentração relativa de saída de N_2 ($C/C_0 > 1$). Com o início da saturação do leito pelo CO_2 , a concentração de N_2 volta para o seu valor de alimentação, uma vez que, cada vez menos desse componente é deslocado pelo CO_2 , até a saturação total do leito [75].

As curvas de ruptura mostram que, com relação ao N_2 , tanto a 25 quanto a 75 °C, o tempo de ruptura (t_r), para ambos os carbonos ativados, aconteceu já no início do experimento ($t_r \approx 0$). Sabe-se que o N_2 é o componente de menor preferência de adsorção, no entanto não é esperado que a concentração relativa C/C_0 seja diferente de zero no instante inicial. Esse fato pode ser atribuído a erros sistemáticos inerentes ao reduzido comprimento da coluna (0,1 m) utilizada, às flutuações nas vazões de alimentação dos gases e ao volume morto (que é todo volume do sistema que não faz parte do leito fixo, propriamente dito, e que tem o seu valor subtraído ao final do experimento). Talu 1998 [111] ressalta que experimentos dinâmicos de adsorção podem apresentar erros em torno de 10% em relação aos dados reais. Deve-se esclarecer aqui, que o requisito para a escolha da coluna utilizada durante os experimentos foi a limitada quantidade (em gramas) das amostras, por isso o comprimento da mesma apresentou-se reduzido.

O tempo de ruptura para o CO_2 para as amostras WVC e WVN800:1, a 25 °C mostrou-se o mesmo ($t_r = 30$ s), ao passo que, para o carbono ativado WV, tal parâmetro apresentou-se ligeiramente superior ($t_r = 38$ s), como pode ser visto na Tabela 12, Entrada 1. Contudo, foi possível notar as diferenças nas quantidades de CO_2 adsorvidas (mmol/g) em cada uma das amostras de carbonos ativados, obtidas a partir da integração das curvas de ruptura e da Equação 4 (ver Subseção 3.4.10), conforme apresentado na Tabela 13.

Tabela 12. Tempos de ruptura para CO₂, N₂ e CH₄, nas temperaturas de 25 e 75 °C.

Entrada	Mistura de gases	t_r (s)							
		CO ₂ /N ₂ /He (15%:75%:/10%)				CO ₂ /CH ₄ /He (45%:45%:/10%)			
		25 °C		75 °C		25 °C		75 °C	
		N ₂	CO ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂
1	WV	0	38	0	12	-	-	-	-
2	WVN800:1	0	30	0	3	0	3	0	0
3	WVC	0	30	0	6	0	12	0	6

Tabela 13. Quantidade de CO₂ adsorvida nos carbonos ativados (N_{ads} , em mmol/g), a partir das misturas de CO₂/N₂ e CO₂/CH₄, a 25 e 75 °C.

Mistura de gases	T (°C)	WV	WVN800:1	WVC
CO ₂ /N ₂ /He (15%:75%:/10%)	25	0,464	0,540	0,583
	75	0,149	0,159	0,212
CO ₂ /CH ₄ /He (45%:45%:/10%)	25	-	0,541	0,606
	75	-	0,053	0,245

Ao se comparar os valores das quantidades de CO₂ adsorvidas para a mistura CO₂/N₂, a 25 °C, com àqueles obtidos das isotermas de adsorção do componente puro, para as mesmas amostras, na pressão de 0,15 bar (ver Tabela 12), nota-se que os carbonos ativados apresentam a mesma ordem decrescente de quantidade de CO₂ adsorvida, ou seja, WVC > WVN800:1 > WV. A 75 °C, também observou-se a mesma tendência entre os carbonos ativados e, como esperado para um processo de fisissorção, o aumento da temperatura reduziu a capacidade de adsorção dos adsorventes e, portanto, as quantidades de CO₂ adsorvidas para ambas as amostras.

Mais uma vez, ao contrário do que muitos autores sugerem [67-69], a funcionalização com N não surtiu efeito sobre a capacidade de adsorção de CO₂ para um cenário de captura de gases pós-combustão (pelo menos nas condições testadas: temperatura de 25 e 75 °C e pressão parcial de CO₂, na mistura, de 0,15 bar).

4.3.3.2. Curvas de ruptura para a mistura CO₂/CH₄ a 25 e 75 °C

Na sequência, foram obtidas as curvas de ruptura para CO₂/CH₄ das amostras WVC e WVN800:1, a 25 e 75 °C, que são apresentadas nas Figuras 38 e 39, respectivamente.

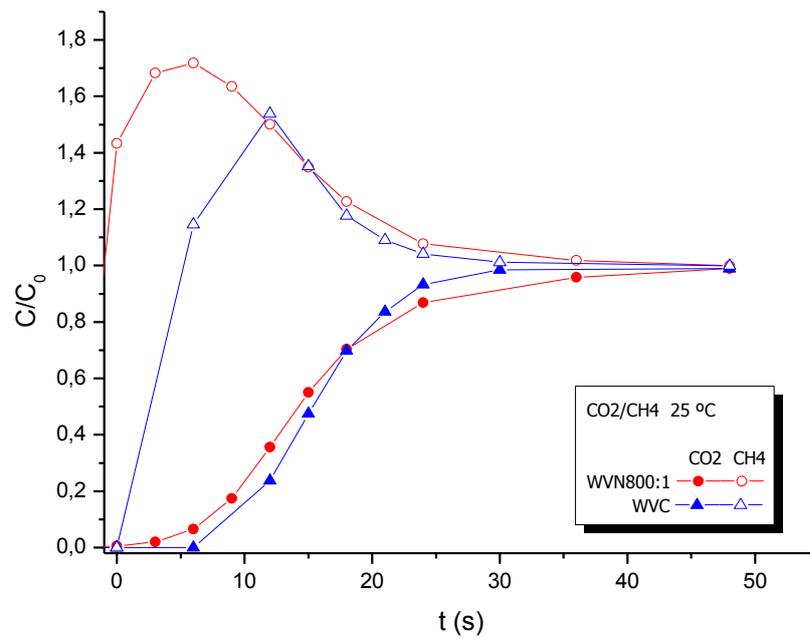


Figura 48. Curvas de ruptura para CO₂/CH₄ em He (45% mol CO₂, 45% mol N₂, 10% mol He), a 25 °C, para WV, WVC e WVN800:1.

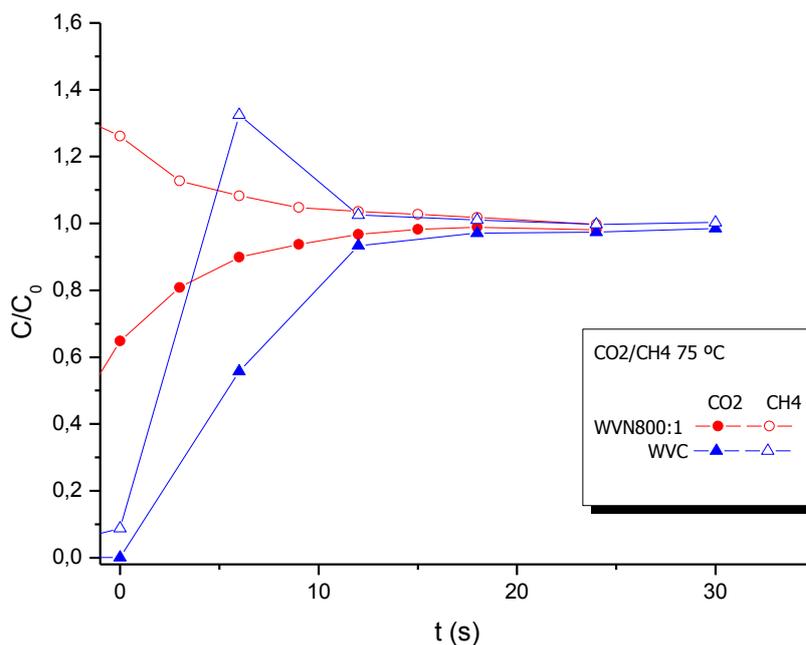


Figura 49. Curvas de ruptura para CO₂/CH₄ em He (45% mol CO₂, 45% mol N₂, 10% mol He), a 75 °C, para WV, WVC e WVN800:1.

Os perfis observados seguem o mesmo padrão típico para um processo de adsorção multicomponente (curvas binárias), mostrando maior preferência de adsorção pelo CO₂ em relação ao CH₄, como foi explanado na Subseção anterior.

A quantidade de CO₂ adsorvida, a 25 °C, nas amostras WVC e WVN800:1 foi de 0,606 e 0,541 mmol/g, respectivamente, confirmando, também, que a funcionalização com CO₂ não surtiu efeito sobre a capacidade de adsorção de CO₂, em um cenário de biogás *upgrading*. Os valores obtidos são ligeiramente superiores àqueles para a mistura CO₂/N₂, na mesma temperatura (ver Tabela 14), devido ao aumento da pressão parcial de CO₂ na mistura CO₂/CH₄, que é de 0,45 bar. Pode existir ainda, devido a maior polarizabilidade das moléculas de CH₄ (quando comparado ao N₂) [104,113,114], uma maior competição entre as moléculas de CO₂ e CH₄ pelos sítios do adsorvente e, com isso, a quantidade de CO₂ adsorvida é menor do que aquela estimada para o CO₂ puro, a 0,45 bar (~1,1 mmol/g) para WVC e WVN800:1, a partir das isotermas de equilíbrio.

O aumento da temperatura para 75 °C, diminuiu, como esperado para fisissorção (processo exotérmico), as capacidades de adsorção de ambos os carbonos ativados, contudo WVC apresentou a mesma tendência em adsorver mais do que WVN800:1, mostrando, mais

uma vez, que a inserção de grupos funcionais nitrogenado não apresentou nenhuma contribuição para a captura de CO₂.

A princípio, estes resultados podem parecer surpreendentes; entretanto, eles podem ser até bem compreendidos se analisados levando-se em consideração que a maior parte da adsorção do CO₂ (assim como do N₂ e do CH₄) ocorre em ultramicroporos, que são preenchidos devido ao efeito favorável da sobreposição de potenciais de adsorção das paredes vizinhas, o que aumenta a entalpia de adsorção [43]. Ao serem preenchidos, pouca ou nenhuma diferença faz a presença de nitrogênios básicos na superfície destes poros. Efeito diferente seria verificado, certamente, se proporção significativa da adsorção ocorresse sobre superfícies em que não houvesse a referida sobreposição; nestas, o potencial de adsorção seria menor e o preenchimento de uma monocamada ocorreria de maneira mais gradual, à medida que a pressão do gás aumentasse, de forma que a presença de grupos nitrogenados poderia então exercer influência.

4.3.4. Microcalorimetria de adsorção

Os experimentos de microcalorimetria de adsorção de CO₂, a 25 °C, foram realizados para as duas amostras principais, WVN800:1 e WVC, e ainda para o carbono ativado comercial WV, para comparação. As entalpias diferenciais de adsorção (ΔH_{ads}) como uma função da adsorção de CO₂ são apresentados na Figura 40.

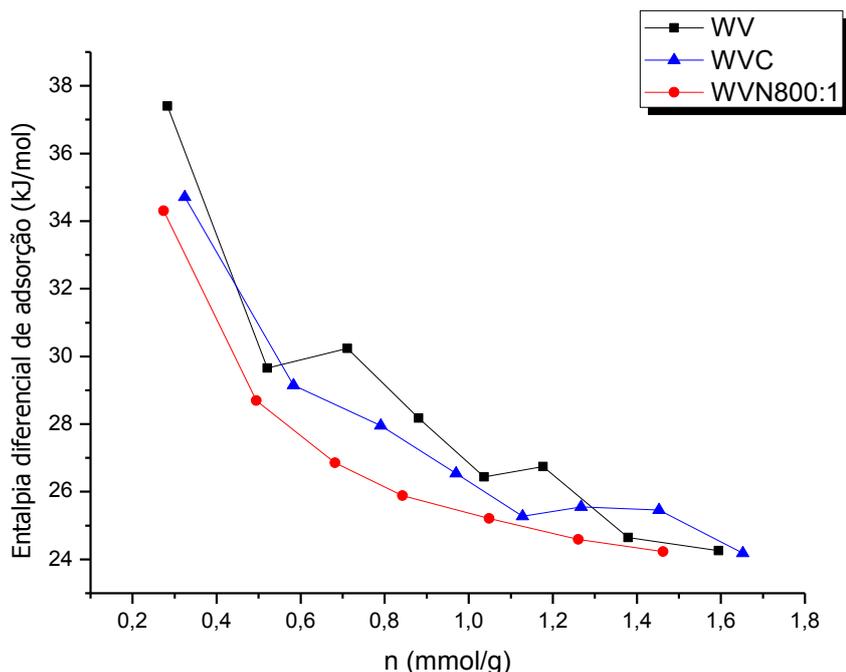


Figura 50. Entalpias diferenciais de adsorção de CO₂, a 25 °C, para WV, WVC e WVN800:1.

Inicialmente, as entalpias de adsorção são elevadas e, em seguida, decrescem até atingirem um platô, com o aumento da quantidade de CO₂ adsorvido. Esse comportamento é comum para adsorventes microporosos, como os carbonos ativados, e deve-se à interação preferencial do gás adsorvente pelos sítios de maior energia, que ocorre progressivamente antes da interação com sítios de menor energia [115,116].

As entalpias diferenciais de adsorção variaram de 37,4 a 24,3, de 34,7 a 24,2 e de 34,3 a 24,2 kJ/mol para as amostras WV, WVC e WVN800:1, respectivamente. Os valores médios de entalpias foram de 28,4, 27,4 e 27,1 kJ/mol para as mesmas amostras, respectivamente. Ou seja, para ambos os carbonos ativados, os calores liberados durante o processo de adsorção de CO₂ são bastante similares. Portanto, como pode ser visto, não houve aumento da entalpia de adsorção do CO₂ com a funcionalização com o N, pelo contrário, houve até uma ligeira diminuição, o que justifica o fato de as capacidades e seletividade para adsorção do CO₂ não terem aumentado.

Os valores de entalpia de adsorção para carbonos ativados típicos variam, em média, de 28 a 30 kJ/mol [117]. Bae 2011 [118] e Snurr e Zhao et al. [119], sugerem que 50 kJ/mol seria o valor ótimo de entalpia de adsorção para a separação de CO₂ de gases de combustão, uma vez que a energia requerida para regenerar o leito adsorvente, que representa o principal

custo de operação em um processo de adsorção por balanço de temperatura (*temperature swing adsorption* - TSA), por exemplo, depende desse parâmetro [120].

Assim como no trabalho de Silvestre-Albero et al. [64], a funcionalização com nitrogênio do carbono comercial WV, que gerou a amostra WVN800:1, não afetou a captura de CO₂, uma vez que não foram detectadas interações energéticas fortes entre as moléculas de CO₂ e os grupos funcionais nitrogenados.

5. CONCLUSÕES

Os trabalhos realizados permitiram obter relevantes informações acerca do comportamento da composição química e da morfologia de poros de carbonos ativados durante a exposição a tratamentos térmicos em atmosfera inerte e em atmosfera de NH_3 .

O tratamento térmico em atmosfera inerte até temperaturas da ordem de 700-800 °C promove o encolhimento do material e, conseqüentemente, da porosidade. Além disso, ele provoca a eliminação de grupos funcionais oxigenados, principalmente de grupos ácidos, que se decompõem em temperaturas mais baixas. Obviamente, estas modificações somente são significativas se, durante sua preparação, o material não houver já sido aquecido até temperaturas da mesma ordem. Após esse tratamento térmico restam principalmente os grupos oxigenados de caráter básico.

Se o tratamento é conduzido em atmosfera de NH_3 , tem-se a incorporação de grupos funcionais nitrogenados básicos na superfície dos carbonos ativados e, com isso, o teor de grupos básicos aumenta. Essa incorporação é maior para os materiais que possuem originalmente em sua estrutura maior teor de oxigênio; além disso, a decomposição dos grupos ácidos é muito mais intensa em atmosfera de NH_3 . Estas observações levam à conclusão de que grupos funcionais nitrogenados são inseridos em substituição a grupos funcionais oxigenados, principalmente grupos ácidos.

A incorporação de nitrogênio é mais intensa a 800 °C do que a 700 °C e, além disso, tende a aumentar com o tempo de tratamento. Nas condições empregadas, verificou-se aumentos do teor de nitrogênio de 0,2% para até 5,5% para as amostras do grupo WV, e de 0,4% para 2,9% para as amostras do grupo CM. Já o teor de grupos básicos totais variou de 0,448 até 0,862 mmol/g para amostras do grupo WV, e de 0,206 até 0,723 mmol/g para as amostras do grupo CM.

Com relação à morfologia de poros, verificou-se que a atmosfera de NH_3 pode causar a gaseificação da superfície, de forma que o efeito térmico de encolhimento do material pode ser compensado e resultar em um aumento da porosidade; entretanto, este efeito só foi observado para a amostra ativada fisicamente, o que foi atribuído à maior resistência à gaseificação dos carbonos ativados quimicamente com agentes desidratantes tais como o H_3PO_4 .

Conforme desejado, o trabalho realizado permitiu a obtenção de carbonos ativados com morfologias de poros praticamente idênticas, mas com diferentes teores de nitrogênio (que variou de 0,2 a 5,5%) e de grupos básicos totais (que variou de 0,317 para até 0,749 mmol/g). Medidas das capacidades de adsorção de CO₂ (de equilíbrio) e ensaios dinâmicos de adsorção em leito fixo (curvas de ruptura) para misturas CO₂/N₂ e CO₂/CH₄ para estas amostras permitiram concluir que a presença de grupos funcionais básicos nitrogenados não influencia significativamente a capacidade de adsorção de CO₂ e a seletividade para adsorção deste frente ao N₂ e ao CH₄. As capacidades de adsorção de CO₂ a 1 bar e 25 °C foram em torno de 1,7 a 2,0 mmol/g, e as seletividades, em torno de 3,1, independentemente dos teores de nitrogênio e de grupos funcionais básicos presentes nas amostras.

Assim, como conclusão final do trabalho realizado, pode-se dizer que a composição química da superfície exerce papel pouco relevante no emprego de carbonos ativados para a remoção de CO₂ em plantas de CCS e no enriquecimento de biogás, de forma que a busca por carbonos ativados com melhores performances deve ser focada na otimização da morfologia de poros dos materiais.

6. REFERÊNCIAS

- [1] IPCC, 2013. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/wg1/WGIAR5_SPM_brochure_en.pdf>. Acessado em: 10/12/15.
- [2] California Carbon Capture and Storage. Disponível em: <http://www.climatechange.ca.gov/carbon_capture_review_panel/>. Acessado em 10/12/2015.
- [3] S. Rasi, J. Lântelä, J. Rintala, Trace compounds affecting biogas energy utilization: A review, *Energy Convers. Manag.* 52 (2011) 3369-3375.
- [4] Carbon Sequestration Technology and Program Plan, U.S. Department of Energy, 2007. Disponível em: <www.netl.doe.gov/technologies/carbon_seq/>. Acessado em: 10/12/15.
- [5] S-Y. Lee, S-J. Park, A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture, *J. Ind. Eng. Chem.* 23 (2015) 1-11.
- [6] B. Li, Y. Duan, D. Luebke, B. Morreale, Advances in CO₂ capture technology: a patent review, *Appl. Energ.* 102 (2013) 1439-1447.
- [7] T. Kuramochi, A. Ramírez, W. Turkenburg, A. Faaij, Techno-economic prospects for CO₂ capture from distributed energy systems, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 19 (2013) 328-347.
- [8] D.Y.C. Leung, G. Caramanna, M.M. Maroto-Valer, An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 39 (2014) 426-443.
- [9] Q. Sun, H. Li, J. Yan, L. Liu, Z. Yu, X. Yu, Selection of appropriate biogas upgrading technology-a review of biogas cleaning, upgrading and utilization, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 51 (2015) 521-532.
- [10] R.N.E. Huaman., T.X. Jun, Energy related CO₂ emissions and the progress on CCS projects: a review, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 31 (2014) 368-85.
- [11] H.V.M. Hamelers, O. Schaetzle, J.M. Paz-García, P. M. Biesheuvel, C. J. N. Buisman, Harvesting energy from CO₂ emissions. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, 1 (2014), 31-35.
- [12] M. Songolzadeh, M.T. Ravanchi, M. Soleimani, Carbon Dioxide Capture and Storage: A General Review on Adsorbents, *Int. Scho. Sci Res. Innov.* 6 (2012) 213-220.
- [13] M. Songolzadeh, M. Soleimani, M.T. Ravanchi, R. Songolzadeh, Carbon dioxide separation from flue gases: a technological review emphasizing reduction in greenhouse gas emissions, *Sci. World J.* 2014 (2014) 1-34.
- [14] A. Veawab, A. Aroonwilas, P. Tontiwachwuthiku, CO₂ absorption performance of aqueous alkanolamines in packed columns, *Fuel Chem. Div. Prep.* 47 (2002) 49-50.
- [15] D. Aaron, C. Tsouris, Separation of CO₂ from flue gas: a review, *Sep. Sci. Tech.* 40 (2005) 321-48.
- [16] J.N. Knudsen, J.N. Jensen, P.J. Vilhelmsen, O. Biede, Experience with CO₂ capture from coal flue gas in pilot-scale: testing of different amine solvents, *Energ. Procedia* 1 (2009) 783-90.

- [17] A. Laura, S.M. Pellegrini, S. Gamba, Energy saving in a CO₂ capture plant by MEA scrubbing, *Chem. Eng. Res. Des.* 89 (2011) 1676-1683.
- [18] L. Duan, M. Zhao, Y. Yang, Integration and optimization study on the coal-fired power plant with CO₂ capture using MEA, *Energy* 45 (2012) 107-116.
- [19] T. Patterson, S. Esteves, R. Dinsdale, A. Guwy, An evaluation of the policy and techno-economic factors affecting the potential for biogas upgrading for transport fuel use in the UK, *Energ. Policy* 39 (2011) 1806-1816.
- [20] M. Wang, A. Lawal, P. Stephenson, J. Sidders, C. Ramshaw, Postcombustion CO₂ capture with chemical absorption: A state-of-the-art review, *Chem. Eng. Res. Des.* 89 (2011) 1609-1624.
- [21] Emission database for global atmospheric research DGAR, European Commission. <<http://edgar.jrc.ec.europa.eu/overview.php?v>=CO2ts1990-2011>>
- [22] M. Sevilla, A.B. Fuertes, Sustainable porous carbons with a superior performance for CO₂ capture, *Energ. Environ. Sci.* 4 (2011) 1765-1771.
- [23] N.A. Rashidi, S. Yusup, An overview of activated carbons utilization for the post-combustion carbon dioxide capture, *J. CO₂ Utiliz.* 13 (2016) 1-16.
- [24] P.N. Sutar, A. Jha, P.D. Vaidya, E.Y. Kenig, Secondary amines for CO₂ capture: a kinetic investigation using N-ethylmonoethanolamine, *Chem. Eng. J.* 208 (2012) 718-724.
- [25] M. Hasib-ur-Rahman, M. Siaj, F. Larachi, CO₂ capture in alkanolamine/room-temperature ionic liquid emulsions: a viable approach with carbamate crystallization and curbed corrosion behavior, *Int. J. Greenhouse Gas Control* 6 (2012) 246-252.
- [26] H. Liu, B. Liu, L.C. Lin, G. Chen, Y. Wu, J. Wang, A hybrid absorption- adsorption method to efficiently capture carbon, *Nat. Commun.* 5 (2014) 1-7.
- [27] C.H. Yu, C.H. Huang, C.S. Tan, A review of CO₂ capture by absorption and adsorption, *Aerosol Air. Qual. Res.* 12 (2012) 745-769.
- [28] J. Niesner, D. Jecha, P. Stehlík, Biogas upgrading technologies: State of art review in European region, *Chem. Eng. Trans.* 35 (2013) 517-522.
- [29] Y. Xu, Y. Huang, B. Wu, X. Zhang, S. Zhang, Biogas upgrading technologies: Energetic analysis and environmental impact assessment, *Chinese J. Chem. Eng.* 23 (2015) 247-254.
- [30] H. Nie, H. Jiang, D. Chong, Q. Wu, C. Xu, H. Zhou, Comparison of water scrubbing and propylene carbonate absorption for biogas upgrading process, *Energ. Fuel* 27 (2013) 3239-3245.
- [31] E. Ryckebosch, M. Drouillon, H. Vervaeren, Techniques for transformation of biogas to biomethane, *Biomass Bioenerg.* 35 (2011) 1633-1645.
- [32] M.S. Shafeeyan, W.M.A.W. Daud, A. Houshmand, A. Shamiri, A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide, *Adsorption, J. Anal. Appl. Pyrol* 89 (2010) 143-151.
- [33] A. Arenillas, K.M. Smith, T.C. Drage, C.E. Snape, *Fuel* 84 (2005) 2204-2210.

- [34] T.C. Drage, A. Arenillas, K.M. Smith, C. Pevida, S. Piippo, C.E. Snape, *Fuel* 86 (2007) 22-31.
- [35] M. Radosz, X. Hu, K. Krutkramelis, Y. Shen, Flue-gas carbon capture on carbonaceous sorbents: toward a low-cost multifunctional carbon filter for “green” energy producers. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 3783-3794.
- [36] M.T. Ho, G.W. Allinson, D.E. Wiley, Reducing the cost of CO₂ capture from flue gases using pressure swing adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 47 4883-4890.
- [37] M.G. Plaza, C. Pevida, B. Arias, J. Feroso, M.D. Casal, C.F. Martín, F. Rubiera, J.J. Pis, Development of low-cost biomass-based adsorbents for postcombustion CO₂ capture *Fuel* 88 (2009) 2442–2447.
- [38] N. Díez, P. Alvarez, M. Granda, C. Blanco, R. Santamaria, R. Menendez, CO₂ adsorption capacity and kinetics in nitrogen-enriched activated carbon fibers prepared by different methods, *Chem. Eng. J.* 281 (2015) 704-712.
- [39] Z.H. Chen, S.B. Deng, H.R. Wei, B. Wang, J. Huang, G. Yu, Activated carbons and amine-modified materials for carbon dioxide capture: A review, *Front. Environ. Sci. Eng.* 7 (2013) 326-340.
- [40] J. Wang, I. Senkovska, M. Oschatz, M.R. Lohe, L. Borchardt, A. Heerwig, Q. Liua, S. Kaskel, Highly porous nitrogen-doped polyimine based carbons with adjustable microstructures for CO₂ capture, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 10951-10961.
- [41] R.C. Bansal, J-B. Donnet, F. Stoeckli, In: Marcel Dekker. *Active Carbon*, 1988.
- [42] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, In: Elsevier. *Activated Carbon*, 2006.
- [43] F. Rodríguez-Reinoso, A. Linares-Solano, Microporous structure of activated carbons. In: Thrower PA, editor. *Chemistry and physics of carbon*; Dekker; 1989.
- [44] A. Perrin, A. Celzard, A. Albiniak, M. Jasienko-Halat, J.F. Merêché, G. Furdin, NaOH activation of anthracites: effect of hydroxide content on pore textures and methane storage ability *Microp. Mesop. Mater.*, 81, 31-40, 2005.
- [45] M.J. Prauchner, K. Sapag, F. Rodríguez-Reinoso, Tailoring biomass-based activated carbon for CH₄ storage by combining chemical activation with H₃PO₄ or ZnCl₂ and physical activation with CO₂, *Carbon* 110 (2016) 138-147.
- [46] N. Wibowo, L. Setyadhi, D. Wibowo, J. Setiawan, S. Ismadji, Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption, *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 237-242.
- [47] C.M. Castilla, In: F. Rodríguez-Reinoso. *Adsorbentes en la Solución de Algunos Problemas Ambientales*, Red Iberoamericana de Adsorbentes para la Protección Ambiental, 2004.
- [48] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*, *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051-1069.
- [49] S. Lowell, J.E. Shields. In: Chapman and Hall. *Powder Surface Area and Porosity*; 1984.

- [50] Z. Hu, M.P. Srinivasan, Preparation of high-surface-area activated carbons from coconut shell, *Microp. Mesop. Mater.*, 27 (1999) 11-18.
- [51] F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, M.T. González, The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons, *Carbon*, 33 (1995) 15-23.
- [52] M.J. Prauchner, F. Rodríguez-Reinoso, Chemical versus physical activation of coconut shell: A comparative study, *Microp. Mesop. Mat.* 152 (2012) 163-171.
- [53] G. Bello, R. García, R. Arriagada, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, Carbon molecular sieves from Eucalyptus globulus charcoal *Microp. Mesop. Mater.* 56 (2002) 139-145.
- [54] M.A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism *Carbon* 41 (2003) 267-275.
- [55] D. Lozano-Castelló, M.A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: I. Activation by KOH *Carbon* 39 (2001) 741-749.
- [56] Lillo-Ródenas, M.A., Lozano-Castelló, D., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: II. Activation by NaOH, *Carbon*, 39 (2001) 751-759.
- [57] M. Sevilla, J.B. Parra, A.B. Fuertes, Assessment of the role of micropore size and N-doping in CO₂ capture by porous carbons, *Appl. Mater. Interfac.* 5 (2013) 6360-6368.
- [58] V. Presser, J. McDonough, S.H. Yeon, Y. Gogotsi, Effect of pore size on carbon dioxide sorption by carbide derived carbon, *Energ. Environ. Sci.* 4 (2011) 3059-3066.
- [59] H. Wei, S. Deng, B. Hu, Z. Chen, B. Wang, J. Huang, G. Yu, Granular bamboo derived activated carbon for high CO₂ adsorption: the dominant role of narrow micropores, *Chem. Sus. Chem.* 5 (2012) 2354-2360.
- [60] M.E. Casco, M. Martínez-Escandell, J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso, Effect of the porous structure in carbon materials for CO₂ capture at atmospheric and high-pressure, *Carbon* 67 (2014) 230-235.
- [61] Y-R. Lin, T. Teng, Mesoporous carbons from waste tire char and their application in wastewater discoloration, *Microp. Mesop. Mat.* 54 (2002) 167-74.
- [62] Z. Hu, M.P. Srinivasan, Mesoporous high-surface-area activated carbon. *Microp. Mesop. Mat.* 43 (2011) 267-275.
- [63] C. Pevida, M.G. Plaza, B. Arias, J. Feroso, F. Rubiera, J.J. Pis. Surface modification of activated carbons for CO₂ capture. *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 7165-7172.
- [64] A. Silvestre-Albero, J. Silvestre-Albero, M. Martínez-Escandell, M. Molina-Sabio, A. Kovacs, F. Rodríguez-Reinoso, Novel synthesis of a micro-mesoporous nitrogen-doped nanostructured carbon from polyaniline, *Microp. Mesop. Mat.* 218 (2015) 199-205.
- [65] J. Przepiórski, M. Skrodziewicz, A.W. Morawski, High temperature ammonia treatment of activated carbon for enhancement of CO₂ adsorption *Appl. Surf. Sci.* 225 (2004) 235-242.

- [66] B. Stöhr, H.P. Boehm, Enhancement of the catalytic activity of activated carbons in oxidation reactions by thermal treatment with ammonia or hydrogen cyanide and observation of a superoxide species as a possible intermediate, *Carbon* 29 (1991) 707-720.
- [67] D.P. Bezerra, R.S. Oliveira, R.S. Vieira, C.L. Cavalcante Jr., D.C.S. Azevedo, Adsorption of CO₂ on nitrogen-enriched activated carbon and zeolite 13X, *Adsorption* 17 (2011) 235-246.
- [68] J.A. Thote, K.S. Iyer, R. Chatti, N.K. Labhsetwar, R.B. Biniwale, S.S. Rayalu, In situ nitrogen enriched carbon for carbon dioxide capture, *Carbon* 48 (2010) 396-402.
- [69] L-Y. Meng, S-J. Park, One-pot synthetic method to prepare highly N-doped nanoporous carbons for CO₂ adsorption, *Mater. Chem. Phys.* 143 (2014) 1158-1163.
- [70] M.J. Prauchner, V.M.D. Pasa, N.D.S. Molhallem, C. Otani, S. Otani, L.C. Pardini, Structural evolution of Eucalyptus tar pitch-based carbons during carbonization, *Biom. Bioenerg.* 28 (2005) 53-61.
- [71] H.P. Boehm, E. Diehl, W. Heck, R. Sappok, *Angew. Chem. Internat.* 3 (1964) 669-677.
- [72] H.P. Boehm, In: Academic Press, editor. *Advances in Catalysis*, vol. 16, New York; D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weisz; 1966.
- [73] A. Contescu C. Contescu, K. Putyera, J.A. Schwarz, Surface Acidity of Carbons Characterized by Their Continuous pK Distribution and Boehm Titration, *Carbon* 35 (1997) 83-94.
- [74] K.B. Cambuim, Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com H₃PO₄ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização e aplicações, Universidade Federal da Paraíba, PB, Tese (Doutorado), 2008.
- [75] R.B. Rios, Avaliação da separação CO₂-N₂ para fins de captura através de medidas em leito fixo e de simulações, Universidade Federal do Ceará, CE, Tese (Doutorado), 2015.
- [76] R. B. Rios, L.S. Correia, M. Bastos-Neto, A.E.B. Torres, S.A. Hatimondi, A.M. Ribeiro, A.E. Rodrigues, C.L. Cavalcante Júnior, D.C.S. Azevedo, Evaluation of carbon dioxide-nitrogen separation through fixed bed measurements and simulations, *Adsorption*, 20 (2014) 945-957.
- [77] J.A.C. Silva, A.F. Cunha, K. Schumman, A.E. Rodrigues, Binary adsorption of CO₂/CH₄ in binderless beads of 13X zeolite, *Microp. Mesop. Mat.* 187 (2014) 100-107.
- [78] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. Llewelly, G. Maurin, In: Academic Press. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications* Adsorption, Elsevier, 2014.
- [79] M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, Role of chemical activation in the development of carbon porosity, *Colloid Surf. A* 241 (2004) 15-25.
- [80] J.M. Dias, M.C.M. Alvim-Ferraz, M.F. Almeida, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review, *J. Environ. Manage.* 85 (2007) 833-846.

- [81] A. Baçaoui, A. Dahbi, A. Yaacoubi, C. Bennouna, F.J. Maldonado-Hódar, J. Rivera-Utrilla, F. Carrasco-Marín, C. Moreno-Castilla, Experimental design to optimize preparation of activated carbons for use in water treatment, *Environ. Sci. Tech.* 36 (2002) 3844-3849.
- [82] C-F. Chang, C-Y. Chang, W-T. Tsai, Effects of burn-off and activation temperature on preparation of activated carbon from corn cob agrowaste by CO₂ and steam, *J. Colloid Interf. Sci.* 232 (2000) 45-49.
- [83] M.A. Montes-Moran, D. Suarez, J.A. Menendez, E. Fuente, On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview, *Carbon* 42 (2004) 1219-1225.
- [84] W. Shen, Z. Li, Y. Liu, *Recent Pat. Chem. Eng.* 1 (2008) 27-40.
- [85] H.P. Boehm, Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, *Carbon* 32 (1994) 759-769.
- [86] H. Tamon, M. Okazaki, Influence of acidic surface oxides of activated carbon on gas adsorption characteristics, *Carbon* 34 (1996) 741-746.
- [87] E. Papier, S. Li, J. Donnet, Contribution to the study of basic surface groups on carbons, *Carbon* 25 (1987) 243-247.
- [88] H.P. Boehm, Surface oxides on carbon, *High Temp-High Press* 22 (1990) 275-288.
- [89] Q.L. Zhuang, T. Kyotani, A. Tomita, The change of TPD pattern of O₂-gasified carbon upon air exposure. *Carbon* 32 (1994) 539-540.
- [90] U. Zielke, K.J. Hüttinger, W.P. Hoffman, Surface-oxidized carbon fibers: I. surface structure and chemistry, *Carbon* 34 (1996) 983-998.
- [91] Y. Otake, R.G. Jenkins, Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a microporous carbon by air and nitric acid treatment, *Carbon* 31 (1993) 109-121.
- [92] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, In: Oxford University Press. *Organic Chemistry*, Paperback; 2000.
- [93] A. Elmouwahidi, E. Bailón-García, A.F. Pérez-Cadenas, F.J. Maldonado-Hódar, F. Carrasco-Marín, Activated carbons from KOH and H₃PO₄-activation of olive residues and its application as supercapacitor electrodes, *Electrochim. Acta* 229 (2017) 219-228.
- [94] C. Guizani, M. Jeguirim, R. Gadiou, Biomass char gasification by H₂O, CO₂ and their mixture: Evolution of chemical, textural and structural properties of the chars, *Energy* 112 (2016) 133-145.
- [95] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Orfao. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Fuel* 37 (1999) 1379-1389
- [96] P. Brender, R. Gadiou, J-C. Rietsch, P. Fioux, J. Dentzer, A. Ponche et al. Characterization of carbon surface chemistry by combined temperature programmed desorption with in situ x-ray photoelectron spectrometry and temperature programmed desorption with mass spectrometry analysis. *Anal. Chem.* 84 (2012) 2147-2153.

- [97] A. Castro-Muñiz, F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, Activated carbon fibers with a high content of surface functional groups by phosphoric acid activation of PPTA, *J. Colloid Interf. Sci.* 361 (2011) 307-315.
- [98] R.J.J. Jansen, H. van Bekkum, Amination and ammoxidation of activated carbons, *Carbon* 32 (1994) 1507-1516.
- [99] J.P. Boudou, Ph. Parent, F. Suárez-García, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, Nitrogen in aramid-based activated carbon fibers by TPD, XPS and XANES, *Carbon* 44 (2006) 2452-2462.
- [100] A.P. Terzyk, Molecular properties and intermolecular forces - factors balancing the effect of carbon surface chemistry in adsorption of organics from dilute aqueous solutions *J. Colloid Interf. Sci.*, 275 (2004) 9-29.
- [101] G.F. Oliveira, R.C. Andrade, M.A.G. Trindade, H.M.C, Andrade, C.T. Carvalho, Thermogravimetric and spectroscopic study (TG-DTA/FT-IR) of activated carbon from the renewable biomass source babassu, *Quím. Nova* 40 (2017) 284-192.
- [102] Webbook of Chemistry NIST. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C124389&Mask=200#Mass-Spec>>. Acessado em 28/07/17.
- [103] M. Tagliabue, D. Farrunssen, S. Valencia, S. Aguado, U. Ravon, C. Rizzo, A. Corma, C. Mirodatos, Natural gas treating by selective adsorption: material science and chemical engineering interplay, *Chem. Eng. J.* 155 (2009) 553-566.
- [104] J. Wang, R.Krishna, J. Yang, K.Phani, R. Dandamudi, S.Deng, Nitrogen-doped porous carbons for highly selective CO₂ capture from flue gases and natural gas upgrading, *Mat. Today Commun.* 4 (2015) 156-165.
- [105] M.E. Casco, M. Martínez-Escandell, E. Gadea-Ramos, K. Kaneko, J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso, High-pressure methane storage in porous materials: are carbon materials in the pole position? *Chem. Mat.* 27 (2015) 959-964.
- [106] A. Wahby, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, CO₂ adsorption on carbon molecular sieves, *Microp. Mesop. Mat.* 164 (2012) 280-287.
- [107] V. Presser, J. McDonough, S-H. Yeon, Y. Gogotsi, Effect of pore size on carbon dioxide sorption by carbide derived carbon, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 4 3059-3066.
- [108] Bastos-Neto, M. Hydrogen purification and storage by adsorption in porous materials, Universität Leipzig, Germany, (PhD) Thesis, 2011.
- [109] Equipment for Engineering Education. Disponível em: <<http://gunt.de/en/>>. Acessado em: 06/07/17.
- [110] W.L. McCabe, J.C. Smith, P. Harriot. In: McGraw-Hill. Operaciones Unitarias en Ingeniería Química, 2002.
- [111] O. Talu, Needs, status, techniques and problems with binary gas adsorption experiments, *Adv. Colloid Interface Sci.* 76 (1998) 227-267.

- [112] J. Wang, R. Krishna, J. Yang, K.P.R. Dandamudi, S. Deng, Nitrogen-doped porous carbons for highly selective CO₂ capture from flue gases and natural gas upgrading, *Mater. Today Commun.* 4 (2015) 156-165.
- [113] Y-S. Bae, O.K. Farha, J.T. Hupp, R.Q. Snurr, Enhancement of CO₂/N₂ selectivity in a metal-organic framework by cavity modification, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 2131-2134.
- [114] P.J.E. Harlick, F.H. Tenzel, Adsorption of carbon dioxide, methane and nitrogen: pure and binary mixture adsorption for ZSM-5 with SiO₂/Al₂O₃ ratio of 280, *Sep. Purif. Technol.* 33 (2003) 199-210.
- [115] F.W.M. Silva, D.A.S. Maia, R.S. Oliveira, J.C. Moreno-Piraján, K. Sapag, C.L. Cavalcante, G. Zgrablich, D.C.S. Azevedo, Adsorption Microcalorimetry Applied to the Characterisation of Adsorbents for CO₂ Capture, *Can. J. Chem. Eng.* 9999 (2012) 1-9.
- [116] P.L. Llewellyn, G. Maurin, T. Poyet, N. Dufau, R. Denoyel, F. Rouquerol, Do the differential enthalpies of adsorption vary between 77 K and 302 K? An experimental case study of argon and nitrogen on two faujasite type zeolites, *Adsorption* 11 (2005) 73-78.
- [117] C.F. Martin, M.G. Plaza, J.J. Pis, F. Rubiera, C. Pevida, T.A. Centeno, On the limits of CO₂ capture capacity of carbons, *Separ. Purif. Technol.* 74 (2010) 225-229.
- [118] Y-S. Bae, R.Q. Snurr, Development and evaluation of porous materials for carbon dioxide separation and capture, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (2011) 50 11586-11596.
- [119] Y. Zhao, X. Liu, K.X. Yao, L. Zhao, Y. Han, Superior capture of CO₂ achieved by introducing extra-framework cations into N-doped microporous carbon, *Chem. Mater.* 24 (2012) 4725-4734.
- [120] J.A. Dunne, R. Mariwala, M. Rao, S. Sircar, R.J. Gorte, A. L. Myers, Calorimetric heats of adsorption and adsorption isotherms O₂, N₂, Ar, CO₂, CH₄, C₂H₆ and SF₆ on silicalite, *Langmuir* 12 (1996) 5888-5895.