

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA – CCMN
INSTITUTO DE QUÍMICA – IQ



UFRJ

CAROLINA DUARTE PEDROSA

CAPTURA DE CO₂ EM CARVÃO IMPREGNADO COM QUITOSANA

Rio de Janeiro

2025

CIP - Catalogação na Publicação

P372c Pedrosa, Carolina Duarte
Captura de co2 em carvão impregnado com
quitosana / Carolina Duarte Pedrosa. -- Rio de
Janeiro, 2025.
70 f.

Orientador: Claudio José de Araujo Mota.
Coorientador: José Adolfo Oliveira das Chagas.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto
de Química, Bacharel em Química, 2025.

1. Dióxido de Carbono. 2. Adsorção. 3. Carvão
Ativado. 4. Quitosana. 5. Captura de carbono. I.
Mota, Claudio José de Araujo, orient. II. Chagas,
José Adolfo Oliveira das, coorient. III. Título.

Carolina Duarte Pedrosa

CAPTURA DE CO₂ EM CARVÃO IMPREGNADO COM QUITOSANA

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial para obtenção de diploma de Químico.

Orientador: Claudio José de Araujo Mota

Coorientadores: Bianca Peres Pinto

José Adolfo Oliveira das Chagas

Rio de Janeiro

2025

Carolina Duarte Pedrosa

Captura de CO₂ em Carvão Impregnado com Quitosana

Orientador: Claudio José de Araujo Mota

Projeto final submetido ao corpo docente do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ/UFRJ), como parte dos requisitos necessários à obtenção do diploma de Químico.

Aprovado por:

Prof^o. Claudio José de Araujo Mota

(Orientador, Doutor, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ)

Prof^a. Ana Lúcia de Lima

(Doutora, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ)

Prof^a. Daniella Rodrigues Fernandes Noronha

(Doutora, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ)

Rio de Janeiro

2025

“Descascou o medo pra caber coragem”

PSIU, Liniker

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à minha família. À minha mãe, Maria de Fátima, e ao meu pai, Paulo Roberto (in memoriam), por todo o amor, sustento e dedicação ao longo da minha vida. Serei eternamente grata por tudo que fizeram por mim. Ao meu irmão, pelo companheirismo, apoio e suporte incondicional, mesmo com nossas diferenças e as brigas da infância, sempre estivemos juntos.

À minha noiva, Andrea, meu amor e porto seguro, obrigada por acreditar em mim mais do que eu mesma, por me apoiar em cada passo e por transformar minha vida em algo que amo viver. Amo nossa família, com nossos filhos de quatro patas, Budweiser e Nina.

À minha irmã de alma, Beatriz, que a vida me deu durante a faculdade, obrigada por estar ao meu lado nos momentos mais difíceis e por continuar sendo meu alicerce. Agradeço também aos seus pais, Marcos e Andrea, por me acolherem com tanto carinho, amo vocês.

À minha cunhada Adriana (in memoriam), que partiu cedo demais, mas deixou em mim lições de fé e força. Drica, obrigada por me ensinar tanto em tão pouco tempo, te amo.

Às amigas que fiz no primeiro período e levarei no meu coração pra sempre, Leticia, Marcele e Beatrice, obrigada por todas conversas e desabafos no CAIQ, vocês deixaram a faculdade mais leve.

Aos meus amigos do ensino médio, Allanis, Gaby, Ruan e Vitor, obrigada por permanecerem presentes, mesmo com caminhos diferentes, e por ouvirem todas as minhas reclamações ao longo dessa jornada.

Agradeço ao Professor Cláudio, por aceitar me orientar e por me apresentar à CarbonAir. Ao Adolfo e à Bianca, pela recepção e por todo o suporte durante a execução deste trabalho. Estendo meus agradecimentos aos técnicos da LARHCO/UFRJ pela paciência e disponibilidade durante minha estadia no laboratório.

A todos vocês, meu sincero muito obrigada.

RESUMO

O dióxido de carbono (CO_2), cuja emissão é predominantemente oriunda da queima de combustíveis fósseis e de outras atividades antrópicas, constitui um dos principais gases de efeito estufa. Com o aumento na emissão de CO_2 , ampliou-se o interesse no desenvolvimento de técnicas e novos materiais capazes de capturar esse gás. Sendo assim, o objetivo desse trabalho foi avaliar a capacidade de captura de CO_2 de adsorventes preparados a partir da impregnação de quitosana em carvão ativado. Foram sintetizados quatro adsorventes com diferentes concentrações de quitosana (5%, 10%, 12,5% e 20% m/m), utilizando solução aquosa de ácido acético como meio de solubilização e posterior impregnação em carvão ativado comercial. Os materiais foram caracterizados por diversas técnicas físico-químicas, incluindo análise termogravimétrica (TGA), difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise elementar (CHN) e fisissorção de N_2 por ASAP - *Adsorption Surface Area Porosity*, uma técnica que determina a área superficial, o volume de poros e o tamanho médio dos poros de um material (BET/BJH). Os resultados confirmaram a eficácia da impregnação da quitosana, evidenciado pelo aumento do teor de nitrogênio nas amostras e pela presença de bandas características no espectro de FTIR. A análise textural revelou que, embora a impregnação tenha reduzido a área superficial dos materiais em relação ao carvão ativado puro, a presença da quitosana contribuiu para o aumento da adsorção de CO_2 . Os ensaios foram realizados por determinação gravimétrica em unidade termoprogramável, em temperatura e pressão ambiente. Os resultados demonstraram que a maior parte dos materiais impregnados apresentou desempenho superior ao carvão ativado puro. A amostra com 12,5% de quitosana (Q12,5CA) destacou-se com a maior capacidade de adsorção, atingindo 4,53 mmol/g, em comparação com 2,34 mmol/g do carvão ativado não funcionalizado. Por outro lado, a amostra com 20% de quitosana apresentou desempenho inferior, possivelmente devido à obstrução dos poros, o que limitou a difusão do CO_2 . Conclui-se que a funcionalização de carvão ativado com quitosana representa uma estratégia eficiente para a captura de CO_2 , combinando propriedades físico-químicas favoráveis com sustentabilidade ambiental. Os resultados obtidos neste estudo contribuem para o avanço de tecnologias de captura de carbono baseadas em materiais híbridos e de baixo custo, com potencial aplicação em processos industriais e ambientais.

Palavras-chave: dióxido de carbono, adsorção, carvão ativado, quitosana, captura de carbono.

ABSTRACT

Carbon dioxide (CO₂), whose emissions predominantly originate from the combustion of fossil fuels and other anthropogenic activities, is one of the main greenhouse gases. With the increase in CO₂ emissions, there has been growing interest in developing techniques and new materials capable of capturing this gas. Therefore, the objective of this work was to evaluate the CO₂ capture capacity of adsorbents prepared by impregnating chitosan into activated carbon. Four adsorbents were synthesized with different chitosan concentrations (5%, 10%, 12.5%, and 20% w/w), using an aqueous acetic acid solution as the solubilizing medium, followed by impregnation into commercial activated carbon. The materials were characterized using various physicochemical techniques, including thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), elemental analysis (CHN), and nitrogen physisorption via ASAP - Adsorption Surface Area Porosity, a technique that determines the surface area, pore volume, and average pore size of a material (BET/BJH). The results confirmed the successful impregnation of chitosan, evidenced by the increase in nitrogen content in the samples and the presence of characteristic bands in the FTIR spectra. Textural analysis revealed that although impregnation reduced the surface area of the materials compared to pure activated carbon, the presence of chitosan contributed to increased chemical affinity with CO₂. CO₂ adsorption tests were carried out by gravimetric measurements under ambient conditions using a temperature-programmed unit. The results showed that most of the impregnated materials outperformed pure activated carbon. The sample with 12.5% chitosan (Q12.5CA) stood out with the highest adsorption capacity, reaching 4.53 mmol/g, compared to 2.34 mmol/g for the non-functionalized activated carbon. On the other hand, the sample with 20% chitosan showed inferior performance, possibly due to pore blockage, which limited CO₂ diffusion. It is concluded that the functionalization of activated carbon with chitosan is an efficient strategy for selective CO₂ capture, combining favorable physicochemical properties with environmental sustainability. The results obtained in this study contribute to the advancement of carbon capture technologies based on hybrid and low-cost materials, with potential applications in industrial and environmental processes.

Keywords: carbon dioxide, adsorption, activated carbon, chitosan, carbon capture.

Lista de Figuras

Figura 1: Representação do Efeito Estufa. Fonte: IZUMI, 2012.	17
Figura 2: Modos normais de vibração do CO ₂ . O modo de deformação angular (v ₂) apresenta duas orientações possíveis: a vibração no plano da página e a vibração para fora do plano da página. Fonte: JUNGES <i>et al.</i> , (2020).	18
Figura 3: Concentração de CO ₂ . Médias mensais (vermelho) e médias sazonais (preto). Fonte: NOAA, 2020, adaptado.	19
Figura 4: Métodos de captura de CO ₂ . Fonte: ARAÚJO, 2018, adaptado.	22
Figura 5: Representação do processo de adsorção e dessorção. Fonte: MILHOMEM, 2018 Adaptado.	24
Figura 6: Tipos de isoterma de adsorção. Fonte: THOMMES <i>et al.</i> , 2015, adaptado.	25
Figura 7: Diferentes tamanhos de poro, em escala. Fonte: NASCIMENTO <i>et al.</i> , 2014.	27
Figura 8: Estrutura do carvão ativado. Fonte: ARAÚJO, 2018.	28
Figura 9: Estrutura da quitosana. Fonte: SILVA <i>et al.</i> , 2006, adaptado.	29
Figura 10: Solução de quitosana da amostra Q20CA em ácido acético. Fonte: Autoria própria.	31
Figura 11: Suspensão de 1g de carvão ativado em água deionizada. Fonte: Autoria própria.	32
Figura 12: Etapas da impregnação de quitosana no carvão ativado. a) Sistema de aquecimento; b) Sólido decantado após adição da solução de NaOH; c) Filtração simples; d) Produto. Fonte: Autoria própria.	33
Figura 13: Reator. Fonte: Autoria própria.	36
Figura 14: Esquema da unidade de Termoprogramável. Fonte: COSTA, 2012, adaptado.	37
Figura 15: TGA e DTG do Carvão Ativado puro.	39
Figura 16: TGA e DTG da Quitosana pura.	40
Figura 17: TGA e DTG dos materiais adsorventes produzidos.	41
Figura 18: Difratoograma da quitosana pura.	44
Figura 19: Difratoograma do Carvão ativado puro.	45
Figura 20: Difratoogramas do Carvão Ativado e Quitosana puros, e dos materiais impregnados.	46
Figura 21: Difratoogramas do Carvão Ativado e Quitosana puros, e dos materiais impregnados ampliado.	47
Figura 22: Espectro de Infravermelho Carvão Ativado puro.	48
Figura 23: Espectro de Infravermelho Quitosana pura.	49
Figura 24.a) e b): Compilado de espectros dos materiais adsorventes.	51
Figura 25: Isotermas de adsorção de N ₂ dos materiais adsorventes produzidos e do carvão ativado e quitosana puros.	54
Figura 26: Compilado de espectro de infravermelho do carvão ativado e quitosana puros e dos materiais impregnados pós-tratamento e pós-30 minutos em contato com CO ₂	58
Figura 27: Espectro de infravermelho do carvão ativado e quitosana puros, e dos materiais impregnados após 30 minutos em contato com fluxo de CO ₂	60

Figura 28: Espectro de infravermelho do carvão ativado e quitosana puros, e dos materiais impregnados após 12 minutos em contato com fluxo de N₂ a 150°.....60

Lista de Tabelas

Tabela 1: Massas e volumes utilizados para impregnação de quitosana em carvão ativado nas concentrações desejadas.	30
Tabela 2: Massas e volumes utilizados para impregnação de quitosana em carvão ativado nas concentrações desejadas.	34
Tabela 3: Rendimento final da impregnação do carvão ativado com quitosana.	38
Tabela 4: Perda de massa dos materiais adsorventes produzidos e do carvão ativado e quitosana puros.	42
Tabela 5: Avaliação do valor teor teórico e experimental de quitosana, por análise termogravimétrica.	42
Tabela 6: Atribuição das bandas observadas nos espectros na região do infravermelho dos materiais impregnados.	52
Tabela 7: Propriedades texturais dos materiais adsorventes produzidos e do carvão ativado e quitosana puros.	52
Tabela 8: Verificação do teor de quitosana impregnada pelas técnicas CHN e TGA.	53
Tabela 9: Propriedades texturais dos materiais adsorventes produzidos e do carvão ativado e quitosana puros.	54
Tabela 10: Capacidade de adsorção dos materiais adsorventes produzidos e do carvão ativado e quitosana puros.	55
Tabela 11: Comparação da capacidade de adsorção de suportes de carvão ativado impregnadas com diferentes compostos nitrogenados.	57

SIGLAS

NOAA – Administração Nacional Oceânica e Atmosférica dos Estados Unidos da América (*National Oceanic and Atmospheric Administration*);

IPCC – Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (*Intergovernmental Panel on Climate Change*);

CCS – Captura e Armazenamento de Carbono (*Carbon Capture and Storage*);

CCU – Captura e Utilização de Carbono (*Carbon Capture and Utilization*);

CCUS – Captura, Utilização e Armazenamento de Carbono (*Carbon Capture, Utilization and Storage*);

DRX – Difração de Raios X;

TGA – Análise Termogravimétrica;

DTG – Termogravimetria Derivada;

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier;

CHN – Análise elementar Carbono Hidrogênio Nitrogênio;

BET – Brunauer–Emmett–Teller (método de análise de área superficial);

BJH – Barrett–Joyner–Halenda (método de análise de volume e distribuição de poros);

TCD – Detector de condutividade térmica;

ASAP – Área de Superfície Acelerada e Porosimetria (*Accelerated Surface Area and Porosimetry*);

USP – Universidade de São Paulo;

UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro;

CA – Carvão Ativado;

MCT – Detector de mercúrio cádmio telureto;

MEA – Monoetanolamina;

AMP – 2-amino-2-metil-1-propanol;

RMN-¹³C – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13;

RFG – Gás de Combustão Recirculado (*Reflux Flue Gas*);

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	16
2.1 OBJETIVO GERAL.....	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1 DIÓXIDO DE CARBONO (CO ₂) E O EFEITO ESTUFA	17
3.2 CAPTURA DE CO ₂	19
3.3 ADSORÇÃO	22
3.3.1 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	25
3.4 ADSORVENTES	27
3.5 CARVÃO ATIVADO	28
3.6 QUITOSANA.....	29
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	30
4.1 IMPREGNAÇÃO DO CARVÃO COM QUITOSANA.....	30
4.2 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS	34
4.2.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	34
4.2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	34
4.2.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	34
4.2.4 ANÁLISE ELEMENTAR (CHN).....	35
4.2.5 FISISSORÇÃO DE N ₂	35
4.3 ENSAIO DE ADSORÇÃO DE CO ₂	35
4.4 ANÁLISE DE ADSORÇÃO DE CO ₂ POR FTIR <i>IN SITU</i>	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1 IMPREGNAÇÃO DO CARVÃO COM QUITOSANA.....	37
5.2 CARACTERIZAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO	38
5.2.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG)	38
5.2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	43
5.2.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	48
5.2.4 ANÁLISE ELEMENTAR (CHN).....	52
5.2.5 FISISSORÇÃO DE N ₂	53

5.3	ENSAIO DE ADSORÇÃO DE CO ₂	55
5.4	ANÁLISE DE ADSORÇÃO DE CO ₂ POR FTIR IN SITU	57
6.	CONCLUSÃO	61
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

1. INTRODUÇÃO

O dióxido de carbono (CO_2), cuja emissão é predominantemente oriunda da queima de combustíveis fósseis e de outras atividades antrópicas, constitui um dos principais gases de efeito estufa. De acordo com medições realizadas pela Administração Nacional Oceânica e Atmosférica dos Estados Unidos (NOAA), o CO_2 apresentou um pico de 427 partes por milhão em maio de 2024, o nível mais alto já observado no Hemisfério Norte. Esse valor representa um aumento de 2,9 ppm em relação a maio de 2023 e o 5º maior crescimento anual já registrado pelo NOAA em 50 anos. O recente aumento na concentração atmosférica de CO_2 é inédito na história contemporânea e impõe desafios significativos ao meio ambiente. Entre os impactos adversos estão o aquecimento global, a acidificação dos oceanos, a poluição do ar e a elevação do nível do mar, entre outros (WANG et al., 2022).

Com esse aumento na emissão de CO_2 , ampliou-se o interesse no desenvolvimento de técnicas e novos materiais capazes de capturar esse gás, tanto antes quanto após sua emissão para a atmosfera. Tecnologias de *Carbon Capture and Storage* (CCS), capazes de capturar e armazenar o CO_2 em ecossistemas terrestres, formações geológicas e oceanos, estão sendo desenvolvidas com o objetivo de alcançar emissões zero no uso de combustíveis à base de carbono, além de outras inovações como absorção, adsorção, criogenia, membranas, entre outras, têm sido investigadas (KHALIL et al., 2011; OLIVEIRA et al., 2022).

A adsorção se destaca por proporcionar correntes de alta pureza com baixo consumo energético e facilidade operacional. O fenômeno fundamenta-se na tendência do CO_2 se acomodar preferencialmente sobre a superfície porosa do material adsorvente. Considerando que esse processo ocorre devido ao contato com a superfície do sólido adsorvente, ele é influenciado por várias propriedades deste material, incluindo a área superficial, a polaridade e a porosidade. Essas características desempenham um papel crucial na seleção do adsorvente adequado. Para garantir a eficácia do processo de captura de CO_2 o adsorvente deve ter custo reduzido; alta disponibilidade; cinética de adsorção e dessorção rápida; baixa geração de calor durante o processo; elevada seletividade e capacidade para captura de CO_2 e estabilidade química e térmica ao longo dos ciclos de adsorção e dessorção (OLIVEIRA et al., 2022; OLIVEIRA, 2020).

O processo de adsorção é feito por técnicas experimentais que analisam o estado de equilíbrio por meio da variação da pressão no fluido gasoso, utilizando métodos volumétricos ou manométricos, ou pelo aumento de massa do adsorvente, através de métodos gravimétricos.

Ao ajustar a pressão do gás e medir a quantidade adsorvida, seja volumetricamente ou gravimetricamente, é possível elaborar um gráfico que descreve o equilíbrio de fases em uma temperatura específica, denominado isoterma de adsorção. As isotermas de adsorção são cruciais para a comparação entre diferentes materiais adsorventes (BEZERRA, 2010).

Diversos materiais adsorventes têm sido desenvolvidos para essa finalidade, como zeólitas e carvões ativados, sendo o último um material notável por sua ampla área superficial, pela facilidade de regeneração/dessorção, mantendo constante sua capacidade de adsorção, e por seu caráter hidrofóbico, não adsorvendo umidade do ar (BEZERRA, 2010; ARAUJO, 2018). Visando aprimorar sua seletividade em relação ao dióxido de carbono através da funcionalização de sua superfície, esse adsorvente pode ser submetido a modificações químicas, passando a ser chamado de suporte (OLIVEIRA, 2020).

Essas modificações são realizadas através da incorporação de grupos orgânicos básicos, como aminas, promovendo a formação de ligações covalentes entre o CO₂, que possui caráter ácido, e os grupos básicos. A introdução de basicidade à superfície de um adsorvente poroso é, portanto, uma abordagem apropriada para aumentar a seletividade e a capacidade de armazenamento desse gás. Além de conferir-lhe uma característica básica, é também crucial garantir que os suportes possuam uma estrutura porosa adequada. Os materiais adsorventes devem exibir uma área superficial específica elevada (tipicamente superior a 1.000 m²/g) e um diâmetro de poros predominantemente na faixa de microporos e mesoporos, com uma distribuição estreita. Essas características são essenciais para criar um potencial de adsorção adequado para a retenção da molécula de CO₂ (OLIVEIRA, 2020; BEZERRA, 2010).

A quitosana é um biopolímero β - (1 \rightarrow 4) -2-amino-2-desoxi-D-glucopiranosose que, devido à presença de grupos amina livres naturais (-NH₂) na estrutura, tem se revelado um potencial alternativo de substância usada para impregnação do suporte para captura de CO₂. É produzida a partir da desacetilação com hidrólise química/enzimática da quitina, segundo polissacarídeo natural mais abundante na natureza, extraída a partir dos exoesqueletos de crustáceos e, portanto, um dos maiores rejeitos da indústria de frutos do mar. A quitosana é um sólido com solubilidade em meio aquoso ácido, possui capacidade de formar filmes, tem propriedades quelantes, alta adesão à superfície, estabilidade química e atividade antibacteriana, além de ser não-tóxica, o suporte impregnado com quitosana apresenta um produto com baixo custo e impacto ambiental (OLIVEIRA, 2020; FOONG et al., 2023).

Diante do aumento alarmante das concentrações atmosféricas de CO₂ e seus impactos ambientais, como o aquecimento global e a acidificação dos oceanos, torna-se essencial o desenvolvimento de materiais eficientes para a sua captura (NOAA, 2020). A adsorção destaca-se como uma técnica promissora por sua eficiência energética e seletividade, sendo o carvão ativado amplamente utilizado devido à sua alta área superficial, estabilidade e facilidade de regeneração. Para potencializar sua captura de CO₂, este material pode ser funcionalizado com quitosana, um biopolímero sustentável e abundante, rico em grupos amina, apresentando caráter básico, que favorece a interação química com o gás, uma vez que esse possui caráter ácido. Avaliar o efeito da impregnação com quitosana é fundamental para compreender como as modificações na superfície e na estrutura porosa do adsorvente influenciam seu desempenho, permitindo a otimização de materiais mais eficazes e ambientalmente responsáveis para a captura de CO₂ (BEZERRA, 2010).

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a capacidade de captura de CO₂ de adsorventes preparados a partir da impregnação de quitosana em carvão ativado com variação no teor do biopolímero.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar 4 adsorventes através da impregnação de quitosana sobre suportes de carvão ativado em concentrações variando de 5 a 20% m/m;
- Caracterizar os materiais adsorventes através das técnicas de Análise Termogravimétrica (TGA), Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise Elementar (CNH) e Fisissorção de N₂;
- Avaliar eficiência dos adsorventes na captura de CO₂ em temperatura e pressão ambiente.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂) E O EFEITO ESTUFA

O dióxido de carbono é uma substância composta por um átomo de carbono e dois átomos de oxigênio, tendo sua fórmula molecular como CO₂. Também conhecido como gás carbônico, foi descoberto em 1754 por Joseph Black, um médico, químico e físico britânico. Possui geometria linear, momento de dipolo zero (caráter apolar) e em temperatura ambiente se encontra no estado gasoso, sendo incolor, mais denso que o ar e de odor ligeiramente irritante (SILVA, 2015; MILLAR, 1996).

O efeito estufa é o fenômeno em que os gases dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O) e outros, conhecidos como gases de efeito estufa (GEE), absorvem a parte da radiação emitida pelo sol que é refletida pela superfície da Terra, esquema apresentado na Figura 1. Esse é um fenômeno natural e essencial para a sobrevivência terrestre, visto que é responsável pelo aquecimento do planeta, por conta da radiação infravermelha refletida que não é liberada para o espaço. De acordo com IZUMI (2012), sem o efeito estufa o planeta Terra teria temperatura média 30 °C menor (VANRELL, 2016; IZUMI, 2012).



Figura 1: Representação do Efeito Estufa. Fonte: IZUMI, 2012.

Para as moléculas absorverem a radiação infravermelha devem possuir um momento de dipolo diferente de zero. O CO₂ tem dipolo zero no estado fundamental; porém, quando interage

com os raios no comprimento de onda do infravermelho, suas ligações químicas vibram e apresentam uma mudança no momento dipolo, dependendo do modo de vibração. Esses modos de vibração podem ser: estiramento simétrico e assimétrico, além de dois modos de deformação angular. Conforme ilustrado na Figura 2, somente o estiramento assimétrico e as deformações angulares apresentam dipolo diferente de zero, logo somente esses modos de vibração absorvem energia infravermelha (IZUMI, 2012; JUNGES *et al.*, 2020).

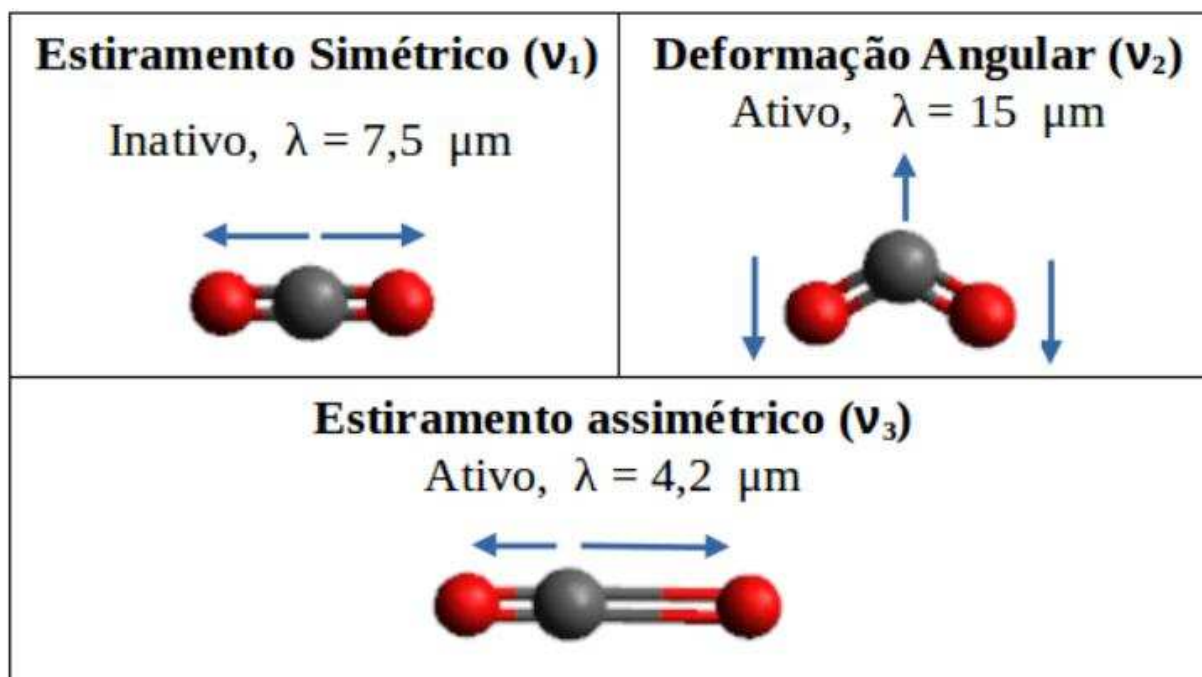


Figura 2: Modos normais de vibração do CO₂. O modo de deformação angular (ν_2) apresenta duas orientações possíveis: a vibração no plano da página e a vibração para fora do plano da página. Fonte: JUNGES *et al.*, (2020).

O efeito estufa ocorre naturalmente, mas com o aumento da emissão de CO₂ devido às atividades antropogênicas, como queima de combustível fóssil, e o aumento de atividades industriais no mundo, o fenômeno se tornou nocivo e o gás carbônico é o principal gás causador. De acordo com o *Nacional Oceanic and Atmospheric Administration* – NOAA (2020), a concentração de CO₂ em maio de 2020 foi de 417 partes por milhão (ppm), apresentando um aumento de cerca de 45% em relação a dados referente a épocas pré-industriais (antes de 1750), coletados em amostras de ar aprisionado no interior de blocos de gelo da Antártica e da Groelândia. Em maio de 2024, obteve-se o maior nível de concentração de CO₂ já observado no Hemisfério Norte, de 427 ppm. Esse valor representa um aumento de 2,9 ppm em relação a maio de 2023 e o 5º maior crescimento anual já registrado pelo NOAA em 50 anos. O recente aumento na concentração atmosférica de CO₂ é inédito na história contemporânea e impõe

desafios significativos ao meio ambiente. A Figura 3 representa esse aumento das concentrações de gás carbônico na atmosfera. (ARAÚJO, 2018; NOAA, 2024).

Dada a relevância do tema e os impactos negativos das mudanças climáticas no planeta, foi firmado em 2015 o Acordo de Paris, um tratado ambiental histórico com o objetivo de reduzir as emissões de gases de efeito estufa em escala global. A meta central do acordo é limitar o aumento da temperatura média da Terra a, no máximo, 1,5 °C até o final deste século, em comparação com os níveis pré-industriais. Como parte do compromisso, o Brasil estabeleceu a meta de reduzir suas emissões de gases de efeito estufa em 37% até 2025 e em 43% até 2030, tendo como referência os níveis de emissão do ano de 2005 (BRASIL, 2017).

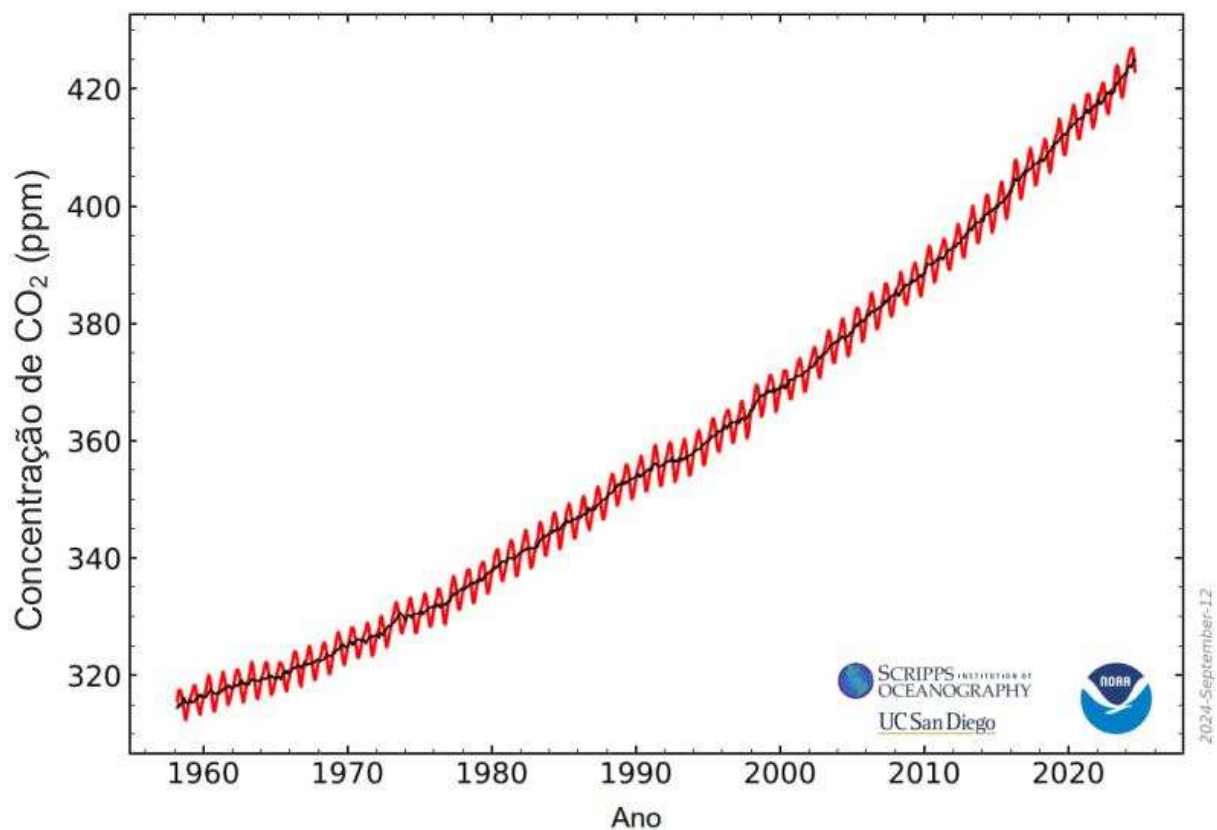


Figura 3: Concentração de CO₂. Médias mensais (vermelho) e médias sazonais (preto). Fonte: NOAA, 2020, adaptado.

3.2 CAPTURA DE CO₂

Segundo o *Intergovernmental Panel on Climate Change* - IPCC (2005), o intuito da captura de gás carbônico é produzir um fluxo concentrado, que facilite o transporte e armazenamento de CO₂, e diversas tecnologias vêm sendo desenvolvidas para esse objetivo. Após a captura, o CO₂ pode ter como destino o armazenamento no que é conhecido como CCS

(*Carbon Capture and Storage*), ou para utilização (*Carbon Capture Utilization – CCU*) (IPCC, 2005; DUARTE, 2022).

A técnicas de CCS estocam o CO₂, que não é mais utilizável como recurso, em rochas de aquíferos subterrâneos de rocha sedimentar cobertos com, no mínimo, 1 km de profundidade de rocha impermeável e dura. São nesses depósitos que são encontrados combustíveis fósseis, gás natural ou carvão. Outra forma de estocagem do tipo CCS é em aquíferos profundos, onde o CO₂ é dissolvido ou disperso e se mantém sem contato com a atmosfera ao longo de eras geológicas. Para isso, deve-se manter condições para manter o CO₂ em estado supercrítico e garantir o armazenamento sem vazamentos para a superfície, como porosidade e permeabilidade. (DUARTE, 2022; VAHRENKAMP *et al.*, 2021).

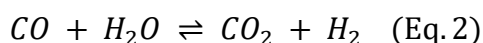
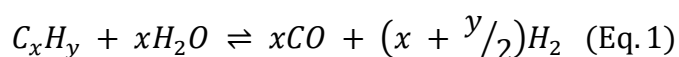
As tecnologias de CCU propõem a utilização do CO₂ como matéria-prima, em vez de tratá-lo como resíduo, apresentam potencial para gerar benefícios econômicos significativos, como a redução de custos operacionais, além de poder impulsionar a implementação de plantas de captura de carbono, promovendo a expansão de atividades relacionadas à utilização do CO₂. A utilização desse gás pode ser direta, destinada à fabricação de bebidas gaseificadas, gelo seco, extintor de incêndio, ou para a conversão do gás em combustíveis e compostos químicos (DUARTE, 2022). Adicionalmente, existe a abordagem conhecida como CCUS (*Carbon Capture, Utilization and Storage*), que combina a captura, o armazenamento e a posterior utilização do CO₂ em processos industriais. Um exemplo é a utilização do gás em tecnologias de recuperação avançada de petróleo, contribuindo para a extração de hidrocarbonetos ao mesmo tempo em que se evita a liberação de CO₂ na atmosfera (VAHRENKAMP *et al.*, 2021).

A tecnologia utilizada na captura do CO₂ pode ser classificada de acordo com o estágio do processo em que ocorre: oxi-combustão, pré-combustão ou pós-combustão. A escolha da tecnologia dependerá da concentração de gás carbônico na corrente gasosa, temperatura e pressão do gás formado (OLIVEIRA, 2020; RIBEIRO, 2020).

Na oxi-combustão o CO₂ é capturado através da queima do combustível com oxigênio puro. Inicialmente o ar passa por uma unidade de separação, para obter oxigênio puro, que em seguida é misturado com CO₂ através de uma corrente reciclada, chamada *Reflux Flue Gas* (RFG), que ajuda na diminuição da temperatura causada pela queima com O₂ puro, que é muito alta para os fornos de combustão utilizados, passando de cerca de 3500 °C para em torno de 1500 °C. A vantagem desse método é a geração de uma corrente de cerca de 80% de CO₂ e vapor d'água, que é facilmente removido por condensação. A desvantagem da técnica é o

elevado custo financeiro para o processo de separação do ar (RIBEIRO, 2020; VANRELL, 2016);

Na pré-combustão, o CO₂ é capturado antes da queima do combustível. Nesse processo, o combustível é inicialmente convertido em gás de síntese, composto principalmente por monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂), por meio da reação de reforma a vapor. Essa reação envolve uma gaseificação por oxidação parcial com ar ou oxigênio, conforme representado na Equação 1. Além do CO e do H₂, também podem ser formadas pequenas quantidades de outras substâncias, como o metano (CH₄), por exemplo. Em seguida o gás de síntese é purificado e direcionado para um reator onde ocorre a reação WGS (Water-gas shift), formando CO₂ e H₂, mostrado na equação 2. Nesse processo ocorre um aumento das concentrações molares de CO₂ e H₂ para aproximadamente 40 e 55%, respectivamente, que torna possível a separação e captura do gás carbônico e o gás de síntese, rico em H₂, segue para queima e produção de energia (OLIVEIRA, 2020; RIBEIRO, 2020);



Já na pós-combustão o CO₂ é separado dos demais gases de combustão, que consistem principalmente em nitrogênio (N₂), gás carbônico (CO₂), oxigênio (O₂), umidade e impurezas, após a queima do combustível. A captura pode ser feita por absorção, adsorção, membranas e criogenia. O método apresenta desafios como a baixa concentração de CO₂ presente na corrente de gás (13-15% volume em queima a carvão e 4% volume em queima de gás natural) e baixa pressão (15 a 25 psi) (RIBEIRO, 2020; OLIVEIRA, 2020).

A Figura 4 apresenta um esquema ilustrativo dos diferentes processos de captura de gás carbônico, com destaque em verde para o método adotado neste trabalho.

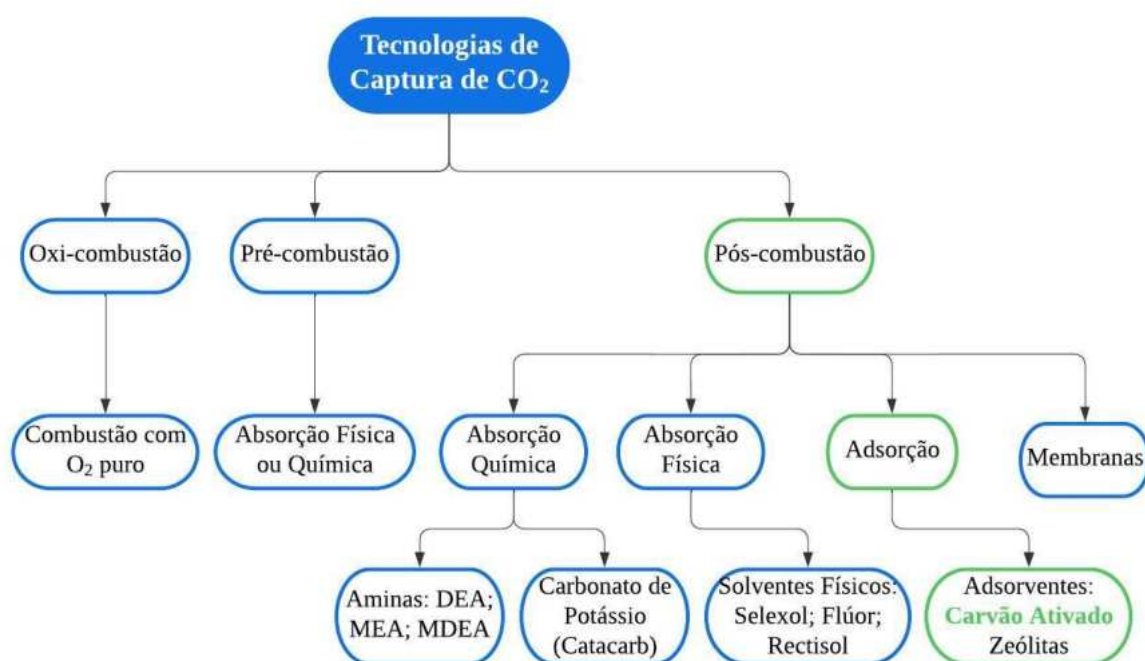


Figura 4: Métodos de captura de CO₂. Fonte: ARAÚJO, 2018, adaptado.

3.3 ADSORÇÃO

Conforme mostrado na Figura 4, existem diversas técnicas para captura de CO₂, sendo a adsorção uma delas. A adsorção é um fenômeno de transferência de massa que resulta na capacidade de determinados sólidos concentrarem certas espécies químicas presentes em um fluido (líquido ou gasoso) em sua superfície, tendo como propósito separar os componentes desses fluidos. A espécie química a ser separada do fluido é chamada de adsorvato ou adsorbato, e o sólido em que se acumula o adsorvato é chamado de adsorvente ou adsorbente. Alguns fatores são responsáveis pelo processo de adsorção. No caso do adsorvente, características como área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais na superfície e a capacidade de repelir água são importantes para definir a adsorção do adsorvato, que por sua vez depende da polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e de seu pH (NASCIMENTO *et al*, 2014).

A termodinâmica do processo de adsorção apresenta energia de Gibbs negativa ($\Delta G < 0$), sendo um processo espontâneo, favorecido à baixas temperaturas e com variação de entropia negativa ($\Delta S < 0$), por conta do menor grau de liberdade das moléculas, o que faz com que o processo seja tipicamente exotérmico, com variação de entalpia menor que zero ($\Delta H < 0$). Já o processo de regeneração do adsorvente, chamada de dessorção, é favorecido em altas temperaturas. (MILHOMEM, 2018; OLIVEIRA, 2020).

A adsorção é um processo guiado pelas isothermas de adsorção e influenciado por diversos fatores, especialmente por se tratar de um fenômeno que ocorre na superfície do material. Assim, as propriedades do sólido adsorvente tais como área superficial, polaridade e porosidade, exercem papel fundamental na sua escolha. Dessa maneira, para que o processo de captura de CO₂ seja eficaz, a escolha do adsorvente deve satisfazer as seguintes condições: (1) baixo custo; (2) alta disponibilidade; (3) cinética rápida (para a adsorção e dessorção); (4) baixa geração de calor; (5) alta seletividade e capacidade de captura de CO₂; e (6) estabilidade química e térmica nos ciclos de adsorção e dessorção (NANDA et al, 2016; YU et al, 2012).

A adsorção pode ser classificada conforme a natureza das forças envolvidas, sendo física (fisissorção) ou química (quimissorção).

A fisissorção tem como característica interações mais fracas entre adsorvato e adsorvente, podendo ser atribuída às forças de Van der Waals, ou outros tipos de interação intermolecular, e apresenta um calor envolvido abaixo de 5 kcal/mol. A adsorção física ocorre de maneira inespecífica e não localizada; ou seja, pode ocorrer em toda a área superficial disponível do adsorvente, possibilita a criação de várias camadas de moléculas adsorvidas. Com o aumento de temperatura ocorre o processo reverso, chamado de dessorção (NASCIMENTO *et al*, 2014; BEZERRA, 2010).

Já a quimissorção é caracterizada pela formação de uma nova ligação, covalente ou iônica, entre adsorvato e adsorvente, devido a reação química, apresentando energia equivalente à do calor de uma reação, em geral, acima de 20 kcal/mol. A adsorção química é altamente específica, pois as moléculas do adsorvato são adsorvidas quimicamente a um sítio ativo correspondente presente na superfície do adsorvente. Outra característica é que, diferente da fisissorção, a adsorção química não é capaz de criar multicamadas, somente uma camada única (MILHOMEM, 2018; BEZERRA, 2010).

A Figura 5 representa os processos de adsorção nos sítios ativos, as camadas de moléculas adsorvidas e o processo de dessorção.

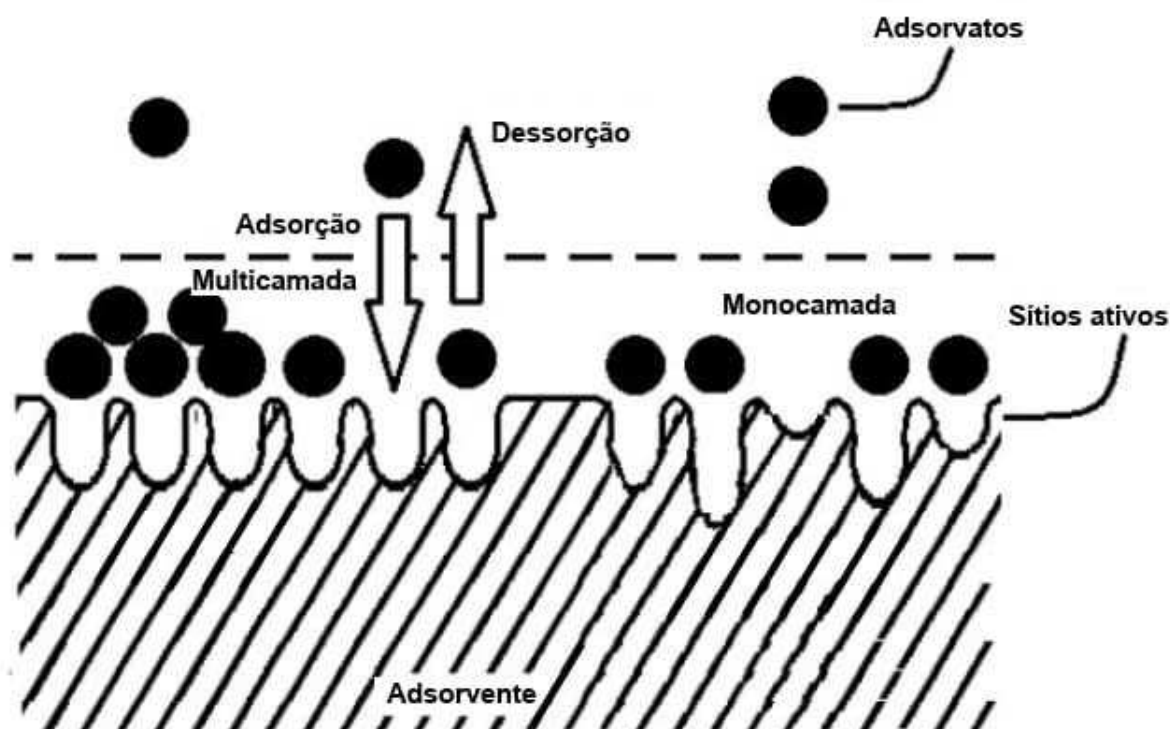


Figura 5: Representação do processo de adsorção e dessorção. Fonte: MILHOMEM, 2018 Adaptado.

Os sítios ativos são regiões específicas da superfície do adsorvente com maior afinidade por moléculas de adsorvato, sendo que a eficiência de um material adsorvente está diretamente relacionada à quantidade, distribuição e acessibilidade dos seus sítios ativos. Materiais com maior densidade de sítios ativos e com distribuição homogênea tendem a apresentar maior capacidade de adsorção e seletividade para determinadas moléculas (MILHOMEM, 2018; NASCIMENTO *et al*, 2014).

O processo da adsorção pode ocorrer na forma de monocamada ou multicamadas, sendo descrito por diferentes modelos teóricos, em que a monocamada é quando cada molécula de adsorvato ocupa um único sítio ativo na superfície do adsorvente, formando uma única camada de moléculas. A multicamadas ocorre quando, após a formação da monocamada, moléculas adicionais continuam a se adsorver sobre as já adsorvidas, formando múltiplas camadas (MILHOMEM, 2018; NASCIMENTO *et al*, 2014).

A dessorção é o processo inverso da adsorção, no qual as moléculas já adsorvidas na superfície de um material são liberadas de volta para a fase fluida (gasosa ou líquida). Esse fenômeno pode ocorrer quando há uma mudança nas condições do sistema, como temperatura, pressão ou composição do meio, que desfavorece a permanência do adsorvato nos sítios ativos do adsorvente. (MILHOMEM, 2018).

3.3.1 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção são diagramas que apresentam a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente em função da pressão de um gás ou vapor, em uma temperatura específica constante. Esses gráficos podem assumir 8 diferentes formatos, de acordo com a mais atual classificação feita pelo reporte técnico da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), no ano de 2015, representados na Figura 6. Cada formato se dá pelo tamanho do poro e do processo de adsorção envolvido. O eixo y das isotermas representa o volume de substância adsorvida e o eixo x indica a razão entre a pressão parcial do adsorvato (p) e a pressão parcial (p_0). (MILHOMEM, 2018; MONTALVO ANDIA, 2009)

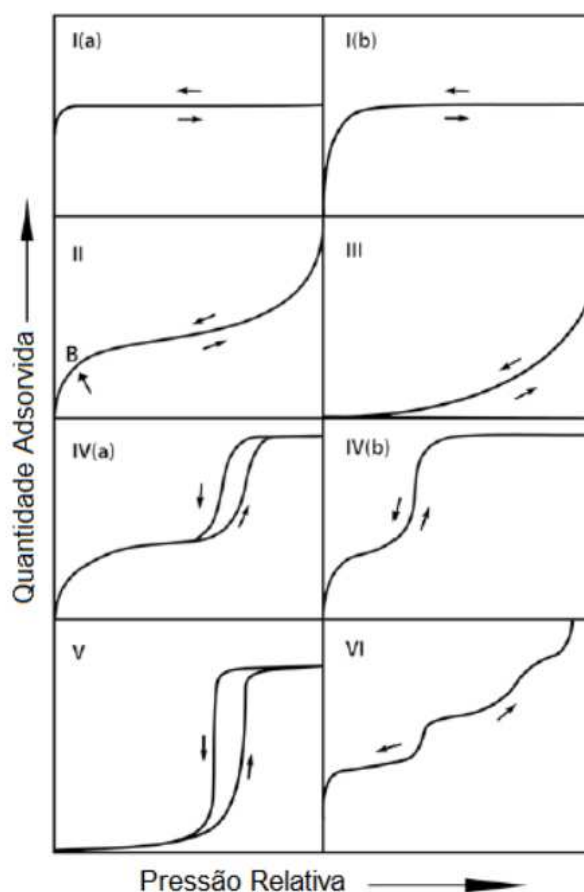


Figura 6: Tipos de isoterma de adsorção. Fonte: THOMMES et al., 2015, adaptado.

As isotermas reversíveis do tipo I são características de adsorção de única camada, ou seja, a adsorção ocorre até atingir a saturação dos poros. Sua forma concava para o eixo x e a quantidade de material adsorvido é dado pelo limite da curva, que é dada pelo volume de microporo disponível. Esse perfil de curva é característica de sólidos microporosos, como carvão ativado, sendo o tipo I(a) para microporos menores (largura < 1 nm) e o tipo I(b) para microporos mais largos e/ou mesoporos estreitos (largura $< \pm 2,4$ nm) (THOMMES et al., 2015).

As curvas reversíveis do tipo II se iniciam de forma semelhante do tipo I, porém, quando ocorre a cobertura total da monocamada, representado pelo ponto B, se inicia a formação de multicamadas. Em casos em que a curva é mais gradual, indica que a multicamada se inicia independente da monocamada estar completa. É típico de sólidos não porosos ou macroporosos (THOMMES et al., 2015).

As isothermas de tipo III, a adsorção se inicia de forma gradual, mas as forças de interação entre adsorvato e adsorvente são fracas, por isso não há formação definida da monocamada (sem ponto B), pois a adsorção ocorre de forma aglomerada ao redor dos sítios mais favoráveis na superfície do sólido. São particulares de sólidos não poroso ou macroporoso (THOMMES et al., 2015).

As isothermas do tipo IV são típicas de mesoporos, e a adsorção é determinada pela interação entre as moléculas de adsorvente e adsorvato no estado condensado. A curva desse tipo é caracterizada por um platô de saturação final. No tipo IV(a) ocorre uma histerese (diferentes caminhos das curvas de adsorção e dessorção, devido à maior interação entre as moléculas adsorvidas) por conta da condensação capilar, e no tipo IV(b) é característica de sólidos com mesoporos menores, são completamente reversíveis e ocorrem em mesoporos cônicos e cilíndricos, que são fechados na extremidade (THOMMES et al., 2015).

As isothermas do tipo V possuem forma inicial, ou seja, em baixos valores de p/p_0 , semelhantes à do tipo II, devido a interações mais fracas entre adsorvente e adsorvato. Com o aumento de p/p_0 , ocorre o preenchimento dos poros. São observadas adsorção de água em sólidos microporosos e mesoporos hidrofóbicos (THOMMES et al., 2015).

As isothermas reversíveis do tipo VI são característica por multicamadas bem definidas em sólidos com superfícies planas, não porosas e altamente uniformes (THOMMES et al., 2015).

As derivações das equações matemáticas de isothermas de adsorção são variadas, havendo diferentes modelos de isothermas de adsorção, que se baseiam em diferentes conceitos. Os modelos mais conhecidos são: modelo de Langmuir (1918), de Freundlich (1906), modelo de Sips (1948), de Temkin (1940) e de Brunauer, Emmett e Teller, conhecido como modelo de BET (1938). Alguns desses modelos, como Freundlich, são empíricos e não possuem suporte teórico. Já outros modelos têm como base os parâmetros físicos, facilitando a sua utilização,

como as isotermas de Langmuir e BET, que representam a adsorção química e a física, respectivamente (WANG E GUO, 2020; NASCIMENTO *et al*, 2014).

3.4 ADSORVENTES

Materiais adsorventes devem ser porosos e com alta área superficial, com valor semelhante ou superior a $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, segundo Schneider e Rubio (2003). Além disso, o material deve ser composto de poros de diferentes tamanhos, garantindo um mecanismo cinético rápido; ou seja, que o adsorvato não leve muito tempo para penetrar nos poros para uma boa capacidade de adsorção (MOREIRA, 2010; ARAÚJO, 2018). De acordo com THOMMES *et al.*, (2015), a classificação de tamanhos de poros é feita da seguinte forma: 0-2 nm são microporos; 2-50 nm são mesoporos, e acima de 50 nm são os macroporos, sendo todos entre 0-100 nm classificados como nanoporos (THOMMES *et al.*, 2015). Na Figura 7, está representado em escala a ordem de grandeza dos diferentes tamanhos de poros.

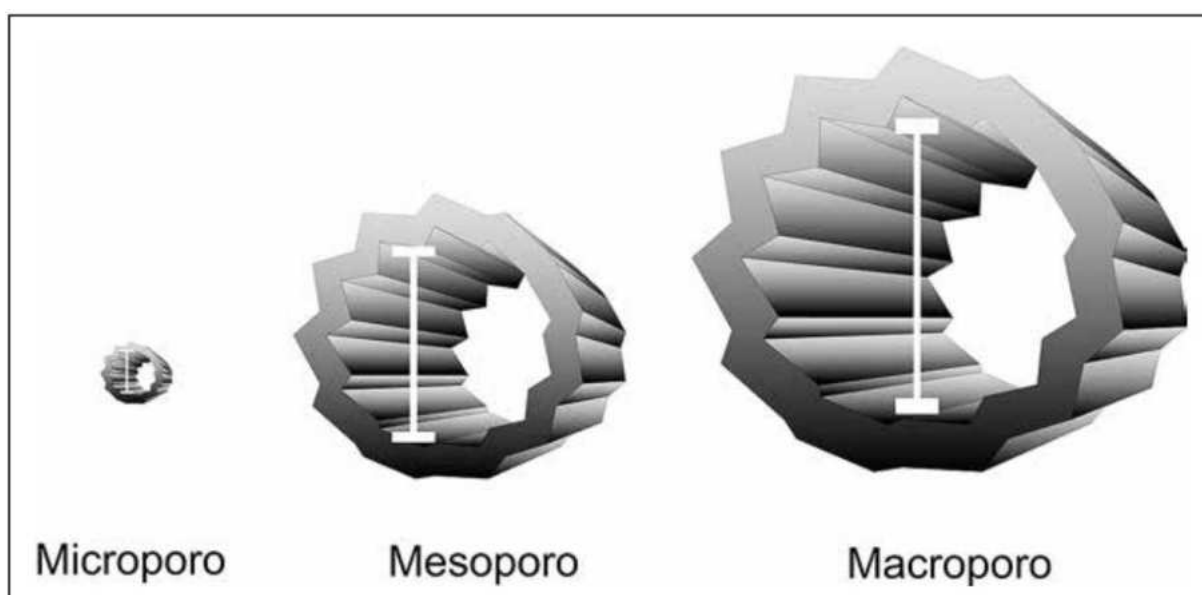


Figura 7: Diferentes tamanhos de poro, em escala. Fonte: NASCIMENTO *et al*, 2014.

Há no mercado muitos materiais adsorventes já sendo utilizados em diversos setores como indústria petroquímica, biológica e no controle de poluentes. Os mais utilizados e conhecidos pelo seu alto desempenho são as zeólitas, aluminas, sílica gel e carvão ativado (ARAÚJO, 2018).

Visando uma maior seletividade na adsorção de determinados compostos, os materiais adsorventes sólidos podem ser modificados através de processos químicos, por uma funcionalização da sua superfície porosa, sendo assim denominados de suporte. Um exemplo

de modificação química é a funcionalização do carvão ativado com grupamentos orgânicos básicos, como aminas, para o aumento da seletividade na captura de CO_2 , pela formação de ligações covalentes entre o grupo básico com o CO_2 que possui caráter ácido (OLIVEIRA, 2020).

3.5 CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é um material poroso, com alta capacidade de adsorver diversas substâncias, tanto gasosas quanto líquidas. Sua composição é majoritariamente constituída por átomos de carbono, com teor médio superior a 80%, além de pequenas porcentagens de heteroátomos como nitrogênio, hidrogênio, enxofre, elementos inorgânicos e oxigênio — sendo este último o segundo mais abundante, podendo variar entre 1% e 20%, a depender da matéria-prima utilizada e do processo de preparo. As matérias-primas mais comuns incluem madeira, casca de coco, açúcares, entre outras, e o preparo envolve etapas como carbonização, ativação e tratamentos complementares, como lavagem ácida para remoção de impurezas minerais (PEGO, 2016; INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA, 2017).

A estrutura do carvão ativado, representada na Figura 8, possui uma base microcristalina grafítica, com grupos irregulares de anéis penta e hexagonais, com formato curvo. O processo de ativação do carvão pode ser físico ou químico, e é responsável pela formação de novos poros e aumento do diâmetro dos já existentes (ARAÚJO, 2018).

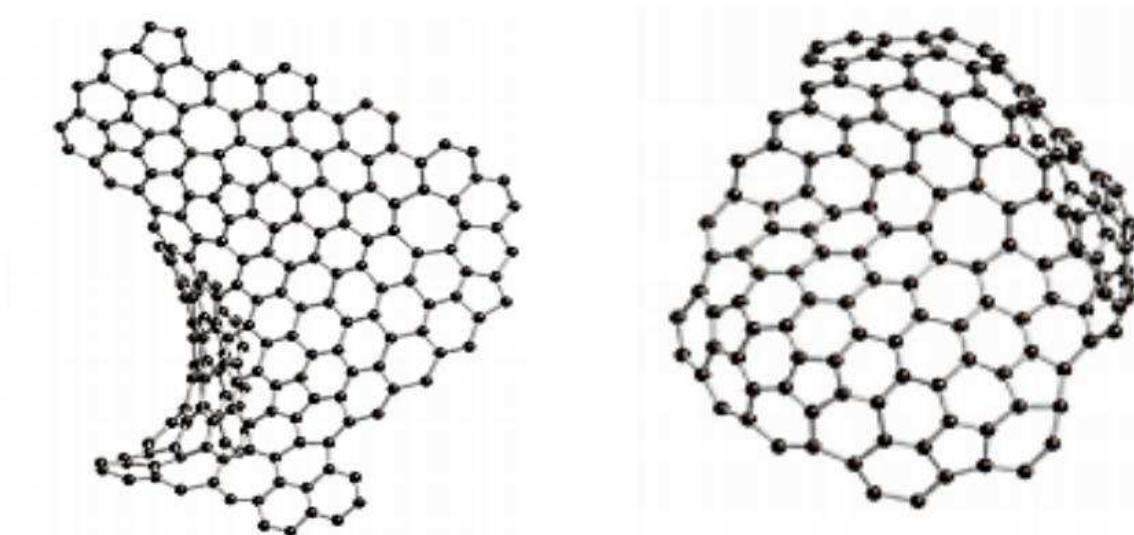


Figura 8: Estrutura do carvão ativado. Fonte: ARAÚJO, 2018.

O carvão ativado apresenta um bom desempenho na adsorção de CO_2 , tendo boa capacidade de adsorção em pressão ambiente, um mecanismo cinético favorável, além de

apresentar grande capacidade regenerativa (ARAÚJO, 2018; SHAFEEYAN, DAUD E HOUSHMAND, 2010). Em comparação com outros adsorventes, como as zeólitas, o carvão ativado é mais frequentemente escolhido por sua facilidade no processo de dessorção, que resulta maiores ciclos de utilização do adsorvente, devido suas forças relativamente moderadas na adsorção de gases (CAGLAYAN E AKSOYLU, 2013).

Apesar do carvão ativado já possuir alta capacidade de adsorção, as propriedades físicas e químicas da sua superfície podem ser modificadas, visando maior seletividade na adsorção do composto requerido. Essas modificações podem ocorrer por procedimentos de impregnação, oxidação e/ou tratamento térmico. Com isso, os grupos presentes na superfície do carvão ativado são alterados, mudando assim o comportamento de adsorção (CAGLAYAN E AKSOYLU, 2013).

3.6 QUITOSANA

A quitosana é um biopolímero β - (1 \rightarrow 4)-2-amino-2-desoxi-D-glucopiranosose, obtido através da reação de desacetilação da quitina. A Figura 9 apresenta a representação estrutural desse biopolímero, que contém a quitosana à esquerda da figura e a quitina residual à direita. A quitina é proveniente de exoesqueletos de crustáceos e outros animais marinhos, sendo considerada um dos maiores rejeitos da indústria de frutos do mar e o segundo polissacarídeo natural mais abundante da natureza, sendo a celulose o primeiro (OLIVEIRA, 2020; PENG et al., 2019).

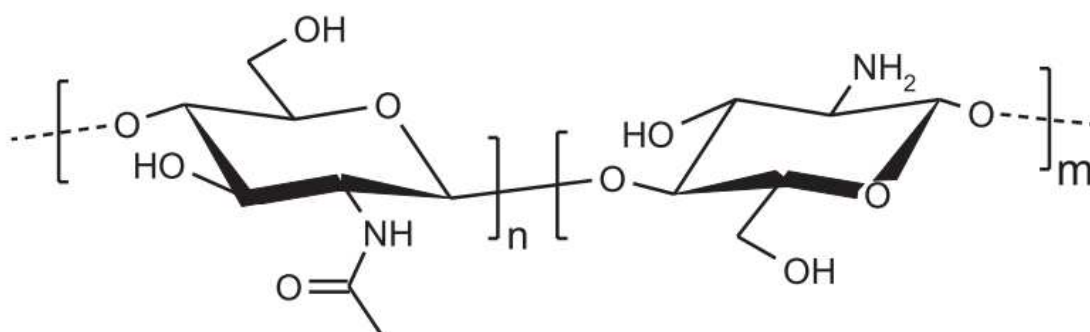


Figura 9: Estrutura da quitosana. Fonte: SILVA *et al*, 2006, adaptado.

Por apresentar um grupamento amina ($-NH_2$), o seu uso é de grande interesse na modificação química de materiais adsorvente, pois é uma possibilidade de substituir solventes sintéticos a base de amina, como a monoetanolamina, dado a quitosana ser um produto de fonte

natural, não-tóxica, renovável, biodegradável e de baixo custo. Suas aplicações abrangem diversas indústrias, como o tratamento de águas residuais, alimentos, cosméticos, agricultura e biomedicina (SILVEIRA et al., 2013; OLIVEIRA, 2020).

Na aplicação para captura de carbono, a impregnação de quitosana em suportes pode facilitar a adsorção da molécula de CO_2 , que possui caráter ácido, enquanto a quitosana apresenta grupamentos básicos como a amina ($-\text{NH}_2$), e hidroxila ($-\text{OH}$), que possuem pares de elétrons livres capazes de reagir com o CO_2 , havendo assim uma ligação covalente (OLIVEIRA, 2020; ARAÚJO, 2018). Outro benefício seria a redução de energia necessária para a regeneração dos suportes (KUMAR et al., 2018).

Na literatura, a quitosana vem sendo utilizada na funcionalização de diversos materiais adsorventes, visando aumentar a seletividade na captura de CO_2 . Alguns exemplos incluem a impregnação de quitosana em sílicas mesoporosas, conforme descrito por OLIVEIRA et al. (2022); o desenvolvimento de zeólitas funcionalizadas com quitosana, relatado por KUMAR et al. (2018); e a modificação de carvão ativado com quitosana, conforme estudo de PATKOOL et al. (2014). Em todos esses trabalhos, observaram-se maior capacidade de adsorção de CO_2 em comparação com os componentes puros.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 IMPREGNAÇÃO DO CARVÃO COM QUITOSANA

Os materiais utilizados estão listados na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1: Massas e volumes utilizados para impregnação de quitosana em carvão ativado nas concentrações desejadas.

MATERIAIS	Fabricante	Massa molar (g/mol)	Teor (%)
Ácido acético	VETEC	60,05	99,7
Hidróxido de sódio peletizado	VETEC	40,0	98

MATERIAIS	Fabricante	Cinzas (%)	Área superficial mínima (m^2/g)	Densidade aparente (g/cm^3)	Grau de desacetilação
Carvão ativado peletizado	Tecnocarbo	6	1000	0,48 a 0,52	-
Quitosana	Patense Agroecologia	-	-	-	91,29

Os suportes foram impregnados com quitosana em concentrações de 5, 10, 12,5 e 20% m/m de quitosana para 1g de carvão ativado (CA), sendo nomeadas de Q5CA, Q10CA, Q12,5CA e Q20CA, respectivamente. Para isso, primeiramente, a quitosana foi solubilizada em meio ácido, na concentração de 1,5% m/v de quitosana em solução aquosa de ácido acético 1% v/v, sob agitação magnética, até solubilização completa (Figura 10), conforme descrito na literatura (RAFIGH e HEYDARINASAB, 2017).



Figura 10: Solução de quitosana da amostra Q20CA em ácido acético. Fonte: Autoria própria.

A metodologia de impregnação do carvão ativado seguiu o procedimento descrito por RAFIGH e HEYDARINASAB (2017), com as seguintes adaptações: em um béquer de 250 mL foi pesado 1,00 g de carvão ativado comercial previamente macerado com auxílio de almofariz e pistilo; em seguida, adicionou-se 100,0 mL de água deionizada e a mistura foi agitada com bastão magnético por cerca de 1 minuto. (Figura 11).



Figura 11: Suspensão de 1g de carvão ativado em água deionizada. Fonte: Autoria própria.

Adicionou-se a quitosana solubilizada na suspensão de carvão ativado, agitou-se por cerca de um minuto, e a mistura foi levada para banho de ultrassom por 20 minutos, para induzir a quebra do empacotamento das cadeias de quitosana, tentando minimizar a obstrução dos poros do carvão ativado. A mistura foi mantida em aquecimento em banho de silicone por 4 h à 60 °C, com auxílio de placa de aquecimento e um termômetro. Em seguida, a suspensão foi levada para um banho de gelo por 1 hora. Para a sedimentação do sólido, levou-se a mistura para meio básico com 25,00 mL de NaOH 0,5 mol/L. Deixou-se a mistura em repouso até observar a sedimentação do sólido, descartou-se o sobrenadante, e realizou-se seguidas lavagens com água deionizada, até se obter pH neutro. Cada lavagem consistiu em adicionar nova porção de água, agitar a suspensão por 1 minuto, medir o pH com fita indicadora, aguardar a decantação do sólido e descartar o sobrenadante. Após esse procedimento, realizou-se uma filtração simples e o sólido obtido foi levado para secagem na estufa à 50 °C durante a noite. Algumas etapas da impregnação estão representadas na Figura 12 (a-d) a seguir.

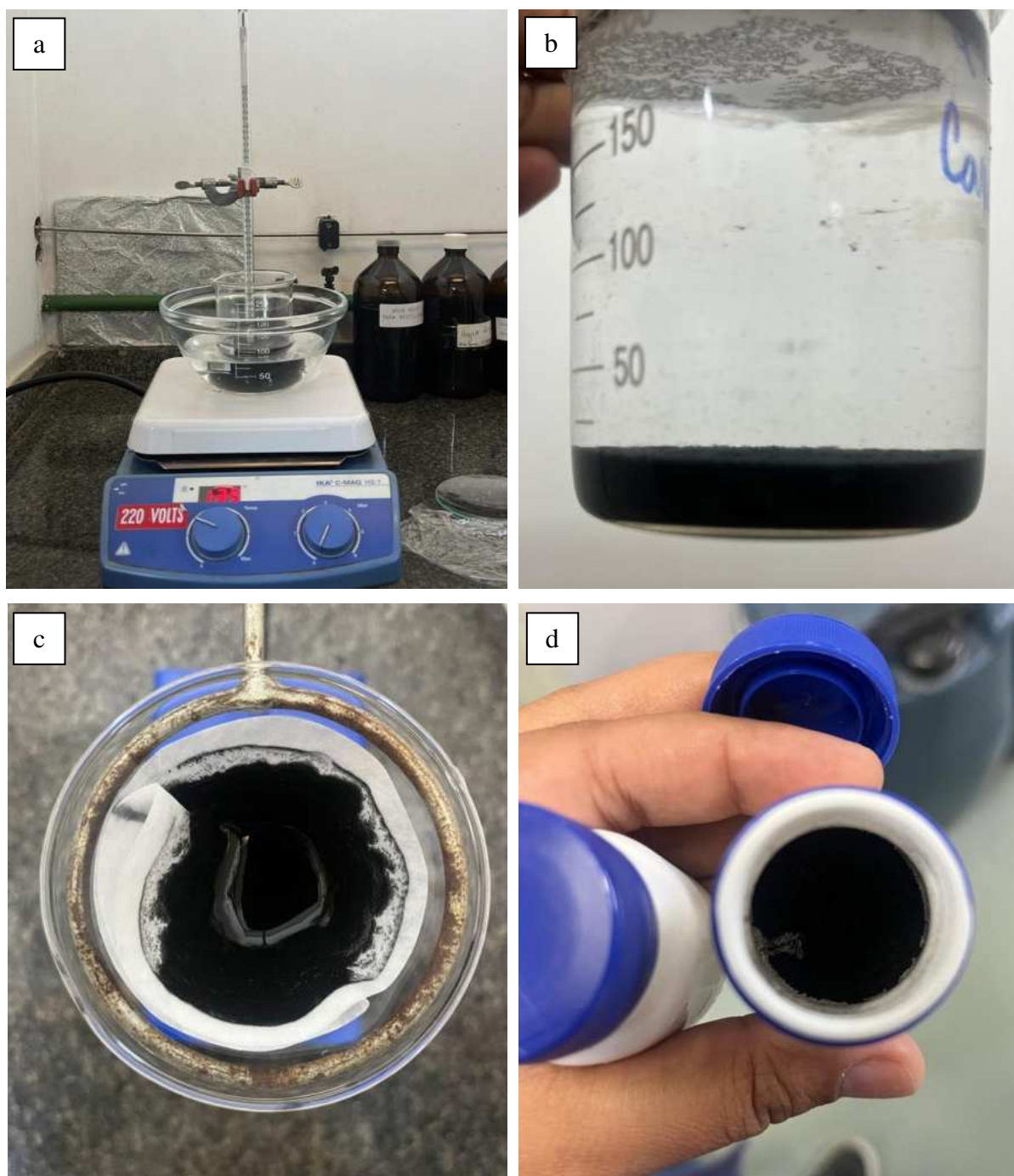


Figura 12: Etapas da impregnação de quitosana no carvão ativado. a) Sistema de aquecimento; b) Sólido decantado após adição da solução de NaOH; c) Filtração simples; d) Produto. Fonte: Autoria própria.

As massas e volumes utilizados para se obter as concentrações desejadas estão apresentadas na Tabela 2, assim como suas devidas nomenclaturas.

Tabela 2: Massas e volumes utilizados para impregnação de quitosana em carvão ativado nas concentrações desejadas.

NOMECLATURA	COMPOSIÇÃO (Massa de quitosana/1 g de suporte)	VOLUME ÁCIDO ACÉTICO 1% (mL)
Q5CA	0,0500	3,30
Q10CA	0,1000	6,70
Q12,5CA	0,1250	8,30
Q20CA	0,2000	13,30

4.2 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS

Os adsorventes impregnados com quitosana foram caracterizados por:

- Análise Termogravimétrica (TGA);
- Difração de Raios X (DRX);
- Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR);
- Análise Elementar (CNH);
- Fisissorção de N₂.

4.2.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Os ensaios de termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) foram realizadas utilizando um equipamento Shimadzu modelo TGA-50. Foram utilizadas aproximadamente 7 mg de amostra em um cadinho de platina a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 900 °C em atmosfera de N₂ com fluxo de 100 mL/min.

4.2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas no laboratório multiusuário de análise por Difração de Raio-X do Instituto de Química/UFRJ, no equipamento modelo Ultima IV – Rigaku, na montagem de Bragg-Brentano, operando com radiação de Cu-K α , voltagem de 40 kV e corrente igual a 20 mA, meio de varredura (2 θ) de 5° até 80° com passo de 0,02°.

4.2.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

As análises de espectroscopia ao infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas no Centro de Equipamentos Multiusuários do Instituto de Química (CEMIQ). Os espectros foram obtidos por um espectrofotômetro FT-IR Shimadzu IRAffinity1 utilizando pastilhas de KBr na região de 400 a 4000 cm⁻¹.

4.2.4 ANÁLISE ELEMENTAR (CHN)

A análise elementar foi realizada no Centro Analítico de Instrumentação da Universidade de São Paulo – Central Analítica/USP, utilizando o analisador elementar – Perkin Elmer 2400 series ii, onde a amostra foi queimada para medir a porcentagem de massa de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

4.2.5 FISISSORÇÃO DE N₂

A análise das propriedades texturais dos adsorventes foi realizada utilizando um equipamento Micromeritics A.S.A.P. (*Accelerated Surface Area and Porosimetry*) 2020. As amostras foram pré-tratadas a 150 °C durante 10 horas sob vácuo para retirada de umidade adsorvida. Foram obtidas isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a -196 °C, em pressões relativas de nitrogênio variando de $0 < P/P_0 < 1$.

As isotermas de adsorção e dessorção por variação de pressão parcial de N₂ foram utilizadas para obtenção dos valores de área superficial pelo método BET e volume de poro, obtido pelo método BJH.

4.3 ENSAIO DE ADSORÇÃO DE CO₂

Foram realizados os ensaios de adsorção de CO₂ dos adsorventes por gravimetria em unidade termoprogramável no Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos, Biomassa e Catálise - LARHCO/UFRJ.

Foi preparado um aparato experimental em formato em “U”, no qual se adicionou lã de quartzo (SiO₂) na região de maior diâmetro do reator. A lã de quartzo atuou como suporte físico, permitindo que o material adsorvente permanecesse alocado acima dela, conforme ilustrado na Figura 13.

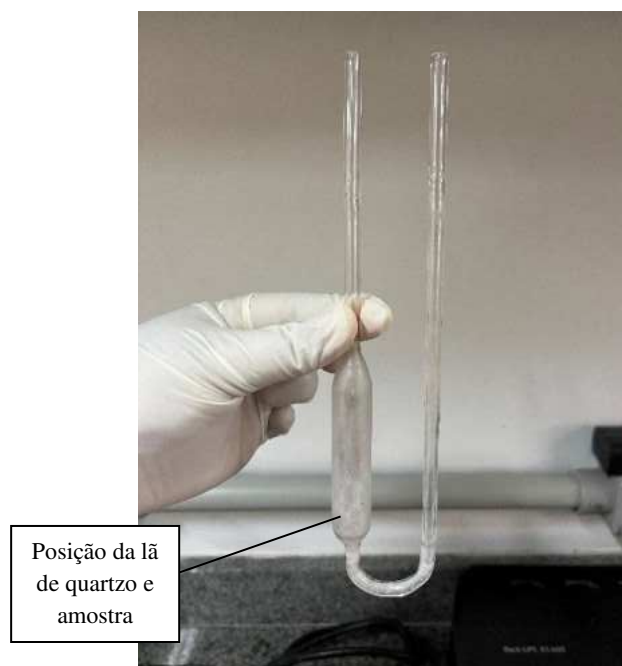


Figura 13: Reator. Fonte: Autoria própria.

Esse aparato foi pesado em uma balança analítica Shimadzu AUW320 antes da adição da amostra. Pesou-se, com auxílio de uma navícula de vidro, 0,050 g de amostra, que foi adicionada no aparato, e depois pesado novamente. Em seguida, o reator foi levado para a unidade termoprogramável, onde a amostra foi tratada para remoção de umidade, sob as condições de 150 °C, com rampa de temperatura de 10 °C/min, e fluxo de Argônio de 30 mL/min durante 1 hora. Após resfriamento até aproximadamente 30 °C direcionou-se um fluxo de 30 mL/min de CO₂ puro pela amostra durante 1 hora, em temperatura ambiente. Em seguida, o aparato foi pesado novamente, obtendo-se a massa da amostra com CO₂ adsorvido. Para determinar a massa após o tratamento da amostra, retornou-se com o reator para o equipamento, onde a amostra foi mantida sob fluxo de Argônio de 30 mL/min até atingir a temperatura de 150 °C, em uma rampa de 10 °C/min, para desorver o CO₂, e o aparato foi pesado novamente. Esse procedimento foi realizado com o intuito de minimizar erros na avaliação da adsorção de CO₂, como o desprendimento do gás durante a pesagem.

A corrente de gás obtida após a passagem pelo reator foi qualificada usando um espectrômetro de massas da *Hiden*. Foram observados os sinais relativos às razões massa/carga 14 (nitrogênio), 18 (água), 28 (nitrogênio e monóxido de carbono), 40 (argônio) e 44 (gás carbônico).

A esquematização do equipamento está representada na Figura 14.

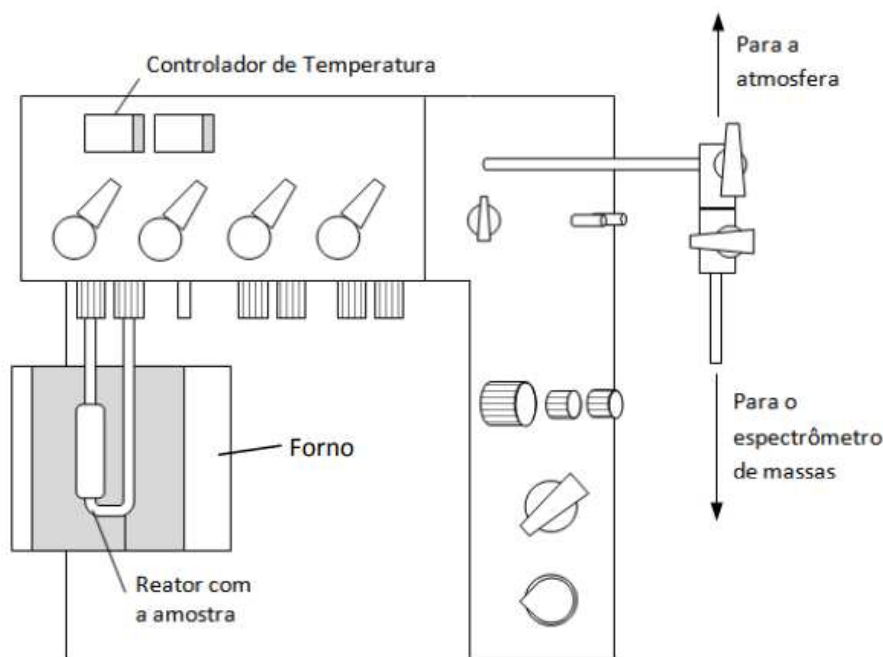


Figura 14: Esquema da unidade de Termoprogramável. Fonte: COSTA, 2012, adaptado.

4.4 ANÁLISE DE ADSORÇÃO DE CO₂ POR FTIR *IN SITU*

As análises foram realizadas em equipamento da Shimadzu, IRAffinity1, com acessório de refletância difusa e detector de mercúrio, cádmio e telureto (MCT), resfriado com nitrogênio líquido.

Inicialmente, a amostra foi submetida a um tratamento térmico a 150 °C por 30 minutos sob fluxo contínuo de N₂ a 50 mL/min, com o objetivo de remover espécies adsorvidas, como CO₂ atmosférico e umidade. Em seguida, a célula de amostra foi resfriada até 25 °C, mantendo o fluxo de N₂, e foi realizado um primeiro espectro de referência (background) da amostra tratada.

Após essa etapa, a amostra foi exposta a fluxo de CO₂ puro a 50 mL/min durante 30 minutos, promovendo a saturação da superfície com o gás. Ao final do período de exposição, foi registrado um novo espectro, com o intuito de identificar as bandas características das espécies formadas na superfície em presença de CO₂.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 IMPREGNAÇÃO DO CARVÃO COM QUITOSANA

Os materiais adsorventes finais apresentaram aparência semelhante à do carvão ativado original, caracterizando-se como um sólido em pó fino de coloração preta. A massa dos sólidos obtidos e o rendimento do processo de impregnação estão apresentados na tabela 3.

Tabela 3: Rendimento final da impregnação do carvão ativado com quitosana.

Materiais	Massa carvão ativado (g)	Massa quitosana (g)	Massa final material adsorvente (g)	Rendimento (%)
Q5CA	1,0112	0,0494	0,9080	85,60
Q10CA	1,0394	0,1018	1,1010	96,50
Q12,5CA	1,0013	0,1255	0,9191	81,60
Q20CA	1,0011	0,2050	0,9819	81,40

O cálculo do rendimento foi feito considerando a soma das massas iniciais de carvão ativado e de quitosana utilizados, em razão de ocorrer uma impregnação e não uma reação entre os materiais. Os resultados obtidos foram acima de 80% de rendimento, com máxima de 96% no produto Q10CA. Esses valores podem ser explicados por perdas no procedimento, por ser um processo manual, e devido o carvão ser um pó fino, dificultando principalmente a etapa de filtração do produto.

5.2 CARACTERIZAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO

5.2.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG)

A análise termogravimétrica é uma técnica utilizada para estudar o comportamento do material, observando a variação de massa em função do aumento da temperatura. Essa variação de massa pode ocorrer devido a vários processos, como decomposição, volatilização de componentes, reações de oxidação e redução e estabilidade da amostra. Já a termogravimetria derivada (DTG) é a taxa de variação dessa perda de massa em função da temperatura, que informa com mais detalhes a temperatura exata dos eventos térmicos (SCALIZE et al., 2021; DENARI E CAVALHEIRO, 2012).

A Figura 15 apresenta as curvas de TGA e DTG do carvão ativado puro. Observam-se dois eventos distintos de perda de massa: o primeiro ocorre entre 20 e 110 °C, sendo atribuído à eliminação da água fisicamente adsorvida, correspondendo a aproximadamente 27% da massa total da amostra. O segundo evento ocorre entre 500 e 700 °C, sendo relacionado à decomposição térmica da matriz carbonácea do carvão ativado, resultando em uma perda de massa de cerca de 66% (SCALIZE et al., 2021).

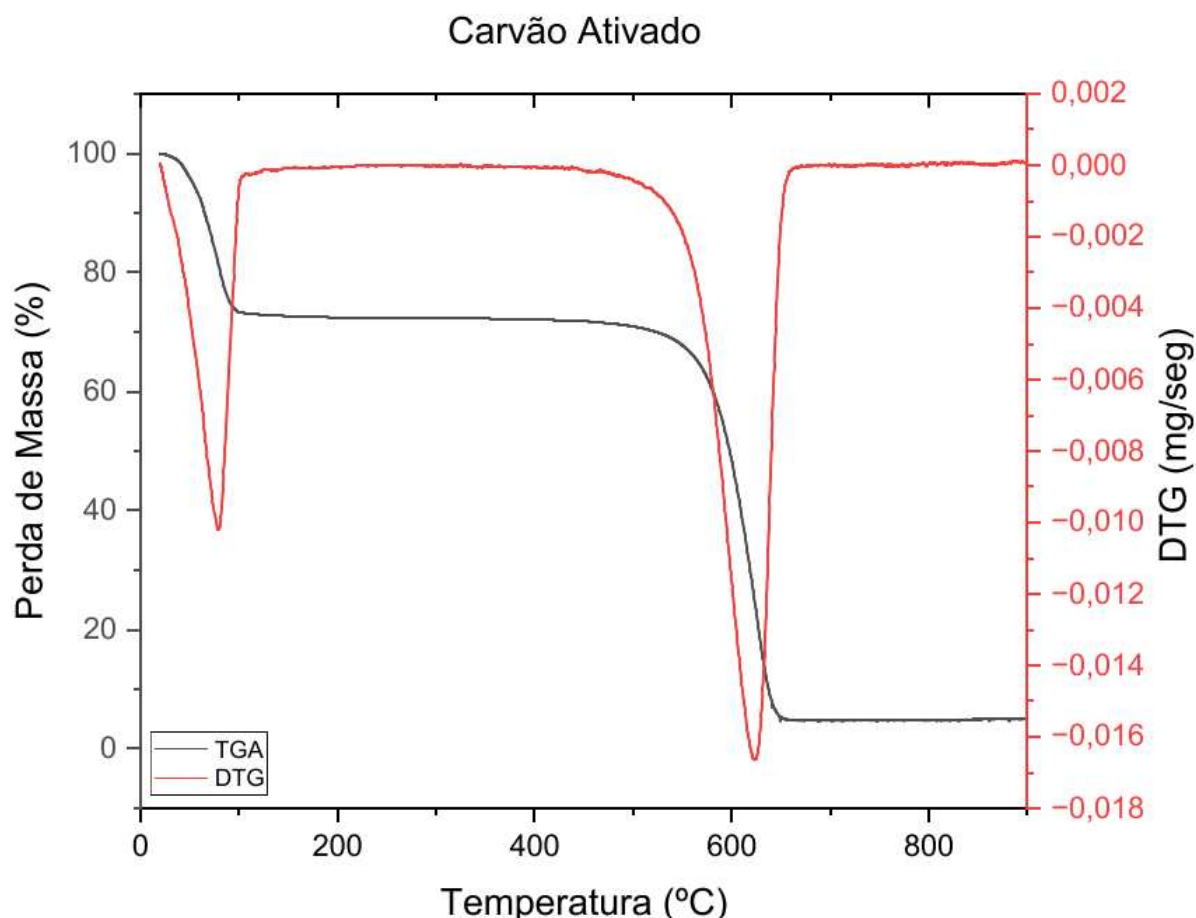


Figura 15: TGA e DTG do Carvão Ativado puro.

A Figura 16 apresenta as curvas de TGA e DTG da quitosana pura, nas quais se identificam três eventos distintos de perda de massa. O primeiro ocorre desde o início do ensaio até aproximadamente 110 °C, com uma perda de massa em torno de 12%, atribuída à eliminação da água residual. Esse comportamento é característico de polissacarídeos, como a quitosana, que possuem elevada afinidade por água e são facilmente hidratáveis (OLIVEIRA, 2012; NETO, 2005).

O segundo começa em 200° até 400 °C, correspondendo à decomposição térmica, à desidratação residual, à desacetilação e à despolimerização da quitosana, representando cerca de 59 % de massa do polímero. O terceiro evento de perda de massa está relacionado com às reações de decomposição residual, sendo cerca de 27% de massa (BRITTO, 2007; NETO, 2005).

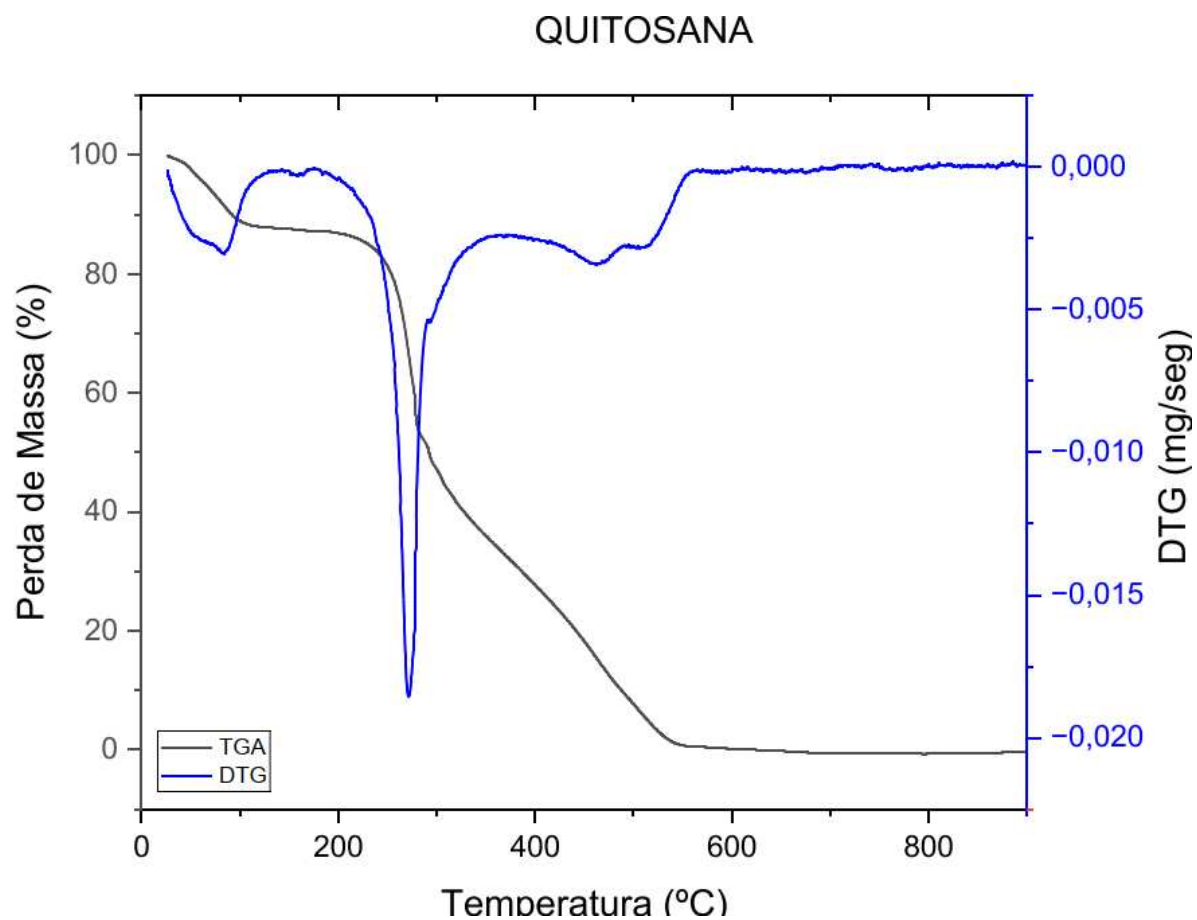


Figura 16: TGA e DTG da Quitosana pura.

A Figura 17 apresenta as curvas de TGA e DTG dos materiais adsorventes impregnados com quitosana, seguida da Tabela 4 com os resultados de perda de massa, separados pelos eventos observados em determinadas faixas de temperatura.

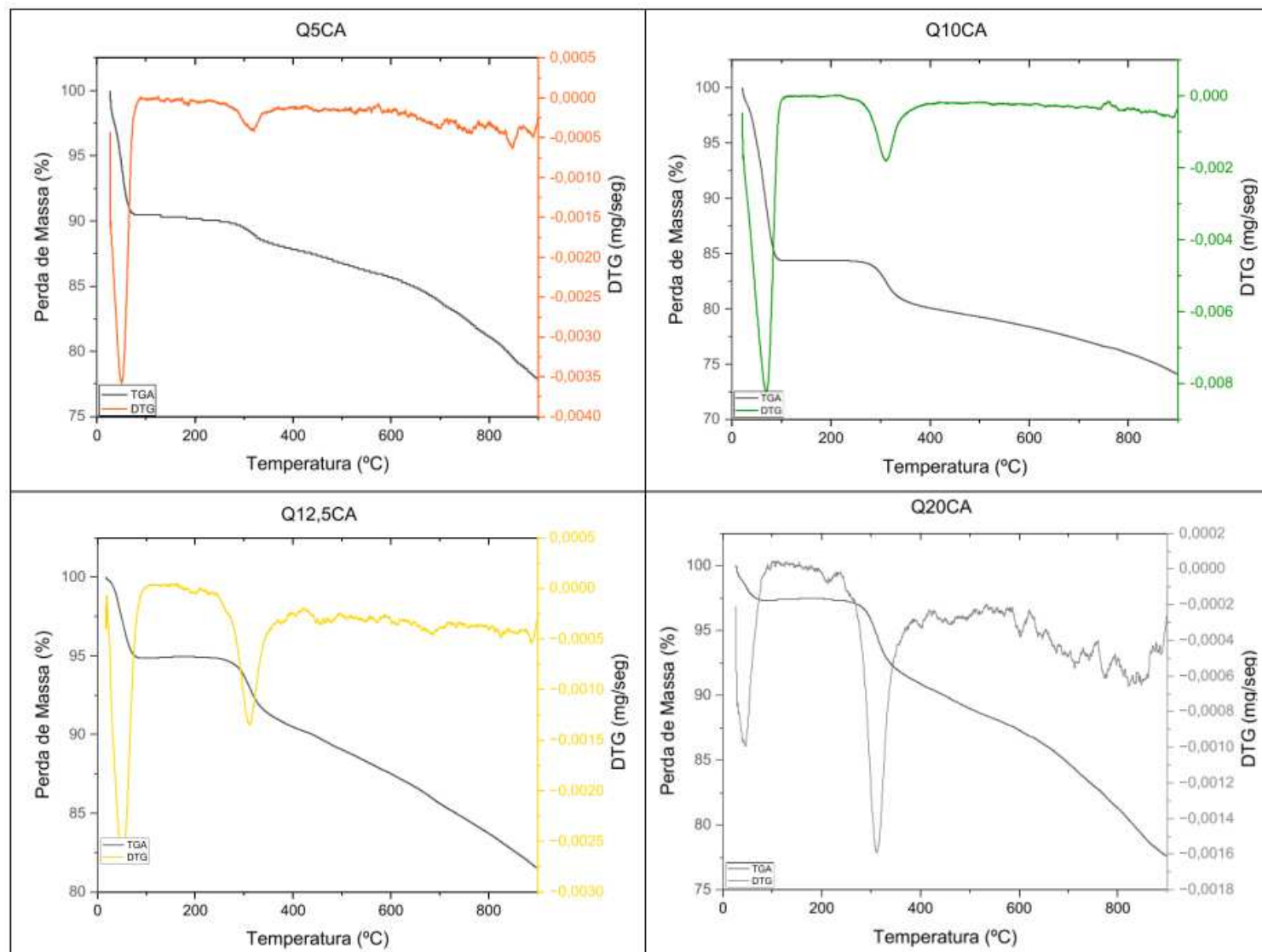


Figura 17: TGA e DTG dos materiais adsorventes produzidos.

Tabela 4: Perda de massa dos materiais adsorventes produzidos e do carvão ativado e quitosana puros.

Material	Evento	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de massa (%)
CA	1°	20 - 110	27
	2°	500 - 700	66
	3°	-	-
QUITOSANA	1°	20 - 110	11,7
	2°	200 - 400	59,1
	3°	400 - 900	27,7
Q5CA	1°	20 - 110	9,55
	2°	200 - 450	2,90
	3°	400 - 900	9,90
Q10CA	1°	20 - 110	15,6
	2°	200 - 450	4,70
	3°	400 - 900	6,0
Q12,5CA	1°	20 - 110	5,15
	2°	200 - 500	5,90
	3°	400 - 900	9,0
Q20CA	1°	20 - 110	2,60
	2°	200 - 500	8,45
	3°	400 - 900	8,40

No segundo evento dos materiais impregnados, que corresponde à decomposição do material orgânico, o valor foi aumentado, conforme o aumento do teor de quitosana, confirmando o sucesso da impregnação.

Para comparar o teor teórico de quitosana com o experimental, o resultado obtido na perda de massa do segundo evento das análises de TGA foi dividido pelo percentual equivalente da perda de massa da quitosana pura, de 59,1%. Os resultados estão representados na Tabela 5.

Tabela 5: Avaliação do valor teor teórico e experimental de quitosana, por análise termogravimétrica.

Materiais	Teor teórico de quitosana (%)	Perda de massa equivalente a quitosana pura (%)	Teor experimental de quitosana (%)
Q5CA	5,0	2,9	4,9
Q10CA	10,0	4,7	7,95
Q12,5CA	12,5	5,9	10,0
Q20CA	20,0	8,45	14,3

A partir da Tabela 5, observa-se que o teor experimental de quitosana impregnada nos suportes foi inferior ao valor teórico estimado. Esse desvio pode ser atribuído à possível limitação da impregnação nas maiores concentrações. Nota-se ainda uma tendência de menor eficiência de impregnação nas amostras com concentrações mais elevadas de quitosana: enquanto na menor concentração (5% m/m) foi alcançado 98% do valor teórico, na maior (20% m/m) apenas 71% foram efetivamente impregnados.

5.2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A difração de raios X (DRX) baseia-se na interação entre a radiação incidente e os elétrons dos átomos de um material, resultando em espalhamento coerente. Quando os átomos estão organizados de forma periódica, como em estruturas cristalinas, a radiação é difratada em direções específicas que obedecem à Lei de Bragg (Equação 3). Essa condição permite a identificação de planos cristalinos e a análise da estrutura do material já que os materiais cristalinos difratam mais que materiais amorfos e, conseqüentemente, apresentam alta intensidade relativa. Por isso, picos são gerados quando materiais cristalinos são analisados, enquanto bandas são obtidas ao analisarmos materiais amorfos (GOBBO, 2003; SILVA, *et al.*, 2019).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Eq. 3}$$

Em que **n** é a ordem de difração, **λ** o comprimento de onda, **d** a distância entre planos e **θ** o ângulo de incidência do raio de luz (GOBBO, 2003).

Nas Figura 18 e 19 estão representados os difratogramas das amostras de quitosana e carvão ativado puros, respectivamente.

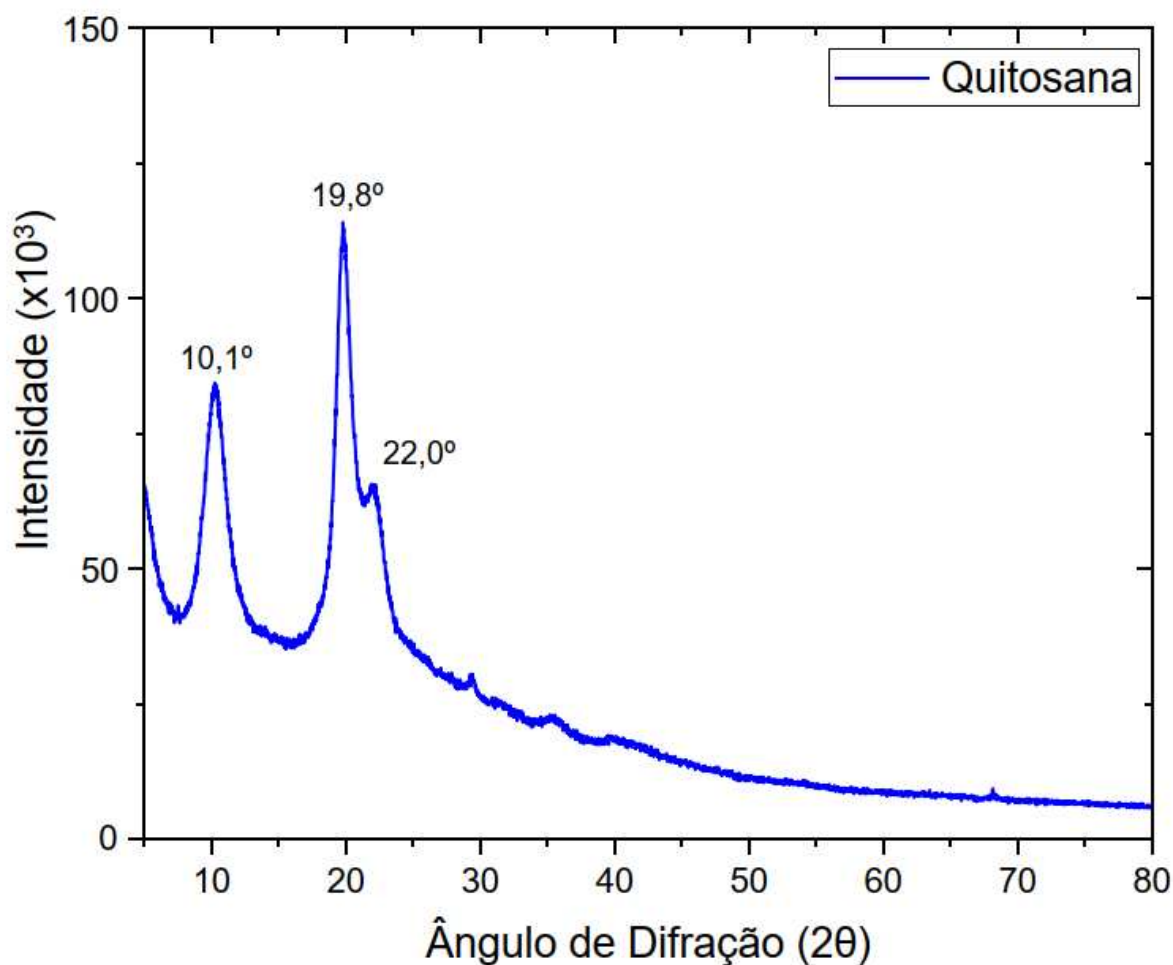


Figura 18: Difratoograma da quitosana pura.

Na Figura 18, no difratograma da quitosana, pode ser observado um pico de menor intensidade em $2\theta = 10,1^\circ$, referente ao plano (0 2 0), e outro pico com maior intensidade, característico da fase cristalina da quitosana em $2\theta = 19,8^\circ$ associado ao plano cristalográfico (2 0 0). Esses picos podem estar relacionados as ligações de hidrogênio inter e intramoleculares dos grupos amino livres da quitosana. Também é possível observar o pico em $2\theta = 22,0^\circ$, que pode ser associado à reflexão do plano (2 0 2). Sendo a linha abaixo desses picos relacionada a parte amorfa, indicando que a quitosana é um material semicristalino. Essas características se devem pela organização considerável em sua estrutura, que ocorre por fortes interações intermolecular e intramolecular entre grupos amina, amida, álcool e outros grupos funcionais da molécula que realizam ponte de hidrogênio (OLIVEIRA, 2012).

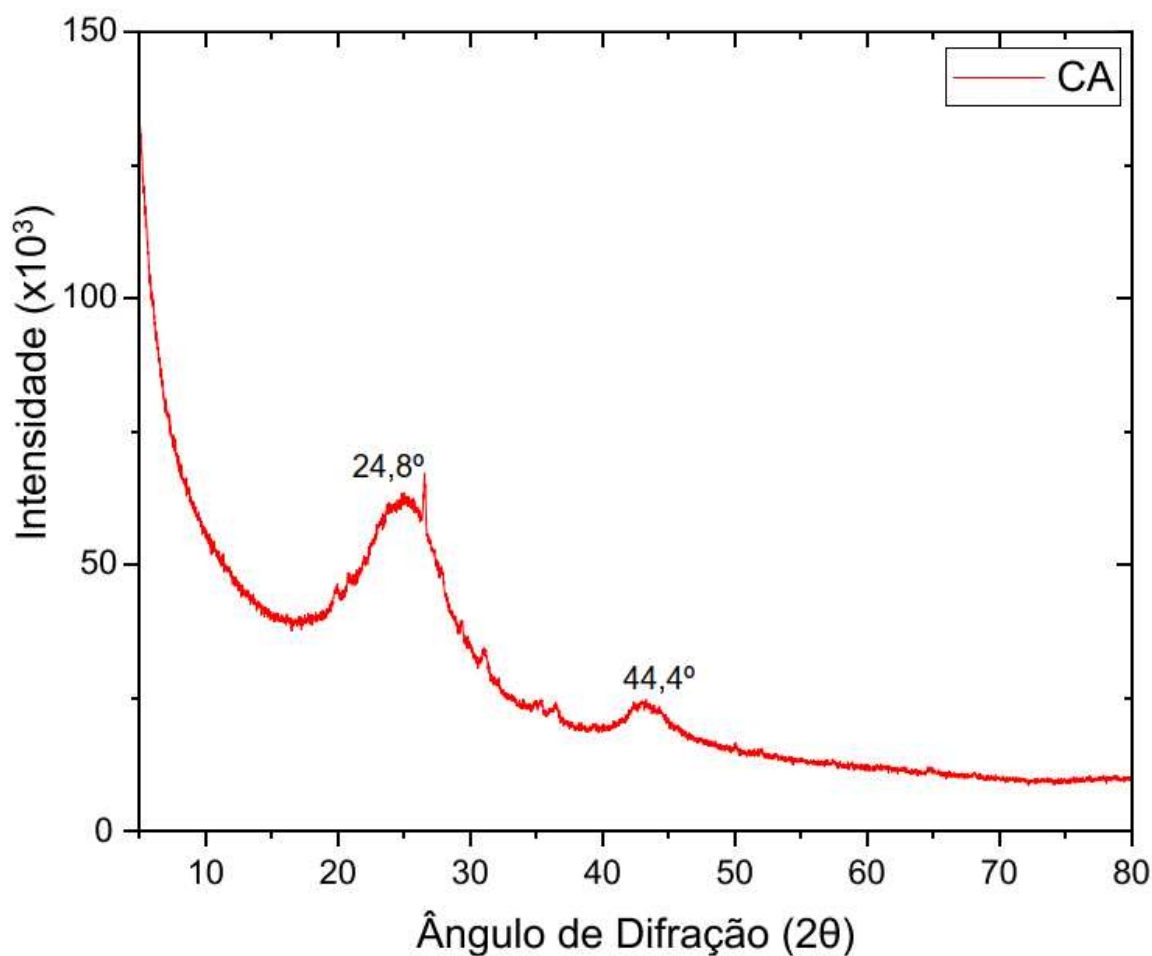


Figura 19: Difratograma do Carvão ativado puro.

Já na Figura 19, a amostra do carvão ativado mostra que o carvão ativado é um material amorfo, com picos largos em $2\theta = 24,8$ e $2\theta = 44,4$, correspondente as reflexões nos planos hkl (0 0 2) e (1 0 1), respectivamente, que sugere a presença de um material predominantemente amorfo, como o carvão ativado, cujas características estruturais são típicas de uma organização turbostrática. Essa estrutura é composta por planos de carbono dispostos de forma desordenada, semelhantes a fitas entrelaçadas, características dos microcristalitos do tipo grafítico (BENTES, 2017). No entanto, também foram identificados alguns picos correspondentes a fases cristalinas, possivelmente associados a estruturas superficiais, como sais ou minerais residuais. (SILVA, *et al.*, 2019).

Na Figura 20 está compilado os difratogramas de todas as amostras, puras e impregnadas, para comparação. Pode-se observar a predominância amorfa do carvão ativado, que está em maior quantidade nos materiais impregnados, e um pequeno pico característico da quitosana,

em torno de $2\theta = 20^\circ$, mais bem observado na amostra Q20CA, com foco no 2θ entre 5° e 50° . (Figura 21)

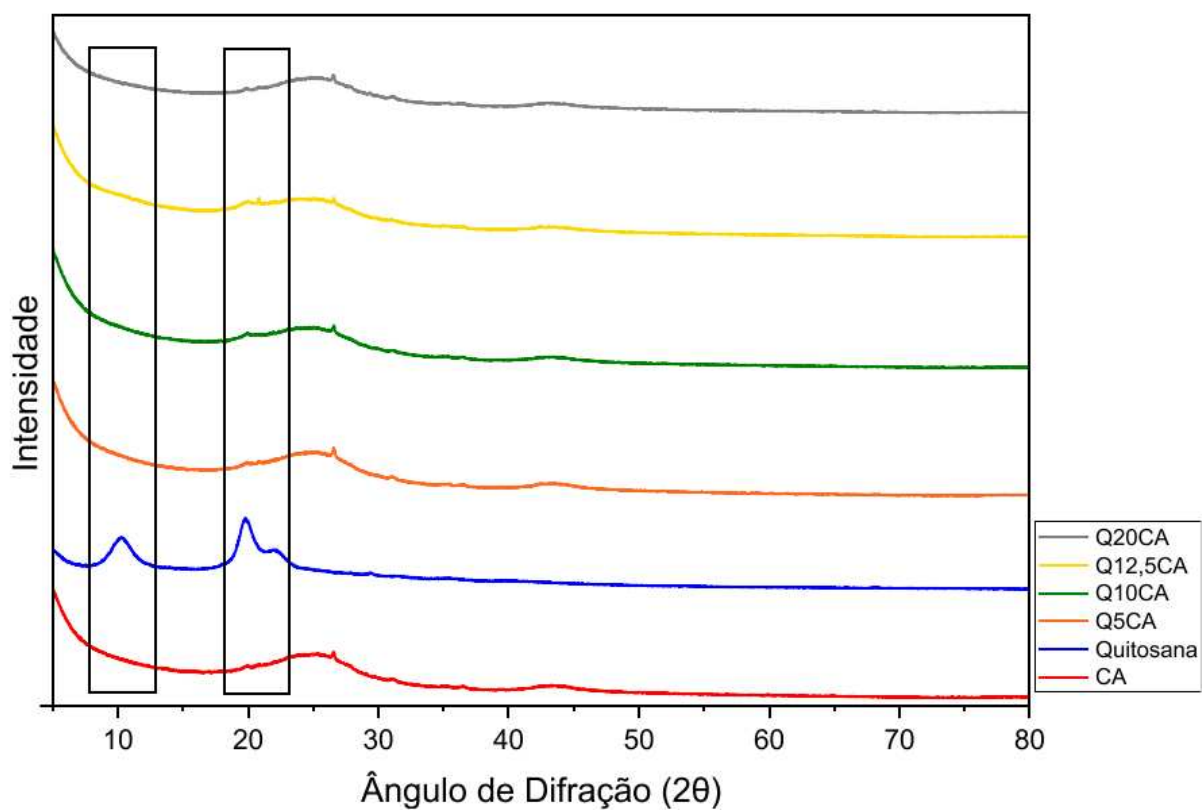


Figura 20: Difrátogramas do Carvão Ativado e Quitosana puros, e dos materiais impregnados.

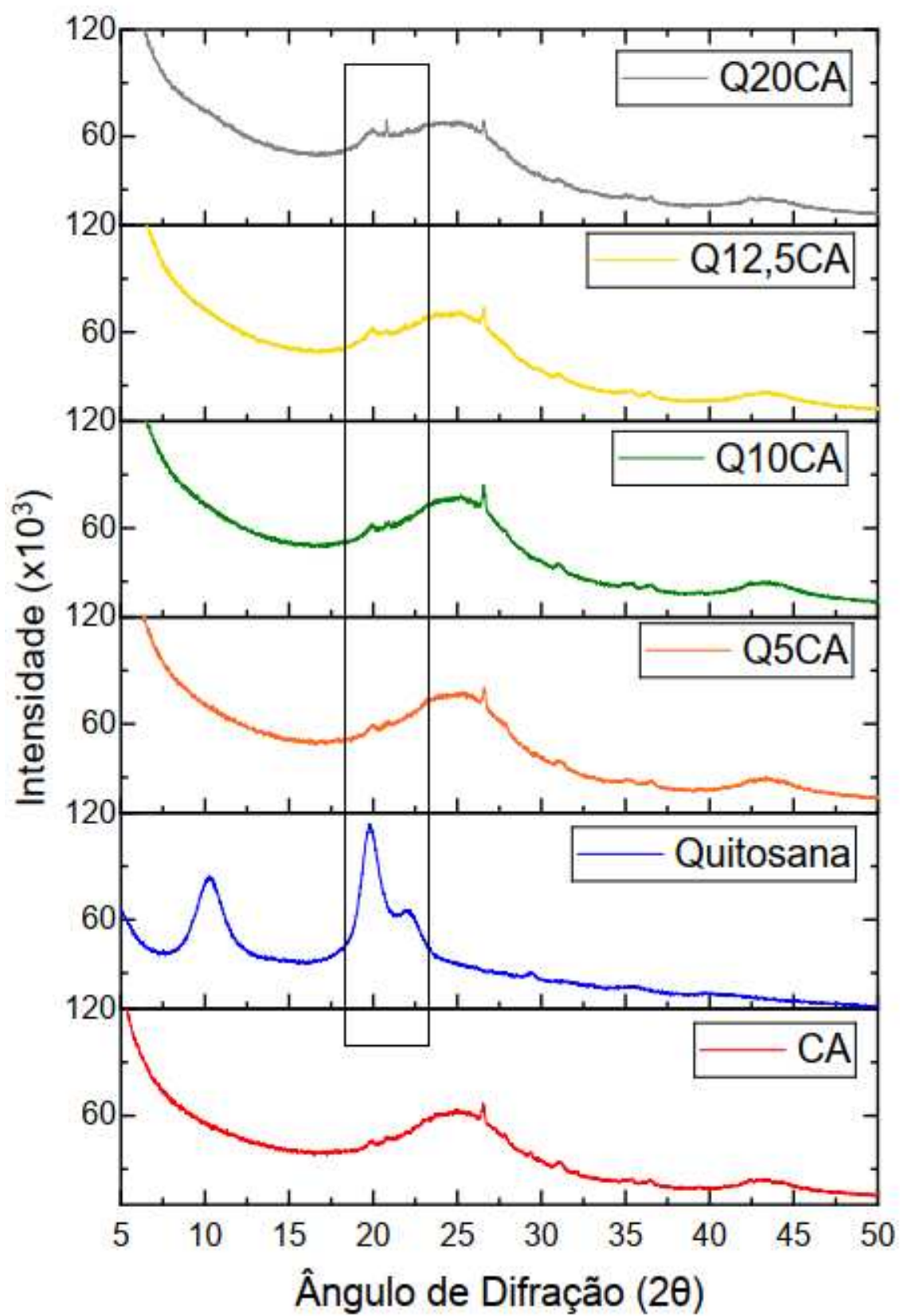


Figura 21: Difratomogramas do Carvão Ativado e Quitosana puros, e dos materiais impregnados ampliado.

5.2.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Com a técnica de espectroscopia é possível obter informações estruturais de uma molécula, pois a absorção de cada tipo de ligação se encontra apenas em determinada região específica no espectro vibracional, funcionando como impressões digitais das moléculas (PAVIA *et al*, 2010).

O carvão ativado possui em sua superfície grupos funcionais ácidos e hidroxilas (OH), e na Figura 22 é mostrado em seu espectro vibracional uma banda de absorção intensa em 3445 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento da ligação O-H, bandas de alongamento assimétrico e simétrico dos grupos CH_2 em torno de 2880 cm^{-1} . A banda em 1654 cm^{-1} é atribuída ao grupo carbonila do ácido carboxílico. A faixa observada entre 1429 e 1322 cm^{-1} é atribuído ao alongamento do anel aromático C-C e aos seus modos de anel. As bandas em torno de 1087 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de alongamento C-O. (SILVA *et al.*, 2021; CARDOSO, 2012).

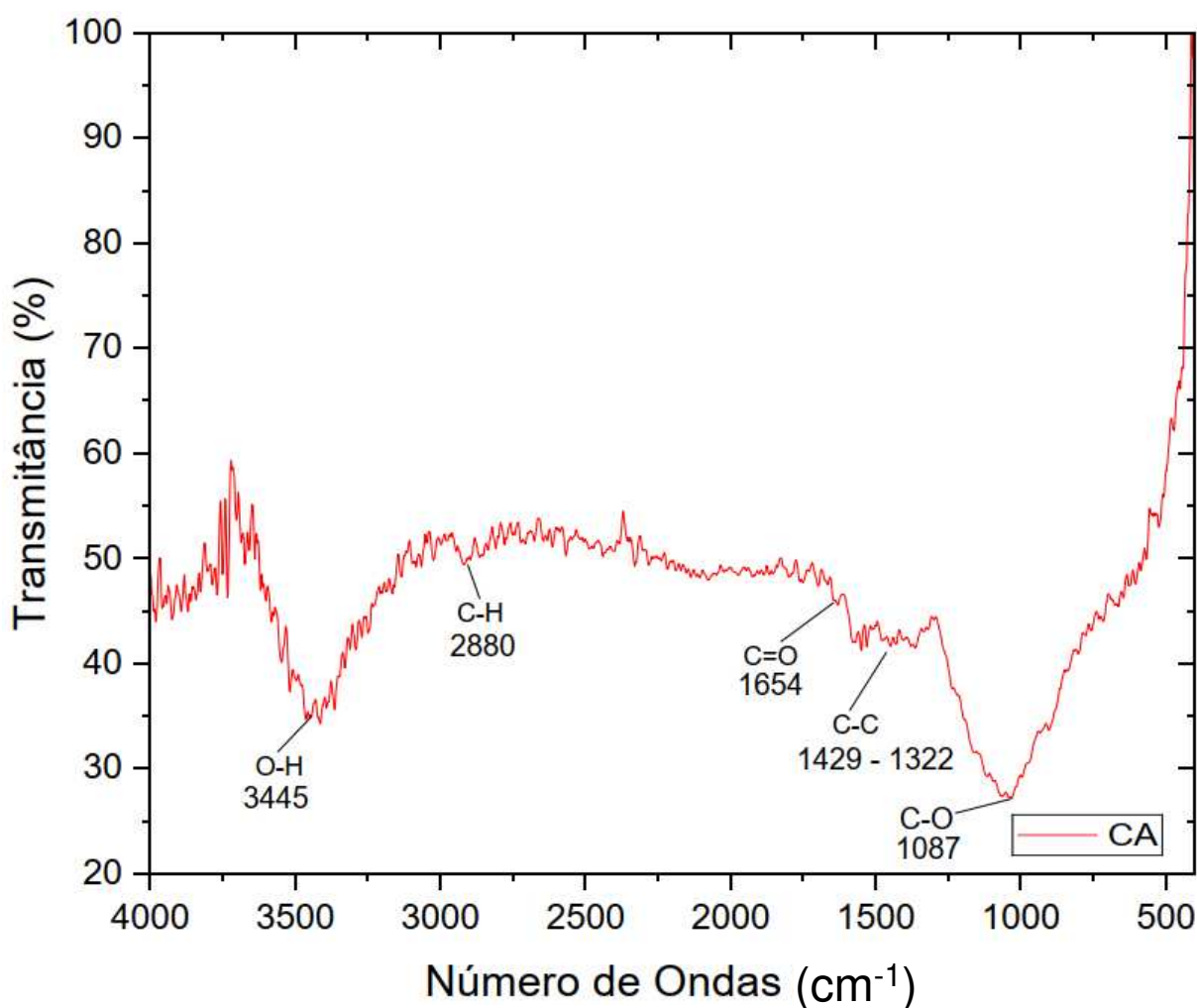


Figura 22: Espectro de Infravermelho Carvão Ativado puro.

Já a quitosana apresenta várias bandas de absorção, representadas na Figura 23, sendo as principais: a banda de estiramento axial de OH em 3445 cm^{-1} , a qual aparece sobreposta à banda de estiramento N-H em 3290 cm^{-1} ; As bandas de absorção em torno de 2880 cm^{-1} que podem ser atribuídas ao alongamento simétrico e assimétrico C-H; deformação axial de C = O de amida (próximo a 1654 cm^{-1}); deformação angular de N-H (aproximadamente 1596 cm^{-1}); Em 1463 cm^{-1} há o estiramento proveniente do grupo C-N e a flexão CH_2 e as deformações simétricas CH_3 que foram confirmadas pela presença de bandas em 1429 e 1380 cm^{-1} , respectivamente; para as deformações referentes ao grupo C-H são observadas pequenas bandas em 1322 cm^{-1} ; as bandas em 1153 e 1080 cm^{-1} correspondem ao alongamento C-O; e as bandas de estruturas polissacarídicas em 890 cm^{-1} referente ao grupamento β - (1,4) glicosídico na quitosana. (PENG et al., 2019; QUEIROZ, et al., 2015).

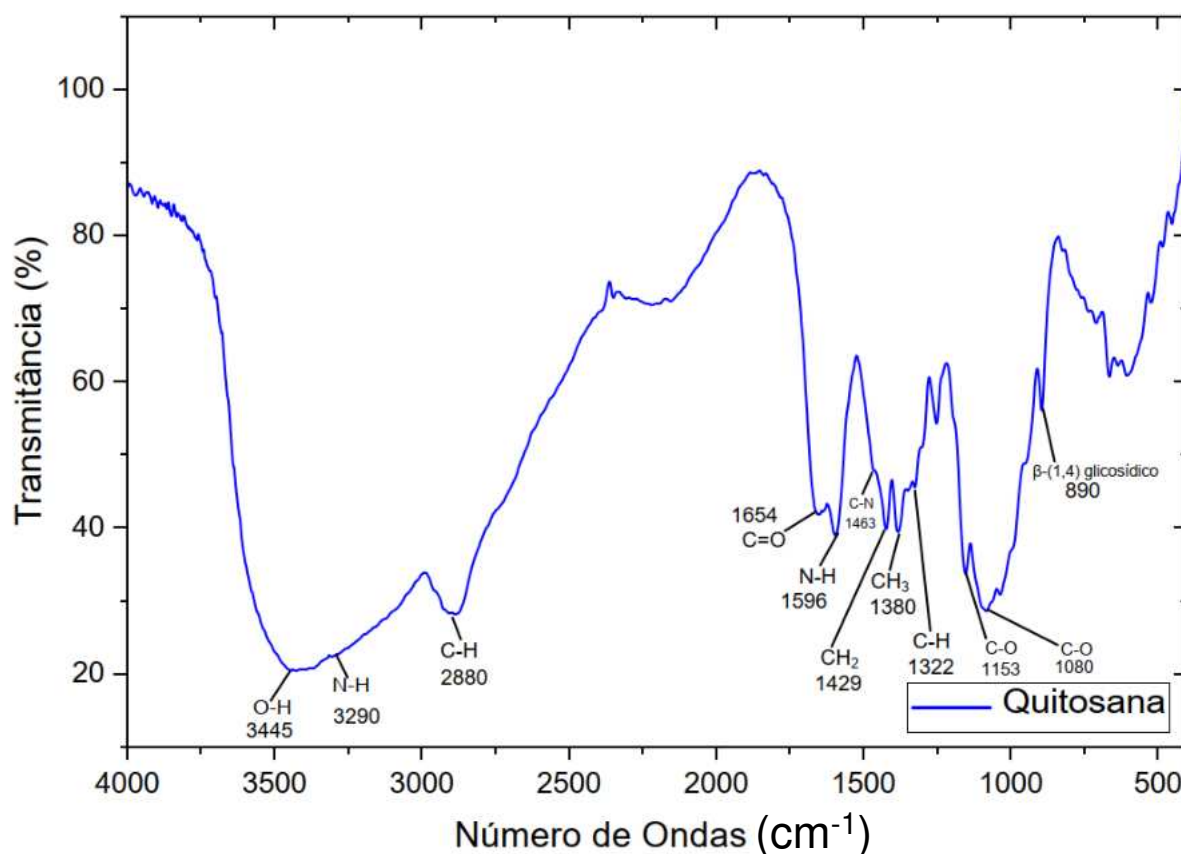


Figura 23: Espectro de Infravermelho Quitosana pura.

A Figura 24a representa o compilado dos espectros obtidos da análise das amostras de carvão impregnadas com quitosana nas diferentes concentrações, assim como o espectro do carvão ativado e quitosana puros. E na Figura 24b, são apresentados os espectros com realce na região de 400 a 1700 cm^{-1} para melhor visualização. Na Figura 24a, todos os picos representados estão presentes tanto na quitosana e CA puros, conforme citados anteriormente, observando que

os picos relacionados a quitosana nas amostras Q5CA, Q10CA, Q12,5CA e Q20CA possuem baixa intensidade, levando em consideração a quantidade de quitosana impregnada em cada amostra.

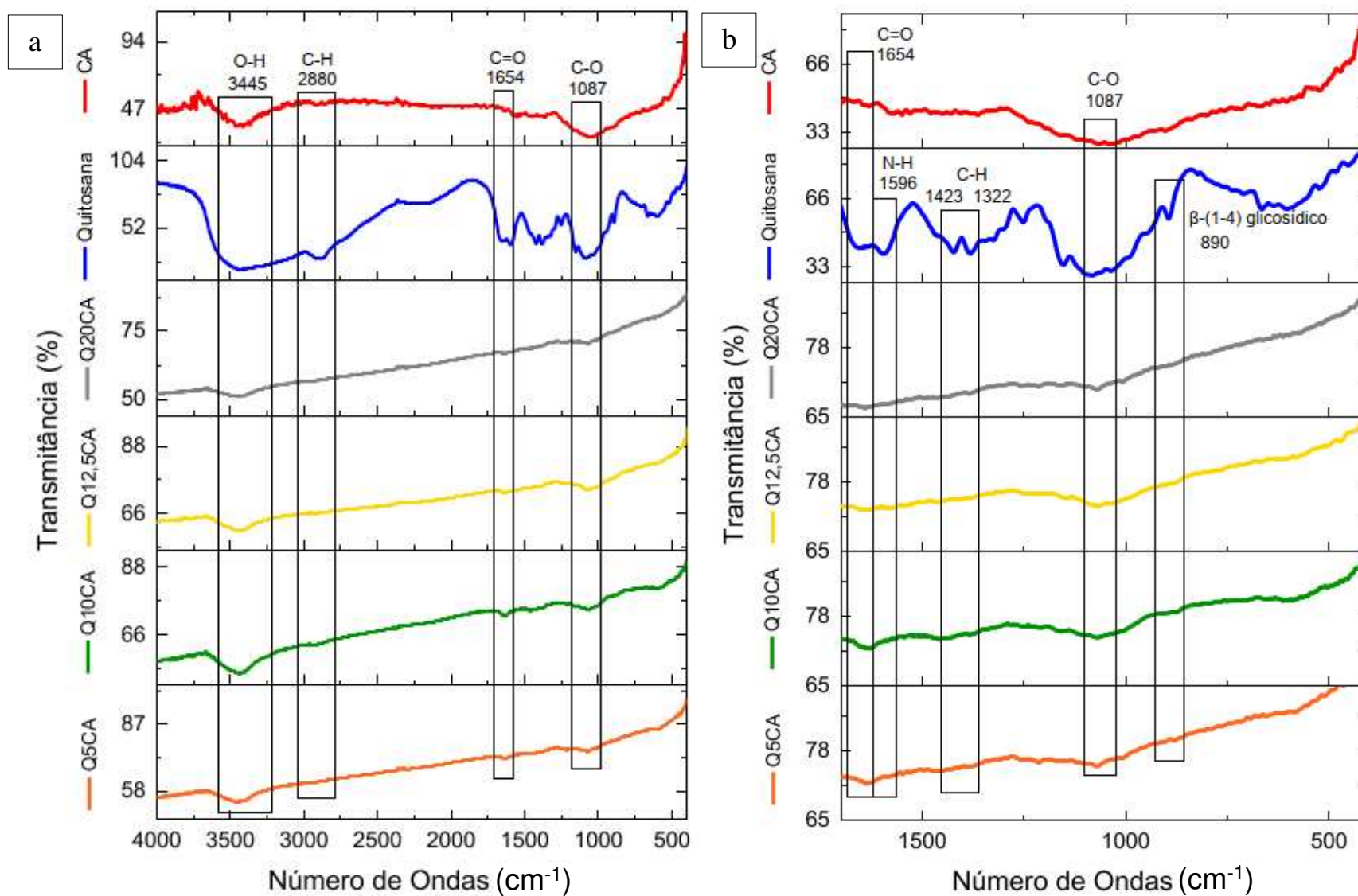


Figura 24.a) e b): Compilado de espectros dos materiais adsorventes.

Na Tabela 6 está representado o número de onda e sua respectiva atribuição de cada banda observada na Figura 24a e b.

Tabela 6: Atribuição das bandas observadas nos espectros na região do infravermelho dos materiais impregnados.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
3445	Estiramento axial O-H
2880	Alongamento simétrico e assimétrico C-H
1654	Deformação axial C=O
1596	Deformação angular N-H
1423 - 1322	Deformações C-H
1080	Alongamento C-O
890	Estiramento β-(1→4) glicosídico

5.2.4 ANÁLISE ELEMENTAR (CHN)

A técnica é baseada no método de Pregl-Dumas, em que as amostras são levadas à combustão em uma atmosfera de oxigênio puro, e os gases obtidos dessa combustão são detectados e quantificados em um detector de condutividade térmica (TCD) (UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP), 2014).

Através da análise elementar foi avaliada a percentagem de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) presentes nas amostras. Foi possível também calcular a percentagem de oxigênio (O) presente nas amostras, por diferença (Equação 4), devido a composição do material analisado.

$$\%Oxigênio = 100\% - (\%Carbono + \%Hidrogênio + \%Nitrogênio) \quad \text{Eq. 4}$$

Tabela 7: Propriedades texturais dos materiais adsorventes produzidos e do carvão ativado e quitosana puros.

PRODUTOS	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)	Oxigênio (%)*
Q5CA	73,8	2,3	0,5	23,4
Q10CA	73,0	2,3	0,7	24,0
Q12,5CA	70,9	2,2	1,0	25,9
Q20CA	70,3	2,4	1,3	26,0
CA	70,8	2,25	0,25	26,7
Quitosana	39,1	6,8	7,4	46,7

*Percentual de oxigênio calculado.

A partir dos resultados da tabela 7, observou-se o aumento da percentagem do nitrogênio, conforme aumenta a concentração de quitosana nos materiais impregnados, confirmando o sucesso no processo da impregnação. Resultado importante levando em consideração que o

nitrogênio possui o comportamento básico, que interage com o CO_2 , aumentando a seletividade na adsorção do gás de interesse (OLIVEIRA, 2020).

Assim como na análise de TGA, o teor de quitosana experimental também pode ser avaliado através da técnica de CHN, avaliando a composição da quitosana impregnada nos materiais através da percentagem de nitrogênio nas mesmas. Os dados provenientes da análise elementar foram obtidos diminuindo o teor de nitrogênio do carvão pelo presente nos adsorventes e dividindo pelo teor de nitrogênio encontrado na quitosana pura. Os resultados do teor experimental da quitosana, obtido pela análise termogravimétrica e pela análise elementar, estão representados na Tabela 8.

Tabela 8: Verificação do teor de quitosana impregnada pelas técnicas CHN e TGA.

Materiais	Teor teórico de quitosana (%)	Teor experimental de quitosana por CHN (%)	Teor experimental de quitosana por TGA (%)
Q5CA	5,0	3,60	4,90
Q10CA	10,0	6,80	7,95
Q12,5CA	12,5	10,00	10,0
Q20CA	20,0	14,00	14,3

A tabela 8 mostra que por ambas as técnicas, os valores do teor de quitosana experimental ficou abaixo do esperado, o que é justificado por dificuldades do método de impregnação, já citado anteriormente. Adicionalmente, observa-se uma diferença entre os resultados obtidos pelas análises de CHN e TGA. A análise termogravimétrica indicou teores de quitosana superiores aos determinados pela análise elementar, o que pode ser atribuído à diferença na sensibilidade dos métodos ou às particularidades no tratamento dos dados.

5.2.5 FISISSORÇÃO DE N_2

A propriedade textural de área superficial analisada pelo método BET avalia com precisão a superfície específica do material por medidas de adsorção de nitrogênio em função da pressão relativa, calculando a quantidade do gás adsorvido, que corresponde a uma camada monomolecular da superfície do material. A técnica utiliza a área externa e área de poros abertos para determinar a superfície específica do material. Já o volume de poro, pelo método BJH, ocorre pela técnica de adsorção e dessorção de nitrogênio (BV/FAPESP, 2025).

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 são os resultados da análise de propriedades texturais dos adsorventes, utilizados para determinar características como sua área superficial

específica, volume e distribuição de tamanho dos poros, parâmetros importantes quando se trata de adsorventes (NASCIMENTO *et al*, 2014; THOMMES *et al.*, 2015).

As isotermas obtidas e as características dos materiais estão representados na Figura 25 e na Tabela 9.

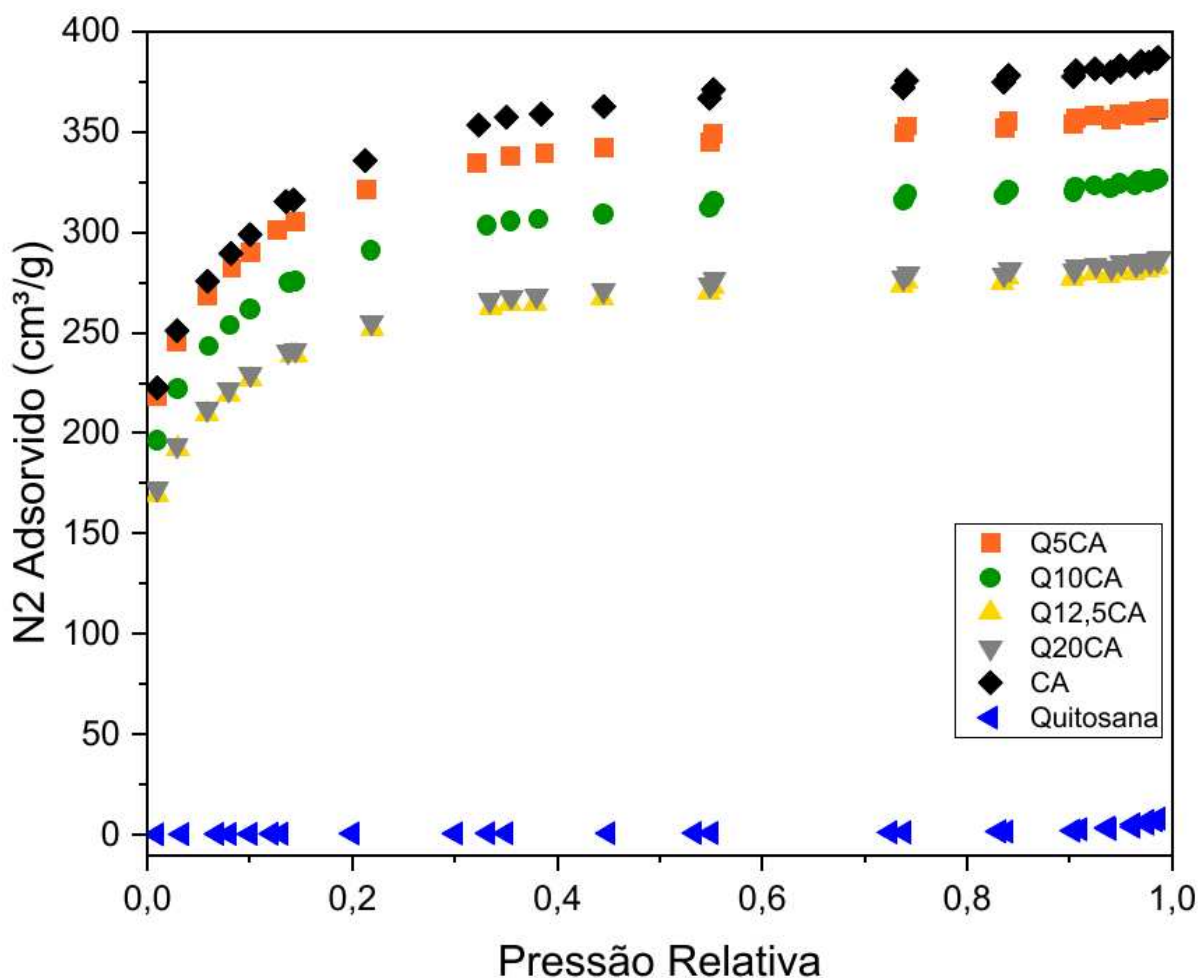


Figura 25: Isotermas de adsorção de N₂ dos materiais adsorventes produzidos e do carvão ativado e quitosana puros.

Tabela 9: Propriedades texturais dos materiais adsorventes produzidos e do carvão ativado e quitosana puros.

PRODUTOS	Volume de Poro (cm ³ /g)	Tamanho de Poro (nm)	Área Superficial específica (m ² /g)
Q5CA	0,55	2,4	1163
Q10CA	0,50	2,5	1049
Q12,5CA	0,44	2,5	908
Q20CA	0,44	2,4	918
CA	0,60	2,4	1198
Quitosana	0,010	18,0	2,3

Analisando a Figura 25, pode-se concluir que os materiais sintetizados apresentam isoterma tipo I(b), reversíveis, com características de adsorção de única camada e para materiais de microporos mais largos (largura <2,4 nm), corroborando com o resultado de tamanho de poro observado na Tabela 9, com menor valor de 2,4 nm na amostra Q5CA e maior valor de 2,5 nm na amostra Q12,5CA.

A área superficial específica calculada por BET, também descrita na Tabela 9, possui maior valor no carvão ativado puro, e diminui conforme a impregnação de maiores concentrações de quitosana, o que é de se esperar, já que uma maior quantidade de quitosana ocupa maiores quantidades de poros do carvão ativado, podendo ser observado também na Figura 25, com o CA puro tendo maior adsorção de N₂, seguido pelos materiais impregnados e a quitosana, que não possui caráter adsorvente (KERAMATI E GHOREYSHI, 2013). As amostras Q12,5CA e Q20CA não seguem essa tendência, apresentando basicamente a mesma área superficial, mesmo com o aumento da concentração de quitosana. Assim, a diferença observada pode ser considerada desprezível.

5.3 ENSAIO DE ADSORÇÃO DE CO₂

O ensaio de adsorção de CO₂ foi realizado em unidade termoprogramável aplicando a técnica de gravimetria para medir a capacidade de adsorção. Os resultados gravimétricos e a capacidade de adsorção dos materiais puros e impregnados estão na tabela 10.

Tabela 10: Capacidade de adsorção dos materiais adsorventes produzidos e do carvão ativado e quitosana puros.

PRODUTOS	Massa amostra (g)	Massa amostra após tratamento (g)	Massa amostra após adsorção (g)	Massa CO ₂ adsorvido (g)	Capacidade de adsorção de CO ₂ (mmol/g do adsorvente)
Q5CA	0,0465	0,0463	0,0528	0,0065	3,2
Q10CA	0,0429	0,0305	0,0352	0,0047	3,5
Q12,5CA	0,0338	0,0236	0,0283	0,0047	4,5
Q20CA	0,5454	0,4314	0,4633	0,0319	1,7
CA	0,0511	0,0466	0,0514	0,0048	2,3
Quitosana	0,5403	0,5045	0,5190	0,0145	0,6

A capacidade de adsorção de CO₂ foi calculado através da equação 5.

$$\text{Capacidade de adsorção de CO}_2 \text{ (mmol/g)} = \frac{\frac{m_{\text{CO}_2 \text{ adsorvido}}}{m_{\text{massa molar CO}_2}} \times 1000}{m_{\text{adsorvente pós tratamento}}} \quad \text{Eq. 5}$$

A adsorção nos materiais impregnados pode ter ocorrido de duas maneiras: física, com a área de contato e o volume dos poros disponíveis para adsorver as moléculas de CO₂, e química, devido a interação por ligação covalente entre os grupos básicos da quitosana, com o CO₂, que possui caráter ácido (OLIVEIRA, 2020).

Analisando as técnicas físico-químicas utilizadas na caracterização dos materiais, é possível afirmar que a quitosana foi bem impregnada nas concentrações utilizadas. Na análise textural, observou-se a diminuição da área específica dos materiais, com o aumento da concentração da quitosana, chamando atenção da amostra Q12,5CA, que obteve o menor valor de área superficial específica e maior valor de capacidade de adsorção de CO₂. Esses dados mostram a efetividade da quitosana aumentar a adsorção de CO₂.

A amostra Q20CA apresentou a menor área superficial específica, área tão baixa quanto a da amostra Q12,5CA, e a menor capacidade de adsorção de CO₂ entre os materiais analisados. Esses resultados podem ser atribuídos à obstrução dos poros do carvão ativado causada pela maior quantidade de quitosana impregnada. Por se tratar de uma macromolécula, a quitosana tende a ocupar os espaços porosos do suporte, dificultando o acesso do gás aos sítios ativos. Embora tenha sido utilizado banho de ultrassom durante o processo de impregnação com o objetivo de melhorar a dispersão do biopolímero, é provável que a elevada concentração tenha promovido o bloqueio parcial ou total dos poros, limitando, assim, a difusão e a adsorção do CO₂ (OLIVEIRA, 2020).

A Tabela 11 mostra a capacidade de adsorção de CO₂ em suportes carvão ativado impregnadas com diferentes compostos nitrogenados para efeitos de comparação. Dessa maneira, observa-se que os adsorventes sintetizados neste estudo apresentaram alguns resultados similares e melhores aos encontrados na literatura.

Tabela 11: Comparação da capacidade de adsorção de suportes de carvão ativado impregnadas com diferentes compostos nitrogenados.

PRODUTOS	Concentração composto nitrogenado	Condições	Capacidade de adsorção de CO ₂ (mmol/g do adsorvente)	Referência
CA	-	T = 30°C P = amb	2,34	Presente trabalho
Q5CA	5,0%		3,20	
Q10CA	10,0%		3,50	
Q12,5CA	12,5%		4,53	
Q20CA	20,0%		1,45	
CA+ MEA	~30%	T = amb P = amb	~1,11	KHALIL et al., 2011
CA+ AMP	~30%		~0,77	
CA	-	T = 25°C P = 1 bar	1,88	BEZERRA, 2010
CA + MEA	0,2%		1,02	

Legenda: CA – Carvão ativado; MEA – Monoetanolamina; AMP – 2-amino-2-metil-1-propanol.

5.4 ANÁLISE DE ADSORÇÃO DE CO₂ POR FTIR IN SITU

A espectroscopia FTIR in situ possui um papel muito importante na investigação dos processos de adsorção e dessorção de CO₂ sobre uma superfície, utilizada para avaliar as alterações na superfície do carvão ativado antes e após a adsorção de CO₂. (QIN *et al.*, 2020).

Na Figura 26 estão os espectros de infravermelho dos materiais puros e impregnados pós-tratamento, para retirada de umidade e CO₂ atmosférico da superfície das amostras, e após 30 minutos em contato com CO₂.

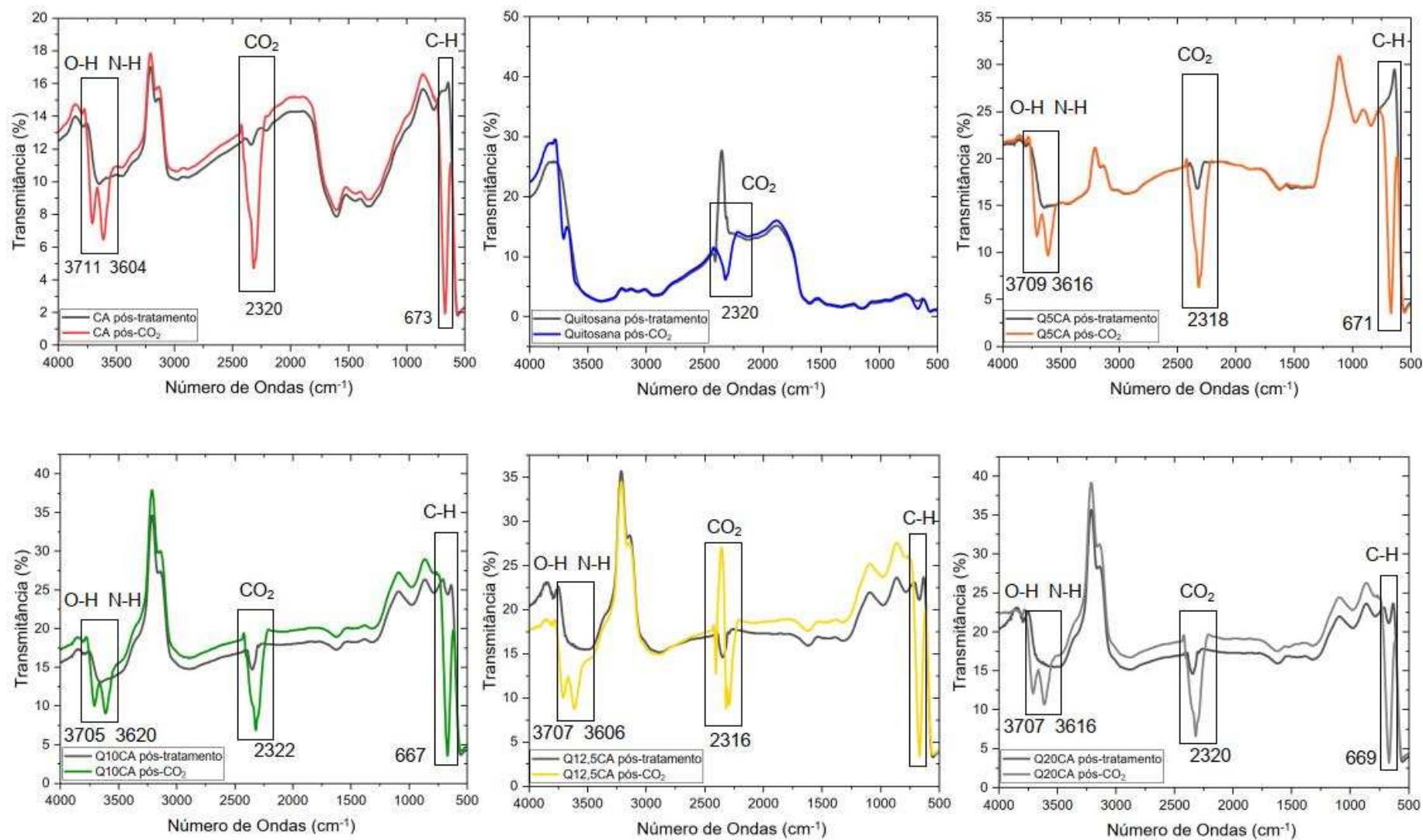


Figura 26: Compilado de espectro de infravermelho do carvão ativado e quitosana puros e dos materiais impregnados pós-tratamento e pós-30 minutos em contato com CO₂.

No espectro obtido após a exposição ao gás (em colorido: CA-vermelho; Quitosana-azul; Q5CA-laranja; Q10CA-verde; Q12,5CA-amarelo e Q20CA-cinza), na região de 3700 a 3600 cm^{-1} , observamos bandas intensas atribuídas aos estiramentos O–H e N–H, características da quitosana. A presença de variações nessa região após a exposição ao CO_2 sugere a formação de ligações por pontes de hidrogênio ou possíveis interações ácido-base entre o CO_2 e grupos hidroxila ou amina livres na superfície do adsorvente, podendo também indicar a formação de espécies como bicarbonatos ou carbamatos. A banda em torno de 2300 cm^{-1} confirma a presença de CO_2 adsorvido, sendo atribuída ao modo de estiramento assimétrico do CO_2 (ν_3), amplamente reconhecida como um marcador direto da presença do gás sobre a superfície do material. Adicionalmente, mudanças registradas na região de 600 cm^{-1} podem estar relacionadas a modos de deformação envolvendo grupos C–H ou ainda a interações com sítios oxigenados na superfície do carvão, potencialmente modificados pela presença da quitosana (QIN et al., 2021; FITZGERALD, et al., 2015; COENEM, et al., 2018).

Na Figura 27, observa-se um compilado dos espectros após 30 minutos de contato com fluxo de gás carbônico e na Figura 28, um compilado dos espectros após 12 minutos de contato com N_2 à 150 °C, após o contato com o CO_2 , para retirar o gás fisissorvido na superfície do suporte.

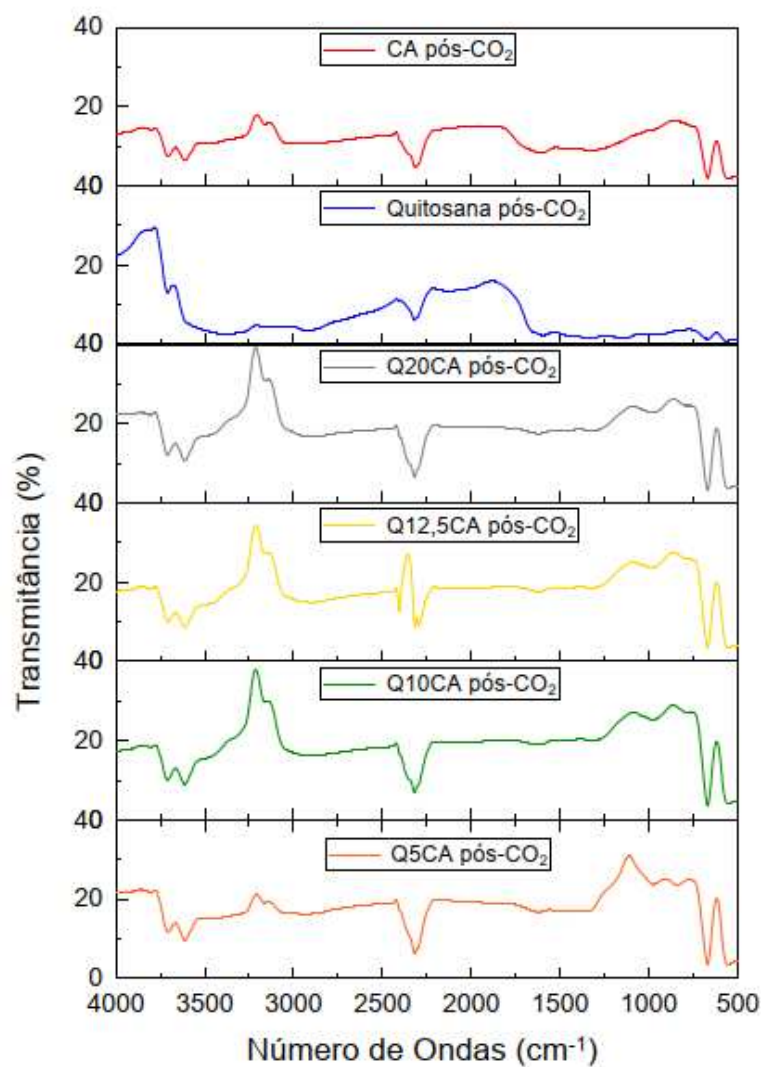


Figura 27: Espectro de infravermelho do carvão ativado e quitosana puros, e dos materiais impregnados após 30 minutos em contato com fluxo de CO_2 .

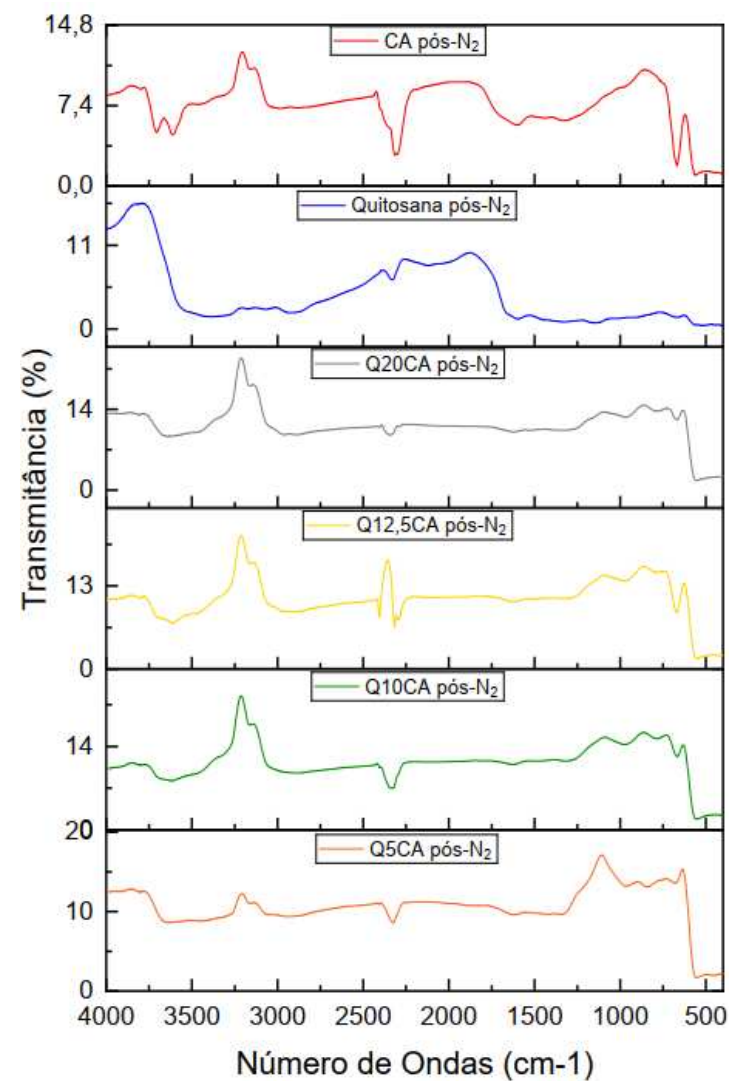
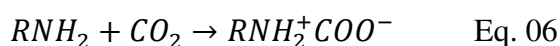


Figura 28: Espectro de infravermelho do carvão ativado e quitosana puros, e dos materiais impregnados após 12 minutos em contato com fluxo de N_2 a 150° .

Na Figura 27, esperava-se a identificação de bandas atribuídas a carbonatos e carbamatos formados pela quimissorção de CO₂ nos suportes, com sinais em torno de 1600 cm⁻¹. Para a captura de uma molécula de CO₂, são necessárias duas moléculas do grupo amina, onde um átomo de nitrogênio da amina com um par de elétrons livres torna capaz um ataque nucleofílico ao átomo de CO₂, resultando na formação de um intermediário zwitteriônico, conforme na equação 6. Esse intermediário é então desprotonado por uma segunda molécula de amina, resultando na formação do íon carbamato, conforme representado na reação 7 (OLIVEIRA, 2020).



No entanto, essa região espectral é dominada por bandas largas associadas aos estiramentos C=C do carvão ativado, o que dificultou a detecção das bandas características da interação entre CO₂ e quitosana. Diante disso, a utilização de técnicas complementares, como Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13 (RMN-¹³C), torna-se necessária para elucidar essas interações.

Já a Figura 28 mostra que os picos atribuídos ao CO₂ fisissorvido diminuem com o aumento da temperatura e a presença de fluxo de N₂, indicando a reversibilidade do processo de adsorção, mesmo após a impregnação com quitosana. Além disso, essa variação sugere modificações nas características superficiais do material.

6. CONCLUSÃO

A técnica de impregnação de quitosana em carvão ativado apresentou resultados consistentes nas quatro concentrações avaliadas do biopolímero. Observou-se um rendimento de impregnação de aproximadamente 98% em relação ao valor teórico na menor concentração de quitosana (5%) e de 71% na maior concentração (20%).

Os materiais obtidos, juntamente com o carvão ativado e a quitosana pura, foram caracterizados por diversas técnicas analíticas, incluindo análise termogravimétrica (TGA), que permitiu avaliar a perda de massa da amostra de acordo com o aumento de temperatura; difração de raios X (DRX); espectroscopia no infravermelho (FTIR); análise elementar; e fisissorção de

nitrogênio. Os resultados obtidos confirmaram a efetiva impregnação da quitosana nos suportes, evidenciando a eficiência do processo de modificação proposto.

O ensaio de adsorção de CO₂ apresentou um aumento na capacidade de adsorção dos materiais impregnados com quitosana, em comparação com o carvão ativado puro, com maior resultado no material Q12,5CA, alcançando capacidade de adsorção de CO₂ de 4,53 mmol/g, enquanto o carvão ativado puro apresentou 2,34 mmol/g. O único material que indicou uma diminuição da capacidade de adsorção foi o Q20CA, com 1,45 mmol/g, devido a maior concentração de quitosana. Esse resultado possivelmente ocorre pela obstrução dos poros do material adsorvente, diminuindo seu potencial de adsorção, mesmo com maior percentagem de nitrogênio, grupo responsável pelo caráter básico, como demonstrado na análise elementar (CHN), de 1,3% de nitrogênio na amostra.

Dessa forma, é possível inferir que os resultados obtidos neste estudo reforçam o potencial da quitosana como agente funcionalizante para carvão ativado, promovendo melhorias significativas na capacidade de captura de CO₂ em condições ambientais. A combinação entre um material amplamente disponível e de baixo custo, como o carvão ativado, e um biopolímero sustentável, como a quitosana, representa uma alternativa promissora para o desenvolvimento de adsorventes mais eficientes e ambientalmente responsáveis.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, P. C. C. Adsorção de CO₂ em carvão ativado produzido a partir de endocarpo de coco (*Cocos nucifera* L). 2018. 78 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2018.

BENTES, V. L. I. Preparação e caracterização de compósitos à base de fosfatos de ferro suportados em carvões ativados de resíduos de caroços de açaí e do endocarpo de tucumã para aplicação ambiental. 2017. 137 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2017.

BEZERRA, D. P. Captura de CO₂ – estudo do equilíbrio de adsorção por técnica gravimétrica com adsorventes comerciais e modificados. 2010. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2010.

BRASIL. Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações. Acordo de Paris: versão oficial do Governo Brasileiro (Decreto nº 9.073/2017) e versão original da UNFCCC. Brasília: MCTIC, [2017]. Disponível em: <https://www.mctic.gov.br>.

BRITTO, D.; CAMPANA-FILHO, S. P. Kinetics of the thermal degradation of chitosan. *Thermochimica Acta*, Amsterdam, v. 465, n. 1–2, p. 73–82, 15 dez. 2007. DOI: 10.1016/j.tca.2007.09.008.

CAGLAYAN, B. S.; AKSOYLU, A. E. CO₂ adsorption on chemically modified activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, v. 252–253, p. 19–28, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.02.028>.

CARDOSO, N. F. et al. Comparison of *Spirulina platensis* microalgae and commercial activated carbon as adsorbents for the removal of Reactive Red 120 dye from aqueous effluents. *Journal of Hazardous Materials*, v. 241–242, p. 146–153, 2012. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.09.026.

COENEN, K. et al. An in-situ IR study on the adsorption of CO₂ and H₂O on hydrotalcites. *Chemical Engineering Journal*, [S.l.], v. 282, p. 204–212, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.046>.

COSTA, G. F. Caracterização por TPR de catalisadores para oxidação seletiva de CO – desenvolvimento de software, modelagem cinética e análise estatística. 2012. 53 f. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, É. T. G. (org.). Princípios e aplicações de análise térmica. São Carlos: Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2012. 40 p.

DUARTE, J. P. P. Tecnologias de captura de dióxido de carbono: estudo de caso da produção de barrilha por carbonatação. 2022. 75 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em

Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2022.

FITZGERALD, S. A. et al. Insights into the anomalous vibrational frequency shifts of CO₂ adsorbed to metal sites in microporous frameworks. *The Journal of Physical Chemistry C*, Washington, DC: American Chemical Society, v. 119, n. 10, p. 5293–5300, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp5104356>.

FOONG, S.Y. et al. Sustainable CO₂ capture via adsorption by chitosan-based functional biomaterial: a review on recent advances, challenges, and future directions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Amsterdam: Elsevier, v. 181, p. 113342, 2023. DOI: 10.1016/j.rser.2023.113342.

FUNDAÇÃO DE AMPARO À PESQUISA DO ESTADO DE SÃO PAULO (FAPESP). Equipamento Multiusuário (EMU) concedido no processo 2017/50332-0: ASAP 2020 Plus – analisador de área superficial, volume e área de poros. Disponível em: <https://bv.fapesp.br/pt/auxilios/102882/equipamento-multiusuario-emu-concedido-no-processo-201750332-0-asap-2020-plus-analisador-de-area-sup/>.

GOBBO, L. A. Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. 2003. 157 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA (Brasil). Revista Inovativa. Ano 4, n. 18, jan./fev. 2017. Disponível em: <https://www.gov.br/int/pt-br/assuntos/revista-inovativa/edicoes/inovativa-18-2017/inovativa-18-completa.pdf>.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). Carbon dioxide capture and storage. In: METZ, Bert et al. (ed.). Cambridge: Cambridge University Press, 2005. 431 p. Disponível em: https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/srccs_wholereport-1.pdf.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Geneva: IPCC, 2014.

IZUMI, M. Y. Influência das emissões automotivas no efeito estufa. 2012. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2012.

JUNGES, A. L. et al. O “efeito estufa” na sala de aula: um experimento de baixo custo para demonstrar a absorção de radiação infravermelha por gases estufa como o dióxido de carbono. *Caderno Brasileiro de Ensino de Física*, Florianópolis, v. 37, n. 2, p. 849–864, ago. 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.5007/2175-7941.2020v37n2p849>.

KERAMATI, M.; GHOREYSHI, A. A. Improving CO₂ adsorption onto activated carbon through functionalization by chitosan and triethylenetetramine. *Physica E: Low-dimensional*

Systems and Nanostructures, v. 57, p. 161–168, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physe.2013.10.024>.

KHALIL, S. H.; AROUA, Mo. K.; DAUD, W. M. A. W. Study on the improvement of the capacity of amine-impregnated commercial activated carbon beds for CO₂ adsorbing. *Chemical Engineering Journal*, Amsterdam: Elsevier, v. 183, p. 15–20, 2012. DOI: 10.1016/j.cej.2011.12.011.

KUMAR, S. et al. Mesoporous zeolite-chitosan composite for enhanced capture and catalytic activity in chemical fixation of CO₂. *Carbohydrate Polymers*, v. 198, p. 401–406, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.06.100>.

MILHOMEM, M. P. S. Estudos de isoterma no processo de adsorção – revisão. 2018. 38 f. Monografia (Bacharelado em Química Ambiental) – Universidade Federal do Tocantins, Gurupi, 2018.

MILLAR, D. et al. *The Cambridge Dictionary of Scientists*. Cambridge University Press, 1996.

MONTALVO ANDIA, J. P. Remoção de boro de águas e efluentes de petróleo por adsorção. 2009. 138 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia de Materiais, Rio de Janeiro, 2009.

MOREIRA, D. R. Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia. 2010. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

NANDA, S., REDDY, S. N., MITRA, S. K., & KOZINSKI, J. A. The progressive routes for carbon capture and sequestration. *Energy Science & Engineering*, v. 4(2), p. 99–122, 2016.

NASCIMENTO, R. F. do et al. *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2014.

NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION (NOAA). Trends in globally-averaged CO₂ determined from NOAA Global Monitoring Laboratory measurements. Boulder, CO: Global Monitoring Laboratory, 2024. Disponível em: <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/global.html>.

NETO, C. G. T. et al. Thermal analysis of chitosan based networks. *Carbohydrate Polymers*, [S.l.], v. 62, n. 1, p. 97–103, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.02.022>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861705000936>.

OLIVEIRA, D. E. F. et al. CO₂ capture over MCM-41 and SBA-15 mesoporous silicas impregnated with chitosan. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Washington, DC: American Chemical Society, v. 61, n. 27, p. 10522–10530, 2022. DOI: 10.1021/acs.iecr.2c00385. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.2c00385>.

OLIVEIRA, D. E. F. Impregnação de quitosana em sílicas mesoporosas para a captura de CO₂. 2020. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

OLIVEIRA, F. M. Determinação do grau de desacetilação da quitosana por meio das técnicas de titulação potenciométrica e espectrofotometria de ultravioleta visível. 2012. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Materiais) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

PATKOOL, C. et al. Enhancement of efficiency of activated carbon impregnated chitosan for carbon dioxide adsorption. *Environmental Engineering Research*, v. 19, n. 3, p. 289–292, 2014. DOI: 10.4491/eer.2014.S1.008.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. Introdução à Espectroscopia. Tradução da 4ª edição norte-americana. Cengage Learning, 2010.

PEGO, M. F. F. Modificação superficial de carvão ativado utilizando tratamento corona. 2016. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Biomateriais) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.

PENG, H.-L. et al. Chitosan-derived mesoporous carbon with ultrahigh pore volume for amine impregnation and highly efficient CO₂ capture. *Chemical Engineering Journal*, v. 359, p. 1159–1165, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.064>.

QIN, Daxin et al. In-situ FTIR study of CO₂ adsorption and methanation mechanism over bimetallic catalyst at low temperature. *Catalysis Letters*, [S.l.], v. 151, p. 2894–2905, 2021. DOI: 10.1007/s10562-021-03539-2.

QUEIROZ, M. F. et al. Does the use of chitosan contribute to oxalate kidney stone formation? *Marine Drugs*, v. 13, n. 1, p. 141–158, 2015. DOI: <https://doi.org/10.3390/md13010141>.

RAFIGH, S. M.; HEYDARINASAB, A. Mesoporous Chitosan–SiO₂ nanoparticles: synthesis, characterization, and CO₂ adsorption capacity. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, Washington, DC, v. 5, n. 12, p. 10379–10386, 2017. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b02388.

RIBEIRO, I. C. Avaliação do potencial de captura de CO₂ por absorvente alternativo derivado da casca de ovo. 2020. 51 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Industrial) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

SANTOS, J. E. et al. Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, n. 4, p. 242–249, 2003. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/po/a/6Z9zYkY5vZ6k9JZkYkY5vZ/>.

SCALIZE, P. S. et al. Aplicação de análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) em materiais orgânicos usados como adsorventes. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 31., 2021, Curitiba. Anais [...]. Rio de Janeiro: ABES, 2021.

SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO, J. Plantas Aquáticas: adsorventes naturais para a melhoria da qualidade das águas. Porto Alegre: UFRGS, 2003. 16 p. Prêmio Jovem Cientista – Água: Fonte de Vida.

SHAFEEYAN, M. S.; DAUD, W. M. A. W.; HOUSHMAND, A.; SHAMIRI, A. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 89, p. 143–151, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.07.006>.

SILVA, E. G. Adsorção de CO₂ utilizando material mesoporoso impregnado com amina. 2015. 75 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química do Petróleo) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, Natal, 2015.

SILVA, H. S. R. et al. Quitosana: derivados hidrossolúveis, aplicações farmacêuticas e avanços. *Química Nova*, v. 29, n. 4, p. 776–785, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000400028>.

SILVA, I. C. et al. Caracterização, tratamento e utilização do carvão ativado para adequação de parâmetros físico-químicos de efluentes oleosos através da adsorção em banho finito. *Divulgação Científica e Tecnológica do IFPB*, João Pessoa, n. 45, p. 171–179, 2019. Disponível em: <https://www.ifpb.edu.br>.

SILVA, J. P. S. et al. Carvão ativado oriundo do mesocarpo do fruto da castanha de caju (*Anacardium occidentale*) na remoção de corante em meio aquoso. *Research, Society and Development*, v. 10, n. 3, p. 1–28, 2021. DOI: 10.33448/rsd-v10i3.13221.

SILVEIRA, J. D. et al. Biopolímeros de quitina e quitosana: síntese e caracterização. In: Congresso de Iniciação Científica da UFPel, Pelotas, RS, 2013. Anais [...]. Pelotas: UFPel, 2013.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. Instituto de Química. Central Analítica. Análise elementar – CHN. São Paulo: IQ-USP, [s.d.]. Disponível em: https://ca2.iq.usp.br/paginas_view91ab.html?idPagina=7.

VAHRENKAMP, V.; AFIFI, A.; TASIANAS, A.; HOTEIT, H. The geological potential of the Arabian Plate for CCS and CCUS: an overview. In: 15th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-15), 15–18 mar. 2021, Abu Dhabi, UAE. King Abdullah University of Science and Technology, 2021. Disponível em: <https://ssrn.com/abstract=3822139>.

VANRELL, E. H. S. Aquecimento global: estudo bibliográfico das tecnologias de captura de CO₂. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption isotherm models: classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere*, [S.l.], v. 258, p. 127279, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>.

WANG, J. et al. Progress and current challenges for CO₂ capture materials from ambient air. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, [S.l.], v. 5, p. 2721–2759, 2022. DOI: [10.1007/s42114-022-00567-3](https://doi.org/10.1007/s42114-022-00567-3).

Yin, G.; Liu, Z.; Liu, Q.; Wu, W. The role of different properties of activated carbon in CO₂ adsorption. *Chemical Engineering Journal*, v. 230, p. 133–140, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.085>.

YU, C.-H.; HUANG, C.-H.; TAN, C.-S. A review of CO₂ capture by absorption and adsorption. *Aerosol and Air Quality Research*, Hsinchu, v. 12, p. 745–769, 2012. DOI: <https://doi.org/10.4209/aaqr.2012.05.0132>.