



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Engenharia

Thatiana Crispim da Silva

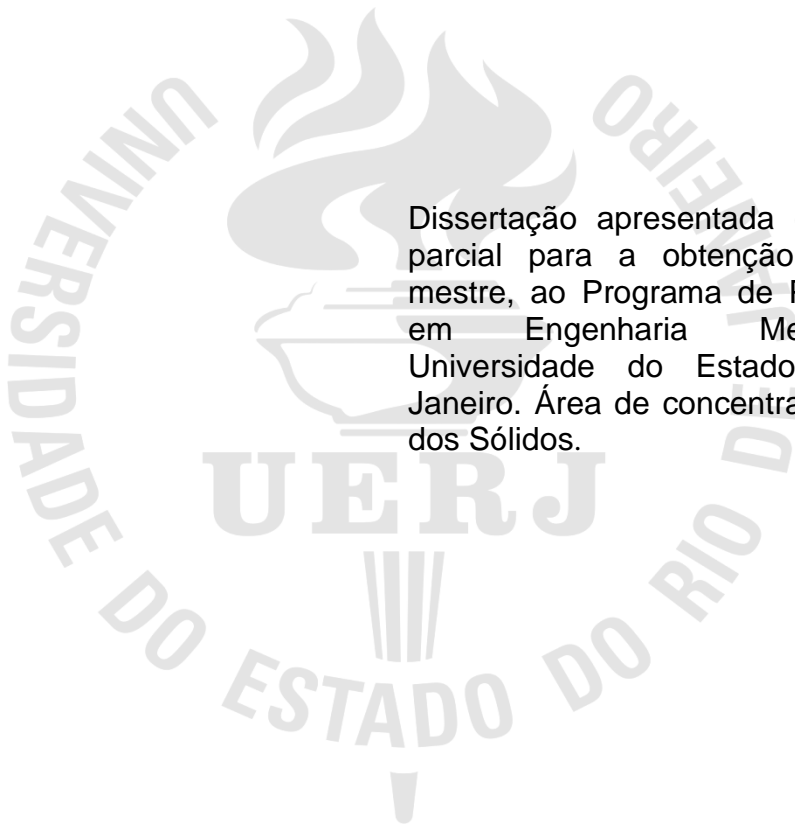
**Desenvolvimento de materiais carbonáceos funcionalizados
com nitrogênio a partir de biomassa Quitina e Quitosana para a
adsorção de compostos voláteis**

Rio de Janeiro

2020

Thatiana Crispim da Silva

Desenvolvimento de materiais carbonáceos funcionalizados com nitrogênio a partir de biomassa Quitina e Quitosana para a adsorção de compostos voláteis



Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Mecânica dos Sólidos.

Orientador: José Brant de Campos

Coorientador: José Carlos Netto Ferreira

Rio de Janeiro

2020

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

S586 Silva, Thatiana Crispim da.
Desenvolvimento de materiais carbonáceos funcionalizados com nitrogênio a partir de biomassa quitina e quitosana para a adsorção de compostos voláteis / Thatiana Crispim da Silva. – 2020.
73f.

Orientador: José Brant de Campos.
Coorientador: José Carlos Netto Ferreira.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia.

1. Engenharia mecânica - Teses. 2. Adsorção - Teses. 3. Compostos orgânicos - Teses. 4. Ciência dos materiais - Teses. I. Campos, José Brant de Campos. II. Ferreira, José Carlos Netto. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia. IV. Título.

CDU 544.723:620.1

Bibliotecária: Júlia Vieira – CRB7/6022

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Thatiana Crispim da Silva

Desenvolvimento de materiais carbonáceos funcionalizados com nitrogênio a partir de biomassa Quitina e Quitosana para a adsorção de compostos voláteis

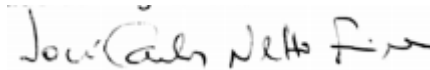
Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Mecânica dos Sólidos.

Aprovado em: 08 de maio de 2020.

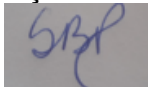
Banca Examinadora:



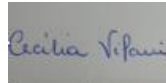
D. Sc. José Brant de Campos (Orientador)
Faculdade de Engenharia – UERJ



D. Sc. José Carlos Netto Ferreira (Coorientador)
Programa de Pós Graduação em Química, UFFRJ



D. Sc. Suzana Bottega Peripolli
Faculdade de Engenharia – UERJ



D. Sc. Cecília Vilani
Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC Rio



D. Sc. Eric Cardona Romani
Coordenador de Pesquisa – Sistema Firjan

Rio de Janeiro

2020

DEDICATÓRIA

DENTRO DA
SAUDADE,
SEMPRE EXISTE
A GRATIDÃO.
(Vpinejor)

À minha mãe, por toda dedicação e amor.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Marina Lúcia e Antônio, pelo apoio e pelos anos de dedicação à minha educação.

Ao Carlos Eduardo, meu amigo e companheiro nesta jornada.

Aos meus irmãos, Thiago e Diego, pelo exemplo e apoio.

Ao meu orientador, professor José Brant de Campos, pela confiança e motivação durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao meu coorientador, professor José Carlos Netto Ferreira, pela contribuição na proposta de trabalho e na estruturação.

A professora Suzana Bottega Peripolli por toda atenção dedicada à mim.

A professora Cecília Vilani por todo auxílio nos laboratórios, e por toda conversa de ânimo.

Ao pesquisador Eric Cardona Romani por toda motivação e aporte técnico neste trabalho.

Ao Professor Lucas Naches pela disponibilidade e apoio tecnológico no Laboratório de Filmes Finos na UFF.

Ao pesquisador Vitor Ramos, por todo auxílio nos processos de caracterização.

A todos os professores do programa de pós graduação em Engenharia Mecânica da UERJ, pelos ensinamentos e reflexões proporcionados.

A equipe do Instituto Senai de Inovação em Química Verde – Firjan Senai, que foi a viabilizadora desta pesquisa.

Ao programa Inova Talentos – Firjan, pelo fomento à pesquisa.

Ao Laboratório do Núcleo de Catálise – NUCAT- Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ pelo apoio tecnológico e disponibilidade dos equipamentos

À FAPERJ, pelo fomento à pesquisa.

RESUMO

SILVA, Thatiana Crispim da. *Desenvolvimento de materiais carbonáceos funcionalizados com nitrogênio a partir de biomassa Quitina e Quitosana para a adsorção de compostos voláteis*. 73f. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

A emissão de compostos orgânicos voláteis é uma grande preocupação mundial, e por parte dos pesquisadores, uma atenção crescente está sendo dada à qualidade do ar interno e aos problemas de saúde associados. Por ser nocivo à saúde e ao meio ambiente, o empenho por pesquisadores em buscar novos materiais que auxiliam no combate à exposição destes compostos tem sido constante. O formaldeído, em especial, que é classificado pela IARC no grupo 1 – carcinogênico aos seres humanos, está presente em diversos setores industriais e o combate à sua exposição tem ganhado bastante espaço. Compostos carbonáceos, como por exemplo, o carvão ativado vem sendo amplamente empregados nos processos adsorptivos envolvendo compostos voláteis. A proposta deste trabalho é explorar novas fontes de produção de material carbonáceo, baseadas em matéria prima renovável e abundante na natureza, tal como a quitina e a quitosana, e que possua características aplicáveis para a adsorção de compostos voláteis. Empregando o processo de pirólise, há a transformação do material precursor em um material carbonáceo poroso, que apresenta uma boa capacidade de adsorção física. Além disto, estes materiais apresentam teores de nitrogênio significativos em sua composição, mesmo após o processo de pirólise, o que resulta em um aumento na afinidade entre adsorvente e adsorbato, face à possibilidade adicional de uma adsorção química. As amostras de quitina e quitosana utilizadas nesse trabalho, de origem comercial, foram pirolisadas nas temperaturas 500, 600, 700 e 800 °C. A análise elementar (CNHS) indicou que a pirólise na faixa de 700 °C resulta em uma amostra com potencial adsorptivo por apresentar porcentagens de carbono e de nitrogênio necessárias para esta aplicação. A análise por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) indicou que, após pirólise, não são mais observados os grupos funcionais que estavam presentes na matéria prima. As análises por espectroscopia Raman e difração de raios-X revelaram que as amostras podem apresentar uma estrutura mista, contendo estrutura amorfa, cristalina e nanocristalina. A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acrescentou informações quanto a superfície dos materiais tratados termicamente á temperatura de 700°C. A avaliação da porosidade através do método de adsorção multimolecular (BET) mostrou que as amostras pirolisadas a 700 °C possuem poros com tamanho entre 2 – 50 nm. Por fim, testes preliminares empregando os materiais carbonáceos derivados de quitina e quitosana pirolisadas, quando expostos a uma atmosfera de 25 ppm de formaldeído por 1 h, revelaram que a quitina pirolisada teve uma capacidade de adsorção em torno de 71%, enquanto para a quitosana pirolisada este valor foi de 58%.

Palavras-chave: Quitina; Quitosana; Adsorção; Formaldeído.

ABSTRACT

SILVA, Thatiana Crispim da. *Development of functionalized carbonaceous materials with nitrogen from biomass chitin and chitosan for the adsorption of volatile compounds*. 73f. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

The emission of volatile organic compounds is a major concern worldwide, and on the part of the researchers, increasing attention is being paid to indoor air quality and associated health problems. Because it is harmful to health and the environment, the effort by researchers to search for new materials that help to combat the exposure of these compounds has been constant. Formaldehyde, in particular, is classified by IARC in group 1 - carcinogenic to humans, is present in several industrial sectors and the fight against its exposure has gained a lot of space. Carbonaceous compounds, such as activated carbon, have been widely used in adsorptive processes involving volatile compounds. The purpose of this work is to explore new sources of production of carbonaceous material, based on renewable raw material abundant in nature, such as chitin and chitosan, and which has characteristics applicable to the adsorption of volatile compounds. Using the pyrolysis process, the precursor material is transformed into a porous carbonaceous material, which has a good physical adsorption capacity. In addition, these materials have significant nitrogen content in their composition, even after the pyrolysis process, which results in an increase in the affinity between adsorbent and adsorbate, given the additional possibility of chemical adsorption. The samples of chitin and chitosan used in this work, of commercial origin, were pyrolysed at temperatures 500, 600, 700 and 800 ° C. The elementary analysis (CNHS) indicated that pyrolysis in the 700 ° C range results in a sample with adsorptive potential because it presents percentages of carbon and nitrogen required for this application. The Fourier transform infrared (FTIR) analysis indicated that, after pyrolysis, the functional groups that were present in the raw material are no longer observed. Analysis by Raman spectroscopy and X-ray diffraction revealed that the samples may have a mixed structure, containing amorphous, crystalline and nanocrystalline structures. The analysis by scanning electron microscopy (SEM) added information about the surface of the thermally treated materials at a temperature of 700 ° C. The evaluation of the porosity through the method of multimolecular adsorption (BET) showed that the pyrolyzed samples at 700 ° C have pores with size between 2 - 50 nm. Finally, preliminary tests using carbonaceous materials derived from pyrolyzed chitin and chitosan, when exposed to an atmosphere of 25 ppm formaldehyde for 1 h, revealed that pyrolyzed chitin had an adsorption capacity of around 71%, while for pyrolysed chitosan this value was 58%.

Keywords: Chitin, Chitosan, Adsorption and Formaldehyde.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Seção transversal de um grão poroso hipotético representando tipos variados de poros: fechado (C), Cego (B), atravessado (T), interligado (I), juntamente com alguma rugosidade (R) [9]	19
Figura 2- Classificação do tamanho de poros de um grão poroso hipotético [17].....	19
Figura 3 – Classificação das isotermas de fisissorção IUPAC [16].....	20
Figura 4 - Estrutura química para celulose e para quitina [26].....	23
Figura 5 - Produção de quitosana [adaptado de 28].....	24
Figura 6 - Estrutura química para quitosana [26]	25
Figura 7 - Fórmulas molecular e estrutural para o formaldeído [40]	26
Figura 8 - (1) Quitosana comercial e (2) quitina comercial	30
Figura 9 - Amostras de quitina pirolisadas a 500, 600, 700 e 800 °C (da esquerda para a direita)	31
Figura 10 - Amostras de quitosana pirolisadas a 500, 600, 700 e 800 °C (da esquerda para a direita).....	31
Figura 11 - Equipamento Simultaneous Thermal Analyzer utilizado na análise de TG/DTG (a), porta amostra (b) e os cadinhos (c).....	32
Figura 12- Esquema para o equipamento de análise elementar Vario Micro Cube [55]	33
Figura 13 - Equipamento FTIR	34
Figura 14 - Pastilhas de amostras de quitina + KBr: a) quitina sem pirolisar; b) pirolisada a 500 °C, c) pirolisada a 600 °C, d) pirolisada a 700 °C e e) pirolisada a 800 °C.....	34
Figura 15 - Pastilhas de amostras de quitosana + KBr: a) quitosana sem pirolisar; b) pirolisada a 500 °C, c) pirolisada a 600 °C, d) pirolisada a 700 °C e e) pirolisada a 800 °C.....	35
Figura 16 – Microscópio Raman Witec	36
Figura 17 - Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV/FEG)	37

Figura 18 – Porta amostra fixando os <i>stubs</i> contendo (1) quitina pura, (2) quitosana pura, (3) quitina pirolisada a 700 °C (4) quitosana pirolisada a 700 °C.....	37
Figura 19 - Difratômetro de raios-X PRO MPD.....	38
Figura 20 - Porta amostra (quitina a 700°C)	39
Figura 21 - Equipamento Micromeritics ASAP 2020HD utilizado na análise de área superficial e porosidade	40
Figura 22 – Sistema para o teste de adsorção de formaldeído	40
Figura 23 - TGA/DTG para a amostra de quitina pura comercial	43
Figura 24 - TGA/DTG para a amostra de quitosana comercial.....	44
Figura 25 – Espectro no infravermelho para as amostras de quitina comercial e de quitina pirolisada a 700°C, em pastilha de KBr.	48
Figura 26 – Espectro no infravermelho para as amostras de quitosana comercial (curva em vermelho) e de quitosana pirolisada a 700°C (curva em preto), em pastilha de KBr.....	49
Figura 27 - Espectro Raman para quitina comercial e pirolisada a 700 °C	51
Figura 28 - Espectro Raman para quitosana comercial e pirolisada a 700°C	52
Figura 29 – a) Imagem MEV da amostra de quitina pirolisada a 700°C, b) estrutura porosa em forma de canais.....	53
Figura 30 – Imagem MEV para quitosana 700°C.....	54
Figura 31 - Difratogramas para as amostras de quitina comercial e quitina pirolisada a 700°C.....	55
Figura 32 - Difratogramas para as amostras de quitosana comercial e para quitosana pirolisada 700°C.....	56
Figura 33- Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 195,7 °C para quitina comercial.....	58
Figura 34 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 195,6 °C para quitina pirolisada.....	59
Figura 35 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 195,7°C para quitosana comercial.	61

Figura 36 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 195,7°C para
quitosana pirolisada.....61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Características de alguns processos de separação por membranas em aplicações industriais, utilizando carvão ativado [19]	21
Tabela 2 - Definições relativas ao processo de adsorção [15]:	27
Tabela 3 – Resultados da análise elementar CNHS para quitina comercial e pirolisada a 500, 600, 700 e 800 °C	45
Tabela 4 – Resultados da análise elementar CNHS-O para quitosana comercial e pirolisada a 500, 600, 700 e 800 °C	46
Tabela 5 - Dados BET para quitina comercial e pirolisada a 700°C	57
Tabela 6 - Dados BET para quitosana pirolisada a 700°C	60
Tabela 7 – Resultados preliminares para o teste de adsorção para quitina e quitosana pirolisadas a 700 °C	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Atm – atmosfera

BET – Brunauer-Emmet-Teller

CA – Carvão ativado

CBPF – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

CFX – Cefalexina

cm – centímetro

cm³ ou cc – Centímetros cúbicos

CNHS – Carbono, Nitrogênio, Hidrogênio, Enxofre

COVs – Compostos orgânicos voláteis

Cu – Cobre

DNPH - 2,4-Dinitrofenilhidrazina

dm – Derivada da massa

DRX – Difractometria de Raio-X

dt – Derivada do tempo

DTG – Termogravimetria derivada

EMCCD – *Electron Multiplying Charge Coupled Device (PORTUGUÊS)*

EPI – Equipamento de proteção individual

FA – Formaldeído

FeCl₃ – Cloreto de Ferro

FEG – *Field emission gun*

FTIR– *Fourier transform infrared*

g – Grama

h – Hora

HCHO – Formaldeído

IARC – *International Agency for Research on Cancer*

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

IV – Infravermelho

KBr – Brometo de Potássio

kV – quilovolt

m² – Metro quadrado

MDF– fibra de média densidade

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MF – Microfiltração
mg – Miligrama
min – Minuto
mW – miliWatts
NanoFab – Laboratório Multiusuário de Nanofabricação e Caracterização de Nanomateriais
NaOH – Hidróxido de Sódio
NF – Nanofiltração
NHCOCH₃ – Grupo acetamido
nm – Nanômetro
NUCAT – Núcleo de Catálise do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ
O – Oxigênio
OH – Hidroxila
OR – Osmose Reversa
Ppm – parte por milhão
psi – *pound force per square inch*
SENAI – Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
TCD – *Detector* de condutividade térmica
TG – Termogravimetria
UERJ – Universidade do Estado do Rio de Janeiro
UF – Ultrafiltração
UFF – Uiversidade Federal Fluminense
UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro
x – Vezes (aumento em micrografia)
ZnCl₂ – Cloreto de zinco
 θ – Teta, ângulo de Bragg
°C – Graus Celsius

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	15
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
1.1 Materiais carbonáceos	17
1.2 Quitina e Quitosana	22
1.3 Compostos voláteis e formaldeído (HCHO)	26
1.4 Adsorção de composto volátil	27
2. OBJETIVOS DO TRABALHO	29
3. MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1 Preparação dos materiais carbonáceos a partir de quitina e quitosana	30
3.2 Técnicas de Caracterização	31
3.2.1 Análise Térmica (TG e DTG)	32
3.2.2 Análise Elementar CNHS – (Carbono, Nitrogênio, Hidrogênio e Enxofre).....	32
3.2.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	33
3.2.4 Espectroscopia Raman.....	35
3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV/FEG)	36
3.2.6 Difração de Raio - X.....	37
3.2.7 BET -Teoria de Adsorção Multimolecular – (Brunauer, Emmett, Teller)	39
3.3 Sistema de teste de adsorção	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1 Resultados da análise TGA/DTG	42
4.1.1 Resultados das análises TG/DTG para as amostras de quitina	42
4.1.2 Resultados das análises TGA/DTG para as amostras de quitosana.....	44
4.2 Resultados da análise de CNHS	45
4.2.1 Resultados da análise CNHS para as amostras de Quitina	45
4.2.2 Resultados da análise CNHS para as amostras de quitosana	46
4.3 Resultados da análise por FTIR	48
4.3.1 Resultados da análise por FTIR para as amostras de quitina	48
4.3.2 Resultados da análise por FTIR para as amostras de quitosana.....	49
4.4 Resultados da análise por Espectroscopia Raman	50
4.4.1 Resultados por Espectroscopia Raman para as amostras de quitina	50

4.4.2	Resultados por Espectroscopia Raman para as amostras de quitosana.....	51
4.5	Resultados da análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/FEG) .	52
4.5.1	Resultados da análise por MEV/FEG para as amostras de quitina pirolisada a 700°C	53
4.5.2	Resultados da análise por MEV/FEG das amostras de quitosana pirolisada a 700°C	54
4.6	Resultados da análise por Difração de Raio- X (DRX).....	55
4.6.1	Resultado da análise por Difração de Raio – X para as amostras de quitina...	55
4.6.2	Resultados da análise por Difração de Raio – X para as amostras de quitosana	56
4.7	Resultados da análise de Área Superficial e Porosidade (Método BET)	57
4.7.1	Resultados de BET para as amostras de quitina	57
4.7.2	Resultados de BET para as amostras de quitosana.....	60
4.8	Resultados preliminares para o teste de adsorção	62
5	CONCLUSÃO	64
6	PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	66
	REFERÊNCIAS	67

INTRODUÇÃO

Os compostos orgânicos voláteis (COVs) são contribuintes comuns para a poluição do ar em ambientes fechados e da atmosfera, com o formaldeído sendo um dos principais poluentes de ambientes internos. Devido à sua versatilidade, o formaldeído é adequado para o uso em várias aplicações industriais [1][2]. Em ambientes residenciais e ocupacionais, as principais fontes de formaldeído são alguns materiais que fazem parte da ornamentação do ambiente tais como tintas, cola para tapetes, móveis de fibras químicas, dentre outros [3][4].

Os efeitos nocivos à saúde devido à exposição ao formaldeído foram relatados pela primeira vez em meados de 1960, principalmente com o uso de casas pré-fabricadas, provocando irritação dos olhos e vias aéreas superiores, sendo as emissões de formaldeído contido em painéis de madeiras foram logo identificadas como o motivo da contaminação. Em face disso, em 1977 foi proposto um limite de exposição humana em residências [2].

O formaldeído é de origem antropogênica, sendo um agente irritante aos olhos e à faringe. A exposição a elevadas doses pode causar uma série de sintomas como dor de cabeça, náusea, coriza, faringite, enfisema, enquanto que exposições crônicas são potencialmente carcinogênicas [3].

Apesar dos riscos à saúde, o emprego do formaldeído vem tendo um crescimento constante devido à sua importância nos diversos componentes da decoração de ambientes. A principal preocupação com a exposição ao formaldeído (FA) está relacionada à sua classificação pela *International Agency for Research on Cancer* (IARC) no grupo 1 - carcinogênica para os seres humanos - o que aumentou a consciência pública com respeito à sua utilização [1][5].

Um dos métodos de controle à exposição ao formaldeído é a utilização de detectores constituídos de sólidos porosos no processo de sua adsorção, seja física e/ou química. Este processo é simples, demanda etapas com baixo consumo de energia e pode ter como precursores materiais de baixo custo [6].

O carvão ativado (CA), por exemplo, é um material que tem sido empregado frequentemente nesse processo por poder agir, em muitos casos, por qualquer destes dois mecanismos, físico ou químico, sendo considerado um adsorvente promissor. Devido à sua elevada área superficial e porosidade, carvões atuam eficientemente através de uma adsorção física. Além disso, através de um

processo de funcionalização química do carvão ativado, é possível a geração de sítios reacionais que podem resultar em ligações químicas entre as moléculas do COVs e o adsorvente [2][3].

Muitas pesquisas estão sendo desenvolvidas baseadas na adsorção de formaldeído por carvão ativado devido à sua alta capacidade de adsorção [6][7]. Carvão ativado produzido a partir de materiais como casca de arroz, resíduos de café, subprodutos do tratamento de esgoto já apresentam capacidades adsorptivas efetivas frente ao formaldeído [7].

Tendo em vista a vantagem e a necessidade de um material carbonáceo poroso e funcionalizado, novas rotas para a produção destes novos materiais estão sendo exploradas. Visando uma aplicação em grande escala, utilizar como matéria prima fontes de carbono provenientes de rejeitos de biomassa, que são abundantes, renováveis e economicamente viáveis, é uma estratégia interessante e que pode contribuir significativamente e de maneira sustentável no combate à poluição ambiental [8][9].

Dentro deste cenário, o presente trabalho buscou preparar materiais carbonáceos a partir de rejeitos de biomassa, utilizando a quitina, presente em carapaças de crustáceos e exoesqueleto de insetos, entre outros, e quitosana, um derivado do processo de desacetilação da quitina [10]. Por serem materiais poliméricos, contém alta porcentagem de carbono, e ainda apresenta em sua composição uma quantidade significativa de grupos nitrogenados, como grupos amida em quitina e amida/amina em quitosana. Estudos anteriores revelaram que a presença de nitrogênio na superfície dos poros do carvão ativado facilita a remoção do formaldeído através de um processo químico de adsorção [11].

Neste trabalho, os precursores dos carbonos porosos, isto é, quitina e quitosana, foram adquiridos comercialmente, tendo sido expostos a uma decomposição térmica, obtendo-se assim as amostras de quitina e quitosana pirolisadas, compostas basicamente por carbono e nitrogênio. Após o tratamento térmico, as amostras de quitina e quitosana comercial foram caracterizadas física e quimicamente, tendo revelado um grande potencial quanto a sua aplicação no processo de adsorção de compostos orgânicos voláteis como o formaldeído.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Materiais carbonáceos

Materiais a base de carbono podem ser fabricados a partir dos mais diversos tipos de precursores, sejam eles de origem natural ou sintética. Na análise de traços de compostos orgânicos voláteis, há um grande número de materiais adsorventes que podem ser usado. Uma classificação generalista se baseia em três categorias: materiais inorgânicos, adsorventes à base de carbono, e polímeros orgânicos [8][9].

A aplicação dos materiais carbonáceos é feita em diversos setores industriais. A sua utilização abrange, por exemplo, o tratamento de efluentes, a purificação de água e ar, a separação de gases, a catálise e o armazenamento de energia. O emprego diversificado é devido às suas principais características: elevada área superficial, número e volume de poros, boa estabilidade mecânica e por ser quimicamente inerte [8][9].

Dentre os materiais à base de carbono encontra-se, em especial, o carvão ativado (CA). Os materiais de partida para produção de carvão ativado são aqueles com alto teor de carbono, mas com baixo conteúdo inorgânico, como madeira, lignite, turfa e carvão [3][4]. Devido ao seu baixo custo, a produção de carvão ativado está atualmente voltada para a utilização de resíduos sólidos de origem agrícola, como o dendê, bagaço de cana, casca de amendoim, etc [12].

As propriedades do carvão ativado dependem não apenas da natureza do material de partida, mas também das condições de processamento. A produção do carvão ativado consiste basicamente de duas etapas: a carbonização e a ativação. Na primeira etapa, o material precursor é carbonizado, o que significa uma decomposição térmica do material base sob uma atmosfera inerte a uma temperatura moderada (500 °C), eliminando água e componentes voláteis, e produzindo uma estrutura primária de poros [8][12]. Após este processo, há uma fase de ativação que tem por finalidade melhorar a qualidade desses poros, aumentando o diâmetro e, conseqüentemente, a área superficial através de reações secundárias. A etapa de ativação é classificada em dois grupos: a ativação química e a ativação física [11][13].

A ativação química compreende a ação desidratante de certas substâncias, tais como ácido fosfórico ou cloreto de zinco, geralmente sobre o precursor ainda não carbonizado, e posterior carbonização na faixa de temperatura de 400 a 800 °C. Em

seguida, é feita a remoção dos reagentes químicos, por meio de extração, por exemplo, gerando então a estrutura porosa do carvão ativado [13][14].

A ativação física consiste na reação de gaseificação de carvão com gases contendo oxigênio combinado (geralmente vapor d'água e CO₂ ou misturas de ambos). Estes gases comportam-se como agentes oxidantes moderados em temperaturas elevadas e constantes (entre 800 a 1000 °C) [13][14].

A capacidade de adsorção de um carvão ativado está diretamente relacionada à sua porosidade e área de superfície. Além destas características, uma superfície reativa também contribui para o aumento da eficiência no processo de adsorção [11]. É possível a utilização de processos químicos que levem a um aumento da reatividade superficial pela ocorrência de ligações entre o adsorvente e as moléculas do COV. Um exemplo é a remoção de um COV através de um carvão ativado que tenha sofrido uma aminação. Neste caso, o carvão ativado foi tratado com ácidos para introdução de grupos contendo nitrogênio que, posteriormente foram reduzidos, o que levou a uma crescente interação entre a sua superfície e a molécula do COV [11].

A diversidade de aplicação do carbono ativado é devida aos seus aspectos de superfície, tais como forma, volume - estrutura e distribuição de poros, tamanho de partícula, área superficial, e características físicas e químicas [8][9]. A porosidade do carvão ativado é um dos aspectos mais relevantes à sua capacidade de adsorção. Baseado nas propriedades de adsorção, a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) estabelece uma classificação de poros para carbonos ativados de acordo com a sua forma e dimensão [15][16].

Segundo a IUPAC, a forma dos poros pode ser classificada como abertos, que correspondem aos poros que se comunicam com a superfície externa, ou fechada que correspondem aos poros isolados internamente. Pode-se ainda citar poros cegos (sem saída), interligados e aqueles que atravessam o grão. Algumas dessas formas de poros estão representadas de maneira genérica na Figura 1 [9][16].

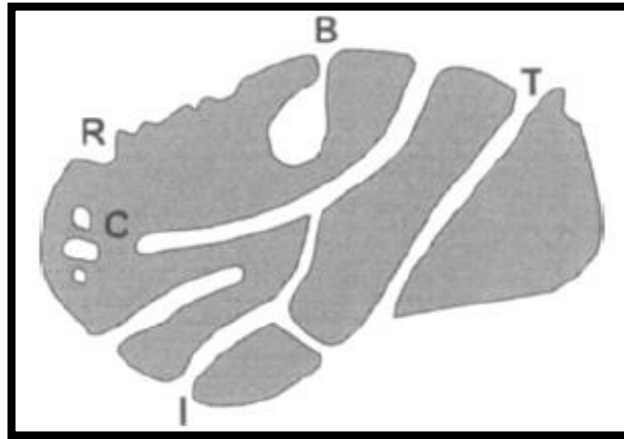


Figura 1- Seção transversal de um grão poroso hipotético representando tipos variados de poros: fechado (C), Cego (B), atravessado (T), interligado (I), juntamente com alguma rugosidade (R) [9]

A classificação pela IUPAC quanto à dimensão dos poros (Figura 2) estabelece que materiais com poros com diâmetro menor do que 2 nm são denominados microporosos, os de diâmetro entre 2-50 nm são denominados mesoporos e os de diâmetro maiores que 50 nm são denominados macroporosos [9][16].

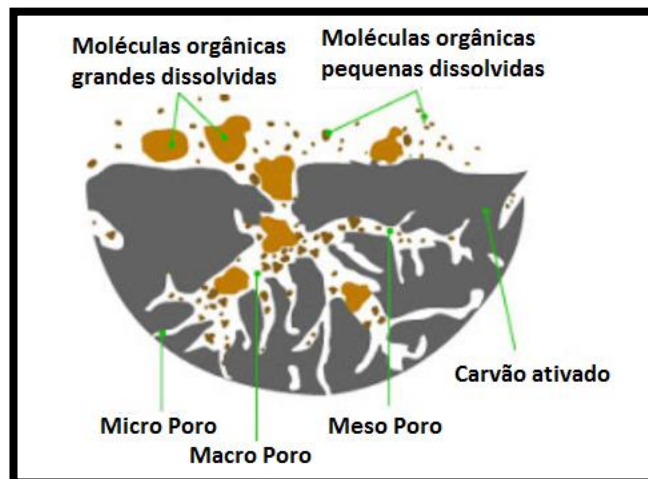


Figura 2- Classificação do tamanho de poros de um grão poroso hipotético [17]

O tamanho das partículas do carvão ativado também influencia em sua aplicação. No tratamento de efluentes, o carvão ativado pode ser aplicado sob duas formas físicas: em forma de pó ou em forma granular. Na forma de pó, o tamanho da partícula é majoritariamente inferior a 80 mesh (abertura de 180 μ m), enquanto que na forma granular é predominantemente superior a esta malha. Em situações de tratamento de efluentes na fase líquida geralmente aplica-se o carvão ativado

pulverizado. Já o granular é aplicado tanto em efluentes na fase líquida quanto na fase gasosa [13][14].

Ainda de acordo com a IUPAC, as principais curvas de histerese são descritas na Figura 3. Cada uma dessas curvas está diretamente relacionada às características particulares da estrutura de poros e mecanismos de adsorção [16].

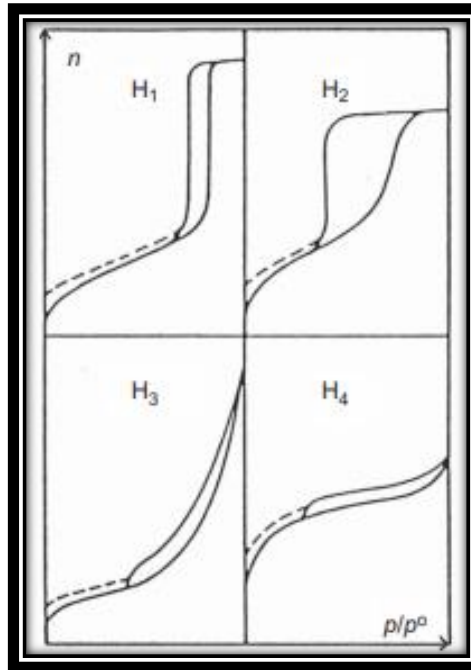


Figura 3 – Classificação das isotermas de fisissorção IUPAC [16]

A histerese do tipo H1 está associada a materiais que exibem uma faixa estreita de mesoporos uniformes. A do tipo H2 caracteriza um material com estrutura complexa, compostas por redes interconectadas de poros de diferentes tamanhos e formas. A curva do tipo H3 apresenta em agregados não rígidos de partículas, como por exemplo, certas argilas, e também se a rede consistir em macroporos que não estão amplamente preenchidos. E por último, a histerese do tipo H4 é frequentemente associado a materiais que apresentam mesoporos e carbonos micro-mesoporosos, característicos de materiais adsorventes como zeólita e carvão ativado [9][16].

O carvão ativado é usado no controle de poluição ambiental em ambientes aquáticos, exercendo a função de remoção de poluentes sintéticos e/ou naturais. De maneira geral atua na remoção de espécies tóxicas de efluentes industriais, como por exemplo, os íons metálicos, pesticidas, solventes, desinfetantes e metais

[18][19]. Como um exemplo prático, pode-se citar a utilização de carvão ativado na plantação de cana de açúcar, em regiões de solos de textura arenosa. Nesse caso, há a contaminação por herbicidas do tipo diuron e hexazinona e, então, se faz necessário o uso de carvão ativado para a remoção destes contaminantes em águas subterrâneas [20]. Também se aplica o uso do CA em águas para tratamentos de perturbadores endócrinos, ou seja, compostos químicos que interferem no funcionamento do sistema endócrino (pâncreas, tireóide, hipófise e suprarrenais) [21].

Ainda sobre as formas de aplicação do carvão ativado, processos com membranas podem ser uma forma alternativa para remoção de contaminantes presentes na água. A membrana consiste de carvão ativado sob forma granular impregnado em uma matriz polimérica e que pode ser aplicada na remoção de compostos orgânicos, como o corante têxtil vermelho reativo, muito utilizado nas indústrias no Brasil, bem como o azul de metileno, muito utilizado em várias áreas de pesquisa. As características de alguns processos de separação por membranas em aplicações industriais utilizando carvão ativado vão mostradas na Tabela 1 [14][19] [22].

Tabela 1- Características de alguns processos de separação por membranas em aplicações industriais, utilizando carvão ativado [19]

Processo de separação	Pressão Aplicada (atm)	Tamanho do poro (nm)	Material retido
Microfiltração (MF)	1 - 3	20 - 1000	Material em suspensão, bactérias
Ultrafiltração (UF)	2 - 7	5 - 20	Colóides, macromoléculas
Nanofiltração (NF)	5 - 20	2 - 5	Macromoléculas
Osmose reversa (OR)	30 - 150	Tamanho de poro não detectável	Todo material solúvel e em suspensão

Na purificação de gases o carvão ativado é amplamente empregado no controle de emissões de chaminés e escapamentos veiculares, na retenção de

dioxinas e de componentes contendo mercúrio [14]. No caso da indústria de viscose, as emissões de gases que contém concentrações de sulfetos e hidretos de enxofre são filtradas através da utilização de compostos à base de carvão ativado [23]. Outras aplicações são em mascarás de gás, filtros de cigarros, remoção de odores em condicionadores de ar, depuradores e em coifas de cozinha [14]. Devido à característica de poder reter compostos voláteis apresentada pelo carvão ativado, ele tem sido utilizado na retenção de gases poluentes provenientes da queima de metanol e etanol, bem como do dióxido de carbono oriundo da queima de combustíveis fósseis [24][25].

1.2 Quitina e Quitosana

A quitina é o amino sacarídeo acetilado natural mais abundante e é o segundo biopolímero mais profuso na natureza [10], sendo a celulose o primeiro [12]. A quitina possui uma estrutura cristalina que é responsável pela formação dos exoesqueletos de artrópodes, das carapaças de crustáceos ou das paredes celulares de fungos e leveduras, sendo também encontrada em plantas [27]. Possui uma baixa solubilidade na maioria dos solventes, o que dificulta a sua aplicabilidade, sendo esse o motivo pelo qual grande parte produzida tem sido descartada como rejeito. A quitina tem sido utilizada como material de partida para a produção de carbonos mesoporosos [26].

A quitina e a celulose apresentam certa semelhança funcional, tendo ambas baixa reatividade química. A composição estrutural da quitina se diferencia da celulose por apresentar no carbono da posição dois de cada unidade glicosídica a substituição do grupo hidroxila (OH) por um grupo acetamido (-NHCOCH₃), como representado na Figura 4 [10] [28].

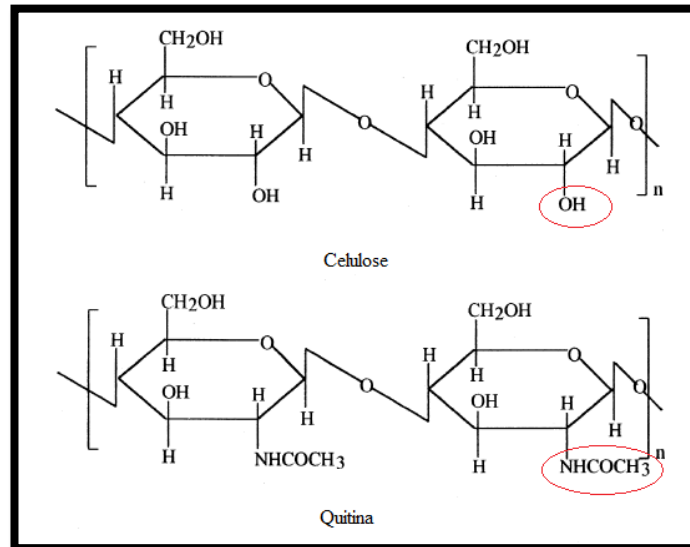


Figura 4 - Estrutura química para celulose e para quitina [26]

A quitina é um material atóxico, apresenta propriedades antibacterianas, inércia fisiológica, biodegradabilidade e hidrofiliçidade [10][27]. Na indústria alimentícia, a quitina é empregada para imobilizar enzimas e células inteiras, uma vez que a imobilização enzimática é importante no clareamento de sucos de frutas e no processamento do leite [29]. A quitina também é utilizada na produção de biossensores para a medição de poluentes ambientais e controle de metabólitos em órgãos artificiais [29]. Materiais a base de quitina também são utilizados para tratamentos de poluentes industriais e adsorvem complexos de tiosulfato de prata [30]. Por apresentar um alto teor de nitrogênio, a quitina é caracterizada como um precursor amino-funcional para a síntese de carbonos dopados com nitrogênio [31].

A aplicação da quitina após um processo de degradação térmica, utilizando diferentes rotas de produção, vem sendo amplamente estudada, visando a obtenção de materiais com capacidade de armazenamento de energia, como os eletrodos em supercapacitores. Um exemplo é a produção de nanoesferas microporosas de carbono dopadas com nitrogênio a partir da pirólise de nanogéis de quitina [31]. Outra rota é a produção de carbono poroso com alto teor de nitrogênio a partir de pirólise da quitina na presença de cloreto de ferro (FeCl₃) e cloreto de zinco (ZnCl₂). Esse material apresentou alta atividade eletrocatalítica como catalisador para a reação de redução de oxigênio, além de uma alta capacitância e excelente desempenho como eletrodo para capacitores [32].

No campo da adsorção, carvão ativado produzido a partir da decomposição térmica da quitina também vem sendo empregado na remoção da cefalexina (CFX),

um antibiótico comum e amplamente consumido, uma vez que integra um grupo importante no tratamento de infecções. Seu consumo pode trazer efeitos colaterais como diarreia, náuseas, dor no estômago, e ainda, em alta dosagem, é venenoso. Sendo assim, os antibióticos como CFX devem ser tratados antes de serem descartados, tornando-se uma importante questão ambiental. Nesse contexto, carvão ativado oriundo de um processo térmico da quitina seguido de uma ativação química com ácido fosfórico vem sendo empregado com eficiência na remoção deste poluente [33].

Assim como no combate à poluição por CFX, o carvão ativado por ser empregado no processo de adsorção de outros inúmeros fármacos. Entre eles pode se citar um outro antibiótico como a amoxicilina, o anti-inflamatório diclofenaco de sódio e o analgésico paracetamol [34].

Quando ocorre a desacetilação da quitina, processo esse que pode atingir até 75% de perda do grupo acetila, obtém-se um novo produto, denominado quitosana, que é solúvel em meio ácido aquoso. O grau de desacetilação e a massa molecular da quitosana podem variar devido ao tipo de quitina e do processo de obtenção da quitosana. Em razão disto, o termo quitosana é utilizado para denominar um grupo de compostos que tenha advindo de um processo de desacetilação da quitina a partir da hidrólise, em meio alcalino, a temperaturas elevadas e sob condições heterogêneas. A Figura 5 mostra um esquema para o processo de produção da quitosana a partir da quitina [35][36][37].

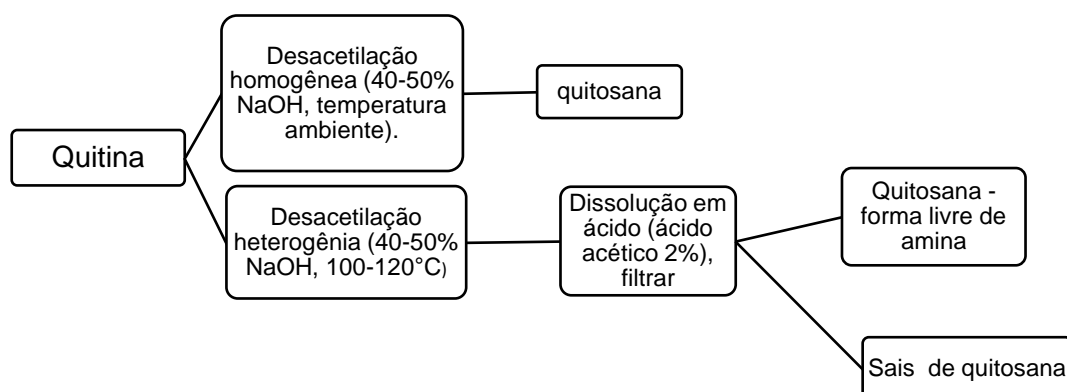


Figura 5 - Produção de quitosana [adaptado de 28]

O caráter básico da quitosana é atribuído à presença do grupo amina primário em sua estrutura, como apresentado na Figura 6 [27].

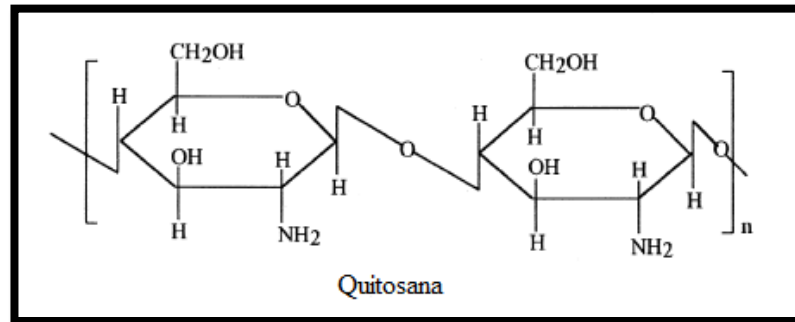


Figura 6 - Estrutura química para quitosana [26]

A quitosana é o derivado da quitina mais importante. Isso é devido ao seu elevado peso molecular, às suas propriedades polieletrólíticas, a presença de grupos funcionais reativos, a capacidade de geleificação e a capacidade de adsorção [36]. As principais propriedades desse polissacarídeo são a sua bioatividade, biodegradabilidade, biocompatibilidade, reatividade do grupo amino desacetilado, permeabilidade seletiva e habilidade para formar gel, filme e para quelação [36][37].

A quitosana vem sendo extensivamente estudada devido à suas propriedades peculiares que lhe conferem um aproveitamento bastante versátil, tal como: carreador de fármacos [38], na regeneração de tecidos epiteliais [39], na confecção de membranas artificiais [40], na absorção de gordura e redução de colesterol sérico [41], na remoção e recuperação de diferentes resíduos [42] e como agente de floculação no tratamento de efluentes aquosos [43].

A aplicação em processos de adsorção de gases envolvendo o procedimento de decomposição térmica da quitosana também é uma realidade promissora, como por exemplo, na obtenção de gás metano. A utilização deste gás é uma forma limpa e renovável de energia, sendo uma forma alternativa aos combustíveis fósseis. O biogás é uma mistura de gases, composta principalmente por metano, dióxido de carbono, e vestígios de outros gases. Uma metodologia eficiente para separação desses gases é necessária, para diante do biogás, separar o metano para suas aplicações, como por exemplo: em uso doméstico, combustível de veículos ou geração de eletricidade. Diante disto, uma das rotas de separação é a utilização de materiais à base de quitosana pirolisada [44].

1.3 Compostos voláteis e formaldeído (HCHO)

Os compostos orgânicos voláteis (COVs) têm por característica apresentar ponto de ebulição entre 50 °C e 260 °C. Os COVs fazem parte de um grupo de compostos químicos que contribuem para a poluição em ambientes abertos ou fechados, sendo perigosos para os seres humanos por serem tóxicos e por parte desta categoria ser considerada potencialmente carcinogênica [45]. O formaldeído é um dos poluentes mais estudados por estar presente em ambientes fechados. Suas fórmulas molecular e estrutural estão apresentadas na Figura 7 [40].

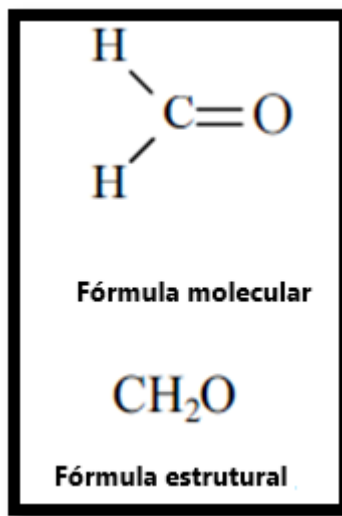


Figura 7 - Fórmulas molecular e estrutural para o formaldeído [40]

O formaldeído é um irritante sensorial e respiratório, com a exposição prolongada a ele, estando associada a uma irritação na mucosa do trato respiratório superior e dos olhos. Por exemplo, o nível de exposição ao formaldeído para provocar rinite é de 0,4 ppm (parte por milhão). Uma exposição ao formaldeído na concentração de 3 ppm pode causar irritação nos olhos, nas cavidades nasais e na garganta [2]. Com base em estudos epidemiológicos de populações ocupacionalmente expostas, a International Agency for Research on Cancer (IARC) classificou o formaldeído como pertencente ao grupo 1 – carcinogênico aos seres humanos [1][5].

Devido ao seu baixo custo e alto grau de pureza, o formaldeído tornou-se um dos mais importantes produtos químicos industriais no mundo. Em solução é aplicado como conservantes, em produtos de limpeza, em produtos químicos para fotoprocessamento no setor de cosméticos. Em forma de resina ureia-formaldeído é aplicado na produção de produtos à base de madeira (painel de tiras de madeira

orientada, chapa de fibra de alta densidade, placa de fibra de média densidade (MDF), madeira compensada), produtos de cortiça, materiais isolantes feitos de espuma, lã mineral e lã de vidro [2][45].

Como resultado de uma consciência contínua e a preocupação com os impactos na saúde devido à exposição crônica ao formaldeído, é possível se obter informações abundantes sobre as fontes, concentrações e exposição a este composto orgânico volátil. No entanto, poucos estudos avaliaram o uso de novas tecnologias para a remoção de HCHO em ambientes internos [2]. E apenas um número limitado de investigações foi conduzido para avaliar a adsorção de HCHO em fase gasosa empregando materiais como carvão ativado [2][3][4].

1.4 Adsorção de composto volátil

A adsorção é um fenômeno no qual as moléculas de um fluido concentram-se sobre a superfície de um sólido adsorvente, com ou sem ocorrência de reação química [46]. Denomina-se adsorvente o sólido sobre o qual ocorre o fenômeno adsorvente, enquanto que o adsorbato corresponde às espécies químicas retidas pelo adsorvente. As definições relativas ao processo de adsorção são apresentadas na Tabela 2 [15].

Tabela 2 - Definições relativas ao processo de adsorção [15]:

Definição relativa ao processo de adsorção	
Adsorção	Enriquecimento de um ou mais componentes em uma camada interfacial
Adsorbato	Substância no estado adsorvido
Adsorvente	Material sólido no qual ocorre a adsorção
Quimissorção	Adsorção envolvendo ligação química
Fisissorção	Adsorção sem ligação química

Para a compreensão do estudo do processo de adsorção é fundamental entender as diferenças entre a adsorção física e a adsorção química. A adsorção física (fisissorção) ocorre quando as ligações entre as moléculas são fracas, como a ligação de Van Der Waals. É um processo reversível, rápido, e geralmente limitado pelos fenômenos de difusão. Na adsorção química (quimissorção) há um

compartilhamento de elétrons entre os componentes adsorvidos e a superfície do adsorvente, resultando em uma nova redistribuição das cargas eletrônicas na molécula adsorvida. É um processo específico e há uma forte variação da energia de ativação [46].

A adsorção de COVs gasosos sobre adsorventes porosos tem sido sugerida como um processo de tratamento inovador nas aplicações ambientais, embora a adsorção já tenha uma utilização bem sucedida nos últimos anos em processos de separação ou de purificação em grande escala. De modo geral, os métodos de controle dos COVs – exceto o método de adsorção – são eficazes quando as concentrações de COVs são relativamente altas (>1%). Entretanto, a eficácia do método de adsorção foi também demonstrada para níveis mais baixos de concentração, por exemplo, em partes por milhão (ppm) [47] [48].

Uma das palavras chave no sistema de adsorção é um meio sólido poroso com alta capacidade de adsorção. Para que seja um bom adsorvente, um sólido deve apresentar uma alta área superficial e uma rede de poros que possa propiciar um maior transporte de moléculas para o seu interior [49]. O desempenho na captura dos COVs por materiais constituídos de carbono porosos não depende somente da área superficial e da distribuição de poros, mas também da química de superfície [49]. A eficiência no processo de adsorção pode ser melhorada a partir da incorporação de funcionalidades básicas na rede do carbono, o que pode gerar uma maior afinidade entre as moléculas dos COVs e o adsorvente [50][51].

O carvão ativado, por exemplo, pode ser funcionalizado com grupos amino para a adsorção de formaldeído [11]. Esse composto orgânico volátil é um eletrófilo e reage com espécies nucleofílicas como o grupo amino. As funcionalidades de nitrogênio podem ser introduzidas no carbono ativado através da impregnação com reagentes contendo nitrogênio [52] ou pela produção de compostos carbonáceos a partir de polímeros ou biopolímeros contendo nitrogênio.

Materiais de carbono mesoporosos derivados de rejeito de biomassa e possuindo área superficial elevada e grande volume de poros têm sido amplamente aplicados como adsorventes para poluentes voláteis [53]. A tendência nos dias de hoje é a aplicação destes precursores atóxicos para produção de materiais carbonáceos ricos em nitrogênio a partir de matérias primas naturais [54].

2. OBJETIVOS DO TRABALHO

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver um material rico em carbono com um teor de nitrogênio significativo, que apresente um potencial adsortivo com compostos orgânicos voláteis, a partir de substratos de biomassa: quitina e quitosana.

Para alcançar o escopo deste projeto, é necessário entender o processo de produção de compostos carbonáceos, bem como as características adsortivas que esses materiais apresentam.

Como objetivos específicos, serão consideradas as etapas necessárias para a produção e caracterização destes materiais carbonáceos. São eles:

- Com o objetivo de se obter amostras tratadas termicamente, as amostras de quitina e quitosana, adquiridas comercialmente, foram submetidas á um processo de decomposição térmica, para se obter um material com alto teor de carbono por peso, e naturalmente conter uma concentração de nitrogênio.
- Caracterizar quimicamente as amostras para avaliar se o tratamento térmico foi interessante e avaliar a composição de carbono e nitrogênio em peso, bem como outros elementos químicos que podem ser indesejáveis no processo de adsorção.
- Caracterizar fisicamente as amostras para obter informações quanto as estruturas de área de superfície e porosidade, por exemplo, indicadores de matérias com potencial adsortivo.
- Expor estas amostras a uma atmosfera concentrada em formaldeído para se obter informações quanto à capacidade de adsorção.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho buscou-se obter um material carbonáceo poroso funcionalizado naturalmente com nitrogênio a partir da quitina e quitosana obtidas comercialmente. Este capítulo abordará os métodos experimentais utilizados na produção das amostras de carbonos grafíticos a partir de quitina e quitosana tratadas termicamente, bem como as caracterizações realizadas nas amostras comerciais e pirolisadas (como listadas no ítem 3.2).

Os materiais precursores utilizados para a produção dos materiais carbonáceos foram a quitina e a quitosana comerciais (Figura 8). A quitina comercial em forma de pó foi adquirida da Sigma Aldrich (C7170) e é oriunda de cascas de camarões. A quitosana comercial, também em forma de pó, foi adquirida à Sigma Aldrich (448869), possui baixo peso molecular e grau de desacetilação entre 75% e 85%.

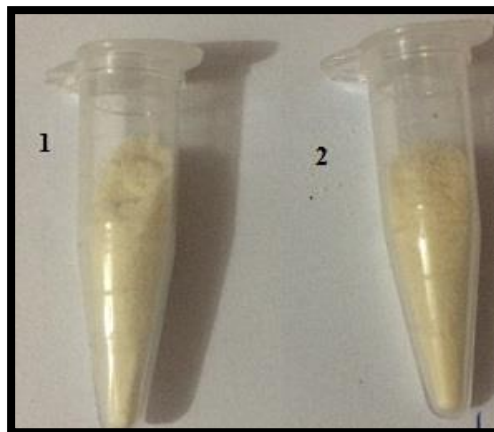


Figura 8 - (1) Quitosana comercial e (2) quitina comercial

3.1 Preparação dos materiais carbonáceos a partir de quitina e quitosana

Os materiais carbonáceos foram obtidos através do tratamento térmico nas amostras de quitina e quitosana comerciais. As amostras de quitina e quitosana comerciais foram pirolisadas utilizando um forno mufla Sanchis, modelo CL do Instituto Senai de Inovação em Química Verde – Firjan Senai. A pirólise desses materiais foi efetuada em diferentes temperaturas, visando avaliar qual o comportamento de perda de grupos funcionais em função da temperatura. As amostras foram aquecidas a 500, 600, 700, 800 °C, utilizando um cadinho de porcelana, sem taxa de aquecimento. Foi adotada uma massa de partida de 1

grama, e após o processo de pirólise, houve uma perda em torno de 15~20% em peso. Após este processo, foram resfriadas até a temperatura ambiente dentro do próprio forno, e então armazenada em um dessecador. As Figuras 9 e 10 apresentam as amostras pirolisadas de quitina e quitosana, respectivamente.



Figura 9 - Amostras de quitina pirolisadas a 500, 600, 700 e 800 °C (da esquerda para a direita)



Figura 10 - Amostras de quitosana pirolisadas a 500, 600, 700 e 800 °C (da esquerda para a direita)

3.2 Técnicas de Caracterização

Para a caracterização dos compostos carbonáceos produzidos foram utilizados os métodos de Análise Térmica (TG/DTG), Análise Elementar (CNHS), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura por emissão de campo (MEG/FEG), Difratometria de Raio-X (DRX), e o método de determinação de área superficial, volume e tamanho dos poros de Brunauer-Emmet-Teller (BET).

3.2.1 Análise Térmica (TG e DTG)

A Termogravimetria (TG) é uma técnica termoanalítica que acompanha a variação da massa da amostra em função da temperatura de aquecimento. A análise acompanha a perda e/ou ganho de massa em função do tempo ou temperatura, e pode ser feita em atmosfera de nitrogênio, hélio ou ar sintético. Já a Termogravimetria Derivada (DTG) é a análise matemática que resulta na variação da massa em relação ao tempo (dm/dt) e é registrada em função do tempo e da temperatura.

Para a obtenção dos dados termogravimétricos das amostras pirolisadas de quitina e quitosana foram utilizado um equipamento da fabricante Perkin Elmer, o Simultaneous Thermal Analyzer, modelo STA 6000 com cadinho de alumina, do Instituto Senai de Inovação em Química Verde – Firjan Senai. Os parâmetros de análise para as amostras foram: razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob atmosfera de ar sintético, os quais foram ajustados empregando o *software* STARe Excellence do equipamento. O equipamento, porta amostra e cadinhos estão representados na (Figura 11). Para a amostra de quitina utilizou-se uma massa de $m = 9,75\text{ mg}$, e para a quitosana foi de $m = 25,93\text{ mg}$.



Figura 11 - Equipamento Simultaneous Thermal Analyzer utilizado na análise de TG/DTG (a), porta amostra (b) e os cadinhos (c)

3.2.2 Análise Elementar CNHS – (Carbono, Nitrogênio, Hidrogênio e Enxofre)

A Análise elementar é uma técnica empregada na determinação das porcentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio (este último feito por diferença) de uma amostra. Seu funcionamento é baseado no método de Pregl-Dumas [54], em que as amostras são sujeitas à combustão em uma atmosfera de oxigênio puro, e os gases resultantes dessa combustão são quantificados em um detector de condutividade térmica (TCD).

A composição elementar das amostras foi analisada utilizando o Vario Micro Cube Elementar Analyzer do Instituto Senai de Inovação em Química Verde – Firjan Senai. As amostras foram pesadas, com peso máximo não mais do que 2 mg, e inseridas no equipamento para análise e determinação dos percentuais de enxofre, carbono, hidrogênio e nitrogênio. A figura 12 mostra de maneira esquemática o processo de análise elementar.

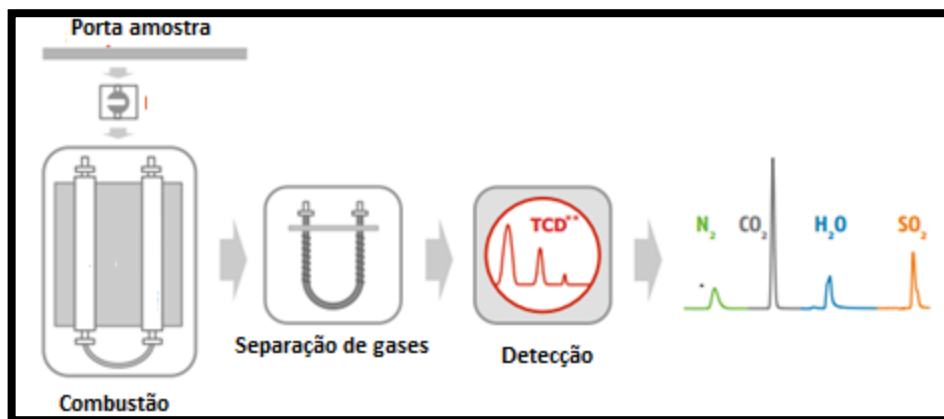


Figura 12- Esquema para o equipamento de análise elementar Vario Micro Cube [55]

3.2.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho (IV) estuda a vibração dos átomos da molécula quando essa recebe radiação nessa região do espectro eletromagnético. O espectro no infravermelho obtém-se geralmente pela passagem da radiação através da amostra e determinando-se a radiação incidente absorvida a uma determinada energia. A energia de cada pico do espectro de absorção corresponde à frequência de vibração de uma determinada ligação presente na molécula constituinte da amostra.

A técnica fornece evidências da presença de vários grupos funcionais da estrutura molecular devido à sua interação com a radiação eletromagnética e que resulta em um processo de vibração da molécula. A análise desses grupos

funcionais presentes em um determinado composto orgânico pode ser feita na região de número de onda compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1} .

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier foi realizada com um espectrômetro Varian 600 FTIR (Figura 13), do Instituto Senai de Inovação em Química Verde – Firjan Senai

Foram preparadas pastilhas das amostras utilizando brometo de potássio (KBr da Merck para espectroscopia no infravermelho), em uma proporção de 1 mg de amostra para 300 mg de KBr. A mistura foi previamente moída utilizando almofariz e pistilo a fim de ser a mais homogênea possível. Após o processo de homogeneização, foram preparadas as pastilhas contendo amostra + KBr utilizando-se uma prensa hidráulica uniaxial da Carver modelo C, operando em 4500 psi ou 15000 pounds. Neste trabalho, a pastilha foi então inserida no equipamento e analisada na faixa de número de onda entre 600 – 4000 cm^{-1} . As pastilhas de KBr contendo as amostras não pirolisadas e pirolisadas de quitosana e quitina são mostradas nas Figuras 13 e 15, respectivamente.



Figura 13 - Equipamento FTIR

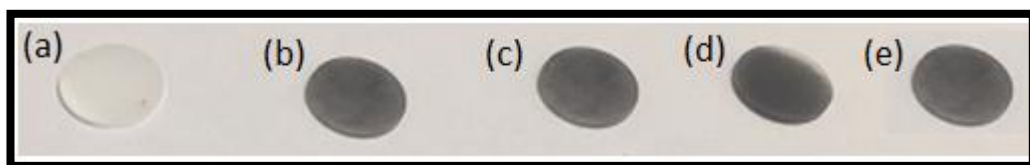


Figura 14 - Pastilhas de amostras de quitina + KBr: a) quitina sem pirolisar; b) pirolisada a 500 °C, c) pirolisada a 600 °C, d) pirolisada a 700 °C e e) pirolisada a 800 °C



Figura 15 - Pastilhas de amostras de quitosana + KBr: a) quitosana sem pirolisar; b) pirolisada a 500 °C, c) pirolisada a 600 °C, d) pirolisada a 700 °C e e) pirolisada a 800 °C

3.2.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica complementar à espectroscopia no infravermelho. Quando uma amostra é irradiada com radiação monocromática, por exemplo, um laser, uma fração dessa radiação sofre espalhamento inelástico de dispersão da luz, permitindo o estudo de rotações e vibrações moleculares. As pequenas diferenças de energia entre a radiação incidente e espalhada são transformadas em números de onda, dando origem ao espectro Raman, que permite ter informação química e estrutural do material.

Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos em um equipamento Confocal da Witec, modelo Alpha-300R (Figura 16), equipado com um detector EMCCD com um sistema de resfriamento de -100 °C, do Laboratório de Filmes Finos do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense (UFF). As amostras foram colocadas sobre uma placa de vidro e inseridas no microscópio. Foi utilizado um laser para excitação com comprimento de onda a 532 nm e uma potência de 50 mW.

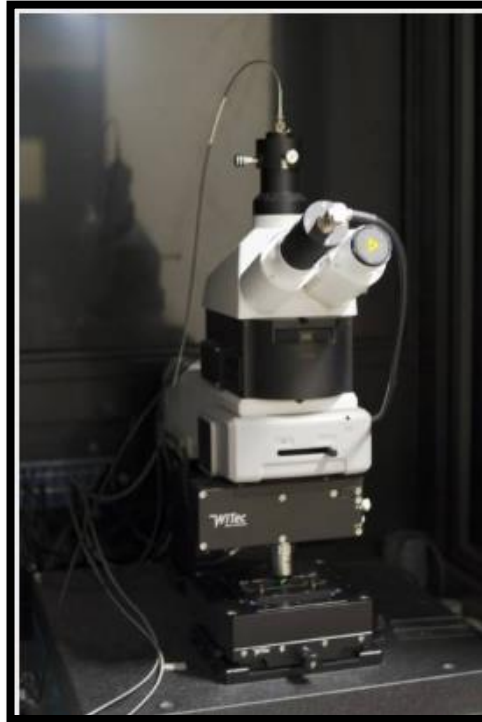


Figura 16 – Microscópio Raman Witec

3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV/FEG)

A técnica de microscopia eletrônica de Varredura permite obter informações acerca da estrutura e composição da superfície do material observado devido à interação entre o feixe de elétrons incidente e os átomos da amostra. O feixe de elétrons realiza a varredura da superfície da amostra e produz sinais como emissão de elétrons secundários, retroespalhados e emissão de raios-X característicos. Cada sinal captado por um detector adequado revela uma característica da amostra, tal como morfologia, informações sobre elementos químicos.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) com canhão por emissão de campo (FEG- Field Emission Gun) foi realizada utilizando equipamento do fabricante Jeol, modelo JSM-7100F (Figura 17), para caracterização morfológica das amostras. As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Nanofabricação e Caracterização de Nanomateriais (NanoFab) do Departamento de Engenharia Mecânica da UERJ.

As amostras de quitina e quitosana puras e modificadas termicamente foram analisadas no MEV através da detecção de elétrons retroespalhados e com tensão

de aceleração dos elétrons de 10,0 kV. As amostras foram preparadas utilizando uma fita de carbono dupla face fixada nos *stubs* e colocadas no porta amostra conforme a Figura 18.



Figura 17 - Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV/FEG)

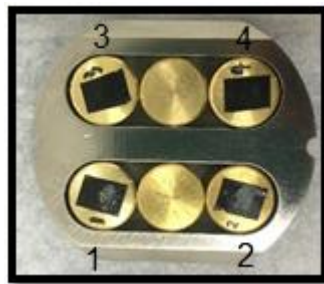


Figura 18 – Porta amostra fixando os *stubs* contendo (1) quitina pura, (2) quitosana pura, (3) quitina pirolisada a 700 °C (4) quitosana pirolisada a 700 °C.

3.2.6 Difração de Raio - X

A difração de um feixe de raios-X por um material cristalino é consequência da interferência construtiva causada pela incidência de um feixe de raios-X em um material com estrutura atômica periodicamente arranjada. Essa interferência construtiva ocorre apenas nas direções de empilhamento dos feixes que satisfazem a Lei de Bragg, quando o espalhamento e a radiação incidente possuem o mesmo comprimento de onda. A medida da direção de espalhamento dos feixes difratados permite a determinação de propriedades fundamentais, como espaçamentos médios entre linhas e camadas de átomos, determina a orientação de um único cristal ou grão e caracteriza a estrutura cristalina de um material desconhecido.

Os difratogramas adquiridos nesse trabalho foram obtidos através de um difratômetro da PANalytical, modelo X'Pert PRO MPD (Figura 19), equipado com detector linear X'Celerator do mesmo fabricante. O difratômetro encontra-se instalado no Laboratório de Cristalografia e Difração de Raios-X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). Para a obtenção dos dados foram estabelecidas medidas do tipo Bragg-Brentano, sendo adquiridos planos cristalinos em 2θ de 10° a 90° com passo do goniômetro de $0,05$ e tempo de 50 segundos por passo. A potência usada no tubo de raios-X, com anodo de cobre (Cu) foi de 40 kV e 40 mA. As amostras foram dispostas na forma de pó em porta-amostra característico, conforme mostra a Figura 20.

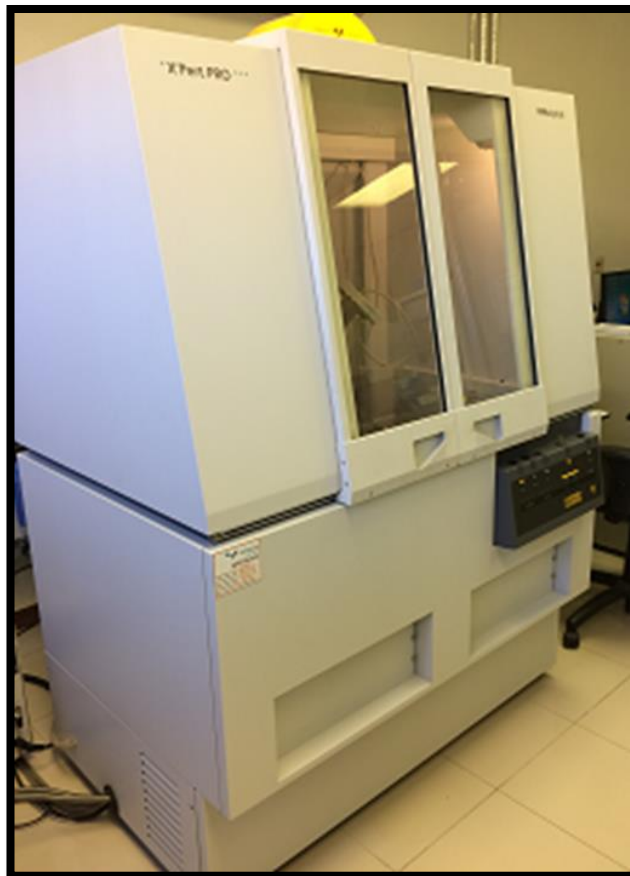


Figura 19 - Difratômetro de raios-X PRO MPD

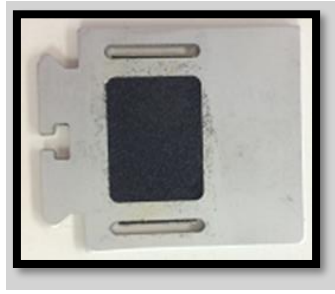


Figura 20 - Porta amostra (quitina a 700°C)

3.2.7 BET -Teoria de Adsorção Multimolecular – (Brunauer, Emmett, Teller)

É possível obter informações acerca da superfície de uma ampla faixa de materiais, tal como a extensão da área superficial específica (área superficial por unidade de volume), tamanhos de poros e sua distribuição, mediante a medição da área ocupada por uma determinada quantidade de moléculas de gás adsorvidas na superfície do material. Este processo é realizado pela adsorção e dessorção de nitrogênio gasoso (ou um gás não reativo) sobre a superfície e usualmente analisado pela técnica BET. O fundamento da técnica tira proveito da capacidade de adsorção e dessorção que algumas substâncias gasosas sofrem sobre a superfície de outras, após uma medição da área coberta.

Para a análise de área superficial e porosidade das amostras foi utilizado um equipamento Micromeritics ASAP 2020 HD (Figura 21), do Núcleo de Catálise do Programa de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (NUCAT – UFRJ). Há uma etapa de pré-aquecimento para a eliminação de umidade, a amostra é mantida na temperatura de 200°C por cerca de 5 h no próprio equipamento e, após, as amostras são analisadas.



Figura 21 - Equipamento Micromeritics ASAP 2020HD utilizado na análise de área superficial e porosidade

3.3 Sistema de teste de adsorção

Neste trabalho foi construído um sistema de medição de adsorção para que os compostos carbonáceos produzidos pudessem ser testados, simulando uma situação real de exposição ao formaldeído em um ambiente ocupacional. Em ambientes internos, onde há a exposição ao formaldeído, é comum a utilização de equipamentos de proteção individual (EPI) como, por exemplo, máscaras respiratórias com filtros de carvão ativado granulado. No uso de uma máscara, ao respirar o ar contaminado, o usuário força um fluxo de ar através do EPI, que por sua vez o filtra, retendo os elementos contaminantes, e permitindo assim a passagem de ar descontaminado.

Na busca de representar da forma mais adequada a situação real de um ambiente interno contaminado por formaldeído, utilizou-se um dessecador de capacidade 5 litros para gerar uma atmosfera rica em formaldeído, similar a uma câmara de gás, representando o espaço ocupacional contaminando. Um circuito foi elaborado, com entrada e saída do dessecador, para que o ar concentrado em formaldeído pudesse circular através de um cartucho contendo a amostra de carvão poroso, que por sua vez, pretende representar esquematicamente uma máscara filtrante e o fluxo de respiração. O esquema está representado na Figura 22.

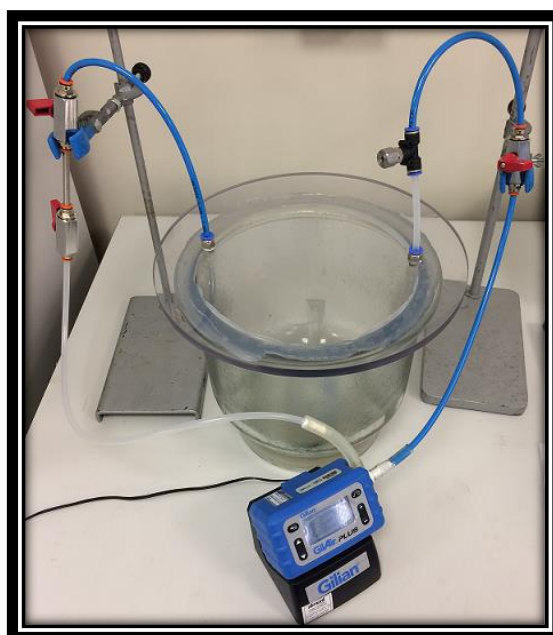


Figura 22 – Sistema para o teste de adsorção de formaldeído

Para simular o fluxo respiratório foi utilizada uma bomba de amostragem de ar pessoal modelo e fabricante GilAir Plus. A bomba atuou aspirando um volume de ar contaminado a uma vazão de 500 cm³/min. Após a amostra ter sido exposta à concentração de formaldeído, a quantificação da retenção do formaldeído foi feita pelo método Niosh 2016 [56].

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados das análises realizadas para as amostras de quitina e quitosana comerciais não pirolisadas e pirolisadas nas temperaturas de 500, 600, 700 e 800 °C. A caracterização dessas amostras foi feita através das análises descritas acima: TG/DTG, CHNS, FTIR, Espectroscopia Raman, MEV/FEG, DRX e BET.

A análise termogravimétrica auxiliou no entendimento do comportamento da amostra diante do aquecimento, revelando em que temperaturas ocorreram perda de massa, relacionado às perdas de grupos funcionais presentes nas amostras. A partir dos resultados da análise elementar CHNS, que indicaram as concentrações de carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre presentes nas amostras, foram selecionadas dentre as amostras pirolisadas, aquelas que indicavam a maior concentração de carbono, sem grandes perdas de nitrogênio, para serem caracterizadas por FTIR, MEV FEG, Espectroscopia Raman, DRX e análise da capacidade adsortiva por BET.

4.1 Resultados da análise TGA/DTG

As amostras de quitina e quitosana comercial foram submetidas à análise por decomposição térmica, revelando o seu comportamento frente ao aumento da temperatura em uma atmosfera de ar sintético. Os resultados de TGA/DTG foram gerados em três curvas diferentes. A curva azul representa a variação de massa em função da temperatura, a curva verde representa a derivada da massa em relação ao tempo (dm/dt) e a curva vermelha representa a entalpia. A análise termogravimétrica apresenta aspectos quantitativo - quanto à massa, e qualitativo - quanto à temperatura, que depende de instrumentação/amostra, pois a medida fornece informações a respeito dos valores de temperatura em que ocorrem mudanças na amostra e variações na capacidade calorífica. Essa análise também indica se as reações são exotérmicas ou endotérmicas.

4.1.1 Resultados das análises TG/DTG para as amostras de quitina

A análise termogravimétrica da quitina foi essencial para o conhecimento do seu comportamento frente ao processo de decomposição térmica. Para isso, uma

massa $m = 9,75 \text{ mg}$ de quitina comercial foi colocada no suporte para amostra e as curvas TGA/ DTG foram obtidas, estando representadas na Figura 23.

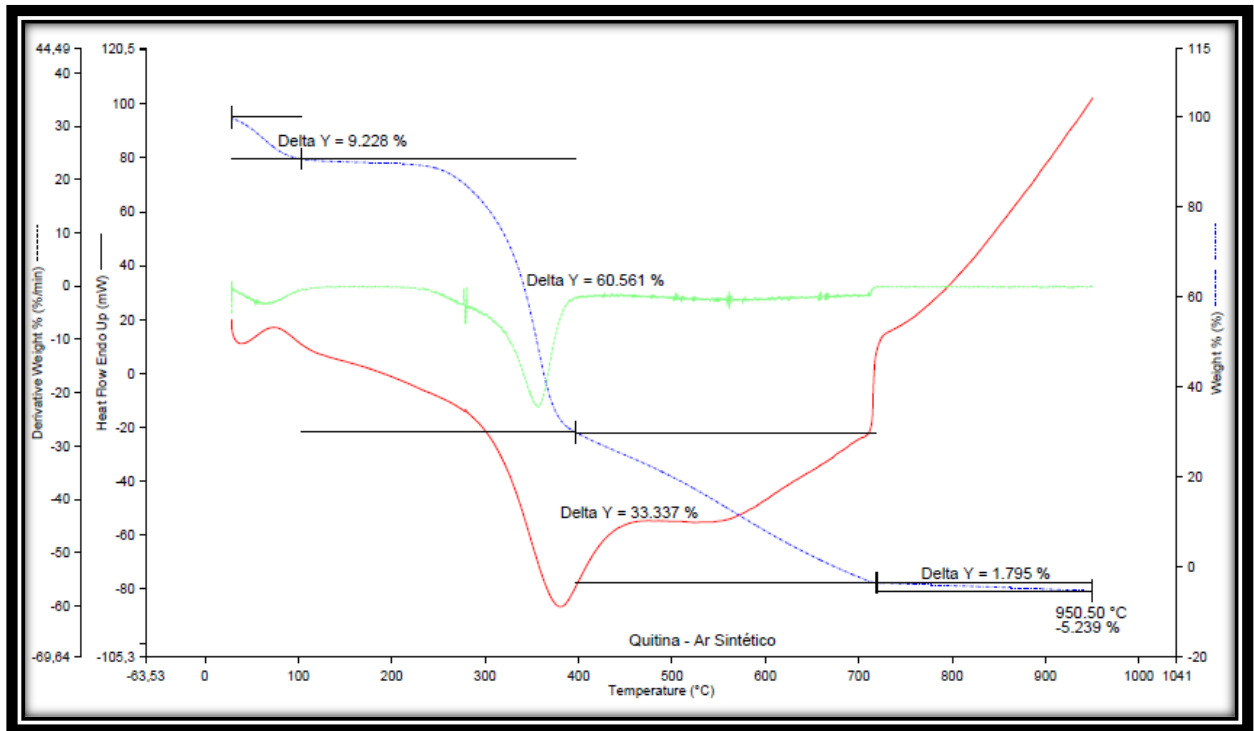


Figura 23 - TGA/DTG para a amostra de quitina pura comercial

De acordo com a Figura 22, pode-se observar que existem quatro estágios de perda de massa. O primeiro estágio varia da temperatura inicial a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ com uma perda de 9,2 % em peso, o que representa a perda de água presente na amostra. O segundo estágio está a cerca de 250 a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, com uma perda significativa de 60,5% em peso e um vale endotérmico (curva vermelha) em torno de $370 \text{ }^\circ\text{C}$, associado à decomposição da quitina. O terceiro estágio de perda de peso ocorre na faixa 400 a $700 \text{ }^\circ\text{C}$, representando 33,3%. O quarto estágio de perda é insignificante.

A partir da avaliação da decomposição da amostra é possível considerar que no segundo estágio há uma degradação mais intensa em uma curta faixa de temperatura e, após, há uma perda suave de elementos químicos presentes na quitina, como o hidrogênio e o oxigênio (Tabela 3). Segundo esta consideração, a faixa de trabalho escolhida para produção dos compostos de quitina pirolisados foi acima de $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.1.2 Resultados das análises TGA/DTG para as amostras de quitosana

Para a análise da amostra de quitosana comercial, seguindo o mesmo procedimento realizado para a amostra de quitina comercial, utilizou-se uma massa de $m = 25,93 \text{ mg}$. As curvas obtidas de TGA e DTG estão expressas na Figura 24.

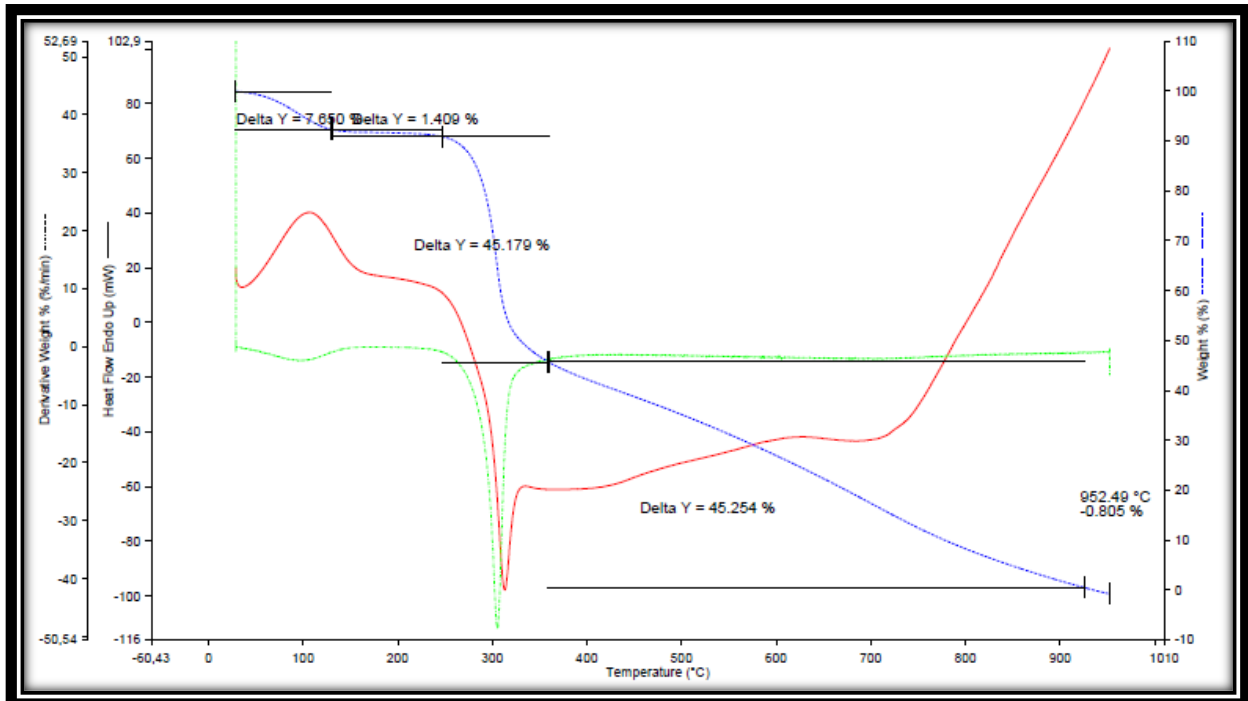


Figura 24 - TGA/DTG para a amostra de quitosana comercial

De acordo com os resultados obtidos, pode-se observar que há basicamente três estágios de perda de massa significativos para a quitosana. O primeiro estágio é atribuído à perda de umidade. O segundo estágio representa uma perda de 45,1 % em peso que ocorre na faixa de 250 a 350 °C, caracterizado como um processo endotérmico segundo a curva de entalpia (curva vermelha). O terceiro estágio acontece na faixa de 350 a 900 °C, e há uma perda gradativa em torno de 45%.

No âmbito da obtenção de compostos carbonáceos, é interessante a eliminação de elementos químicos secundários que possam reduzir a eficiência na aplicação de adsorção de COV. Conhecendo o processo de degradação térmica, tanto para quitina quanto para quitosana, é possível perceber que no segundo e terceiro estágios há a degradação destes elementos químicos não desejáveis, tais como grupos com oxigênio e hidrogênio, que podem influenciar negativamente em um processo adsorptivo [26].

Portanto a análise de TGA/DTG foi fundamental para se escolher uma faixa de trabalho. À medida que ocorre há perda dos elementos químicos voláteis da amostra, o processo de pirólise acontece, resultando em amostras com características de um material com alto teor de carbono por massa. A faixa de temperatura de trabalho escolhida foi entre 500°C a 800 °C, aonde ocorreram, para a quitina, o segundo e o terceiro estágio de perda de massa, e para a quitosana o segundo estágio de perda de massa.

A análise elementar para a quitina (Tabela 3) e para quitosana (Tabela 4) descrita a seguir, fornecerá um suporte experimental às considerações feitas a partir dos resultados da análise por decomposição térmica, tanto para quitina quanto para quitosana.

4.2 Resultados da análise de CNHS

A composição elementar das amostras de quitina e quitosana comercial e as tratadas termicamente serão expostas nesta seção. A importância desta análise é baseada na informação acerca das porcentagens em relação à sua massa para os elementos químicos (CNHS, assim como O, calculado por diferença) presentes nas amostras.

4.2.1 Resultados da análise CNHS para as amostras de Quitina

A análise elementar foi realizada para quitina, tanto comercial quanto tratada termicamente nas temperaturas de 500, 600, 700 e 800 °C, e os dados relacionados à composição CNHS - O estão apresentados na Tabela 3. O teor de oxigênio não é medido diretamente, mas sim calculado por diferença.

Tabela 3 – Resultados da análise elementar CNHS para quitina comercial e pirolisada a 500, 600, 700 e 800 °C

Nome/ Elemento	Massa (mg)	N [%]	C [%]	H [%]	S [%]	O [%]
Quitina comercial	1,90	7,21	42,73	7,67	0,04	42,35
Quitina T500	2,09	10,31	68,43	3,22	0,02	18,02
Quitina T600	1,98	10,02	70,08	3,87	0,00	16,03
Quitina T700	2,03	10,49	76,11	2,97	0,02	10,41

Quitina T800	1,94	7,48	78,89	2,64	0,00	10,99
--------------	------	------	-------	------	------	-------

Teor de oxigênio: dado por diferença

A partir da faixa de temperatura de trabalho determinada após a análise de TGA/DTG, foi importante conhecer a composição dos elementos químicos CNHS presentes nas amostras. Observe que na temperatura de 500°C (Tabela 3) ocorreram à perda significativa de hidrogênio e oxigênio, em relação à amostra comercial. Estes elementos fazem parte de grupos funcionais que poderiam agir como barreiras no processo de adsorção. A análise elementar completa as informações obtidas na análise de TGA/DTG, permitindo que escolha-se uma única temperatura de trabalho.

É possível perceber na Tabela 3 que as amostras de quitina pirolisadas, a partir do aumento da temperatura, aumentam o grau de decomposição de grupos funcionais que apresentam como elemento químico presente o hidrogênio e o oxigênio.

4.2.2 Resultados da análise CNHS para as amostras de quitosana

A análise elementar para as amostras de quitosana comercial e pirolisadas nas temperaturas de 500, 600, 700 e 800 °C revelaram as porcentagens dos elementos CNHS-O presente nas amostras, como mostrado na Tabela 4. É importante lembrar que o teor de oxigênio só pode ser determinado por diferença.

Tabela 4 – Resultados da análise elementar CNHS-O para quitosana comercial e pirolisada a 500, 600, 700 e 800 °C

Nome/ Elemento	Massa (mg)	N [%]	C [%]	H [%]	S [%]	O [%]
Quitosana Comercial	1,937	7,67	40,92	7,44	0,41	43,56
Quitosana T500	1,959	13,13	72,76	4,12	0,05	9,94
Quitosana T600	1,988	12,03	72,86	3,28	0,03	11,79
Quitosana T700	2,059	11,22	76,03	3,04	0,04	9,67
Quitosana T800	1,953	9,48	76,64	2,63	0,06	11,18

Teor de oxigênio: dado por diferença

Com o mesmo objetivo, as amostras de quitina e quitosana passaram pelas mesmas caracterizações químicas. A análise elementar das amostras de quitosana comercial e quitosana pirolisada em diferentes temperaturas (Tabela 4) revela a porcentagem da composição dos elementos de hidrogênio e oxigênio, e como essa composição presente diminui a medida com que se aumenta a temperatura de trabalho.

Materiais à base de carbono funcionalizado com nitrogênio apresentam uma alta efetividade para a aplicação como adsorventes de compostos orgânicos voláteis, especialmente aqueles contendo grupo carbonila [1][4][9]. Assim, o formaldeído, por ser uma espécie eletrofílica, é atraído por áreas ricas em elétrons presentes em carbonos gráfiticos dopados com nitrogênio (características de amina terciária), os quais agem como um nucleófilo. (Esta reação entre aminas e carbonilas é conhecida como um ataque nucleofílico à carbonilas) [9].

De acordo com a literatura, a relação carbono/nitrogênio em carbonos gráfiticos dopados com nitrogênio é fundamental para a eficiência da adsorção do formaldeído [1][4][9]. Há também relato de que tratamentos feitos em carvão ativado para aumentar a seletividade e a capacidade de sorver CO₂, mediante a introdução de funcionalidades básicas de nitrogênio. A amostra de carvão ativado analisada de forma elementar revelou que a amostra continha 88,7 % em peso de carbono e 6,3% em peso de hidrogênio [52].

Considerando o objetivo de desenvolver um material carbonáceo funcionalizado com nitrogênio, a análise elementar contribui para a escolha do material que aponta como tendo um poder adsortivo potencialmente maior, destacando a relação carbono/nitrogênio [9]. Para a quitina, apesar da amostra pirolisada a 800°C apresentar um % de carbono maior, o teor de nitrogênio reduziu em torno de 29% em relação à amostra pirolisada em 700°C. Para a quitosana, a Tabela 4 mostra a quitosana pirolisada a 800°C apresentou uma porcentagem de carbono maior, porém o teor de nitrogênio é quase 20% menor que a amostra pirolisada a 700 °C.

Como o processo de adsorção de carbonilas é mais eficiente consoante o maior teor de nitrogênio, escolheu-se trabalhar com as amostras de quitina e quitosana pirolisadas na temperatura de 700 °C, conforme mostra a tabela 3 e 4. Somente estas amostras foram caracterizadas por análises FTIR, MEV/FEG e BET

4.3 Resultados da análise por FTIR

A análise FTIR evidencia quais os grupos funcionais presentes nas amostras comerciais de quitina e quitosana, assim como nas pirolisadas a 700°C. Após o processo de pirólise, os grupos funcionais presentes irão indicar se o material pirolisado terá algum potencial adsortivo.

4.3.1 Resultados da análise por FTIR para as amostras de quitina

A Figura 25 mostra os espectros de FTIR para quitina comercial (curva vermelha) e quitina pirolisada a 700°C (curva azul), nos quais estão indicados os grupos funcionais presentes em ambas as amostras.

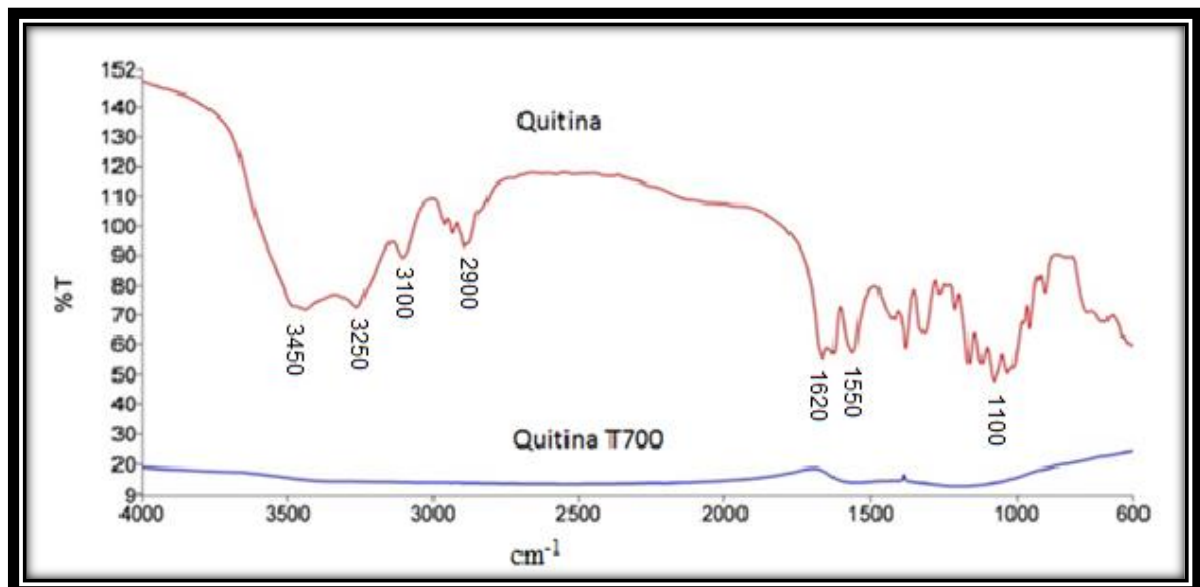


Figura 25 – Espectro no infravermelho para as amostras de quitina comercial e de quitina pirolisada a 700°C, em pastilha de KBr.

No espectro FTIR, os picos de absorção são característicos de um determinado estiramento em uma ligação química. Cada ligação e tipo de estiramento tem um comprimento de onda de absorção no infravermelho, o qual é possível de ser identificado através dessa técnica.

De acordo com o espectro FTIR para a quitina (curva vermelha, Figura 24), os principais máximos de absorção correspondem em aproximadamente 3450 cm⁻¹, atribuído ao grupo hidroxila (OH), em 3250 e 3100 cm⁻¹, atribuído ao grupo NH (amina), em 2900 cm⁻¹ é atribuído ao grupo CH₂ (metileno), em 1620 atribuído ao

grupo C=O (amida I), em 1500 cm^{-1} atribuído ao grupo C=O (amida II), e em 1100 cm^{-1} corresponde à ligação C-O (carbonila).

Há uma grande alteração no espectro da quitina pirolisada a 700 °C (curva azul, Figura 24) quando comparado ao da quitina comercial. No espectro da quitina comercial é possível identificar um maior número de grupos funcionais presentes na amostra, enquanto no espectro da quitina pirolisada há poucos máximos de absorção. Este comportamento caracteriza a decomposição da amostra, revelando que houve a perda de grupos funcionais, o que é indicado pela ausência destes máximos.

4.3.2 Resultados da análise por FTIR para as amostras de quitosana

Os grupos funcionais presentes na quitosana pura e tratada termicamente a 700 °C podem ser identificados através os espectros de FTIR apresentados na Figura 26.

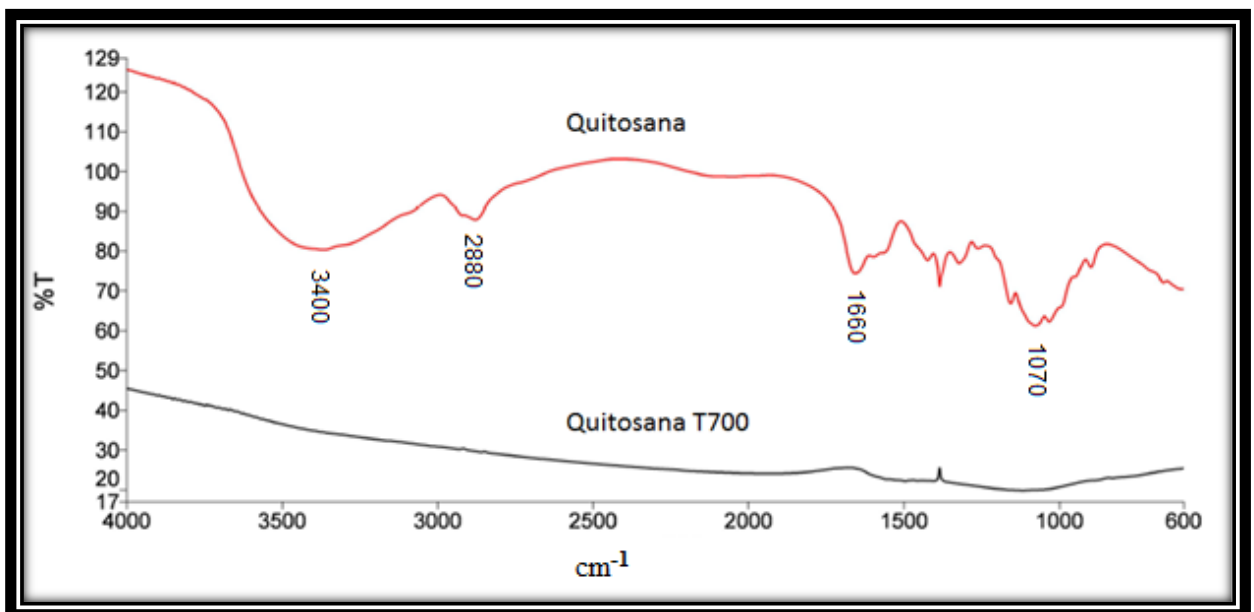


Figura 26 – Espectro no infravermelho para as amostras de quitosana comercial (curva em vermelho) e de quitosana pirolisada a 700 °C (curva em preto), em pastilha de KBr.

De acordo com os espectros FTIR da quitosana pura os máximos de absorção no infravermelho revelam aproximadamente os seguintes grupos funcionais: em 3400 cm^{-1} corresponde ao grupo hidroxila (OH), (provavelmente o grupo amina esteja também nessa região, e tenhamos os máximos sobrepostos), em 2880 cm^{-1}

corresponde ao grupo metileno (CH_2), em 1660 é atribuído grupo amida I, e em 1070 cm^{-1} corresponde ao grupo glicosídico [57].

De mesma maneira, o processo de tratamento térmico na quitosana resultou em degradação com a eliminação de grupos funcionais presentes na amostra pura. O espectro de quitosana comercial apresentou grupos funcionais com vibrações de alongamento observado da Figura 25, e ainda observando o espectro da quitosana tratada, é possível notar a ausência de vales de absorção corresponde a estes grupos, caracterizando a eliminação.

O aspecto interessante sobre a análise de FTIR é que permite confrontar a existência dos diversos grupos funcionais antes e depois do processo de pirólise.

Neste trabalho, o tratamento térmico tem por objetivo gerar um material rico em carbono funcionalizado com nitrogênio naturalmente, por essa razão foi escolhido utilizar materiais precursores poliméricos contendo nitrogênio. As amostras tratadas apontam a eliminação de grupos funcionais visto pelos os espectros de FTIR, e essas informações podem ser confirmadas com os resultados das análises CNHS, que exibem uma perda na quantidade de hidrogênio e oxigênio, por exemplo, caracterizando a perda de grupos hidroxila, entre outros.

4.4 Resultados da análise por Espectroscopia Raman

A análise por espectroscopia Raman contribui com informações a respeito da composição das amostras. A avaliação é feita através das vibrações moleculares geradas por uma determinada radiação recebida.

4.4.1 Resultados por Espectroscopia Raman para as amostras de quitina

Os espectros Raman para as amostras de quitina comercial e pirolisada 700 °C estão apresentados na Figura 27.

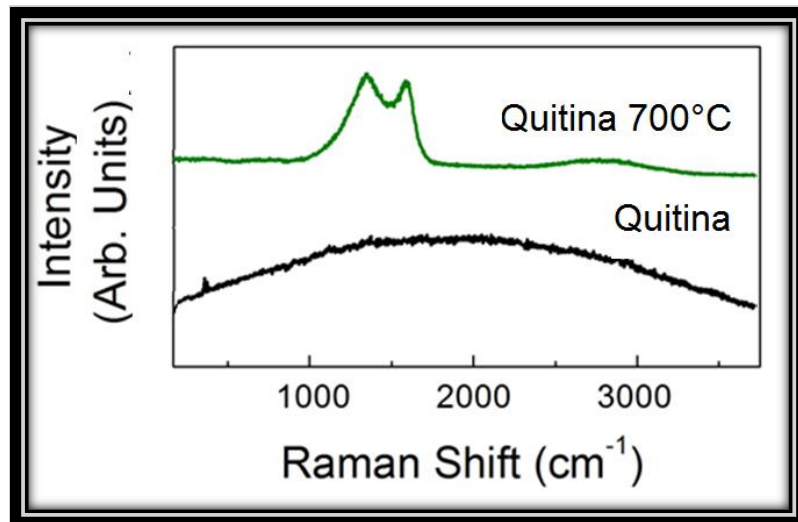


Figura 27 - Espectro Raman para quitina comercial e pirolisada a 700 °C

O espectro Raman para a quitina comercial (curva preta) é característico de um material polimérico, não sendo possível a resolução das bandas. O que ocorre é a presença da fluorescência do polímero na formação da elevação do ruído de fundo no espectro. Isto impede a visualização das vibrações características deste material. Por outro lado, o espectro Raman da quitina pirolisada a 700 °C apresenta dois picos, um em torno de 1350 cm⁻¹ denominado de banda D (defeitos), e outro próximo a 1580 cm⁻¹ denominado de banda G (grafite).

No estudo de materiais à base de carbono, as bandas comumente observadas são as bandas D e G, com a largura do pico representando a característica da estrutura. Assim, a presença de picos largos caracteriza um carbono amorfo, enquanto que picos estreitos caracterizam carbono grafítico. No espectro da quitina tratada termicamente (Figura 26) os picos são largos, o que indica que a estrutura de carbono presente pode ser de estrutura amorfa, e também pode apresentar uma estrutura nanocristalina.

4.4.2 Resultados por Espectroscopia Raman para as amostras de quitosana

As amostras de quitosana pura e tratada termicamente a 700 °C foram analisadas por espectroscopia Raman e os espectros obtidos estão mostrados na Figura 28.

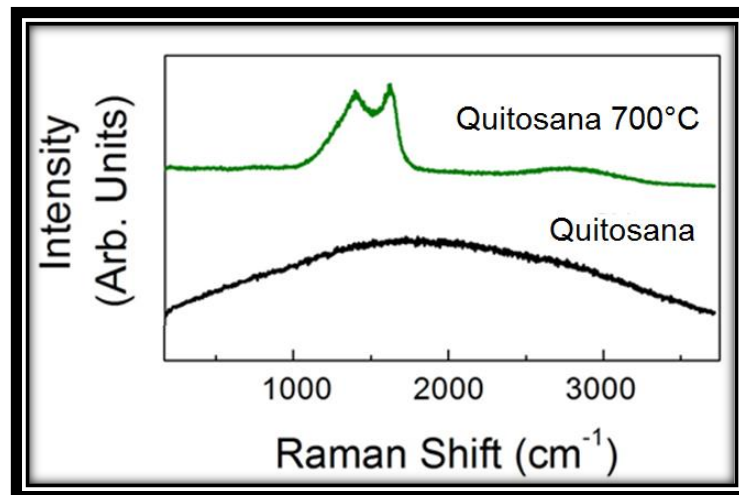


Figura 28 - Espectro Raman para quitosana comercial e pirolisada a 700°C

O comportamento do espectro Raman para a quitosana pura é similar ao da quitina pura. Ambas as amostras são poliméricas, o que dificulta o aparecimento de bandas conhecidas. Da mesma forma que para quitina pirolisada, o espectro Raman da quitosana pirolisada a 700 °C também apresenta os picos referentes às bandas D e G, com número de onda de 1350 cm^{-1} e 1580 cm^{-1} , respectivamente.

Comparando os espectros da quitina e quitosana pirolisadas, ambos apresentam os picos da banda D e G. Entretanto, apesar do espectro Raman para a quitina pirolisada apresentar ligeiramente uma maior intensidade para o pico da banda D (defeitos), enquanto a quitosana apresenta uma intensidade maior para o pico da banda G (grafite), os comportamentos de ambas as amostras são bem parecidos.

A caracterização por Raman permite identificar se um material carbonáceo, com a presença das bandas D e G, e ainda se a sua estrutura é amorfa ou cristalina, conforme a característica das bandas. As amostras de quitina e quitosana apresentaram estas bandas, significando que há uma estrutura a base de carbono, e por serem bandas D e G com base larga, caracteriza o material contendo estrutura amorfa e/ou nanocristalina.

4.5 Resultados da análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/FEG)

A caracterização por MEV resulta da interação de um feixe de elétrons com os átomos da amostra visando informações acerca da sua morfologia. Quando a

amostra é um material polimérico, ocorre um efeito de carregamento na amostra (ou sensibilização da amostra), ou seja, há uma deposição de elétrons sobre a superfície, impossibilitando a interação feixe e amostra e, conseqüentemente, a geração de sinais. Devido a isso, não foi possível gerar imagens para as amostras de quitina e quitosana comercial.

Nesta seção serão apenas apresentadas as imagens de MEV/FEG correspondentes às amostras de quitina e quitosana tratadas termicamente a uma temperatura de 700 °C.

4.5.1 Resultados da análise por MEV/FEG para as amostras de quitina pirolisada a 700°C

A morfologia da amostra de quitina pirolisada a 700°C está apresentada na figura 29.

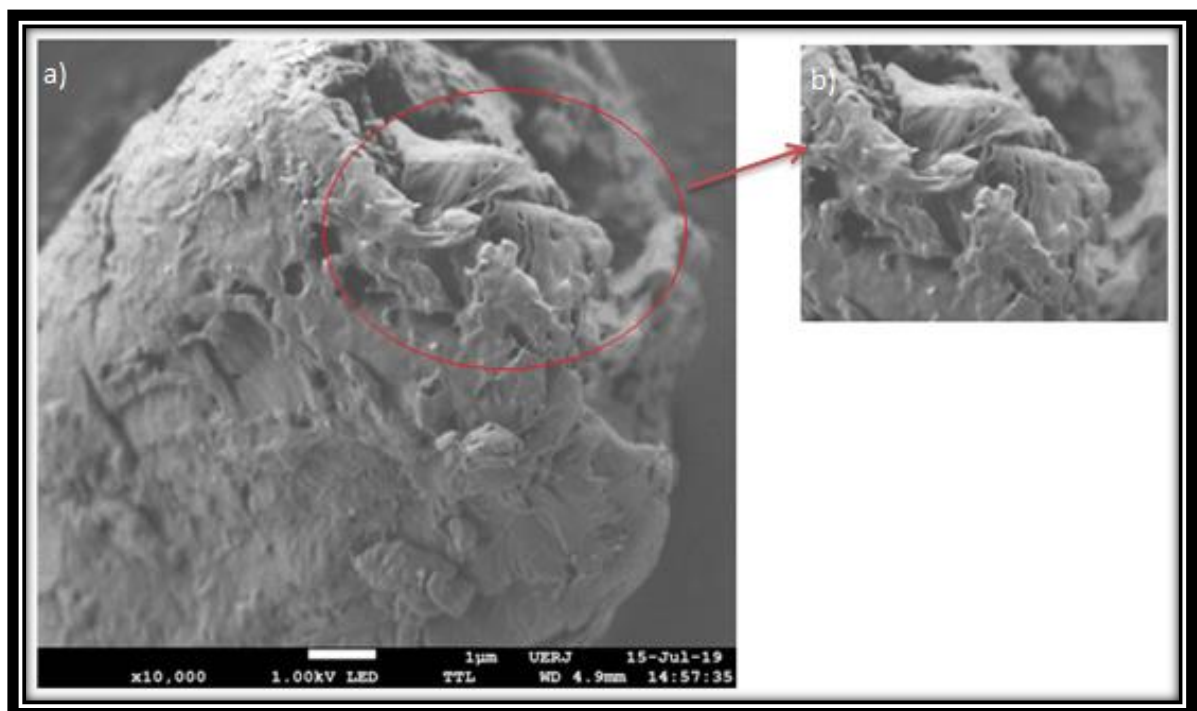


Figura 29 – a) Imagem MEV da amostra de quitina pirolisada a 700°C, b) estrutura porosa em forma de canais.

O uso da técnica de imagem permitiu conhecer e caracterizar a superfície das amostras em estudo. Era esperado que os materiais com potencial adsorptivo

devessem apresentar estrutura de superfície que contribuam no processo, como área superficial elevada, e ainda, regiões porosas [3][9].

A imagem obtida no MEV/FEG referente à amostra de quitina pirolisada a 700°C, apresentada na Figura 29a, revelou uma superfície irregular, contendo reentrâncias, estrutura porosa, sugerindo a presença de canais porosos (Figura 29b). Sabe-se que essa característica propicia uma aderência das moléculas dos compostos que se deseja reter, principalmente quando há a possibilidade de atuar como um mecanismo de barreira física [9].

Os canais porosos ainda contribuem no aumento da área superficial encontrada na amostra de quitina pirolisada à 700°C, justificada pela análise de BET – seção 5.7.

4.5.2 Resultados da análise por MEV/FEG das amostras de quitosana pirolisada a 700°C

A Figura 30 apresenta a característica superficial da amostra de quitosana pirolisada a 700 °C.

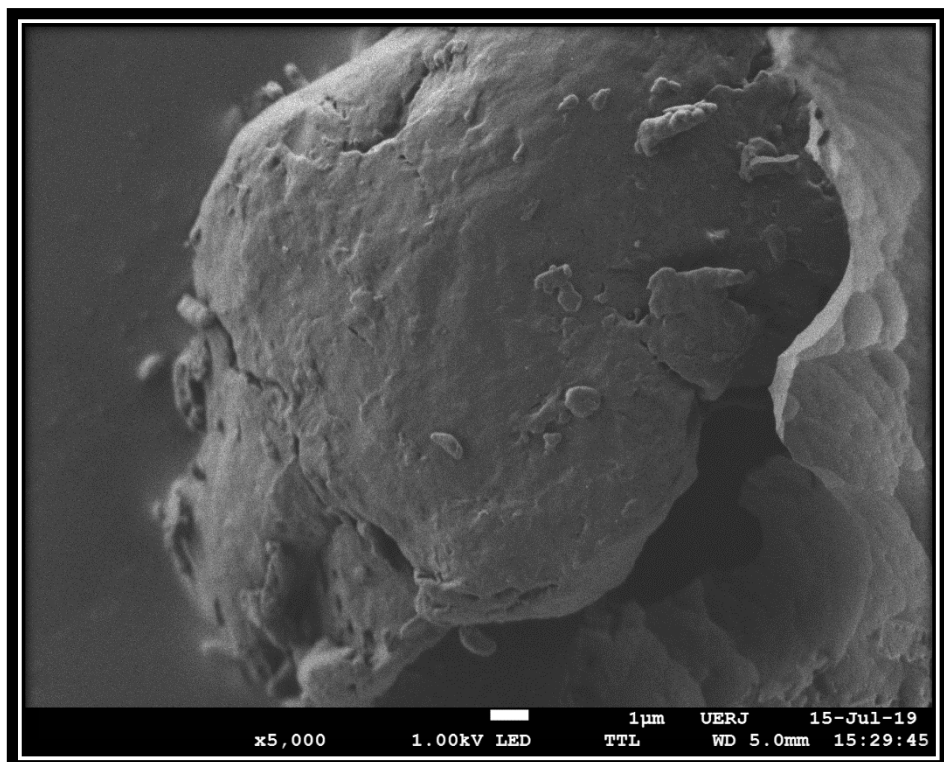


Figura 30 – Imagem MEV para quitosana 700°C

A caracterização por imagem amostra de quitosana pirolisada a 700°C indicou um aspecto de amostra mais densa e regular, quando comparada à quitina pirolisada, e ainda, não sugere uma superfície com presença de estruturas porosas.

Ambas as amostras, quitina e quitosana tratadas termicamente a 700°C, foram caracterizadas por BET, complementando as informações obtidas pela imagem.

4.6 Resultados da análise por Difração de Raio- X (DRX)

A análise por DRX traz evidências a respeito da cristalinidade de um material, sendo baseada na identificação de planos cristalográficos a partir de um banco de dados. Para a quitina e quitosana não foi possível identificar planos característicos, uma vez que no banco de dados utilizado havia poucas evidencias para a caracterização das amostras.

4.6.1 Resultado da análise por Difração de Raio – X para as amostras de quitina

A partir dos dados da análise por Difração de Raio-X foi possível caracterizar a organização espacial dos átomos que compõem as amostras de quitina comercial e tratada termicamente a 700 °C. Os difratogramas estão apresentados na Figura 31.

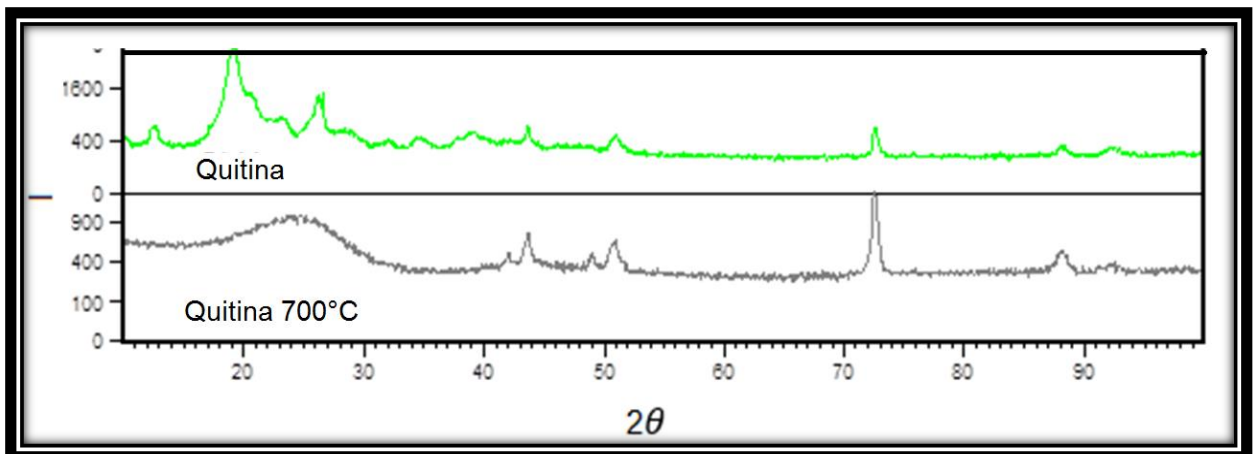


Figura 31 - Difratogramas para as amostras de quitina comercial e quitina pirolisada a 700°C

Uma estrutura cristalina apresenta difratogramas com picos bem definidos e de base estreita. As curvas com base larga, sem definição de pico, caracterizam um material amorfo.

Ao observar o difratograma da quitina comercial, pode-se perceber que a curva apresenta picos com máximos bem definidos, caracterizando uma amostra predominantemente com estrutura cristalina organizada.

O difratograma da quitina pirolizada revela uma estrutura com picos de estrutura amorfa, cristalina e nanocristalina. A banda que se inicia em 20° e termina em torno de 32° caracteriza uma estrutura amorfa e nanocristalina, esta iniciando em 24°. Os picos de base estreita em 42°, 43°, 49°, 51°, 73°, 88° representam uma estrutura cristalina. Essas estruturas cristalinas podem ter sido modificações na estrutura da quitina após o tratamento térmico, como também podem representar alguma impureza.

4.6.2 Resultados da análise por Difração de Raio – X para as amostras de quitosana

A Figura 32 apresenta os difratogramas referentes à análise de DR-X para as amostras de quitosana comercial e pirolisada a 700 °C.

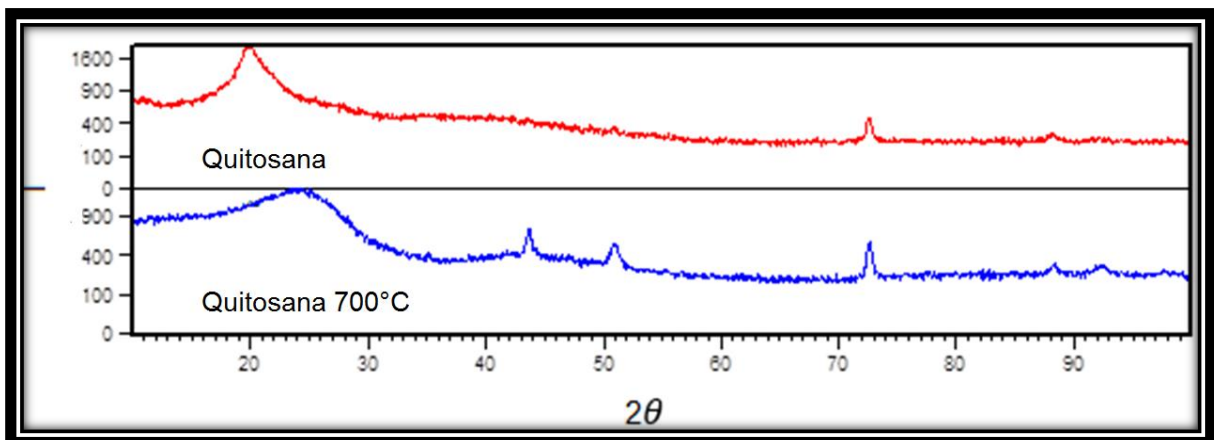


Figura 32 - Difratogramas para as amostras de quitosana comercial e para quitosana pirolisada 700°C

A quitosana comercial apresentou poucos picos no difratograma. O primeiro pico, em torno do ponto 20° é característico de uma estrutura amorfa. O pico em 73° apresenta uma base estreita e é característico de uma estrutura cristalina. A quitosana tratada termicamente apresentou um pico de base larga inicial entre 24° e 40° característico um material nanocristalino. Os picos em torno de 43°, 51° e 73° representam uma estrutura característica de um material cristalino, originados no processo térmico ou podem representar alguma impureza.

Assim pode-se concluir, a partir do difratograma, que a quitosana comercial e pirolisada apresentam uma estrutura mista. Comparando os difratogramas da quitina e quitosana comercial, a quitina apresenta uma estrutura majoritariamente cristalina.

4.7 Resultados da análise de Área Superficial e Porosidade (Método BET)

As características de porosidade e área superficial são fundamentais para caracterizar um material com potencial adsorptivo. A análise de BET traz essas informações para as amostras de quitina e quitosana comerciais e tratadas termicamente.

4.7.1 Resultados de BET para as amostras de quitina

Os resultados da análise BET com as informações sobre a área superficial, volume dos poros e número de poros para a amostra de quitina comercial e pirolisada a 700 °C são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Dados BET para quitina comercial e pirolisada a 700°C

Amostra	Área superficial (m ² /g)	Volume total (cm ³ /g)	Diâmetro médio dos poros (nm)	Classificação quanto ao diâmetro de poros
Quitina comercial	0,14	0,001	60,16	Macroporoso
Quitina 700° C	488, 64	0,12	4,28	Mesoporoso

A caracterização superficial e de poros de um material é de extrema importância quando se visa uma aplicação em processos adsorptivos, que englobam a retenção de adsorventes em cavidades na superfície do material. Segundo Li et al. [54], carbonos mesoporosos de significativa área superficial têm sido empregados como adsorventes de compostos orgânicos voláteis.

Como mostrado na Tabela 5, a quitina comercial apresenta uma menor área superficial e volume de poros comparado com a quitina pirolisada a 700 °C. Com relação à dimensão de poros, os diâmetros dos poros presentes na quitina comercial são maiores do que os da quitina pirolisada. A quitina tratada termicamente, por ser um material mesoporoso, apresenta um grande potencial para aplicação na adsorção física de compostos orgânicos voláteis.

As figuras 33 e 34 apresentam as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para a amostra de quitina comercial e a quitina tratada termicamente, respectivamente.

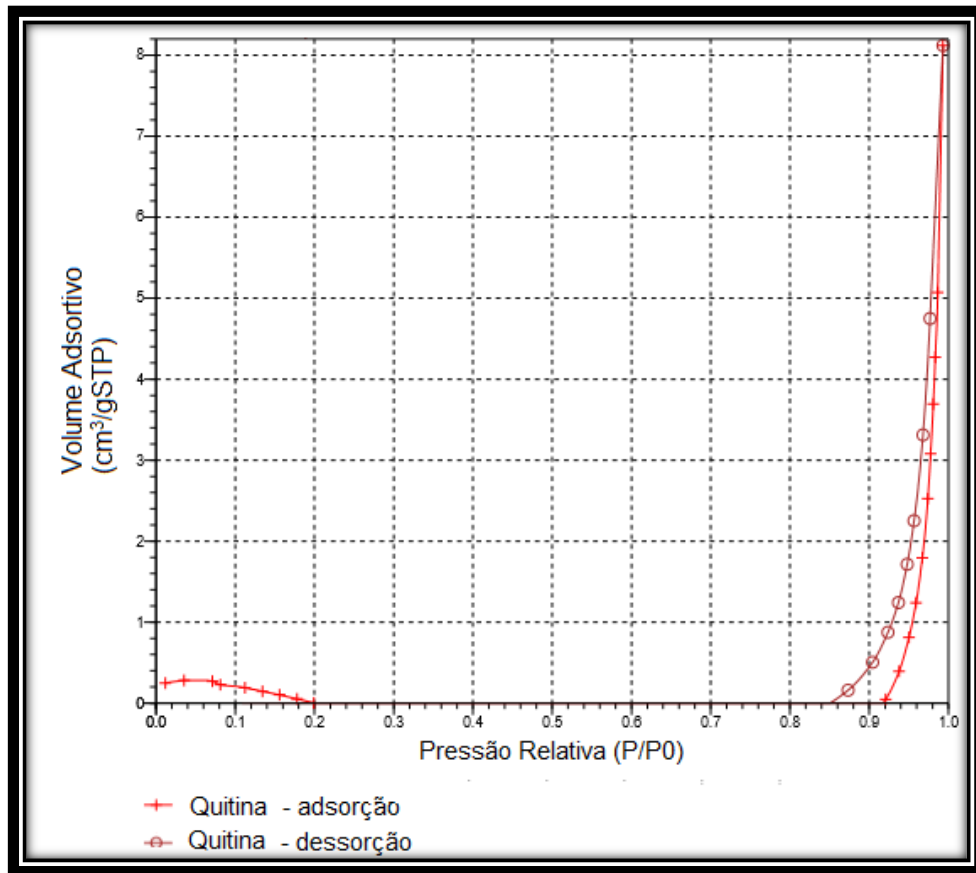


Figura 33- Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 195,7 °C para quitina comercial.

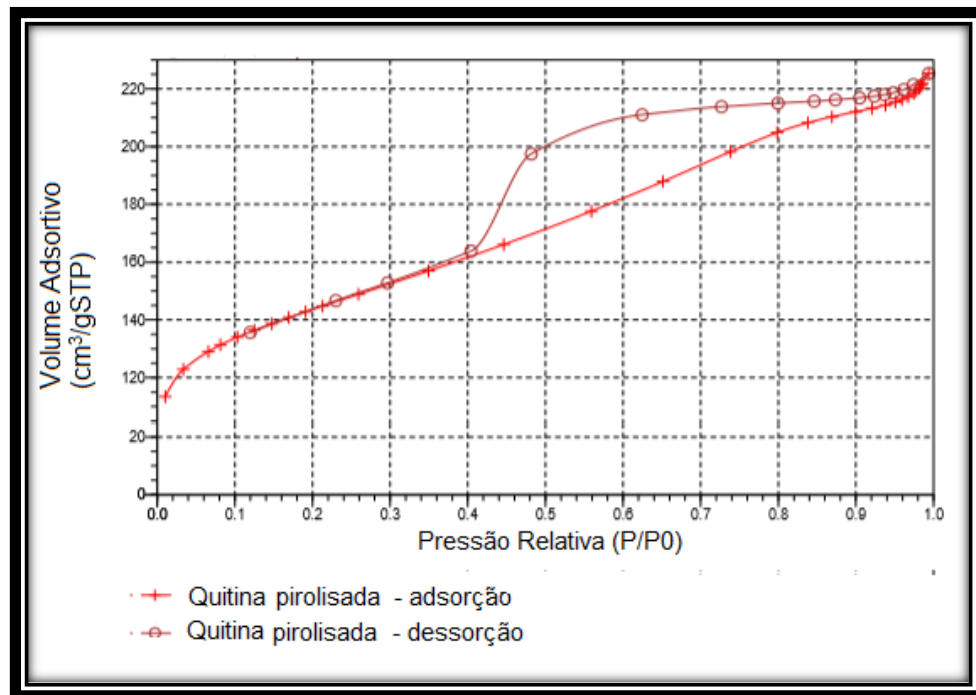


Figura 34 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 195,6 °C para quitina pirolisada.

É possível observar nas curvas das Figuras 33 e 34 que a quitina comercial apresentou uma adsorção próxima de zero, enquanto a tratada termicamente apresentou um aumento significativo no processo. Essa alteração no comportamento quando a adsorção e, conseqüentemente na dessorção, é devido ao tratamento térmico sofrido pela amostra, o qual gerou um aumento na área superficial e no volume de poros.

A isoterma de fisissorção para quitina pirolisada a 700°C é do tipo H4, conforme a classificação da IUPAC. Essa classificação é característica de um material mesoporoso, como materiais adsorventes do tipo carvão ativado. Ainda é possível subclassificar dentro da histerese H4, de acordo com geometria do poro. Para a curva de histerese apresentada na Figura 34, a IUPAC classifica como poros esféricos acoplados em um canal, ou também conhecidos como poros em fendas. A isoterma confirma o possível potencial adsorptivo que esta amostra de quitina apresenta.

4.7.2 Resultados de BET para as amostras de quitosana

Uma das informações obtidas na análise de BET é a área superficial. O equipamento da análise possui um intervalo de limite detectável de área superficial acima de 10 m²/g. Uma amostra que possua uma área abaixo deste valor não consegue ser analisada pelo equipamento. O equipamento ASAP não conseguiu avaliar as informações de superfície da quitosana comercial, significando que essa amostra possui área superficial menor que 10 m²/g. A figura 34 mostra as curvas de adsorção e dessorção para a quitosana comercial.

Os resultados da análise BET de área superficial, volume de poros e o diâmetro de poros para a amostra de quitosana pirolisada a 700 °C estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6 - Dados BET para quitosana pirolisada a 700°C

Amostra	Área superficial (m ² /g)	Volume Total (cm ³ /g)	Diâmetro médio dos poros (nm)	Classificação
Quitosana 700°C	147,93	0,056883	4,72	Mesoporoso

Para a quitosana tratada termicamente, a Figura 36 apresenta a curva de adsorção e dessorção de nitrogênio. O aumento significativo na adsorção pode ser observado através da curva, comparado a Figura 35 da quitosana comercial. Essa mudança ocorre justamente pelo processo térmico sofrido, o que gera uma superfície de maior área, e que contém um maior número de poros.

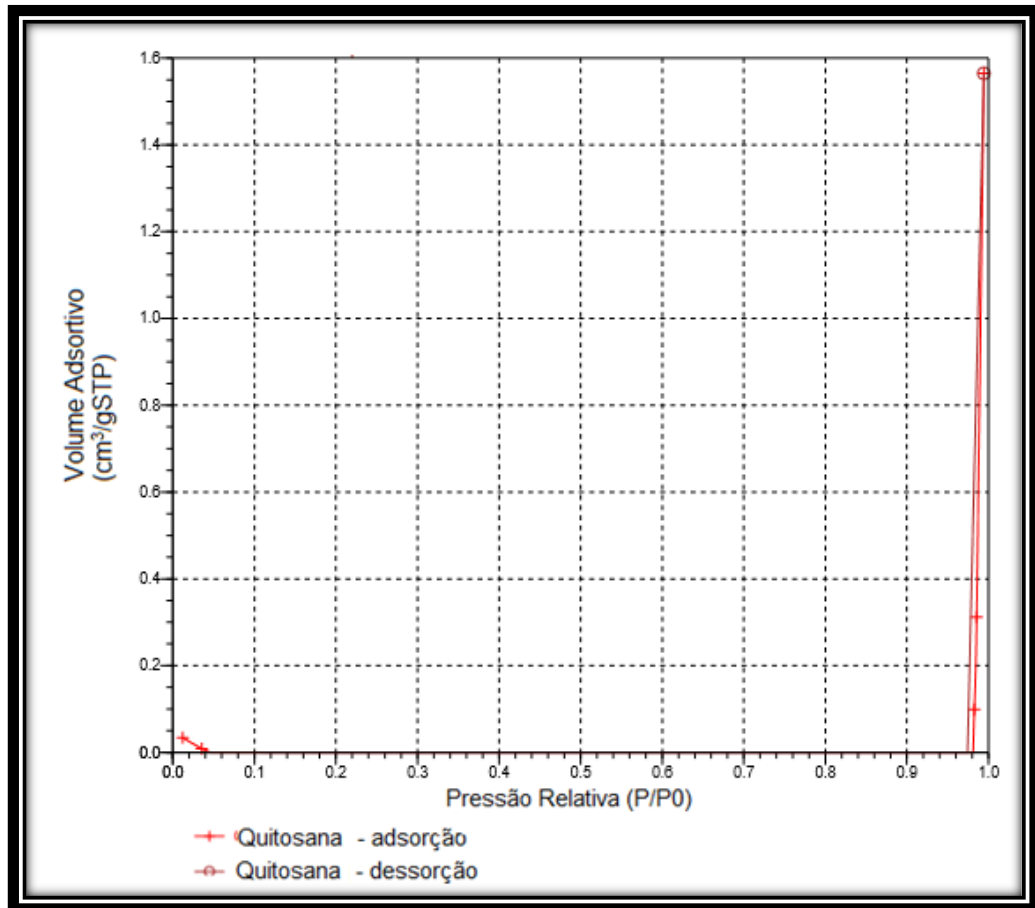


Figura 35 - Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 195,7°C para quitosana comercial.

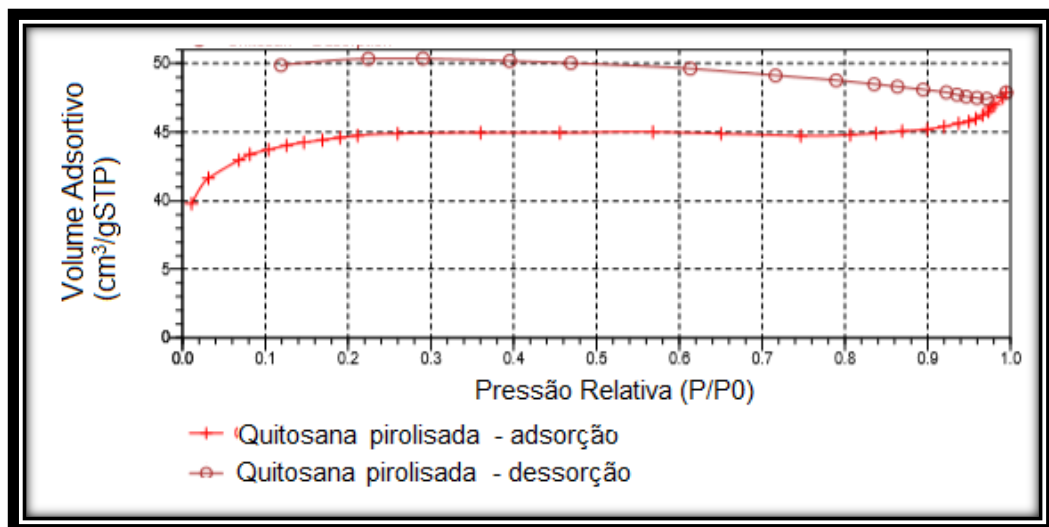


Figura 36 - Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 195,7°C para quitosana pirolisada

De acordo com o diâmetro dos poros apresentados na Tabela 5 e 6, para quitina e quitosana tratadas termicamente, os materiais são caracterizados como mesoporosos. Na literatura, um material mesoporoso indicia um potencial na aplicação em processos adsorptivos. Encontra-se na literatura referências de materiais mesoporosos aplicados em sistemas de adsorção [54].

Na literatura encontra-se o registro da produção materiais carbonáceos a partir de resíduo de café e que são aplicados na adsorção de formaldeído. Estes materiais, que passam por um processo de ativação, apresentam uma área superficial de 470 cm²/g e diâmetro de poro de 3,8 nm [3]. A amostra de quitina tratada termicamente a 700 °C produzida neste trabalho apresenta uma área superficial de 488, 64 m²/g e um diâmetro de poro de 4,28 nm, sem passar por quaisquer processos de ativação, que requer gasto de tempo e energia.

Outra pesquisa apresenta dados sobre a adsorção de formaldeído em baixas concentrações utilizando fibras de carbono, com concentrações de nitrogênio. O processo foi bem sucedido utilizando uma fibra de carbono com área superficial de 378 m²/g, área menor comparada à quitina tratada termicamente a 700°C. Confrontando os dados da análise elementar, a fibra de carbono em questão apresenta 81,31% de carbono em peso, e 10,86% de nitrogênio em peso, e são valores próximos ao apresentado pela quitina tratada termicamente a 700°C[4]

A histerese apresentada na Figura 36, sugere ser, segundo a classificação da IUPAC, como histerese do tipo H4, característico de um material mesoporoso, como já identificado pelo diâmetro médio dos poros. No entanto, não foi possível identificar a geometria do poro através da histerese, o que indica que não prevaleceu nenhum tipo específico, podendo haver mais de uma forma de poros presentes.

As características químicas de superfície são parâmetros relevantes no processo de adsorção. Com os resultados obtidos na análise BET para as amostras de quitina e quitosana tratadas termicamente, é possível considerar que o tratamento térmico contribuiu significativamente para gerar uma estrutura com potencial adsorptivo.

4.8 Resultados preliminares para o teste de adsorção

Experimentalmente buscou-se caracterizar a capacidade adsorptiva dos materiais preparados nesse trabalho. Foi então montado um sistema para simular uma atmosfera de um ambiente ocupacional. Gerou-se uma atmosfera de 25 ppm de

concentração de formaldeído, tendo sido testada então a estabilidade da atmosfera no interior do sistema por 17 h. Após essa verificação, uma vez sendo mantida a concentração, foram realizados testes preliminares empregando a quitina e quitosana tratadas termicamente como adsorventes.

O teste consistiu em forçar a circulação da atmosfera concentrada em formaldeído através do material teste, quitina e quitosana pirolisados a 700 °C, submetidos a um fluxo de 500 cc por 1 h.

Neste trabalho, utilizou como referência o método NIOSH 2016. O método descreve a leitura direta da concentração de formaldeído, através de medidores portáteis, por amostragem com tubos de materiais adsorventes, como 2,4-Dinitrofenilhidrazina (DNPH) [56].

A Tabela 7 apresenta os valores preliminares do teste de adsorção realizado, para as amostras de quitina e quitosana tratadas termicamente a 700 °C.

Tabela 7 – Resultados preliminares para o teste de adsorção para quitina e quitosana pirolisadas a 700 °C

Amostra Pirolisada	Quantidade de formaldeído adsorvido (ppm)
Quitina 700 °C	17, 79
Quitosana 700 °C	14, 55

A quantidade de formaldeído adsorvido pela amostra de quitina pirolisada (17,79 ppm) foi em torno de 22% maior em relação à quitosana pirolisada (14,55 ppm). A quitina apresenta valores maiores para área superficial e volume de poros comparados a quitosana, o que justifica os resultados encontrados nos ensaios de adsorção, que indicam a maior capacidade adsortiva da quitina frente a quitosana.

Os resultados preliminares para o teste de adsorção realizado empregando amostras de quitina e quitosana tratadas termicamente a 700 °C confirmam, portanto, que no futuro, a utilização destes materiais mesoporosos pode ser uma alternativa para a adsorção de formaldeído em ambiente ocupacional.

5 CONCLUSÃO

O presente trabalho buscou produzir materiais à base de carbono funcionalizados naturalmente com nitrogênio, a partir de rejeito de biomassa, para atuarem como materiais adsorventes em ambientes contaminados com compostos orgânicos voláteis, à exemplo, o formaldeído.

Os rejeitos utilizados foram à quitina e a quitosana, adquiridos comercialmente, oriundos de carapaças de camarões. Ambas as amostras sofreram uma decomposição térmica.

Inicialmente foi feita a análise de TGA/DTG para obter as informações quanto decomposição térmica das amostras. Com esta análise foi possível observar a faixa de temperatura de perda de grupos funcionais voláteis.

A análise química através da técnica CNHS mostrou que foram produzidas amostras à base de carbono, com quantidades de nitrogênio significativas. A análise por CHNS mostrou que tanto a amostra de quitina quanto a de quitosana pirolisadas a 700 °C apresentaram a melhor relação entre a quantidade de carbono (76% para ambas) e de nitrogênio (10% para quitina e 11% para quitosana).

A análise de FTIR indicou que, após pirólise, não são mais observados os grupos funcionais que estavam presentes na matéria prima.

A técnica de Espectroscopia Raman mostrou que as amostras de quitina e quitosana tratadas termicamente a 700 °C apresentaram as bandas D (defeitos) e G (grafite), alargadas na base, o que é característico de um material amorfo e/ou nanocristalino.

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acrescentou informações quanto à superfície dos materiais tratados termicamente à temperatura de 700°C. A imagem de quitina pirolisada a 700°C indicou uma superfície irregular, com estrutura porosa, sugerindo a presença de canais porosos. A imagem de quitosana evidenciou uma superfície mais densa e regular e ausência de estruturas porosas, quando comparada à superfície da quitina.

Quanto a avaliação por DR-X das amostras de quitina e quitosana pirolisadas, acrescentou informações sobre a estrutura do material, aonde mostrou que as amostras tinham característica de um material com estrutura mista, com estrutura amorfo, cristalina e possivelmente nanocristalina;

A análise por BET mostrou que a quitina comercial possui uma área superficial de 0,14 m²/g, um volume total de poros de 0,001 cm³/g, e apresenta poros de

diâmetro 60,16 nm. Por outro lado, a quitina pirolisada apresenta valores significativamente maiores sendo de 488,64 cm²/g para área superficial, 0,12 cm³/g para volume total de poros e 4,28 nm para diâmetro de poros. Não foi possível fazer a análise por BET para quitosana comercial uma vez que sua área superficial é menor que a capacidade do equipamento. Para a quitosana pirolisada a 700°C tem-se 147,93 m²/g para área superficial, 0,05cm³/g para volume total de poros e 4,72 nm para diâmetro de poro.

A diferença entre os valores de área superficial encontrada entre a quitina e quitosana tratada termicamente é evidenciada nas imagens de MEV e pelas histereses obtidas por BET, se dá pela presença uma superfície com poros esféricos.

Os resultados preliminares obtidos nos ensaios de adsorção para quitina pirolisada a 700°C mostraram um total de 17,79 ppm de quantidade de formaldeído adsorvida, enquanto que para a quitosana foi de 14,55 ppm de quantidade de formaldeído adsorvida, ambas as amostras tendo sido expostas a uma atmosfera de 25 ppm.

Finalmente, as amostras de quitina e quitosana pirolisadas a 700 °C apresentaram características químicas e físicas de acordo com os resultados da literatura, o que as tornam bons adsorvedores para compostos orgânicos voláteis.

6 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

[1] Aprimorar os testes de adsorção e realizar os testes em amostras comerciais.

[2] Realizar testes de adsorção com outros compostos voláteis empregando como adsorventes amostras de quitina e quitosana comerciais e assim como carbonos grafíticos gerados por pirólise a 700 °C destes dois biopolímeros.

REFERÊNCIAS

- [1] CARTER, E. M.; KATZ, L. E.; SPEITEL, J. R.; GERALD E.; RAMIREZ, D. "Gas-Phase Formaldehyde Adsorption Isotherm Studies on Activated Carbon: Correlations of Adsorption Capacity to Surface Functional Group Density", *Environmental Science & Technology*, 45, 6498-6503, 2011.
- [2] SALTHAMMER, T.; MENTESE, S.; MARUTZKY, R.; "Formaldehyde in the Indoor Environment", *Chemical Reviews*, 110, 2536–2572, 2010.
- [3] BOONAMNUAYVITAYA, V.; SAE-UNG, S.; TANTHAPANICHAKOON, W.; "Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of HCHO". *Separation and Purification Technology*, 42, 159–168, 2005.
- [4] SONG, Y.; QIAO, W.; YOON, S.; MOCHIDA, I.; GUO, Q.; LIU, L. "Removal of HCHO at low concentration using various activated carbon fibers". *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 2151–2157, 2007.
- [5] International Agency for Research on Cancer (IARC): IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. "Formaldehyde, 2- butoxyethanol, and 1-tert-butoxypropan-2-ol", 88, 2006.
- [6] RENGAA, W. D. P; SUDIBANDRIYO, M.; NASIKIN, M. "Development of Formaldehyde Adsorption using Modified Activated Carbon – A Review", *Int. Journal of Renewable Energy Development (IJRED)*, 3, 75-80, 2012.
- [7] LEE, K.J.; MIYAWAKE, J.; SHIRATORI, N.; YOON, S.; JANG, J.; "Toward an effective adsorbent for polar pollutants: Formaldehyde adsorption by activated carbon", *Journal of Hazardous Materials*, 260, 82-88, 2013.
- [8] DETTEMER, K., ENGEWALD, W. "Adsorbent materials commonly used in air analysis for adsorptive enrichment and thermal desorption of volatile organic compounds", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 373, 490–500, 2002.

- [9] ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J., & Sing, K. "Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications", Academic Press, 2ª edição, 2014.
- [10] KUMAR, M.N.V.R.; "A review of chitin and chitosan applications", *Reactive & Functional Polymers* 46, 1 –27, 2000.
- [11] TANADA, S.; KAWASAKI, N.; NAKAMURA, T.; ARAKI, M.; ISOMURA, M.J. "Removal of Formaldehyde by Activated Carbons Containing Amino Groups", *Journal of Colloid and Interface Science* 214, 106–108, 1999.
- [12] CHONG LUA, A.; GUO, J. "Preparation and characterization of activated carbons from oil-palm stones for gas-phase adsorption", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 179, 151-162, 2001.
- [13] MORAIS, E. D. de; "Produção de Carvão ativado a partir do mesocarpo do co-co-baía utilizando H_3PO_4 , CH_3COONa e KOH como ativantes". Dissertação de Mestrado, UFRN, RN, 2014.
- [14] SOARES, A. G.; "Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina". Tese de Doutorado, UNICAMP, São Paulo, 2001.
- [15] DO, D. D. "Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics". Series on Chemical Engineering 2, University of Queensland, 457-504, 1998.
- [16] THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; REINOSO, F. R.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W.; "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)", *Pure and Applied Chemistry*, 87, 1051–1069, 2015
- [17] TRATAMENTO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS, Adsorção em carvão ativado no tratamento de efluentes. Disponível em <http://residuosagroindustriais.blogspot.com/2015/12/adsorcao-em-carvao-ativado-no.html/>. Acesso em 14 de Agosto de 2019.

- [18] GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; BIANCHI, M. L.; OLIVEIRA, L. C. A.; PEREIRA, E. I.; DALLAGO, R. M.; “Production of charcoal from maté waste to remove organic contaminants from aqueous solution”, *Ciência e Agrotecnologia*, 31, 1386-1391, 2007.
- [19] KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; MORAES, S. G. de; DURÁN, N.; “Novas Tendências No Tratamento De Efluentes Têxteis”, *Química Nova*, 25, 78-82, 2002.
- [20] DANTAS, A. D. B.; PASCHOALATO, C. F. P. R.; BALLEJO, R. R.; DI BERNARDO, L.; “Preoxidation and adsorption in granular activated carbon for the removal of Diuron and Hexazinone from groundwater”, *Sanitary and Environmental Engineering*, 14, 373-380, 2009.
- [21] VERAS, D. F.; “Remoção dos perturbadores endócrinos 17 β -estradiol nonilfenol por diferentes tipos de carvão ativado em pó (CAP) produzidos no Brasil – avaliação em escala de bancada”, *Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, DF, 2006.*
- [22] DE LIMA, L. S.; ARAUJO, M. D. M.; QUINÁIA, S. P.; MIGLIORINE, D. W.; GARCIA, J. R.; “Adsorption modeling of Cr, Cd and Cu on activated carbon of different origins by using fractional factorial design”, *Chemical Engineering Journal*, 166, 881–889, 2001.
- [23] MOREIRA, R. F. P. M., “Estudos sobre a formação de sulfeto de carbono e redução de dióxido de enxofre em matrizes carbonáceas”, *Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, SC, 1994.*
- [24] PEREIRA, P. A. de P. e DE ANDRADE, J. B.; “Sources, reactivity and quantification of atmospheric methanol and ethanol”, *Química Nova*, 21, 744-754, 1998.

- [25] OLIVEIRA, T. G.; MACHADO, S. W. M.; SANTOS, S. C. G.; SOUZA, M. J. B.; PEDROSA, A. M. G.; “Adsorção de CO₂ em peneiras moleculares micro e mesoporosas”, *Química Nova*, 37, 610-617, 2014
- [26] GAO, Y.; CHEN, X.; ZHANG, J.; YAN, N.; “Chitin-Derived Mesoporous, Nitrogen-Containing Carbon for Heavy-Metal Removal and Styrene Epoxidation”, *ChemPlusChem*, 80, 1556 – 1564, 2015.
- [27] MARGUERITE, R. “Chitin and chitosan: Properties and applications”, *Progress Polymer Science*, 31, 603–632, 2006.
- [28] BEZERRA, J. M.; “Prospecção quantitativa e qualitativa de uma nova fonte renovável de quitosana”, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, SP, 2015.
- [29] KRAJEWSKA, B.; “Application of chitin- and chitosan-based materials for enzyme immobilizations: a review”, *Enzyme and Microbial Technology*, 35, 126–139, 2004.
- [30] SONGKROAH, C.; NAKBANPOTE W.; THIRAVETYAN, P.; “Recovery of silver-thiosulphate complexes with chitin”, *Process Biochemistry*, 39, 1553–1559, 2004.
- [31] ZHENG, S.; CUI, Y.; ZHANG, J.; GU, Y.; SHI, X.; PENG, C.; WANG, D. “Nitrogen doped microporous carbon nanospheres derived from chitin nanogels as attractive materials for supercapacitors”, *RSC Advances*, 9, 10976-10982, 2009.
- [32] YAO, L.; Zhong, W.; QIU, L.; DENG, L. “Nitrogen-doped Porous Carbon Derived from Chitin with Enhanced Performances for Oxygen Reduction Reaction and Supercapacitor”, *International Journal of Electrochemical Science*, 13, 5798 – 5809, 2018.
- [33] KHANDAYA, W. A.; AHMEDB, M. J.; OKOYEC, P. U.; HUMMADID, E. H.; HAMEEDE, B. H. “Single-step pyrolysis of phosphoric acid-activated chitin for efficient adsorption of cephalexin antibiotic”, *Bioresource Technology*, 280, 255–259, 2019.

- [34] FRANCO, M. A. E. de; “Adsorção de fármacos em carvão ativado: processo em batelada, leito fixo e modelagem das curvas de ruptura”, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS, 2018.
- [35] ARNAUD, T. M. S.; “Caracterização e aplicação da quitosana nos processos de des-remineralização do esmalte dentário”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Recife -PE, 2008.
- [36] SYNOWIECKI, J.; AL-KHATEEB, N. A.; “Production, Properties, and Some New Applications of Chitin and Its Derivatives”, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 43, 145–171, 2003.
- [37] THARANATHAN, R. N.; KITTUR, F. S.; “Chitin — the Undisputed Biomolecule of Great Potential”, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 43, 61–87, 2003.
- [38] PARK, J. H.; KWON, S.; NAM, J. O.; PARK, R. W.; CHUNG, H.; SEOC, S. B.; In KIM, I. S.; KWON, I. C.; JEONG, S. Y.; “Self-assembled nanoparticles based on glycol chitosan bearing 5 β -cholanolic acid for RGD peptide delivery”, *Journal of Controlled Release*, 95, 579 – 588, 2004.
- [39] CHO, Y. W.; CHO, Y. N.; CHUNG, S. H.; YOO, G.; KO, S. W.; “Water-soluble chitin as a wound healing accelerator”, *Biomaterials*, 20, 2139 – 2145, 1999.
- [40] SILVA, H. S. R. C.; DOS SANTOS, K. S. C. R.; FERREIRA, E. I.; “Quitosana: derivados hidrossolúveis, aplicações farmacêuticas e avanços”, *Química Nova*, 29, 776-785, 2006.
- [41] GADES, M. D.; STERN, J. S.; “Chitosan Supplementation and Fat Absorption in Men and Women”, *Journal Of The American Dietetic Association*, 105, 72-77, 2005.
- [42] SAVANT, V. D.; J. TORRES, J. A.; “Chitosan-Based Coagulating Agents for Treatment of Cheddar Cheese Whey”, *Biotechnology Progress*, 16, 1091–1097, 2000.

- [43] DÍAZ, E. D. A.; VELASCO, M. C. V.; PÉREZ, F. R.; LÓPEZ, C. A. R.; IBARRETA, L. L.; "Utilización de adsorbentes basados en quitosano y alginato sódico para la eliminación de iones metálicos: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} y Co^{2+} ", *Revista Iberoamericana Polímeros e Materiais*, 8, 20-37, 2007.
- [44] LOURENÇO, M. A. O.; NUNES, C.; GOMES, J. R. B.; PIRES, J.; PINTO, M. L.; FERREIRA, P. "Pyrolyzed chitosan-based materials for CO_2/CH_4 separation". *Chemical Engineering Journal*, 362, 364–374, 2019.
- [45] HODGSON, M.; LEVIN, H.; WOLKOFF, P. "Volatile organic compounds and indoor air" *The Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 94, 96-303A, 1994.
- [46] RUTHVEN, D. M.; "Principles of Adsorption and Adsorption Processes", John Wiley & Sons: New York, 7-13, 1984.
- [47] DAS, D.; GAUR, V.; VERMA, N.; "Removal of volatile organic compound by activated carbon fiber", *Carbon*, 42, 2949–2962, 2004.
- [48] GUPTA, V. K.; VERMA, N.; "Removal of volatile organic compounds by cryogenic condensation followed by adsorption", *Chemical Engineering Science*, 57, 2679 – 2696, 2002.
- [49] JANG, D. I.; PARK, S. J.; "Influence of nickel oxide on carbon dioxide adsorption behaviors of activated carbons", *Fuel*, 102, 439-444, 2012
- [50] LIU, L.; DENG, Q. F.; HOU X .X.; YUAN, Z. Y.; "User-friendly synthesis of nitrogen-containing polymer and microporous carbon spheres for efficient CO_2 capture", *Journal Materials Chemistry*, 22, 15540-15548, 2012.
- [51] NANDI, M.; OKADA, K.; DUTTA, A.; BHAUMIK, A.; MARUYAMA, J.; DERKS, D.; UYAMA, H.; "Unprecedented CO_2 uptake over highly porous N-doped activated carbon monoliths prepared by physical activation", *Chemical Communications*, 48,10283-10285, 2012.

[52] PEVIDA, C.; PLAZA, M.G.; ARIAS, B.; FERMOSO, J.; RUBIERA, F.; "Surface modification of activated carbons for CO₂ capture". Applied Surface Science, 254, 7165–7172, 2008.

[53] LI, Y.; FU, J.; DENG, S.; LU, X.; "Optimization of mesoporous carbons for efficient adsorption of berberine hydrochloride from aqueous solutions", Journal of Colloid and Interface Science, 424, 104–112, 2014.

[54] CLARK, J. H.; "Chemistry Goes Green", Nature Chemistry, 1, 12–13, 2009.

[55] Vario El Cube. Disponível em:

https://www.elementar.com/fileadmin/user_upload/Elementar_Website/Downloads/Flyer/Flyer-vario-EL-cube-EN.pdf> Acesso em: 06 de setembro de 2019.

[56] NIOSH. "Method 2016: Formaldehyde," NIOSH Manual of Analytical Methods, Third Supplement, DHHS (NIOSH), Washington, DC, 2003-15, 2016.

[57] ZAWADZKI, J.; KACZMAREK, H.; "Thermal treatment of chitosan in various conditions", Carbohydrate Polymers, 80, 394–400, 2010.