



AEROGÉIS DE CARBONO COM ÁREA SUPERFICIAL MUITO ELEVADA E FUNCIONALIDADE SUPERFICIAL AMÍNICA PARA A CAPTURA DE DIÓXIDO DE CARBONO

Luísa Maria Leal da Silva Marques

Tese apresentada à Universidade de Évora
para obtenção do Grau de Doutor em Química

ORIENTADOR: *Professor Doutor Peter Joseph Michael Carrott*

ÉVORA, NOVEMBRO DE 2015



Este trabalho não se encontra escrito segundo o novo acordo ortográfico

Agradecimentos

Ao terminar este trabalho, quero expressar a minha gratidão a um conjunto de pessoas que muito me ajudaram e fizeram com que o trabalho se realiza-se da melhor maneira possível:

Ao meu orientador, **Professor Doutor Peter Carrott**, agradeço pela orientação, pela permanente e incansável disponibilidade prestada ao longo de todo o trabalho. Gratidão pelo apoio e pelas críticas construtivas, sempre fundamentadas em sublimes bases científicas e impulsionadoras para a realização da tese. Adicionalmente a sua notável experiência, mestria, capacidades e ensinamentos científicos foram fundamentais e em muito contribuíram para o meu crescimento científico.

Um especial agradecimento à **Professora Doutora Manuela Carrott**, pela atenção prestada e por todos os ensinamentos transmitidos ao longo de todo o meu percurso académico. Obrigado pela louvável atitude de entrega, disponibilidade e no à vontade empregue nos esclarecimentos de dúvidas.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia pelo financiamento da bolsa de doutoramento SFRH/BD/70543/2010 que me foi concedida e apoio financeiro no âmbito dos projectos PTDC/EQU-EQU/64842/2006 (FCOMP-01-0124-FEDER-007307), PEst-OE/QUI/UI0619/2011 e PEst-OE/QUI/UI0619/2014 financiados pelo Fundo Europeu para o Desenvolvimento Regional, o programa COMPETE do QREN, o Fundo Social Europeu e o Orçamento do Estado.

Ao Professor Doutor João Nabais pela sua simpatia e disponibilidade, no esclarecimento de dúvidas. Não menos importantes foram também todos os ensinamentos transmitidos ao longo do meu percurso académico.

À Professora Doutora Isabel Cansado, quero agradecer a partilha de ideias e opiniões, que muito ajudaram a esclarecer as minhas dúvidas. Agradeço também o apoio e as palavras de incentivo ao longo deste percurso.

Ao Professor Doutor Paulo Mourão, um especial agradecimento pelos ensinamentos transmitidos ao longo de todo o meu percurso laboratorial, conselhos sugeridos, partilha de ideias e inestimável apoio. Apreço pela simpatia e incansável disponibilidade no esclarecimento de dúvidas.

À Universidade de Évora, ao Departamento de Química e em particular ao Centro de Química de Évora, pela oportunidade de ter desenvolvido a minha formação académica e realização do Doutoramento, disponibilizando recursos e condições de apoio para a execução do trabalho experimental.

Aos meus colegas de laboratório pelo espírito de camaradagem, boa disposição e pela ajuda disponibilizada ao longo deste trabalho.

À Ana Maria gostaria de agradecer a ajuda prestada no laboratório. Igualmente agradeço a simpatia e apoio tornando esta travessia um pouco menos difícil e um pouco mais agradável.

Ao Carlos Laginhas, quero agradecer pela cumplicidade e amizade verdadeira. Pelas infinitas horas de confidencialidades, palavras de incentivo, por toda a preocupação, conselhos, paciência com que sempre tentaste resolver os meus problemas, disponibilidade e por muito mais, obrigado!

Por fim, tendo consciência que sozinha nada disto teria sido possível, quero agradecer e mostrar toda a minha gratidão, em relação aos meus **pais**, pelos valores transmitidos, pelo apoio incondicional, incentivo, conselhos, paciência demonstrada e por tudo o que fizeram para que este importante ciclo da minha vida fosse finalizado com sucesso. Obrigado! A eles dedico este trabalho!



Resumo

Nesta tese de doutoramento apresentam-se os estudos de preparação, caracterização e funcionalização amínica em aerogéis de carbono para posterior aplicação em ensaios de adsorção/desadsorção de CO₂ a diferentes temperaturas.

Inicialmente, descreve-se a produção de aerogéis orgânicos e de carbono, sob a forma livre de metal (DHBAF/H, DHBARF/H e RF/H) e dopados com metal (DHBAF/Fe, DHBAF/Ni, DHBARF/Fe, DHBARF/Ni, RF/Fe e RF/Ni) com diferentes percentagens de sólidos. Numa outra linha foi sintetizado um novo tipo de aerogel, pela introdução de isocianato (homopolímero de diisocianato de 1,6-hexametileno). Desta síntese resultou um aerogel de carbono macroporoso, RIF. As propriedades estruturais dos aerogéis orgânicos e de carbono foram determinados por adsorção de nitrogénio a 77K e posterior tratamento pelos métodos de BET, DR, α_S , BJH e DFT. Uma selecção de aerogéis de carbono de forma livre de metal (DHBAF/H4, RF/H4 e RIF) foi funcionalizada com amina primária (AMPD), aminas com funcionalidade primária e secundária (PEHA, TEPA, TPTA, TETA e DETA), amina com funcionalidade primária, secundária e terciária (PEI) e amina terciária (DABCO). A funcionalização e o aumento da temperatura nos aerogéis de carbono mostraram um decréscimo da capacidade máxima de adsorção do CO₂. A avaliação cinética nos aerogéis de carbono não funcionalizados e funcionalizados foi determinada com base no modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren. O cálculo da energia de activação foi efectuado por aplicação da equação de Arrhenius. Observou-se que o processo de difusão das moléculas de CO₂ nos aerogéis de carbono não pode ser interpretado exclusivamente no apoio do volume poroso, porque também a largura da microporosidade parece exercer uma forte influência. Observou-se também que o processo de funcionalização em aerogéis de carbono do tipo DHBAF/H4 e com a amina PEI evidencia um comportamento cinético superior.

Palavras-chave: Aerogéis orgânicos, Aerogéis de carbono, Funcionalização amínica, Captura de CO₂, Equação de Lagergren.

Abstract: Very High Surface Area Carbon Aerogels with Amine Surface Functionality for the Capture of Carbon Dioxide

This doctoral thesis presents the studies of preparation, characterisation and immobilisation of amines on carbon aerogels for subsequent application in adsorption/desorption of CO₂ at different temperatures.

Initially, we describe the production of organic and carbon aerogels, in the metal free form (DHBAF/H, DHBARF/H and RF/H), and metal doped (DHBAF/Fe, DHBAF/Ni, DHBARF/Fe, DHBARF/Ni, RF/Fe and RF/Ni) with different percentages of solids. In addition, it was also possible to synthesise a new type of more robust aerogel by the introduction of isocyanate (homopolymer of 1, 6-hexamethylene diisocyanate). This resulted in a synthetic macroporous carbon aerogel, RIF. The structural properties of the organic and carbon aerogels were determined by nitrogen adsorption at 77K and subsequent treatment by the BET, DR, α_S , BJH and DFT methods. A selection of metal free carbon aerogels (DHBAF/H4, RF/H4 and RIF) were functionalised with different type of amines: primary amine (DMPA), primary and secondary amines (PEHA, TEPA, TPTA, TETA and DETA), primary, secondary and tertiary amine (PEI) and tertiary amine (DABCO). Functionalisation and an increase in the temperature of analysis of the carbon aerogels showed a decrease of the maximum CO₂ adsorption capacity. A kinetic evaluation of CO₂ adsorption by samples of functionalised and non-functionalised carbon aerogels was determined based on the Lagergren pseudo-first order kinetic model. The activation energy was calculated from the Arrhenius equation. The kinetic evaluation showed that the diffusion process of CO₂ molecules in carbon aerogels cannot be interpreted exclusively on pore volume, as the micropore width also seems to have a strong influence on the diffusion kinetics in these materials. In view of the results obtained, the process of immobilisation of amines in carbon aerogels type DHBAF/H4 and with PEI amine resulted in samples with a more promising kinetic behaviour.

Keywords: Organic aerogel, Carbon aerogel, Immobilisation of amines, CO₂ capture, Lagergren equation.

Lista de Símbolos e Abreviaturas¹

β_L = largura do pico a meia altura

β = Coeficiente de afinidade

γ = Tensão superficial

γ = vibração de flexão (“bending”) fora do plano

λ = Comprimento de onda dos raios X

θ = Ângulo de Bragg

$\eta_{\text{carbonização}}$ = Rendimento de carbonização

v = alongação (“*stretching*”)

v = número de onda

δ = deformação (“*deformation*”)

ρ_r = vibração de balanço (“*rocking*”)

ρ_w = vibração de ondulação (“*wagging*”)

π = vibração de flexão (“*bending*”) no plano

ρ_a = Densidade do adsorvato

α_s = Variável reduzida do método α_s

a_m = Área média ocupada por uma molécula de adsorvato na monocamada

A = Factor pré-exponencial

A = Potencial de adsorção

A_{BET} = Área superficial específica obtida pelo método BET

AC = “*Activated Carbon*” (Carvão Activado)

A_{ext} = Área específica superficial externa

$AMPD$ = 2-Amino-2-metil-1,3-propanodiol

A_{ref} = Área superficial de um material de referência

A_s = Área superficial obtido pelo método α_s

b = Ordenada na origem

B = Início do segmento intermédio quase linear da isotérmica do tipo II

BdB = Broekhoff e de Boer

$BDDT$ = Classificação de Brunauer, Deming, Deming e Teller

¹ Por ordem alfabética

BET = Brunauer-Emmett-Teller
BJH = Barrett-Joyner-Halenda
BMB = Mikhail e Bodor
C = Parâmetro relacionado com o calor de adsorção
 C_{CO_2H} = Concentração dos grupos carboxilo
CCS = “*Carbon Capture and Storage*” (Captura e armazenamento de CO_2)
CHNS = Teor de carbono, hidrogénio, nitrogénio e enxofre, determinado por análise elementar
CMK-3 = Carvão mesoporoso obtido pela utilização de um template/molde de SBA-15
CMK-8 = Carvão mesoporoso obtido pela utilização de um template/molde de KIT-6
 C_{OH} = Concentração dos grupos hidróxido
COMET = “*Communication for European Training Managers*”
d = Espaçamento interplanar
 $d_{p(mes.)}$ = Diâmetro mesoporoso obtido por aplicação do método BJH e NLDFT em aerogéis orgânicos
DA = Dubinin-Astakhov
DABCO = 1,4-Diazabicyclo(2,2,2)octano
Desmodur N3200 = Isocianato difuncional
Desmodur N3300A = Isocianato polifuncional
DEA = Dietanol-amina
DFT = “*Density Functional Theory*” (Teoria do funcional da densidade)
DH = Dolimore e Heal
DHBA = Ácido 2,4-dihidroxibenzóico
DHBAF = Aerogéis do tipo ácido 2,4-dihidroxibenzóico/formaldeído
DHBAF/Fe = Séries de amostras dopadas com Fe usando como precursor ácido 2,4-dihidroxibenzóico
DHBARF/Fe = Séries de amostras dopadas com Fe usando como precursores uma mistura de ácido 2,4-dihidroxibenzóico e resorcinol
DHBAF/H = Séries de amostras livres de metal usando como precursor ácido 2,4-dihidroxibenzóico
DHBARF/H = Séries de amostras livres de metal usando como precursores uma mistura de ácido 2,4-dihidroxibenzóico e resorcinol

DHBAF/H4 (AC) = Amostra submetida a um processo de activação física com CO_2 livre de metal usando como precursor ácido 2,4-dihidroxibenzóico

DHBARF = Aerogéis do tipo ácido 2,4-dihidroxibenzóico/resorcinol/formaldeído

DHBAF/Ni = Séries de amostras dopadas com Ni usando como precursor ácido 2,4-dihidroxibenzóico

DHBARF/Ni = Séries de amostras dopadas com Ni usando como precursores uma mistura de ácido 2,4-dihidroxibenzóico e resorcinol

DIPA = di-2-propanolamina

DR = Dubinin-Radushkevich

DRS = Dubinin, Radushkevich e Stoeckli

DS = Dubinin-Stoeckli

DSC = “*Differential Scanning Calorimetry*” (Calorimetria Diferencial por Varrimento)

DTA = “*Differential Thermal Analysis*” (Análise Térmica Diferencial)

DTG = “*Differential Thermogravimetry*” (Termogravimetria Diferencial)

E_a = Energia de activação

$E_a(a)$ = Energia de activação da 1ª etapa de uma reacção

$E''_a(a)$ = Energia de activação intermediária

$E_a(b)$ = Energia de activação da 2ª etapa de uma reacção

E_0 = Energia característica

E_1 = Energia molar de adsorção da 1ª camada

E_L = Energia molar de condensação do adsorvivo

$E_{\text{ultramicroporo}}$ = Energia característica dos ultramicroporos

$E_{\text{supermicroporo}}$ = Energia característica dos supermicroporos

EDP = Energias de Portugal

ESA = “*Electrical Swing Adsorption*”

f_{DHBA} = Proporção relativa de DHBA

f_R = Proporção relativa de R

$f(w)$ = distribuição de tamanho de poros

FTIR = Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

G8 = Oito maiores países industriais

GAI = Equação de isotérmica de adsorção generalizada (“*generalised adsorption isotherm*”)

HK = Horvath-Kawazoe

HMS = “*Hexagonal Mesoporous Silica*”

HO-M(OR)₃ = Álcool (M e R representam um catião e um grupo alquilo, respectivamente)

HRTEM = Microscopia electrónica de transmissão de alta resolução

ICTAC = “*International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*” (Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria)

IPCC = “*Intergovernmental Panel on Climate Change*” (Painel Intergovernamental de Mudança Climática)

IUPAC = “*International Union of Pure and Applied Chemistry*” (União Internacional de Química Pura e Aplicada)

k = Parâmetro de Scherrer

k = constante de velocidade

k₁ = Constante de velocidade ou de pseudo-primeira-ordem

k_{a1} = Constante de velocidade do 1º ciclo de adsorção

k_{d1} = Constante de velocidade do 1º ciclo de desadsorção

k_a = constante de velocidade de adsorção

k_d = constante de velocidade de desadsorção

KIT-6 = Material de sílica com uma estrutura porosa 3D (arranjo cúbico Ia3d), “*Korea Advanced Institute of Science and Technology-6*”

L₀ = Largura média dos microporos obtido por aplicação do método DR

L_a = Estimativa da largura das microcristalites

L_c = Estimativa da altura das microcristalites

L_{hkl} = Tamanho médio dos microcristalites

LDF = “*Linear Driving Force*” um modelo matematicamente equivalente ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren

LNEG = Laboratório Nacional de Energia e Geologia

m = Declive

m = massa registada a uma determinada temperatura

m_a = Massa após activação

m_a = Massa de soluto

m_a = massa de adsorvente

m_b = Massa de solução

m_c = massa registada à temperatura de 873K (massa de carbono)

m_f = Massa final após carbonização

$m_{\text{formaldeído}}$ = massa de formaldeído
 m_i = Massa inicial do aerogel orgânico
 $m_{\text{precursor}}$ = massa do precursor
 M_{DHBA} = Massa molar de DHBA
 M_P = Massa molar média do monómero fenólico
 M_R = Massa molar de R
 M = Massa molar do adsorvivo
MCF = “*Mesostructured Cellular Foam*”
MCM-41 = Sílica mesoporosa com arranjo hexagonal “*Mobil Composition of Matter No. 41*”
MCM-48 = Sílica mesoporosa com arranjo cúbico “*Mobil Composition of Matter No. 48*”
MCM’s = Família de materiais designados por “*Mobil Composition of Matter*”
MDEA = N-metildietanolamina
MEA = Monoetanolamina
MIL-53(AI) = Estrutura porosa do tipo “*Mesostructured Metal-Organic Frameworks*”
MOF-5 = Material da família “*Metal Organic Frameworks*”
MOFs = “*Metal Organic Frameworks*”
 $M(\text{OR})_4$ = Alcóxido (M e R representam um catião e um grupo alquila, respectivamente)
 n = Expoente do método proposto por Dubinin e Astakhov (DA)
n.a = não adquirido
n.d = não determinado
 n_{ads} = Quantidade de gás adsorvida por unidade de massa de adsorvente
 $n_{\text{ads(ref)}}$ = Quantidade de gás adsorvida por unidade de massa de um material de referência
 n_m = Capacidade da monocamada
 n_{mic} = Capacidade dos microporos
 $n(p/p^0, w)$ = quantidade adsorvida a uma determinada pressão relativa em poros de dimensão fixa (ou seja, calculada por DFT)
 N_A = Número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
 N_p = Número de folhas aromáticas das microcristalites
Nano-Naka = material da família dos zeólitos

$N (p/p^0)$ = quantidade adsorvida a uma determinada pressão relativa
 NASA = “*National Aeronautics and Space Administration*” (Administração Nacional da Aeronáutica e do Espaço)
 NLDFT = “*Non-Local Density Functional Theory*” (Teoria do funcional de densidade não local)
 $(OR)_3M-O-M(OR)_3$ = Molécula resultante de uma reacção de condensação (M e R representam um catião e um grupo alquilo, respectivamente)
 $(OR)_3M-OR$ = Molécula parcialmente hidrolisada (M e R representam um catião e um grupo alquilo, respectivamente)
 p = Pressão de equilíbrio do adsorvido
 p^0 = Pressão de saturação de vapor do adsorvido
 p/p^0 = Pressão relativa de equilíbrio
 P = Pressão
 PEHA = Pentaetilenohexamina
 PEI = Polietilenimina de cadeia ramificada com etilenodiamina
 PMMA = Polimetilmetacrilato
 PSA = “*Pressure Swing Adsorption*”
 q_0 = valor da quantidade adsorvida no início da desadsorção
 q_e = Valor da quantidade adsorvida quando o sistema atinge equilíbrio
 q_t = Quantidade adsorvida em um determinado tempo
 Q_{01} = Valor máximo da quantidade adsorvida em equilíbrio no início do 1º ciclo de desadsorção
 Q_0 = valor máximo da quantidade adsorvida em equilíbrio no início da desadsorção
 Q_{m1} = Valor máximo da quantidade adsorvida em equilíbrio no início do 1º ciclo de adsorção
 Q_m = valor máximo da quantidade adsorvida em equilíbrio no final de adsorção
 Q_t = quantidade adsorvida em um determinado tempo
 QSDFT = “*Quenched Solid Density Functional Theory*”
 r_k = Raio de Kelvin
 R = Constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J / K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)
 RF/Fe = Séries de amostras dopadas com Fe usando como precursor resorcinol
 RF/H = Séries de amostras livres de metal usando como precursor resorcinol

RIF = Aerogéis de ácido resorcinol/isocianato/formaldeído

RF/Ni = Séries de amostras dopadas com Ni usando como precursor resorcinol

R-NH-CO-O-R' = Ligações uretano (R representa um grupo alquilo)

ROH = Álcool (R representa um grupo alquilo)

$R_1R_2NCOO^-$ = Ião carbamato (R representa um grupo alquilo)

R_1R_2NH = Amina Secundária (R representa um grupo alquilo)

$R_1R_2NH_2^+$ = Amina protonada (R representa um grupo alquilo)

$R_1R_2NH^+COO^-$ = Zwitterião (R representa um grupo alquilo)

$R_1R_2R_3N$ = Amina Terciária (R representa um grupo alquilo)

$R_1R_2R_3NH^+$ = Amina protonada (R representa um grupo alquilo)

S_s = declive da representação α_s

SAXS = Raios X de pequenos ângulos de incidência

SBA-15 = Material mesoporoso da família de materiais designados por “*Santa Barbara Amorphous*”

SBA-16 = Material mesoporoso da família de materiais designados por “*Santa Barbara Amorphous*”

SBA's = Família de materiais designados por “*Santa Barbara Amorphous*”

SAPO(M)-34 = Silicoaluminofosfato cristalino

$Si(OR)_4$ = Alcóxido de silício (R representa um grupo alquilo)

STA = “*Simultaneous Thermal Analysis*” (Análise Térmica Simultânea)

STM = Microscopia de varrimento de efeito de túnel

t = tempo

t = Método proposto por Lippens e Boer

t = Espessura de filme adsorvida

T_1 = Temperatura determinada para cada amostra relativa à desadsorção do excesso do solvente

T_2 = Temperatura determinada para cada amostra relativa à desadsorção do excesso de amina

T_b = Temperatura de ebulição

T = Temperatura

TAA = “*Thermoacoustic Analysis*” (Análise Termo-acústica)

TEA = “*Thermoelectrical Analysis*” (Análise Termoelétrica)

TEA = 2,2',2"-Nitrilotriietanol

TEM = Microscopia electrónica de transmissão

TEOS = Tetraetoxissilano
TEPA = Tetraetilenopentamina
TETA = Trietilenotetramina
TGA = “*Thermogravimetric Analysis*” (Análise Termogravimétrica)
TMA = “*Thermomechanical Analysis*” (Análise Termo-mecânica)
TMOS = Tetrametoxissilano
TOA = “*Thermooptical Analysis*” (Análise Termo-óptica)
TPD = “*Temperature Programmed Desorption*” (Desadsorção a Temperatura Programada)
TPTA = (3-aminopropil)-1,3-propanodiamina
TSA = “*Temperature Swing Adsorption*”
TVFM = “*Theory of the volume filling of micropores*” (Teoria do preenchimento volúmico de microporos)
 V_0 = Volume microporoso obtido por aplicação do método DR
 $V_{\text{aerogel de carbono}}$ = Volume do aerogel de carbono
 $V_{\text{aerogel orgânico}}$ = Volume do aerogel orgânico
 $V_{\text{formaldeído}}$ = volume de formaldeído
 V_{mes} = Volume mesoporoso obtido por aplicação do método α_s
 V_{mic} = Volume microporoso obtido por aplicação do método α_s
 $V_{\text{supermicroporo}}$ = Volume total dos supermicroporos
 V_{total} = Volume total microporoso
 $V_{\text{ultramicroporo}}$ = Volume total dos ultramicroporos
 $V_{\text{H}_2\text{O}}$ = volume de água
 V_L = Volume molar do líquido
 $V_{\text{T(mes.)}}$ = Volume total mesoporoso obtido por aplicação do método BJH e NLDFT em aerogéis orgânicos
 X_a ou X = Percentagem de amina depositada por grama de adsorvente
 w = largura de poro

Índice Geral

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract	vi
Lista de Símbolos e Abreviaturas	vii
Índice Geral	xv
Índice de Figuras	xx
Índice de Tabelas	xlili
1. Introdução	3
1.1. Materiais de Carbono	3
1.2. Aerogel	4
1.3. Processo de Produção do Aerogel	7
1.3.1. Processo Sol-Gel	7
1.4. Produção de Xerogéis, Criogéis e Aerogéis Orgânicos	9
1.4.1. Aerogéis de Resorcinol-Formaldeído	11
1.4.2. Aerogéis Contendo Nanopartículas Metálicas	14
1.4.3. Aerogéis Reticulados	14
1.5. Estrutura e Produção de Aerogéis de Carbono	17
1.6. Caracterização Textural	19
1.6.1. Adsorção de Gases	19
1.6.1.1. Classificação das Isotérmicas	20
1.6.1.2. Histerese e Condensação Capilar	23
1.6.2. Métodos de Análise de Isotérmicas	25
1.6.2.1. Teoria e Equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET)	25
1.6.2.2. Teoria do Preenchimento Volúmico dos Microporos e Equação Dubinin-Radushkevich (DR)	28
1.6.2.3. Métodos t e α_s	30
1.6.2.4. Distribuição do Tamanho de Poros	33
1.6.2.4.1. Método BJH	33
1.6.2.4.1. Método DFT	35
1.7. Análises Térmicas	37
1.8. Difracção de Raios X	39

1.9. Alterações Climáticas e Aquecimento Global	41
1.9.1 Captura e Armazenamento: Tecnologia “CCS”	43
1.9.1.1. Processos de Captura de CO ₂	44
1.9.1.1.1. Pré-Combustão	44
1.9.1.1.2. Pós-Combustão.....	45
1.9.1.1.3. Oxi-Combustão	46
1.9.1.2. Técnicas de Captura de CO ₂	47
1.9.1.2.1. Processo de Absorção	47
1.9.1.2.2. Processo de Adsorção	50
1.9.1.2.3. Separação Criogénica.....	57
1.9.1.2.4. Membranas	57
1.9.1.2.5. Sistemas de Microalgas	58
1.10. Viabilidade da Tecnologia “CCS” em Portugal.....	60
1.11. Cinética Química.....	62
1.11.1. Determinação de Parâmetros Cinéticos.....	62
1.11.2. Equação de Lagergren.....	62
1.11.3. Equação de Arrhenius.....	65
2. Procedimento Experimental	69
2.1. Reagentes.....	69
2.2. Equipamentos, Consumíveis e Padrões	72
2.3. Preparação dos Materiais	75
2.3.1. Preparação dos Materiais Orgânicos.....	77
2.3.1.1. Síntese dos Hidrogéis.....	77
2.3.1.1.1. Ácido 2,4-	
dihidroxibenzóico/Formaldeído.....	77
2.3.1.1.2. Resorcinol/Formaldeído	78
2.3.1.1.3. Ácido 2,4-	
dihidroxibenzóico/Resorcinol/Formaldeído	80
2.3.1.1.4. Resorcinol/Isocianato/Formaldeído	81
2.3.1.2. Preparação dos Aerogéis Orgânicos.....	82
2.3.1.2.1. Secagem Supercrítica	82
2.3.2. Preparação dos Materiais de Carbono.....	86
2.3.2.1. Carbonização	86
2.3.2.2. Activação Física	87

2.3.3. Funcionalização dos Materiais	88
2.3.3.1. Preparação de Soluções de Amina	88
2.3.3.2. Funcionalização dos Materiais de Carbono....	90
2.4. Caracterização dos Materiais Orgânicos, Carbono e Funcionalizados.....	91
2.4.1. Adsorção de Nitrogénio a 77K	91
2.4.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	93
2.4.3. Picnometria de Hélio	94
2.4.4. Análise Elementar	94
2.4.5. Difracção de Raios X	96
2.4.6. Determinação dos Centros Ácidos.....	96
2.4.7. Análise Termogravimétrica	97
2.5. Estudo de adsorção/desadsorção de CO ₂ e N ₂	98
2.5.1. Captura de CO ₂	98
2.5.2. Captura de N ₂	100
2.5.3. Regeneração do Aerogel de Carbono a 373K	100
3. Apresentação e Discussão de Resultados	105
3.1. Caracterização dos Aerogéis Orgânicos.....	105
3.1.1. Determinação da Densidade por Picnometria de Hélio...	105
3.1.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier em Aerogéis Orgânicos	106
3.1.3. Determinação dos Grupos OH e CO ₂ H.....	111
3.1.4. Caracterização Estrutural dos Aerogéis Orgânicos.....	114
3.1.4.1. Análise Qualitativa das Isotérmicas de Adsorção de Nitrogénio nos Aerogéis Orgânicos	114
3.1.4.2. Determinação dos Parâmetros Estruturais dos Aerogéis Orgânicos	120
3.2. Caracterização dos Aerogéis de Carbono	128
3.2.1. Caracterização Química por Análise Elementar.....	128
3.2.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier em Aerogéis de Carbono.....	130
3.2.3. Caracterização Microestrutural.....	134
3.2.4. Caracterização Estrutural dos Aerogéis de Carbono	143

3.2.4.1. Análise Qualitativa das Isotérmicas de Adsorção de Nitrogénio dos Aerogéis de Carbono.....	143
3.2.4.2. Determinação dos Parâmetros Estruturais dos Aerogéis de Carbono.....	150
3.3. Funcionalização dos Aerogéis de Carbono	164
3.3.1. Análise Termogravimétrica.....	164
3.3.1.1. Quantidade de Amina Depositada.....	164
3.3.1.2. Estabilidade Térmica das Aminas	182
3.3.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier dos Aerogéis de Carbono Funcionalizados	191
3.4. Estudo de adsorção/desadsorção de CO ₂ e N ₂	208
3.4.1. Ensaios de Reversibilidade	208
3.4.2. Captura de CO ₂	214
3.4.2.1. Adsorventes Físicos	214
3.4.2.2. Adsorventes Químicos	220
3.4.2.2.1. Efeito da Funcionalização Amínica	229
3.4.2.2.2. Efeito da Temperatura.....	231
3.4.2.2.3. Efeito “ <i>Loading</i> ” da Amina.....	234
3.4.3. Captura de N ₂	238
3.4.3.1. Adsorventes Físicos	239
3.4.3.2. Adsorventes Químicos	242
3.5. Capacidade Regenerativa dos Aerogéis de Carbono.....	243
3.6. Cinética de Adsorção e Desadsorção pelo Método Termogravimétrico	246
3.6.1. Aplicação do Modelo Cinético de Pseudo-Primeira Ordem de Lagergren em Adsorventes Físicos.....	246
3.6.1.1. Cálculo da Energia de Activação em Adsorventes Físicos	252
3.6.2. Aplicação do Modelo Cinético de Pseudo-Primeira Ordem de Lagergren em Adsorventes Químicos	254
3.6.2.1. Cálculo da Energia de Activação em Adsorventes Químicos.....	264
4. Conclusões.....	271
5. Trabalho Futuro.....	279

6. Bibliografia.....	283
7. Anexos	III
Anexo 1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier em Aerogéis Orgânicos.....	III
Anexo 2. Isotérmicas de adsorção/desadsorção a 77K em Aerogéis Orgânicos.....	V
Anexo 3. Curvas de Distribuição de Poros (BJH e NLDFT) em Aerogéis Orgânicos.....	VII
Anexo 4. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier em Aerogéis de Carbono	XV
Anexo 5. Isotérmicas de adsorção/desadsorção a 77K em Aerogéis de Carbono	XVII
Anexo 6. Curvas de Distribuição de Poros (NLDFT) em Aerogéis de Carbono	XIX
Anexo 7. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier em Aerogéis de Carbono Funcionalizados com Aminas com Funcionalidade Primária e Secundária.....	XXIII

Índice de Figuras

Figura 1.1: Representação estrutural de um aerogel de sílica.	6
Figura 1.2: Aparência do aerogel de sílica desenvolvido pela Nasa	6
Figura 1.3: Esquema geral das etapas principais do processo sol-gel: (a) = gelificação; (b) = secagem supercrítica; (c) secagem em condições normais.	8
Figura 1.4: Fases possíveis de serem observadas durante o processo de secagem supercrítica.	10
Figura 1.5: Mecanismo da reacção global de formação do aerogel resorcinol/formaldeído em meio básico.	13
Figura 1.6: Mecanismo da reacção global de formação do aerogel resorcinol/formaldeído em meio ácido.	13
Figura 1.7: Mecanismo de formação de um aerogel reticulado resorcinol/formaldeído.	16
Figura 1.8: Aerogel reticulado resorcinol/formaldeído, obtido pela utilização de diisocianato e poliisocianato: (a) Desmodur N3200 (b) Desmodur N3300A.	16
Figura 1.9: Estrutura de um aerogel de carbono.	18
Figura 1.10: Classificação dos seis tipos de isotérmicas de adsorção física em sistemas gás-sólido, de acordo com as recomendações da IUPAC.	22
Figura 1.11: Classificação das isotérmicas de adsorção física em sistemas gás-sólido, de acordo com as recomendações da IUPAC complementada com subdivisão proposta por Rouquérol <i>et al.</i>	23
Figura 1.12: Classificação dos ciclos de histerese, segundo a IUPAC.	24

- Figura 1.13: Representações hipotéticas para isotérmicas de adsorção em diferentes tipos de adsorvente: (a) sólido não poroso; (b) sólido microporoso: (A) ultramicroporoso e (B) supermicroporoso; (c) sólido mesoporoso. 32
- Figura 1.14: Esquema representativo do sistema de captura de pré-combustão. 44
- Figura 1.15: Esquema representativo do sistema de captura de pós-combustão. 45
- Figura 1.16: Esquema representativo do sistema de captura de oxí-combustão. 46
- Figura 1.17: Efeito do aumento da temperatura na amina funcionalizada no interior de um poro: (a) baixa temperatura; (b) elevada temperatura. 53
- Figura 1.18: Opções tecnológicas de captura de CO₂. 59
- Figura 2.1: Representação da instalação utilizada no processo de secagem supercrítica utilizada para a obtenção dos aerogéis orgânicos: 1 = Suporte de secagem; 2 = Garrafa de CO₂ com sifão; 3 = Tubagem de fornecimento de CO₂ líquido; 4 = Válvula de admissão; 5 = Válvula de descarga; 6 = Válvula de drenagem; 7 = Indicador de pressão; 8 = Indicador de temperatura; 9 = Janela de visualização; 10 = Tubagem de circulação de água; 11 = Unidade de recirculação de água: aquecimento e arrefecimento. 84
- Figura 2.2: Aspecto de um hidrogel e aerogéis orgânicos: (a) hidrogel; (b) aerogel orgânico DHBAF e DHBARF; (c) aerogel orgânico RF e RIF. 85
- Figura 2.3: Aspecto de um aerogel de carbono. 87

- Figura 3.7: Representação esquemática da estrutura “*core-shell*” DHBARF. 113
- Figura 3.8: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K obtidas para as amostras de aerogéis orgânicos DHBAF/H. 115
- Figura 3.9: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K obtidas para as amostras de aerogéis orgânicos DHBAF/Fe. 115
- Figura 3.10: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K obtidas para as amostras de aerogéis orgânicos DHBAF/Ni. 116
- Figura 3.11: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K obtidas para as amostras de aerogéis orgânicos DHBARF/H (3/7) e DHBARF/H (4/6). 116
- Figura 3.12: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K obtidas para as amostras de aerogéis orgânicos DHBARF/Fe (3/7) e DHBARF/Fe. 117
- Figura 3.13: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K obtidas para as amostras de aerogéis orgânicos DHBARF/Ni (3/7) e DHBARF/Ni (4/6). 117
- Figura 3.14: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K obtidas para as amostras de aerogéis orgânicos RF/H4 e RF/H10. 118
- Figura 3.15: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K obtidas para as amostras de aerogéis orgânicos RF/Fe6 e RF/Fe10. 118
- Figura 3.16: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K obtidas para as amostras de aerogéis orgânicos RF/Ni6 e RF/Ni10. 119
- Figura 3.17: Isotérmica de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K obtida para a amostra de aerogel orgânico RIF. 119

- Figura 3.18: Áreas superficiais determinadas por aplicação do método BET para as amostras de aerogéis orgânicos. 123
- Figura 3.19: Áreas superficiais determinadas por aplicação do método α_s para as amostras de aerogéis orgânicos. 123
- Figura 3.20: Volume mesoporoso total determinada por aplicação do método Barrett, Joyner e Halenda (BJH) para as amostras de aerogéis orgânicos. 124
- Figura 3.21: Diâmetro de poro determinado por aplicação do método Barrett, Joyner e Halenda (BJH) para as amostras de aerogéis orgânicos. 124
- Figura 3.22: Volume mesoporoso total determinado por aplicação da teoria “*Non-Local Density Functional Theory*” (NLDFT) para as amostras de aerogéis orgânicos. 125
- Figura 3.23: Diâmetro de poro determinado por aplicação da teoria “*Non-Local Density Functional Theory*” (NLDFT) para as amostras de aerogéis orgânicos. 125
- Figura 3.24: Espectros de FTIR para as amostras de aerogéis de carbono DHBAF/H. 132
- Figura 3.25: Espectros de FTIR para as amostras de aerogéis de carbono DHBARF/H. 132
- Figura 3.26: Espectros de FTIR para as amostras de aerogéis de carbono RF/H. 133
- Figura 3.27: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono RIF. 133
- Figura 3.28: Difractogramas de raios X das amostras de aerogéis de carbono DHBAF/H. 136

Figura 3.29: Difractogramas de raios X das amostras de aerogéis de carbono DHBAF/H4 (1073K), DHBAF/H4-1223 e DHBAF/H4 (AC).	136
Figura 3.30: Difractogramas de raios X das amostras de aerogéis de carbono DHBARF/H.	137
Figura 3.31: Difractogramas de raios X das amostras de aerogéis de carbono DHBAF/Fe.	137
Figura 3.32: Difractogramas de raios X das amostras de aerogéis de carbono DHBARF/Fe.	138
Figura 3.33: Difractogramas de raios X das amostras de aerogéis de carbono DHBAF/Ni.	138
Figura 3.34: Difractogramas de raios X das amostras de aerogéis de carbono DHBAF/Ni.	139
Figura 3.35: Difractogramas de raios X das amostras de aerogéis de carbono RF/H e RIF.	139
Figura 3.36: Difractogramas de raios X das amostras de aerogéis de carbono RF/Fe.	140
Figura 3.37: Difractogramas de raios X das amostras de aerogéis de carbono RF/Ni.	140
Figura 3.38: Micrografias electrónicas de transmissão dos aerogéis de carbono: (a) livre de metal; (b) dopado com Fe; (c) dopado com Ni.	142
Figura 3.39: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K obtidas para as amostras de aerogéis de carbono DHBAF/H.	144

- Figura 3.40: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K obtidas para as amostras de aerogéis de carbono DHBAF/Fe. 144
- Figura 3.41: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K obtidas para as amostras de aerogéis de carbono DHBAF/Ni. 145
- Figura 3.42: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K obtidas para as amostras de aerogéis de carbono DHBARF/H (3/7) e DHBARF/H (4/6). 145
- Figura 3.43: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K obtidas para as amostras de aerogéis de carbono DHBARF/Fe (3/7) e DHBARF/Fe (4/6). 146
- Figura 3.44: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K obtidas para as amostras de aerogéis de carbono DHBARF/Ni (3/7) e DHBARF/Ni (4/6). 146
- Figura 3.45: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K obtidas para as amostras de aerogéis de carbono RF/H4 e RF/H10. 147
- Figura 3.46: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K obtidas para as amostras de aerogéis de carbono RF/Fe6 e RF/Fe10. 147
- Figura 3.47: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K obtidas para as amostras de aerogéis de carbono RF/Ni6 e RF/Ni10. 148
- Figura 3.48: Isotérmica de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K obtida na amostra de aerogel de carbono RIF. 148
- Figura 3.49: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K obtidas nas amostras de aerogéis de carbono do tipo DHBAF/H4-1223K e DHBAF/H4 (AC). 149

Figura 3.50: Áreas superficiais determinadas por aplicação do método BET para as amostras de aerogéis de carbono.	154
Figura 3.51: Áreas externas determinadas por aplicação do método α_s para as amostras de aerogéis de carbono.	155
Figura 3.52: Volumes microporosos determinados por aplicação do método α_s para as amostras de aerogéis de carbono.	155
Figura 3.53: Volumes microporosos determinados por aplicação da equação DR para as amostras de aerogéis de carbono.	156
Figura 3.54: Energias características determinadas por aplicação da equação DR para as amostras de aerogéis de carbono.	156
Figura 3.55: Largura dos microporos determinados por aplicação da equação DR para as amostras de aerogéis de carbono.	157
Figura 3.56: Volume mesoporoso total determinado por aplicação do método NLDFT para as amostras de aerogéis de carbono.	157
Figura 3.57: Diâmetro de poro determinado por aplicação do método NLDFT para as amostras de aerogéis de carbono..	158
Figura 3.58: Curvas de análise termogravimétrica obtidas para as amostras de aerogéis de carbono DHBAF.	167
Figura 3.59: Curvas de análise termogravimétrica obtidas para as amostras de aerogéis de carbono DHBARF.	167
Figura 3.60: Curvas de análise termogravimétrica obtidas para as amostras de aerogéis de carbono RF/H.	168

Figura 3.61: Curvas de análise termogravimétrica corrigidas pela massa de carbono para as amostras de aerogéis de carbono DHBAF/H4 funcionalizadas com soluções aquosas de concentração 5%. 168

Figura 3.62: Curvas de análise termogravimétrica corrigidas pela massa de carbono para as amostras de aerogéis de carbono RF/H4 funcionalizadas com soluções aquosas de concentração 5%. 169

Figura 3.63: Curvas de análise termogravimétrica corrigidas pela massa de carbono para as amostras de aerogéis de carbono DHBAF/H4 funcionalizadas com soluções aquosas de concentração 10%. 169

Figura 3.64: Curvas de análise termogravimétrica corrigidas pela massa de carbono para as amostras de aerogéis de carbono RF/H4 funcionalizadas com soluções aquosas de concentração 10%. 170

Figura 3.65: Curvas de análise termogravimétrica corrigidas pela massa de carbono para as amostras de aerogéis de carbono DHBAF/H4 funcionalizadas com soluções aquosas de concentração 20%. 170

Figura 3.66: Curvas de análise termogravimétrica corrigidas pela massa de carbono para as amostras de aerogéis de carbono RF/H4 funcionalizadas com soluções aquosas de concentração 20%. 171

Figura 3.67: Curvas de análise termogravimétrica corrigidas pela massa de carbono para as amostras de aerogéis de carbono DHBAF/H4 funcionalizadas com soluções alcoólicas de concentração 20%. 171

Figura 3.68: Curvas de análise termogravimétrica corrigidas pela massa de carbono para as amostras de aerogéis de carbono RF/H4 funcionalizadas com soluções alcoólicas de concentração 20%. 172

Figura 3.69: Curvas de análise termogravimétrica corrigidas pela massa de carbono para as amostras de aerogéis de carbono DHBAF/H4 funcionalizadas com soluções aquosas de concentração 50%. 172

Figura 3.70: Curvas de análise termogravimétrica corrigidas pela massa de carbono para as amostras de aerogéis de carbono RF/H4 funcionalizadas com soluções aquosas de concentração 50%. 173

Figura 3.71: Curvas de análise termogravimétrica corrigidas pela massa de carbono para as amostras de aerogéis de carbono DHBAF/H4 funcionalizadas com soluções alcoólicas de concentração 50%. 173

Figura 3.72: Curvas de análise termogravimétrica corrigidas pela massa de carbono para as amostras de aerogéis de carbono RF/H4 funcionalizadas com soluções alcoólicas de concentração 50%. 174

Figura 3.73: Curvas de análise termogravimétrica corrigidas pela massa de carbono para as amostras de aerogéis de carbono RIF funcionalizadas com soluções aquosas de concentração 5%. 174

Figura 3.74: Curvas de análise termogravimétrica n corrigidas pela massa de carbono para as amostras de aerogéis de carbono RIF funcionalizadas com soluções aquosas de concentração 10%. 175

Figura 3.75: Regressão linear obtida para a massa de amina em função da respectiva massa molar para as amostras de aerogéis de carbono DHBAF/H4 funcionalizados. 175

Figura 3.76: Regressão linear obtida para a massa de amina em função da respectiva massa molar para as amostras de aerogéis de carbono RF/H4 e RIF funcionalizados. 176

Figura 3.77: Curvas representativas de análise termogravimétrica normalizadas obtidas para as amostras de aerogéis de carbono DHBAF/H4 funcionalizadas com soluções aquosas de concentração 5%. 183

Figura 3.78: Curvas representativas de análise termogravimétrica normalizadas obtidas para as amostras de aerogéis de carbono DHBAF/H4 funcionalizadas com soluções aquosas de concentração 10%. 184

Figura 3.79: Curvas representativas de análise termogravimétrica normalizadas obtidas para as amostras de aerogéis de carbono RF/H4 funcionalizadas com soluções aquosas de concentração 5%. 184

Figura 3.80: Curvas representativas de análise termogravimétrica normalizadas obtidas para as amostras de aerogéis de carbono RF/H4 funcionalizadas com soluções aquosas de concentração 10%. 185

Figura 3.81: Curvas representativas de análise termogravimétrica normalizadas obtidas para as amostras de aerogéis de carbono DHBAF/H4 funcionalizadas com soluções aquosas de concentração 20%. 185

Figura 3.82: Curvas representativas de análise termogravimétrica normalizadas obtidas para as amostras de aerogéis de carbono RF/H4 funcionalizadas com soluções aquosas de concentração 20%. 186

Figura 3.83: Curvas representativas de análise termogravimétrica normalizadas obtidas para as amostras de aerogéis de carbono DHBAF/H4 funcionalizadas com soluções alcoólicas de concentração 20%. 186

Figura 3.84: Curvas representativas de análise termogravimétrica normalizadas obtidas para as amostras de aerogéis de carbono RF/H4 funcionalizadas com soluções alcoólicas de concentração 20%. 187

- Figura 3.85: Curvas representativas de análise termogravimétrica normalizadas obtidas para as amostras de aerogéis de carbono DHBAF/H4 funcionalizadas com soluções aquosas de concentração 50%. 187
- Figura 3.86: Curvas representativas de análise termogravimétrica normalizadas obtidas para as amostras de aerogéis de carbono RF/H4 funcionalizadas com soluções aquosas de concentração 50%. 188
- Figura 3.87: Curvas representativas de análise termogravimétrica normalizadas obtidas para as amostras de aerogéis de carbono DHBAF/H4 funcionalizadas com soluções alcoólicas de concentração 50%. 188
- Figura 3.88: Curvas representativas de análise termogravimétrica normalizadas obtidas para as amostras de aerogéis de carbono RF/H4 funcionalizadas com soluções alcoólicas de concentração 50%. 189
- Figura 3.89: Curvas representativas de análise termogravimétrica normalizadas obtidas para as amostras de aerogéis de carbono RIF funcionalizadas com soluções aquosas de concentração 5%. 189
- Figura 3.90: Curvas representativas de análise termogravimétrica normalizadas obtidas para as amostras de aerogéis de carbono RIF funcionalizadas com soluções aquosas de concentração 10%. 190
- Figura 3.91: Estabilidade térmica das amostras funcionalizadas: variação da temperatura máxima determinada pelas curvas DTG, T_2 , em função da temperatura de ebulição, T_b , da amina correspondente. 190
- Figura 3.92: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo DHBAF/H4 funcionalizado com solução aquosa de AMPD. 197
- Figura 3.93: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo RF/H4 funcionalizado com solução aquosa de AMPD. 197

Figura 3.94: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo RIF funcionalizado com solução aquosa de AMPD.	198
Figura 3.95: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo DHBAF/H4 funcionalizado com solução alcoólica de AMPD.	198
Figura 3.96: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo RF/H4 funcionalizado com solução alcoólica de AMPD.	199
Figura 3.97: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo DHBAF/H4 funcionalizado com solução aquosa de PEHA.	199
Figura 3.98: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo RF/H4 funcionalizado com solução aquosa de PEHA.	200
Figura 3.99: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo RIF funcionalizado com solução aquosa de PEHA.	200
Figura 3.100: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo DHBAF/H4 funcionalizado com solução alcoólica de PEHA.	201
Figura 3.101: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo RF/H4 funcionalizado com solução alcoólica de PEHA.	201
Figura 3.102: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo DHBAF/H4 funcionalizado com solução aquosa de PEI.	202
Figura 3.103: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo RF/H4 funcionalizado com solução aquosa de PEI.	202
Figura 3.104: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo RIF funcionalizado com solução aquosa de PEI.	203

Figura 3.105: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo DHBAF/H4 funcionalizado com solução alcoólica de PEI.	203
Figura 3.106: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo RF/H4 funcionalizado com solução alcoólica de PEI.	204
Figura 3.107: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo DHBAF/H4 funcionalizado com solução aquosa de DABCO.	204
Figura 3.108: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo RF/H4 funcionalizado com solução aquosa de DABCO.	205
Figura 3.109: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo RIF funcionalizado com solução aquosa de DABCO.	205
Figura 3.110: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo DHBAF/H4 funcionalizado com solução alcoólica de DABCO.	206
Figura 3.111: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo RF/H4 funcionalizado com solução alcoólica de DABCO.	206
Figura 3.112: Ensaio de reprodutibilidade de 6 ciclos consecutivos de adsorção/desadsorção em amostras do tipo DHBAF/H4 não funcionalizadas.	211
Figura 3.113: Ensaio de reprodutibilidade de 6 ciclos consecutivos de adsorção/desadsorção em amostra do tipo RF/H4 não funcionalizado.	212
Figura 3.114: Ensaio de reprodutibilidade de 6 ciclos consecutivos de adsorção/desadsorção em amostra do tipo RIF não funcionalizada.	212
Figura 3.115: Ensaio de reprodutibilidade de 6 ciclos consecutivos de adsorção/desadsorção em amostras de carvões comerciais.	213

Figura 3.116: Comparação da capacidade máxima de adsorção obtida para as diferentes amostras de aerogéis de carbono não funcionalizados e carvões comerciais. 213

Figura 3.117: Ciclos de adsorção/desadsorção em amostras do tipo DHBAF/H4 não funcionalizadas: (a) DHBAF/H4; (b) DHBAF/H4-1223; DHBAF/H4 (AC). 216

Figura 3.118: Ciclos de adsorção/desadsorção em amostras do tipo RF/H4 não funcionalizadas: (a) RF/H4; (b) RIF. 217

Figura 3.119: Ciclos de adsorção/desadsorção em amostras de carvões comerciais não funcionalizados: (a) Carbosieve; (b) Maxsorb; (c) Takeda 4A. 218

Figura 3.120: Ciclos de adsorção/desadsorção em amostras do tipo DHBAF/H4 funcionalizadas com solução aquosa de AMPD com uma concentração mássica total de: (a) 5%; (b) 10%. 220

Figura 3.121: Ciclos de adsorção/desadsorção em amostras do tipo DHBAF/H4 funcionalizadas com solução aquosa de PEHA com uma concentração mássica total de: (a) 5%; (b) 10%. 221

Figura 3.122: Ciclos de adsorção/desadsorção em amostras do tipo DHBAF/H4 funcionalizadas com solução aquosa de PEI com uma concentração mássica total de: (a) 5%; (b) 10%. 221

Figura 3.123: Ciclos de adsorção/desadsorção em amostras do tipo DHBAF/H4 funcionalizadas com solução aquosa de DABCO com uma concentração mássica total de: (a) 5%; (b) 10%. 222

Figura 3.124: Ciclos de adsorção/desadsorção em amostras do tipo RF/H4 funcionalizadas com solução aquosa de AMPD com uma concentração mássica total de: (a) 5%; (b) 10%. 222

Figura 3.125: Ciclos de adsorção/desadsorção em amostras do tipo RF/H4 funcionalizadas com solução aquosa de PEHA com uma concentração mássica total de: (a) 5%; (b) 10%. 223

Figura 3.126: Ciclos de adsorção/desadsorção em amostras do tipo RF/H4 funcionalizadas com solução aquosa de PEI com uma concentração mássica total de: (a) 5%; (b) 10%. 223

Figura 3.127: Ciclos de adsorção/desadsorção em amostras do tipo RF/H4 funcionalizadas com solução aquosa de DABCO com uma concentração mássica total de: (a) 5%; (b) 10%. 224

Figura 3.128: Ciclos de adsorção/desadsorção em amostras do tipo RIF funcionalizadas com solução aquosa de AMPD com uma concentração mássica total de: (a) 5%; (b) 10%. 224

Figura 3.129: Ciclos de adsorção/desadsorção em amostras do tipo RIF funcionalizadas com solução aquosa de PEHA com uma concentração mássica total de: (a) 5%; (b) 10%. 225

Figura 3.130: Ciclos de adsorção/desadsorção em amostras do tipo RIF funcionalizadas com solução aquosa de PEI com uma concentração mássica total de: (a) 5%; (b) 10%. 225

Figura 3.131: Ciclos de adsorção/desadsorção em amostras do tipo RIF funcionalizadas com solução aquosa de DABCO com uma concentração mássica total de: (a) 5%; (b) 10%. 226

Figura 3.132: Capacidade média de adsorção máxima em aerogel do tipo DHBAF/H4 funcionalizado em função da concentração amínica: (a) amina primária; (b) aminas com funcionalidade primária e secundária; (c) amina terciária e (d) amina com funcionalidade primária, secundária e terciária. 235

Figura 3.133: Capacidade média de adsorção máxima em aerogel do tipo RF/H4 funcionalizado em função da concentração amínica: (a) amina primária; (b) aminas com funcionalidade primária e secundária; (c) amina terciária e (d) amina com funcionalidade primária, secundária e terciária. 236

Figura 3.134: Capacidade média de adsorção máxima em aerogel do tipo RIF funcionalizado em função da concentração amínica: (a) amina primária; (b) amina com funcionalidade primária e secundária; (c) amina terciária e (d) amina com funcionalidade primária, secundária e terciária. 237

Figura 3.135: Comparação das capacidades máximas de adsorção de N₂ às temperaturas de 348 e 373K em aerogéis de carbono não funcionalizados e carvões comerciais. 241

Figura 3.136: Comparação das capacidades máximas de adsorção entre os aerogéis de carbono “*originais*” e os aerogéis de carbono “*regenerados*” à temperatura máxima de 348K em adsorventes do tipo DHBAF/H4 funcionalizados com soluções aquosas: (a) concentração mássica 20%; (b) concentração mássica 50%. 244

Figura 3.137: Comparação das capacidades máximas de adsorção entre os aerogéis de carbono “*originais*” e os aerogéis de carbono “*regenerados*” à temperatura máxima de 348K em adsorventes do tipo RF/H4 funcionalizados com soluções aquosas: (a) concentração mássica 20%; (b) concentração mássica 50%. 245

Figura 3.138: Aplicação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren na amostra DHBAF/H4: (a) 1ºciclo de adsorção (b) 1ºciclo de desadsorção. 251

Figura 3.139: Aplicação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren na amostra RF/H4: (a) 1ºciclo de adsorção (b) 1ºciclo de desadsorção. 251

Figura 3.140: Representação de Arrhenius obtida para a determinação dos parâmetros de Arrhenius nas amostras DHBAF/H4 e RF/H4 para o 1º ciclo de adsorção e 1º ciclo de desadsorção. 253

Figura 3.141: Aplicação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren na amostra DHBAF/H4 funcionalizada com AMPD (5%): (a) 1º ciclo de adsorção (b) 1º ciclo de desadsorção. 261

Figura 3.142: Aplicação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren na amostra DHBAF/H4 funcionalizada com PEI (20%): (a) 1º ciclo de adsorção (b) 1º ciclo de desadsorção. 261

Figura 3.143: Aplicação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren na amostra RF/H4 funcionalizada com AMPD (5%): (a) 1º ciclo de adsorção (b) 1º ciclo de desadsorção. 262

Figura 3.144: Aplicação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren na amostra RF/H4 funcionalizada com DABCO (20%): (a) 1º ciclo de adsorção (b) 1º ciclo de desadsorção. 262

Figura 3.145: Aplicação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren na amostra RIF funcionalizada com DABCO (5%): (a) 1º ciclo de adsorção (b) 1º ciclo de desadsorção. 263

Figura 3.146: Aplicação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren na amostra RIF funcionalizada com DABCO (10%): (a) 1º ciclo de adsorção (b) 1º ciclo de desadsorção. 263

Figura 3.147: Representação de Arrhenius obtida para a determinação dos parâmetros de Arrhenius nas amostras de aerogéis de carbono funcionalizados 266

Figura 3.148: Ensaios de porosimetria de Hg: (a) resultados experimentais de porosimetria de Hg realizados numa série de aerogéis de carbono previamente seleccionadas; (b) distribuição de tamanho de poros efectuada na série de aerogéis. 280

Figura A.1.1: Espectros de FTIR obtidos nas amostras de aerogéis orgânicos da série: (a) DHBAF/Fe; (b) DHBAF/Ni. III

Figura A.1.2: Espectros de FTIR obtidos nas amostras de aerogéis orgânicos da série: (a) DHBARF/Fe; (b) DHBAF/Ni. III

Figura A.1.3: Espectros de FTIR obtidos nas amostras de aerogéis orgânicos da série: (a) RF/Fe; (b) RF/Ni. IV

Figura A.2.1: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K obtidas nas amostras de aerogéis orgânicos da série: (a) DHBARF/H; (b) DHBARF/Fe; (c) DHBARF/Ni. V

Figura A.2.2: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K obtidas nas amostras de aerogéis orgânicos da série: (a) RF/H; (b) RF/Fe; (c) RF/Ni. VI

Figura A.3.1: Distribuição de tamanho de poros, por BJH, para as amostras de aerogéis orgânicos da série: (a) DHBAF/H; (b) DHBAF/Fe; (c) DHBAF/Ni. VII

Figura A.3.2: Distribuição de tamanho de poros, por BJH, para as amostras de aerogéis orgânicos: (a) DHBARF/H (3/7) e DHBARF/H (4/6); (b) DHBARF/H (5/5) e DHBARF/H (14/6). VIII

Figura A.3.3: Distribuição de tamanho de poros, por BJH, para as amostras de aerogéis orgânicos: (a) DHBARF/Fe (3/7) e DHBARF/Fe (4/6); (b) DHBARF/Fe (5/5) e DHBARF/Fe (14/6). VIII

Figura A.3.4: Distribuição de tamanho de poros, por BJH, para as amostras de aerogéis orgânicos: (a) DHBARF/Ni (3/7) e DHBARF/Ni (4/6); (b) DHBARF/Ni (5/5) e DHBARF/Ni (14/6). IX

Figura A.3.5: Distribuição de tamanho de poros, por BJH, para as amostras de aerogéis orgânicos: (a) RF/4 e RF/H10; (b) RF/H16 e RF/H20. IX

Figura A.3.6: Distribuição de tamanho de poros, por BJH, para as amostras de aerogéis orgânicos: (a) RF/F e6 e RF/Fe10; (b) RF/Fe16 e RF/Fe20. X

Figura A.3.7: Distribuição de tamanho de poros, por BJH, para as amostras de aerogéis orgânicos: (a) RF/Ni6 e RF/Ni10; (b) RF/Ni16 e RF/Ni20. X

Figura A.3.8: Distribuição de tamanho de poros, por NLDFT, para as amostras de aerogéis orgânicos da série: (a) DHBAF/H; (b) DHBAF/Fe; (c) DHBAF/Ni. XI

Figura A.3.9: Distribuição de tamanho de poros, por NLDFT, para as amostras de aerogéis orgânicos: (a) DHBARF/H (3/7) e DHBARF/H (4/6); (b) DHBARF/H (5/5) e DHBARF/H (14/6). XII

Figura A.3.10: Distribuição de tamanho de poros, por NLDFT, para as amostras de aerogéis orgânicos: (a) DHBARF/Fe (3/7) e DHBARF/Fe (4/6); (b) DHBARF/Fe (5/5) e DHBARF/Fe (14/6). XII

Figura A.3.11: Distribuição de tamanho de poros, por NLDFT, para as amostras de aerogéis orgânicos: (a) DHBARF/Ni (3/7) e DHBARF/Ni (4/6); (b) DHBARF/Ni (5/5) e DHBARF/Ni (14/6). XIII

Figura A.3.12: Distribuição de tamanho de poros, por NLDFT, para as amostras de aerogéis orgânicos: (a) RF/H4 e RF/H10; (b) RF/H16 e RF/H20. XIII

Figura A.3.13: Distribuição de tamanho de poros, por NLDFT, para as amostras de aerogéis orgânicos: (a) RF/Fe6 e RF/Fe10; (b) RF/Fe16 e RF/Fe20. XIV

Figura A.3.14: Distribuição de tamanho de poros, por NLDFT, para as amostras de aerogéis orgânicos: (a) RF/Ni6 e RF/Ni10; (b) RF/Ni16 e RF/Ni20. XIV

Figura A.4.1: Espectros de FTIR obtidos nas amostras de aerogéis de carbono: (a) DHBAF/Fe; (b) DHBAF/Ni. XV

Figura A.4.2: Espectros de FTIR obtidos nas amostras de aerogéis de carbono: (a) DHBARF/Fe; (b) DHBARF/Ni. XVI

Figura A.4.3: Espectros de FTIR obtidos nas amostras de aerogéis de carbono: (a) RF/Fe; (b) RF/Ni. XVII

Figura A.5.1: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogênio a 77K obtidas nas amostras de aerogéis de carbono da série: DHBARF/H, (b) DHBARF/Fe; (c) DHBARF/Ni. XVIII

Figura A.5.2: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogênio a 77K obtidas nas amostras de aerogéis de carbono da série: (a) RF/H; (b) RF/Fe; (c) RF/Ni. XIX

Figura A.6.1: Distribuição de tamanho de poros, por NLDFT, para as amostras de aerogéis de carbono da série: (a) DHBAF/H; (b) DHBAF/Fe; (c) DHBAF/Ni; (d) DHBAF/H4-1223 e DHBAF/H4 (AC). XX

Figura A.6.2: Distribuição de tamanho de poros, por NLDFT, para as amostras de aerogéis de carbono: (a) DHBARF/H (3/7) e DHBARF/H (4/6); (b) DHBARF/H (5/5) e DHBARF/H (14/6). XXI

Figura A.6.3: Distribuição de tamanho de poros, por NLDFT, para as amostras de aerogéis de carbono: (a) DHBARF/Fe (3/7) e DHBARF/Fe (4/6); (b) DHBARF/Fe (5/5) e DHBARF/Fe (14/6). XXII

Figura A.6.4: Distribuição de tamanho de poros, por NLDFT, para as amostras de aerogéis de carbono: (a) DHBARF/Ni (3/7) e DHBARF/Ni (4/6); (b) DHBARF/Ni (5/5) e DHBARF/Ni (14/6). XXI

Figura A.6.5: Distribuição de tamanho de poros, por NLDFT, para as amostras de aerogéis de carbono: (a) RF/H4 e RF/H10; (b) RF/H16 e RF/H20. XXI

Figura A.6.6: Distribuição de tamanho de poros, por NLDFT, para as amostras de aerogéis de carbono: (a) RF/Fe6 e RF/Fe10; (b) RF/Fe16 e RF/Fe20. XXII

Figura A.6.7: Distribuição de tamanho de poros, por NLDFT, para as amostras de aerogéis de carbono: (a) RF/Ni6 e RF/Ni10; (b) RF/Ni16 e RF/Ni20. XXII

Figura A.7.1: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo DHBAF/H4 funcionalizado com solução aquosa de TEPA. XXIII

Figura A.7.2: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo RF/H4 funcionalizado com solução aquosa de TEPA. XXIII

Figura A.7.3: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo DHBAF/H4 funcionalizado com solução alcoólica de TEPA. XXIV

Figura A.7.4: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo RF/H4 funcionalizado com solução alcoólica de TEPA. XXIV

Figura A.7.5: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo DHBAF/H4 funcionalizado com solução aquosa de TPTA. XXV

Figura A.7.6: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo RF/H4 funcionalizado com solução aquosa de TPTA. XXV

Figura A.7.7: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo DHBAF/H4 funcionalizado com solução alcoólica de TPTA. XXVI

Figura A.7.8: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo RF/H4 funcionalizado com solução alcoólica de TPTA. XXVI

Figura A.7.9: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo RF/H4 funcionalizado com solução alcoólica de TPTA. XXVII

Figura A.7.10: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo DHBAF/H4 funcionalizado com solução aquosa de TETA. XXVII

Figura A.7.11: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo RF/H4 funcionalizado com solução aquosa de TETA. XXVIII

Figura A.7.12: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo DHBAF/H4 funcionalizado com solução alcoólica de TETA. XXVIII

Figura A.7.13: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo RF/H4 funcionalizado com solução alcoólica de TETA. XXIX

Figura A.7.14: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo DHBAF/H4 funcionalizado com solução aquosa de DETA. XXIX

Figura A.7.15: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo RF/H4 funcionalizado com solução aquosa de DETA. XXX

Figura A.7.16: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo DHBAF/H4 funcionalizado com solução alcoólica de DETA. XXX

Figura A.7.17: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo RF/H4 funcionalizado com solução alcoólica de DETA. XXXI

Índice de Tabelas

Tabela 1.1: Capacidade de adsorção de CO ₂ obtida em adsorventes físicos referenciados na literatura.	54
Tabela 1.2: Capacidade de adsorção de CO ₂ obtida em adsorventes químicos, referenciados na literatura.	55
Tabela 1.3: Capacidade de adsorção de CO ₂ obtida em adsorventes químicos, referenciados na literatura (continuação).	56
Tabela 1.4: Energias de activação referenciadas em adsorventes sólidos e aminas no estado puro, resultantes da aplicabilidade em ensaios de captura CO ₂ .	66
Tabela 2.1: Características dos reagentes utilizados, no decorrer do procedimento experimental.	69
Tabela 2.2: Características das aminas utilizadas para a funcionalização dos aerogéis de carbono.	70
Tabela 2.3: Estruturas moleculares das aminas em estudo.	71
Tabela 2.4: Condições experimentais e respectiva designação das amostras do tipo DHBAF.	75
Tabela 2.5: Condições experimentais e respectiva designação das amostras do tipo DHBARF.	76
Tabela 2.6: Condições experimentais e respectiva designação das amostras do tipo RF.	76

Tabela 2.7: Condições experimentais, utilizadas na preparação dos hidrogéis de ácido 2,4-dihidroxibenzóico/formaldeído (DHBAF).	78
Tabela 2.8: Condições experimentais, utilizadas na troca-iônica e troca-solvente.	78
Tabela 2.9: Condições experimentais, utilizadas na preparação dos hidrogéis de resorcinol/formaldeído (RF).	79
Tabela 2.10: Condições experimentais, utilizadas na preparação dos hidrogéis de ácido 2,4-dihidroxibenzóico/resorcinol/formaldeído (DHBARF).	80
Tabela 2.11: Condições experimentais, utilizadas no processo de reticulação.	81
Tabela 2.12: Soluções de aminas preparadas a diferentes concentrações, utilizando H ₂ O como solvente.	89
Tabela 2.13: Soluções de aminas preparadas a diferentes concentrações, utilizando CH ₃ OH como solvente.	89
Tabela 2.14: Condições experimentais utilizadas na secagem a vácuo dos aerogéis de carbono funcionalizados.	90
Tabela 2.15: Exemplo do esquema utilizado na análise elementar.	95
Tabela 3.1: Parâmetros estruturais obtidos da análise pelos métodos BET, α_s , BJH e NLDFT das isotérmicas de adsorção de nitrogênio a 77K nas amostras de aerogéis orgânicos DHBAF.	126
Tabela 3.2: Parâmetros estruturais obtidos da análise pelos métodos BET, α_s , BJH e NLDFT das isotérmicas de adsorção de nitrogênio a 77K nas amostras de aerogéis orgânicos DHBARF.	126

Tabela 3.3: Parâmetros estruturais obtidos da análise pelos métodos BET, α_S , BJH e NLDFT das isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K nas amostras de aerogéis orgânicos RF e RIF. 127

3.4: Composição elementar das amostras de aerogéis de carbono de DHBAF e DHBARF. 129

3.5: Composição elementar das amostras de aerogéis de carbono RF e RIF. 129

Tabela 3.6: Parâmetros obtidos, por aplicação da Lei de Bragg e da Equação de Scherrer, aos difractogramas das amostras de aerogéis de carbono DHBAF, DHBARF, RF e RIF. 141

Tabela 3.7: Parâmetros estruturais obtidos da análise pelos métodos BET, α_S e DR, das isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K nas amostras de aerogéis de carbono DHBAF. 158

Tabela 3.8: Parâmetros estruturais obtidos da análise pelos métodos BET, α_S e DR, das isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K nas amostras de aerogéis de carbono DHBARF. 159

Tabela 3.9: Parâmetros estruturais obtidos da análise pelos métodos BET, α_S e DR, das isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K nas amostras de aerogéis de carbono RF e RIF. 160

Tabela 3.10: Parâmetros estruturais obtidos pelo método NLDFT, das isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K nas amostras de aerogéis de carbono DHBAF. 161

Tabela 3.11: Parâmetros estruturais obtidos pelo método NLDFT, das isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K nas amostras de aerogéis de carbono DHBARF. 162

Tabela 3.12: Parâmetros estruturais obtidos pelo método NLDFT, das isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K nas amostras de aerogéis de carbono RF e RIF. 163

Tabela 3.13: Temperaturas relativas à desadsorção do excesso do solvente (T_1) e amina (T_2), para as amostras de aerogéis de carbono DHBAF/H4 e RF/H4 funcionalizados com soluções aquosas de concentração 5 e 10%. 176

Tabela 3.14: Média das temperaturas relativas à desadsorção do excesso do solvente (T_1) e amina (T_2), para as amostras de aerogéis de carbono DHBAF/H4 funcionalizados com soluções aquosas e alcoólicas de concentração 20 e 50%. 177

Tabela 3.15: Média das temperaturas relativas à desadsorção do excesso do solvente (T_1) e amina (T_2), para as amostras de aerogéis de carbono RF/H4 funcionalizados com soluções aquosas e alcoólicas de concentração 20 e 50%. 177

Tabela 3.16: Temperaturas relativas à desadsorção do excesso do solvente (T_1) e amina (T_2), para as amostras de aerogéis de carbono RIF funcionalizados com soluções aquosas de concentração 5 e 10%. 178

Tabela 3.17: Quantidade de amina depositada nas amostras de aerogéis de carbono DHBAF/H4 funcionalizados com soluções aquosas de concentração 5 e 10%, à temperatura de 308 e 423K. 178

Tabela 3.18: Quantidade de amina depositada nas amostras de aerogéis de carbono RF/H4 funcionalizados com soluções aquosas de concentração 5 e 10%, à temperatura de 308 e 423K. 179

Tabela 3.19: Média da quantidade de amina depositada nas amostras de aerogéis de carbono DHBAF/H4 funcionalizados com soluções aquosas e alcoólicas de concentração 20%, à temperatura de 308 e 423K. 179

Tabela 3.20: Média da quantidade de amina depositada nas amostras de aerogéis de carbono RF/H4 funcionalizados com soluções aquosas e alcoólicas de concentração 20%, à temperatura de 308 e 423K.	180
Tabela 3.21: Média da quantidade de amina depositada nas amostras de aerogéis de carbono DHBAF/H4 funcionalizados com soluções aquosas e alcoólicas de concentração 50%, à temperatura de 308 e 423K.	180
Tabela 3.22: Média da quantidade de amina depositada nas amostras de aerogéis de carbono RF/H4 funcionalizados com soluções aquosas e alcoólicas de concentração 50%, à temperatura de 308 e 423K.	181
Tabela 3.23: Quantidade de amina depositada nas amostras de aerogéis de carbono RIF funcionalizados com soluções aquosas de concentração 5 e 10%, à temperatura de 308 e 423K.	181
Tabela 3.24: Intensidade das bandas de absorção e tipo de aminas identificadas nas amostras de aerogéis funcionalizadas em meio aquoso e alcoólico.	207
Tabela 3.25: Capacidade máxima de adsorção obtida para as diferentes amostras de aerogéis de carbono não funcionalizados e carvões comerciais.....	211
Tabela 3.26: Capacidade média de adsorção máxima CO ₂ , a diferentes temperaturas, obtida à pressão atmosférica em amostras de aerogéis e carvões comerciais não funcionalizados.	219
Tabela 3.27: Capacidade de adsorção máxima CO ₂ , a diferentes temperaturas, obtida à pressão atmosférica em amostras de aerogéis do tipo DHBAF/H4 funcionalizadas com soluções amínicas preparadas em meio aquoso.	226

Tabela 3.28: Capacidade de adsorção máxima CO₂, a diferentes temperaturas, obtida à pressão atmosférica em amostras de aerogéis do tipo RF/H4 funcionalizadas com soluções amínicas preparadas em meio aquoso. 227

Tabela 3.39: Capacidade de adsorção máxima CO₂, a diferentes temperaturas, obtida à pressão atmosférica em amostras de aerogéis do tipo RIF funcionalizadas com soluções amínicas preparadas em meio aquoso. 227

Tabela 3.30: Capacidade de adsorção máxima CO₂, a diferentes temperaturas, obtida à pressão atmosférica em amostras de aerogéis do tipo DHBAF/H4 funcionalizadas com soluções amínicas. 228

Tabela 3.31: Capacidade de adsorção máxima CO₂, a diferentes temperaturas, obtida à pressão atmosférica em amostras de aerogéis do tipo RF/H4 funcionalizadas com soluções amínicas. 228

Tabela 3.32: Capacidades de adsorção máximas de CO₂ e N₂, a diferentes temperaturas, obtida à pressão atmosférica em amostras de aerogéis de carbono e carvões comerciais não funcionalizados e respectivas selectividades (CO₂/N₂). 241

Tabela 3.33: Parâmetros cinéticos obtidos por aplicação da equação de Lagergren, em aerogéis de carbono não funcionalizados e carvões comerciais, relativos ao primeiro ciclo de adsorção de CO₂. 250

Tabela 3.34: Parâmetros cinéticos obtidos por aplicação da equação de Lagergren, em aerogéis de carbono não funcionalizados e carvões comerciais, relativos ao primeiro ciclo de desadsorção de CO₂. 250

Tabela 3.35: Valores de E_a determinados (por aplicação da equação de Arrhenius) obtidos nas amostras de aerogéis de carbono e carvões comerciais. 253

Tabela 3.36: Parâmetros cinéticos obtidos por aplicação da equação de Lagergren, em aerogéis de carbono DHBAF/H4 funcionalizados com soluções aminicas de 5% e 10% m/m em H₂O, relativos ao primeiro ciclo de adsorção e desadsorção de CO₂. 257

Tabela 3.37: Parâmetros cinéticos obtidos por aplicação da equação de Lagergren, em aerogéis de carbono RF/H4 funcionalizados com soluções aminicas de 5% e 10% m/m em H₂O, relativos ao primeiro ciclo de adsorção e desadsorção de CO₂. 257

Tabela 3.38: Parâmetros cinéticos obtidos por aplicação da equação de Lagergren, em aerogéis de carbono DHBAF/H4 funcionalizados com soluções aminicas de 20% m/m (H₂O + CH₃OH), relativos ao primeiro ciclo de adsorção e desadsorção de CO₂. 258

Tabela 3.39: Parâmetros cinéticos obtidos por aplicação da equação de Lagergren, em aerogéis de carbono DHBAF/H4 funcionalizados com soluções aminicas de 50% m/m (H₂O + CH₃OH), relativos ao primeiro ciclo de adsorção e desadsorção de CO₂. 258

Tabela 3.40: Parâmetros cinéticos obtidos por aplicação da equação de Lagergren, em aerogéis de carbono RF/H4 funcionalizados com soluções aminicas de 20% m/m (H₂O + CH₃OH), relativos ao primeiro ciclo de adsorção e desadsorção de CO₂. 259

Tabela 3.41: Parâmetros cinéticos obtidos por aplicação da equação de Lagergren, em aerogéis de carbono RF/H4 funcionalizados com soluções aminicas de 50% m/m (H₂O + CH₃OH), relativos ao primeiro ciclo de adsorção e desadsorção de CO₂. 259

Tabela 3.42: Parâmetros cinéticos obtidos por aplicação da equação de Lagergren, em aerogéis de carbono RIF funcionalizados com soluções aminicas de 5% e 10%, utilizando como solvente a H₂O, relativos ao primeiro ciclo de adsorção e desadsorção de CO₂. 260

Tabela 3.43: Valores de E_a determinados (por aplicação da equação de Arrhenius) nas amostras de aerogéis de carbono do tipo DHBAF/H4 funcionalizados. 267

Tabela 3.44: Valores de E_a determinados (por aplicação da equação de Arrhenius) nas amostras de aerogéis de carbono do tipo RF/H4 funcionalizados. 267

Tabela 3.45: Valores de E_a determinados (por aplicação da equação de Arrhenius) nas amostras de aerogéis de carbono do tipo RIF funcionalizados. 268

INTRODUÇÃO



1. INTRODUÇÃO

1.1. Materiais de Carbono

Actualmente existe um considerável aumento na investigação dos materiais de carbono porosos uma vez que apresentam um papel relevante na ciência e na indústria. Destacam-se os carvões activados² pela utilização como adsorventes nos processos de tratamento de resíduos industriais, água e ar, purificação de substâncias nas indústrias farmacêutica e química, adsorção de gases bem como no campo da catálise onde surgem em áreas de interesse tão distintas como a indústria alimentar, farmacêutica, química, petrolífera, mineira, nuclear e automóvel [1-5]. No entanto, actualmente tem-se assistido a um crescente interesse pela produção de materiais de carbono mesoporosos. Este uso tão difundido deste tipo de materiais deve-se em parte às excelentes propriedades químicas e estruturais que os caracteriza. Comparativamente com os carvões activados tradicionais, microporosos, os materiais de carbono mesoporosos apresentam um conjunto de vantagens resultantes fundamentalmente da sua rede de poros de maior dimensão [1, 6].

Segundo a “*International Union of Pure and Applied Chemistry*” (IUPAC) [7], os poros podem ser classificados em:

- **Microporos:** poros com largura inferior a 2,0 nm. Os microporos podem ainda ser divididos em dois subgrupos, os ultramicroporos com tamanhos inferiores a 0,7 nm e os supermicroporos com tamanhos compreendidos entre 0,7 e 2,0 nm.
- **Mesoporos:** poros com largura compreendida entre 2,0 e 50,0 nm.
- **Macroporos:** poros com uma largura superior a 50,0 nm.

² Sólidos amorfos, compostos na sua maioria por carbono e heteroátomos (oxigénio, hidrogénio, nitrogénio e enxofre). Estruturalmente, apresentam elevado grau de desordem e geralmente podem ser obtidos pela carbonização de precursores de origem natural (dos quais os mais relevantes são os materiais lenhocelulósicos e subprodutos agrícolas) ou sintética seguida de uma fase de activação.

1.2. Aerogel

Os aerogéis são materiais porosos obtidos de um gel inorgânico ou orgânico, onde a remoção do solvente é geralmente realizada sob condições supercríticas. A estrutura resultante apresenta uma densidade muito baixa, elevada porosidade e elevada área de superfície e além disso apresenta poros com um diâmetro médio elevado [8]. Devido às suas características físicas e aspecto visual o aerogel recebeu o apelido de “*solid smoke*” (*fumaça sólida*) [9]. O aerogel foi inventado por Steven Kistler, em 1931 [10] e o primeiro resultado foi um gel de sílica, com uma composição química semelhante ao vidro. Os ensaios começaram com soluções de silicatos de sódio, conhecidas como “*water glasses*” (“vidros de água”) [11].

Actualmente a preparação dos aerogéis de sílica, efectuada segundo o processo sol-gel, envolve a utilização de moléculas do tipo Si(OR)_4 ³ como fonte de sílica para a formação da cadeia polimérica inorgânica que os caracteriza. São considerados materiais altamente porosos com densidades extremamente baixas e uma área superficial elevada ($100\text{-}1600\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) [11, 12] e apresentam um arranjo estrutural e um aspecto exterior como apresentado nas figuras 1.1 e 1.2, respectivamente [13, 14]. Os mesmos apresentam propriedades físicas muito atraentes, como velocidade de som e condutividade térmica muito reduzidas, que por combinação com uma relativa transparência óptica, faz destes materiais a sua utilização em inúmeras aplicações, como por exemplo, investigação desenvolvida pela NASA para captura de partículas, isolamento térmico, remoção de metais pesados e vestuário [15-18].

Steven Kistler nunca desperdiçou uma oportunidade de comercializar as suas invenções, e os aerogéis não foram excepção. No início de 1940, ele concluiu um acordo de licenciamento com a empresa Monsanto, para a produção de aerogéis de sílica. Monsanto começou a produção numa fábrica em Everett, Massachusetts, e os produtos foram vendidos sob o nome comercial de Santocel [8]. Porém em 1960, presumivelmente devido aos seus custos de produção elevados e à concorrência de outros tipos de sílica e

³ Na maioria dos casos os precursores mais usados são o tetraetoxisilano (TEOS) e o tetrametoxisilano (TMOS).

isolamentos térmicos, a empresa terá sido abandonada. Este torna-se o ponto de partida, para cientistas e investigadores sugerirem novas aplicabilidades do aerogel sintetizado por Steven Kistler. Por exemplo, cientistas franceses sugeriram o seu uso como detectores de radiação de Cherenkov para partículas relativísticas [19, 20]. É com base nas novas sugestões de aplicabilidade, que a produção do aerogel é retomada e torna-se famoso ao ser utilizado na espaçonave Stardust, lançada pela NASA para compreender as origens do sistema solar [20].

Usando décadas de experiência na modificação da superfície da sílica coloidal, Cabot revolucionou a fabricação de aerogéis e foi a primeira e única empresa a desenvolver um processo que permite a produção comercializada do material sob condições ambientais. Este método permite controlar a porosidade do material, ignorando o alto custo do método tradicional da secagem supercrítica. Cabot tem produzido aerogéis com a designação de Nanogel desde 2003, e contém um enorme número de patentes que inclui a cobertura do fabrico e uso do aerogel numa ampla gama de aplicações [21].

Actualmente, Aspen Aerogels é líder na produção de aerogéis, com diversas aplicações industriais, militares e comerciais. Esta empresa possui um avanço na tecnologia, que permite obtenção de produtos com maior desempenho em ambientes extremos e obtenção de novos materiais a baixo custo. Esta empresa fornece três tipos de aerogéis: o Cryogel para aplicações a baixas temperaturas, o Spaceloft para aplicações a temperatura média e o Pyrogel para aplicações a elevadas temperaturas [22, 23]. Também em Portugal, Active Aerogels, sediada na cidade de Coimbra, é uma empresa líder na produção e comercialização de aerogéis e produtos derivados, para fins de isolamento térmico. A mesma empresa em conjunto com a Universidade de Coimbra detém uma patente sobre a descoberta do primeiro aerogel do mundo em spray. Este poderá substituir as tradicionais espumas de isolamento térmico utilizadas na construção civil e estará dimensionado para o isolamento de foguetões ou naves espaciais.

Num futuro próximo, as propriedades extraordinárias e quase “mágicas” dos aerogéis de sílica, vão mais uma vez ser demonstradas pela NASA no vestuário dos astronautas para uma missão tripulada a Marte que se pensa poder vir a ser tentada em 2018. Também a empresa Nano High-tech, na

China, constituída por uma equipa criativa e equipamentos de alta precisão, prevê ampliar a aplicação dos aerogéis de sílica como isolamento térmico para tratamento de água e purificação de ar [24].

O primeiro aerogel orgânico, resorcinol/formaldeído, foi sintetizado na década de 80 a partir de resinas fenólicas por Pekala [25] no Laboratório Lawrence Livermore [8]. Não por muito tempo, os cientistas descobriram que aquecendo os aerogéis orgânicos a diferentes temperaturas numa atmosfera inerte, o polímero poderia originar um aerogel de carbono. A sua aplicabilidade é essencial na construção de super-condensadores, baterias de lítio, “fuel cells” (células de combustível) e é excelente como condutor eléctrico [11, 15-17, 26-28].

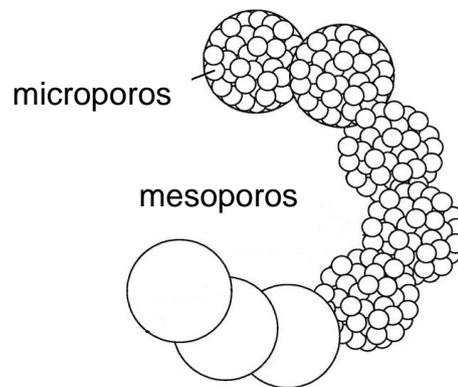


Figura 1.1: Representação estrutural de um aerogel de sílica, adaptado de [13].



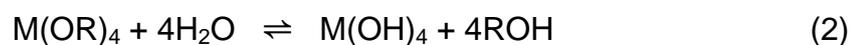
Figura 1.2: Aparência do aerogel de sílica desenvolvido pela Nasa [14].

1.3. Processo de Produção do Aerogel

1.3.1. Processo Sol-Gel

O processo sol-gel é um método utilizado nas sínteses de dispersões coloidais de materiais inorgânicos, orgânicos ou híbridos. O processo sol-gel baseia-se em reacções de polimerização que conduzem à formação de uma suspensão coloidal de partículas sólidas dispersas num solvente, através do crescimento de polímeros oxo-metálicos, silicatos ou orgânicos. Devido à sua elevada reactividade com a água, os alcóxidos são os precursores mais utilizados na obtenção dos polímeros inorgânicos. Numa primeira fase é obtido um sol, ou dispersão coloidal do sólido ou macromolécula na fase líquida. O sol transforma-se para um gel quando as forças atractivas de dispersão provocam a agregação das partículas de modo a formar-se uma estrutura tridimensional. A transformação do sol num gel ocorre por via reacções de hidrólise e condensação que, no caso de precursores alcóxidos, são:

- **Hidrólise:** Dependendo da quantidade de água e do catalisador adicionado, a hidrólise poderá originar espécies parcialmente hidrolisadas, de acordo com a reacção (1), ou totalmente hidrolisadas, de acordo com a reacção (2).



- **Condensação:** Duas moléculas parcialmente (ou uma parcialmente hidrolisada ou outra não reagida) ligam-se entre si, libertando uma molécula pequena como a água, de acordo com a reacção (3) ou um álcool, segundo a reacção (4).



A passagem do sol para o gel corresponde a um aumento da viscosidade e ocorre no denominado ponto de gelificação. O tempo entre a formação do gel e a secagem é designado por envelhecimento e nesta fase ocorrem modificações estruturais ao longo do tempo [29-39]. Estes fenómenos podem ser observados esquematicamente na figura 1.3.

Com isto, monólitos, pós, fibras e filmes podem ser produzidos por este processo e as aplicações mais bem sucedidas certamente serão as que utilizarem um conjunto satisfatório de vantagens, tais como, custo, pureza e homogeneidade dos reagentes. Apesar das vantagens referenciadas, o processo sol-gel também apresenta algumas desvantagens, tais como: alto custo da matéria-prima, manuseio de materiais perigosos para a saúde, longo tempo de processamento e dificuldades tecnológicas para a preparação de produtos monolíticos de forma pré-determinada.

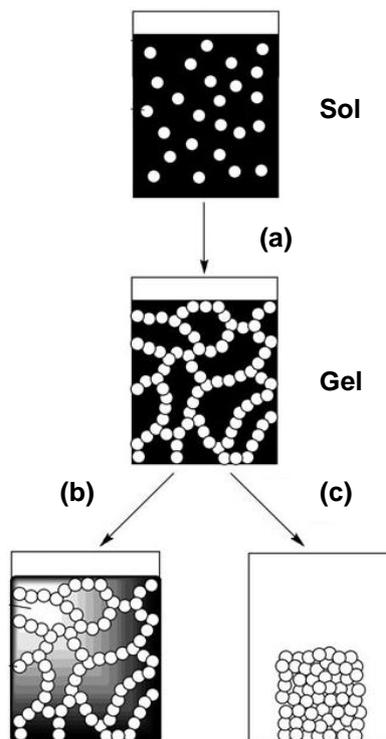


Figura 1.3: Esquema geral das etapas principais do processo sol-gel: (a) = gelificação; (b) = secagem supercrítica; (c) secagem em condições normais, adaptado de [40].

1.4. Produção de Xerogéis, Criogéis e Aerogéis

Após a realização do processo anteriormente descrito, os géis obtidos são constituídos por duas fases: uma sólida, formada por uma rede tridimensional, e uma líquida impregnada na fase sólida, proveniente do solvente ⁴. A eliminação da fase líquida conduz à obtenção de:

Xerogéis: da própria palavra, “xero” que significa secar, é possível assumir de uma forma simples e categórica, que xerogel é simplesmente um gel que foi seco sob condições habituais de pressão e temperatura. O processo de secagem por evaporação lenta da suspensão coloidal provoca o aparecimento de tensões de capilaridade, levando ao encolhimento da rede do gel, o que resulta na formação do xerogel [41-52]. Este é descrito como sendo um material com uma elevada área superficial e reduzido tamanho de poros.

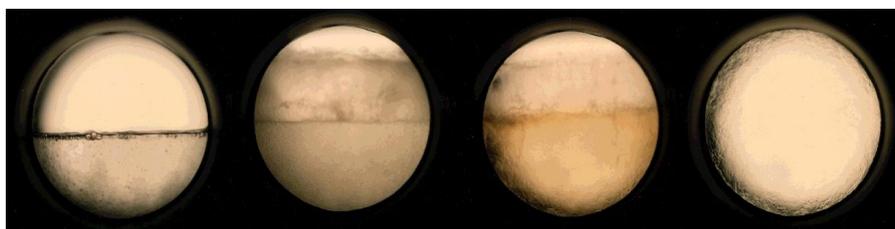
Criogéis: materiais obtidos por um processo de liofilização [53]. Esta técnica consiste na congelação do hidrogel, seguida da remoção do excesso de solvente por meio de uma sublimação e como resultado, o criogel obtido apresenta uma moderada contracção e um volume poroso elevado. Consequência da expansão da água durante o processo de congelamento, os criogéis obtidos encontram-se sob a forma de pós muito finos e não sob a forma de monólitos. Apesar de ser uma técnica pouco executada, estes são considerados materiais de extrema importância nas mais diversas aplicações, incluindo o uso em cromatografia e electroforese [54, 55].

Aerogéis: materiais obtidos por um processo de secagem supercrítica. Com a finalidade de eliminar as dificuldades encontradas na formação dos xerogéis, terá sido desenvolvido a secagem supercrítica. De certa forma, este foi o problema encontrado desde a primeira vez em que o aerogel foi produzido. O problema aqui encontrado está associado a tensões capilares que actuam por

⁴ Entre os vários solventes utilizados, o mais comum é a água, no entanto, solventes orgânicos (como é o caso de: acetona, metanol, etanol ou propanol) são também possíveis de serem utilizados.

toda a estrutura microporosa do gel, que de alguma forma causam uma redução irreversível, relativamente ao volume e área de superfície [11, 16, 17, 56]. Para evitar esta redução de porosidade, Kistler entendeu que seria necessário realizar a substituição da fase líquida através de uma rota termodinâmica por uma fase gasosa. As condições supercríticas permitem uma maior reprodutibilidade e principalmente permitem obter géis monolíticos secos num período de tempo muito curto com uma porosidade próxima dos géis a que lhes deu origem sem a formação de tensões capilares. Regularmente é utilizado o dióxido de carbono, no entanto, existe a possibilidade de usar outros gases. Por razões de custo, perigo de explosão, toxicidade e inflamabilidade, torna-os comercialmente e experimentalmente pouco viáveis, durante o processo de utilização [11, 16, 17, 26, 57, 58]. Experimentalmente, o processo de secagem supercrítica pode ser observado na figura 1.4. As várias fases passam pelas seguintes etapas:

- (a) Com um aumento da temperatura o menisco começa a diminuir.
- (b) Com o aumento da temperatura, a densidade do líquido e do gás torna-se bastante semelhante, sendo o menisco menos facilmente observado, mas ainda evidente.
- (c) Uma vez que a temperatura e a pressão crítica são alcançadas, as fases distintas do líquido e do gás já não são visíveis e o menisco já não pode ser observado.
- (d) Uma fase homogénea chamada fase "supercrítica" é evidenciada, pela visualização de apenas uma fase.



(a) (b) (c) (d)

Figura 1.4: Fases possíveis de serem observadas durante o processo de secagem supercrítica, adaptado de [14].

1.4.1. Aerogéis de Resorcinol/Formaldeído

Entre os mais antigos polímeros sintéticos e ainda hoje extremamente importantes, são os que resultam da reacção entre os fenóis e o formaldeído: as resinas de fenol-formaldeído (“Bakelite”) [59]. Por tratamento do fenol com formaldeído, em meio alcalino ou ácido, obtém-se uma substância de alto peso molecular, em cuja estrutura muitos anéis de fenol se ligam uns aos outros por meio de grupos $-CH_2-$ (pontes de metileno) que actualmente são designados por aerogéis de resorcinol/formaldeído (RF) [59].

Os aerogéis de resorcinol/formaldeído são um dos tipos de aerogéis que apresentam uma considerável atenção por parte da comunidade científica, revelando-se num enorme crescimento de artigos científicos na última década. Outro tipo de aerogéis (melamina/formaldeído, cresol/formaldeído, floroglucinol/formaldeído e 1,3,5-trimetoxibenzeno/formaldeído) são também possíveis de serem sintetizados. Igualmente interessante são os aerogéis obtidos usando como precursores a celulose, poliamidas, poliacriloamidas, poliacrilonitrilos, poliacrilatos, poliesterenos e poliuretanos.

Os aerogéis de resorcinol/formaldeído foram sintetizados pela primeira vez, através de um processo de policondensação de resorcinol com formaldeído em meio aquoso usando como catalisador o carbonato de sódio (Na_2CO_3) [25]. Este procedimento efectuado por Pekala [25] surge como ponto de partida para várias publicações científicas que discutem a produção de aerogéis resorcinol/formaldeído utilizando catalisadores alcalinos e ácidos [60-62]. Os aerogéis orgânicos obtidos são classificados como precursores dos aerogéis de carbono electricamente condutores, uma qualidade que tem sustentado o interesse na pesquisa activa sobre estes materiais [59].

Meio básico

Geralmente, em meio básico a reacção é realizada em meio aquoso na presença de uma base e o processo de gelificação decorre a temperaturas elevadas por um período de tempo prolongado [59]. A reacção global de formação do aerogel em meio alcalino, esquematizada na figura 1.5, inclui três passos [59]:

- I. Formação de aniões de resorcinol pela remoção de um hidrogénio e subsequente adição de formaldeído para obter derivados hidroximetílicos.

- II. Seguimento de uma reacção de condensação catalisada por catiões H^+ , onde os derivados hidroximetílicos formados anteriormente por desprotonação formam um catião benzilo.

- III. Reacção electrófila entre o catião benzilo e o anel benzeno de outra molécula, resultando na formação de um produto de alta massa molecular, ligados por uma ponte de metileno.

Meio ácido

Em meio ácido, os monómeros são misturados quer em meio não aquoso ou aquoso, utilizando como catalisador o ácido clorídrico, ácido acético ou ácido perclórico, sendo que o processo de gelificação pode decorrer à temperatura ambiente, sendo geralmente mais rápida quando comparada com a reacção em meio alcalino [59]. A reacção global encontra-se esquematizada na figura 1.6 e inclui dois passos fundamentais:

- I. Aumento da electrofilicidade do formaldeído, por protonação, e posterior adição electrófila entre o resorcinol e formaldeído [59].

- II. As reacções de condensação prosseguem continuamente para formar um polímero reticulado tridimensional [59].

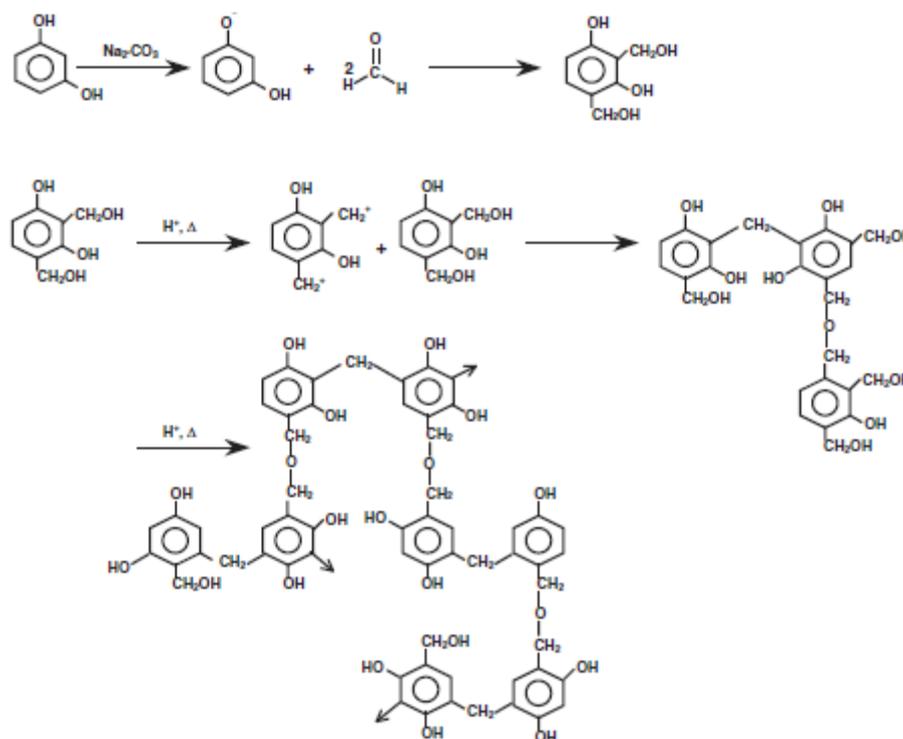


Figura 1.5: Mecanismo da reacção global de formação do aerogel resorcinol/formaldeído em meio básico, adaptado de [59].

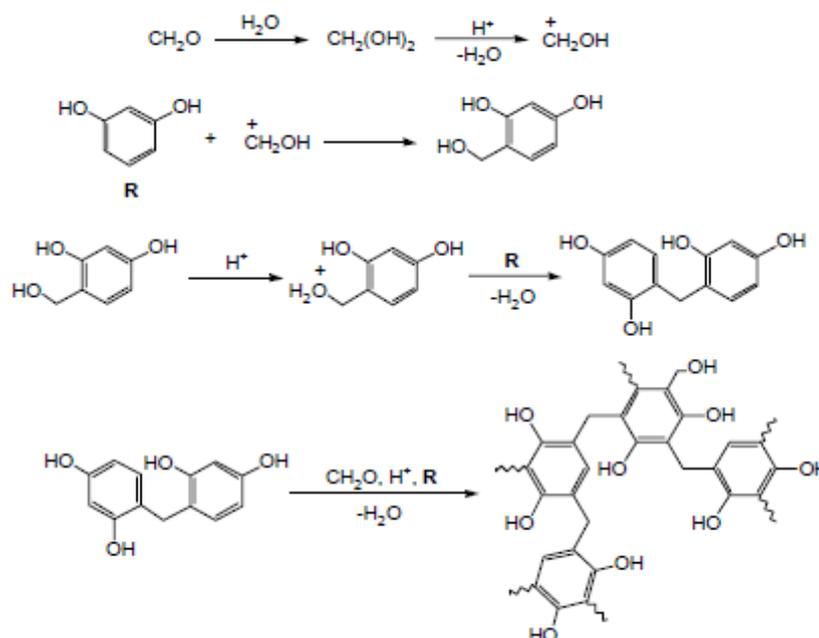


Figura 1.6: Mecanismo da reacção global de formação do aerogel resorcinol/formaldeído em meio ácido, adaptado de [59].

1.4.2. Aerogéis Contendo Nanopartículas Metálicas

Os aerogéis dopados com metais são materiais emergentes no campo da catálise e antevê-se um aumento na sua produção num futuro próximo [63-69]. A incorporação do metal na estrutura destes materiais pode ser efectuada sob três formas [70]:

- (1) dissolução do metal na solução inicial de resorcinol/formaldeído;
- (2) utilizar um derivado de resorcinol que contenha, um metal na sua constituição;
- (3) deposição do metal na estrutura orgânica ou de carbono do aerogel;

Diferentes tipos de metais são incorporados na estrutura porosa do aerogel, entre os quais, se destacam: cézio, zircónio, crómio, molibdénio, tungsténio, ruténio, cobalto, níquel, ferro, cobre, paládio, platina e prata [28, 63, 64, 66, 68, 71-87]. Recentemente um novo método [70, 72, 88, 89] foi desenvolvido para a preparação de aerogéis dopados com iões metálicos. O método consiste na substituição do precursor de resorcinol, por ácido 2,4-dihidroxibenzóico, durante o processo sol-gel, catalisado por um sal de potássio, o carbonato de potássio (K_2CO_3) [90]. Durante o processo, o hidrogel produzido é dopado de iões K^+ , que pode posteriormente ser trocado por outro metal.

1.4.3. Aerogéis Reticulados

Desde a sua descoberta as áreas de aplicação deste tipo de aerogéis têm sido alvo de grande crescimento [13, 91-95]. Recentemente, um novo método alternativo surge com o intuito de produzir aerogéis mais robustos, pela evidência de elevada macroporosidade, pela introdução de isocianatos. A aplicação deste método em aerogéis orgânicos surge na sequência em trabalhos já desenvolvidos em aerogéis inorgânicos [13, 91, 92]. Dependendo

da interacção química existente nos aerogéis inorgânicos ou orgânicos, os polímeros obtidos pela incorporação de isocianato, podem ser classificados em duas categorias [96]:

Classe I: engloba sistemas híbridos em que um dos componentes (orgânico, inorgânico ou biológico) se encontra encapsulado na rede formada pelo outro componente. As interacções químicas presentes são predominantemente do tipo Van der Waals e ligações de hidrogénio.

Classe II: Reúne os híbridos onde os componentes orgânicos e inorgânicos estabelecem ligações covalentes puras ou covalentes com características parcialmente iónicas.

De entre os materiais híbridos da classe II destacam-se os aerogéis reticulados de resorcinol/formaldeído. Quimicamente, estes aerogéis são caracterizados pela presença de ligações uretano ($R-NH-CO-O-R'$), que aparece repetida várias vezes, mas não necessariamente de uma forma regular [13, 91-95, 97]. Os dois reagentes necessários para a reacção de formação de um grupo uretano são um isocianato e um composto com uma função álcool [98]. Na produção de aerogéis reticulados com elevada macroporosidade o processo envolve a reacção de um composto com dois ou mais grupos funcionais álcool com um isocianato di ou polifuncional [96]. A reacção decorre maioritariamente através de adição nucleófila à dupla ligação $C=N$ do isocianato, em que o centro nucleófilo ataca o carbono electrófilo e o átomo de hidrogénio é adicionado ao nitrogénio, levando à formação de um ácido carbâmico terminal instável, que posteriormente se decompõe, na presença de água, tal como evidenciado na figura 1.7. Esta decomposição leva à formação de um grupo amínico terminal no polímero e à libertação gasosa de CO_2 , levando ao aumento da porosidade do aerogel. O grupo terminal amínico pode ainda reagir com os grupos isocianato disponíveis formando grupos ureia. A diferença na utilização de um diisocianato e poliisocianato, na formação de um aerogel reticulado pode igualmente ser observada na figura 1.8.

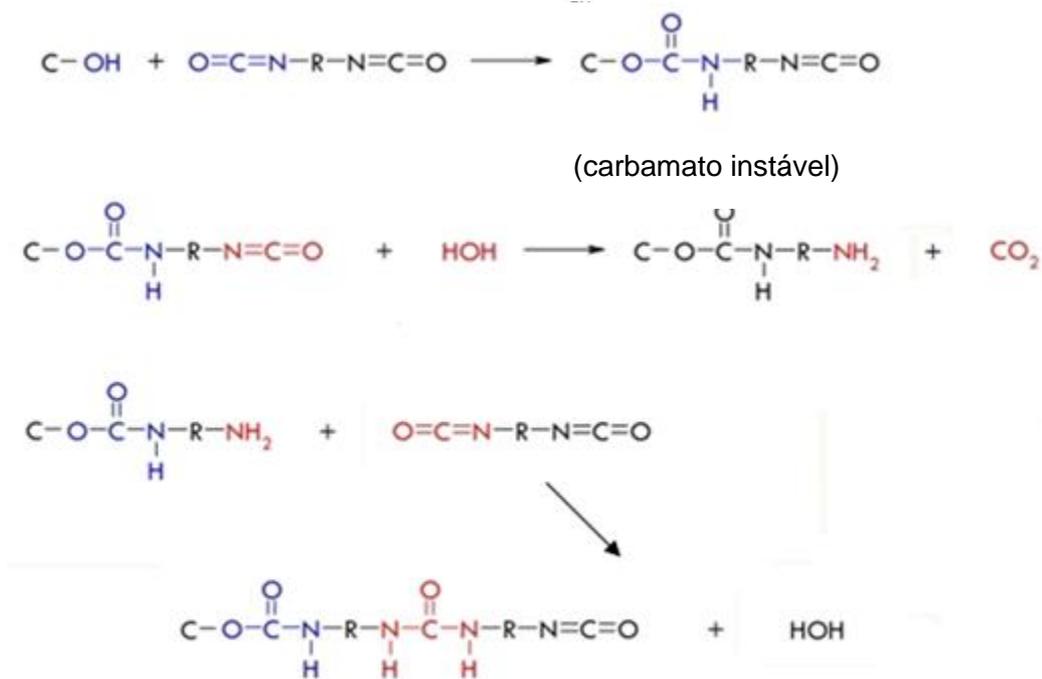


Figura 1.7: Mecanismo de formação de um aerogel reticulado resorcinol/formaldeído, adaptado de [96].

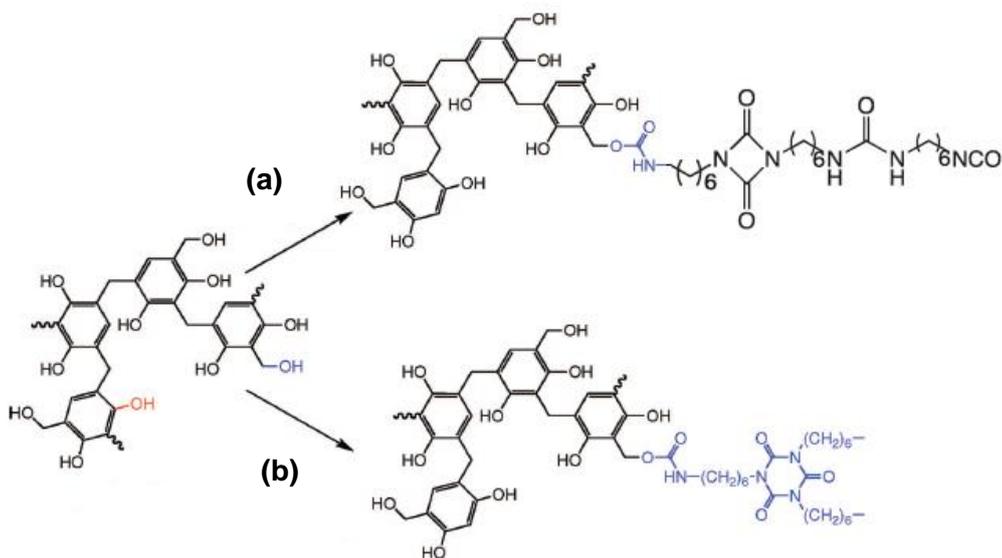


Figura 1.8: Aerogel reticulado resorcinol/formaldeído, obtido pela utilização de diisocianato e poliisocianato: (a) Desmodur N3200 (b) Desmodur N3300A, adaptado de [96].

1.5. Estrutura e Produção de Aerogéis de Carbono

Os aerogéis de carbono são materiais de carbono porosos que têm recebido uma considerável atenção na literatura ao longo da última década [99, 100]. Estes materiais podem ser obtidos a partir da carbonização de aerogéis orgânicos anteriormente preparados a partir da policondensação de sol-gel de diversos monómeros orgânicos [101-104]. Estruturalmente, como evidenciado na figura 1.9, são constituídos por microporos e mesoporos (ou macroporos). Os aerogéis de resorcinol-formaldeído, apresentam uma elevada e uniforme mesoporosidade e um volume microporoso típico compreendido entre 0,20 e 0,40 cm³g⁻¹, com um diâmetro de poro relativo à presença de ultramicroporos inferior a 0,7 nm [105]. A sua aplicabilidade é importante na construção de super-condensadores, baterias de lítio, “fuel cells” (células de combustível) e é excelente como condutor eléctrico [28, 70, 106-114]. Os aerogéis contendo nanopartículas metálicas apresentam também uma estrutura mesoporosa e microporosa, no entanto, altamente dependente da natureza do metal depositado sobre a estrutura porosa. A sua aplicabilidade é importante no campo da catálise [115]. Os aerogéis reticulados, apresentam uma elevada e uniforme macroporosidade e uma reduzida área superficial específica e apresentam excelentes propriedades electroquímicas [93].

O processo de produção dos aerogéis de carbono pode ser obtido por dois tipos de etapas diferentes: a carbonização, realizada em atmosfera inerte ou pelo processo de activação submetendo a amostra a um agente oxidante. A carbonização define-se como o processo de decomposição térmica do material de partida a temperaturas elevadas (compreendidas entre 773 e 2773K) sob fluxo constante de um gás inerte, como é exemplo o argón, nitrogénio ou hélio, onde se removem componentes voláteis e gases leves (CO, H₂, CO₂ e CH₄), produzindo uma estrutura porosa com elevada condutividade térmica, possível de ser sujeita a um processo de activação [116-118].

Para posterior desenvolvimento do volume e diâmetro de poros criados durante a carbonização do material assim como formar nova porosidade, dois tipos de processo de activação, são regularmente utilizados: a activação química ou activação física.

Activação física: consiste na gaseificação do aerogel previamente carbonizado pela oxidação com vapor de água, dióxido de carbono, ar ou qualquer mistura dos mesmos, numa gama de temperaturas que poderá oscilar entre 1023 e 1273K [118]. A gaseificação pela utilização de dióxido de carbono e vapor de água ocorre segundo um processo endotérmico, enquanto, que a utilização de oxigénio ocorre segundo um processo exotérmico. Durante o processo de activação, ocorre uma reacção entre o gás e os átomos de carbono mais reactivos, eliminando-os como monóxido de carbono e a perda selectiva do carbono produz um alargamento da porosidade. Assim um aumento no tempo de exposição do aerogel ao processo de activação produz aerogéis com um elevado volume poroso.

Activação química: a amostra é misturada com um agente de activação, seguindo-se pirólise da mistura num forno a temperatura variável na ausência de ar ou em atmosfera inerte. No final a amostra é lavada, para remoção do agente de activação [26, 105]. O desenvolvimento de porosidade do aerogel dá-se durante a pirólise, após completa impregnação. Entre os agentes de oxidação mais utilizados encontram-se o ácido fosfórico [105], hidróxido de potássio [119], ácido nítrico e ácido sulfúrico [26]. Considerados agentes desidratantes, influenciam a decomposição pirolítica inibindo assim a formação de alcatrão, bem como compostos como ácido acético e metanol. Por comparação com o processo de activação física, este apresenta algumas vantagens na sua utilização, nomeadamente a simplicidade do processo, este não necessita de uma carbonização prévia do material e no caso dos agentes ácidos as temperaturas de activação utilizadas são inferiores [120].

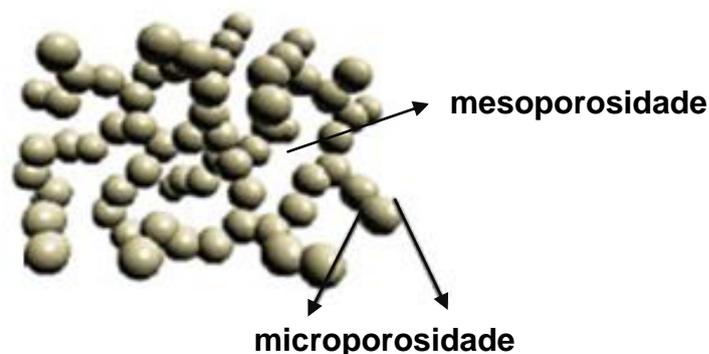


Figura 1.9: Estrutura de um aerogel de carbono, adaptada de [121].

1.6. CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL

1.6.1. Adsorção de Gases

A adsorção é um fenómeno físico-químico de enriquecimento de um ou mais componentes na camada interfacial. Actualmente a adsorção de gases é também uma das técnicas mais utilizadas para a determinação de áreas superficiais, volumes porosos, largura de poros e distribuição de largura de poros para uma grande diversidade de materiais [122, 123].

A adsorção de gases na superfície de um sólido é o resultado das várias forças de interacções químicas e físicas que se estabelecem entre ambos. Desta forma segundo o tipo de ligações que se estabelece é permissível classificar a adsorção como: (a) adsorção física ou fisissorção; (b) adsorção química ou quimissorção [122]:

Adsorção Física

- Interacções intermoleculares
- O adsorvido mantém a identidade
- Processo rápido
- Ocorre ao nível da multicamada
- Realiza-se a baixas temperaturas

Adsorção Química

- Ligações químicas
- Forma-se novas entidades
- Processo lento
- Limitada a uma monocamada
- Realiza-se a elevadas temperaturas

1.6.1.1. Classificação das Isotérmicas

O processo de adsorção de um gás pode ser estudado e investigado através da realização de isotérmicas de adsorção, obtidas a partir da representação gráfica da extensão da adsorção, isto é, n_{ads} (quantidade de gás adsorvida por unidade de massa do adsorvente, usualmente expressa em mmol/g) em função da pressão relativa de equilíbrio (p/p^0), onde p é a pressão de equilíbrio do adsorativo e p^0 é a pressão de saturação de vapor do adsorativo, à temperatura a que decorre o ensaio [122]. Pela análise das isotérmicas experimentais é possível tirar conclusões sobre a textura porosa do material sendo, por isso, útil no estudo da caracterização de um aerogel orgânico e carbono.

Várias são as formas de isotérmicas conhecidas até hoje porém, todas são variações de seis tipos principais. Em 1940, Brunauer, Deming, Deming e Teller, sugeriram uma classificação (classificação BDDT) das isotérmicas de adsorção constituída por apenas cinco tipos [124]. Mais tarde, em 1985 foi adicionado à classificação original um sexto tipo, que tinha vindo a observar-se com alguma frequência. Segundo a IUPAC [7] as isotérmicas devem ser classificadas de acordo com o tipo de sistema de adsorção, podendo ser agrupadas em seis grupos distintos tal como evidenciado na figura 1.10. Estudos posteriores permitiram uma subdivisão da classificação das isotérmicas de acordo com os autores Rouquérol e Sing [122], no ano de 1999, tal como esquematizado na figura 1.11 [123].

A isotérmica do **tipo I** é característica de sólidos com microporosidade cujo preenchimento dos microporos ocorre a pressões relativas baixas. A subdivisão em **la** e **lb**, corresponde ao preenchimento dos ultramicroporos e supermicroporos, respectivamente. Após o preenchimento dos microporos, praticamente não há outras regiões onde a adsorção seja significativa. A curva mostra assim uma região quase constante que só volta a aumentar quando o fenómeno de condensação começa a ocorrer a valores muito elevados de pressão relativa. Estes materiais são também caracterizados por apresentarem áreas externas pequenas, consequência do baixo declive da zona do patamar [122].

A isotérmica do **tipo II**, característica da adsorção física num sólido não poroso ou macroporoso, mostra um aumento da quantidade de gás adsorvida para valores baixos de pressão relativa, que se torna menos acentuado para valores intermédios de pressão relativa. Este comportamento deve-se à adsorção em mono-multicamada. O ponto B, correspondente ao início do segmento intermédio quase linear da isotérmica, proporciona uma estimativa da capacidade da monocamada. A subdivisão em **Ila** e **Ilb**, corresponde ao tipo de isotérmica reversível e irreversível (ciclo de histerese H3), respectivamente [122].

A isotérmica do **tipo III** é obtida também em sólidos não-porosos mas em casos restritos. Esta é caracterizada por apresentar a baixas pressões relativas uma curvatura convexa, que indica a mais fraca interacção entre o adsorvido e o adsorvente, sendo um processo reversível, ou seja, sem a presença de histerese. O processo de adsorção ocorre em multicamada, sem formação definida de uma monocamada, obedecendo a um processo cooperativo [122].

Na isotérmica do **tipo IV** são, em muitos casos, observados dois ramos distintos. O inferior mostra a quantidade de gás adsorvida com o aumento da pressão relativa, enquanto, que o ramo superior representa a quantidade desadsorvida no processo inverso. A isotérmica do tipo IV é na região inicial semelhante à isotérmica do tipo II, mas o aumento da quantidade adsorvida a pressões elevadas ocorre a pressão relativa inferior a 1, correspondendo à condensação capilar em mesoporos. Durante muito tempo foi aceite que o ciclo de histerese parecia ser uma característica da isotérmica do tipo IV, mas os estudos de adsorção em MCM-41 mostraram que a condensação capilar reversível pode ocorrer em mesoporos cilíndricos abertos dos dois lados. Assim foi proposto dividir as isotérmicas do tipo IV em **IVa** e **IVb**, que apresentam ciclo de histerese, enquanto que, a reversível é classificada do tipo **IVc** [122].

A isotérmica do **tipo V** é uma isotérmica característica também de sólidos porosos mas ocorre em casos restritos. Na região inicial é semelhante à isotérmica do tipo III, mas com fenómeno de histerese que faz dela uma

isotérmica irreversível. A adsorção observada neste tipo de materiais é baseada numa fraca interação gás-sólido [122].

A isotérmica do tipo **VI** é obtida através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme e traduzem um mecanismo de adsorção em camadas, o que representa casos raros entre os materiais mais comuns. Cada patamar, ou degrau, representa a formação de uma camada, a pressões relativas distintas. Nestes casos ocorre o fenómeno de adsorção cooperativa em que as camadas que vão sendo adsorvidas vão facilitar a adsorção da camada seguinte, ou seja, a interação entre as camadas é superior a afinidade entre a superfície e o adsorvato [122].

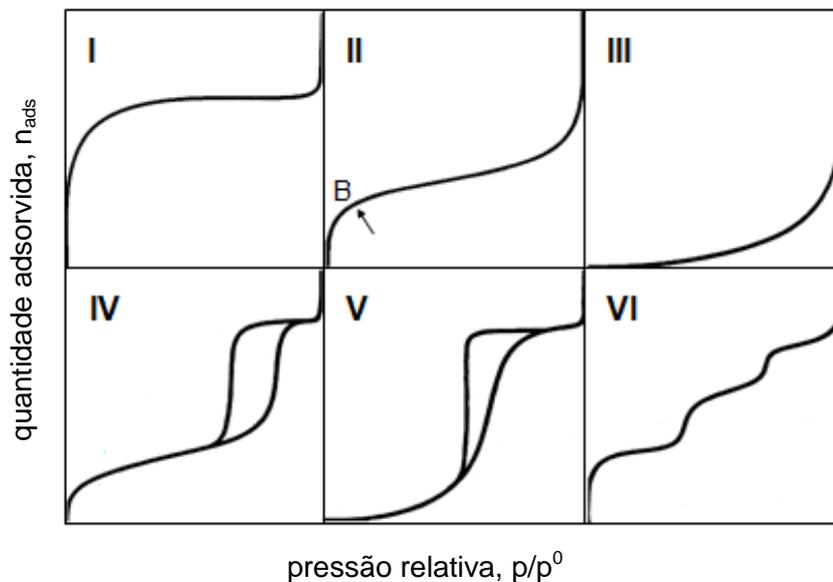


Figura 1.10: Classificação dos seis tipos de isotérmicas de adsorção física em sistemas gás-sólido, de acordo com as recomendações da IUPAC [7], adaptado de [122].

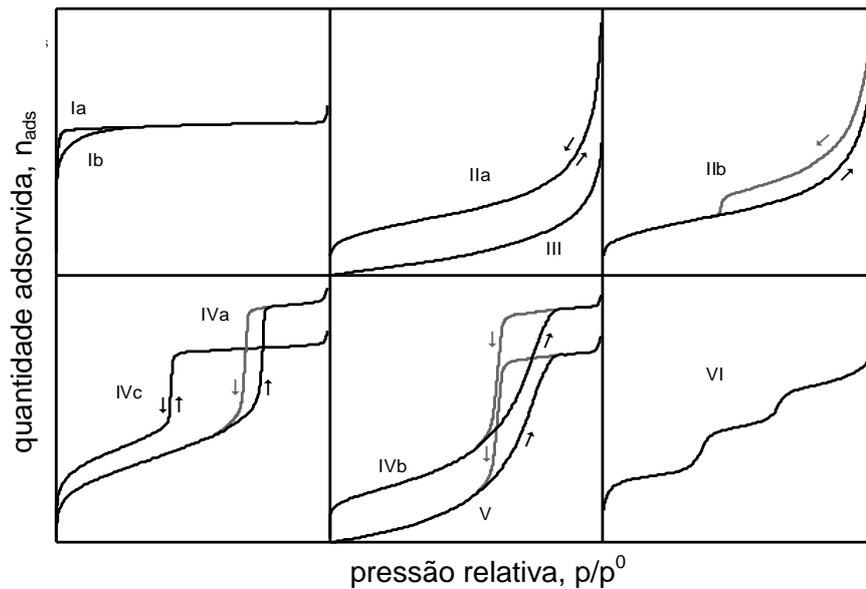


Figura 1.11: Classificação das isotérmicas de adsorção física em sistemas gás-sólido, de acordo com as recomendações da IUPAC [7] complementada com subdivisão proposta por Rouquérol *et al* [122], adaptado de [123].

1.6.1.2. Histerese e Condensação Capilar

Na adsorção de gases em sólidos porosos, pode ser possível observar que a curva de adsorção não coincida com a curva de desadsorção, formando-se um ciclo de histerese. Esta irreversibilidade verificada na região da multicamada deve-se ao facto de, no interior dos poros, a condensação e a evaporação do adsorvato ocorrerem a valores de pressão diferentes [122]. Segundo a classificação da IUPAC [7], os ciclos de histerese podem ser exibidos segundo quatro formas, tal como se verifica pela figura 1.12.

Histerese tipo H1: está associado a adsorventes com poros de forma regular e tamanho uniforme. Caracteriza-se por apresentar dois ramos da isotérmica praticamente paralelos, que serão tanto mais verticais quanto mais estreita for a distribuição de tamanho dos mesoporos.

Histerese tipo H2: está relacionado com a distribuição de tamanho e forma de poros mal definida e poros interligados. Apenas o ramo correspondente a

desadsorção é praticamente vertical. Encontra-se associada aos distintos tipos de mecanismo de condensação e evaporação em poros em forma de garrafa.

Histerese tipo H3: é observado em materiais com partículas lamelares originando poros em forma de fenda.

Histerese tipo H4: está associada a partículas lamelares originando poros em forma de fenda, mas a isotérmica é indicativa de microporosidade. Os dois ramos da isotérmica são praticamente horizontais e paralelos, para uma larga gama de valores de pressão relativa.

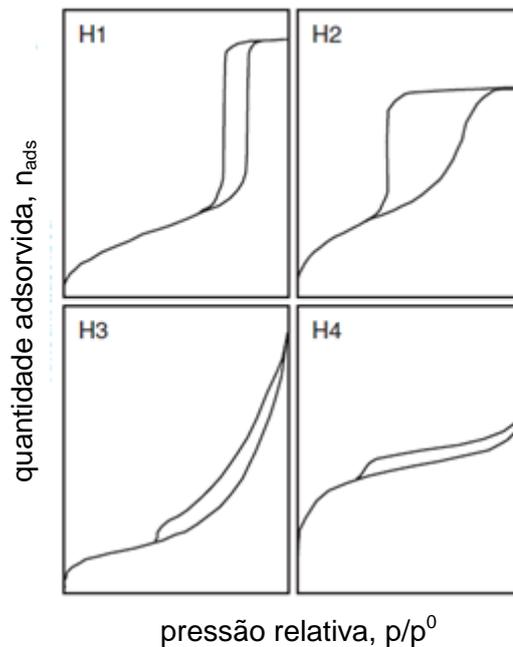


Figura 1.12: Classificação dos ciclos de histerese, segundo a IUPAC [7], adaptado de [122].

1.6.2. Métodos de Análise de Isotérmicas

A caracterização da porosidade dos materiais é geralmente realizada pela análise de isotérmicas de adsorção de diferentes adsorvativos com recurso a vários métodos de análise, tais como Brunauer-Emmett-Teller (BET), alfa-s (α_s), Dubinin-Radushkevich (DR), Dubinin-Astakhov (DA), Dolimore e Heal (DH) Broekhoff e de Boer (BdB), Mikhail e Bodor (BMB), Dubinin-Stoeckli (DS), Barrett-Joyner-Halenda (BJH), Horvath-Kawazoe (HK), “*Density Functional Theory*” (DFT) e métodos de simulação computacional [122].

1.6.2.1. Teoria e Equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

O método BET é, tradicionalmente, utilizado para a determinação da área superficial específica e embora tratar-se de uma teoria cuja aplicabilidade não é universal, esta tem sido utilizada em grande uniformidade por investigadores na área dos materiais porosos, mesmo em situações em que a sua aplicação não passa de uma mera indicação empírica da área superficial do sólido [122].

Historicamente, esta teoria surge na década de 30, quando, Brunauer, Emmett e Teller derivaram uma equação para a adsorção de gases em multicamada na superfície de sólidos. A equação, denominada BET (letras iniciais dos nomes dos três autores), foi obtida estendendo o modelo de Langmuir da monocamada para a multicamada, considerando os seguintes pressupostos e simplificações [122] :

- interações laterais adsorvato-adsorvato são desprezáveis;
- uma superfície não porosa consiste num conjunto de centros energeticamente uniformes onde ocorre a adsorção na primeira camada;
- as moléculas da primeira camada actuam como centros para a adsorção de outras camadas que se podem iniciar antes da primeira estar completa;
- em cada camada, a velocidade de adsorção é igual à velocidade de desadsorção, que se traduz num equilíbrio dinâmico em cada camada;

- a energia de adsorção é igual à energia molar de condensação do adsorvato, em todas as camadas, à excepção na primeira camada;
- quando $p = p^0$, o adsorvato condensa como um líquido na superfície e o número de camadas é infinito;

Obtém-se assim a equação (1.1), designada a equação BET:

$$\frac{\frac{p}{p^0}}{n_{\text{ads}} \left(1 - \frac{p}{p^0}\right)} = \frac{1}{C n_m} + \frac{C-1}{C n_m} \times \frac{p}{p^0} \quad (1.1)$$

em que p é a pressão de equilíbrio do adsorvato, p^0 é a pressão de saturação de vapor do adsorvato, n_{ads} é a quantidade de gás adsorvida por unidade de massa do adsorvente, n_m é a capacidade da monocamada e C um parâmetro relacionado com o calor de adsorção ($C \approx e^{(E_1 - E_L)/RT}$, onde E_1 e E_L , correspondem à energia molar de adsorção da 1ª camada e energia molar de condensação do adsorvato, respectivamente). Da relação entre o parâmetro C e o calor de adsorção, advém que quanto mais forte for a interacção adsorvato-adsorvente maior será o valor do parâmetro C .

Pela representação gráfica de $(p/p^0)/(n_{\text{ads}}(1-p/p^0))$ vs p/p^0 é obtida uma recta, em que o declive (m) e a ordenada na origem (b) da recta ajustada, para uma gama restrita de pressões relativas, permitem calcular a capacidade da monocamada, n_m (mol g^{-1}), pela aplicação da equação (1.2) [122]:

$$n_m = \frac{1}{m + b} \quad (1.2)$$

Após determinar o número de moles adsorvidas na monocamada é então possível calcular a área superficial, relacionando-o, pela expressão (1.3) [122]:

$$A_{\text{BET}} = n_m \times a_m \times N_A \quad (1.3)$$

Onde N_A corresponde ao número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) e a_m é a área média ocupada por uma molécula de adsorvato na monocamada [122]. Para a adsorção de nitrogénio a 77K, $a_m = 0,162 \text{ nm}^2$. Este valor é determinado a partir da densidade do líquido, considerando que o arranjo das moléculas é idêntico ao encontrado no estado líquido [122]. Outros adsorvativos são também alvo de estudo, no entanto, a área superficial determinada necessita frequentemente de um ajuste do valor da área média ocupada pela molécula do adsorvativo, em função da natureza do adsorvente [122].

A equação BET originalmente deduzida e proposta para ser aplicada a isotérmicas do tipo II, apresenta segundo a IUPAC, uma aplicabilidade para a determinação de áreas superficiais limitada a valores de pressão relativa compreendidas entre 0,01 e 0,30 ainda que, na prática, a zona linear é frequentemente mais estreita. O conhecimento do valor de C é igualmente um factor de validade desde que a zona linear inclua o ponto B e o melhor compromisso ocorre para um valor de C compreendido entre 50 e 150 para que a equação BET possa ser ajustável. Por outro lado, mesmo nos casos em que a aplicação da equação resulte numa zona linear a teoria pode não ser aplicável. Por exemplo, pelo facto de esta teoria não considerar o preenchimento dos microporos, o grau de incerteza na determinação de áreas em materiais contendo microporos é elevado e geralmente conduz a valores superiores aos reais [122]. Assim se considerarmos materiais microporosos, o termo área superficial não possui significado físico e como tal este deve ser substituído pelo termo área superficial aparente, de acordo com as recomendações da IUPAC [7].

Com base, nas limitações referidas, a aplicação isolada do método BET, não é suficiente para a caracterização de um material poroso. Este pressuposto é fundamentado em 1986 pela IUPAC e o mesmo é comprovado, segundo Carrott *et al* [125], em 1987, Stoeckli *et al* [126] em 1994 e Hanzawa *et al* [118] em 1996, propondo a utilização dos métodos α_s e DR, justificando assim, a designação área superficial aparente determinada pelo método BET.

1.6.2.2. Teoria do Preenchimento Volúmico dos Microporos e Equação Dubinin-Radushkevich (DR)

A teoria do preenchimento volúmico de microporos, TVFM, proposta por Dubinin [127], considera que a adsorção nos microporos ocorre por um processo de preenchimento volúmico e não por um preenchimento de mono e multicamada, como se observa em sólidos não porosos ou por condensação capilar como se observa em mesoporos. Esta condição é justificada com base nos princípios que envolvem as distribuições de energia no processo de adsorção nos ultramicroporos (microporos primários) e supermicroporos (microporos secundários). No primeiro caso, o preenchimento dos ultramicroporos, designado por preenchimento primário, ocorre a pressões relativas baixas e está associado a interações adsorvente-adsorvato [122]. Este processo caracteriza-se por possuir um potencial de adsorção maior devido à proximidade das paredes dos poros resultando na distorção da isotérmica de adsorção [122]. Por outro lado, o preenchimento dos supermicroporos, denominado por processo secundário, a valores de pressões relativas mais elevados, segundo um processo cooperativo. O potencial de adsorção é agora reduzido e implica a interacção entre moléculas de adsorvato [122].

A equação de Dubinin-Radushkevich (DR) admite que o fenómeno de adsorção envolve o preenchimento do volume microporoso, segundo a Teoria do Preenchimento Volúmico de Microporos (TVFM), proposta por Dubinin [127]. A teoria TVFM, baseada na teoria termodinâmica do potencial de Polanyi, considera que a quantidade adsorvida é apenas dependente do potencial de adsorção (A) e que existe uma curva característica, independente da temperatura, para cada adsorvato [122]. Na sua forma linearizada, a equação DR pode ser escrita segundo a expressão (1.4) [122]:

$$\log(n_{\text{ads}}) = \log(n_{\text{mic}}) - \left[2,303 \left(\frac{RT}{E_0\beta} \right)^2 \right] \log^2 \left(\frac{p^0}{p} \right) \quad (1.4)$$

onde n_{ads} traduz a quantidade de gás adsorvida por unidade de massa do adsorvente, n_{mic} é a capacidade dos microporos, E_0 a energia característica, R a constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J / K}^{-1}\text{mol}^{-1}$), T a temperatura a que o ensaio de adsorção ocorreu, β é o coeficiente de afinidade (apresenta o valor de 0,34 quando o adsorvato é o nitrogénio), p é a pressão de equilíbrio do adsortivo e p^0 é a pressão de saturação de vapor do adsortivo [122]. A representação gráfica de $\log(n_{ads})$ vs $\log^2(p^0/p)$ traduz a equação DR numa recta cuja ordenada na origem é dada por $\log(n_{mic})$ e o declive por $\left[2,303 \left(\frac{RT}{E_0\beta}\right)^2\right]$. O volume microporoso, V_0 (cm^3g^{-1}), é determinado a partir da ordenada na origem. É possível também determinar a largura média dos microporos, L_0 (nm) recorrendo ao declive da recta através da relação (1.5) proposta por Stoeckli *et al* [128]:

$$L_0 = \frac{10.8}{E_0 - 11.4} \quad (1.5)$$

onde E_0 é constante para um determinado sólido e designado por energia característica (kJmol^{-1}). Num estudo de vários materiais de carbono, surgem duas gamas de linearidade, o que levou Dubinin [127] a propor a utilização da equação DR dividida em dois termos para que cada parcela representasse uma determinada gama de tamanho de microporo: os microporos primários e secundários, segundo a expressão (1.6):

$$V_{total} = V_{ultramicroporo} e^{\left[-\left(\frac{A}{\beta E_{ultramicroporo}}\right)^2\right]} + V_{supermicroporo} e^{\left[-\left(\frac{A}{\beta E_{supermicroporo}}\right)^2\right]} \quad (1.6)$$

Posteriormente Stoeckli *et al* [129], com base neste princípio, propôs uma generalização da equação, pela integração de todas as larguras de poros disponíveis com base numa função gaussiana, dando origem à equação designada Dubinin, Radushkevich e Stoeckli (DRS). Igualmente possível, é a utilização da equação Dubinin e Astakhov (DA) em que o quadrado da equação DR é substituído por um expoente, n , que geralmente apresenta um valor compreendido entre 1 e 3.

1.6.2.3. Métodos t e α_s

O método α_s foi desenvolvido por Kenneth Sing e é uma modificação do método t proposto inicialmente por Lippens e de Boer em 1965 [130]. Ambos são métodos empíricos, pelo facto de se comparar a isotérmica obtida no material em análise com uma isotérmica padrão que é uma isotérmica do mesmo adsorvivo, na forma reduzida, obtida num material de referência não poroso quimicamente análogo ao material em análise [122].

O método t consiste na representação da quantidade adsorvida em função de t (espessura de filme adsorvida), que através do declive da região linear, é possível chegar ao valor da capacidade da monocamada e por consequência obtém-se o valor da área superficial do sólido. No entanto, este requer o conhecimento da capacidade da monocamada de referência (obtida pelo método BET) e dos valores correspondentes à espessura média de uma camada molecular e área efectiva do adsorvivo [122]. Modificando o método t, surge o método α_s , que dispensa o conhecimento de t que é substituído pela razão entre a quantidade adsorvida e a quantidade adsorvida a uma pressão relativa seleccionada, geralmente 0,4, tal como apresentado na expressão (1.7) [122]:

$$\alpha_s = \frac{n_{\text{ads(ref)}}}{n_{\text{ads(ref)}\left(\frac{p}{p_0} = 0,4\right)} \quad (1.7)$$

Conjugando a quantidade adsorvida obtida a partir da isotérmica de adsorção experimental em função dos valores de α_s , várias representações são possíveis de ser observadas para os diferentes tipos de adsorvente, tal como apresentada na figura 1.13:

Situação (a): típica representação de sólidos não porosos, porque a representação α_s , é uma recta com declive S_s , que passa pela origem e a área superficial será dada pela expressão (1.8) [122]:

$$A_s = \frac{A_{ref}}{n_{ads(ref)}\left(\frac{p}{p_0} = 0,4\right)} S_s \quad (1.8)$$

sendo A_{ref} e $(n_{ads(ref)})$ os valores correspondentes aos materiais de referência.

Situação (b): verifica-se desvios à linearidade a pressões relativas baixas, estando na presença de um sólido microporoso. Neste caso existem duas situações possíveis: **(A)** – observa-se normalmente para baixos valores de α_s e a intersecção com o eixo das ordenadas indica o volume dos ultramicroporos [122]; **(B)** – a segunda zona linear, encontra-se normalmente para valores de α_s mais elevados e a intersecção com o eixo das ordenadas fornece o valor do volume total dos ultramicroporos e supermicroporos [122].

Em ambas as situações a representação α_s apresenta uma região linear a elevadas pressões relativas que não passa pela origem. A partir da ordenada na origem, é possível determinar o volume microporoso, V_0 , segundo a expressão (1.9) [122]:

$$V_0 = \frac{n_{mic} \times M}{\rho_a} \quad (1.9)$$

onde M é a massa molar do adsorvato e ρ_a é a densidade do adsorvato (para o nitrogénio a 77K o valor é 0.808 gcm^{-3}).

Situação (c): pela existência de desvios à linearidade a pressões relativas elevadas, consequência da condensação capilar, revela um sólido mesoporoso. Neste caso existem duas situações possíveis: **(C)** – neste caso, o declive dará a área superficial total do sólido; **(D)** – neste caso, uma recta com declive, que passa pela origem dará a área superficial total do sólido. A segunda zona linear, encontra-se normalmente para valores de α_s mais

elevados e a intersecção com o eixo das ordenadas fornece o valor do volume mesoporoso total e o declive fornece o valor da área externa [122]. A área específica superficial externa, A_{ext} (m^2g^{-1}), é determinada com base no declive, S_s , da recta da representação α_s , segundo a equação (1.8) :

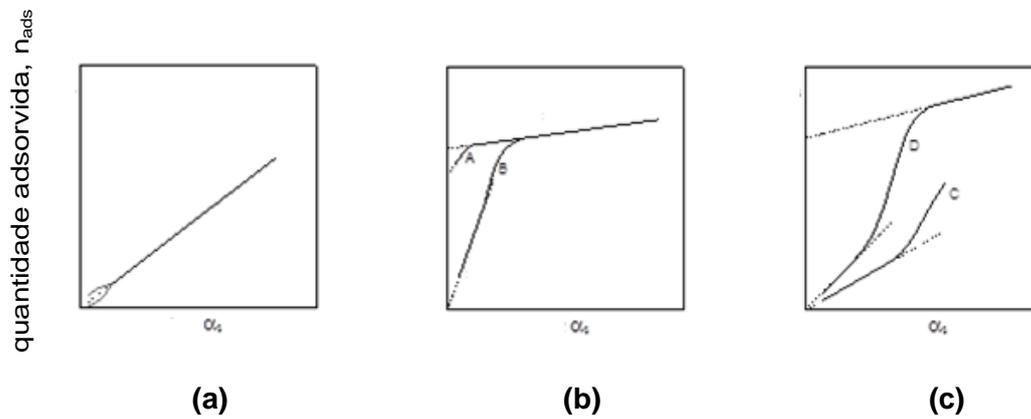


Figura 1.13: Representações hipotéticas para isotérmicas de adsorção em diferentes tipos de adsorvente: (a) sólido não poroso; (b) sólido microporoso: (A) ultramicroporoso e (B) supermicroporoso; (c) sólido mesoporoso, adaptado de [123].

1.6.2.4. Distribuição do Tamanho de Poros

A distribuição do tamanho de poros pode ser efectuada através de tratamentos matemáticos bastante complexos, que revelam ser importantes em aplicações laboratoriais e industriais. Diversas técnicas permitem a obtenção de informação sobre o tamanho e forma dos poros, nomeadamente, os raios X de pequenos ângulos de incidência (SAXS), a microscopia electrónica de transmissão (TEM), a microscopia de varrimento de efeito de túnel (STM), a microscopia electrónica de transmissão de alta resolução (HRTEM), a calorimetria de imersão, porosimetria de mercúrio e adsorção de moléculas de tamanho e forma diferentes. Com base nas isotérmicas de adsorção de nitrogénio, e de entre, os vários métodos possíveis de aplicação⁵, no decorrer deste trabalho, o recurso ao método BJH (Barrett, Joyner e Halenda) e DFT (“*Density Functional Theory*”) [122], foram alvo de estudo.

1.6.2.4.1. Método BJH

Para se obter a curva de distribuição de tamanho de mesoporos a partir da adsorção de nitrogénio foram propostos procedimentos computacionais distintos e têm sido desenvolvidos vários modelos para estimar a distribuição do tamanho de poro baseados nos diferentes modelos de poro, tal como referido anteriormente. A equação de Kelvin constitui a base de vários métodos de determinação de raio de poro e distribuições de tamanho de poro para sólidos mesoporosos, nomeadamente o método BJH [122, 131].

O método permite a utilização da curva de adsorção ou desadsorção da isotérmica. A isotérmica de desadsorção é particularmente a preferida porque corresponde à transição de equilíbrio mais estável [132]. Assim com base, na curva de desadsorção e a partir dos valores de volume de gás desadsorvido em diferentes gamas estreitas de p/p^0 , obtidos experimentalmente, e do

⁵ Na determinação do tamanho de mesoporos: DH (Dolimore e Heal); BdB (Broekhoff e de Boer); BMB (Mikhail e Bodor) e Simulação molecular.

Na determinação do tamanho de microporos: HK (Horvath-Kawazoe); DS (Dubinin-Stoeckli); Simulação molecular e Pré-adsorção de nonano.

diâmetro de poros calculado a partir da equação de Kelvin, é possível construir as curvas de distribuição de tamanho de poros [122, 133, 134].

Este modelo apresenta uma aplicabilidade restrita a elevados valores de p/p^0 (compreendidos entre 0,42 e cerca de 0,98) e como resultado, a microporosidade não se torna quantificada. Desta forma, o modelo BJH, não se aplica aos microporos, o que significa que a aplicação da equação de Kelvin nas isotérmicas de nitrogénio é experimentalmente limitada aos mesoporos [122].

Como referido o cálculo da distribuição do tamanho de mesoporos é realizado com o auxílio da equação de Kelvin que relaciona os raios principais da curvatura do menisco do líquido no poro com a p/p^0 , ao qual a condensação ocorre, segundo a expressão (1.10) [122]:

$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = -\frac{2\gamma V_L}{r_K RT} \quad (1.10)$$

onde γ e V_L são respectivamente a tensão superficial e volume molar do líquido, r_K é o raio de Kelvin e admite-se um menisco côncavo.

Com base nestas condições, a determinação dos raios dos poros, segundo o método BJH, é resultante das limitações e validade da equação de Kelvin [122]:

- geralmente, não se conhece com exactidão a relação entre o raio de Kelvin (r_K) e raio de poro (r_p), se os poros apresentarem uma forma irregular;
- praticamente limitado à adsorção de nitrogénio a 77K, por falta de curvas padrão para outros adsortivos;
- sendo uma equação termodinâmica, não é válida para sistemas de dimensões moleculares: (1) o conceito de menisco para poros muito pequenos, deixa de fazer sentido; (2) a igualdade dos parâmetros γ e V_L torna-se uma incerteza; (3) a validade da sua aplicação para poros de dimensões inferiores a 7,5 nm é questionável;
- a gama de aplicabilidade é limitada à dimensão dos poros;

Na aproximação do método BJH, os poros são considerados cilíndricos e o menisco hemi-esférico [122].

1.6.2.4.2. Método DFT

A teoria funcional de densidade (DFT), utilizada na determinação da distribuição de tamanho de poros é aplicada principalmente à análise de isotérmicas de nitrogénio a 77K, e foi inicialmente discutida por Seaton *et al* [135]. Por comparação com o método BJH, referido anteriormente, a excelente aplicabilidade do DFT, surge tanto em materiais microporosos como mesoporos [63, 131].

O método DFT proporciona não só um modelo microscópico de adsorção, mas também uma mais realista descrição das propriedades termodinâmicas do fluido dos poros, que permite calcular o seu perfil de densidade de equilíbrio nas superfícies e no interior dos poros. A DFT é aplicada a um modelo de um sólido de natureza química e geometria do poro definidas e utilizada para calcular um conjunto de isotérmicas de adsorção cada uma correspondente a poros de dimensão fixa. A relação entre as isotérmicas determinadas por esta abordagem microscópica e a isotérmica experimental num sólido poroso pode ser interpretado em termos de uma equação de isotérmica de adsorção generalizada (“*generalised adsorption isotherm*” (GAI)), que se expressa segundo a equação (1.11) [136]:

$$N\left(\frac{p}{p^0}\right) = \int_{w_{\min}}^{w_{\max}} n\left(\frac{p}{p^0}, w\right) f(w) dw \quad (1.11)$$

onde : $N(p/p^0)$ = quantidade adsorvida a uma determinada p/p^0 (ou seja, isotérmica experimental); w = largura de poro; $n(p/p^0, w)$ = quantidade adsorvida a uma determinada p/p^0 em poros de dimensão fixa (ou seja, calculada por DFT); $f(w)$ = distribuição de tamanho de poros.

O software Quantachrome Autosorb contém, para além dos métodos clássicos utilizados vulgarmente, uma biblioteca original de métodos que podem ser aplicados para a análise da distribuição do tamanho de poros, com base na adsorção de nitrogénio e alguns outros adsortivos em amostras porosas. Apesar de este software não ser acessível para a maioria dos

investigadores, o método DFT é actualmente considerado como um dos mais correctos.

A variante da DFT até agora mais utilizada é designada “*Non-Local Density Functional Theory*” (NLDF) [134, 137, 138]. A sua aplicação, em dados de adsorção gasosa permitiu um enorme avanço na caracterização estrutural de materiais porosos. A teoria permite descrever a adsorção a nível molecular e permite obter informação sobre o tamanho de poros numa gama completa de microporos e mesoporos. Uma biblioteca abrangente de métodos NLDF para a interpretação de dados experimentais e cálculos de distribuição de tamanho de poros para diversos tipos de materiais tem sido implementado no software de tratamento de dados, que é actualmente utilizado para a interpretação de dados experimentais obtidos através de isotérmicas de adsorção de nitrogénio, árgon ou dióxido de carbono.

Embora a teoria imposta pelo método NLDF, ser considerada um método fiável para a caracterização de muitos materiais, o facto de não considerar a heterogeneidade química e geométrica das paredes dos poros, assumindo de certa forma uma estrutura de superfície lisa, apresenta uma incompatibilidade entre o pressuposto teórico de uma superfície lisa e homogénea e as superfícies heterogéneas molecularmente apresentadas pelo sólido. O problema é perceptível na presença de microporos primários [139].

Recentemente, o problema encontrado pela aplicação do NLDF foi minimizado pela introdução de um novo método que considera a heterogeneidade dos materiais em estudo. Este método, denominado “*Quenched Solid Density Functional Theory*” (QSDFT) [139-142] mostrou-se bastante mais fiável, particularmente em materiais de carbono microporosos [139]. O método QSDFT foi originalmente desenvolvido assumindo poros em forma de fenda (típico modelo de poros em carvões activados microporosos), no entanto, o aparecimento de novos materiais com uma morfologia de poros pré-concebida, requer o desenvolvimento de novos métodos, que possam levar em conta a especificidade morfológica de cada estrutura [139]. A validade do método QSDFT tem sido amplamente testada em vários materiais de carbono (incluindo fibras de carvão activado), materiais de carbono obtidos segundo um “*template*” de sílicas e sílicas mesoporosas [139, 140].

1.7. ANÁLISES TÉRMICAS

Segundo a “*International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*” (ICTAC), análise térmica é o termo utilizado para definir um grupo de técnicas em que a propriedade física de uma substância é medida em função da temperatura ou do tempo, enquanto esta é submetida a um programa controlado de temperatura. A sua aplicabilidade surge no âmbito do controlo de qualidade, determinação de humidade e cinzas, obtenção de dados termodinâmicos e cinéticos, obtenção de dados sobre mecanismos de reacções, caracterização de grupos superficiais, determinação de temperaturas de transição de fase e temperaturas de decomposição[143, 144].

As técnicas de análise térmica podem ser classificadas de acordo com as propriedades a serem medidas [143, 144]. Destacam-se as seguintes técnicas: Análise Termogravimétrica (TGA), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Diferencial por Varrimento (DSC), Análise Térmica Simultânea (STA), Termogravimetria Diferencial (DTG), Análise Termo-mecânica (TMA), Desadsorção a Temperatura Programada (TPD), Análise Termo-eléctrica (TEA), Análise Termo-óptica (TOA) e Análise Termo-acústica (TAA).

Nos últimos anos, o desenvolvimento da análise térmica caracteriza-se pela combinação dos métodos térmicos com outros métodos de análise, como: espectroscopia na região do infravermelho e espectrometria de massa [143, 144]. Estas combinações resultam num aumento de informação fornecida pelos referidos métodos. Recentemente, um novo aparelho de análise térmica foi desenvolvido, permitindo a utilização de técnicas simultâneas como por exemplo, TGA, DTA e DSC. As vantagens da utilização de técnicas simultâneas são a pequena quantidade de amostra utilizada em análise (na ordem das miligramas) e uma variedade de resultados obtidos poder ser utilizado num único gráfico [143, 144].

Análise Termogravimétrica (TGA): é uma técnica que mede a variação de massa que ocorre numa amostra, em função da temperatura sob uma atmosfera controlada. Experimentalmente, é utilizado um aparelho constituído por uma termobalança, que consiste na combinação de uma balança, forno,

suporte de amostra, sensor de temperatura, programador de temperatura, sistema registador e controlo da atmosfera do forno. De um modo geral, a amostra é colocada num cadinho que fica numa balança posicionada no interior de um forno, podendo trabalhar sob diferentes atmosferas (sob vácuo ou pela utilização de gases inertes (nitrogénio ou árgon), oxidantes (oxigénio) ou corrosivos). A temperatura utilizada é determinada pela presença de um termopar e um sensor que deverá estar localizado próximo da amostra. O suporte da amostra deverá ser escolhido de acordo com o tipo de amostra a ser analisada e com a gama de temperaturas a serem aplicadas, podendo este ser constituído de alumínio, platina, tungstênio, níquel, quartzo, grafite, alumina ou cobre [143, 144].

Análise Térmica Diferencial (DTA): técnica, na qual, a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a um programa controlado de temperatura. A referência pode ser alumina em pó, ou simplesmente a cápsula vazia. No caso do STA 6000 a referência é um termopar de platina em forma de anel com características iguais às do cadinho da amostra [144].

Calorimetria Diferencial por Varrimento (DSC): permite medidas da diferença de energia fornecida a uma substância e a um material de referência, em função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência são submetidos a um programa controlado de temperatura [143, 144]. De acordo com o método de medição utilizado, existem dois tipos de equipamentos de DSC: **DSC (fluxo de calor):** a amostra e a referência são aquecidas por uma única fonte de calor e colocadas em cadinhos similares. O fluxo de calor diferencial entre os dois cadinhos é controlado por termopares conectados nos cadinhos; **DSC (compensação de potência):** a amostra e a referência são aquecidas e arrefecidas individualmente.

Por comparação entre as técnicas de DTA e DSC, a técnica de DTA é menos precisa.

1.8. DIFRACÇÃO DE RAIOS X

A difracção de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural que possibilita uma variedade de aplicações, das quais se destacam a análise de fases, análise de texturas e análise de tensões internas em metais.

No caso dos materiais de carbono, por análise dos difractogramas é possível determinar o espaçamento interplanar, d_{002} , que indica o espaçamento médio entre as folhas aromáticas nas regiões ordenadas do carbono, por aplicação directa da lei de Bragg à banda (002) de acordo com a equação (1.12) [145]:

$$\lambda = 2 d_{002} \text{sen}(\theta_{002}) \quad (1.12)$$

em que λ é o comprimento de onda dos raios X, d_{002} é o espaçamento interplanar e θ_{002} é o ângulo de difracção entre o feixe de raios X e os planos (002).

É também possível obter-se uma estimativa do tamanho médio das microcristalites segundo a aplicação da equação (1.13) empírica de Scherrer [145]:

$$L_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta_L \cos \theta_{hkl}} \quad (1.13)$$

Onde, L_{hkl} é tamanho médio das microcristalites, k o parâmetro de Scherrer (constante dependente da geometria das microcristalites) e β_L é a largura do pico a meia altura corrigido pelo alargamento instrumental

Uma estimativa do tamanho das microcristalites pode ser determinada pelo cálculo dos parâmetros de L_c e L_a (nm), que correspondem à altura e largura, respectivamente, destas estruturas. O cálculo de L_c e L_a é efectuado com recurso à equação anterior para os planos (002) e (10 l) mediante as equações de Warren, equações (1.14) e (1.15), tomando respectivamente o parâmetro de Scherrer os valores de 0.90 e 1.84 [145]:

$$L_c = \frac{0,90\lambda}{\beta_L \cos \theta_{002}} \quad (1.14)$$

$$L_a = \frac{1,84\lambda}{\beta_L \cos \theta_{101}} \quad (1.15)$$

Onde, β_L é a largura do pico a meia altura corrigido pelo alargamento instrumental (que na prática, é desprezável para a maioria dos materiais de carbono).

Importa citar, que os parâmetros, L_a e L_c , determinados não correspondem ao tamanho real das microcristalites, consequência de interferências no feixe de raios X, provocadas por defeitos ou desordenamentos dentro da camada aromática que leva a que as folhas aromáticas não estejam exactamente paralelas entre si [145]. Apesar da “irrealidade” os valores L_a e L_c constituem como um conjunto de parâmetros válidos num estudo comparativo de várias amostras de carbono, desde que determinados de igual forma.

É ainda possível determinar, o número médio de folhas aromáticas das microcristalites (N_p), que constituem as paredes dos poros, de acordo com a equação (1.16) [145]:

$$N_p = \frac{L_c}{d_{002}} \quad (1.16)$$

1.9. ALTERAÇÕES CLIMÁTICAS E AQUECIMENTO GLOBAL

As alterações climáticas têm vindo a ser identificadas como uma das maiores ameaças ambientais a nível mundial consequência do aquecimento global. A tendência para o aquecimento global deve-se à quantidade crescente de gases com efeito de estufa⁶ [146]. Entre os vários gases presentes na atmosfera, podemos destacar, por exemplo, o nitrogénio (N₂), oxigénio (O₂), árgon (Ar), água (H₂O), o dióxido de carbono (CO₂), o metano (CH₄), o óxido nitroso (N₂O), os compostos halogenados como os hidrofluorcarbonetos (HFC), os perfluorcarbonetos (PFC) e hexafluoreto de enxofre (SF₆). Entre os referidos gases, o CO₂ é considerado como sendo o principal responsável pelo aumento do efeito de estufa [147].

Desde o início da revolução industrial (século XVIII), que a emissão destes gases tem aumentado significativamente, podendo estar a conduzir a um aumento da temperatura média global da terra e, conseqüentemente, a uma alteração dos equilíbrios atmosféricos existentes. A controvérsia relativa às alterações climáticas é enquadrada a nível mundial com a fundação, em 1988, do Painel Intergovernamental de Mudança Climática (*“Intergovernmental Panel on Climate Change”* (IPCC)), e mais tarde, em 1992, através da assinatura da Convenção das Nações Unidas sobre Alterações Climáticas, na Cimeira da Terra no Rio de Janeiro [148]. Em 1997, surge a assinatura do Protocolo de Quioto que permite estabelecer uma série de responsabilidades repartidas pelos países desenvolvidos na redução de emissões de gases de efeito de estufa [148]. Em Maio de 2002, o Protocolo de Quioto é rectificado, pela comunidade europeia e pelos estados membros, entrando em vigor em Fevereiro de 2006, com uma meta de redução de 5% das emissões dos gases de efeito de estufa, relativamente aos níveis de 1990, para o período de 2008 a 2012 [149]. Em 2007, surge um alerta por parte do IPCC, de que o aquecimento do clima é claramente inequívoco e provocado pelas actividades antropogénicas, chamando particular atenção para o facto de

⁶ Fenómeno natural, em que os gases que envolvem a terra actuam sobre os raios infravermelhos reflectidos pela superfície da terra, impedindo que esta radiação se dissipe no espaço.

que a temperatura média global na terra subirá entre 2,4 e 6,4°C a menos que seja possível estabilizar as concentrações de CO₂ na atmosfera no seu nível actual de 450 ppm [150]. Algumas das actividades humanas são seriamente responsáveis pelas alterações climáticas e o uso de combustíveis fósseis são também responsáveis por grande parte das emissões de CO₂ [151-154]. As alterações climáticas, que surgem na origem antropogénica, têm também uma especial atenção pela comunidade científica nacional e internacional devido às devastas consequências para o aquecimento global do planeta [155, 156]. A comunidade científica encontra-se assim dividida e existem diversos estudos que sustentam tanto a vertente das causas naturais como a vertente das causas antropogénicas [157].

Sendo o CO₂ emitido pela queima de combustíveis fósseis considerado como umas das maiores preocupações ambientais e também um possível causador do drástico aquecimento global, segundo a opinião da comunidade científica, surge a necessidade da redução da sua emissão [146, 158]. Esta redução é actualmente investigada e desenvolvida, com base em vários estudos que utilizam estratégias de captura, armazenamento e transporte do CO₂. É importante frisar, que as estratégias actualmente em investigação, não actuam sobre a concentração actual de CO₂ presente na atmosfera. A investigação acerca da remoção do CO₂ presente na atmosfera é um processo bastante dispendioso e como consequência apenas a sua investigação é desenvolvida por um número muito reduzido de investigadores [158]. Em Dezembro de 2009, decorreu a conferência do clima de Copenhaga, pela assinatura do “Acordo de Copenhaga”, na cimeira das Nações Unidas para as alterações climáticas, onde a União Europeia e os oito maiores países industriais (G8) deram a conhecer a sua pretensão de limitar o aumento da temperatura global a um máximo de 2°C até ao ano de 2100, e metas de redução das emissões globais de pelo menos 50% até 2050, com concentrações de CO₂ limitadas a valores entre 400-450 ppm [159]. É importante sublinhar, que o acordo apresenta um enorme mediatismo, causado pela participação de países como a China, Índia, Brasil, África do Sul e EUA, que estiveram ausentes no Protocolo de Quioto. Espera-se que a participação destes países possa tornar uma aplicação de medidas de mitigação para as alterações climáticas mais eficaz e com resultados significativos a longo prazo.

1.9.1. Captura e Armazenamento: Tecnologia “CCS”

A tecnologia de captura e armazenamento de CO₂ “*carbon capture and storage*” (CCS) [160-164], é uma estratégia largamente reconhecida um pouco por todo o mundo, elaborada pelo G8 no ano de 2008 e posteriormente implementada até ao ano de 2010, que permite capturar, transportar e armazenar em formações geológicas adequadas o CO₂ emitido por várias fontes industriais que de alguma forma, poderá adoptar um papel importante na redução das emissões de CO₂ para a atmosfera [165].

Numa fase inicial, esta tecnologia promove um lançamento de demonstração de apenas 40 projectos em larga escala, de forma que até ao ano de 2020, esta possa estar suficientemente amplificada e implementada [158]. Com os limites impostos pelo G8, a tecnologia “CCS” é desenvolvida e sustentada, com bases de elevado financiamento por parte das principais economias mundiais, investimentos privados por parte de multinacionais líderes no sector energético e também pela Comissão Europeia [165]. Actualmente a tecnologia de captura de CO₂ é constituída por três métodos de captura [152, 161, 163, 166-177]: Pré-combustão, Pós-combustão e Oxi-combustão.

Após a combustão, o CO₂ capturado é comprimido até atingir uma densidade próxima de um líquido (aproximadamente 70 bar), de forma a ser transportado. Economicamente mais viável, o transporte é efectuado utilizando gasodutos, num processo em tudo semelhante ao transporte de gás natural, mas de menor risco, porque o CO₂ não é um gás inflamável [177].

Posteriormente, o CO₂ é armazenado geologicamente a grandes profundidades, por injeção do mesmo em reservatórios de hidrocarbonetos esgotados ou em reservatórios de aquíferos salinos [163]. Este processo exige que o CO₂ deverá apresentar-se sob a forma de um fluido de grande densidade, de modo a reduzir o volume necessário para o armazenamento e respectiva mobilidade [163]. Qualquer que seja o reservatório utilizado é necessário, que este seja sobreposto por rochas impermeáveis de forma a evitar a subida do CO₂ para camadas geológicas superiores [163]. Também o armazenamento oceânico e biológico são considerados a médio/longo prazo métodos bastantes promissores.

1.9.1.1. Processos de Captura de CO₂

1.9.1.1.1. Pré-Combustão

O sistema de pré-combustão apresenta um enorme potencial, quando aplicado em centrais de produção de energia que apresentam na sua constituição um ciclo combinado de gaseificação integrada, porque permite uma redução eficaz de elevadas emissões de poluentes, a um reduzido custo.

O processo de captura de pré-combustão, esquematizado na figura 1.14, consiste na separação do CO₂ antes do processo de combustão, começando pela adição de vapor de água ao combustível, num processo de “*steam reforming*”, e oxigénio, num processo de oxidação parcial (no caso do combustível ser gasoso ou líquido), ou gaseificação (no caso do combustível ser sólido), produzindo-se o gás de síntese, constituído por monóxido de carbono (CO) e hidrogénio (H₂). Segue-se o seu processamento num reactor, através de uma reacção a vapor designada por “*water-gas-shift*”, convertendo-o numa mistura composta por H₂ e CO₂. A separação destes dois componentes é efectuada utilizando um solvente físico (rectisol ou selexol) e enviado para uma unidade de compressão, enquanto que o H₂ é purificado para produção de electricidade [178].

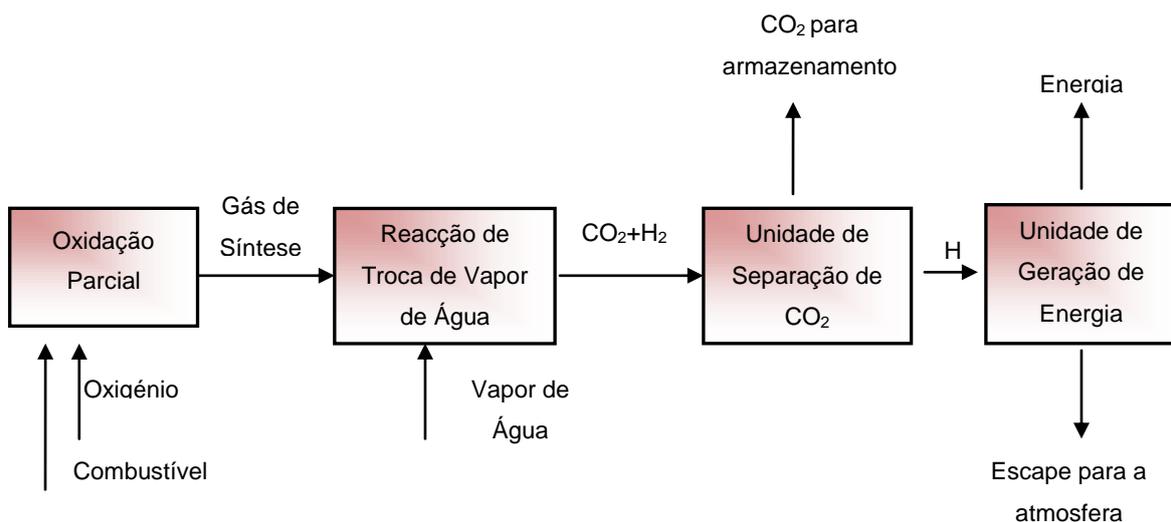


Figura 1.14: Esquema representativo do sistema de captura de pré-combustão, adaptado de [178].

1.9.1.1.2. Pós-Combustão

O processo de pós-combustão, esquematicamente é descrito segundo a figura 1.15 e representa a captura de CO₂, após o processo de combustão.

Numa primeira fase decorre o processo convencional de combustão, onde o combustível é queimado na presença de ar, produzindo-se vapor para a produção de energia e gases de combustão (constituídos maioritariamente por N₂ e pequenas concentrações de CO₂) [178].

Estes sistemas utilizam normalmente para a captura de CO₂ um absorvente líquido, com recurso a um processo de lavagem utilizando como solvente a amina (monoetanolamina (MEA)). Este reage com o CO₂ no gás de combustão que, depois de separado, origina um fluxo de CO₂ purificado apropriado para a respectiva compressão e futuro armazenamento [178].

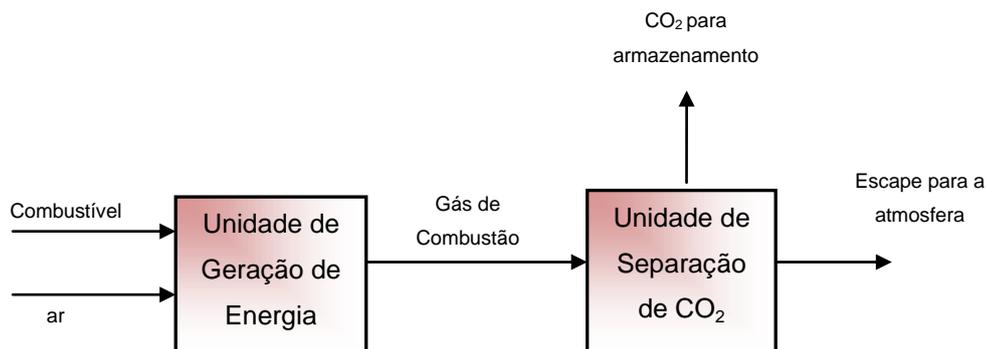


Figura 1.15: Esquema representativo do sistema de captura de pós-combustão, adaptado de [178].

1.9.1.1.3. Oxi-Combustão

O processo de oxi-combustão, esquematizado na figura 1.16, caracteriza-se pela utilização de O_2 em vez de ar na queima do combustível, originando um gás de combustão constituído especialmente por uma mistura de H_2O e CO_2 , e minoritariamente por componentes como (SO_2/SO_3) e N_2 , resultado das impurezas do O_2 e prováveis fugas de ar [178]. Inicialmente, o O_2 deverá atingir um elevado estado de pureza ($> 95\%$), através da sua separação do ar. Posteriormente, este é reencaminhado para uma unidade de conversão de energia onde se mistura com o gás de combustão, resultando na formação de um gás de combustão constituído por CO_2 e H_2O . O CO_2 resultante é purificado, a H_2O é removida através da condensação e os compostos de enxofre são removidos [178]. O resultado final, que depende essencialmente do tipo de combustível, processo, perda de ar, pureza do CO_2 e excesso de O_2 , permite obter um volume de CO_2 que pode variar entre 70-95%, para posterior compressão, armazenamento e transporte [178].

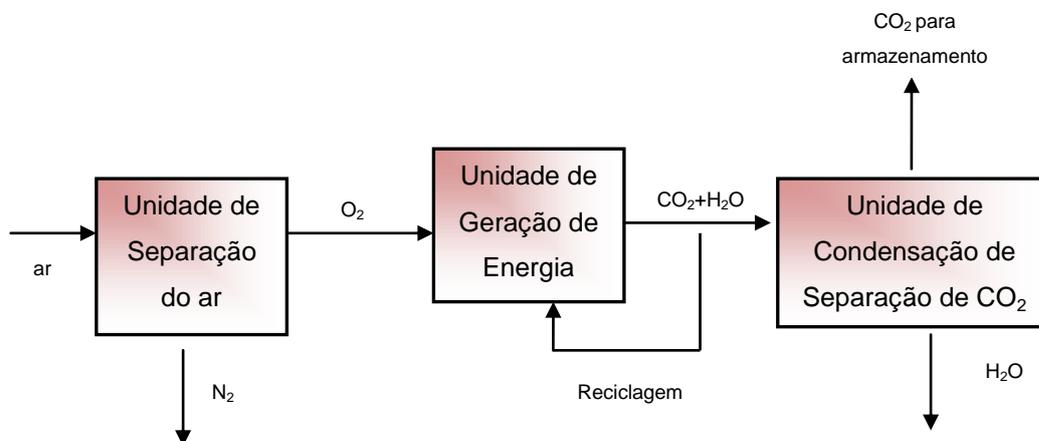


Figura 1.16: Esquema representativo do sistema de captura de oxi-combustão, adaptado de [178].

1.9.1.2. Técnicas de Captura de CO₂

A produção de energia em centrais termoelétricas gera um fluxo de gases com uma elevada concentração de CO₂, que pode actualmente ser capturado com recurso a uma grande variedade de técnicas [146, 147, 179-184]. As técnicas são baseadas em processos de absorção e adsorção, separação por membranas e métodos criogénicos. Também o recurso a sistemas biológicos de algas e enzimas são actualmente técnicas em desenvolvimento.

1.9.1.2.1. Processo de Absorção

O processo de absorção pode decorrer segundo um procedimento químico ou físico, com elevada aplicabilidade em centrais termoelétricas de petróleo, carvão ou gás natural. A absorção decorre pela utilização de um solvente que em contacto com os gases de exaustão, irá dissolver apenas o CO₂. A solução resultante será transportada para uma coluna de regeneração, onde o CO₂ irá ser devidamente isolado da solução e o solvente regenerado. O procedimento de regeneração e isolamento decorre sob um aumento de pressão e temperatura na coluna, o que permite após a condensação de vapor de água, a recolha do CO₂ num estado quase puro no topo da coluna de regeneração. Nesta fase, o CO₂ encontra-se nas condições ideais para a sua compressão e posterior armazenamento [178].

No caso da absorção química, utilizada preferencialmente em fluxos de gás de baixa pressão, os solventes químicos regularmente utilizados são: soluções de aminas ou soluções alcalinas. Os solventes químicos à base de amina são frequentemente os mais utilizados [162, 178, 185-192]. Em destaque encontram-se: monoetanolamina (MEA), dietanol-amina (DEA), N-metildietanolamina (MDEA) e di-2-propanolamina (DIPA), que apesar da sua preferência, apresentam sérios riscos aliados à sua utilização, com é o caso da corrosão da coluna de absorção, elevada quantidade de energia que é indispensável para o processo de regeneração dos solventes e baixa eficiência [149, 187, 193-206].

A absorção física é aplicada especialmente em centrais termoeléctricas com ciclos de combustão de gaseificação integrada, consequência da pressão dos gases de exaustão e concentrações de CO₂ serem muito elevadas. Os solventes físicos preferencialmente utilizados são o metanol, o selexol, carbonato de propileno e o N-metil-2-pirrolidona, associados aos processos rectisol, selexol, flúor e purisol, respectivamente, com um reduzido gasto de consumo energético [147].

Segundo estudos científicos, o processo de absorção é a opção mais viável para o método de captura por pós-combustão a curto/médio prazo, porque apresenta: maior fiabilidade, maior selectividade, menor gasto energético, maior eficiência e menores custos [147].

O processo de absorção de CO₂ com recurso a solventes à base de amina envolve de uma forma geral reacções químicas, cujo mecanismo é bastante complexo não sendo de fácil compreensão.

Segundo a bibliografia [162, 179, 183, 207-210], o mecanismo resultante da reacção entre a amina e o CO₂, poderá ocorrer segundo um mecanismo de zwitterião (formação de um ião zwitterião que actua como intermediário na formação do ião carbamato) originalmente proposto por Caplow [211] e reintroduzido por Danckwerts [212] ou segundo um mecanismo termolecular (reacção directa da amina com o CO₂) proposto por Crooks *et al* [213]. Segundo diversos autores, a investigação tem demonstrado que o mecanismo reaccional do CO₂ com as aminas primárias e secundárias decorre pela formação de um ião intermediário segundo o mecanismo de zwitterião. O mecanismo envolve duas etapas, como esquematizadas nas reacções (5) e (6):

(1) formação do zwitterião, pela reacção de 1 mol de CO₂ com 1 mol de amina;

(2) formação do ião carbamato, pela reacção do zwitterião com 1 mol de amina;

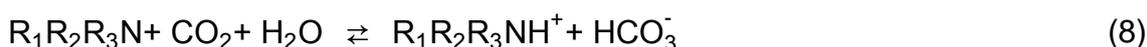
No entanto, um dos parâmetros mais importantes a considerar é a estequiometria da reacção e a estabilidade do ião carbamato formado, uma vez que a preferência reaccional do CO₂ com aminas estereoquimicamente

impedidas (primárias e secundárias) decorre pela formação de hidrogenocarbonatos, tal como esquematizado na reacção (7).



Uma grande diversidade de aminas são possíveis de ser utilizadas, mas a utilização de MEA (amina primária) como solvente à pressão atmosférica é actualmente uma das mais utilizadas. Isto pode ser atribuído ao facto deste ser o solvente de mais baixo custo e por apresentar uma cinética de reacção rápida [208, 210, 214-220].

No caso das aminas terciárias, o mecanismo ocorre segundo um mecanismo diferente, porque não reagem directamente com o CO₂, consequência da ausência de um protão livre necessário à desprotonação na reacção (6). Apesar de alguma controvérsia associada a este mecanismo, muitos investigadores concordam, com o mecanismo proposto por Donaldson *et al* [221], que descreve a reacção global de acordo com a reacção (8):



A estrutura química da amina terciária, por reacção com o CO₂ produz uma amina protonada e iões hidrogenocarbonato na presença de água, que actua como catalisador, resultando na formação de uma estrutura química com um máximo de absorção de 1 mol de amina por 1 mol de CO₂.

1.9.1.2.2. Processo de Adsorção

O processo de adsorção é uma técnica onde adsorventes sólidos são utilizados para separar uma mistura de gases. Como principais características, o adsorvente seleccionado deverá apresentar uma elevada selectividade, rápida cinética de adsorção e desadsorção, capacidade regenerativa e eficiência energética [151, 222].

O processo consiste no preenchimento da coluna com um adsorvente, que pela passagem do fluxo de CO₂, este será adsorvido pela superfície do adsorvente. Seguidamente, por alteração das condições de pressão ou temperatura o processo de desadsorção decorre de forma a ser possível a obtenção do CO₂ no estado puro [178]. Neste processo, os ciclos de desadsorção podem ser realizados a diferentes condições de temperatura, pressão ou corrente eléctrica, tais como:

“Pressure Swing Adsorption” (PSA): a desadsorção é efectuada pela redução da pressão [179, 207, 208, 214, 223-227].

“Temperature Swing Adsorption” (TSA): a desadsorção é efectuada pelo incremento da temperatura. Na reutilização do adsorvente, num novo ciclo, a temperatura deverá diminuir pela adição de um gás de purga fresco. Apesar da fácil aplicação, o calor necessário para a sua realização requer gastos adicionais, quando comparada com a tecnologia anterior [179, 208, 223-225, 227].

“Electrical Swing Adsorption” (ESA): baseia-se na utilização de uma corrente eléctrica de baixa voltagem, aplicada ao adsorvente, permitindo uma rápida libertação dos gases adsorvidos. Por comparação com as tecnologias anteriores e segundo a comunidade científica, esta torna a captura de CO₂ bastante rentável, pela não alteração da pressão e temperatura do sistema [228-230].

Nos referidos processos, vários adsorventes sólidos são alvo de aplicação industrial e investigação laboratorial. Os adsorventes actualmente disponíveis para realizar esta técnica são classificados como:

- **Adsorventes físicos:** caracterizam-se por adsorventes com enorme potencial de aplicação em sistemas de elevadas pressões e baixas temperaturas e como consequência não é a opção mais viável em aplicações de captura de CO₂ por pós-combustão. Entre os vários adsorventes, destacam-se os zeólitos, carvões activados e sílicas mesoporosas [148, 156, 158, 180, 188, 202, 231-248]. Actualmente encontra-se em desenvolvimento outros compostos que a longo prazo poderão ser eficazes para a captura do CO₂ por adsorção, os MOFs (“*Metal Organic Frameworks*”) [233, 234, 249-251]. Também os aerogéis de carbono perfilam-se como potenciais adsorventes [222, 252, 253].

Numa análise comparativa entre os vários adsorventes físicos actualmente em investigação, utilizados para captura de CO₂, com uma maior capacidade de adsorção são os zeólitos, seguidos dos carvões activados e sílicas, com recurso à análise termogravimétrica. Os principais ensaios realizados pela comunidade científica encontram-se na tabela 1.1.

Os zeólitos, uma classe de minerais microporosos de aluminosilicatos, têm sido amplamente utilizados em processos de captura de CO₂ e mostram ser bastante promissores em futuras aplicações. A sua aplicabilidade foi testada por Kim *et al* [205], a uma temperatura de 298K, onde era possível observar que a capacidade máxima de captura de CO₂ é de 2,61 mmol g⁻¹ e que durante os 5 ciclos (300 min) de adsorção/desadsorção, a capacidade máxima de captura apresentou uma redução pouco expressiva.

Os materiais de carbono, nomeadamente, os carvões activados são também um dos materiais mais estudados na captura de CO₂, apesar de recentemente novas classes de materiais de carbono (peneiros moleculares e nanotubos de carbono) surgirem como possíveis adsorventes. A ampla disponibilidade de fonte de carbono torna a produção em escala industrial num custo relativamente reduzido e permite também alcançar um carvão activado com características porosas ajustáveis à captura de CO₂.

Os MOFs, considerados uma nova classe de sólidos cristalinos [254], revelam como resultado de alguns avanços laboratoriais que são fracos candidatos para aplicações em processos de captura de pós-combustão, onde as pressões parciais do CO₂ são geralmente reduzidas [158, 222, 242].

• **Adsorventes químicos:** caracterizam-se por adsorventes com recurso a óxidos metálicos ou funcionalizados com grupos amina e são actualmente uma opção bastante viável [137, 148, 158, 242]. Alguns dos resultados obtidos pela comunidade científica encontram-se nas tabelas 1.2 e 1.3. Uma análise comparativa entre os vários adsorventes químicos mostra, na maioria dos estudos divulgados, que o recurso a óxidos metálicos são os adsorventes com melhores capacidades de adsorção de CO₂. O processo de adsorção nos óxidos metálicos segue o princípio da carbonatação, e uma vez o óxido metálico (MO) convertido na forma carbonatada (MCO₃), a descarbonatação é efectuada aquecendo-o acima da temperatura de decomposição, tal como esquematizada na reacção 9 [242].



Os óxidos de cálcio, têm sido apontados como um dos tipos de adsorventes mais promissores, uma vez que apresentam uma elevada capacidade de adsorção a temperaturas superiores a 573K. Por outro lado, o uso de temperaturas elevadas causa mudanças estruturais, resultando numa diminuição substancial da capacidade de captura de CO₂ com o uso repetido de vários ciclos de adsorção/desadsorção. Como opção surgem os óxidos de lítio [255], porque evidenciam uma capacidade de captura bastante mais eficaz numa gama de temperaturas superiores, quando comparados com os óxidos de cálcio.

As sílicas mesoporosas como SBA's e MCM's são também adsorventes com excelentes capacidades de adsorção de CO₂ [156, 256-258]. Nos materiais microporosos, como alguns carvões activados e zeólitos, a funcionalização com grupos amina nem sempre evidencia resultados com elevadas capacidades de adsorção [137, 158, 222, 242, 259].

Também os aerogéis de sílica [260] e aerogéis de carbono “*N-doped carbon*” (a incorporação de grupos amina na estrutura de aerogéis de carbono surge pela utilização de precursores amínicos: melamina ou ureia) têm sido alvo de investigação e desenvolvimento [261-267]. Os ensaios laboratoriais utilizando o processo de adsorção apresentam uma capacidade de captura à temperatura de 298K e à pressão atmosférica compreendida entre 1,9 e 3,6 mmolg⁻¹.

De uma forma geral, a implementação em larga escala de um processo de adsorção, exige uma revisão das propriedades químicas e físicas do adsorvente a ser utilizado. Os adsorventes físicos, tais como os carvões activados e zeólitos apresentam uma capacidade de adsorção de CO₂ e uma capacidade de regeneração, à temperatura ambiente excelentes. As diferenças observadas são certamente uma consequência dos parâmetros estruturais de cada adsorvente e da afinidade da superfície para com a molécula de CO₂. No entanto, a eficácia destes adsorventes diminui drasticamente com o aumento da temperatura de adsorção. Em contraste com os adsorventes físicos, as propriedades de adsorção dos adsorventes químicos variam amplamente com a natureza da interacção química com as moléculas de CO₂. O aumento da capacidade máxima de adsorção com o aumento na temperatura nos adsorventes químicos é um efeito complexo. Segundo Xu *et al* [256] o efeito é possível quando um maior número de centros de afinidade para com o CO₂ emergem no interior dos poros, como esquematizado na figura 1.17.

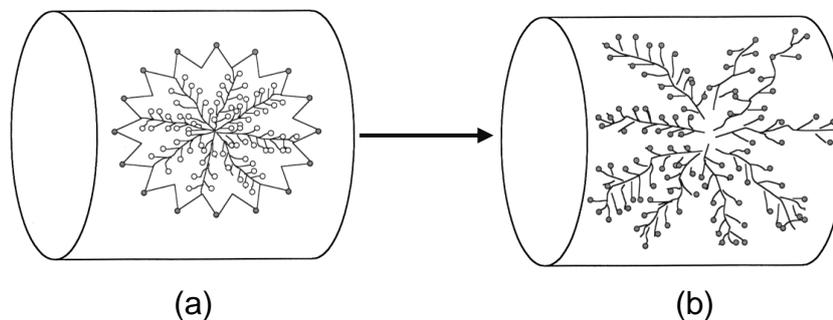


Figura 1.17: Efeito do aumento da temperatura na amina funcionalizada no interior de um poro: (a) baixa temperatura; (b) elevada temperatura, adaptado de [256].

Tabela 1.1: Capacidade de adsorção de CO₂ obtida em adsorventes físicos referenciados na literatura.

Adsorvente	T / K	P / atm	n_{ads} / mmolg⁻¹	Referência
MIL-53(AI)	298	-	6,61	Kim <i>et al</i> [250]
MIL-53(AI)	323	-	5,23	Kim <i>et al</i> [202]
SAPO(M)-34	298	-	2,61	Kim <i>et al</i> [205]
AC	293	1,00	1,79	Rashidi <i>et al</i> [268]
AC	323	1,00	1,27	Rashidi <i>et al</i> [268]
AC	373	1,00	0,43	Rashidi <i>et al</i> [268]
SBA-15	318	1,00	0,44	Sanz <i>et al</i> [199]
MCM-41	323	1,00	0,32	Xu <i>et al</i> [256]
MCM-41	348	1,00	0,20	Xu <i>et al</i> [256]
MCM-41	373	1,00	0,15	Xu <i>et al</i> [256]
SBA-15	348	1,00	0,54	Zhao <i>et al</i> [156]
MCF	348	1,00	0,24	Zhao <i>et al</i> [156]

Tabela 1.2: Capacidade de adsorção de CO₂ obtida em adsorventes químicos, referenciados na literatura.

Adsorvente	Amina / %	n_{ads} / mmolg⁻¹	T / K	Referência
MCM-41	PEI 75	3,02	348	Xu <i>et al</i> [256]
MCM-41	PEI 50	2,55	348	Xu <i>et al</i> [256]
MCM-41	PEI 50	0,75	298	Xu <i>et al</i> [256]
MCM-41	PEI 50	2,03	348	Xu <i>et al</i> [269]
MCM-41	PEI 50	2,84	348	Xu <i>et al</i> [269]
SBA-15	PEI 50	3,18	348	Ma <i>et al</i> [270]
Silica Gel	PEI 50	3,07	348	Xu <i>et al</i> [256]
MCM-41	PEI 50	2,52	348	Son <i>et al</i> [257]
MCM-48	PEI 50	2,70	348	Son <i>et al</i> [257]
SBA-15	PEI 50	2,89	348	Son <i>et al</i> [257]
SBA-16	PEI 50	2,93	348	Son <i>et al</i> [257]
KIT-6	PEI 50	3,07	348	Son <i>et al</i> [257]
HMS	PEI 60	4,18	373	Chen <i>et al</i> [155]
AC	DETA 27	1,01	298	Plaza <i>et al</i> [152]
AC	PEHA 31	1,18	298	Plaza <i>et al</i> [152]
AC	PEI 30	1,14	373	Plaza <i>et al</i> [152]
Al₂O₃	DETA 40	1,75	373	Plaza <i>et al</i> [271]
Al₂O₃	PEI 40	1,50	370	Plaza <i>et al</i> [271]

Tabela 1.3: Capacidade de adsorção de CO₂ obtida em adsorventes químicos, referenciados na literatura (continuação).

Adsorvente	Amina / %	n_{ads} / mmolg⁻¹	T / K	Referência
Al₂O₃	PEHA 40	1,03	310	Plaza <i>et al</i> [271]
Al₂O₃	DIPA 40	0,93	298	Plaza <i>et al</i> [271]
Al₂O₃	AMPD 40	0,57	298	Plaza <i>et al</i> [271]
Al₂O₃	TEA 40	0,39	298	Plaza <i>et al</i> [271]
Ca(OH)₂	-	6,50	873	Wu <i>et al</i> [272]
CaCO₃	-	6,30	873	Wu <i>et al</i> [272]
CaCO₃	-	1,50	573	Kuramoto <i>et al</i> [273]
CaCO₃	-	4,80	773	Kuramoto <i>et al</i> [273]
Li₂ZrO₃	-	4,43	848	Xiong <i>et al</i> [274]
AC	PEI 5	1,98	296	Plaza <i>et al</i> [275]
SiO₂	PEI 40	2,80	333	Ebner <i>et al</i> [276]
SiO₂	PEI 40	3,95	333	Gray <i>et al</i> [164]
PMMA	PEI 40	3,60	348	Gray <i>et al</i> [164]
MCF	PEI 15	0,76	348	Zhao <i>et al</i> [156]
MCF	PEI 30	2,32	348	Zhao <i>et al</i> [156]
MCF	PEI 50	2,57	323	Zhao <i>et al</i> [156]
MCF	PEI 50	3,37	338	Zhao <i>et al</i> [156]
MCF	PEI 50	4,10	348	Zhao <i>et al</i> [156]
MCF	PEI 50	3,41	373	Zhao <i>et al</i> [156]
MCF	PEI 70	4,37	348	Zhao <i>et al</i> [156]
MCF	PEI 50	3,66	348	Zhao <i>et al</i> [156]
SBA-15	PEI 50	2,64	348	Zhao <i>et al</i> [156]
SBA-15	PEI 50	2,45	348	Zhao <i>et al</i> [156]

1.9.1.2.3. Separação Criogénica

A técnica de separação criogénica tem como principal objectivo a captura do CO₂, proveniente dos gases de combustão, através de um processo de condensação. Industrialmente útil em fluxos de gás de combustão com elevadas concentrações de CO₂ a sua utilização ocorre assim nos processos de oxi-combustão [178]. A separação criogénica ocorre quando a mistura de N₂ e CO₂, é previamente separada dos outros gases de combustão (NO_x, SO_x, O₂ e H₂O) e o CO₂ é posteriormente arrefecido sob condições de pressão e temperatura, até à sua total condensação [178].

Comparativamente com as diferentes técnicas de captura de CO₂, a separação criogénica apresenta algumas vantagens, tais como, não ser necessária a utilização de solventes químicos, produção directa do CO₂ no estado líquido (forma ideal para transporte em navios ou gasodutos), o processo decorre à pressão atmosférica e a percentagem de recuperação do CO₂ é bastante elevada. O elevado gasto energético, elevados custos de manutenção e elevada presença de água e gases de combustão (NO_x, SO_x e O₂) que poderão de alguma forma provocar corrosão e entupimentos no sistema, são considerados como alguns dos inconvenientes relativamente a esta técnica [178].

1.9.1.2.4. Membranas

A tecnologia de separação de gases, pela utilização de membranas é uma tecnologia muito recente, com várias aplicabilidades nos processos de captura de CO₂ [178]. As membranas apresentam na sua constituição um sistema semipermeável, com a capacidade de selecção dos vários gases de combustão, podendo ser constituídas por diferentes tipos de materiais (orgânicos (polimérico) ou inorgânicos (carbono, zeólito, cerâmico ou metálico), porosos ou não-porosos) [178]. Industrialmente, o processo de captura de CO₂ por membranas pode ser efectuado quer através de membranas de absorção de gás ou membranas de separação de gás.

Absorção de gás: a separação do CO₂ do gás de combustão ocorre pela difusão da molécula em membranas sólidas microporosas, que é posteriormente recuperada por meio de um absorvente líquido. As condições de pressão deverão ser iguais em ambos os lados, sendo esta técnica adequada para elevadas concentrações de CO₂ (> 20%) presentes nos fluxos de gás de combustão [178].

Separação de gás: é efectuada, pela utilização de membranas do tipo polimérica, cerâmica ou pela combinação dos dois tipos de materiais. A separação do CO₂ do gás de combustão é efectuada pela difusão das várias moléculas de gás na membrana, sendo a diferença de pressão parcial de ambos os lados da membrana, responsável pela permeabilidade e selectividade [178]. De uma forma geral, a aplicabilidade desta técnica, encontra-se actualmente um pouco limitada, pela baixa concentração de CO₂ e pressão resultante do fluxo de gás de combustão. Como resultado desta limitação, a escolha de uma membrana de elevada selectividade, acresce no custo de operação. Apesar desta limitação e por comparação em termos energéticos com o processo de absorção química por aminas, referido anteriormente, o custo acrescido torna-se inferior, visto existir no mercado membranas com uma composição de permeabilidade razoável [178].

1.9.1.2.5. Sistemas de Microalgas

Recentemente, a captura de CO₂ como fonte de carbono para a produção de microalgas, que através do processo de fotossíntese absorvem o CO₂, é uma técnica bastante promissora [146, 158]. Este processo depende de vários factores, tais como: temperatura, pH, nutrientes, concentração de O₂ dissolvido, presença de elementos tóxicos e presença de metais pesados. Este processo pode também ser efectuada através de fotobioreactores, que apesar de serem mais onerosos, apresentam uma taxa de crescimento celular maior. Na globalidade apesar de a tecnologia ser bastante dispendiosa, os custos poderão ser minimizados pelos benefícios da técnica, tornando a captura de CO₂ economicamente viável [146, 158]. Na figura 1.18 apresenta-se um diagrama simplificado das técnicas de captura.

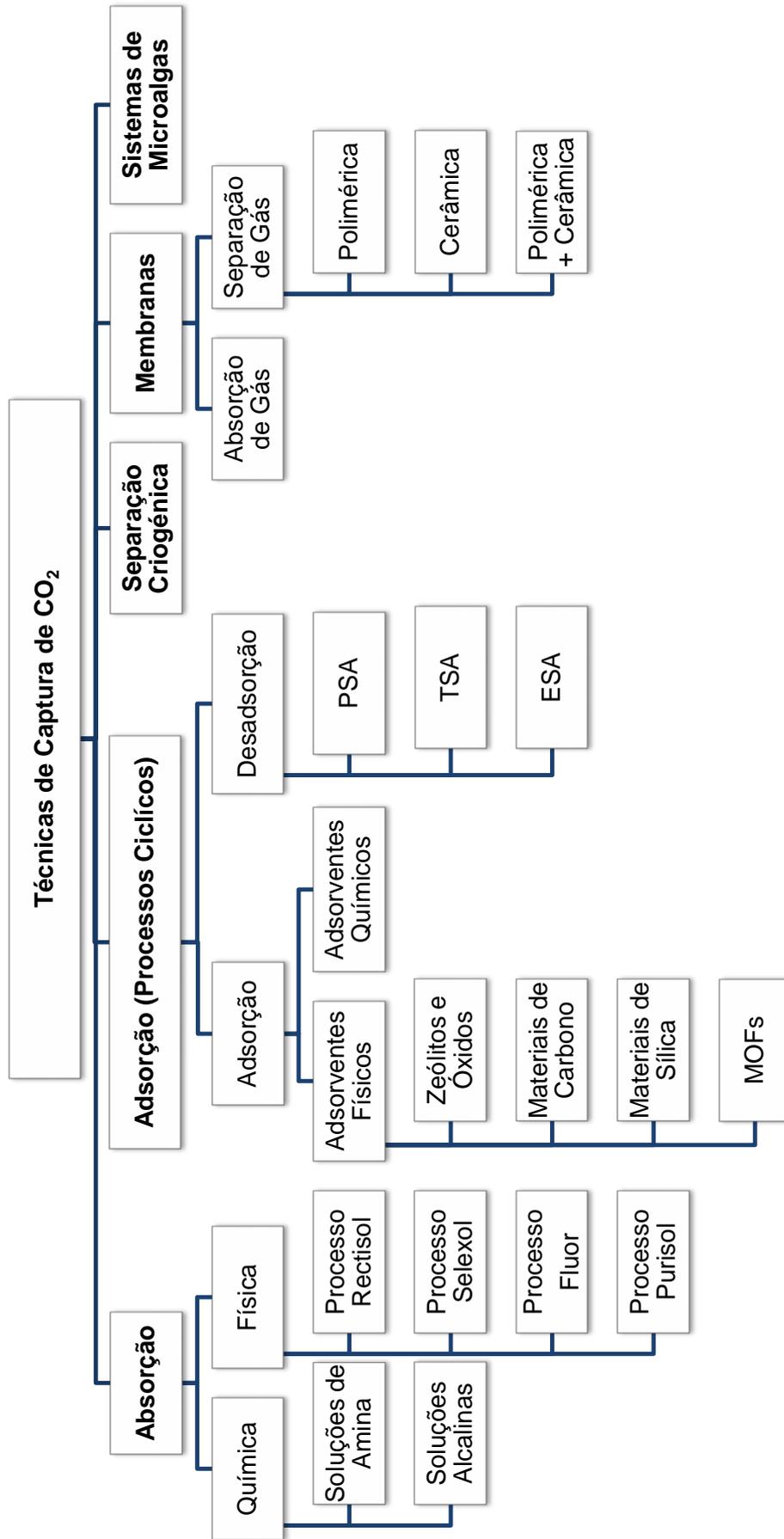


Figura 1.18: Opções tecnológicas de captura de CO₂

1.10. VIABILIDADE DA TECNOLOGIA “CCS” EM PORTUGAL

Segundo a Agência Portuguesa do Ambiente, a principal fonte de emissões de gases com efeito de estufa em Portugal é também o CO₂. No entanto, o aumento destas foi mais moderado a partir do ano 2000 e recentemente parece ter estabilizado. Esta tendência é fundamentalmente resultado da introdução do gás natural em 1997 e que conduziu à instalação de centrais termoeléctricas de ciclo combinado a gás natural menos poluentes em 1999 e a melhorias ao nível da qualidade dos combustíveis usados. Como principais fontes emissoras de CO₂ em Portugal no ano de 2007, destacam-se a Central Termoeléctrica de Sines e a Central Termoeléctrica do Pego:

A Central Termoeléctrica de Sines é localizada no distrito de Setúbal e pertence ao grupo Galp Energia através da empresa Petróleos de Portugal – Petrogal. É parte integrante do Complexo Industrial de Sines e insere-se na região do Alentejo e sub-região do Alentejo Litoral. Construída no ano de 1985 funciona consumindo carvão para a produção de energia eléctrica, sendo actualmente a central termoeléctrica com maior potência instalada. A nível ambiental é a unidade com um desempenho mais preocupante, uma vez que o consumo de carvão desenvolve uma elevada quantidade de CO₂ emitida.

A Central Termoeléctrica do Pego localizada no concelho de Abrantes inicia a sua actividade industrial no ano de 1995, consumindo carvão para a produção de energia eléctrica, importado da Colômbia e África do Sul, emitindo também quantidades substanciais de CO₂ para a atmosfera.

A viabilidade da tecnologia “CCS” em Portugal tem sido nos últimos anos objecto de estudo e tem no seu objectivo estratégico a manutenção dos valores ambientais da região em que se insere, a minimização dos impactos ambientais inerentes ao funcionamento e contribuir para a estratégia instituída pela União Europeia e Estado Português no combate às alterações climáticas, conhecida por 20-20-20 em 2020, cujo objectivo até 2020 é aumentar em 20% a produção de energia através das fontes renováveis, aumentar em 20% a

eficiência energética e reduzir em 20% as emissões dos gases com efeito de estufa. Os projectos destacados incluem:

K-Tejo: é um projecto liderado pela Tejo Energia em parceria com a Universidade de Évora, LNEG e Pegop visa estudar a viabilidade da aplicação da tecnologia “CCS” na Central Termoeléctrica de Pego. Este projecto pretende determinar qual a tecnologia de captura mais favorável, possíveis alterações técnicas a implementar na Central, avaliar os custos envolvidos na implementação do sistema, a hierarquizar as formações geológicas com maior potencial para armazenamento de CO₂ e identificar possíveis soluções de transporte.

COMET: iniciado em Janeiro de 2010 visa a identificar e avaliar os custos associados à construção de uma infra-estrutura integrada de transporte e armazenamento de CO₂ no Mediterrâneo Ocidental (Portugal, Espanha e Marrocos). O estudo é efectuado por parte de várias empresas e entidades Portuguesas (LNEG, Fundação da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Galp, EDP, Universidade de Évora e Tejo Energia).

1.11 CINÉTICA QUÍMICA

1.11.1. Determinação de Parâmetros Cinéticos

A determinação de parâmetros cinéticos é segundo vários investigadores [276-282] uma condição importante, para melhor compreensão da reacção global. A energia de activação, a ordem da reacção e velocidade da reacção, são os exemplos mais comuns de parâmetros que podem ser avaliados.

A determinação dos referidos parâmetros cinéticos em ensaios de captura de CO₂ é actualmente um desafio na comunidade científica [276-281, 283, 284]. Experimentalmente, a determinação dos parâmetros cinéticos, pode decorrer segundo dois métodos [144]:

Isotérmico: onde a variação de massa é analisada em função do tempo a uma temperatura constante.

Dinâmico: onde a amostra é submetida a uma rampa de aquecimento em diferentes taxas.

1.11.2. Equação de Lagergren

Ao modelo de Lagergren, também conhecida como equação de pseudo-primeira ordem, encontra-se associada a equação cinética de Lagergren, desenvolvida em 1898, largamente aplicada em sistemas de adsorção [285, 286]. A equação apresentada por Lagergren [285] é naturalmente apresentada numa primeira fase, segundo a equação (1.17):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1.17)$$

onde,

k_1 = constante de velocidade ou de pseudo-primeira-ordem

q_e = valor da quantidade adsorvida quando o sistema atinge equilíbrio

q_t = quantidade adsorvida em um determinado tempo, t

Por integração da equação anterior, por um limite de integração entre as condições de fronteira: ($t = 0, q_t = 0$; $t = t, q_t = q_t$), obtém-se a equação apresentada sob a forma (1.18):

$$\ln \frac{q_e}{q_e - q_t} = k_1 t \quad (1.18)$$

A equação anterior pode ser expressa numa forma linear segundo a equação (1.19):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (1.19)$$

Com base nos ciclos de adsorção/desadsorção de CO_2 realizados no decorrer do trabalho de investigação, surge a possibilidade da determinação dos parâmetros cinéticos aliados também ao processo de desadsorção. Admitindo que o CO_2 será completamente removido no final da desadsorção, a quantidade q_e na equação (1.17) será zero. Portanto, adaptando a equação inicial de Lagergren ao processo de desadsorção obtém-se a equação (1.20) na seguinte forma:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_t) \quad (1.20)$$

Por integração da equação anterior, por um limite de integração entre as condições de fronteira: ($t = 0, q_t = q_0$; $t = t, q_t = q_t$), onde: q_0 = valor da quantidade adsorvida no início da desadsorção obtém-se a equação apresentada segundo a forma (1.21):

$$\ln \frac{q_0}{q_t} = k_1 t \quad (1.21)$$

Após linearização da equação anterior, obtém-se a forma apresentada em (1.22):

$$\ln(q_t) = \ln(q_0) - k_1 t \quad (1.22)$$

Ajustado ao trabalho desenvolvido, obtêm-se as equações (1.23) e (1.24), referenciadas ao processo de adsorção e desadsorção, respectivamente.

$$\ln(Q_m - Q_t) = \ln(Q_m) - k_a t \quad (1.23)$$

$$\ln(Q_t) = \ln(Q_0) - k_d t \quad (1.24)$$

onde,

k_a = constante de velocidade de adsorção em min^{-1}

Q_m = valor máximo da quantidade adsorvida em equilíbrio no final de adsorção em mmol g^{-1}

k_d = constante de velocidade de desadsorção em min^{-1}

Q_0 = valor máximo da quantidade adsorvida em equilíbrio no início da desadsorção em mmol g^{-1}

Q_t = quantidade adsorvida em um determinado tempo (t (min)) em mmol g^{-1}

Para os processos de adsorção e desadsorção são realizadas as representações gráficas de $\ln(Q_m - Q_t)$ vs t e $\ln(Q_t)$ vs t , respectivamente. Nas situações onde a sua aplicabilidade é válida, é notória uma distinta região linear. A constante de velocidade de adsorção/desadsorção e valores máximos de adsorção/desadsorção são obtidos pelo declive e ordenada na origem da recta obtida, respectivamente.

1.11.3. Equação de Arrhenius

No ano de 1889, Svante Arrhenius, mostrou a dependência da constante de velocidade de uma reacção relativamente à temperatura, através da equação (1.25), conhecida como equação de Arrhenius:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (1.25)$$

onde E_a é a energia de activação da reacção, R a constante dos gases perfeitos e T a temperatura absoluta. Ao parâmetro A , chama-se factor pré-exponencial, que representa a frequência de colisões entre moléculas. Segundo a equação (1.25), é possível observar que a constante de velocidade é directamente proporcional ao factor A e que o sinal negativo associado ao expoente E_a/RT implica uma diminuição da constante de velocidade com o aumento da energia de activação e um aumento da constante de velocidade com o aumento da temperatura [287]. A referida equação pode ser escrita sob a forma apresentada em (1.26), quando se aplicam logaritmos a cada um dos membros e que experimentalmente, a representação gráfica de $\ln(k)$ vs $1/T$, evidencia uma recta:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (1.26)$$

O parâmetro A é obtido a partir da ordenada na origem e o parâmetro E_a do declive da recta. Em virtude da energia de activação, quanto mais elevada a energia de activação, mais forte será a dependência entre a constante de velocidade e a temperatura (isto é, mais inclinada será a recta obtida pela representação gráfica de $\ln(k)$ vs $1/T$). Por outro lado, se a energia de activação for nula, a constante de velocidade não depende da temperatura. Em alguns casos o valor da energia de activação obtido pela aplicação da equação (1.26) é negativo, o que mostra a diminuição da constante de velocidade com o aumento da temperatura [287].

Alguns trabalhos realizados para fins de obtenção de parâmetros cinéticos em ensaios de captura de CO_2 , em particular a determinação do

cálculo da energia de activação, são actualmente um desafio na comunidade científica, tal como evidenciado na tabela 1.4.

Considerando a determinação da energia de activação em materiais adsorventes, os valores obtidos apresentam uma oscilação de valores. Segundo Ghouti *et al* [288], os elevados valores poderão estar associados a uma interacção química entre as moléculas de CO₂ e a superfície do adsorvente. O contrário é discutido segundo Cheung *et al* [281], que especulam que os baixos valores de energia de activação poderão ser consequência de uma interacção física entre as moléculas de CO₂ e a superfície do adsorvente. Esta teoria é recentemente corroborada por Rashidi *et al* [268], em materiais de carvão activado obtidos a partir de materiais lenhocelulósicos. Ensaio de captura de CO₂, realizados em aminas no estado puro são também alvo de estudo por parte de vários autores [282, 289, 290], sendo a diferença obtida explicada com base em efeitos de impedimento estereoquímico observado na estrutura das aminas.

Tabela 1.4: Energias de activação referenciadas em adsorventes sólidos e aminas no estado puro, resultantes da aplicabilidade em ensaios de captura CO₂.

Adsorvente / Amina	E_a / kJmol⁻¹	Referência
Adsorvente		
MgO	21,00	Xiau <i>et al</i> [279]
NaO	37,50	Lee <i>et al</i> [291]
NaHCO ₃	75,00	Dutcher <i>et al</i> [278]
Na ₂ ZrO ₃	7,67-20,37	Barraza <i>et al</i> [292]
Nano-Naka	5,10	Cheung <i>et al</i> [281]
Zeólito, Linde 4A	20,10	Yucel <i>et al</i> [293]
Zeólito, 4A	23,00	Yucel <i>et al</i> [293]
Zeólito, 5A	12,60	Yucel <i>et al</i> [293]
Zeólito, 13X	11,70	Kamiuto <i>et al</i> [294]
MOF-5	7,60	Zhao <i>et al</i> [295]
Carvão activado	17,00	Rashidi <i>et al</i> [268]
Carvão activado	42,00	Al-Ghouti <i>et al</i> [288]
Amina		
2-amino-2-hidroximetil-1,3-propanediol	31,59	Ume <i>et al</i> [282]
N-etilmonoetanolamina	26,00	Sutar <i>et al</i> [289]
Etilenodiamina	50,56	Li <i>et al</i> [290]
Etiletanolamina	32,65	Li <i>et al</i> [290]
Dietilmonoetanolamina	51,87	Li <i>et al</i> [290]

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL



2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Reagentes

As características dos reagentes e aminas, utilizadas no procedimento experimental, são apresentadas nas tabelas 2.1 e 2.2, respectivamente.

Tabela 2.1: Características dos reagentes utilizados, no decorrer do procedimento experimental.

Reagente	Fórmula Molecular	Massa Molar / gmol^{-1}	Grau de Pureza / %	Marca
Ácido 2,4-dihidroxibenzoico	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{CO}_2\text{H}$	154,12	97	Acros Organics
Resorcinol	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	110,11	99	Riedel-de-Haen
Carbonato de potássio	K_2CO_3	138,21	99	Aldrich
Formaldeído	CH_2O	30,03	97	Fluka
Ácido clorídrico	HCl	36,46	-	Panreac
Nitrato de ferro (III) nonahidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404,00	98	Riedel-de-Haen
Cloreto de níquel hexahidratado	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290,81	-	Panreac
Homopolímero de diisocianato de 1,6-hexametileno	$\text{OCN}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$	504,00	-	Merck
Acetona	CH_3COCH_3	58,08	99,5	Panreac
Metanol	CH_3OH	32,04	99,5	Absolve
Hidróxido de sódio	NaOH	40,00	-	Panreac
Hidrogenoftalato de potássio	$\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$	204,22	99	Aldrich

Tabela 2.2: Características das aminas utilizadas para a funcionalização dos aerogéis de carbono.

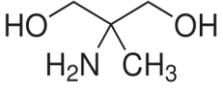
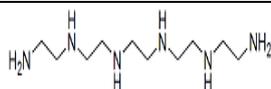
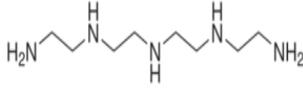
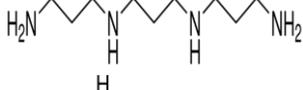
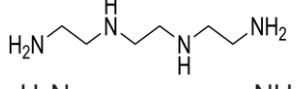
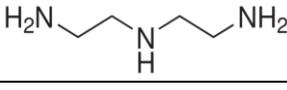
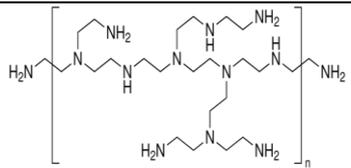
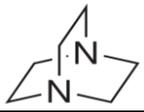
Amina	Abreviatura	M / gmol⁻¹	d / gcm⁻³	T / K
Primária				
2-Amino-2-metil-1,3-propanodiol	AMPD	105,14	-	545 ^a
Primária + Secundária				
Pentaetilenohexamina	PEHA	232,37	0,95	653 ^b
Tetraetilenopentamina	TEPA	189,30	1,00	614 ^b
(3-aminopropil)-1,3-propanodiamina	TPTA	188,31	0,92	555 ^a
Trietilenotetramina	TETA	156,23	0,98	539 ^b
Dietilenotriamina	DETA	103,17	0,96	480 ^b
Primária + Secundária + Terciária				
Polietilenimina de cadeia ramificada com etilenodiamina	PEI	600 ^d	1,05	645 ^c
Terciária (cíclica)				
1,4-Diazabicyclo(2,2,2)octano	DABCO ⁷	112,17	1,02	447 ^b

a = Valor calculado pelo programa online: ChemSpider database; **b** = temperatura de ebulição; **c** = Temperatura determinada por TGA; **d** = Massa molar média;

⁷ Também conhecida como Trietilenodiamina (TEDA).

As estruturas moleculares das aminas utilizadas no decorrer do trabalho experimental são apresentadas na tabela 2.3

Tabela 2.3: Estruturas moleculares das aminas em estudo.

<i>Amina</i>	<i>Estrutura Molecular</i>
<i>Primária</i>	
AMPD	
<i>Funcionalidade Primária e Secundária</i>	
PEHA	
TEPA	
TPTA	
TETA	
DETA	
<i>Funcionalidade Primária, Secundária e Terciária</i>	
PEI	
<i>Terciária (cíclica)</i>	
DABCO	

2.2. Equipamentos, Consumíveis e Padrões

Preparação dos Aerogéis Orgânicos

- ✓ Secagem supercrítica da Quorum Emitech E3000 Series
- ✓ Dióxido de carbono da Air Liquide (pureza 99,999%)

Preparação dos Aerogéis de Carbono

- ✓ Forno vertical da Termolab
- ✓ Nitrogénio da Gasin (pureza 99,999%)

Preparação dos Aerogéis de Carbono Activados

- ✓ Forno vertical da Termolab
- ✓ Nitrogénio da Gasin (pureza 99,999%)
- ✓ Dióxido de carbono da Gasin (pureza 99,999%)

Adsorção de nitrogénio a 77K

- ✓ Aparelho automatizado de análise volumétrica Quadrasorb da Quantachrome Instruments, controlado pelo software Quadrawin
- ✓ Unidade de desgaseificação – Masterprep da Quantachrome Instruments
- ✓ Bomba rotatória da Edwards
- ✓ Sistema de produção de vácuo Hicube da Pfeiffer com bomba turbomolecular
- ✓ Nitrogénio da Linde (pureza 99,999%)
- ✓ Hélio da Linde (pureza 99,999%)

Difracção de Raios X

- ✓ Difractómetro de raios X, Bruker AXS, modelo D8 Advance equipado com um tubo para radiação de cobre ($\lambda(K\alpha)=0.150619\text{nm}$)
- ✓ Moinho de bolas da Fritsch

Titulações de Retorno

- ✓ Medidor de pH Crison modelo micro pH 2001

Espectroscopia de Infravermelho

- ✓ Espectrofotómetro de Infravermelho Spectrum Two (Perkin Elmer®), acoplado com um PC, controlado por um programa informático
- ✓ Empastilhador da Specac com 13mm de diâmetro
- ✓ Prensa hidráulica da Specac, modelo de 15 toneladas
- ✓ Balança Sartorius modelo BP211D ($\pm 0,01$ mg)
- ✓ Brometo de potássio da Fluka (pureza >99%)

Análise Elementar

- ✓ Analisador elementar da Eurovector modelo EuroEA (CHNS+O)
- ✓ Microbalança Sartorius modelo M2P ($\pm 0,001$ mg)
- ✓ Cápsulas de estanho 3,5x5 mm (análise de carbono, hidrogénio, nitrogénio e enxofre)
- ✓ Sulfanilamida utilizada como referência para a análise de carbono, hidrogénio, nitrogénio e enxofre (composição: 41,84% em carbono; 4,68% em hidrogénio; 16,27% em nitrogénio e 23,00% em oxigénio)
- ✓ Hélio da Linde (pureza 99,999%)
- ✓ Oxigénio da Linde (pureza 99,999%)

Picnometria de Hélio

- ✓ Picnómetro de Hélio da Micromeritics, modelo Accupyc 1330
- ✓ Balança Sartorius modelo BP211D ($\pm 0,01$ mg)
- ✓ Cadinho de alumínio (capacidade volúmica de 10 cm^3)
- ✓ Esferas de Calibração (capacidade volúmica de $6,371977 \text{ cm}^3$)
- ✓ Hélio da Linde (pureza 99,999%)

Análise Química

- ✓ Efectuada em Ontário, Canada por Actlabs Materials Testing

Microscopia Electrónica de Transmissão (TEM)

- ✓ Efectuada no laboratório Microlab do Instituto Superior Técnico de Lisboa

Análise Termogravimétrica

- ✓ Analisador Térmico Simultâneo (STA) da marca Perkin-Elmer, modelo 6000
- ✓ Cadinho de alumina
- ✓ Hélio da Linde (pureza 99,999%)

Ensaio de Captura de Dióxido de Carbono e Nitrogénio

- ✓ Analisador Térmico Simultâneo (STA) da marca Perkin-Elmer, modelo 6000
- ✓ Cadinho de alumina
- ✓ Hélio da Linde (pureza 99,999%)
- ✓ Dióxido de Carbono da Linde (pureza 99,995%)
- ✓ Nitrogénio da Gasin (pureza 99,999%)

Ensaio de Regeneração a 373K

- ✓ Analisador Térmico Simultâneo (STA) da marca Perkin-Elmer, modelo 6000
- ✓ Cadinho de alumina
- ✓ Hélio da Linde (pureza 99,999%)
- ✓ Dióxido de Carbono da Linde (pureza 99,995%)

Equipamento Comum

- ✓ Balança analítica modelo AG245 da Mettler Toledo
- ✓ Estufas da WTB-Binder e da Memmert modelo EU 200
- ✓ Estufa de vácuo da Memmert modelo EU 200
- ✓ Micropipeta EASY 40 + de capacidade 100-1000 µl
- ✓ Micropipeta BioPette de capacidade 10000 µl
- ✓ Placa de agitação e de aquecimento da Velp Científica
- ✓ Banho termostaticado modelo SS40-D5 da Grant

2.3. Preparação dos Materiais

Os aerogéis orgânicos e carbono foram sintetizados e preparados, respectivamente, com base em procedimentos experimentais publicados [25, 63, 88, 93]. As amostras foram identificadas seguindo uma lógica de facilidade de identificação das condições experimentais, como apresentadas nas tabelas 2.4, 2.5 e 2.6. Desta forma, as amostras foram identificadas inicialmente com a sigla referente ao tipo de precursor utilizado, referência ao formaldeído, seguido da forma livre de metal ou dopada com metal e percentagem total de sólidos. Assim, a título de exemplo, para uma dada amostra livre de metal com uma percentagem total de sólidos de 4% carbonizada a 1073K a sua identificação é DHBAF/H4, enquanto, que para uma dada amostra dopada com Fe com uma percentagem total de sólidos de 10% carbonizada a 1073K a sua identificação é DHBAF/Fe10. Importa destacar a preparação de uma amostra do tipo DHBAF/H4 carbonizada a 1223K e outra activada fisicamente com CO₂ a 1073K. Este tipo de amostras foram diferenciadas adicionando à designação anterior a temperatura de carbonização e condições de modificação, isto é, DHBAF/H4-1223 e DHBAF/H4 (AC), respectivamente. Também a amostra resultante do processo de reticulação distingue-se na sua designação pela introdução da referência à presença de isocianato, isto é, RIF.

Tabela 2.4: Condições experimentais e respectiva designação das amostras do tipo DHBAF.

Precursor	Forma	% ^a	T ^b / K	Designação
	<i>Livre de Metal</i>			
		4	1073	DHBAF/H4
		4	1223	DHBAF/H4-1223
	H	4	1073	DHBAF/H4 (AC)
		10	1073	DHBAF/H10
		20	1073	DHBAF/H20
DHBA	<i>Dopada</i>			
	Fe	10	1073	DHBAF/Fe10
		20	1073	DHBAF/Fe20
	Ni	10	1073	DHBAF/Ni10
		20	1073	DHBAF/Ni20

a = percentagem de sólidos; **b** = temperatura de carbonização e activação

Tabela 2.5: Condições experimentais e respectiva designação das amostras do tipo DHBARF.

Precusores	Forma	% ^a	T ^b / K	Designação	
<i>Livre de Metal</i>					
DHBA + R	H	4	1073	DHBARF/H4	
		10	1073	DHBARF/H10	
		20	1073	DHBARF/H20	
	<i>Dopada</i>				
			10	1073	DHBARF/Fe10
			20	1073	DHBARF/Fe20
			10	1073	DHBARF/Ni10
			20	1073	DHBARF/Ni20

a = percentagem de sólidos; **b** = temperatura de carbonização

Tabela 2.6: Condições experimentais e respectiva designação das amostras do tipo RF.

Precursor	Forma	% ^a	T ^b / K	Designação	
<i>Livre de Metal</i>					
R	H	4	1073	RIF	
		4	1073	RF/H4	
	H	10	1073	RF/H10	
		16	1073	RF/H16	
		20	1073	RF/H20	
	<i>Dopada</i>				
		Fe	6	1073	RF/Fe6
			10	1073	RF/Fe10
			16	1073	RF/Fe16
			20	1073	RF/Fe20
Ni		6	1073	RF/Ni6	
		10	1073	RF/Ni10	
		16	1073	RF/Ni16	
		20	1073	RF/Ni20	

a = percentagem de sólidos; **b** = temperatura de carbonização

2.3.1. Preparação dos Materiais Orgânicos

2.3.1.1. Síntese dos Hidrogéis

2.3.1.1.1. Ácido 2,4-dihidroxibenzóico/Formaldeído

Os hidrogéis de ácido 2,4-dihidroxibenzóico/formaldeído (DHBAF) foram preparados pelo método proposto por Steiner *et al* [88]. Preparou-se uma suspensão típica de 2,90 g de ácido 2,4-dihidroxibenzóico em 96,77 cm³ de água destilada, ao qual se adicionou 1,29 g de K₂CO₃ (A). Procedeu-se à sua dissolução, durante 30 minutos. De seguida adicionou-se 3,23 cm³ de formaldeído (CH₂O) e 0,03 g de K₂CO₃ (B) e a polimerização seguiu sob agitação durante 24 horas à temperatura ambiente. Este procedimento foi efectuado para as amostras com uma percentagem de sólidos⁸ de 4%. Para as percentagens de sólidos 10% e 20%, o procedimento experimental foi efectuado de igual forma, sendo as quantidades de reagentes ajustáveis, tal como indicado na tabela 2.7. Seguidamente, 2,00 cm³ de solução foi transferida para tubos de vidro que foram posteriormente colocados numa autoclave. Posteriormente a autoclave foi colocada numa estufa da Memmert modelo EU 200 a 353K durante 72 horas.

Seguidamente, em preparação para a fase de secagem, descrita mais adiante, cada hidrogel tubular foi transferido para um tubo de ensaio com um volume fixo (10,00 cm³) de água destilada, de forma a garantir que cada hidrogel se encontrava totalmente imerso. Os hidrogéis foram mantidos durante um período de 3 dias, com troca diária da fase líquida. Após a troca-solvente, a preparação dos géis em meio ácido e dopados com metais, foi efectuada pelo processo de troca iónica, usando soluções de ácido clorídrico, nitrato de ferro (III) nonahidratado e cloreto de níquel hexahidratado com uma concentração de

⁸ A percentagem de sólidos define-se segundo a expressão:

$$\% \text{ de sólidos} = \left(\frac{m_{\text{precursor}} + m_{\text{formaldeído}}}{V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{formaldeído}}} \right) \times 100$$
, em que: $m_{\text{precursor}}$ = massa do precursor (g),
 $m_{\text{formaldeído}}$ = massa de formaldeído (g), $V_{\text{H}_2\text{O}}$ = volume de água (cm³) e $V_{\text{formaldeído}}$ = volume de formaldeído (cm³).

0,10 M, precedentemente preparadas com elevado rigor, seguido de mais 3 dias em água destilada, com troca diária da fase líquida em todos os casos. Por fim, a fase aquosa foi substituído por acetona durante 3 dias. As condições de todo o processo apresentam-se na tabela 2.8 para cada amostra preparada.

Tabela 2.7: Condições experimentais, utilizadas na preparação dos hidrogéis de ácido 2,4-dihidroxibenzóico/formaldeído (DHBAF).

% Sólidos	m (DHBA) / g	V(F) / cm ³	m (K ₂ CO ₃) / g (A)	m (K ₂ CO ₃) / g (B)	V (H ₂ O) / cm ³
4	2,90	3,23	1,29	0,03	96,77
10	7,20	8,01	3,23	0,07	91,99
20	17,14	19,08	7,68	0,15	80,92

Tabela 2.8: Condições experimentais, utilizadas na troca-iónica e troca-solvente.

Amostras	3 Dias	3 Dias	3 Dias	3 Dias
DHBAF/H	H ₂ O	HCl	CH ₃ COCH ₃	-
DHBAF/Fe	H ₂ O	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	H ₂ O	CH ₃ COCH ₃
DHBAF/Ni	H ₂ O	Ni(Cl) ₂ .6H ₂ O	H ₂ O	CH ₃ COCH ₃

2.3.1.1.2. Resorcinol/Formaldeído

Os hidrogéis de resorcinol/formaldeído (RF) foram preparados pelo método proposto por Pekala [25]. Preparou-se uma suspensão típica de 2,59 g de resorcinol em 95,96 cm³ em água destilada, ao qual se adicionou 0,03 g de K₂CO₃. Procedeu-se à sua dissolução, durante 30 minutos. De seguida adicionou-se 4,04 cm³ de formaldeído (CH₂O) e a polimerização seguiu sob agitação durante 24 horas à temperatura ambiente. Este procedimento foi

efectuado para as amostras com uma percentagem de sólidos de 4%. Para as restantes percentagens, o procedimento experimental foi efectuado de igual forma, sendo as quantidades de reagentes ajustáveis, tal como referenciado na tabela 2.9. Seguidamente, 2,00 cm³ de solução foi transferida para tubos de vidro que foram posteriormente colocados numa autoclave. Posteriormente a autoclave foi colocada numa estufa da Memmert modelo EU 200 a 353K durante 72 horas.

A preparação dos géis em meio ácido e dopados com metais foi efectuada, usando soluções de ácido clorídrico, nitrato de ferro (III) nonahidratado e cloreto de níquel hexahidratado com uma concentração de 0,10 M, precedentemente preparadas com elevado rigor. Para efeitos de comparação, efectuou-se o mesmo procedimento de troca-iónica e troca-solvente, usado na preparação dos hidrogéis DHBAF.

Tabela 2.9: Condições experimentais, utilizadas na preparação dos hidrogéis de resorcinol/formaldeído (RF).

% Sólidos	m (R) / g	V (F) / cm³	m (K₂CO₃) / g	V (H₂O) / cm³
4	2,59	4,04	0,03	95,96
6	3,88	6,05	0,05	93,95
10	6,47	10,09	0,08	89,91
16	10,35	16,14	0,13	83,86
20	12,94	20,18	0,16	79,82

2.3.1.1.3. Ácido 2,4-dihidroxibenzoico/Resorcinol/Formaldeído

Os hidrogéis de ácido 2,4-dihidroxibenzoico/resorcinol/formaldeído (DHBARF) foram preparados, mediante um ajuste ao procedimento experimental, para a utilização de dois precursores.

Preparou-se uma suspensão de ácido 2,4-dihidroxibenzoico e resorcinol em 100,00 cm³ de água destilada, ao qual se adicionou K₂CO₃ (A). Procedeu-se à sua dissolução, durante 30 minutos. De seguida adicionou-se um volume fixo de formaldeído (CH₂O) e uma quantidade fixa de K₂CO₃ (B) e a polimerização seguiu sob agitação durante 24 horas. Este procedimento foi efectuado segundo as quantidades de reagentes ajustáveis, tal como apresentado na tabela 2.10. Seguidamente, 2,00 cm³ de solução foi transferida para tubos de vidro que foram posteriormente colocados numa autoclave. Posteriormente a autoclave foi colocada numa estufa da Memmert modelo EU 200 a 353K durante 72 horas.

A preparação dos géis em meio ácido e dopados com metais foi efectuada, usando soluções de ácido clorídrico, nitrato de ferro (III) nonahidratado e cloreto de níquel hexahidratado com uma concentração de 0,10 M, precedentemente preparadas com elevado rigor. As condições do processo de troca-iónica e troca-solvente foram as mesmas usadas na preparação dos hidrogéis DHBAF.

Tabela 2.10: Condições experimentais, utilizadas na preparação dos hidrogéis de ácido 2,4-dihidroxibenzoico/resorcinol/formaldeído (DHBARF).

% Sólidos	m (DHBA) / g	m (R) / g	V (F) / cm ³	m (K ₂ CO ₃) / g (A)	m (K ₂ CO ₃) / g (B)	V (H ₂ O) / cm ³
9,11	3,13	3,73	8,71	1,40	0,07	100,00
9,26	3,91	3,11	8,71	1,75	0,07	100,00
9,56	2,46	1,86	8,71	2,46	0,07	100,00
18,52	8,57	6,80	19,08	3,84	0,15	100,00
19,26	12,85	3,40	19,08	5,76	0,15	100,00

2.3.1.1.4. Resorcinol/Isocianato/Formaldeído

Os hidrogéis de ácido resorcinol/isocianato/formaldeído (RIF) foram preparados numa primeira fase com base no procedimento experimental sugerido por Pekala *et al* [25].

Seguidamente, em preparação para o processo de reticulação, descrita mais adiante, cada hidrogel tubular foi transferido para um tubo de ensaio com um volume fixo (10,00 cm³) de água destilada, de forma a garantir que cada hidrogel se encontrava totalmente imerso. Os hidrogéis foram mantidos durante um período de 3 dias, com troca diária da fase líquida. Por fim, a fase aquosa foi substituído por acetona durante 3 dias.

Seguidamente, procedeu-se à preparação das amostras reticuladas, segundo o processo de Mulik *et al* [93]. Numa primeira fase preparou-se uma solução de homopolímero de diisocianato de 1,6-hexametileno de concentração mássica 0,10%. A solução foi preparada pela dissolução de 11,00 g de homopolímero de diisocianato de 1,6-hexametileno em 94,00 cm³ de acetona. Cada hidrogel foi mantido em contacto com 10,00 cm³ de solução, à temperatura ambiente durante 1 dia e a uma temperatura de 353K, durante mais 1 dia. Após o arrefecimento à temperatura ambiente, procedeu-se à substituição da solução, por acetona durante 3 dias, com troca diária da fase líquida. As etapas do processo de reticulação, são resumidas na tabela 2.11.

Tabela 2.11: Condições experimentais, utilizadas no processo de reticulação.

Duração / dias	Fase líquida	T / K
3	CH ₃ COCH ₃	298
1	Solução de OCN(CH ₂) ₆ NCO	298
1	Solução de OCN(CH ₂) ₆ NCO	353
3	CH ₃ COCH ₃	298

2.3.1.2. Preparação dos Aerogéis Orgânicos

2.3.1.2.1. Secagem Supercrítica

A preparação dos aerogéis orgânicos é efectuada usando a secagem supercrítica, pela utilização de CO₂ líquido como solvente numa instalação que está ilustrada na figura 2.1. Como resultado os aerogéis orgânicos obtidos apresentam um aspecto visual como apresentado na figura 2.2.

Experimentalmente, o processo de secagem supercrítica é efectuado segundo 12 etapas:

- 1)** Assegurar que o aparelho está instalado correctamente, com todas as válvulas de controlo de gás fechados, e correr água fria para arrefecer a câmara a uma temperatura de aproximadamente 293K.

- 2)** Encher o suporte de secagem com o solvente de transferência intermediário, ou seja, a acetona e mergulhar os géis, previamente sujeitos ao processo de troca-solvente.

- 3)** Colocar o suporte de secagem (1) na câmara e fechar devidamente a porta e abrir a válvula fornecedora de CO₂.

- 4)** Abrir a válvula de descarga (5) ligeiramente, para libertar o ar preso, e abrir completamente a válvula de admissão (4).

- 5)** Deixar a válvula de admissão (4) totalmente aberta, com a válvula de descarga (5) ligeiramente aberta para manter o nível do líquido, e abrir a válvula de drenagem (6) para remover o líquido de substituição. Esta acção de limpeza deve ser contínua por um período de aproximadamente 5 minutos.

- 6)** Após a 1^o acção de limpeza, encher novamente a câmara e fechar todas as válvulas. Permanecer o sistema fechado durante 30 minutos.

7) Abrir a válvula de drenagem (6) para remover o líquido de substituição, permitindo que a remoção do líquido seja efectuada até ser visível o nível do suporte de secagem (1).

8) Repetir as etapas 6 e 7, por mais 2 vezes.

9) Fechar todas as válvulas de controlo do gás, incluindo a válvula de alimentação da garrafa de CO₂.

10) Ligar o recirculador de água (308-313K), de forma a aumentar gradualmente a temperatura da câmara e controlar através da janela de visualização o nível do CO₂ e ao mesmo tempo a temperatura e medidores de pressão.

11) Uma vez atingido o ponto crítico (304,25K, 1070 psi (72,8 atm)) desligar⁹ o abastecimento de água.

12) Abrir gradualmente a válvula de drenagem (6) de forma a libertar a pressão dentro da câmara. Seguidamente abrir a câmara, remover as amostras e reservá-las para posterior carbonização.

⁹ Para evitar a incerteza de se atingir o ponto crítico, causada pelo atraso térmico do medidor de temperatura, é aconselhável permitir uma margem de segurança adequada, por exemplo, 309,15K, correspondente a 1200 psi (81,6 atm).

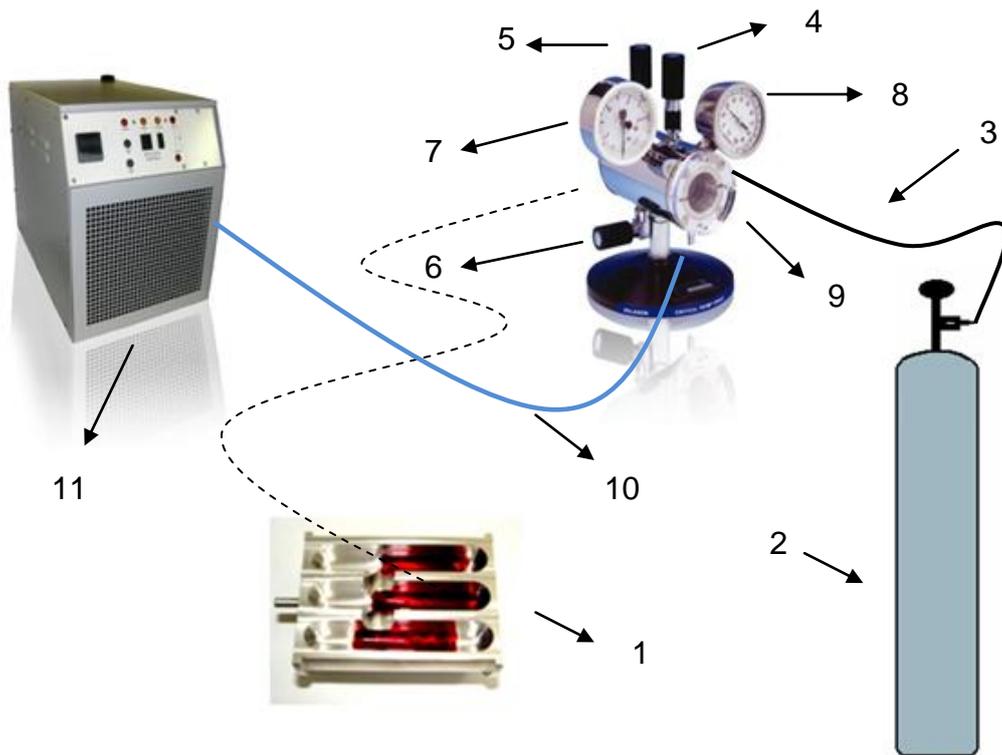


Figura 2.1: Representação da instalação utilizada no processo de secagem supercrítica utilizada para a obtenção dos aerogéis orgânicos:

1 = Suporte de secagem

2 = Garrafa de CO₂ com sifão

3 = Tubagem de fornecimento de CO₂ líquido

4 = Válvula de admissão

5 = Válvula de descarga

6 = Válvula de drenagem

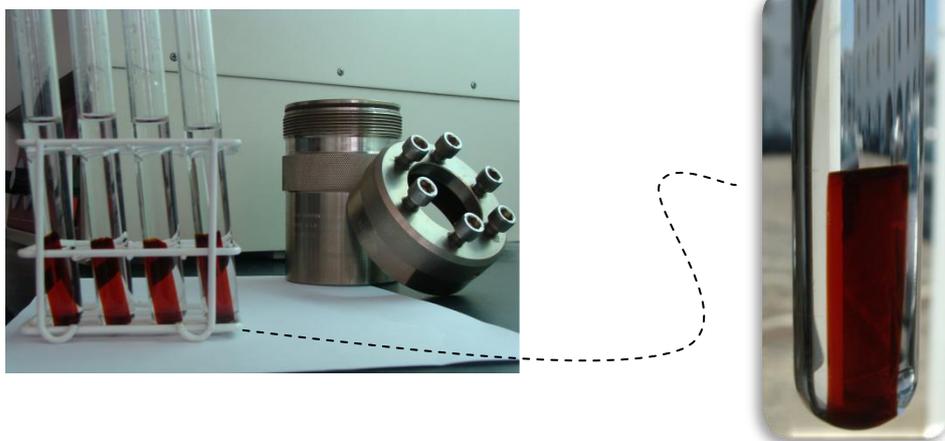
7 = Indicador de pressão

8 = Indicador de temperatura

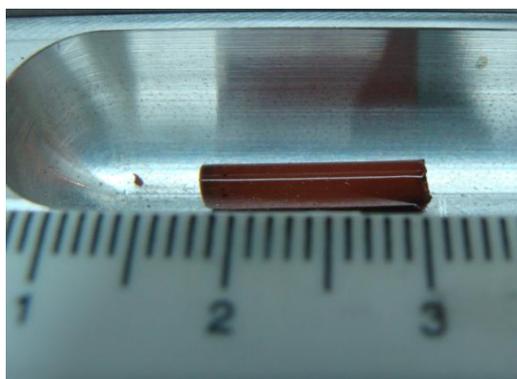
9 = Janela de visualização

10 = Tubagem de circulação de água

11 = Unidade de recirculação de água: aquecimento e arrefecimento



(a)



(b)



(c)

Figura 2.2: Aspecto de um hidrogel e aerogéis orgânicos: (a) hidrogel; (b) aerogel orgânico DHBAF e DHBARF; (c) aerogel orgânico RF e RIF.

2.3.2. Preparação dos Materiais de Carbono

2.3.2.1. Carbonização

A preparação dos aerogéis de carbono foi realizada num forno vertical da marca Termolab, equipado com um controlador de temperatura Eurotherm modelo 2408 e acoplado a uma instalação de gás (nitrogénio). O aspecto do aerogel carbonizado obtido pode igualmente ser visualizado na figura 2.3.

Cada série de aerogéis orgânicos (3 monólitos) obtida foi devidamente pesada e medida para posterior determinação do rendimento de carbonização e percentagem de encolhimento dos monólitos. Estes foram colocados num cesto de cerâmica com a base perfurada (de forma a facilitar a passagem de gás pelos monólitos) e este foi posteriormente colocado no centro do forno (zona quente que apresenta temperatura constante). Os aerogéis orgânicos foram carbonizados a 1073 e 1223K (apenas as amostras do tipo DHBAF/H4) durante 3 horas, segundo uma taxa de aquecimento de 5 Kmin⁻¹ em atmosfera inerte com caudal constante de nitrogénio de 90 cm³min⁻¹. As amostras arrefeceram no interior do forno sendo apenas retiradas quando a temperatura era inferior a 323K. Seguidamente a série de aerogéis de carbono obtida foi novamente pesada e medida, para a determinação do rendimento de carbonização¹⁰ e percentagem de encolhimento¹¹, com base nas equações 2.1 e 2.2, respectivamente:

$$\eta_{\text{carbonização}} = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad 2.1$$

$$\%_{\text{encolhimento}} = 100 - \left(\frac{V_{\text{aerogel de carbono}}}{V_{\text{aerogel orgânico}}} \right) \quad 2.2$$

em que: m_f = massa final após carbonização; m_i = massa inicial do aerogel orgânico; $V_{\text{aerogel de carbono}}$ = volume do aerogel de carbono; $V_{\text{aerogel orgânico}}$ = volume do aerogel orgânico.

¹⁰ O rendimento determinado foi de 48% (DHBAF), 49% (DHBARF) e 50% (RF e RIF).

¹¹ A percentagem de encolhimento determinada foi de 77% /DHBAF), 74% (DHBARF) e 60% (RF e RIF).

2.3.2.2. Activação Física

A preparação dos aerogéis de carbono activados foi realizada na mesma instalação, utilizada na preparação dos aerogéis carbonizados, apenas para as amostras de DHBAF/H4.

Cada série de aerogéis orgânicos (3 monólitos) foi devidamente pesada e medida de forma a determinar o grau de queima¹². O procedimento precedente, decorreu tal como descrito, anteriormente.

Os ensaios de activação física foram realizados efectuando um aquecimento do forno, após carbonização, segundo uma taxa de aquecimento de 5 Kmin⁻¹ até aos 1073K mantendo esta temperatura durante 5 horas e permutando o gás para dióxido de carbono com um caudal de 90 cm³min⁻¹. Após activação das amostras, estas foram novamente colocadas sob fluxo de nitrogénio (90 cm³min⁻¹) tendo-se deixado arrefecer até temperatura ambiente altura em que foram retiradas do forno. O procedimento final decorreu tal como descrito, anteriormente.



Figura 2.3: Aspecto de um aerogel de carbono.

¹² Grau de Queima = $((m_f - m_a) / m_f)$; em que: m_f = massa final após carbonização (g); m_a = massa após activação (g); O valor determinado foi de 13,74%.

2.3.3. Funcionalização dos Materiais

Os aerogéis de carbono foram funcionalizados com uma gama de aminas, cujas propriedades se encontram apresentadas na tabela 2.2.

2.3.3.1. Preparação de Soluções de Amina

Para a funcionalização dos aerogéis de carbono, foram inicialmente efectuados ensaios de solubilidade para as diferentes aminas, de forma a determinar as condições a utilizar na preparação das soluções das mesmas, para os solventes em estudo.

Os ensaios foram realizados com elevada prudência, consequência da toxicidade das aminas em estudo, para cada solvente. Com base nos resultados destes ensaios foi possível estabelecer as condições de preparação de soluções para cada amina e solvente, que são apresentadas nas tabelas 2.12 e 2.13.

A preparação de cada solução foi efectuada a partir de aminas no estado sólido ou líquido e viscoso, sendo a dissolução um processo exotérmico (observado nos ensaios antecedentes), sendo, pelas razões apontadas, realizada num copo de precipitação por adição de um volume de solvente inferior à capacidade do balão (cerca de metade). Só depois de a solução arrefecida até à temperatura ambiente, esta foi transferida para um balão volumétrico usando uma vareta e um funil e efectuado o acerto final relativo à concentração (percentagem em massa), pretendida, segundo a equação 2.3:

$$\% (m_a/m_b) = \frac{m_a}{m_b} \times 100 \quad 2.3$$

onde:

$\% (m_a/m_b)$ = percentagem em massa

m_a = massa de soluto (g)

m_b = massa de solução (g)

Tabela 2.12: Soluções de aminas preparadas a diferentes concentrações, utilizando H₂O como solvente.

C = 5% m/m	C = 10% m/m	C = 20% m/m	C = 50% m/m
Amina			
AMPD	AMPD	AMPD	AMPD
PEHA	PEHA	PEHA	-
-	-	TEPA	TEPA
-	-	TPTA	TPTA
-	-	TETA	TETA
-	-	DETA	DETA
PEI	PEI	PEI	PEI
DABCO	DABCO	DABCO	-

Tabela 2.13: Soluções de aminas preparadas a diferentes concentrações, utilizando CH₃OH como solvente.

C = 5% m/m	C = 10% m/m	C = 20% m/m	C = 50% m/m
Amina			
AMPD	AMPD	AMPD	-
PEHA	PEHA	PEHA	PEHA
-	-	TEPA	TEPA
-	-	TPTA	TPTA
-	-	TETA	TETA
-	-	DETA	DETA
PEI	PEI	PEI	PEI
DABCO	DABCO	DABCO	DABCO

2.3.3.2. Funcionalização dos Materiais de Carbono

Os aerogéis de carbono produzidos foram funcionalizados com as diferentes soluções de amins anteriormente preparadas e com base no método de impregnação [149]. O procedimento terá sido ajustado ao material em estudo.

Pelo método de impregnação, cada monólito de aerogel de carbono de aproximadamente 0,20 g, foi colocado em contacto com 1,00 cm³ de solução de amina, em tubos de ensaio devidamente selados. Estes são mantidos num banho termostaticado a 273K, com uma agitação constante de 200 impulsos/min no equipamento modelo SS40-D5 da Grant, durante um período de 60 minutos.

Seguidamente cada suspensão foi decantada e a remoção do excesso de solvente presente no aerogel funcionalizado foi efectuada utilizando uma estufa de vácuo da Memmert modelo EU 200. As condições utilizadas para cada amostra funcionalizada são apresentadas na tabela 2.14.

Tabela 2.14: Condições experimentais utilizadas na secagem a vácuo dos aerogéis de carbono funcionalizados.

Amina	T / K	P / mmHg	t / h
AMPD	333	10	4
PEHA	333	10	4
TEPA	333	40	22
TPTA	333	40	22
TETA	333	40	20
DETA	333	40	22
PEI	333	10	20
DABCO	333	10	4

2.4. Caracterização dos Materiais Orgânicos, Carbono e Funcionalizados

2.4.1. Adsorção de Nitrogénio a 77K

Com o objectivo de efectuar a caracterização da porosidade dos aerogéis orgânicos, de carbono e funcionalizadas, foi realizada a adsorção de nitrogénio a 77K num aparelho automatizado de análise manométrica, o Quadrasorb da Quantachrome Instruments. O equipamento era controlado por um computador, através de um programa informático, o que permite a operação automática e a aquisição e tratamento de resultados.

Utilizando um sistema de produção de vácuo Hicube era possível realizar um vácuo com valor inferior a 1×10^{-5} mbar antes de iniciar a determinação da isotérmica. Os ensaios de adsorção a 77K envolveram as etapas seguintes:

1) Inicialmente cada célula era preparada, recorrendo a um processo de pesagem de elevado rigor. Cada conjunto era pesado em três etapas:

- a) célula vazia
- b) célula + adsorvente
- c) célula + adsorvente + vareta + tampa

2) Colocação de célula numa instalação de desgaseificação, Masterprep da Quantachrome Instruments, para se proceder à desgaseificação. A desgaseificação é feita em vácuo, com uma taxa de aquecimento de 1 Kmin^{-1} até a uma temperatura máxima de 373 e 423K (aerogéis orgânicos e aerogéis de carbono, respectivamente), permanecendo a esta temperatura durante 8 horas. O mesmo procedimento era realizado para as amostras funcionalizadas previamente seleccionadas, sendo neste caso as condições de desgaseificação, uma taxa de aquecimento de 1 Kmin^{-1} até a uma temperatura máxima de 373K, durante um período de 6 horas. A programação era transmitida através do programa informático.

3) Depois de concluído o processo e arrefecimento da amostra, admitiu-se nitrogénio e a célula foi pesada. A partir dos resultados desta e das pesagens anteriores, determinou-se a massa rigorosa da amostra desgaseificada. Posteriormente a célula terá sido colocada no aparelho automatizado para a determinação da isotérmica.

4) Os parâmetros para o método a executar eram definidos no programa informático disponível no computador. O início da isotérmica inicia-se pela transmissão do método ao aparelho automatizado e introdução de um “dewar” contendo nitrogénio líquido a 77K. Todo o processo é efectuado, segundo um sistema automático de abertura e fecho de válvulas e os resultados vão sendo apresentados sob a forma de volume de gás adsorvido por grama de sólido para os diferentes valores de p/p^0 .

5) As isotérmicas obtidas foram posteriormente analisadas, recorrendo a métodos como: BET (Brunauer-Emmett-Teller), α_s e Dubinin-Radushkevich (DR). Distribuições de tamanhos de poros foram calculadas pelos métodos BJH e DFT (NLDFIT) usando o software AS1Win.

2.4.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A química superficial dos aerogéis orgânicos, de carbono e funcionalizados foi caracterizada recorrendo à espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. O método utilizado, em modo de absorção/transmissão, consiste na preparação de uma pastilha de brometo de potássio (KBr) onde se encontra homogeneamente disperso a amostra em estudo. A preparação das amostras foi realizada pesando a quantidade de amostra e brometo de potássio de acordo com a proporção 1:500 em massa. A mistura é triturada e homogeneizada num almofariz de ágata sendo de seguida transferida para o pastilhador e submetida a 10 toneladas, na prensa hidráulica, durante 3 minutos. Estes discos foram secos na estufa a 373K durante 3 horas e arrefecidos até temperatura ambiente num exsiccador. Os espectros são traçados utilizando uma resolução de 4 cm^{-1} , velocidade de varrimento de 0.5 cm^{-1} , 100 varrimentos por amostra entre os 4500 cm^{-1} e os 400 cm^{-1} .

No início de cada série de análise é realizado um ensaio em branco, através do traçado do espectro de um disco de brometo de potássio (a sua preparação é idêntica à descrita em cima) que será subtraído, pelo programa de controlo do aparelho, a todos os espectros das amostras analisadas. Após traçado dos espectros estes são aperfeiçoados, através do software Spectrum v1.10B, efectuando a normalização da linha de base e aplicando uma suavização (pré-determinada para todos os espectros).

2.4.3. Picnometria de Hélio

A picnometria de hélio foi usada para uma selecção de amostras de aerogéis orgânicos com o intuito de determinar a densidade. Inicialmente, com recurso a uma válvula de expansão (que se encontra ligada a uma câmara de expansão), foram efectuadas repetidas purgas de hélio, para remoção de ar e humidade do picnómetro de hélio.

Seguidamente, o picnómetro de hélio é calibrado usando um suporte de amostra de capacidade para 10,00 cm³, recorrendo a uma esfera de massa e volume exactamente conhecidos. Após calibração, uma quantidade de aerogel, previamente seca numa estufa a 373K, durante 8 horas seguido de arrefecimento no exsiccador até temperatura ambiente, é colocada no suporte de amostra iniciando-se a respectiva análise.

A massa volúmica é automaticamente calculada pelo aparelho, através da relação entre a massa do sólido (introduzida como dado de entrada) e o volume do sólido determinado admitindo um comportamento perfeito do gás de arraste (hélio).

2.4.4. Análise Elementar

A análise da composição elementar permite a determinação do teor de alguns elementos constituintes dos materiais em estudo, nomeadamente, teor em carbono (C), hidrogénio (H), nitrogénio (N) e enxofre (S). A análise é efectuada por combustão dinâmica da amostra a uma temperatura de 1313K, na presença de oxigénio e hélio (gás de arraste). Os gases formados passam para a coluna cromatográfica, que se encontra à temperatura de 333K, sendo detectados por um detector de condutividade térmica.

Para uma série de amostras previamente seleccionadas, a composição elementar foi determinada através da pesagem de aproximadamente 2-6 mg de amostra numa microbalança cuja resolução é de 0.001 mg. A amostra pesada é colocada numa cápsula de estanho (para carbono, hidrogénio, nitrogénio e enxofre (CHNS)), que depois de fechada é colocada num amostrador automático do aparelho. Cada amostra é preparada em triplicado, de acordo

com o esquema da tabela 2.15, sendo o resultado final a média das três medições. Para cada série de análises é colocada uma amostra com um material de referência (sulfanilamida no caso da determinação do teor em CHNS). Esta referência, com percentagem dos elementos a analisar perfeitamente conhecida, permite a quantificação dos elementos nas amostras por comparação do sinal. É ainda colocado um branco (cápsula vazia) para que o sinal deste seja subtraído nas amostras a analisar.

2.15: Exemplo do esquema utilizado na análise elementar.

Posição no amostrador	Tipo de análise
1	By pass ^a
2	By pass
3	Branco
4	Referência
5	By pass
6	Amostra 1
7	Amostra 1
8	Amostra 1
9	By pass
10	Amostra 2
11	Amostra 2
12	Amostra 2
13	By pass
14	...

a = Nesta posição não é colocada qualquer cápsula, é utilizado como posição de controlo do nível de contaminação da coluna.

2.4.5. Difracção de Raios X

A caracterização por difracção de raios X foi efectuada para todos os aerogéis de carbono, com recurso a um difractómetro Bruker AXS, modelo D8 Advance usando um ânodo de cobre como fonte de radiação ($\lambda=0.150619$ nm), com um potencial de 40 kV e intensidade de corrente de 30 mA. Os parâmetros utilizados para o traçado de cada difractograma foram: fendas variáveis V20/V20 (óptica secundária na fonte e detector), fendas fixas no detector de 0,6 mm, incremento angular de $0,02^\circ$, uma velocidade de varrimento de $0,1^\circ\text{min}^{-1}$ e intervalos de varrimento de ângulos 2θ entre 5 e 60° .

Experimentalmente, cada amostra foi triturada num moinho de bolas da Fritsch (50 oscilações por segundo durante 2 minutos) para que se reduzisse a um pó finamente dividido, sendo depois colocada num porta amostras de silício de reduzidas dimensões e empacotada com uma lamela de vidro de forma a garantir uma superfície lisa e homogénea.

2.4.6. Determinação dos Centros Ácidos

A determinação de centros ácidos para as amostras de aerogéis orgânicos, previamente seleccionadas foi efectuada recorrendo a titulação por retorno. Foram preparadas suspensões de cada aerogel em $20,00\text{ cm}^3$ de uma solução de NaOH 0,10 M, previamente preparada e padronizada utilizando hidrogenoftalato de potássio. Os erlenmeyers foram tapados com parafilme e colocados no banho Grant modelo SS40-D5 termostatizado a 273K com agitação constante de 196 impulsos/min durante um período de 24 e 48 horas.

Após cada período, cada suspensão foi filtrada. Com o filtrado obtido, procedeu-se à titulação com uma solução de HCl 0,10 M, previamente preparada, utilizando o medidor de pH Crison modelo micro pH 2001.

2.4.7. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi utilizada como principal ferramenta no desenvolvimento deste trabalho, uma vez que nos últimos anos o processo de degradação térmica e ensaios de captura de CO₂ e N₂ é realizado com recurso à referida técnica [276, 278, 279, 281, 289, 296-301]. O desenho detalhado do analisador térmico simultâneo utilizado na obtenção dos dados termogravimétricos encontram-se apresentado na figura 2.4. De forma a garantir a inexistência de qualquer partícula causadora de possíveis alterações na análise a decorrer, o forno e o cadinho de alumina (sem amostra) foram submetidos a um acondicionamento antes de cada análise, segundo as condições previamente estabelecidas:

- Atmosfera = Hélio
- Caudal do gás de arraste = 20,00 cm³min⁻¹
- Rampa de aquecimento inicial = 5 Kmin⁻¹ até 308K
- Rampa de aquecimento final = 20 Kmin⁻¹
- Temperatura final = 423K

Nesta fase do trabalho foi seguido um planeamento experimental organizado de modo a garantir a estabilidade do equipamento e reprodutibilidade nos resultados e para todos os ensaios de análise termogravimétrica utilizou-se um cadinho de alumina, figura 2.5, por sustentar elevadas temperaturas.

Realizou-se o acondicionamento do forno, tal como referido anteriormente e as condições estabelecidas para todos os ensaios realizados, para as amostras de aerogéis de carbono e aerogéis funcionalizados, determinadas foram:

- Atmosfera = Hélio
- Caudal do gás de arraste = 20,00 cm³min⁻¹
- Massa inicial de amostra ≈ 20,00 mg
- Rampa de aquecimento inicial = 5 Kmin⁻¹ até 308K

- Rampa de aquecimento final = 20 Kmin⁻¹
- Temperatura final = 1073K

2.5. Estudo de adsorção/desadsorção de CO₂ e N₂

2.5.1. Captura de CO₂

Os aerogéis de carbono não funcionalizados e funcionalizados foram avaliados através de adsorção de CO₂. Este processo foi realizado através da termogravimetria utilizando o mesmo equipamento de análise térmica usado para a caracterização dos aerogéis em estudo.

Numa primeira fase, foi efectuado um estudo exaustivo de forma a estabelecer um procedimento uniforme para todas as amostras em estudo, por alteração de alguns parâmetros experimentais, tais como, caudal do gás de arraste, caudal do CO₂, temperatura de análise e duração dos ciclos de adsorção/desadsorção. Com base nestes ensaios as condições estabelecidas, para a realização dos ensaios de reprodutibilidade nas amostras de aerogéis de carbono não funcionalizados foram:

- Atmosfera = Hélio
- Caudal do gás de arraste = 100,00 cm³min⁻¹
- Caudal de CO₂ = 100 cm³min⁻¹
- Massa inicial de amostra ≈ 20,00 mg
- Rampa de aquecimento inicial = 5 Kmin⁻¹ até 308K
- Ciclos de adsorção/desadsorção de CO₂ = 6 ciclos
- Duração dos ciclos de adsorção/desadsorção de CO₂ = 10 min
- Temperatura final = 273, 308, 328, 348 e 373K

Segundo as condições acima descritas e após a realização do acondicionamento do forno, tal como descrito anteriormente, o procedimento consistiu em pesar inicialmente cerca de 20,00 mg de amostra. Esta foi

colocada no cadinho de alumina, após tara do mesmo e o sistema foi submetido a um processo de estabilização da massa de amostra a uma temperatura de 298K. Ao atingir uma massa estável a mesma é registada e o sistema é submetido ao processo de adsorção, numa fase inicial sob um caudal de $100 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ de He. Ao atingir a temperatura desejada, o gás de arraste é alterado para CO_2 ($100 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$) e a amostra permanece à mesma temperatura durante um período de 10 minutos. Após esse período a amostra é submetida ao processo de desadsorção, por alteração do gás para He ($100 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$) à mesma temperatura. Este procedimento foi repetido durante 6 ciclos de adsorção/desadsorção, apenas para o caso dos ensaios de reprodutibilidade nas amostras de aerogéis de carbono não funcionalizados. Com base nos resultados, foi estabelecido o procedimento adoptado para todos os ensaios a realizar, segundo as condições:

- Atmosfera = Hélio
- Caudal do gás de arraste = $100 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$
- Caudal de CO_2 = $100 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$
- Massa inicial de amostra $\approx 20,00 \text{ mg}$
- Rampa de aquecimento inicial = 5 Kmin^{-1} até 308K
- Ciclos de adsorção/desadsorção de CO_2 = 2 ciclos
- Duração dos ciclos de adsorção/desadsorção de CO_2 = 10 min
- Temperatura final = 308, 348 e 373K

A avaliação do processo de adsorção/desadsorção é efectuada pela determinação dos parâmetros cinéticos, segundo a aplicação do modelo de 1ª ordem da equação de Lagergren. Com base nos parâmetros cinéticos determinados obtidos procedeu-se ao cálculo da energia de activação.

2.5.2. Captura de N₂

Os aerogéis de carbono não funcionalizados e funcionalizados (amostras utilizando H₂O como solvente, previamente seleccionadas) foram submetidas ao processo de adsorção de N₂, também através da termogravimetria utilizando o mesmo equipamento de análise térmica usado para a captura de CO₂. As condições experimentais foram análogas às condições estabelecidas para os ensaios de captura de CO₂.

2.5.3. Regeneração do Aerogel de Carbono a 373K

Efectuada uma selecção prévia dos aerogéis de carbono funcionalizados, os ensaios de regeneração, foram realizados através de duas etapas. Numa primeira etapa, a remoção da amina foi efectuada por análise termogravimétrica. As condições estabelecidas foram:

- Atmosfera = Hélio
- Caudal do gás de arraste = 20 cm³min⁻¹
- Massa inicial de amostra ≈ 20,00 mg
- Rampa de aquecimento inicial = 5 Kmin⁻¹ até 308K
- Rampa de aquecimento final = 20 Kmin⁻¹
- Temperatura final = 873K
- Tempo de equilíbrio à temperatura final = 10 min

Numa segunda etapa, realizaram-se os ensaios de captura de CO₂, à temperatura de 373K, em condições experimentais análogas às condições estabelecidas anteriormente.

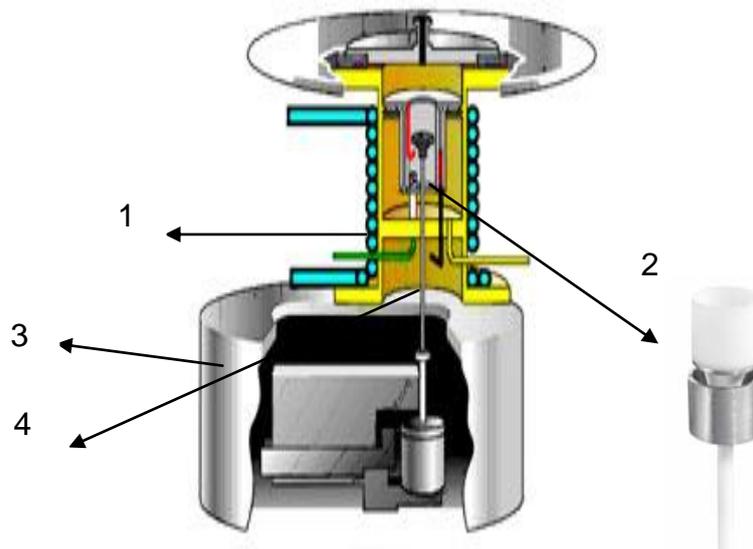


Figura 2.4: Desenho detalhado do analisador Térmico Simultâneo (STA) da marca Perkin-Elmer, modelo STA 6000: 1 = forno revestido a alumina resistente a efeitos de corrosão; 2 = cadinho de alumina; 3 = sistema de arrefecimento do forno; 4 = termopar, adaptado de [302].

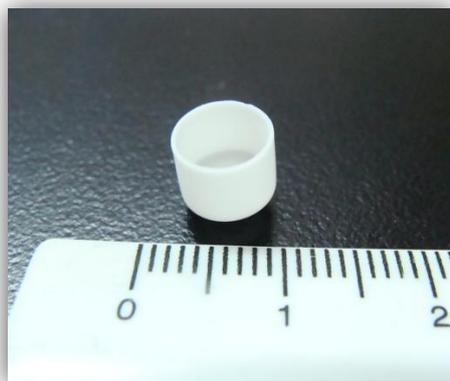


Figura 2.5: Cadinho de alumina, utilizado no Analisador Térmico Simultâneo (STA).

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS



3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

3.1. Caracterização dos Aerogéis Orgânicos

3.1.1. Determinação da Densidade por Picnometria de Hélio

A evolução da massa volúmica dos aerogéis orgânicos do tipo DHBAF, DHBARF, RF e RIF, dopados com metais, encontra-se apresentada na figura 3.1. Com base nos valores de densidade obtidos, observa-se que os mesmos diminuem com o aumento da percentagem de sólidos. Note-se que a diminuição é mais expressiva nas amostras do tipo DHBAF e DHBARF, que, em parte, pode ser justificada pela presença do metal ou a combinação do cátion metálico e anião da molécula de DHBA possam dificultar o empacotamento do polímero.

Segundo os resultados obtidos, a densidade dos aerogéis orgânicos do tipo DHBAF, DHBARF e RF, é compreendida entre 1,59 e 1,82 gcm^{-3} , 1,86 e 2,72 gcm^{-3} e 1,50 e 1,99 gcm^{-3} , respectivamente. O menor valor de densidade foi obtido para a amostra de aerogel orgânico RIF ($d = 1,32 \text{gcm}^{-3}$).

Foi também possível constatar que os aerogéis orgânicos do tipo DHBAF e DHBARF apresentam uma densidade superior quando comparados com os valores de densidade dos aerogéis orgânicos do tipo RF, resultado da presença de partículas metálicas incorporadas nas respectivas estruturas.

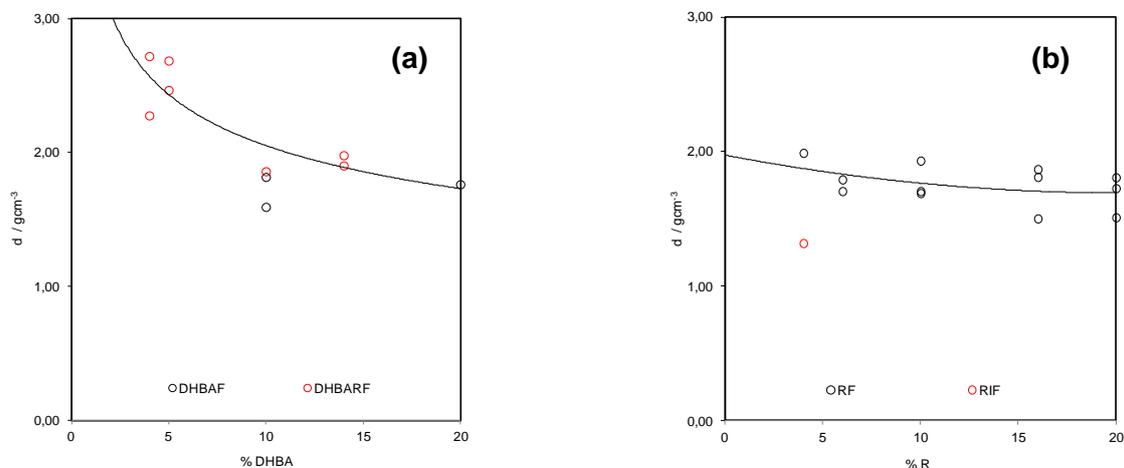


Figura 3.1: Valores de densidade obtidos por picnometria de hélio nas amostras de aerogéis orgânicos: (a) DHBAF e DHBARF; (b) RF e RIF.

3.1.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier em Aerogéis Orgânicos

Com base na utilização da técnica de FTIR foi possível avaliar de forma eficaz, e num tempo relativamente reduzido, a química superficial das amostras em estudo. Os espectros de FTIR representativos para as amostras de aerogéis orgânicos do tipo DHBAF/H, DHBARF/H, RF/H e RIF, podem ser visualizados nas figuras 3.2, 3.3, 3.4 e 3.5, respectivamente. Os restantes espectros são mostrados no anexo 1, onde podem ser observados todos os espectros do estudo efectuado.

A interpretação dos resultados para as amostras do tipo DHBAF e DHBARF orgânicas recorre à identificação das ligações características das moléculas de ácido 2,4-dihidroxibenzóico, resorcinol e formaldeído. Para as amostras orgânicas do tipo RF e RIF são usados os modos vibracionais das ligações características das moléculas de resorcinol e formaldeído. No caso da amostra orgânica de RIF a interpretação do espectro é complementada com base na identificação da ligação uretano, derivada da utilização do homopolímero de diisocianato de 1,6-hexametileno. Igualmente relevante, para todos os aerogéis orgânicos, é a identificação de modos vibracionais associados à presença de possíveis resíduos de acetona.

É importante realçar que a atribuição dos modos vibracionais aos grupos funcionais foi fundamentalmente efectuada nas bandas e picos que melhor caracterizam o aerogel orgânico em estudo. Os diferentes modos de vibração dos grupos funcionais foram caracterizados de acordo com as abreviaturas regularmente utilizadas:

- alongação (“stretching”) – ν
- deformação (“deformation”) – δ
- vibração de balanço (“rocking”) – ρr
- vibração de ondulação (“wagging”) – ρw
- vibração de flexão (“bending”) no plano – π
- vibração de flexão (“bending”) fora do plano - γ

A análise dos espectros de FTIR foi realizada tendo como base o artigo publicado por Pekala [25] e o software online KnowItAll® da Biorad®.

Aerogéis Orgânicos DHBAF

A análise dos espectros de FTIR relativos às amostras orgânicas do tipo DHBAF, apresentados na figura 3.2 e no anexo 1 permitiu identificar para todas as amostras uma banda de elevada intensidade compreendida entre 3400 e 3200 cm^{-1} atribuída a vibrações ν (O-H) dos grupos hidroxilo, resultantes dos grupos fenólicos bem como grupos hidroximetílicos não reagidos.

É igualmente possível observar para todas as amostras orgânicas do tipo DHBAF o aparecimento de uma pequena banda a $\sim 2942 \text{ cm}^{-1}$, que se encontra associada a vibrações de ν (C-H) provenientes dos grupos de metileno e bandas a ~ 1625 e $\sim 1478 \text{ cm}^{-1}$ que evidenciam a presença de vibrações de alongação características do esqueleto de anéis aromáticos provenientes da molécula de ácido 2,4-dihidroxibenzoico. Foram ainda identificadas bandas na região de $\sim 1365 \text{ cm}^{-1}$ associadas a vibrações de ν (C=O) igualmente provenientes da molécula de ácido 2,4-dihidroxibenzoico. A presença de grupos álcool e éter emergem pelas bandas compreendidas entre 1350-1260 cm^{-1} (δ (O-H)) e 1125-1090 cm^{-1} (ν (C-O-C)), respectivamente. Nas referidas amostras podem também ser observadas vibrações δ (C-H) provenientes dos grupos metileno a um número de onda de $\sim 780 \text{ cm}^{-1}$. De registar ainda a presença de uma banda a $\sim 1290 \text{ cm}^{-1}$ que pode ser associada a vestígios residuais de acetona, resultante do processo de secagem supercrítica efectuada para a obtenção dos referidos aerogéis orgânicos.

Podemos observar uma diminuição da intensidade das bandas de absorção com o aumento da percentagem de precursor, visível em todos os modos vibracionais dos grupos funcionais referenciados. Este comportamento é igualmente observado para todas as amostras de aerogéis orgânicos livres de metal (figura 3.2) e dopados com Fe e Ni (anexo A1, figura A.1.1) o que evidencia que o procedimento de troca de iões não faz alterar significativamente a estrutura inerente formada durante o processo de polimerização dos géis.

Aerogéis Orgânicos DHBARF

A análise dos espectros de FTIR relativos às amostras orgânicas do tipo DHBARF, apresentados na figura 3.3 e no anexo 1 permitiu também identificar para todas as amostras uma banda de elevada intensidade compreendida entre 3400 e 3200 cm^{-1} atribuída a vibrações ν (O-H), provenientes da junção dos dois monómeros (ácido 2,4-dihidroxibenzóico e resorcinol) e das moléculas de formaldeído.

Para todas as amostras orgânicas do tipo DHBARF, no que diz respeito ao posicionamento das bandas de absorção, os espectros obtidos apresentam uma elevada similaridade aos obtidos para as amostras orgânicas do tipo DHBAF. A presença de vestígios residuais de acetona, resultantes do processo de secagem supercrítica efectuada para a obtenção dos referidos aerogéis orgânicos, é igualmente visível pela presença de uma banda a $\sim 1290 \text{ cm}^{-1}$. Importa referir, que o aumento da percentagem de resorcinol aponta para uma diminuição da intensidade das bandas presentes. Este comportamento é visível para todos os modos vibracionais dos grupos funcionais presentes em qualquer uma das amostras de aerogéis orgânicos livres de metal e dopados com Fe e Ni. Uma vez mais o procedimento de troca de iões em nada parece alterar a estrutura inerente formada durante o processo de polimerização dos géis.

Aerogéis Orgânicos RF e RIF

De acordo com a análise dos espectros FTIR relativos às amostras orgânicas do tipo RF e RIF, apresentados na figura 3.4 e 3.5, respectivamente, e no anexo 1, foi possível identificar para todas as amostras uma banda de elevada intensidade compreendida entre 3400 e 3200 cm^{-1} atribuída a vibrações ν (O-H) dos grupos hidroxilo, resultantes dos grupos fenólicos e hidroximetílicos. Para todas as amostras orgânicas do tipo RF e RIF, os modos vibracionais (δ (O-H)), ν (C-O-C), δ (C-H)), encontrados são semelhantes aos referenciados anteriormente, pontualmente divergindo em intensidade e número de onda a que ocorrem. No caso da amostra orgânica de RIF a interpretação do espectro foi concluída com a identificação de bandas a $\sim 3371 \text{ cm}^{-1}$ e a $\sim 1563 \text{ cm}^{-1}$, características de vibrações de alongação e flexão,

respectivamente, indicativas da presença de uma ligação uretano tal como foi referenciado por Leventis *et al* [303]. Os espectros obtidos para as amostras orgânicas do tipo RF livre de metal e dopadas com Fe e Ni são bastante similares, indicando materiais com elevado grau de semelhança química. Assim, o efeito do, aumento da concentração do precursor parece ter pouco impacto na química superficial dos materiais produzidos. Mais uma vez, a presença de metais levou à obtenção de resultados similares. Para todas as amostras são igualmente visíveis vestígios residuais de acetona.

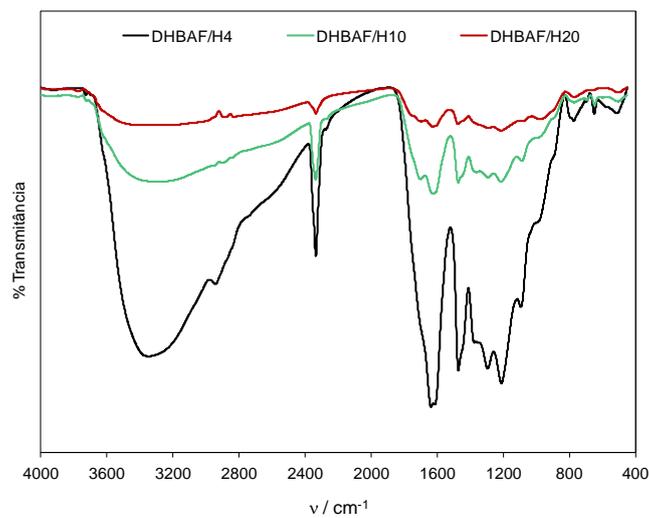


Figura 3.2: Espectros de FTIR para as amostras de aerogéis orgânicos DHBAF/H.

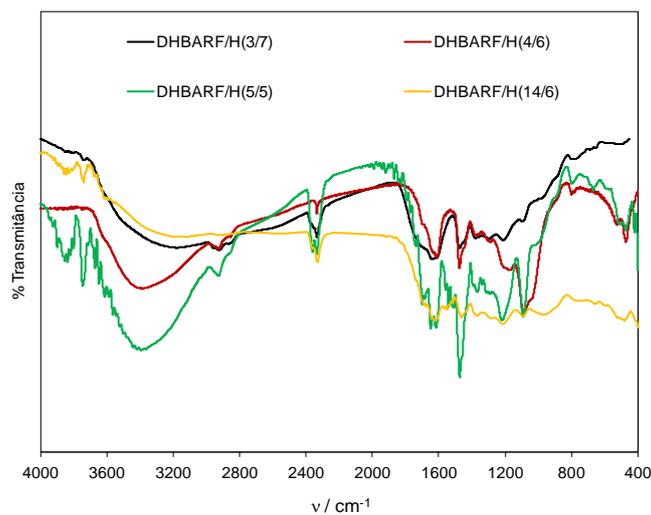


Figura 3.3: Espectros de FTIR para as amostras de aerogéis orgânicos DHBARF/H.

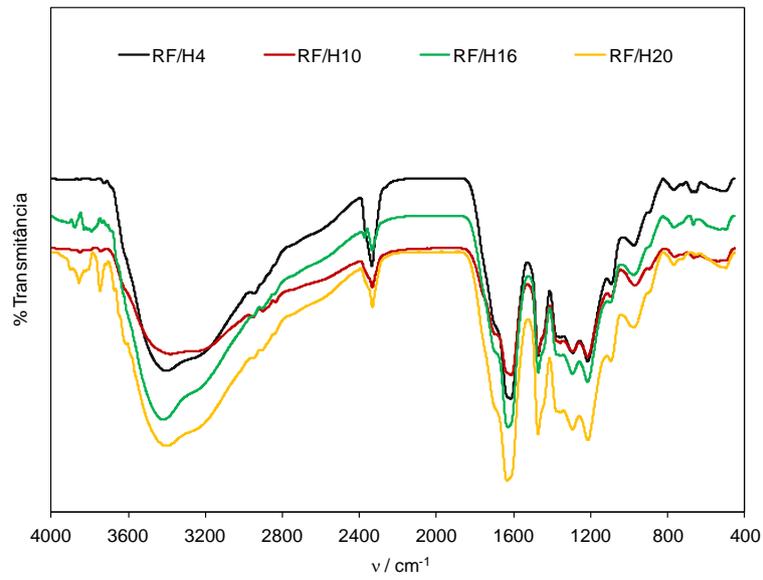


Figura 3.4: Espectros de FTIR para as amostras de aerogéis orgânicos RF/H.

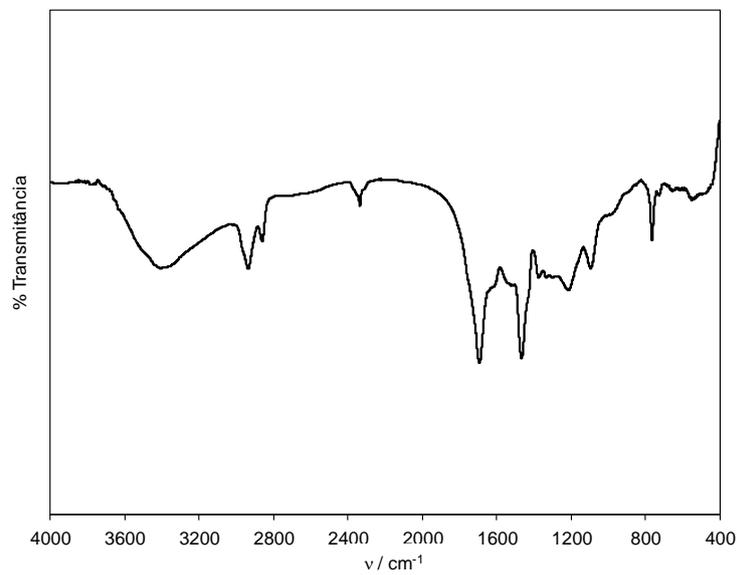


Figura 3.5: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel orgânico RIF.

3.1.3. Determinação dos Grupos OH e CO₂H

As concentrações de grupos OH e CO₂H livres presentes nas amostras de aerogéis orgânicos com uma percentagem total de sólidos de 10 e 20% foram determinadas experimentalmente e posteriormente comparadas com uma estimativa teórica das concentrações máximas dos respectivos grupos, como evidenciado na figura 3.6.

As concentrações dos grupos OH livres foram determinadas experimentalmente com base nos parâmetros obtidos por titulações de retorno. No caso da determinação da estimativa da concentração teórica dos grupos OH livres, em mmolg⁻¹, foram determinadas segundo a equação 3.1. Importa referir que para a determinação da concentração dos grupos OH livres, a presença de dois grupos OH em ambos os monómeros (DHBA e R) permite utilizar a mesma expressão para DHBAF, DHBARF e RF.

$$C_{OH} = 2 \times \frac{1000}{M_P} \quad (3.1)$$

As concentrações dos grupos CO₂H livres foram determinadas experimentalmente com base numa análise química efectuada nas amostras de aerogéis orgânicos de 10 e 20% dopados com Fe e Ni. A estimativa da concentração teórica dos grupos CO₂H, em mmolg⁻¹, provenientes do DHBA e presentes no gel polimerizado foram determinadas segundo a equação 3.2.

$$C_{CO_2H} = f_{DHBA} \times \frac{1000}{M_P} \quad (3.2)$$

Importa referir, que a presença de M_P, em ambas as expressões é a massa molar média do monómero fenólico, determinada segundo a expressão 3.3:

$$M_P = M_R \times f_R + M_{DHBA} \times f_{DHBA} \quad (3.3)$$

onde M_R e M_{DHBA} são as massas molares de R e DHBA, respectivamente, e f_R e f_{DHBA}, são as proporções relativas de R e DHBA, considerando, f_R + f_{DHBA} = 1.

Com base nos resultados obtidos experimentalmente por titulação de retorno é possível observar que a concentração média dos grupos OH livres apresentam um valor médio de cerca de $4,00 \text{ mmol g}^{-1}$ inferior ao valor médio teórico determinado. É interessante também observar que as inclinações das linhas dos valores teóricos e experimentais são muito semelhantes. Isto sugere que a quantidade de grupos OH que são inacessíveis, presumivelmente no interior das partículas primárias do gel, é constante. Por outro lado, a fracção de grupos de OH, que estão acessíveis, particularmente para baixas fracções molares relativas de DHBA, é bastante elevada.

Segundo os resultados obtidos por análise química é possível observar que as estimativas de grupos CO_2H livres são mais baixos do que os valores máximos teóricos calculados, o que indica que nem todos os grupos CO_2H são susceptíveis de serem trocados. Adicionalmente, observa-se que os resultados experimentais determinados nas amostras de aerogéis orgânicos dopados com Fe e Ni, são bastante similares, o que confirma que o procedimento de troca de iões não faz alterar significativamente a estrutura inerente formada durante a polimerização dos géis. Para fracções molares relativas mais baixas de DHBA a diferença não é muito perceptível, enquanto, que para fracções molares maiores do que 0,50 os resultados experimentais apresentam uma capacidade de troca iónica (2 meq g^{-1}) comparável com algumas resinas comerciais.

Por comparação entre as estimativas da concentração de grupos CO_2H livres experimentais e teóricos, estas sugerem que a composição das partículas primárias presentes não são uniformes. Este comportamento evidencia que o polímero proveniente da incorporação de dois monómeros apresente uma variação da composição das partículas do interior da estrutura para a superfície exterior, comparável a uma estrutura “*core-shell*”. Esta conclusão surge na maior reactividade da molécula de resorcinol (que actua como “*core*”) que na presença da sua maior fracção molar, permite que o segundo monómero (DHBA (que actua como “*shell*”)) polimerize na superfície das suas partículas, tal como esquematizado na figura 3.7. De salientar, que a referida polimerização diminui com o aumento da fracção molar de DHBA, evidenciada pela inalterável quantidade de grupos CO_2H livres determinada experimentalmente por análise química para fracções molares superiores a 50%. Estes resultados mostram que a melhor fracção molar para obtenção de

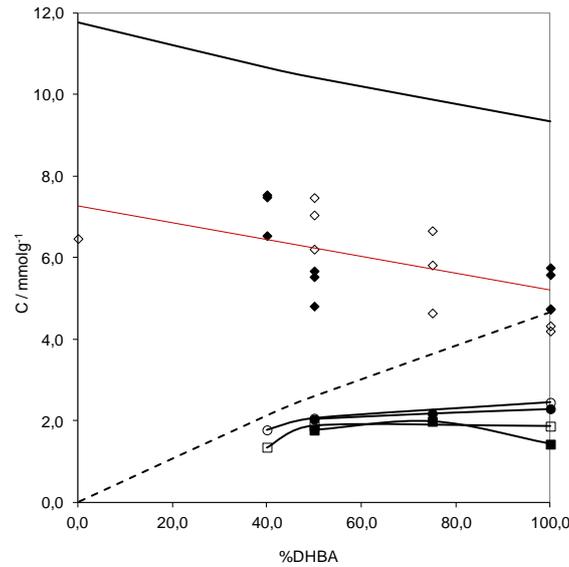


Figura 3.6: Variação da concentração dos grupos ácidos com o aumento da % de DHBA presentes em aerogéis orgânicos. Linhas: ——— – estimativa teórica de grupos OH; ----- – estimativa teórica de grupos CO₂H; : ——— – linha de tendência. Símbolos: losangos – OH livres determinados por titulação por retorno; círculos – CO₂H livres determinados por análise química (amostras dopadas com Ni); quadrados – CO₂H livres determinados por análise química (amostras dopadas com Fe); símbolos brancos – amostras com uma percentagem total de sólidos 10%; símbolos pretos – amostras com uma percentagem total de sólidos 20%.

uma estrutura “*core-shell*”, é preparada experimentalmente segundo uma razão de DHBA/R de 50/50.

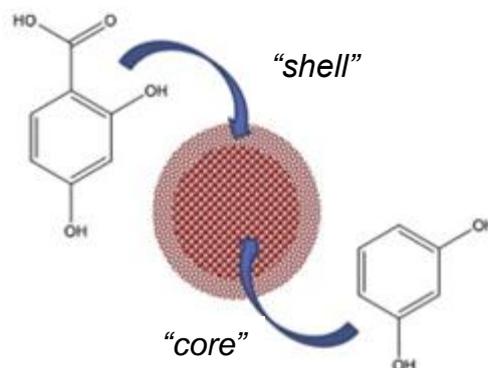


Figura 3.7: Representação esquemática da estrutura “*core-shell*” DHBARF, adaptada de [90].

3.1.4. Caracterização Estrutural dos Aerogéis Orgânicos

3.1.4.1. Análise Qualitativa das Isotérmicas de Adsorção de Nitrogénio dos Aerogéis Orgânicos

Após uma análise química pormenorizada, procedeu-se à caracterização por adsorção de nitrogénio a 77K a fim de complementar a caracterização dos aerogéis orgânicos. As isotérmicas representativas podem ser observadas nas figuras 3.8 a 3.10, 3.11 a 3.13, 3.14 a 3.16 e 3.17 para as amostras de DHBAF, DHBARF, RF e RIF, respectivamente. Em anexo 2, encontram-se as isotérmicas que complementam o estudo efectuado.

A caracterização de todos os aerogéis orgânicos, por adsorção de nitrogénio a 77K realizada neste trabalho revelou segundo a IUPAC [7] estarmos perante isotérmicas do tipo IV. Este tipo de isotérmicas é característico de materiais mesoporosos com uma estrutura de poros de largura uniforme. Neste tipo de isotérmicas é possível identificar duas etapas correspondentes a processos de adsorção distintos: para valores de p/p^0 baixos ocorre um processo de adsorção em mono-multicamada na superfície interna (paredes dos poros) e externa e a valores elevados de p/p^0 ocorre a condensação capilar do nitrogénio nos mesoporos. Considerando as amostras de DHBAF, DHBARF e RF, verifica-se a existência de ciclos de histerese do tipo H1, ou com características intermédias entre H1 e H2, consistente com a existência de poros de forma relativamente regular e com tamanho de poros de relativa uniformidade. Contudo no caso da amostra de aerogel RIF, a isotérmica é mais complexa.

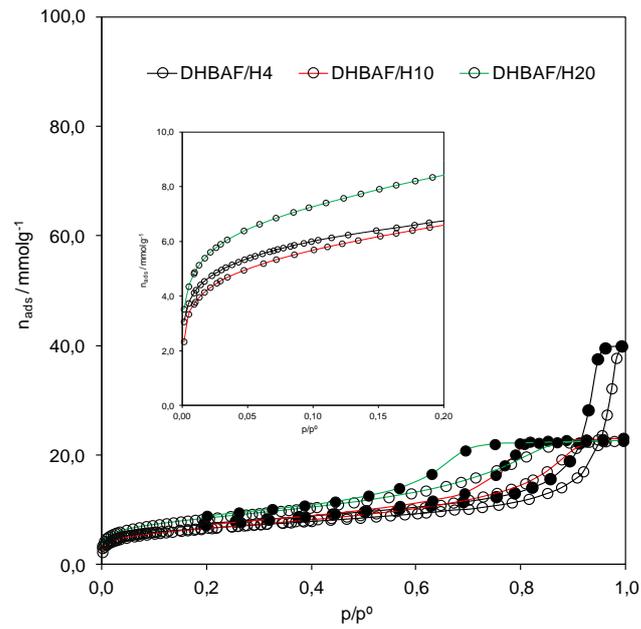


Figura 3.8: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K obtidas para as amostras de aerogéis orgânicos DHBAF/H.

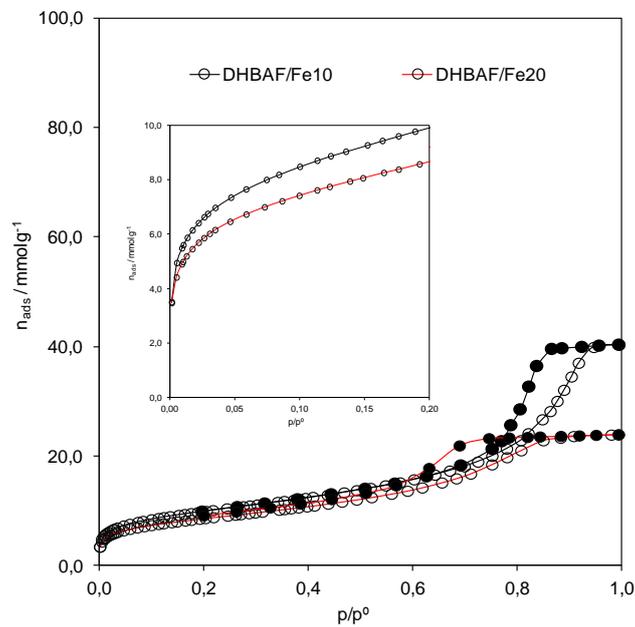


Figura 3.9: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K obtidas para as amostras de aerogéis orgânicos DHBAF/Fe.

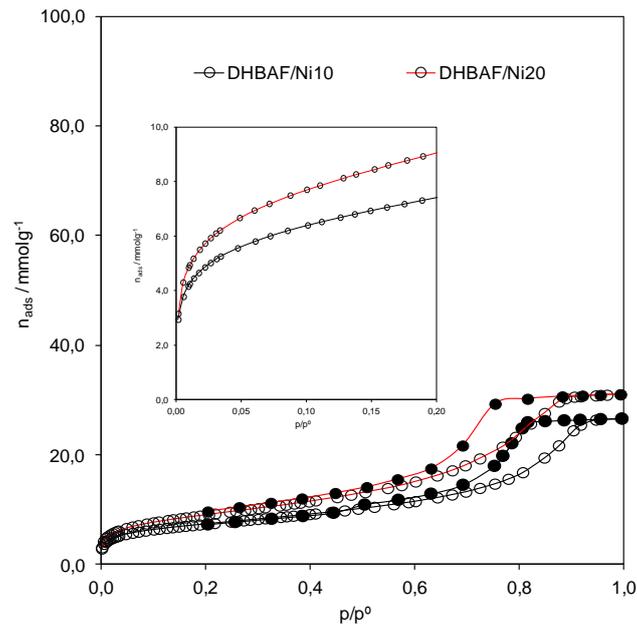


Figura 3.10: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogênio a 77K obtidas para as amostras de aerogéis orgânicos DHBAF/Ni.

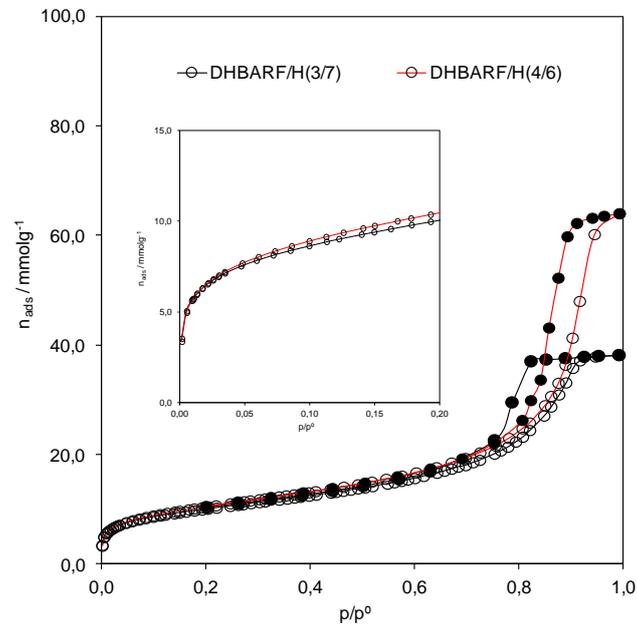


Figura 3.11: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogênio a 77K obtidas para as amostras de aerogéis orgânicos DHBARF/H (3/7) e DHBARF/H (4/6).

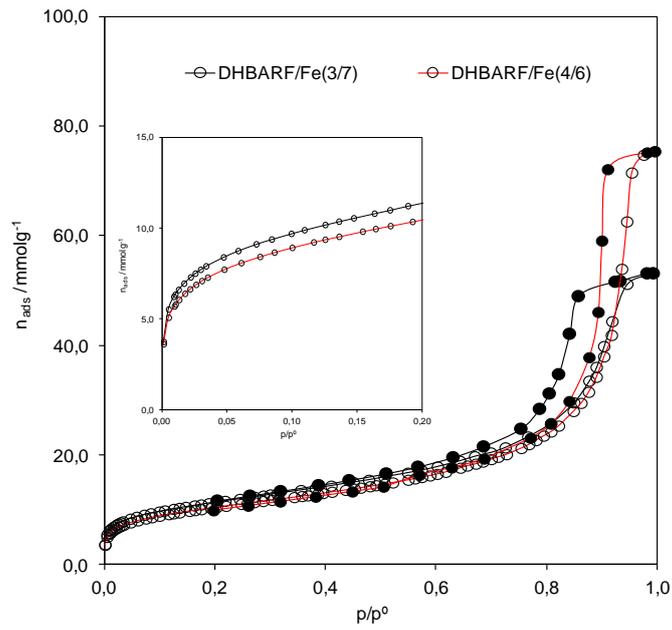


Figura 3.12: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogênio a 77K obtidas para as amostras de aerogéis orgânicos DHBARF/Fe (3/7) e DHBARF/Fe (4/6).

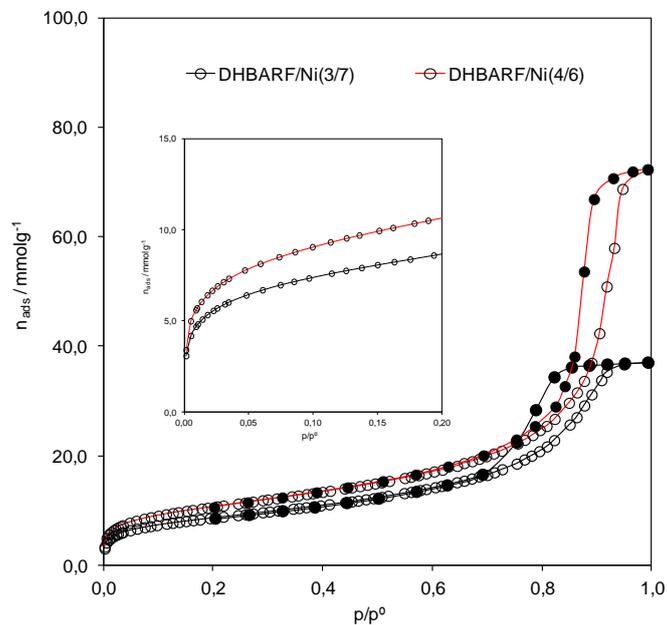


Figura 3.13: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogênio a 77K obtidas para as amostras de aerogéis orgânicos DHBARF/Ni (3/7) e DHBARF/Ni (4/6).

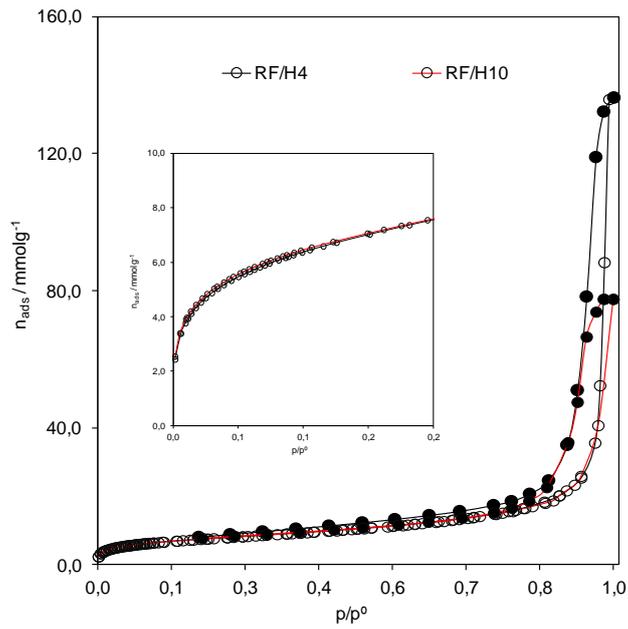


Figura 3.14: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogênio a 77K obtidas para as amostras de aerogéis orgânicos RF/H4 e RF/H10.

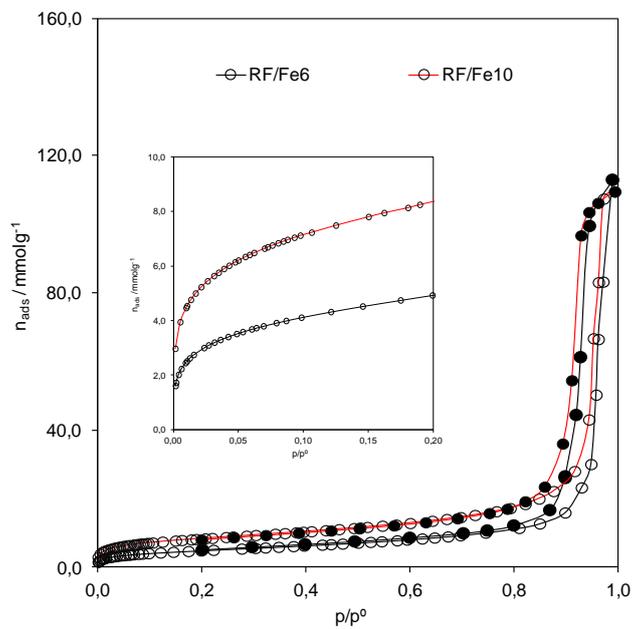


Figura 3.15: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogênio a 77K obtidas para as amostras de aerogéis orgânicos RF/Fe6 e RF/Fe10.

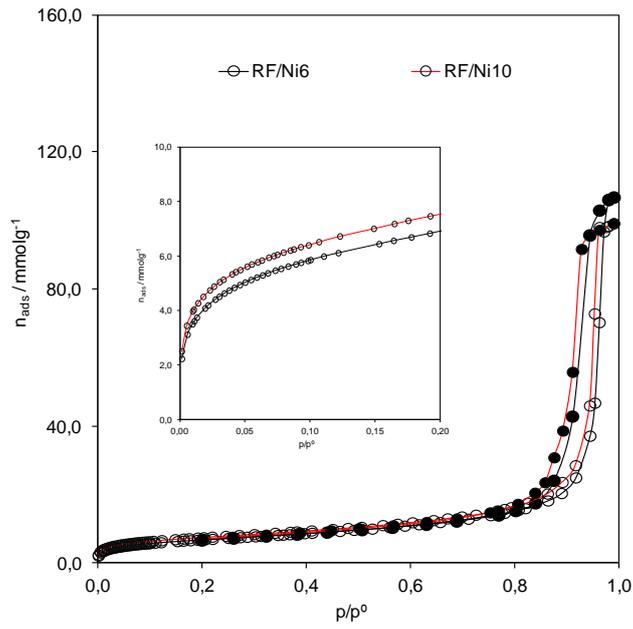


Figura 3.16: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogênio a 77K obtidas para as amostras de aerogéis orgânicos RF/Ni6 e RF/Ni10.

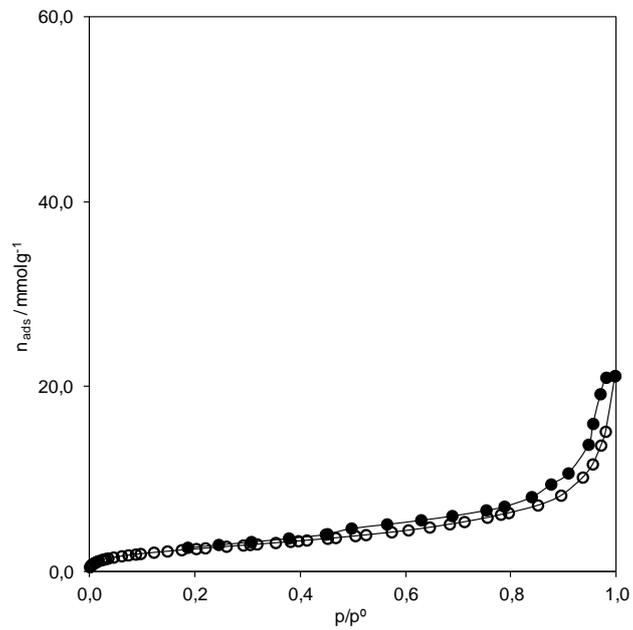


Figura 3.17: Isotérmica de adsorção/desadsorção de nitrogênio a 77K obtida para a amostra de aerogel orgânico RIF.

3.1.4.2. Determinação dos Parâmetros Estruturais dos Aerogéis Orgânicos

As isotérmicas experimentais de adsorção de nitrogénio foram analisadas por meio dos métodos Brunauer-Emmett-Teller (BET) e α_s . No caso do α_s , utilizou-se como isotérmica de referência os dados publicados por Carrott *et al* [125] completando o ajuste com um polinómio de grau dez. Para a determinação da distribuição do tamanho de poros recorreu-se aos métodos Barrett, Joyner e Halenda (BJH) e teoria do funcional de densidade (DFT). No último caso, recorreu-se à variante “*Non-Local Density Functional Theory*” (NLDFT). As representações gráficas das figuras 3.18 a 3.23 mostram a evolução dos parâmetros experimentais em função da percentagem de DHBA e R. Os parâmetros determinados, por aplicação dos referidos métodos podem também ser consultados nas tabelas 3.1, 3.2 e 3.3, para as amostras de DHBAF, DHBARF e RF e RIF, respectivamente.

Por aplicação do método BET no caso das amostras de DHBAF e RF é possível observar na figura 3.18 que os valores da A_{BET} apresentam valores compreendidos entre $536-802 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e $564-699 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, respectivamente. Adicionalmente é possível observar que os valores de A_{BET} para o caso das amostras de DHBAF e RF aumentam linearmente com a percentagem de sólidos utilizada na mistura reaccional. Para o caso das amostras de DHBARF os valores da A_{BET} são significativamente mais elevados, apresentando valores compreendidos entre $646-922 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e neste caso a presença de dois monómeros evidencia uma tendência para uma diminuição no valor da A_{BET} com o aumento da percentagem de DHBA. A combinação destas 2 diferenças de comportamento poderá ser uma indicação de um maior grau de rugosidade da superfície, especialmente a baixos valores de % de sólidos, quando a estrutura “core-shell” será mais nítida. Por aplicação do método α_s , é possível observar na figura 3.19 que a tendência observada é semelhante aos valores determinados por aplicação do método BET. Desta forma foi possível obter um excelente acordo entre as duas estimativas, A_s e A_{BET} , como pode ser visualizado nas tabelas 3.1, 3.2 e 3.3. Constatou-se também que, para todas as amostras, a regressão linear apresentada pela representação α_s passa na

origem o que indica a ausência de microporos. Para todos os casos a constante, C , apresenta valores semelhantes e reduzidos, também consistentes com a inexistência de microporosidade.

As curvas de distribuição de tamanho de mesoporos foram calculadas por aplicação dos métodos BJH e NLDFT. As representações gráficas obtidas por aplicação de cada método encontram-se em anexo 3. Os valores de volume mesoporoso e diâmetro de poro determinados em cada um dos métodos podem ser observados nas figuras 3.20 e 3.21 e figuras 3.22 e 3.23, respectivamente. Importa referir à existência de uma zona limitada de tamanho de poro localizada essencialmente na região dos mesoporos, característica dos aerogéis orgânicos.

Os resultados das figuras 3.20 e 3.21 mostram que os aerogéis orgânicos DHBAF apresentam um volume mesoporoso e diâmetro médio de poro, compreendidos entre $0,64-1,26 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ e $6,27-40,00 \text{ nm}$, respectivamente. Os parâmetros determinados diminuem linearmente com o aumento da percentagem de sólidos e encontram-se na mesma gama de valores já determinados por Cotet *et al* [69]. Tendência semelhante é observada no caso das amostras de RF, sendo que neste caso os valores de volume mesoporoso e diâmetro médio de poro são superiores aos valores apresentados pelas amostras de DHBAF. Nestas amostras o volume mesoporoso e diâmetro médio de poro, encontram-se localizados entre $2,13-5,00 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ e $16,02-40,00 \text{ nm}$, respectivamente. Estes valores confirmam as semelhanças encontradas em dados publicados [25, 64, 67, 78, 116, 304, 305]. No caso das amostras de DHBARF é possível observar que os parâmetros determinados encontram-se numa gama intermédia de valores. Importa referir, que em todas as amostras de aerogéis orgânicos de forma livre de metal e dopado com metal observa-se uma mudança no ciclo de histerese para valores de p/p^0 inferiores com o aumento da percentagem de sólidos na mistura reaccional. Estas evidências foram confirmadas pela mudança no diâmetro do poro, com distribuições de tamanho de poros deslocadas para tamanhos menores aquando da aplicação do método BJH. Por aplicação do método NLDFT é possível observar nas figuras 3.22 e 3.23 que a gama de valores determinada se encontra muito próxima dos valores determinados por aplicação do método BJH e que o ajuste linear estabelecido segue a mesma tendência. De salientar que os valores

determinados por NLDFT são, na maioria dos casos, superiores. Resultados idênticos são reportados por Matthias Thommes [306] em materiais de sílica do tipo MCM-41.

As distribuições de tamanho de poros por aplicação do método NLDFT indicaram que os mesoporos das amostras de aerogéis orgânicos DHBAF e RF com uma percentagem de sólidos reduzida mostram diâmetro superior a 40,00 nm, sendo neste caso a distribuição de tamanho de poros completa estendida para além dos limites do software NLDFT. Este resultado é consistente com os elevados valores de p/p^0 a que ocorre o ciclo de histerese. No caso das amostras de aerogéis orgânicos com uma percentagem de sólidos superior observa-se uma mudança no ciclo de histerese para valores de p/p^0 inferiores indicando desta forma que o diâmetro de poro diminuiu. Estas evidências foram confirmadas pela mudança no diâmetro do poro, com distribuições deslocadas para um tamanho menor aquando da aplicação do método NLDFT. De salientar que as formas de distribuições de tamanho de poros para estas amostras foram semelhantes, o que indica que a estrutura de mesoporos das amostras era muito homogênea. Considerando as amostras DHBARF importa citar que para elevadas percentagens de DHBA os parâmetros determinados são relativamente semelhantes às amostras de DHBAF, contudo, para reduzidas percentagens de DHBA os parâmetros obtidos encontram-se mais próximos das amostras RF. Este comportamento poderá ser consequência da estrutura “*core-shell*” que caracteriza as amostras de DHBARF.

No que respeita à amostra de RIF confirma-se por aplicação dos métodos BET e α_s , que os parâmetros determinados se encontram na mesma ordem de grandeza dos parâmetros determinados segundo Mulik *et al* [93]. De salientar que a introdução de isocianato na estrutura porosa do aerogel provoca uma redução acentuada nos parâmetros estruturais determinados. Importa referir que o valor do parâmetro C determinado mostra a ausência de microporosidade no aerogel orgânico. As curvas de distribuição de tamanho de mesoporos foram também estimadas por aplicação dos métodos BJH e NLDFT. Com base nos parâmetros determinados em cada um dos métodos observa-se uma excelente concordância entre os valores de volume mesoporoso total determinado e uma distribuição de poros alargada e semelhante.

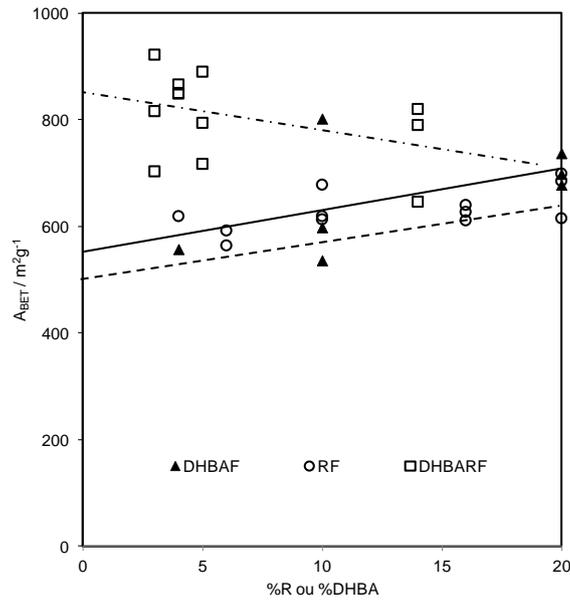


Figura 3.18: Áreas superficiais determinadas por aplicação do método BET para as amostras de aerogéis orgânicos.

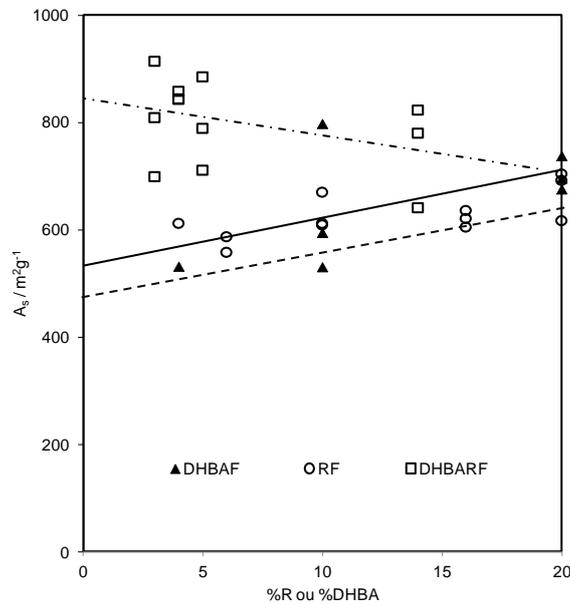


Figura 3.19: Áreas superficiais determinadas por aplicação do método α_s para as amostras de aerogéis orgânicos.

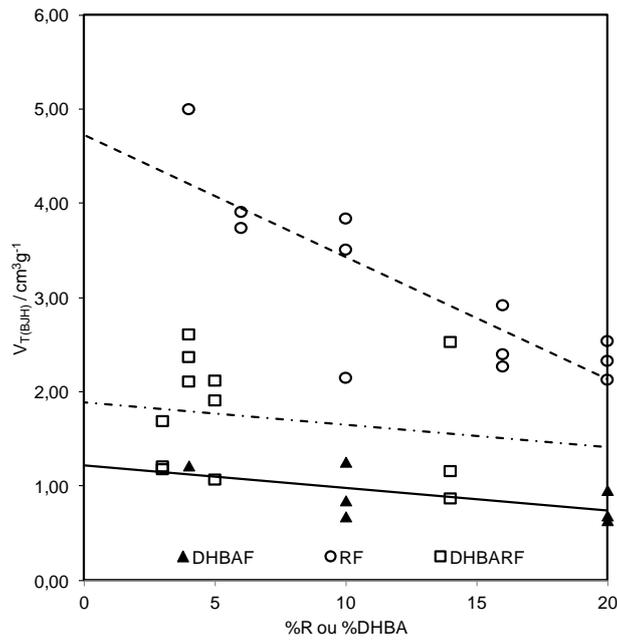


Figura 3.20: Volume mesoporoso total determinada por aplicação do método Barrett, Joyner e Halenda (BJH) para as amostras de aerogéis orgânicos.

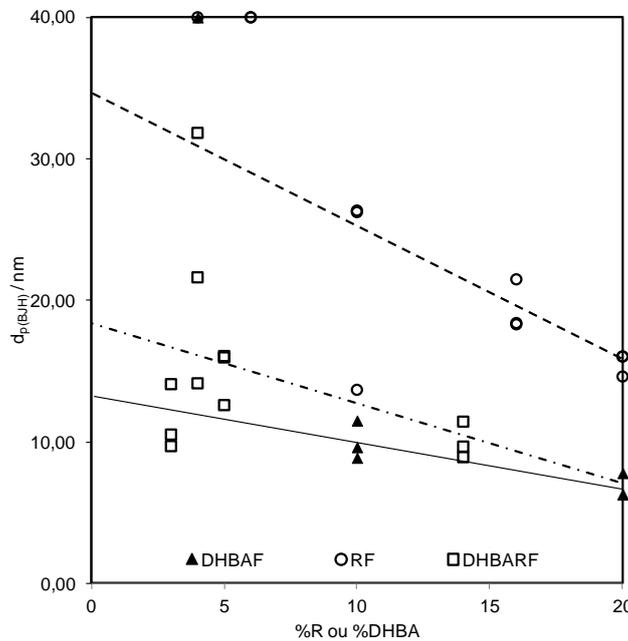


Figura 3.21: Diâmetro de poro determinado por aplicação do método Barrett, Joyner e Halenda (BJH) para as amostras de aerogéis orgânicos.

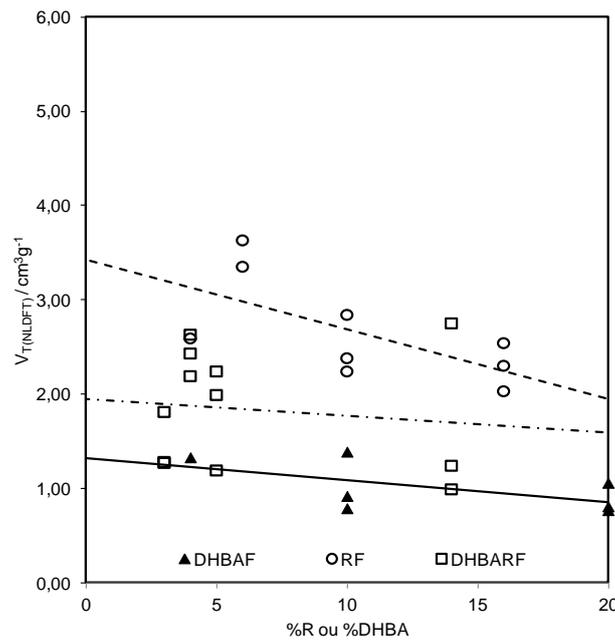


Figura 3.22: Volume mesoporoso total determinado por aplicação da teoria “*Non-Local Density Functional Theory*” (NLDFT) para as amostras de aerogéis orgânicos.

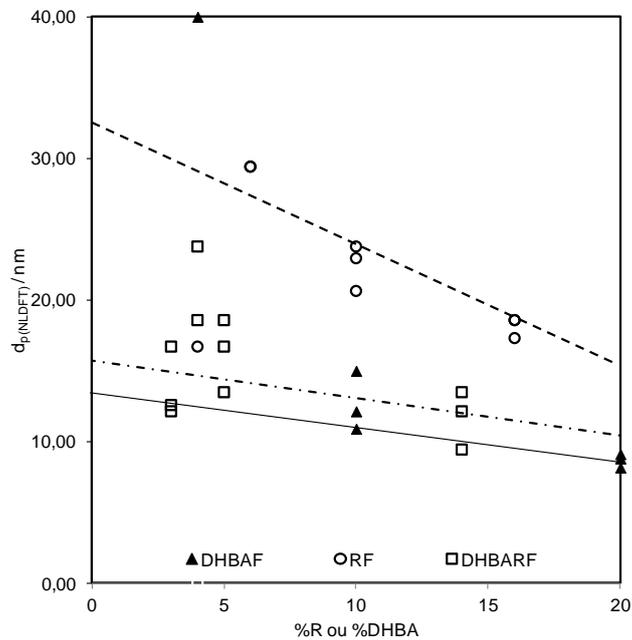


Figura 3.23: Diâmetro de poro determinado por aplicação da teoria “*Non-Local Density Functional Theory*” (NLDFT) para as amostras de aerogéis orgânicos.

Tabela 3.1: Parâmetros estruturais obtidos da análise pelos métodos BET, α_s , BJH e NLDFT das isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K nas amostras de aerogéis orgânicos DHBAF.

Amostra	BET		α_s	BJH		NLDFT	
	A_{BET} / m^2g^{-1}	C	A_s / m^2g^{-1}	$d_{p(mes.)} / nm$	$V_{T(mes.)} / cm^3g^{-1}$	$d_{p(mes.)} / nm$	$V_{T(mes.)} / cm^3g^{-1}$
DHBAF/H4	557	158	532	> 40	1,22	> 40	1,33
DHBAF/H10	536	120	531	8,87	0,68	10,90	0,79
DHBAF/H20	678	146	676	6,29	0,64	8,80	0,77
DHBAF/Fe10	802	116	798	11,50	1,26	14,99	1,39
DHBAF/Fe20	698	126	696	6,27	0,69	8,16	0,81
DHBAF/Ni10	598	133	595	9,62	0,85	12,13	0,92
DHBAF/Ni20	737	101	738	7,79	0,96	9,11	1,06

Tabela 3.2: Parâmetros estruturais obtidos da análise pelos métodos BET, α_s , BJH e NLDFT das isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K nas amostras de aerogéis orgânicos DHBARF.

Amostra	BET		α_s	BJH		NLDFT	
	A_{BET} / m^2g^{-1}	C	A_s / m^2g^{-1}	$d_{p(mes.)} / nm$	$V_{T(mes.)} / cm^3g^{-1}$	$d_{p(mes.)} / nm$	$V_{T(mes.)} / cm^3g^{-1}$
DHBARF/H (3/7)	816	120	809	9,69	1,18	12,13	1,28
DHBARF/H (4/6)	850	103	844	14,13	2,11	17,30	2,19
DHBARF/H (5/5)	717	171	711	12,59	1,07	13,48	1,19
DHBARF/H (14/6)	646	100	641	8,91	0,87	9,43	0,99
DHBARF/Fe (3/7)	922	110	914	14,07	1,69	16,70	1,81
DHBARF/Fe (4/6)	849	108	843	21,62	2,61	23,77	2,63
DHBARF/Fe (5/5)	890	114	885	15,96	2,12	18,57	2,24
DHBARF/Fe (14/6)	790	113	780	9,66	1,16	12,13	1,24
DHBARF/Ni (3/7)	703	107	699	10,51	1,21	12,57	1,27
DHBARF/Ni (4/6)	866	102	858	31,83	2,37	18,57	2,43
DHBARF/Ni (5/5)	794	107	789	16,06	1,91	16,70	1,99
DHBARF/Ni (14/6)	820	111	823	11,42	2,53	13,48	2,75

Tabela 3.3: Parâmetros estruturais obtidos da análise pelos métodos BET, α_s , BJH e NLDFT das isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K nas amostras de aerogéis orgânicos RF e RIF.

Amostra	BET		α_s	BJH		NLDFT	
	A_{BET} / m^2g^{-1}	C	A_S / m^2g^{-1}	$d_{p(mes.)} / nm$	$V_{T(mes.)} / cm^3g^{-1}$	$d_{p(mes.)} / nm$	$V_{T(mes.)} / cm^3g^{-1}$
RIF	207	39	201	>40	0,65	>40	0,51
RF/H4	619	85	612	>40	5,00	>40	4,36
RF/H10	619	95	609	13,67	2,15	16,70	2,59
RF/H16	611	92	605	21,48	2,40	23,77	2,38
RF/H20	699	98	704	16,02	2,54	18,57	2,54
RF/Fe6	592	103	587	>40	3,91	>40	2,06
RF/Fe10	678	108	670	26,34	3,84	29,41	3,63
RF/Fe16	640	93	636	18,30	2,92	20,63	2,84
RF/Fe20	685	102	548	14,61	2,13	17,30	2,03
RF/Ni6	564	94	558	>40	3,74	>40	3,43
RF/Ni10	613	110	612	26,23	3,51	29,41	3,35
RF/Ni16	627	92	621	18,39	2,27	22,94	2,24
RF/Ni20	615	93	617	16,03	2,33	18,57	2,30

3.2. Caracterização dos Aerogéis de Carbono

3.2.1. Caracterização Química por Análise Elementar

Para uma selecção de amostras de aerogéis de carbono preparadas, realizou-se a análise elementar para a determinação da quantidade de C, H, N e S. Pela diferença entre a massa total (100%) e o somatório das contribuições de elementos CHNS foi possível determinar uma aproximação do valor da percentagem de oxigénio. Nas tabelas 3.4 e 3.5, apresentam-se os valores obtidos a partir da análise elementar em amostras do tipo DHBAF e DHBARF e RF e RIF, respectivamente.

Dos resultados da análise elementar constata-se ser possível preparar aerogéis de carbono com um elevado teor de carbono, mantendo uma estrutura regular. Importa destacar a não quantificação de hidrogénio, indicando uma percentagem presente que se encontra abaixo do limite de detecção do analisador elementar. No caso do nitrogénio e enxofre a não quantificação observada corresponde ao esperado uma vez que não existe nitrogénio e enxofre na estrutura química dos reagentes utilizados (excepto nitrogénio no RIF). No caso dos aerogéis contendo metais, a quantidade de oxigénio não pode ser obtida por diferença, devido à não quantificação de metais por esta técnica. Nota-se, contudo, que no caso dos aerogéis do tipo DHBAF e DHBARF, e comparando amostras com a mesma percentagem de sólidos, o teor em carbono é mais baixo na presença de metais, como seria de esperar com base nas maiores massas atómicas de Fe e Ni comparadas com C. Da mesma forma, o teor em carbono é ligeiramente mais baixo no caso das amostras contendo Ni que tem massa atómica maior que Fe.

3.4: Composição elementar das amostras de aerogéis de carbono de DHBAF e DHBARF.

Amostra	Análise Elementar / (% m)				
	C	H	N	S	O ¹³
DHBAF/H4	84,84	(a)	0,00	0,00	~ 15,16
DHBAF/H10	82,45	(a)	0,00	0,00	~ 17,55
DHBAF/H4-1223	88,57	(a)	0,00	0,00	~ 11,43
DHBAF/H4 (AC)	87,96	(a)	0,00	0,00	~ 12,04
DHBAF/H20	90,54	(a)	0,00	0,00	~ 9,46
DHBAF/Fe10	79,52	(a)	0,00	0,00	n.d
DHBAF/Fe20	83,56	(a)	0,00	0,00	n.d
DHBAF/Ni10	73,57	(a)	0,00	0,00	n.d
DHBAF/Ni20	82,81	(a)	0,00	0,00	n.d
DHBARF/H (14/6)	92,83	(a)	0,00	0,00	~ 7,17
DHBARF/H (5/5)	85,50	(a)	0,00	0,00	~ 14,50
DHBARF/H (4/6)	97,85	(a)	0,00	0,00	~ 2,15
DHBARF/Fe (5/5)	84,97	(a)	0,00	0,00	n.d
DHBARF/Fe (14/6)	89,32	(a)	0,00	0,00	n.d
DHBARF/Ni (5/5)	83,57	(a)	0,00	0,00	n.d
DHBARF/Ni (14/6)	84,51	(a)	0,00	0,00	n.d

(a) menor que o limite de detecção; n.d = não determinado;

3.5: Composição elementar das amostras de aerogéis de carbono RF e RIF.

Amostra	Análise Elementar / (% m)				
	C	H	N	S	O ¹³
RIF	82,84	(a)	2,25	0,00	~ 14,91
RF/H4	83,72	(a)	0,00	0,00	~ 16,28
RF/H16	93,92	(a)	0,00	0,00	~ 6,08
RF/H20	91,57	(a)	0,00	0,00	~ 8,43
RF/Fe6	82,49	(a)	0,00	0,00	n.d
RF/Fe16	91,08	(a)	0,00	0,00	n.d
RF/Fe20	88,74	(a)	0,00	0,00	n.d
RF/Ni6	88,59	(a)	0,00	0,00	n.d
RF/Ni16	91,19	(a)	0,00	0,00	n.d
RF/Ni20	88,81	(a)	0,00	0,00	n.d

(a) menor que o limite de detecção; n.d = não determinado;

¹³ Obtido pela diferença.

3.2.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier em Aerogéis de Carbono

Os espectros FTIR representativos para as amostras de aerogéis de carbono do tipo DHBAF/H, DHBARF/H, RF/H e RIF, podem ser visualizados nas figuras 3.24, 3.25, 3.26 e 3.27, respectivamente. No anexo 4 são mostrados os restantes espectros que complementam o estudo efectuado.

A interpretação dos resultados para as amostras de aerogéis de carbono foi realizada de forma semelhante ao já descrito para os aerogéis orgânicos. Neste caso foi usado o artigo publicado por Kuhn *et al* [307] e o software online KnowItAll[®] da Biorad[®] como base para a análise dos espectros.

Aerogéis de Carbono DHBAF

A análise dos espectros relativos às amostras de carbono do tipo DHBAF, apresentados na figura 3.24 e em anexo 4 permitiu identificar para todas as amostras uma banda de elevada intensidade compreendida entre 3500 e 3200 cm^{-1} atribuída a vibrações ν (O-H) dos grupos hidroxilo, resultantes das moléculas de formaldeído e ácido 2,4-dihidroxibenzóico.

Adicionalmente foi possível identificar pequenas bandas a ~ 2942 , ~ 2874 e $\sim 1479 \text{ cm}^{-1}$, que se encontram associadas a vibrações de ν (C-H) provenientes dos grupos de metileno e uma banda de elevada intensidade a $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ que evidencia a presença de vibrações de alongação características do esqueleto de anéis aromáticos provenientes da molécula de ácido 2,4-dihidroxibenzóico.

Foram ainda identificadas bandas na região de $\sim 1687 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1287 \text{ cm}^{-1}$ associadas a vibrações de ν (C=O) igualmente provenientes da molécula de ácido 2,4-dihidroxibenzóico. A presença de grupos álcool e éter foi evidenciada pelas bandas compreendidas entre $1350\text{-}1222 \text{ cm}^{-1}$ (δ (O-H)) e $1125\text{-}1090 \text{ cm}^{-1}$ (ν (C-O-C)), respectivamente. Nas referidas amostras podem também ser observadas vibrações δ (C-H) resultantes dos grupos metileno a um número de onda de $\sim 780 \text{ cm}^{-1}$. De notar, para todas as amostras de aerogéis de carbono livres de metal e dopados com Fe e Ni, a similariedade obtida para todos os modos de vibrações dos grupos funcionais detectados nas diferentes

percentagens de precursor utilizado. Este comportamento confirma a inexistência de qualquer efeito da presença de partículas metálicas na estrutura do aerogel.

A análise dos espectros relativos às amostras de carbono do tipo DHBAF/H4-1223 e DHBAF/H4 (AC), apresentados na figura 3.24, permite concluir que o efeito do aumento da temperatura de carbonização e activação física leva à obtenção de amostras com uma concentração de grupos funcionais menor, que se traduz no aparecimento de bandas de reduzida intensidade.

Aerogéis de Carbono DHBARF

Nos espectros relativos às amostras de carbono do tipo DHBARF, apresentados na figura 3.25 e em anexo 4 foi possível identificar para todas as amostras uma banda de elevada intensidade compreendida entre 3500 e 3200 cm^{-1} atribuída a vibrações ν (O-H) dos grupos hidroxilo, resultantes da incorporação dos dois monómeros (moléculas de ácido 2,4-dihidroxibenzóico e resorcinol) e das moléculas de formaldeído.

Para todas as amostras de carbono do tipo DHBARF, os espectros obtidos apresentam ao nível das bandas presentes um comportamento análogo aos espectros obtidos para as amostras de carbono do tipo DHBAF. Constatase que a junção dos dois precursores (nas amostras de aerogéis de carbono livres de metal e dopados com Fe e Ni) em nada alterou a intensidade das bandas relativas aos diferentes modos vibracionais. O efeito da presença de metais no aerogel de carbono do tipo DHBARF é igualmente ténue.

Aerogéis de Carbono RF e RIF

Da análise dos espectros relativos às amostras do tipo RF e RIF, apresentados na figura 3.26 e 3.27, respectivamente, e em anexo 4, é visível para todas as amostras uma banda de elevada intensidade compreendida entre 3500 e 3200 cm^{-1} atribuída a vibrações ν (O-H) dos grupos hidroxilo, resultantes das moléculas de formaldeído e resorcinol. Para todas as amostras

do tipo RF e RIF, podemos observar os modos vibracionais (δ (O-H)), ν (C-O-C), δ (C-H)), semelhantes aos anteriormente referenciados. Estas bandas divergem pontualmente em intensidade e número de onda a que ocorrem. No caso da amostra de carbono RIF é também visível a presença de bandas a $\sim 3459\text{ cm}^{-1}$ e a $\sim 1409\text{ cm}^{-1}$, características de vibrações de alongação e flexão, respectivamente, indicativas da presença de uma ligação uretano como referenciado por Leventis *et al* [303]. Observando os resultados obtidos nas amostras de carbono do tipo RF livre de metal e dopadas com Fe e Ni, parece pouco evidente o efeito do aumento da concentração do precursor, resultado da elevada similariedade entre os diferentes espectros obtidos.

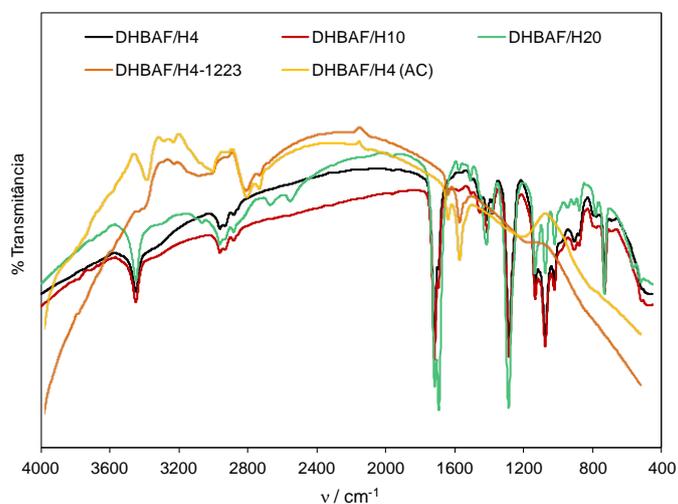


Figura 3.24: Espectros de FTIR para as amostras de aerogéis de carbono DHBAF/H.

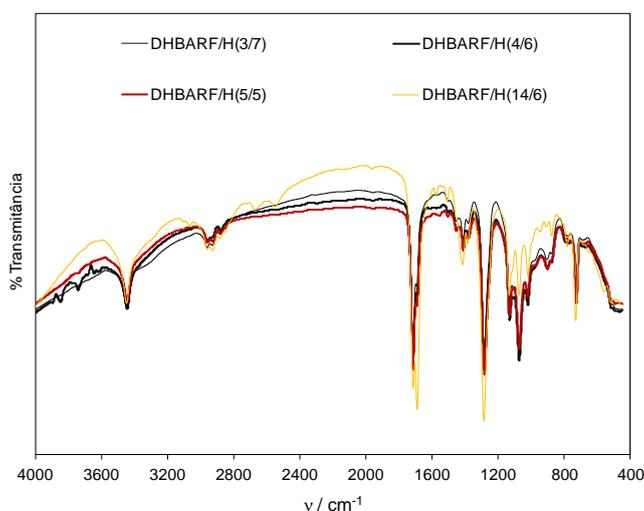


Figura 3.25: Espectros de FTIR para as amostras de aerogéis de carbono DHBARF/H.

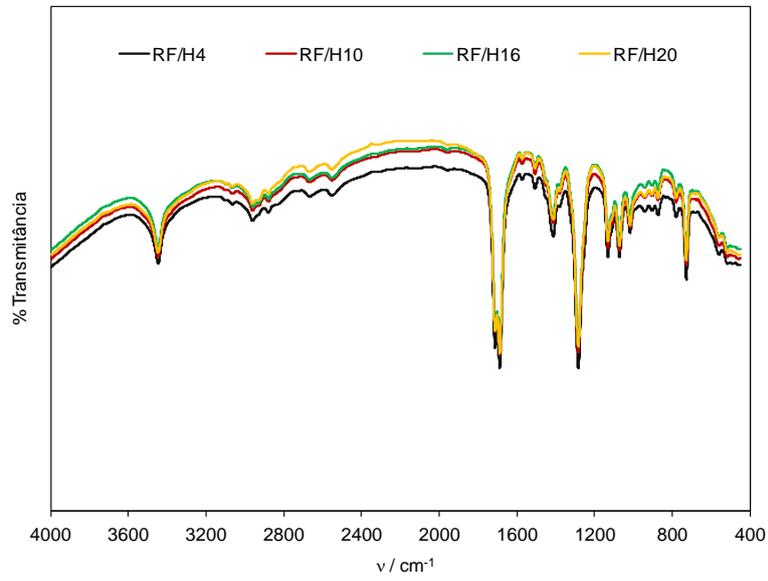


Figura 3.26: Espectros de FTIR para as amostras de aerogéis de carbono RF/H.

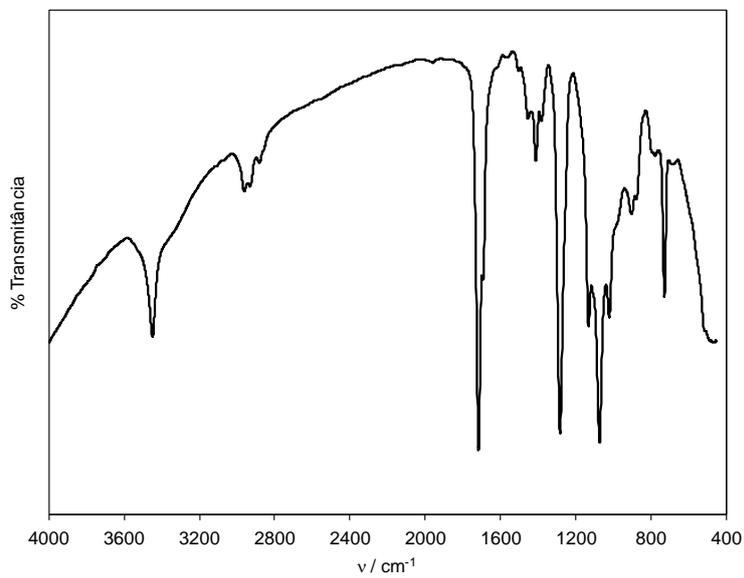


Figura 3.27: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono RIF.

3.2.3. Caracterização Microestrutural

Os difractogramas das amostras DHBAF/H, DHBARF/H, DHBAF/Fe, DHBARF/Fe, DHBAF/Ni, DHBARF/Ni, RF/H, RF/Fe, RF/Ni e RIF encontram-se representados nas figuras 3.28 a 3.37. De acordo com os resultados apresentados é possível identificar para o caso das amostras do tipo DHBAF/H, DHBARF/H, RF/H e RIF duas bandas largas características dos materiais de carbono a $2\theta \sim 22^\circ$ e $2\theta \sim 43^\circ$, resultantes de reflexões dos planos (002) e (10 l), respectivamente. No caso das amostras do tipo DHBAF e DHBARF dopadas com Fe e Ni são visíveis a presença de picos de difracção que correspondem à presença de metais e óxidos de metais. Apesar dos referidos picos de difracção dificultarem a identificação das duas bandas características dos materiais de carbono, é ainda visível o perfil das mesmas, indicando que a estrutura aromática se mantém. Os resultados obtidos encontram-se de acordo com o trabalho científico divulgado por Maldonado-Hódar *et al* [71]. Na tentativa de identificar os tipos de óxidos presentes realizou-se uma análise comparativa entre os picos dos difractogramas presentes no actual trabalho e os picos reportados por outros autores. No caso das amostras de DHBAF/Fe e DHBARF/Fe, foi possível identificar picos de difracção a $2\theta \sim 35,6^\circ$ e $2\theta \sim 57,2^\circ$ que correspondem à presença de Fe_2O_3 e um pico de difracção a $2\theta \sim 43,4^\circ$ que corresponde à presença de partículas metálicas de Fe. Adicionalmente foi possível verificar que o pico de difracção a $2\theta \sim 35,6^\circ$ é análogo ao valor teórico ($2\theta \sim 35,6^\circ$) encontrado na base de dados incluída no *software* DIFFRACplus®. No caso das amostras de DHBAF/Ni e DHBARF/Ni, os picos de difracção a $2\theta \sim 37,1^\circ$ e $2\theta \sim 51,7^\circ$ correspondem à presença de NiO e o pico de difracção a $2\theta \sim 44,4^\circ$ corresponde à presença de partículas metálicas de Ni. À semelhança dos resultados obtidos para o caso das amostras dopadas com Fe, também o pico de difracção a $2\theta \sim 37,1^\circ$ é semelhante ao valor teórico ($2\theta \sim 37,2^\circ$). Resultados análogos encontram-se divulgados por Maldonado-Hódar *et al* [67] e Cotet *et al* [69], em aerogéis de carbono. Adicionalmente é possível observar que após um aumento da percentagem de DHBA na mistura reaccional nas amostras do tipo DHBAF e DHBARF, a identificação das duas bandas características dos materiais de carbono e respectivo pico de difracção característico da presença de Fe_2O_3 e NiO, tornam-se mais perceptíveis.

As amostras do tipo RF/Fe e RF/Ni apresentam igualmente o mesmo perfil, sendo que os picos existentes encontram-se associados a impurezas inorgânicas resultantes do processo de troca-iónica efectuado, sendo as mesmas mais evidentes em amostras com menor percentagem de sólidos.

As estimativas do espaçamento interplanar, d_{002} , do número de folhas aromáticas das microcristalites e dimensões das microcristalites, para cada amostra inscritos na tabela 3.6 são, respectivamente determinados através da aplicação das equações 1.12, 1.14, 1.15 e 1.16 apresentadas na introdução e da medição efectuada pelo programa de controlo do difractómetro do valor de θ da banda (002) e dos valores da largura a meia altura das bandas.

Em relação ao espaçamento interplanar (d_{002}) é possível observar que os aerogéis de carbono DHBAF, DHBARF e RF livres de metal e dopados com Fe e Ni apresentam valores compreendidos entre 0,37 e 0,39, 0,37 e 0,40 e 0,37 e 0,41 nm, respectivamente. A elevada similaridade obtida entre cada tipo de amostra revela que a presença de Fe e Ni não altera significativamente a determinação do espaçamento interplanar.

No que respeita à altura das microcristalites (L_c), observa-se algumas diferenças entre amostras, os valores variando entre 0,95 e 1,29 nm, 0,83 e 1,49 nm e entre 0,99 e 1,94 nm, para as amostras do tipo DHBAF, DHBARF e RF livres de metal e dopados com Fe e Ni, respectivamente. Resultados similares foram obtidos por Maldonado-Hódar *et al* [71] em aerogéis de carbono do tipo RF dopados com diferentes tipos de metais. Em relação à largura das microcristalites (L_a) verifica-se que a variação entre amostras é maior quando comparada com a altura. Para os aerogéis de carbono livre de metal e dopados com Fe e Ni do tipo DHBAF esta varia entre 3,27 e 5,36 nm, no caso das amostras do tipo DHBARF varia entre 2,88 e 4,50 nm e para as amostras do tipo RF varia entre 2,58 e 6,46 nm. Os valores determinados são coerentes com os valores determinados por Cotet *et al* [74].

A estimativa do número médio de folhas aromáticas para cada microcristalite nos aerogéis de carbono DHBAF, DHBARF e RF livres de metal e dopados com Fe e Ni apresentam valores compreendidos entre 2,50 e 3,41, 2,27 e 3,97 e 2,58 e 4,75, respectivamente. Em termos gerais os resultados indicam que o maior número médio de folhas aromáticas para cada microcristalite encontra-se associado aos aerogéis de carbono do tipo RF.

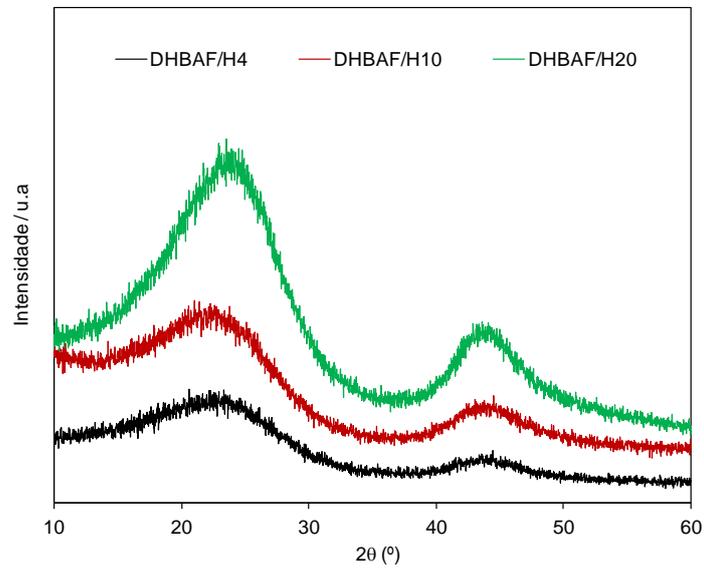


Figura 3.28: Difractogramas de raios X das amostras de aerogéis de carbono DHBAF/H.

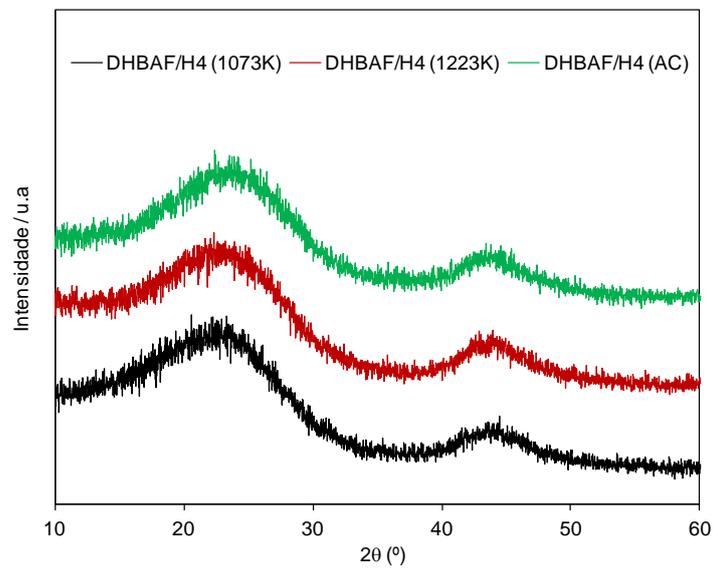


Figura 3.29: Difractogramas de raios X das amostras de aerogéis de carbono DHBAF/H4 (1073K), DHBAF/H4-1223 e DHBAF/H4 (AC).

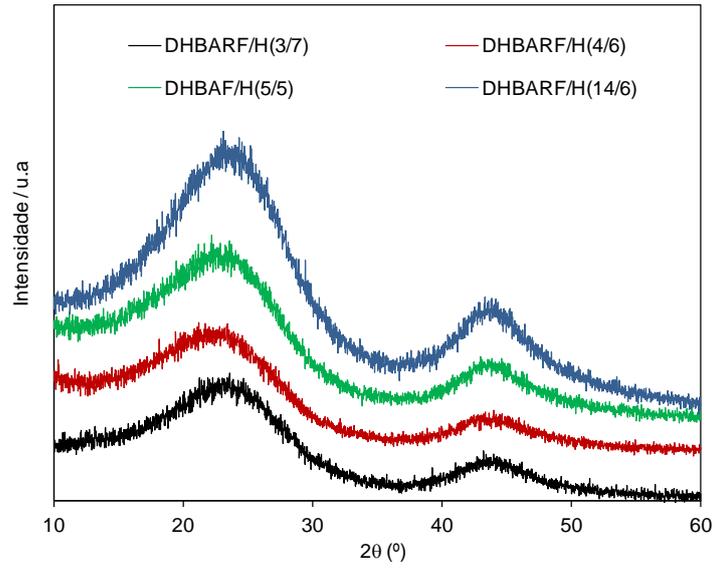


Figura 3.30: Difractogramas de raios X das amostras de aerogéis de carbono DHBARF/H.

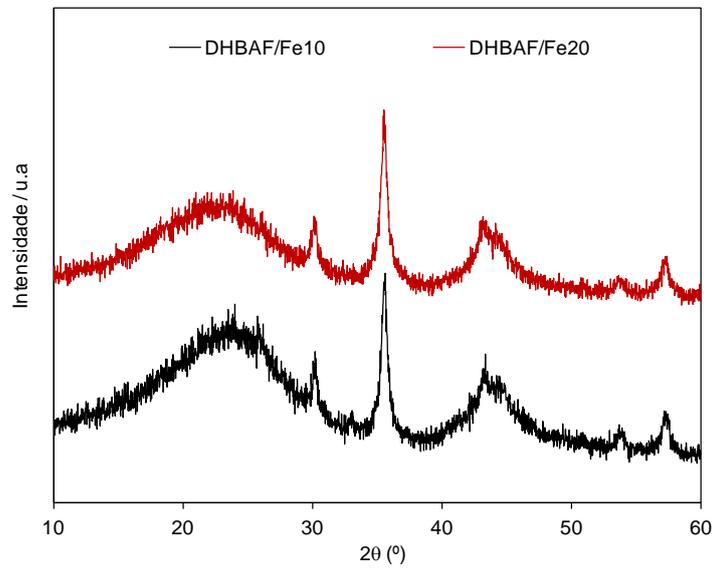


Figura 3.31: Difractogramas de raios X das amostras de aerogéis de carbono DHBAF/Fe.

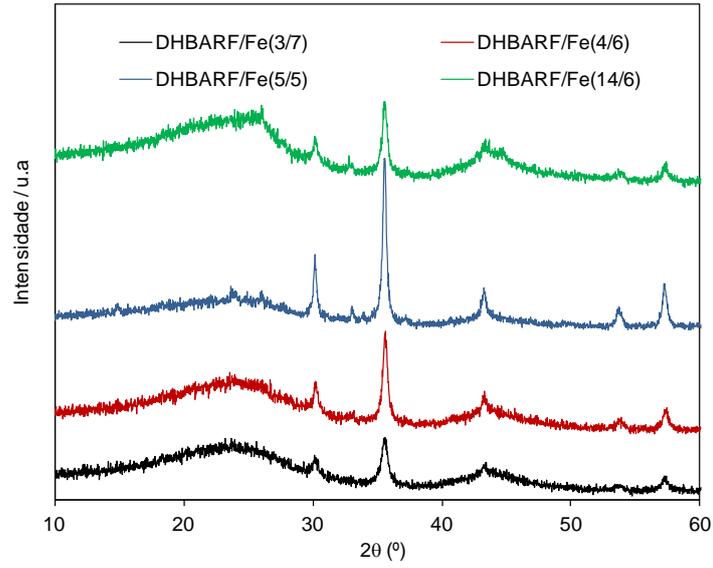


Figura 3.32: Difractogramas de raios X das amostras de aerogéis de carbono DHBARF/Fe.

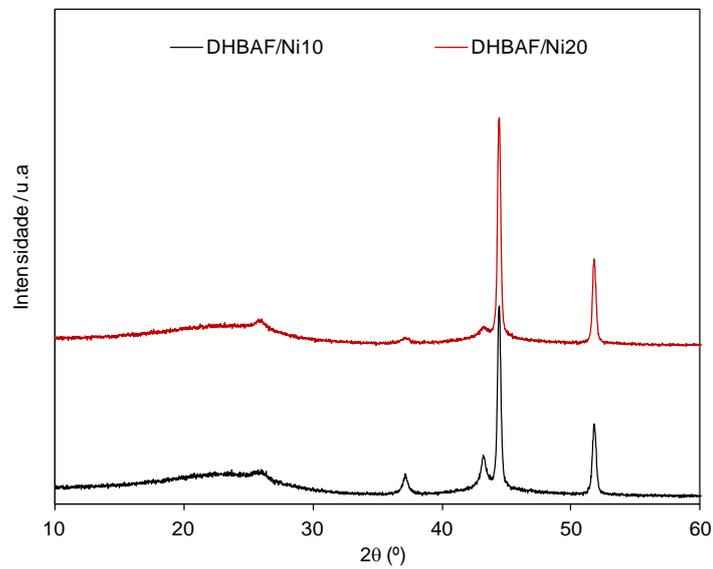


Figura 3.33: Difractogramas de raios X das amostras de aerogéis de carbono DHBAF/Ni.

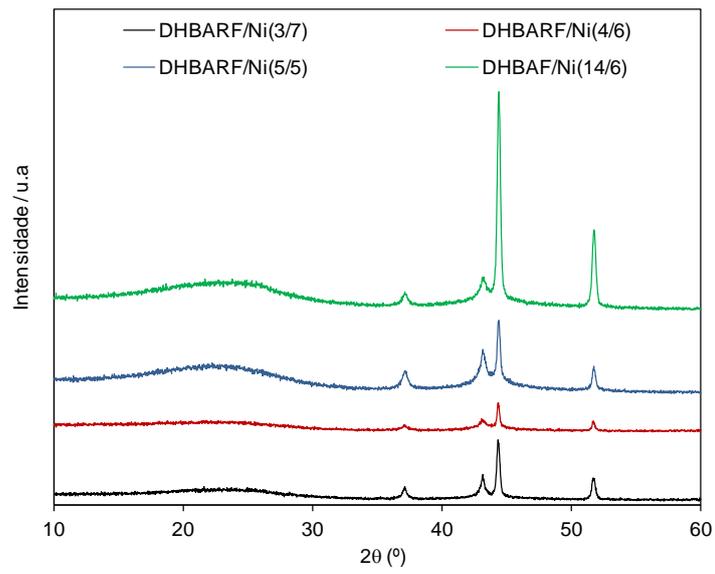


Figura 3.34: Difractogramas de raios X das amostras de aerogéis de carbono DHBARF/Ni.

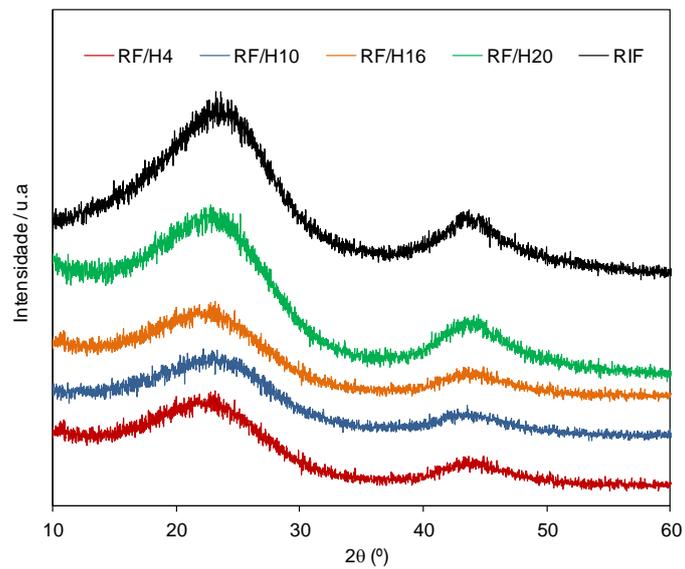


Figura 3.35: Difractogramas de raios X das amostras de aerogéis de carbono RF/H e RIF.

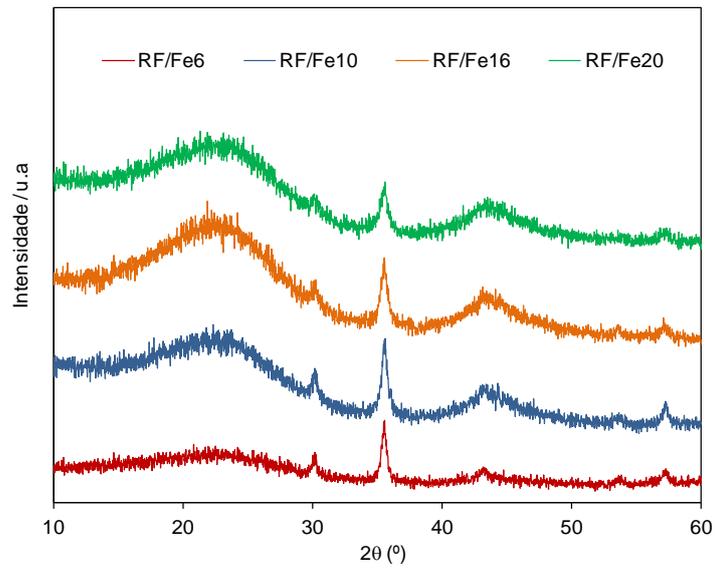


Figura 3.36: Difractogramas de raios X das amostras de aerogéis de carbono RF/Fe.

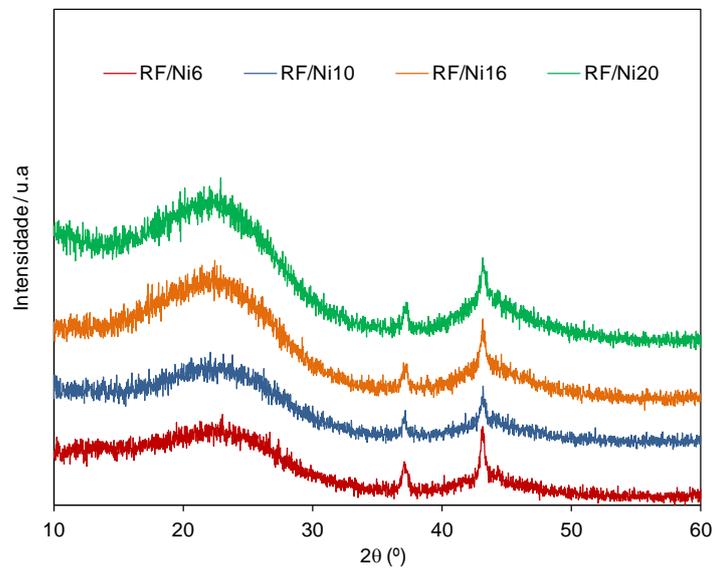


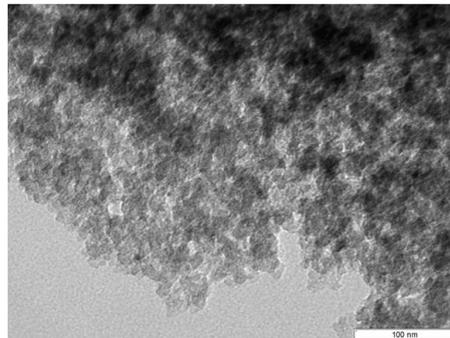
Figura 3.37: Difractogramas de raios X das amostras de aerogéis de carbono RF/Ni.

Tabela 3.6: Parâmetros obtidos, por aplicação da Lei de Bragg e da Equação de Scherrer, aos difractogramas das amostras de aerogéis de carbono DHBAF, DHBARF, RF e RIF.

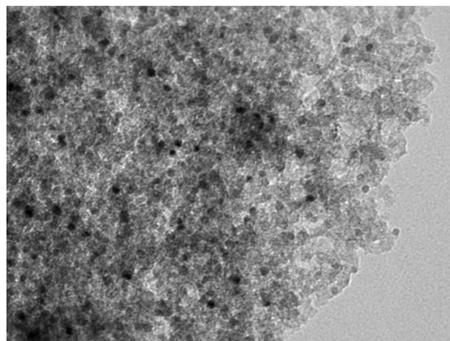
Amostra	d_{002} / nm	$L_{c(nm)}$ / nm	$L_{a(nm)}$ / nm	$N_p(L_c/d_{002})$
DHBAF/H4	0,39	1,03	4,90	2,65
DHBAF/H4-1223K	0,38	0,95	4,47	2,50
DHBAF/H4 (AC)	0,39	1,04	4,62	2,67
DHBAF/H10	0,39	1,01	3,43	2,57
DHBAF/H20	0,38	1,02	3,27	2,70
DHBAF/Fe10	0,37	1,02	4,59	2,74
DHBAF/Fe20	0,39	0,97	5,36	2,51
DHBAF/Ni10	0,38	1,12	3,67	2,93
DHBAF/Ni20	0,38	1,29	3,86	3,41
DHBARF/H (3/7)	0,38	1,03	3,19	2,73
DHBARF/H (4/6)	0,39	1,04	3,53	2,68
DHBARF/H (5/5)	0,38	1,03	3,63	2,69
DHBARF/H (14/6)	0,38	1,49	2,88	3,97
DHBARF/Fe (3/7)	0,37	0,97	3,85	2,62
DHBARF/Fe (4/6)	0,37	1,04	4,50	2,79
DHBARF/Fe (5/5)	0,37	0,83	3,45	2,27
DHBARF/Fe (14/6)	0,37	1,09	3,88	2,93
DHBARF/Ni (3/7)	0,39	1,32	4,00	3,43
DHBARF/Ni (4/6)	0,40	1,07	3,86	2,71
DHBARF/Ni (5/5)	0,39	1,03	3,80	2,63
DHBARF/Ni (14/6)	0,38	1,00	3,44	2,60
RIF	0,38	1,07	2,14	2,85
RF/H4	0,38	1,21	5,49	3,20
RF/H10	0,38	1,03	4,81	2,70
RF/H16	0,39	1,08	4,34	2,77
RF/H20	0,38	0,99	3,13	2,58
RF/Fe6	0,41	1,94	3,73	4,75
RF/Fe10	0,38	1,01	6,46	2,61
RF/Fe16	0,39	1,08	5,29	2,78
RF/Fe20	0,39	1,03	4,66	2,64
RF/Ni6	0,39	1,21	3,60	3,14
RF/Ni10	0,37	1,08	3,47	2,92
RF/Ni16	0,39	1,01	3,37	2,57
RF/Ni20	0,39	1,05	3,40	2,71

A microestrutura dos aerogéis de carbono do tipo DHBAF foi analisada através da microscopia electrónica de transmissão (TEM). Uma selecção de micrografias podem ser visualizadas na figura 3.38, uma vez que os resultados obtidos apresentaram uma elevada semelhança em todas as micrografias independentemente da percentagem total de sólidos. O mesmo foi patente nas amostras livre de metal e dopadas com Fe e Ni.

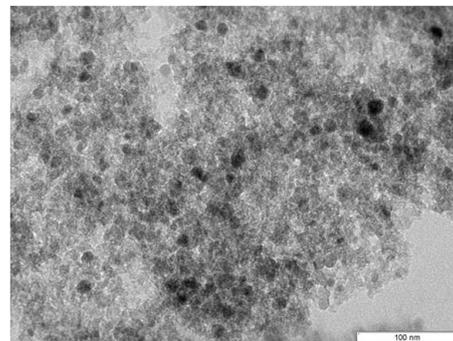
As micrografias electrónicas de transmissão dos aerogéis de carbono livre de metal e dopadas com Fe e Ni mostram estruturas altamente aglomeradas constituídas por pequenas partículas com um diâmetro próximo de 12 nm. Da análise das micrografias dos aerogéis de carbono dopados com Fe e Ni, ressalta-se a distribuição uniforme das pequenas partículas semi-esféricas e esféricas, respectivamente, sob a forma de nanopartículas, sugerindo que os metais se encontram ancorados à estrutura porosa. Resultados similares encontram-se reportados por vários autores [69, 77], sugerindo que a dispersão homogénea é fortemente influenciada pela temperatura de carbonização.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.38: Micrografias electrónicas de transmissão dos aerogéis de carbono: (a) livre de metal; (b) dopado com Fe; (c) dopado com Ni.

3.2.4. Caracterização Estrutural dos Aerogéis de Carbono

3.2.4.1. Análise Qualitativa das Isotérmicas de Adsorção de Nitrogénio dos Aerogéis de Carbono

A caracterização por adsorção de nitrogénio a 77K permitiu complementar a caracterização dos aerogéis de carbono com a determinação dos parâmetros estruturais, permitindo desta forma uma melhor compreensão da estrutura de todos os materiais de carbono produzidos. As isotérmicas das amostras representativas e obtidas a uma temperatura de carbonização de 1073K podem ser observadas nas figuras 3.39 a 3.41, 3.42 a 3.44, 3.45 a 3.47 e 3.48 para as amostras de DHBAF, DHBARF, RF e RIF, respectivamente. As isotérmicas das amostras DHBAF/H4-1223K e DHBAF/H4 (AC) podem ser observadas nas figuras 3.49.

As restantes isotérmicas encontram-se apresentadas em anexo 5. A caracterização de todos os aerogéis de carbono, por adsorção de nitrogénio a 77K realizada neste trabalho revelou segundo a IUPAC [7] estarmos perante isotérmicas com características tanto do tipo I como do tipo IV, indicando a presença de microporosidade bem como de mesoporosidade. Considerando as amostras de DHBAF, DHBARF e RF, verifica-se a existência de ciclos de histerese do tipo H1, ou com características intermédias entre H1 e H2, consistente com a existência de poros de forma relativamente regular e com tamanho de poros de relativa uniformidade. Porém no caso da amostra de aerogel de carbono RIF, a isotérmica é mais complexa. Resultados similares foram obtidos por Mulik *et al* [93].

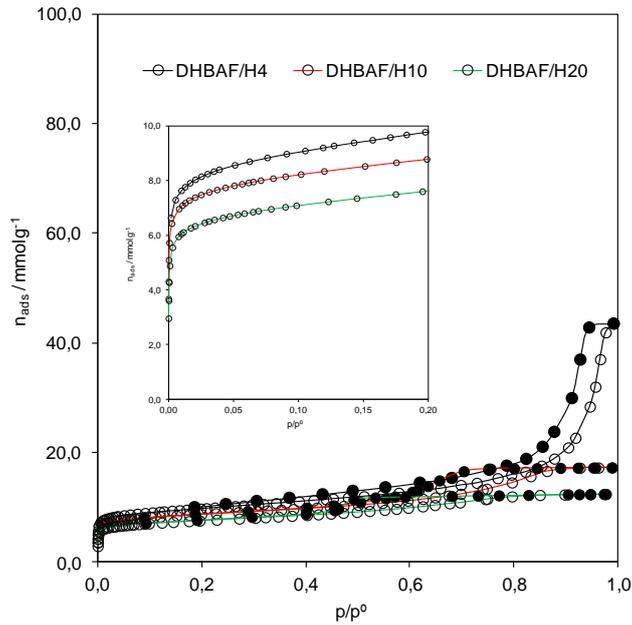


Figura 3.39: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogênio a 77K obtidas para as amostras de aerogéis de carbono DHBAF/H.

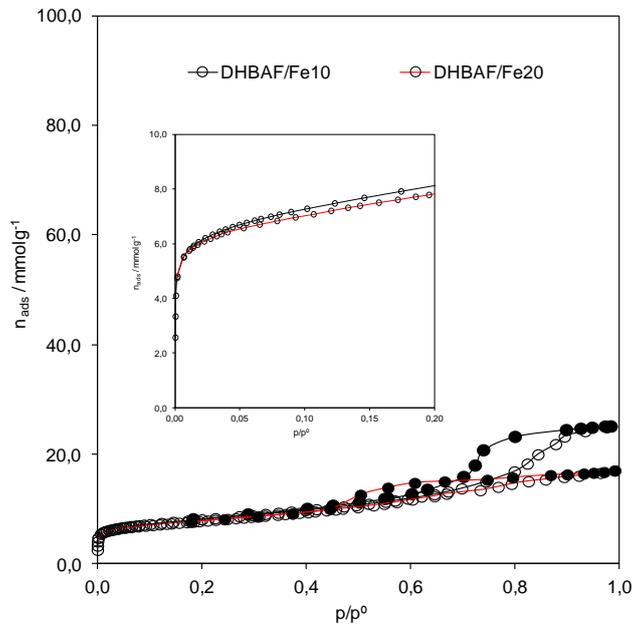


Figura 3.40: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogênio a 77K obtidas para as amostras de aerogéis de carbono DHBAF/Fe.

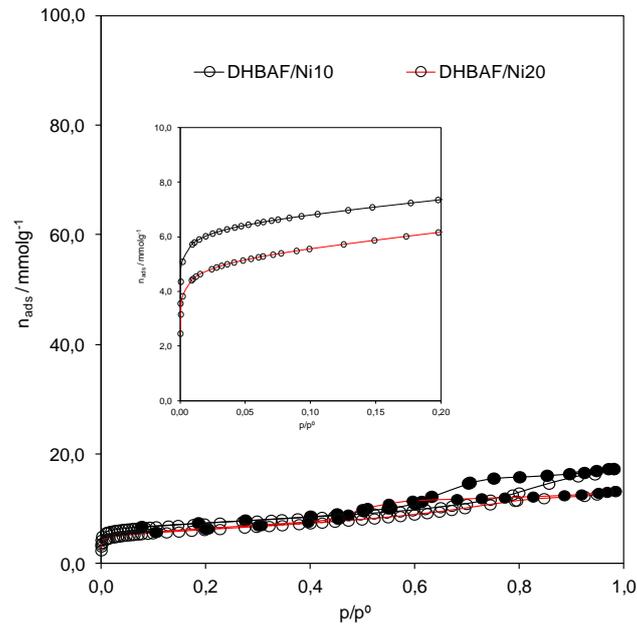


Figura 3.41: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K obtidas para as amostras de aerogéis de carbono DHBAF/Ni.

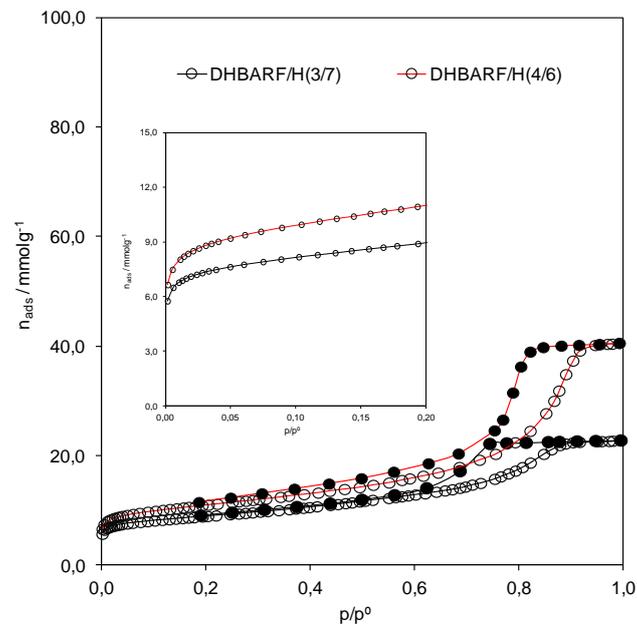


Figura 3.42: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K obtidas para as amostras de aerogéis de carbono DHBARF/H (3/7) e DHBARF/H (4/6).

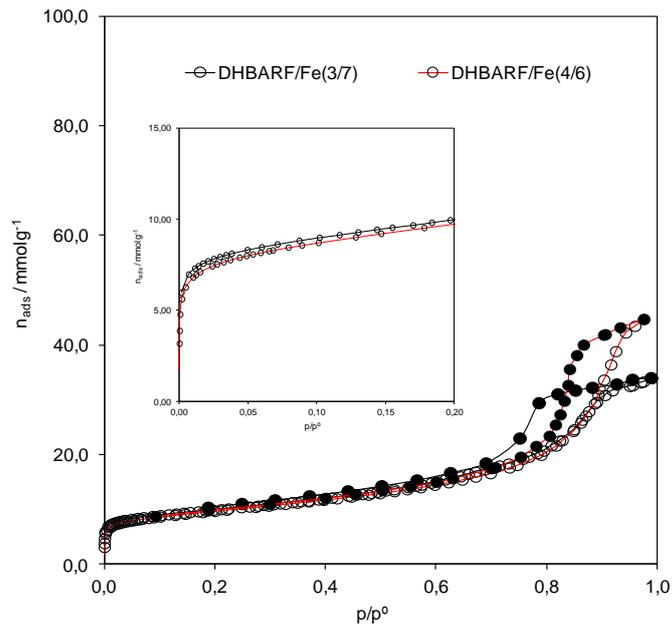


Figura 3.43: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K obtidas para as amostras de aerogéis de carbono DHBARF/Fe (3/7) e DHBARF/Fe (4/6).

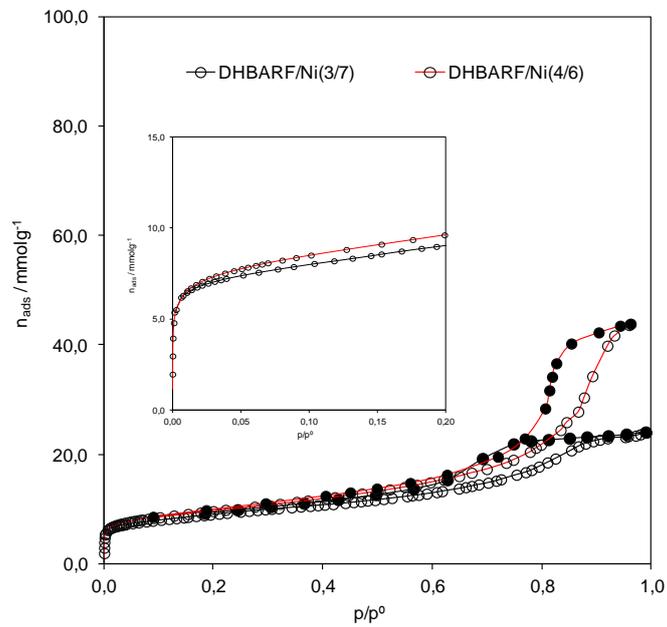


Figura 3.44: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K obtidas para as amostras de aerogéis de carbono DHBARF/Ni (3/7) e DHBARF/Ni (4/6).

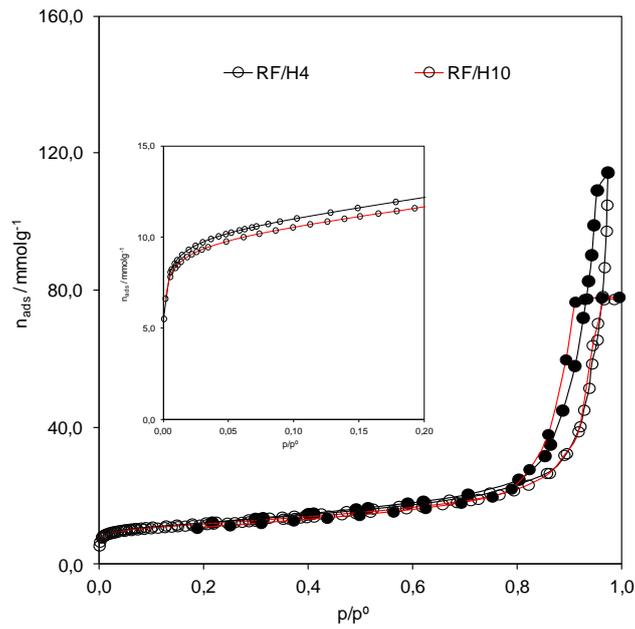


Figura 3.45: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogênio a 77K obtidas para as amostras de aerogéis de carbono RF/H4 e RF/H10.

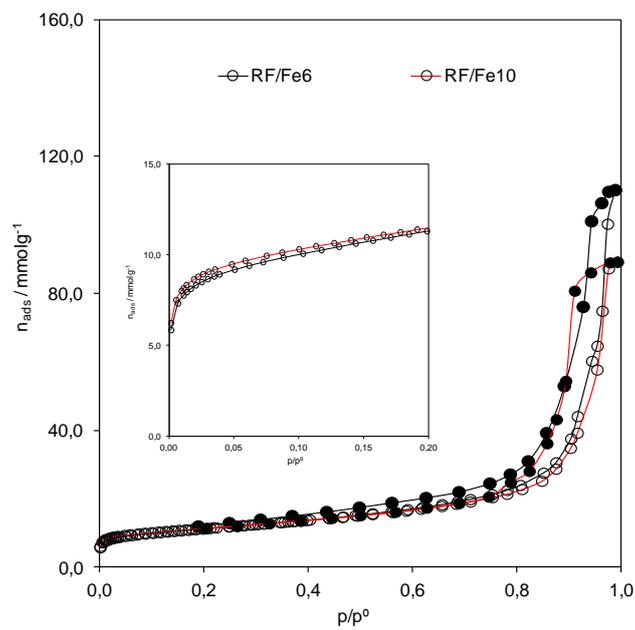


Figura 3.46: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogênio a 77K obtidas para as amostras de aerogéis de carbono RF/Fe6 e RF/Fe10.

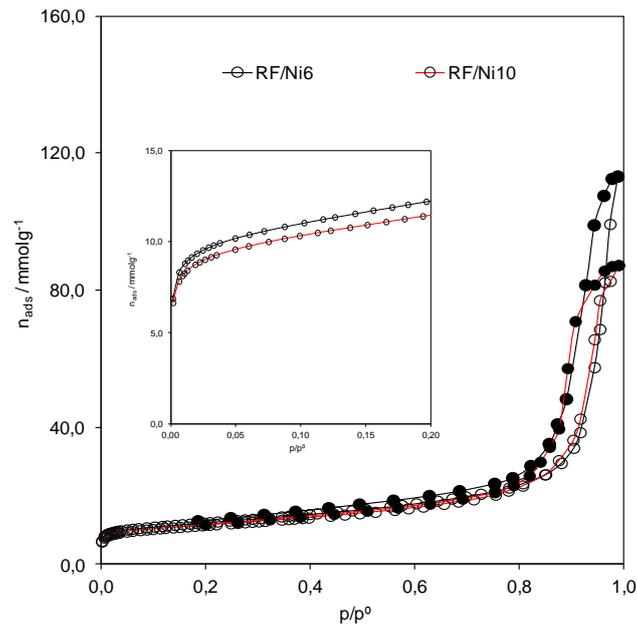


Figura 3.47: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogênio a 77K obtidas para as amostras de aerogéis de carbono RF/Ni6 e RF/Ni10.

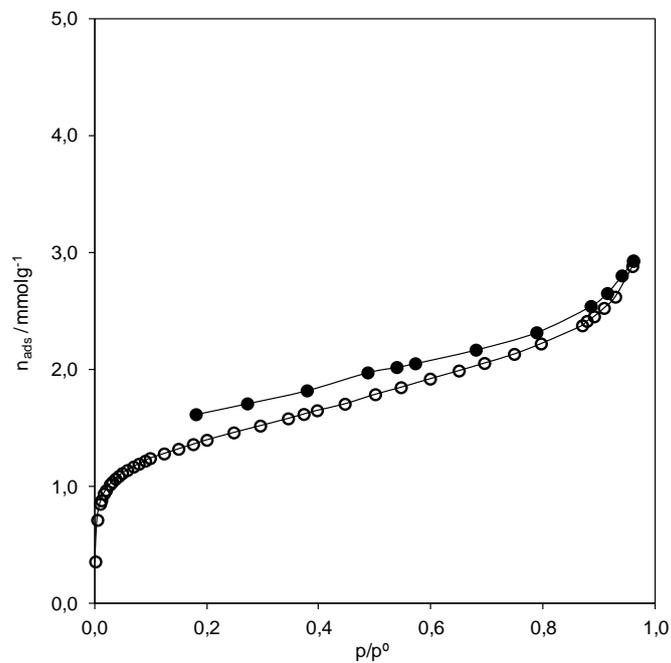


Figura 3.48: Isotérmica de adsorção/desadsorção de nitrogênio a 77K obtida na amostra de aerogel de carbono RIF.

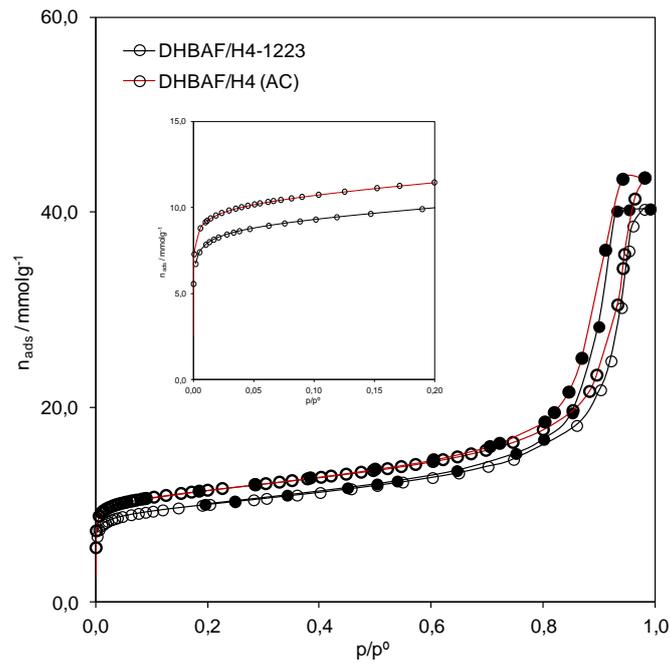


Figura 3.49: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K obtidas nas amostras de aerogéis de carbono do tipo DHBAF/H4-1223K e DHBAF/H4 (AC).

3.2.4.2. Determinação dos Parâmetros Estruturais dos Aerogéis de Carbono

As isotérmicas experimentais de adsorção de nitrogénio foram analisadas por meio do método Brunauer-Emmett-Teller (BET), equação de Dubinin-Radushkevich (DR) e α_s . No caso do α_s , utilizou-se como isotérmica de referência os dados publicados por Carrott *et al* [125] completando o ajuste com um polinómio de grau dez. As representações gráficas das figuras 3.50 a 3.57 mostram a evolução dos parâmetros experimentais em função da percentagem de DHBA e R, para as amostras de DHBAF, DHBARF e RF. Os parâmetros determinados por aplicação dos referidos métodos podem ser consultados nas tabelas 3.7, 3.8 e 3.9, para as amostras de DHBAF, DHBARF e RF e RIF, respectivamente.

Por aplicação do método BET, no caso das amostras de DHBAF e RF é possível observar que os valores da A_{BET} são compreendidos entre 486-798 m^2g^{-1} e 791-1083 m^2g^{-1} , respectivamente, e comparáveis com valores referenciados bibliograficamente [69, 116, 304]. Para o caso das amostras de DHBARF os valores da A_{BET} são compreendidos entre 649-949 m^2g^{-1} . Adicionalmente é possível observar que os valores de A_{BET} diminuem linearmente com a percentagem de sólidos utilizada na mistura reaccional. Para todos os casos a constante, C, apresenta valores elevados, o que indica que a curvatura inicial da isotérmica é acentuada e consistente com a existência de microporosidade.

Por aplicação do método α_s , é possível observar que a representação α_s não passa na origem o que indica a presença de microporos. No caso das amostras de DHBAF, DHBARF e RF os valores de V_{mic} são compreendidos entre 0,10-0,20, 0,13-0,19 e 0,12-0,21 cm^3g^{-1} , respectivamente. Todas as amostras evidenciam uma diminuição no volume microporoso com o aumento da percentagem de sólidos, sendo menos evidente para as amostras DHBARF. É possível ainda verificar que as amostras de DHBAF e RF são entre as amostras preparadas as que apresentam menor e maior volume microporoso, respectivamente. Em comparação com as amostras de aerogéis de carbono de forma livre de metal, os valores mais baixos de V_{mic} (apesar de pouco

significativo), mas com valores de A_{ext} (excepto no caso das amostras de DHBAF/Ni e DHBARF/Fe (4/6)) mais elevados, foram obtidos após introdução dos metais. Importa referir que no caso dos aerogéis de carbono, a área específica, A_s , corresponde à área externa aos microporos, sendo por isso inferior ao valor obtido pelo método BET. Para o caso das amostras de DHBAF, DHBARF e RF os valores da A_{ext} apresentam valores compreendidos entre 244-371, 311-597 e 438-656 m^2g^{-1} , respectivamente. É também possível observar que a tendência observada pela determinação da A_{ext} em função da percentagem de sólidos é a mesma encontrada pela determinação da A_{BET} .

De acordo com os resultados obtidos por aplicação da equação DR, é possível observar valores semelhantes das estimativas, A_{BET} e A_0 , na mesma gama de baixas pressões relativas. Confirma-se, desta forma, que, no caso de sólidos com microporosidade, A_0 , tal como A_{BET} , é apenas um valor aparente de área superficial. Justifica-se portanto seguir o procedimento habitualmente usado com outros sólidos microporosos de transformar a intersecção na origem da representação DR em volume microporoso V_0 . Para as amostras de DHBAF, DHBARF e RF os valores da V_0 apresentam valores compreendidos entre 0,20-0,31, 0,27-0,36 e 0,31-0,44 cm^3g^{-1} , respectivamente. Sem excepção, todos os valores de V_0 determinados por aplicação DR são superiores ao método α_s . De acordo com Carrott *et al* [105, 308], estes resultados em aerogéis de carbono poderão ser consequência de uma sobre estimativa, resultado da elevada área de superfície externa do aerogel de carbono.

Adicionalmente, foi possível determinar a E_0 característica do aerogel de carbono, sendo notório que os valores determinados são muito semelhantes entre as diferentes amostras preparadas e comparáveis com valores referência reportados por Carrott *et al* [308]. Observando o comportamento da E_0 em função da percentagem de sólidos presentes na mistura reaccional, é possível observar uma E_0 ligeiramente superior evidenciada para as amostras de DHBAF comparativamente com as amostras de DHBARF e RF. Apesar de pouco significativo observa-se que um aumento na percentagem de resorcinol na mistura reaccional conduz a uma diminuição na E_0 .

A largura média dos microporos, calculada a partir dos valores de E_0 estimada mostra uma largura compreendida entre 0,98-1,90, 1,24-1,97 e 1,66-2,01 nm, para as amostras de DHBAF, DHBARF e RF, respectivamente.

Salienta-se um aumento na largura dos microporos com o aumento da percentagem de sólidos apenas para as amostras do tipo DHBAF. De uma forma geral a introdução de metais introduz pouco efeito na determinação do volume e largura média dos microporos.

No caso da amostra de aerogel de carbono RIF observa-se por aplicação do método BET e α_s , que os parâmetros determinados apresentam um decréscimo acentuado por comparação com o respectivo aerogel orgânico, tal como observado por Mulik *et al* [93]. Por outro lado, o parâmetro C aumenta para um valor superior a 150, que é indicativo da presença de alguma microporosidade. Por aplicação do método α_s , é possível observar que a gama linear da representação α_s não passa pela origem, confirmando a presença de uma reduzida microporosidade na amostra RIF.

Por aplicação do método BET, no caso das amostras de DHBAF/H4-1223 e DHBAF/H4 (AC) é possível observar que os valores da A_{BET} são $811 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e $942 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, respectivamente. Importa realçar que para ambos os casos a constante, C, apresenta valores superiores, por comparação com a amostra de aerogel de carbono DHBAF/H4, o que indica que ambos os processos permite um aumento da microporosidade presente na estrutura do aerogel. A representação α_s , permitiu a determinação da área externa e volume microporoso, por determinação da melhor gama linear a baixas gamas de pressões relativas, respectivamente. A presença de uma maior microporosidade e estimativa do diâmetro de poro foram determinadas por aplicação da equação DR, sendo evidente, um aumento nos referidos parâmetros. Os resultados obtidos são coincidentes com os valores reportados por Hanzawa *et al* [118], que consideram que um processo de activação num período de 5 horas é a condição necessária para um aumento no volume microporoso e mesoporoso.

Para a determinação da distribuição do tamanho de poros recorreu-se à teoria do funcional de densidade (DFT), com recurso à variante “*Non-Local Density Functional Theory*” (NLDFT). As representações gráficas das figuras 3.56 e 3.57 mostram a evolução do diâmetro e volume de poro em função da percentagem de DHBA e R, respectivamente. As representações gráficas obtidas por aplicação do método encontram-se em anexo 6. Os parâmetros

determinados podem ser consultados nas tabelas 3.10, 3.11 e 3.12, para as amostras de DHBAF, DHBARF e RF e RIF, respectivamente.

Os resultados, mostram que os aerogéis de carbono DHBAF apresentam um volume mesoporoso e diâmetro médio de poro, compreendidos entre 0,44-1,50 cm^3g^{-1} e 5,30-40,00 nm, respectivamente, e que diminuem linearmente com o aumento da percentagem de sólidos. Tendência semelhante é observada no caso das amostras de RF, sendo que neste caso os valores de volume mesoporoso e diâmetro médio de poro são superiores aos valores apresentados pelas amostras de DHBAF. Neste caso o volume mesoporoso e diâmetro médio de poro encontram-se localizados entre 1,68-4,03 cm^3g^{-1} e 17,30-40,00 nm, respectivamente. No caso das amostras de DHBARF é possível observar que os parâmetros determinados encontram-se numa gama intermédia de valores. Considerando as amostras de aerogéis de carbono RF e por comparação com as amostras DHBAF e DHBARF, observa-se valores superiores de diâmetro de poro corroborante com a mudança no ciclo de histerese para valores de p/p^0 superiores. No mesmo sentido apontam os resultados obtidos por Fairén-Jiménez *et al* [60], Tamon *et al* [304] e Carrott *et al* [63] que concluíram que um aumento na percentagem de sólidos resulta em valores reduzidos de volume e largura dos mesoporosos.

Importa citar, que em todas as amostras de aerogéis de carbono de forma livre de metal e dopado com metal observa-se uma mudança no ciclo de histerese para valores de pressão relativa inferiores com o aumento da percentagem de sólidos na mistura reaccional. Estas evidências foram confirmadas pela mudança no diâmetro do poro, com diâmetros de poros mais reduzidos aquando da aplicação do método NLDFT.

Adicionalmente, é possível observar pela distribuição de tamanho de poros de algumas amostras dopadas com Fe e Ni, a presença de dois picos máximos. Parece razoável sugerir que um deles, provavelmente o mais intenso, é devido à mesoporosidade presente no polímero, mas com diâmetro ligeiramente inferior devido à contracção do monólito decorrida durante o processo de carbonização. O segundo pico poderá ser devido à nova mesoporosidade que surge como consequência da inclusão do metal.

Para o aerogel de carbono RIF, a curva de distribuição de tamanho de poros por aplicação do método NLDFT, evidenciou que o volume e diâmetro

médio da porosidade presentes na amostra não podem ser determinados porque se encontram para além dos limites do software NLDFT.

A comparação entre as curvas de distribuição de tamanho de poros por aplicação do métodos NLDFT, em anexo 6, relativas às amostras DHBAF/H4, DHBAF/H4-1223 e DHBAF/H4 (AC), observa-se uma significativa alteração, quando a amostra é submetida a um processo de carbonização a uma temperatura superior ou quando activado fisicamente. No caso da determinação do diâmetro médio de poros e volume mesoporoso total é possível observar uma diminuição nos referidos parâmetros, por comparação com a amostra de DHBAF/H4, sendo visível que a diminuição é menos evidente para o caso da amostra activada fisicamente.

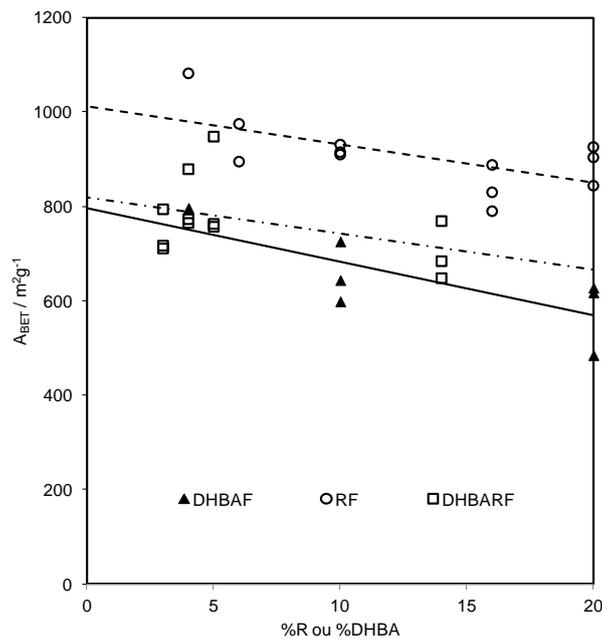


Figura 3.50: Áreas superficiais determinadas por aplicação do método BET para as amostras de aerogéis de carbono.

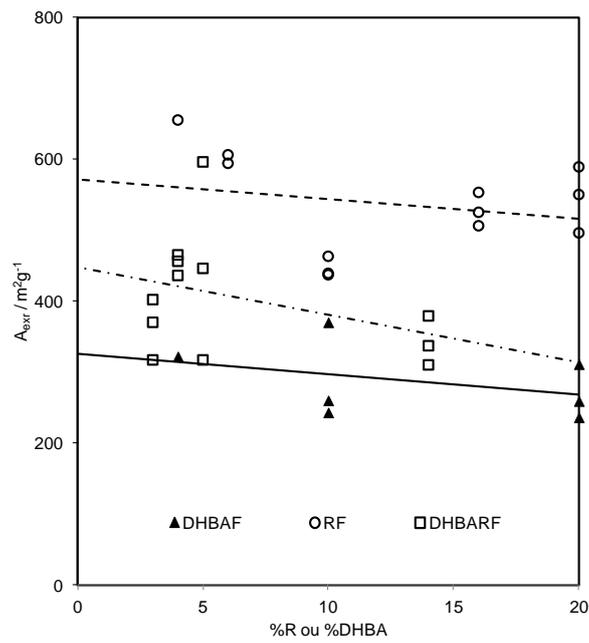


Figura 3.51: Áreas externas determinadas por aplicação do método α_s para as amostras de aerogéis de carbono.

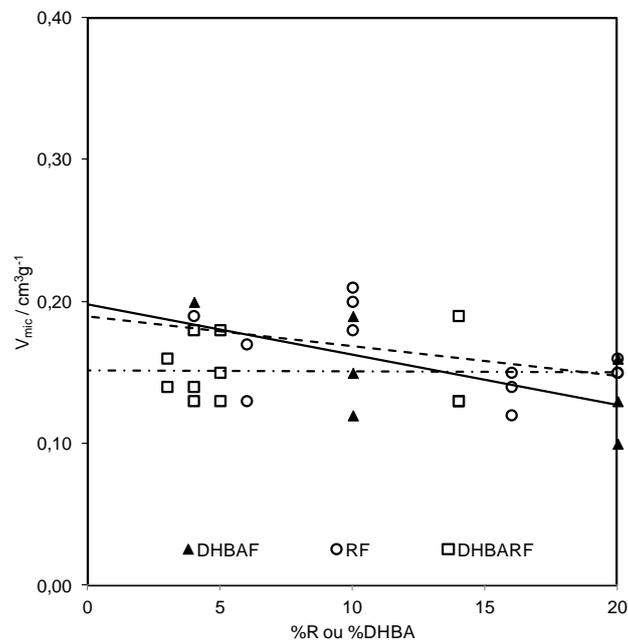


Figura 3.52: Volumes microporosos determinados por aplicação do método α_s para as amostras de aerogéis de carbono.

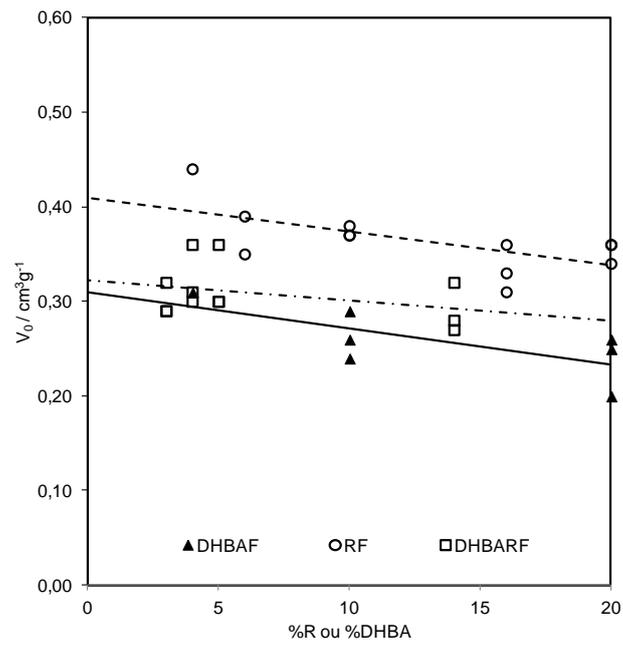


Figura 3.53: Volumes microporosos determinados por aplicação da equação DR para as amostras de aerogéis de carbono.

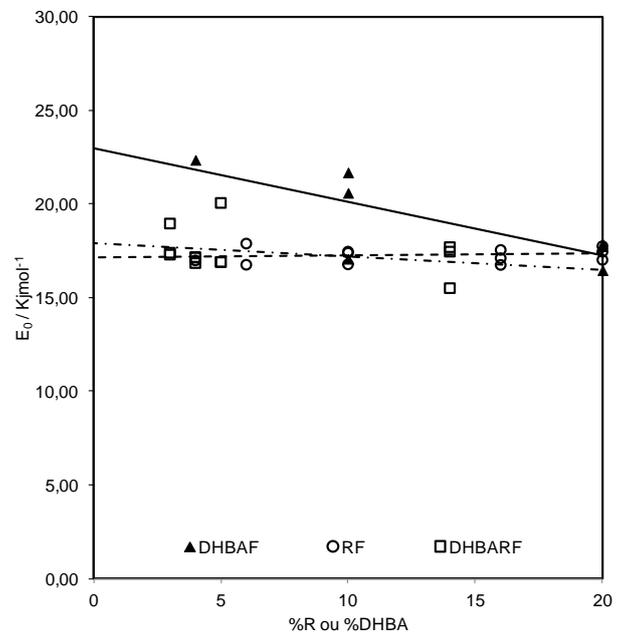


Figura 3.54: Energias características determinadas por aplicação da equação DR para as amostras de aerogéis de carbono.

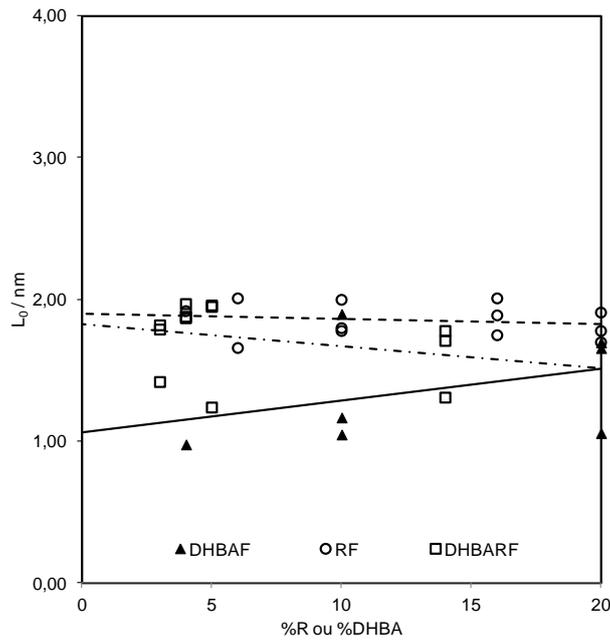


Figura 3.55: Largura dos microporos determinados por aplicação da equação DR para as amostras de aerogéis de carbono.

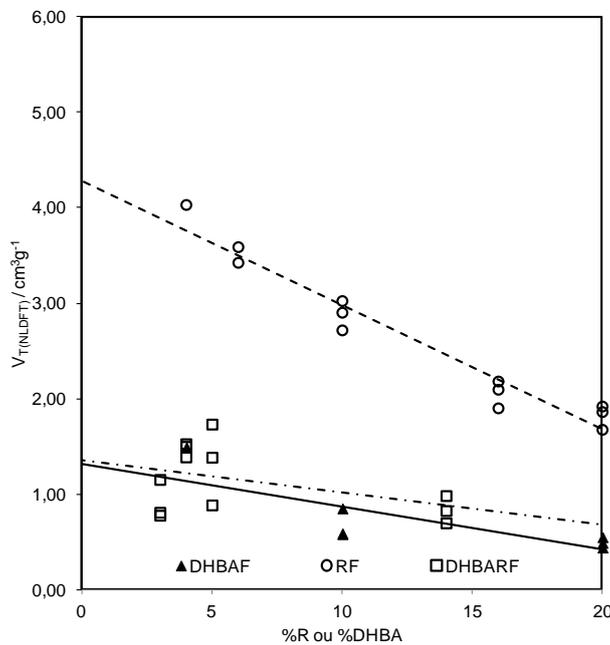


Figura 3.56: Volume mesoporoso total determinado por aplicação do método NLDFT para as amostras de aerogéis de carbono.

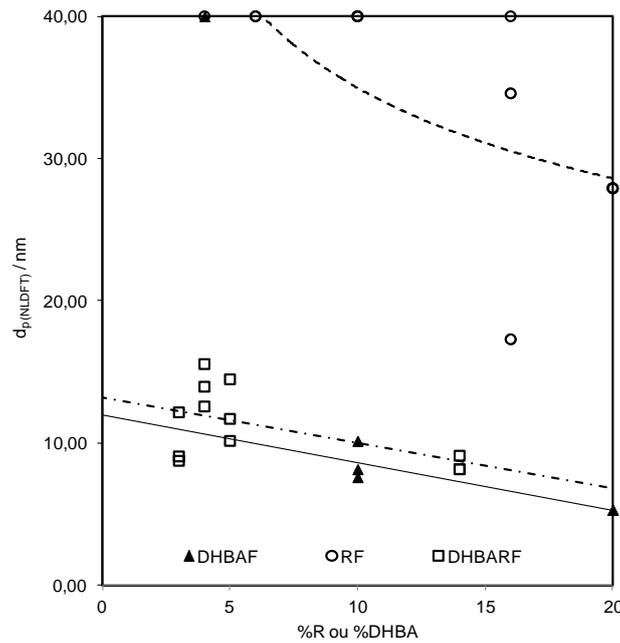


Figura 3.57: Diâmetro de poro determinado por aplicação do método NLDFT para as amostras de aerogéis de carbono.

Tabela 3.7: Parâmetros estruturais obtidos da análise pelos métodos BET, α_s e DR, das isotérmicas de adsorção de nitrogênio a 77K nas amostras de aerogéis de carbono DHBAF.

Amostra	BET		α_s		DR		
	$A_{BET} / m^2 g^{-1}$	C	$A_{ext} / m^2 g^{-1}$	$V_{mic} / cm^3 g^{-1}$	$E_0 / kJmol^{-1}$	$V_0 / cm^3 g^{-1}$	L_0 / nm
DHBAF/H4	798	1587	323	0,20	22,38	0,31	0,98
DHBAF/H4-1223	811	3249	264	0,22	22,08	0,32	1,01
DHBAF/H4 (AC)	942	34509	349	0,24	21,37	0,38	1,08
DHBAF/H10	727	2916	261	0,19	21,71	0,29	1,05
DHBAF/H20	629	1491	237	0,16	16,49	0,26	1,06
DHBAF/Fe10	645	607	371	0,12	17,10	0,26	1,90
DHBAF/Fe20	619	1577	312	0,13	17,90	0,25	1,66
DHBAF/Ni10	600	3320	244	0,15	20,62	0,24	1,17
DHBAF/Ni20	486	2445	260	0,10	17,77	0,20	1,70

Tabela 3.8: Parâmetros estruturais obtidos da análise pelos métodos BET, α_s e DR, das isotérmicas de adsorção de nitrogênio a 77K nas amostras de aerogéis de carbono DHBARF.

Amostra	BET		α_s		DR		
	$A_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	C	$A_{\text{ext}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{mic}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	E_0 / kJmol^{-1}	$V_0 / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	L_0 / nm
DHBARF/H (3/7)	712	7611	318	0,17	18,98	0,29	1,42
DHBARF/H (4/6)	880	623	466	0,18	17,19	0,36	1,87
DHBARF/H (5/5)	764	1193	318	0,18	20,08	0,30	1,24
DHBARF/H (14/6)	770	967	311	0,19	15,53	0,32	1,31
DHBARF/Fe (3/7)	795	678	403	0,16	17,42	0,32	1,79
DHBARF/Fe (4/6)	774	498	437	0,14	17,16	0,31	1,88
DHBARF/Fe (5/5)	758	401	447	0,13	16,92	0,30	1,96
DHBARF/Fe (14/6)	685	1344	380	0,13	17,72	0,28	1,71
DHBARF/Ni (3/7)	718	402	371	0,14	17,32	0,29	1,82
DHBARF/Ni (4/6)	766	294	457	0,13	16,87	0,30	1,97
DHBARF/Ni (5/5)	949	252	597	0,15	16,93	0,36	1,95
DHBARF/Ni (14/6)	649	1878	338	0,13	17,48	0,27	1,78

Tabela 3.9: Parâmetros estruturais obtidos da análise pelos métodos BET, α_s e DR, das isotérmicas de adsorção de nitrogênio a 77K nas amostras de aerogéis de carbono RF e RIF.

Amostra	BET		α_s		DR		
	$A_{BET} / m^2 g^{-1}$	C	$A_{ext} / m^2 g^{-1}$	$V_{mic} / cm^3 g^{-1}$	$E_0 / kJmol^{-1}$	$V_0 / cm^3 g^{-1}$	L_0 / nm
RIF	114	179	36	0,04	n.d	n.d	n.d
RF/H4	1083	626	656	0,19	17,01	0,44	1,92
RF/H10	932	1057	440	0,21	17,42	0,38	1,80
RF/H26	831	642	507	0,14	17,13	0,33	1,89
RF/H20	845	659	497	0,15	17,04	0,34	1,91
RF/Fe6	896	436	607	0,13	16,78	0,35	2,01
RF/Fe10	916	612	464	0,18	16,80	0,37	2,00
RF/Fe16	791	608	526	0,12	16,77	0,31	2,01
RF/Fe20	927	464	590	0,15	17,77	0,36	1,70
RF/Ni6	976	699	595	0,17	17,91	0,39	1,66
RF/Ni10	911	1306	438	0,20	17,48	0,37	1,78
RF/Ni16	889	1035	554	0,15	17,57	0,36	1,75
RF/Ni20	905	709	551	0,16	17,47	0,36	1,78

n.d = não determinado

Tabela 3.10: Parâmetros estruturais obtidos pelo método NLDFT, das isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K nas amostras de aerogéis de carbono DHBAF.

Amostra	NLDFT	
	$d_{p(mes.)} /$ nm	$V_{T(mes.)} /$ $cm^3 g^{-1}$
DHBAF/H4	> 40	1,50
DHBAF/H4-1223	17,30	1,39
DHBAF/H4 (AC)	27,39	1,49
DHBAF/H10	8,16	0,59
DHBAF/H20	5,30	0,49
DHBAF/Fe10	10,15	0,85
DHBAF/Fe20	5,30	0,55
DHBAF/Ni10	7,60	0,58
DHBAF/Ni20	5,30	0,44

Tabela 3.11: Parâmetros estruturais obtidos pelo método NLDFT, das isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K nas amostras de aerogéis de carbono DHBARF.

Amostra	NLDFT	
	$d_{p(mes.)} /$ nm	$V_{T(mes.)} /$ $cm^3 g^{-1}$
DHBARF/H (3/7)	9,06	0,78
DHBARF/H (4/6)	12,57	1,39
DHBARF/H (5/5)	10,15	0,88
DHBARF/H (14/6)	8,16	0,83
DHBARF/Fe (3/7)	12,16	1,15
DHBARF/Fe (4/6)	15,55	1,53
DHBARF/Fe (5/5)	14,48	1,38
DHBARF/Fe (14/6)	9,11	0,98
DHBARF/Ni (3/7)	8,75	0,81
DHBARF/Ni (4/6)	13,96	1,50
DHBARF/Ni (5/5)	11,70	1,73
DHBARF/Ni (14/6)	8,16	0,70

Tabela 3.12: Parâmetros estruturais obtidos pelo método NLDFT, das isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K nas amostras de aerogéis de carbono RF e RIF.

Amostra	NLDFT	
	$d_{p(\text{mes.})} / \text{nm}$	$V_{T(\text{mes.})} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
RIF	> 40	0,09
RF/H4	> 40	4,03
RF/H10	> 40	2,71
RF/H16	> 40	1,90
RF/H20	27,92	1,68
RF/Fe6	> 40	3,43
RF/Fe10	> 40	3,03
RF/Fe16	17,30	2,10
RF/Fe20	27,92	1,92
RF/Ni6	> 40	3,59
RF/Ni10	> 40	2,90
RF/Ni16	34,59	2,18
RF/Ni20	27,92	1,86

3.3. Funcionalização dos Aerogéis de Carbono

3.3.1. Análise Termogravimétrica

3.3.1.1. Quantidade de Amina Depositada

Um conjunto de amostras seleccionadas de aerogel de carbono produzidas foram analisadas por análise termogravimétrica, visto que na indústria química quando se procede à queima de combustíveis fósseis, através da tecnologia de pós-combustão, os gases resultantes da queima, encontram-se a temperaturas muito elevadas. É portanto necessário, garantir que as amostras de aerogéis de carbono conseguem suportar as elevadas temperaturas sem que ocorra a sua degradação. Os resultados obtidos para a selecção de amostras do tipo DHBAF, DHBARF e RF, encontram-se apresentados nas figuras 3.58, 3.59 e 3.60, respectivamente. Para todas as amostras, observou-se que a massa de carbono se manteve praticamente constante até à temperatura de 873K. A mesma análise foi determinante para as amostras de aerogéis de carbono funcionalizadas na quantificação das aminas presentes na estrutura porosa, no qual, se verificou que a perda de massa foi completa, ou quase completa à temperatura de 873K. De acordo com os resultados obtidos, tomamos a massa registada à temperatura de 873K como a massa de carbono (m_c) e as curvas de análise termogravimétrica resultantes das amostras funcionalizadas foram delineadas sob a forma: $(m - m_c) / m_c$ vs T, onde m é a massa registada a uma determinada temperatura. As curvas representativas de análise termogravimétrica para cada amostra funcionalizada sob as diferentes condições encontram-se representadas nas figuras 3.61 a 3.74. Incontestavelmente, observamos através da análise termogravimétrica, que existem dois intervalos de temperatura determinantes na perda de massa da amostra de aerogel de carbono funcionalizado. Cada intervalo é determinado com base na derivada (DTG) sendo evidente que o primeiro intervalo situa-se entre os 338 e 446K. Analogamente ao reportado [162, 203, 219, 223, 231] o referido intervalo descreve a desadsorção do excesso de solvente, humidade e/ou CO₂. Desta forma, a massa à temperatura

de 446K é definida como a massa de amina inicialmente depositada por unidade de massa de adsorvente (m_a). O segundo intervalo correspondente à desadsorção da amina encontra-se compreendido numa gama de temperaturas entre 446 e 873K. As temperaturas determinadas para cada amostra relativas à desadsorção do excesso do solvente (T_1) e amina (T_2) podem ser observadas nas tabelas 3.13 a 3.16. Verificou-se também que as referidas temperaturas determinadas para cada amostra funcionalizada a partir de soluções aquosas ou alcoólicas de igual concentração não foi significativamente diferente e, portanto, os valores determinados e apresentados nas tabelas 3.14 e 3.15 são a média das temperaturas relativas à desadsorção do excesso do solvente (T_1) e amina (T_2).

Adicionalmente a quantidade de amina depositada por grama de adsorvente (X_a), foi determinada e convertida em percentagem de amina utilizando a seguinte relação: $X_a = 100 \times m_a / (1 + m_a)$. De igual forma, verificou-se que a quantidade de uma dada amina depositada a partir de soluções aquosas ou alcoólicas de igual concentração não foi significativamente diferente e, portanto, a quantidade de amina depositada foi também determinada com base na média dos valores de m_a . Os valores determinados encontram-se apresentados nas tabelas 3.17 a 3.23 e as figuras 3.75 e 3.76 mostram os resultados para as amostras de DHBAF/H4, RF/H4 e RIF, da quantidade de amina depositada em função da massa molar da respectiva amina, respectivamente. De acordo com a análise dos resultados obtidos e considerando a regressão linear em cada aerogel de carbono funcionalizado (DHBAF/H4 e RF/H4) é possível observar um desvio positivo para as aminas AMPD, PEHA e TETA em soluções de concentração mássica de 50%, enquanto, que as aminas DABCO, TEPA, TPTA e DETA, apresentam um desvio negativo nas diferentes concentrações mássicas. É particularmente interessante observar a partir das figuras 3.75 e 3.76 para ambos os aerogéis funcionalizados (DHBAF/H4 e RF/H4), que ao longo da série homóloga de aminas lineares, aqueles que possuem um número par de grupos amina (PEHA, TETA) exibem desvios positivos, ao passo que aqueles que possuem um número ímpar de grupos amina (TEPA, DETA) exibem desvios negativos. No caso da amina TPTA (amina linear, com um número par de grupos amina), ao contrário da tendência observada para as aminas análogas, o desvio

negativo apresentado é particularmente reduzido, o que poderá de alguma forma ser consequência da estrutura química da amina. Observando a figura 3.76 relativa às amostras de RIF funcionalizadas é possível observar a mesma tendência observada para o caso das amostras de DHBAF/H4 e RF/H4. Curiosamente, para todos os aerogéis funcionalizados com uma amina terciária cíclica estes exibem um desvio negativo bastante acentuado, que de alguma forma poderá ser resultado da configuração cíclica apresentada pela amina, repercutindo-se na dificuldade de deposição no interior da porosidade interna dos aerogéis. Desta forma, é possível afirmar que aerogéis funcionalizados com aminas lineares com um número par de grupos de amina apresentam uma melhor deposição em comparação com os aerogéis funcionalizados que possuem um número ímpar de grupos amina. Importa referir que para maior clareza, os resultados para a amina PEI, com a massa molar de cerca de 600 g mol^{-1} , não se encontram apresentados, sendo que para todos os aerogéis funcionalizados com a referida amina, os valores de amina depositados apresentam desvios negativos.

Para compreender a forma como as aminas se encontram depositadas na estrutura do aerogel de carbono, a quantidade de amina depositada foi convertida para um volume equivalente de líquido, usando os valores de densidade apresentados na tabela 2.2, e em todos os casos, verifica-se que os valores obtidos são inferiores para as aminas mais leves e que estes são consideravelmente menores que os volumes de mesoporos dos aerogéis de carbono. Estes resultados sugerem que as aminas foram depositadas na superfície do aerogel de carbono, sem bloquear completamente a estrutura de mesoporos interna dos monólitos dos referidos aerogéis. Também pode ser visto a partir das figuras 3.75 e 3.76 que a quantidade de amina depositada apresenta uma tendência para aumentar com o aumento da concentração mássica da solução preparada, sendo mais notória para as aminas de maior massa molar. Para o caso das amostras de RIF funcionalizadas apresentadas na figura 3.76 a mesma tendência é apenas observada nos casos das aminas DABCO e AMPD, sendo o inverso observado para o caso das aminas lineares. Adicionalmente pode ser observado por comparação entre as amostras de DHBAF/H4, RF/H4 e RIF, que a quantidade de amina depositada é na maioria dos casos superior para as amostras de RF/H4. Esta tendência é corroborada

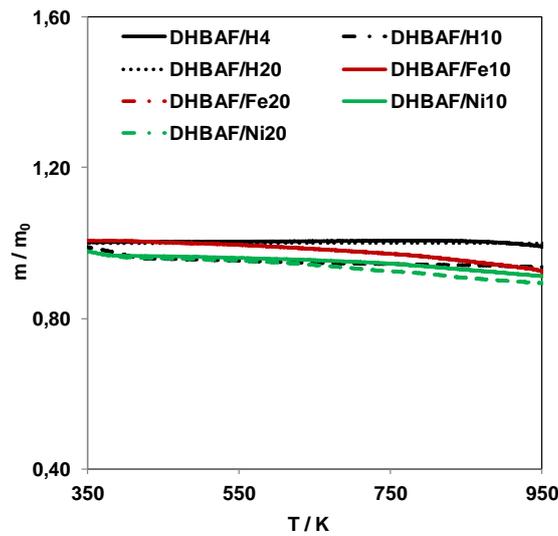


Figura 3.58: Curvas de análise termogravimétrica obtidas para as amostras de aerogéis de carbono DHBAF.

pelas linhas de tendência apresentadas para cada amostra nas figuras 3.75 e 3.76, com valores de inclinação de 2,7, 6,0 e 0,3 mmolg^{-1} , respectivamente. Os valores apresentados apresentam uma maior e menor deposição de amina no caso dos aerogéis RF/H4 e RIF, respectivamente, tal como seria de esperar, considerando os resultados dos volumes microporoso e mesoporoso total determinado por adsorção de nitrogénio a 77K.

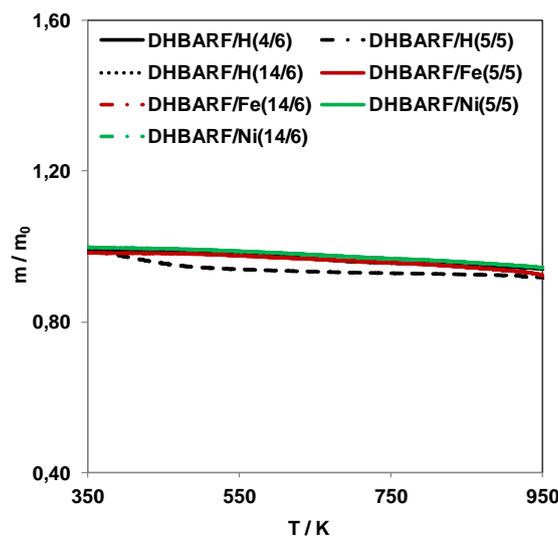


Figura 3.59: Curvas de análise termogravimétrica obtidas para as amostras de aerogéis de carbono DHBARF.

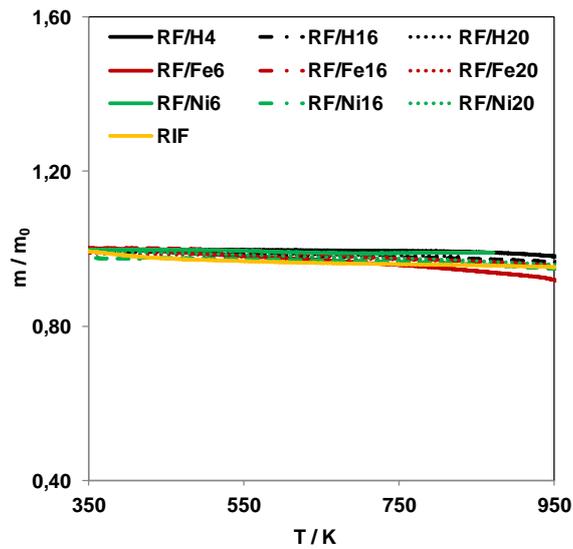


Figura 3.60: Curvas de análise termogravimétrica obtidas para as amostras de aerogéis de carbono RF/H.

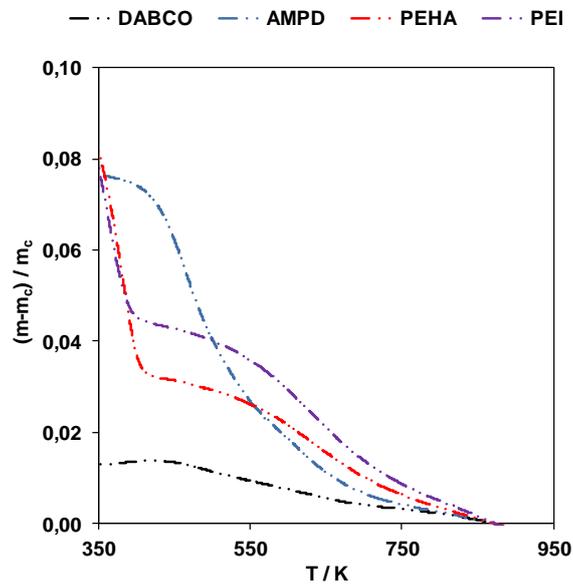


Figura 3.61: Curvas de análise termogravimétrica corrigidas pela massa de carbono para as amostras de aerogéis de carbono DHBAF/H4 funcionalizadas com soluções aquosas de concentração 5%.

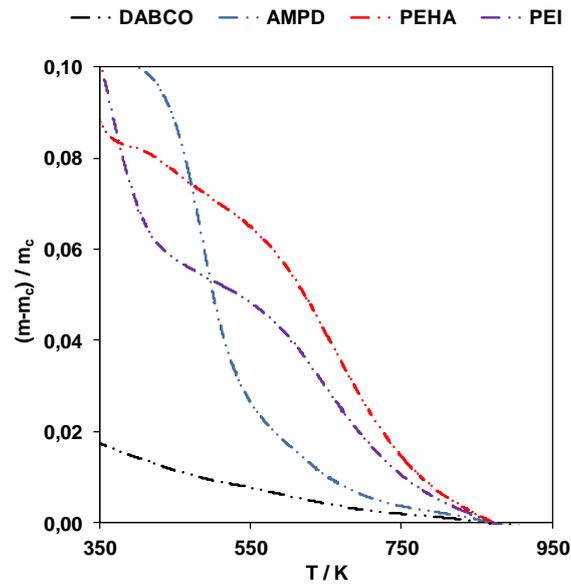


Figura 3.62: Curvas de análise termogravimétrica corrigidas pela massa de carbono para as amostras de aerogéis de carbono RF/H4 funcionalizadas com soluções aquosas de concentração 5%.

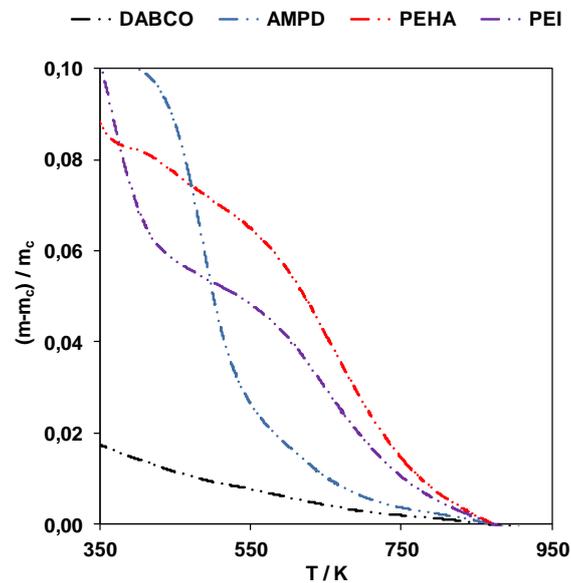


Figura 3.63: Curvas de análise termogravimétrica corrigidas pela massa de carbono para as amostras de aerogéis de carbono DHBAF/H4 funcionalizadas com soluções aquosas de concentração 10%.

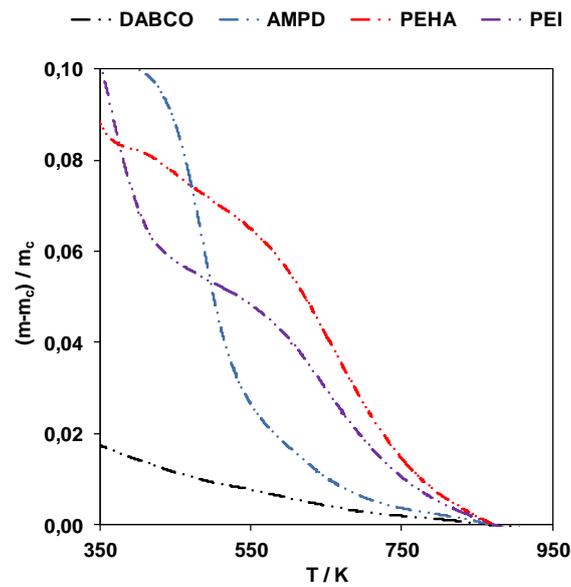


Figura 3.64: Curvas de análise termogravimétrica corrigidas pela massa de carbono para as amostras de aerogéis de carbono RF/H4 funcionalizadas com soluções aquosas de concentração 10%.

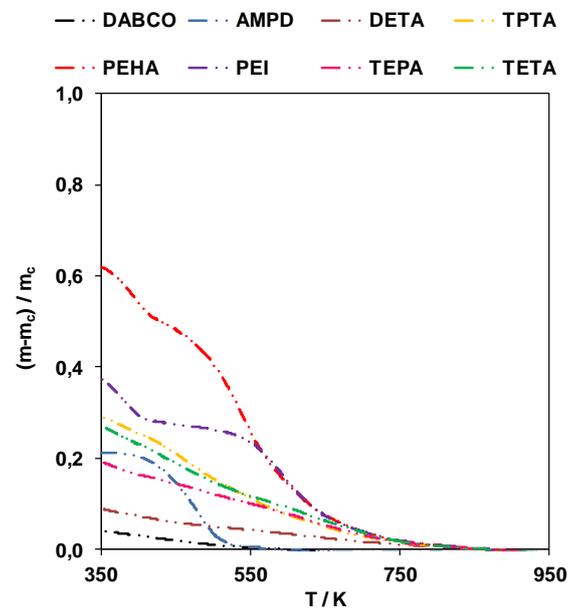


Figura 3.65: Curvas de análise termogravimétrica corrigidas pela massa de carbono para as amostras de aerogéis de carbono DHBAF/H4 funcionalizadas com soluções aquosas de concentração 20%.

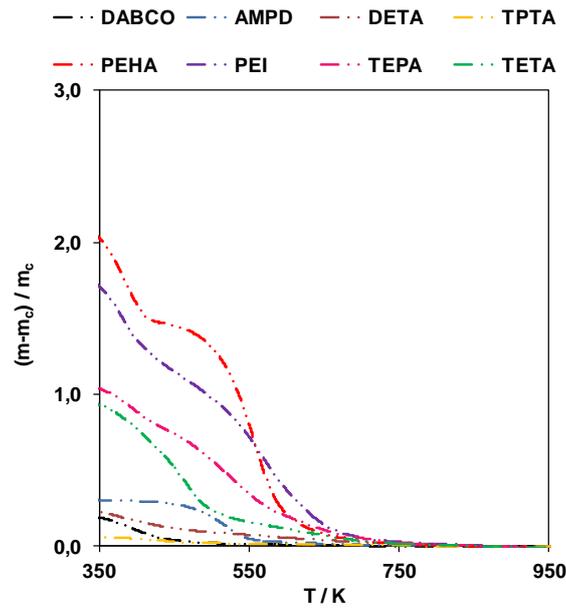


Figura 3.66: Curvas de análise termogravimétrica corrigidas pela massa de carbono para as amostras de aerogéis de carbono RF/H4 funcionalizadas com soluções aquosas de concentração 20%.

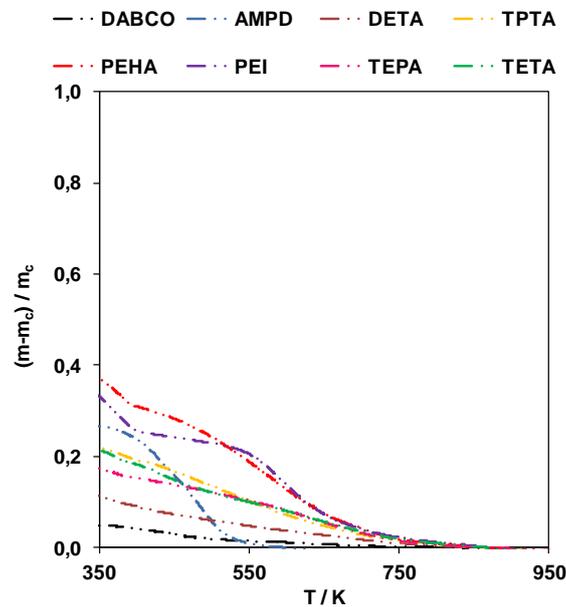


Figura 3.67: Curvas de análise termogravimétrica corrigidas pela massa de carbono para as amostras de aerogéis de carbono DHBAF/H4 funcionalizadas com soluções alcoólicas de concentração 20%.

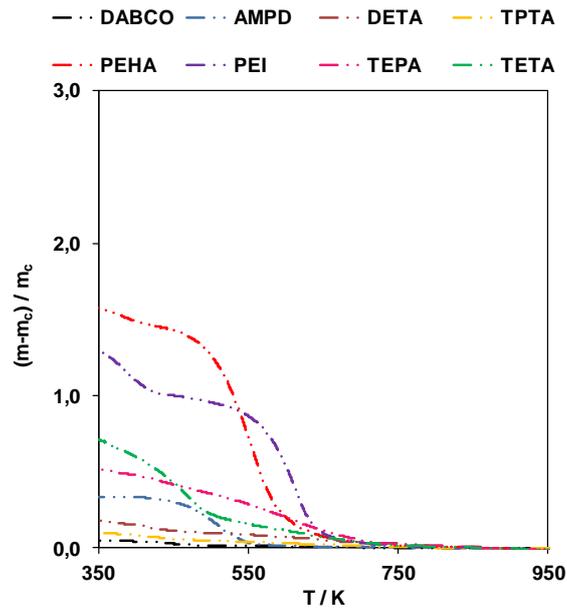


Figura 3.68: Curvas de análise termogravimétrica corrigidas pela massa de carbono para as amostras de aerogéis de carbono RF/H4 funcionalizadas com soluções alcoólicas de concentração 20%.

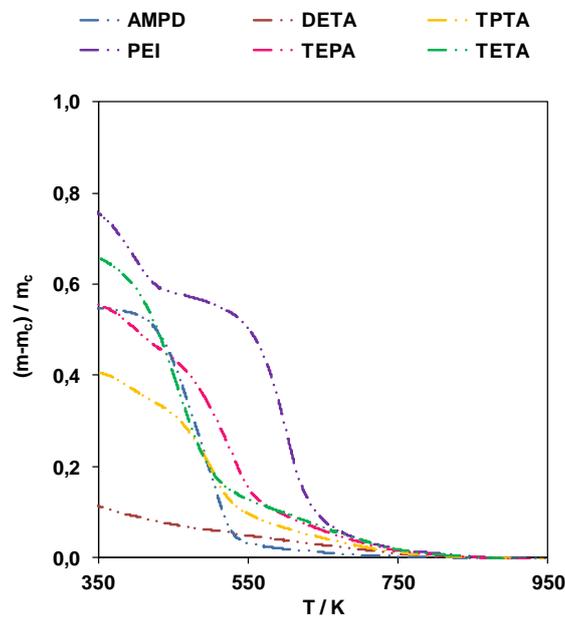


Figura 3.69: Curvas de análise termogravimétrica corrigidas pela massa de carbono para as amostras de aerogéis de carbono DHBAF/H4 funcionalizadas com soluções aquosas de concentração 50%.

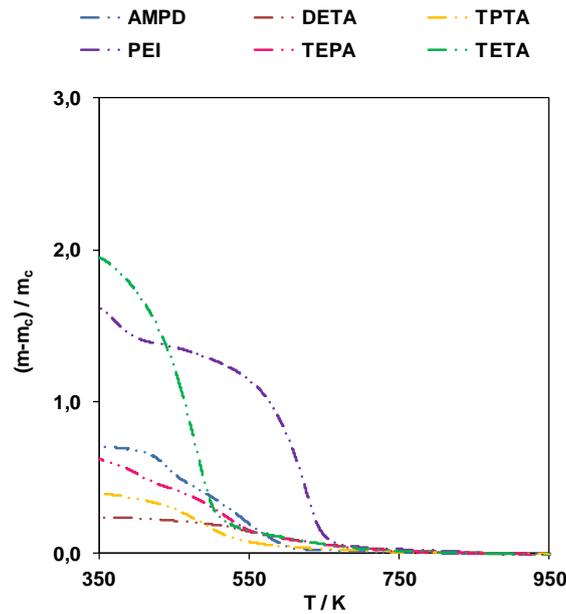


Figura 3.70: Curvas de análise termogravimétrica corrigidas pela massa de carbono para as amostras de aerogéis de carbono RF/H4 funcionalizadas com soluções aquosas de concentração 50%.

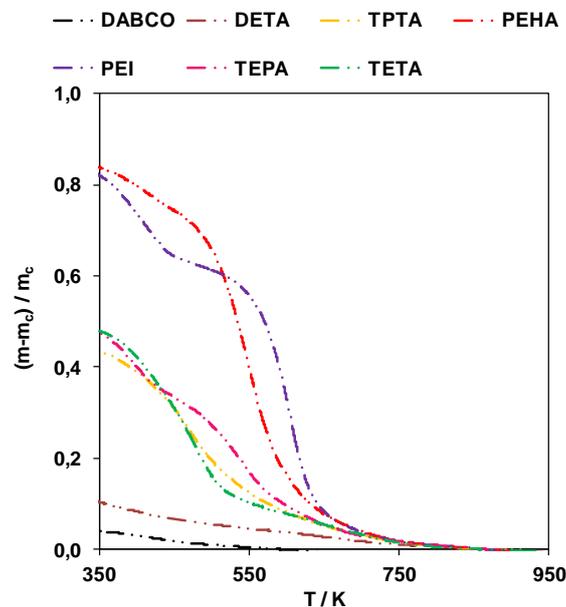


Figura 3.71: Curvas de análise termogravimétrica corrigidas pela massa de carbono para as amostras de aerogéis de carbono DHBAF/H4 funcionalizadas com soluções alcoólicas de concentração 50%.

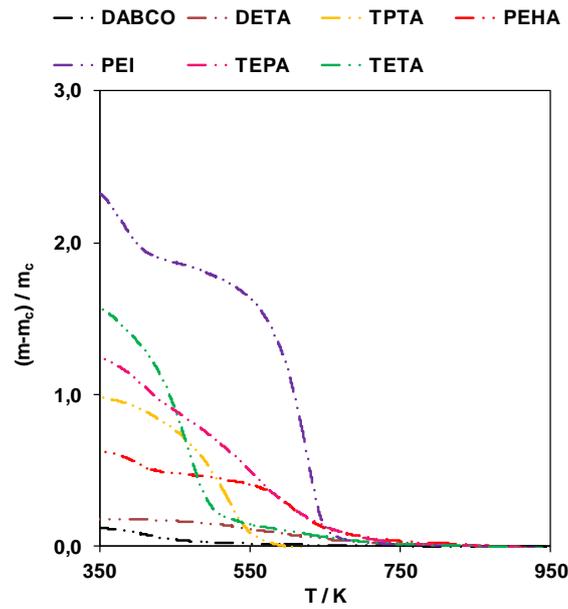


Figura 3.72: Curvas de análise termogravimétrica corrigidas pela massa de carbono para as amostras de aerogéis de carbono RF/H4 funcionalizadas com soluções alcoólicas de concentração 50%.

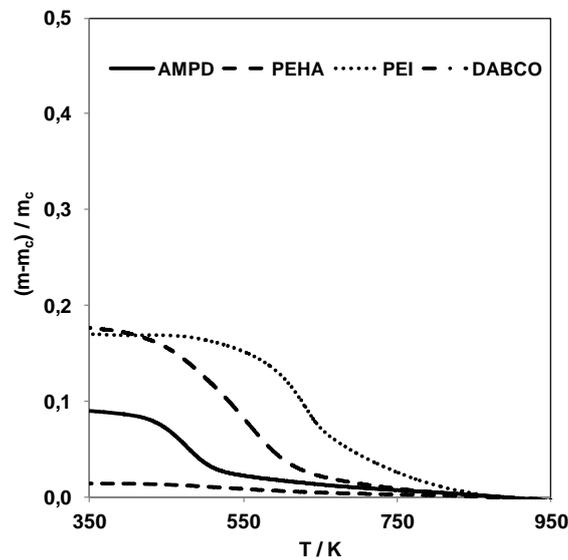


Figura 3.73: Curvas de análise termogravimétrica corrigidas pela massa de carbono para as amostras de aerogéis de carbono RIF funcionalizadas com soluções aquosas de concentração 5%.

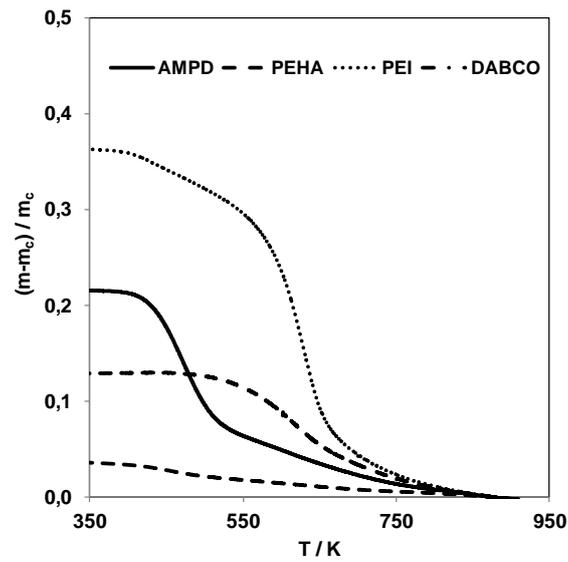


Figura 3.74: Curvas de análise termogravimétrica corrigidas pela massa de carbono para as amostras de aerogéis de carbono RIF funcionalizadas com soluções aquosas de concentração 10%.

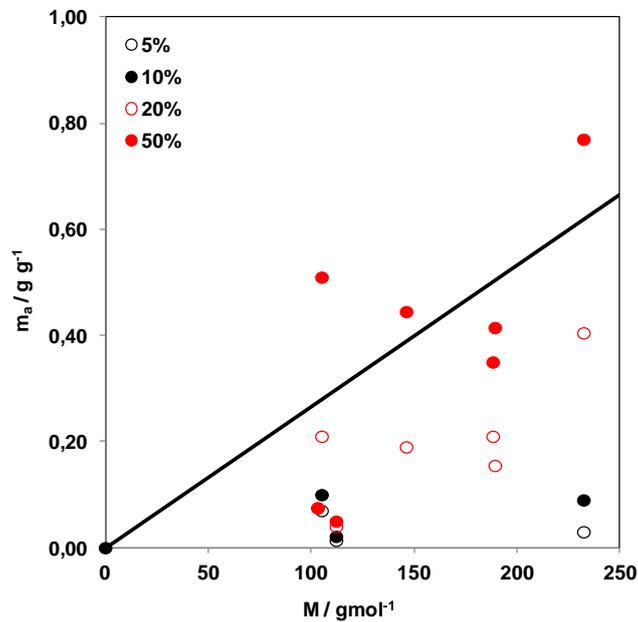


Figura 3.75: Regressão linear obtida para a massa de amina em função da respectiva massa molar para as amostras de aerogéis de carbono DHBAF/H4 funcionalizados.

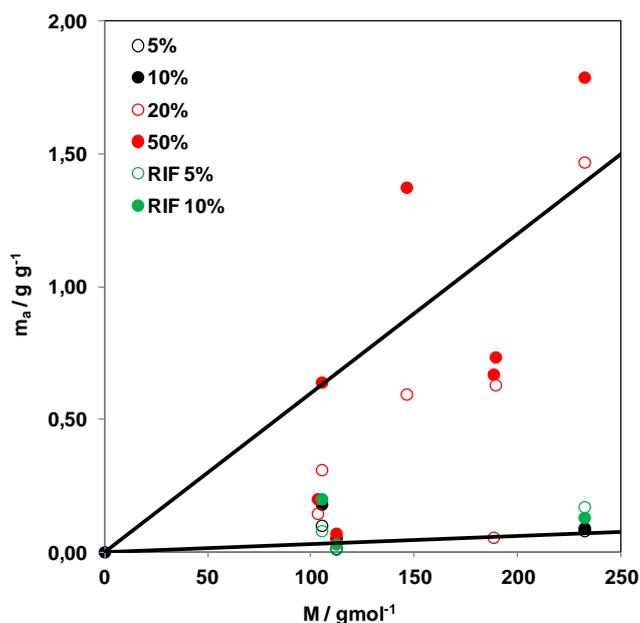


Figura 3.76: Regressão linear obtida para a massa de amina em função da respectiva massa molar para as amostras de aerogéis de carbono RF/H4 e RIF funcionalizados.

Tabela 3.13: Temperaturas relativas à desadsorção do excesso do solvente (T_1) e amina (T_2), para as amostras de aerogéis de carbono DHBAF/H4 e RF/H4 funcionalizados com soluções aquosas de concentração 5 e 10%.

Amina	DHBAF/H4		RF/H4	
	T_1 / K	T_2 / K	T_1 / K	T_2 / K
5%				
AMPD	351	468	358	492
PEHA	382	634	347	670
PEI	362	639	371	652
DABCO	359	597	376	627
10%				
AMPD	351	468	375	505
PEHA	387	652	388	648
PEI	380	640	371	632
DABCO	338	598	342	455

Tabela 3.14: Média das temperaturas relativas à desadsorção do excesso do solvente (T_1) e amina (T_2), para as amostras de aerogéis de carbono DHBAF/H4 funcionalizados com soluções aquosas e alcoólicas de concentração 20 e 50%.

Amina	20%		50%	
	T_1 /K	T_2 /K	T_1 /K	T_2 /K
AMPD	375	430	370	497
PEHA	380	556	380	552
TEPA	370	472	400	539
TPTA	390	468	397	486
TETA	382	435	376	476
DETA	380	480	380	441
PEI	379	597	407	608
DABCO	365	430	364	426

Tabela 3.15: Média das temperaturas relativas à desadsorção do excesso do solvente (T_1) e amina (T_2), para as amostras de aerogéis de carbono RF/H4 funcionalizados com soluções aquosas e alcoólicas de concentração 20 e 50%.

Amina	20%		50%	
	T_1 /K	T_2 /K	T_1 /K	T_2 /K
AMPD	382	520	446	543
PEHA	383	558	415	608
TEPA	384	567	415	539
TPTA	393	497	413	505
TETA	443	466	399	476
DETA	369	422	372	531
PEI	387	594	378	631
DABCO	340	416	351	414

Tabela 3.16: Temperaturas relativas à desadsorção do excesso do solvente (T_1) e amina (T_2), para as amostras de aerogéis de carbono RIF funcionalizados com soluções aquosas de concentração 5 e 10%.

Amina	5%		10%	
	T_1 / K	T_2 / K	T_1 / K	T_2 / K
AMPD	376	480	363	475
PEHA	405	560	371	627
PEI	367	631	342	631
DABCO	397	544	359	451

Tabela 3.17: Quantidade de amina depositada nas amostras de aerogéis de carbono DHBAF/H4 funcionalizados com soluções aquosas de concentração 5 e 10%, à temperatura de 308 e 423K.

Amina	308K		423K	
	$m_a / g g^{-1}$	X / %	$m_a / g g^{-1}$	X / %
5%				
AMPD	0,07	7	0,07	7
PEHA	0,09	8	0,03	3
PEI	0,10	9	0,04	4
DABCO	0,01	1	0,01	1
10%				
AMPD	0,17	15	0,10	9
PEHA	0,14	12	0,09	8
PEI	0,19	16	0,12	11
DABCO	0,02	2	0,02	2

Tabela 3.18: Quantidade de amina depositada nas amostras de aerogéis de carbono RF/H4 funcionalizados com soluções aquosas de concentração 5 e 10%, à temperatura de 308 e 423K.

Amina	308K		423K	
	$m_a / g g^{-1}$	X / %	$m_a / g g^{-1}$	X / %
5%				
AMPD	0,14	12	0,10	9
PEHA	0,11	10	0,08	7
PEI	0,12	11	0,06	6
DABCO	0,02	2	0,01	1
10%				
AMPD	0,24	19	0,18	15
PEHA	0,14	12	0,09	8
PEI	0,34	25	0,24	19
DABCO	0,06	5	0,05	5

Tabela 3.19: Média da quantidade de amina depositada nas amostras de aerogéis de carbono DHBAF/H4 funcionalizados com soluções aquosas e alcoólicas de concentração 20%, à temperatura de 308 e 423K.

Amina	308K		423K	
	$m_a / g g^{-1}$	X / %	$m_a / g g^{-1}$	X / %
AMPD	0,25	20	0,21	17
PEHA	0,51	34	0,41	29
TEPA	0,20	16	0,16	13
TPTA	0,27	21	0,21	17
TETA	0,26	20	0,19	16
DETA	0,12	10	0,08	7
PEI	0,38	27	0,27	21
DABCO	0,06	5	0,04	4

Tabela 3.20: Média da quantidade de amina depositada nas amostras de aerogéis de carbono RF/H4 funcionalizados com soluções aquosas e alcoólicas de concentração 20%, à temperatura de 308 e 423K.

Amina	308K		423K	
	$m_a / g g^{-1}$	X / %	$m_a / g g^{-1}$	X / %
AMPD	0,33	25	0,31	24
PEHA	1,86	65	1,47	60
TEPA	0,81	45	0,63	39
TPTA	0,09	8	0,06	5
TETA	0,87	46	0,60	37
DETA	0,20	17	0,15	13
PEI	1,60	61	1,14	53
DABCO	0,13	12	0,06	5

Tabela 3.21: Média da quantidade de amina depositada nas amostras de aerogéis de carbono DHBAF/H4 funcionalizados com soluções aquosas e alcoólicas de concentração 50%, à temperatura de 308 e 423K.

Amina	308K		423K	
	$m_a / g g^{-1}$	X / %	$m_a / g g^{-1}$	X / %
AMPD	0,55	35	0,51	34
PEHA	0,84	46	0,77	44
TEPA	0,53	35	0,42	29
TPTA	0,43	30	0,35	26
TETA	0,58	37	0,45	31
DETA	0,12	10	0,08	7
PEI	0,81	45	0,65	39
DABCO	0,07	7	0,05	5

Tabela 3.22: Média da quantidade de amina depositada nas amostras de aerogéis de carbono RF/H4 funcionalizados com soluções aquosas e alcoólicas de concentração 50%, à temperatura de 308 e 423K.

Amina	308K		423K	
	$m_a / g g^{-1}$	X / %	$m_a / g g^{-1}$	X / %
AMPD	0,71	42	0,64	39
PEHA	2,13	68	1,79	64
TEPA	0,96	49	0,74	42
TPTA	0,78	44	0,67	40
TETA	1,82	65	1,38	58
DETA	0,21	17	0,20	17
PEI	2,11	68	1,65	62
DABCO	0,13	12	0,07	7

Tabela 3.23: Quantidade de amina depositada nas amostras de aerogéis de carbono RIF funcionalizados com soluções aquosas de concentração 5 e 10%, à temperatura de 308 e 423K.

Amina	308K		423K	
	$m_a / g g^{-1}$	X / %	$m_a / g g^{-1}$	X / %
5%				
AMPD	0,09	8	0,08	7
PEHA	0,17	15	0,17	15
PEI	0,15	13	0,17	15
DABCO	0,01	1	0,01	1
10%				
AMPD	0,20	17	0,20	17
PEHA	0,11	10	0,13	12
PEI	0,35	26	0,35	13
DABCO	0,03	3	0,03	3

3.3.1.2. Estabilidade Térmica das Aminas

As figuras 3.77 a 3.78 e 3.79 a 3.80 apresentam as curvas representativas de análise termogravimétrica sob a forma normalizada para a série de aminas funcionalizadas em amostras de DHBAF/H4 e RF/H4, respectivamente, com concentrações mássicas de 5 e 10% a partir de soluções aquosas. As figuras 3.81 a 3.84 e 3.85 a 3.88 apresentam as curvas representativas de análise termogravimétrica sob a forma normalizada para cada amostra funcionalizada a partir de soluções aquosas e alcoólicas de concentrações mássicas de 20 e 50%, respectivamente.

De acordo com as figuras, observa-se que cerca de 90-95% da amina é removida a uma temperatura inferior a 673K. Por outro lado, as figuras indicam que (em alguns casos) esta é seguida por um processo de desadsorção lento e contínuo que se estende à temperatura de 873K. Aceita-se que estes resultados são uma indicação de que, pelo menos, uma pequena fracção de algumas das aminas está depositada não só sobre as paredes de mesoporos, mas também dentro dos microporos dos aerogéis de carbono. Desta forma a temperatura da desadsorção principal corresponde à fracção de aminas depositadas nos mesoporos e a perda progressiva de massa ao longo do intervalo de temperatura superior corresponderá a desadsorção da fracção de aminas depositadas nos microporos. Adicionalmente é possível observar que as restantes amostras funcionalizadas evidenciam uma desadsorção das aminas completa à temperatura de 673K, indicando desta forma que a fracção de amina depositada encontra-se adsorvida apenas nas paredes dos mesoporos. Estes resultados indicam que as aminas lineares de reduzida massa molar (TETA, TPTA, TETA e DETA) e a amina terciária cíclica (DABCO) estão depositadas não só sobre as paredes de mesoporos, mas também dentro dos microporos dos aerogéis de carbono, resultando a atribuição das referidas temperaturas ao processo de desadsorção numa primeira e segunda fase no interior dos mesoporos e microporos, respectivamente.

Nas figuras 3.89 e 3.90, apresentam-se às curvas representativas de análise termogravimétrica sob a forma normalizada determinadas para cada amostra RIF funcionalizada a partir de soluções aquosas de concentrações mássicas de 5 e 10%, respectivamente. De acordo com as figuras, estas

indicam que a desadsorção das aminas é incompleta à temperatura de 673K. Também neste caso os resultados indicam que a fracção de amina depositada encontra-se não só nos macroporos, mas também no interior da quantidade ínfima de microporos. Salienta-se que a temperatura principal de desadsorção das aminas preparadas a partir de soluções aquosas de 5 e 10% seguem ordens desiguais: AMPD < PEHA < DABCO < PEI e AMPD < DABCO < PEI < PEHA, respectivamente, que de certa forma poderão estar associadas à complexidade da estrutura química apresentada pelo aerogel de carbono RIF.

A figura 3.91 representa a variação da temperatura máxima determinada pelas curvas DTG, T_2 , em função da temperatura de ebulição, T_b , da amina correspondente, sendo notório que todos os pontos experimentais (à excepção da amina DABCO) se encontram abaixo da regressão linear relativa aos pontos de temperatura de ebulição de cada amina. Desta forma, os resultados indicam que em todas as aminas (à excepção da amina DABCO) a temperatura de desadsorção ocorre a temperaturas inferiores à temperatura de ebulição da amina. Com base na referida evidência é possível garantir que as aminas se encontram fisicamente adsorvidas sobre as paredes dos microporos e mesoporos dos aerogéis de carbono.

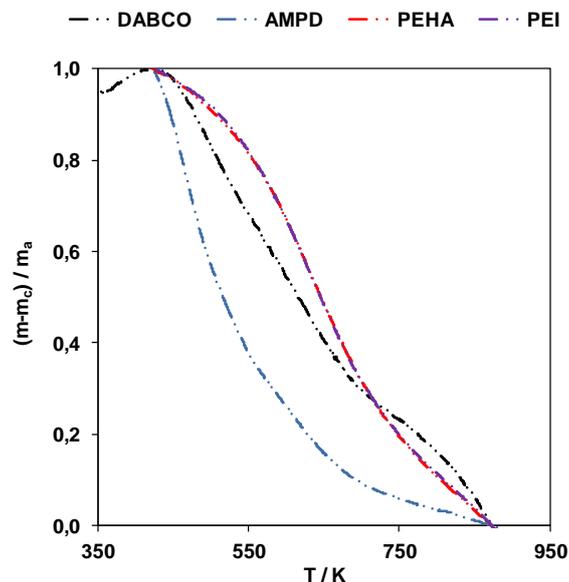


Figura 3.77: Curvas representativas de análise termogravimétrica normalizadas obtidas para as amostras de aerogéis de carbono DHBAF/H4 funcionalizadas com soluções aquosas de concentração 5%.

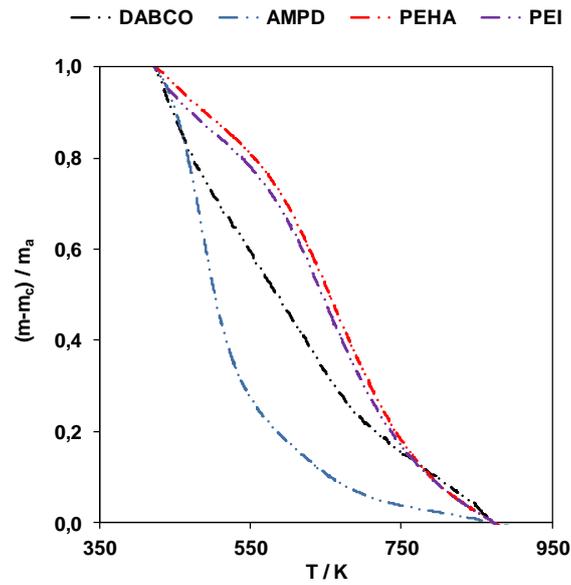


Figura 3.78: Curvas representativas de análise termogravimétrica normalizadas obtidas para as amostras de aerogéis de carbono DHBAF/H4 funcionalizadas com soluções aquosas de concentração 10%.

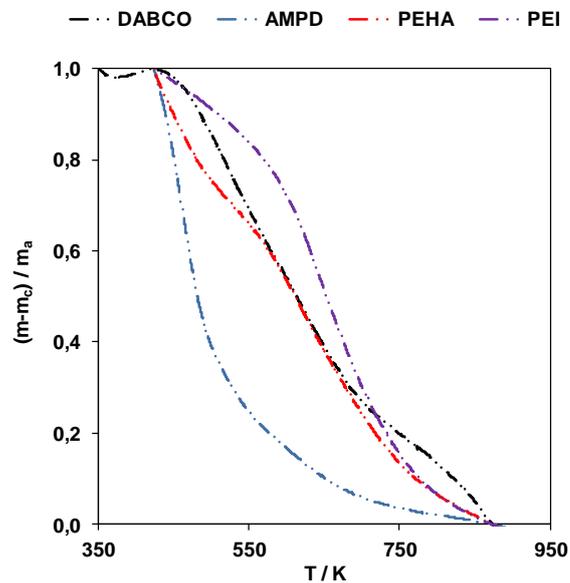


Figura 3.79: Curvas representativas de análise termogravimétrica normalizadas obtidas para as amostras de aerogéis de carbono RF/H4 funcionalizadas com soluções aquosas de concentração 5%.

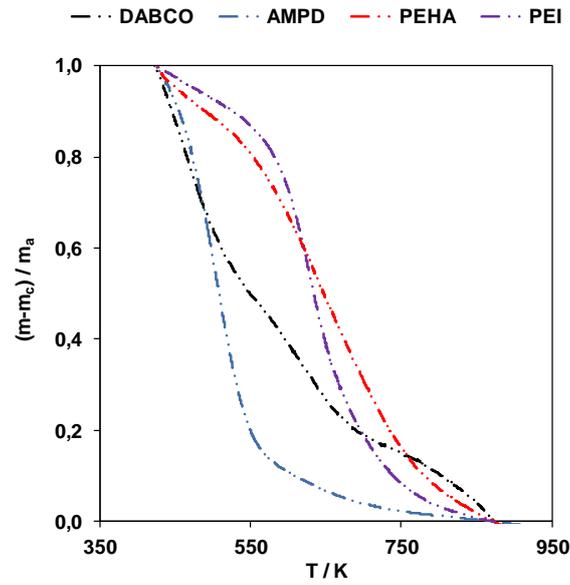


Figura 3.80: Curvas representativas de análise termogravimétrica normalizadas obtidas para as amostras de aerogéis de carbono RF/H4 funcionalizadas com soluções aquosas de concentração 10%.

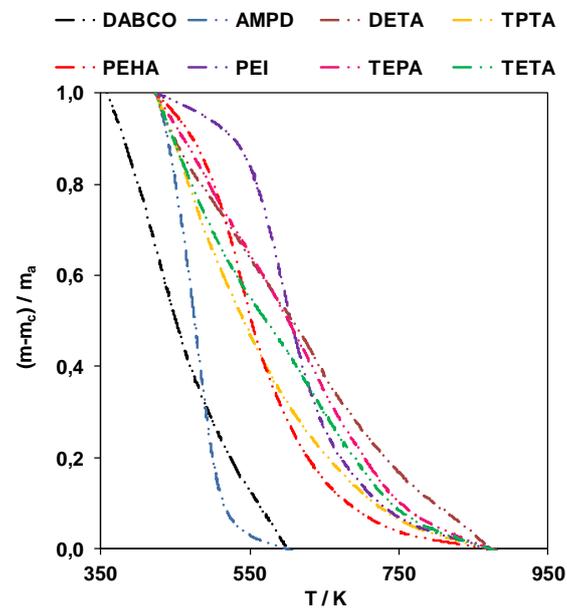


Figura 3.81: Curvas representativas de análise termogravimétrica normalizadas obtidas para as amostras de aerogéis de carbono DHBAF/H4 funcionalizadas com soluções aquosas de concentração 20%.

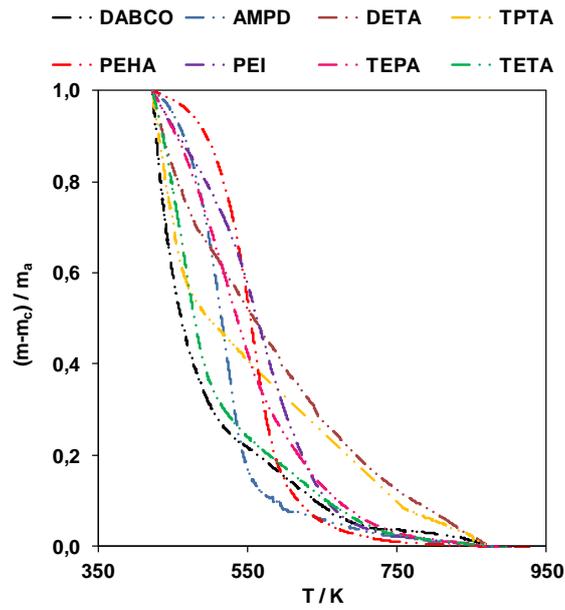


Figura 3.82: Curvas representativas de análise termogravimétrica normalizadas obtidas para as amostras de aerogéis de carbono RF/H4 funcionalizadas com soluções aquosas de concentração 20%.

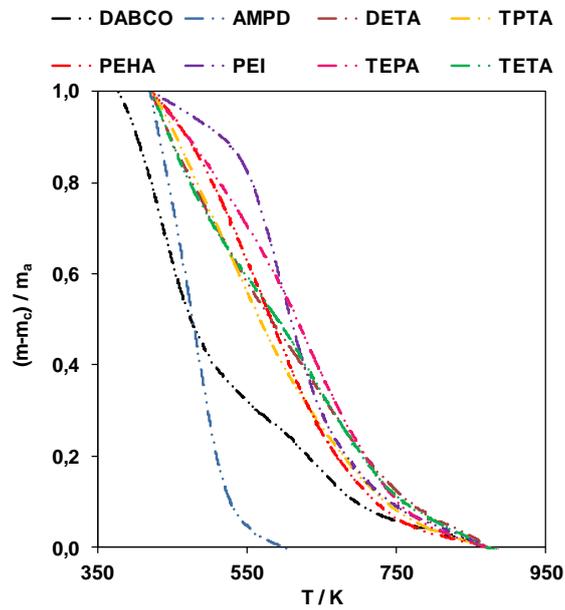


Figura 3.83: Curvas representativas de análise termogravimétrica normalizadas obtidas para as amostras de aerogéis de carbono DHBAF/H4 funcionalizadas com soluções alcoólicas de concentração 20%.

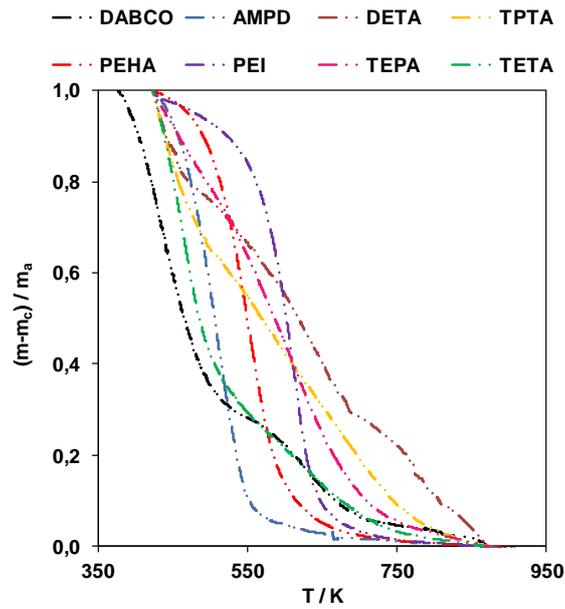


Figura 3.84: Curvas representativas de análise termogravimétrica normalizadas obtidas para as amostras de aerogéis de carbono RF/H4 funcionalizadas com soluções alcoólicas de concentração 20%.

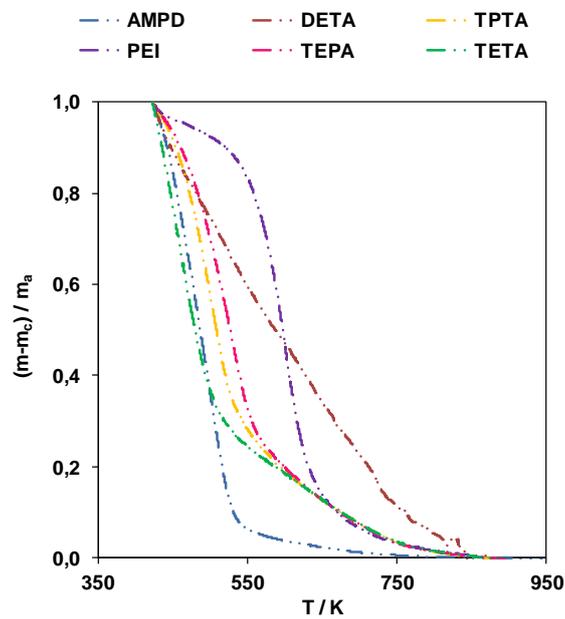


Figura 3.85: Curvas representativas de análise termogravimétrica normalizadas obtidas para as amostras de aerogéis de carbono DHBAF/H4 funcionalizadas com soluções aquosas de concentração 50%.

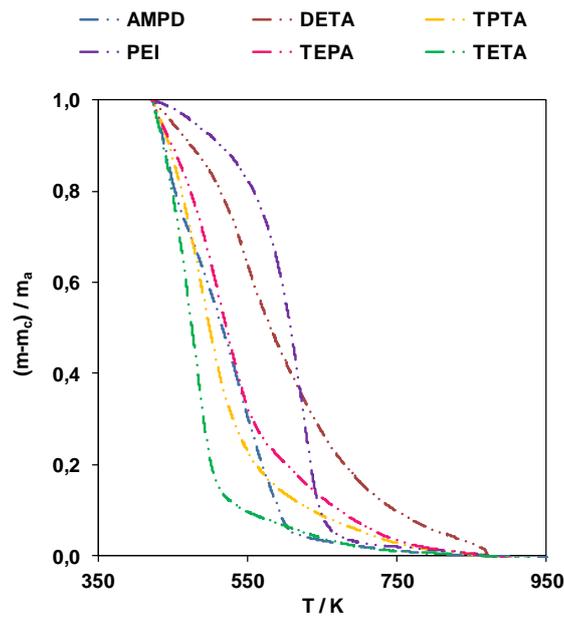


Figura 3.86: Curvas representativas de análise termogravimétrica normalizadas obtidas para as amostras de aerogéis de carbono RF/H4 funcionalizadas com soluções aquosas de concentração 50%.

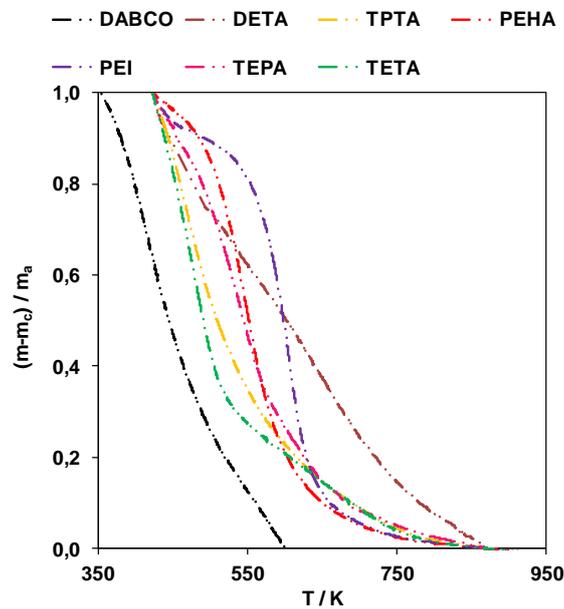


Figura 3.87: Curvas representativas de análise termogravimétrica normalizadas obtidas para as amostras de aerogéis de carbono DHBAF/H4 funcionalizadas com soluções alcoólicas de concentração 50%.

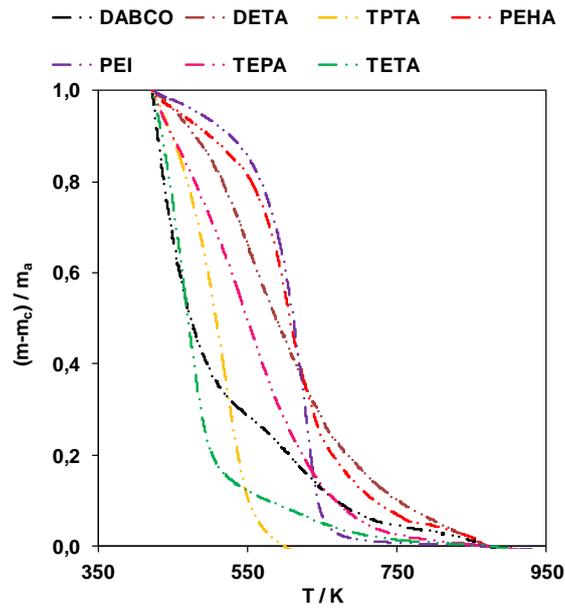


Figura 3.88: Curvas representativas de análise termogravimétrica normalizadas obtidas para as amostras de aerogéis de carbono RF/H4 funcionalizadas com soluções alcoólicas de concentração 50%.

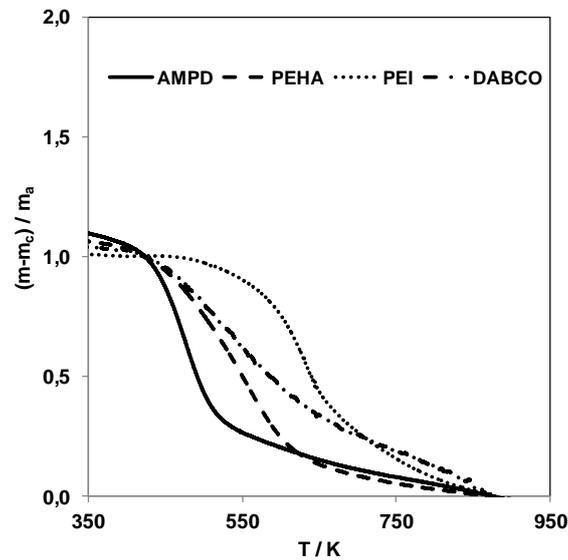


Figura 3.89: Curvas representativas de análise termogravimétrica normalizadas obtidas para as amostras de aerogéis de carbono RIF funcionalizadas com soluções aquosas de concentração 5%.

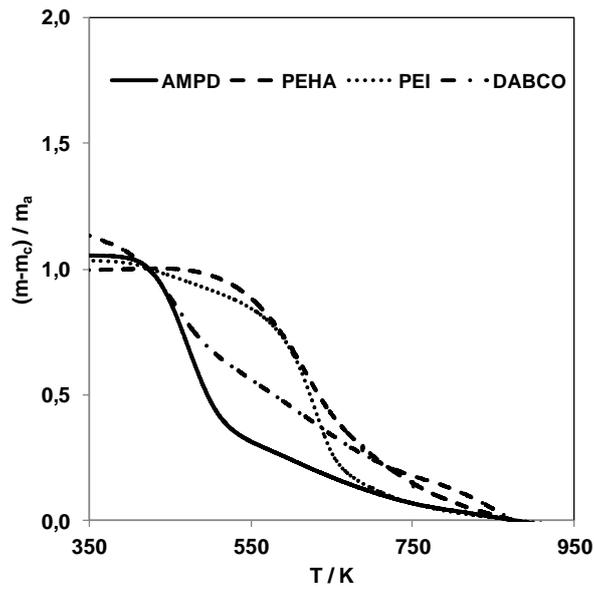


Figura 3.90: Curvas representativas de análise termogravimétrica normalizadas obtidas para as amostras de aerogéis de carbono RIF funcionalizadas com soluções aquosas de concentração 10%.

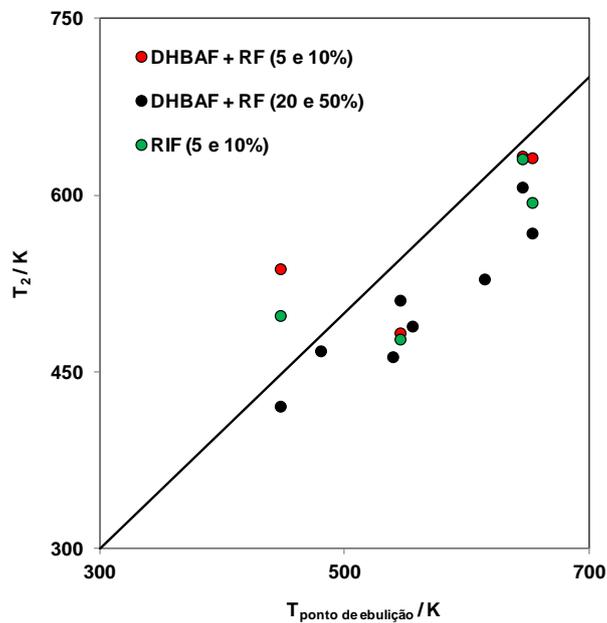


Figura 3.91: Estabilidade térmica das amostras funcionalizadas: variação da temperatura máxima determinada pelas curvas DTG, T_2 , em função da temperatura de ebulição, T_b , da amina correspondente.

3.3.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier dos Aerogéis de Carbono Funcionalizados

Os espectros obtidos para as amostras de aerogéis de carbono após funcionalização em meio aquoso e alcoólico, previamente seleccionadas podem ser visualizados nas figuras 3.92 a 3.111.

A análise dos espectros permitiu obter evidências da funcionalização efectuada através da identificação de bandas de absorção características dos grupos amina. A análise de cada amostra funcionalizada a seguir apresentada vai centrar-se nas mudanças verificadas nos espectros após funcionalização com os diferentes tipos de amina em meio aquoso e alcoólico por comparação com os espectros dos aerogéis de carbono (ver secção 3.2.2, figuras 3.24, 3.26 e 3.27, para as amostras do tipo DHBAF/H4, RF/H4 e RIF, respectivamente) não funcionalizados. Neste estudo foram utilizadas aminas primárias; terciárias e com funcionalidade mista, designadamente primária+secundária e primária+secundária+terciária.

Neste capítulo a análise dos espectros foi efectuada com base em vários estudos já publicados [153, 162, 183, 198, 249] e com auxílio do software online KnowItAll® da Biorad®.

Amina Primária

As figuras 3.92 e 3.93 relativas às amostras de carbono DHBAF/H4 e RF/H4, respectivamente, funcionalizadas com AMPD em meio aquoso mostram espectros em tudo diferentes aos aerogéis de carbono não funcionalizados (figuras 3.24 e 3.26, para as amostras do tipo DHBAF/H4 e RF/H4, respectivamente). Das figuras 3.92 e 3.93, sobressai apenas o facto de as bandas diminuírem de intensidade, comparativamente às mesmas bandas presentes nos aerogéis de carbono não funcionalizados. Relativamente à amostra de carbono do tipo RIF funcionalizada com AMPD em meio aquoso, podemos observar algumas diferenças nos espectros mostrados na figura 3.94 e 3.27.

No que diz respeito às amostras funcionalizadas em meio alcoólico do tipo DHBAF/H4 e RF/H4, respectivamente apresentadas nas figuras 3.95 e 3.96, podemos verificar que os resultados obtidos são análogos aos observados no caso das amostras de carbono funcionalizadas em meio aquoso. Em ambos os casos os espectros mostram o aparecimento de três novos conjuntos de bandas atribuídas à presença de grupos amina característicos de aminas primárias:

(1) vibrações de ondulação associadas às ligações NH_2 a ~ 819 e $\sim 816 \text{ cm}^{-1}$, para as amostras funcionalizadas do tipo DHBAF/H4 e RF/H4, respectivamente, evidenciadas por bandas de baixa intensidade. No caso da amostra do tipo RIF a referida vibração não é perceptível.

(2) vibrações de flexão associadas às ligações N-H a ~ 1622 , ~ 1589 e $\sim 1570 \text{ cm}^{-1}$, para as amostras funcionalizadas do tipo DHBAF/H4, RF/H4 e RIF, respectivamente, evidenciadas por bandas de baixa intensidade.

(3) vibrações de alongação correspondentes a ligações N-H a ~ 3360 , ~ 3384 e $\sim 3457 \text{ cm}^{-1}$, para as amostras funcionalizadas do tipo DHBAF/H4, RF/H4 e RIF, respectivamente.

De um modo geral, podemos verificar que o processo de funcionalização com uma amina primária em meio aquoso e alcoólico induz o aparecimento de grupos funcionais característicos de uma amina primária. Este facto é ainda corroborado pelo aparecimento, em todas as amostras, de bandas associadas a vibrações de alongação relativas às ligações C-N a números de onda compreendidos entre 1068 e 1360 cm^{-1} .

Aminas com Funcionalidade Primária e Secundária

Os espectros representativos para as amostras de aerogéis de carbono do tipo DHBAF/H4, RF/H4 e RIF funcionalizados com aminas com funcionalidade primária e secundária em meio aquoso, podem ser visualizados nas figuras 3.97, 3.98 e 3.99, respectivamente. A totalidade dos espectros de

FTIR do estudo efectuado podem ser observados no anexo 7. Tal como nas amostras de aerogéis de carbono funcionalizadas com amina primária, também neste caso podemos observar um decréscimo da intensidade das bandas, quando comparados com as respectivas amostras não funcionalizadas. Este comportamento pode também ser observado para as amostras funcionalizadas em meio alcoólico, apresentadas nas figuras 3.100 e 3.101. No caso da amina PEHA a formação de grupos funcionais amina é mais notória no caso das amostras de carbono do tipo DHBAF/H4 funcionalizado em meio aquoso e RF/H4 em meio alcoólico. De realçar o aparecimento de novas bandas de fraca intensidade atribuídas à presença de grupos funcionais característicos de aminas:

(1) a presença de grupos relativos a amina primária é evidenciada por vibrações de flexão associadas às ligações N-H a ~ 1710 , ~ 1680 e ~ 1541 cm^{-1} , para as amostras funcionalizadas do tipo DHBAF/H4, RF/H4 e RIF, respectivamente. A presença de vibrações de alongação correspondentes a ligações N-H, são identificadas pela bandas visíveis no intervalo de número de onda de 3680 a 3133 cm^{-1} , 3664 a 3314 cm^{-1} e 3639 a 3418 cm^{-1} , para as amostras funcionalizadas do tipo DHBAF/H4, RF/H4 e RIF, respectivamente. As vibrações de ondulação associadas às ligações NH_2 encontram-se apresentadas por bandas de fraca intensidade ou mesmo quase inexistentes.

(2) a presença de bandas associadas a vibrações de ondulação associadas às ligações N-H a ~ 715 cm^{-1} , características de aminas secundárias, é de difícil identificação pois existe uma provável sobreposição com as bandas referentes a vibrações de ondulação correspondentes às ligações NH_2 características de aminas primárias.

De uma forma geral, é possível afirmar que o processo de funcionalização com aminas com funcionalidade primária e secundária em meio aquoso e alcoólico origina apenas o aparecimento de grupos funcionais amina primária. O mesmo é reforçado pela manifestação de uma banda associada a vibrações de alongação relativa à ligação C-N a ~ 1389 , ~ 1377 e ~ 1271 cm^{-1} , para as amostras de DHBAF/H4, RF/H4 e RIF, respectivamente. O facto de ter sido

utilizada o mesmo tipo de amina na funcionalização das amostras do tipo DHBAF/H4 e RF/H4 em meio aquoso e alcoólico apresentou o mesmo resultado final, tal como é indicado pelo surgimento de apenas algumas diferenças no número de onda para o qual ocorrem, as bandas associadas aos grupos amina. A formação de grupos funcionais amins por funcionalização em meio aquoso e alcoólico obtida nos diferentes tipos de amostras parece ser bastante semelhante, à excepção das amostras DHBAF/H4 funcionalizadas em meio aquoso com TPTA e meio alcoólico com PEHA e DETA; RF/H funcionalizadas em meio aquoso com PEHA e RIF funcionalizada com PEHA. Nestes casos, sobressai o facto das bandas características da presença de grupos amina apresentarem uma intensidade relativa reduzida. De notar ainda que no caso das amostras funcionalizadas com DETA são visíveis bandas de absorção relativas a vibrações de ondulação das ligações N-H associadas a aminas secundárias a ~ 743 e $\sim 734 \text{ cm}^{-1}$, para as amostras do tipo DHBAF/H4 e RF/H4, respectivamente.

Amina com Funcionalidade Primária, Secundária e Terciária

Os espectros FTIR representativos para as amostras de aerogéis de carbono do tipo DHBAF/H4, RF/H4 e RIF, funcionalizados com aminas com funcionalidade primária, secundária e terciária em meio aquoso, podem ser visualizados nas figuras 3.102, 3.103 e 3.104, respectivamente. Como consequência do processo de funcionalização com PEI, verifica-se nos espectros um decréscimo da intensidade das bandas por comparação com as respectivas amostras de carbono não funcionalizadas. Resultados similares são obtidos no caso das amostras funcionalizadas em meio alcoólico, apresentadas nas figuras 3.105 e 3.106. De destacar também o aparecimento de uma nova banda de fraca intensidade atribuída à presença de grupos amina característicos da presença de grupos funcionais amina com funcionalidade primária, secundária e terciária:

(1) a presença de amina primária é evidenciada por vibrações de flexão associadas às ligações N-H a ~ 1668 , ~ 1658 e $\sim 1587 \text{ cm}^{-1}$, para as amostras funcionalizadas do tipo DHBAF/H4, RF/H4 e RIF, respectivamente. A presença

de vibrações de alongação correspondentes às ligações N-H encontram-se nos intervalos 3662 a 3096 cm^{-1} , 3443 a 3085 cm^{-1} e 3601 a 3374 cm^{-1} , para as amostras funcionalizadas do tipo DHBAF/H4, RF/H4 e RIF, respectivamente.

(2) a presença de uma amina secundária é evidenciada pelo aparecimento de vibrações ondulação correspondentes às ligações N-H a ~670, ~738 e ~664 cm^{-1} , para as amostras funcionalizadas do tipo DHBAF/H4, RF/H4 e RIF, respectivamente.

(3) a presença de bandas associadas a vibrações de alongação de ligações N-CH₂, características de aminas terciárias, que regra geral ocorrem a cerca de 2780 cm^{-1} é de difícil identificação pois existe uma sobreposição com a banda referente a vibrações de alongação correspondentes a ligações N-H.

De acordo com os resultados obtidos, podemos mencionar que o processo de funcionalização com aminas com funcionalidade primária, secundária e terciária em meio aquoso produz materiais com grupos funcionais amina mas parece dificultar a formação de ligações N-CH₂. Importa também citar, a presença de uma banda associada a vibrações de alongação relativa à ligação C-N a ~1277, ~1385 e ~1236 cm^{-1} , para as amostras de DHBAF/H4, RF/H4 e RIF, respectivamente. De realçar que a presença de aminas nas amostras do tipo DHBAF/H e RIF funcionalizado em meio aquoso e DHBAF/H4 em meio alcoólico é um pouco débil.

Amina Terciária

Os espectros de FTIR representativos para as amostras de aerogéis de carbono do tipo DHBAF/H4, RF/H4 e RIF funcionalizados com amina terciária em meio aquoso, podem ser visualizados nas figuras 3.107, 3.108 e 3.109, respectivamente. As amostras de carbono funcionalizadas em meio alcoólico, encontram-se apresentadas nas figuras 3.110 e 3.111. Por comparação com a respectiva amostra de aerogel de carbono não funcionalizado podemos aferir o efeito da funcionalização realizada. Esta comparação indica a obtenção de resultados similares aos casos anteriores.

Podemos observar que a formação de grupos funcionais amins é mais intensa nas amostras de carbono funcionalizadas em meio aquoso. As vibrações de alongação associadas às ligações N-CH₂ a ~2780 cm⁻¹, características de amins terciárias não são visíveis nos espectros, o que leva a concluir que o processo de funcionalização com amina terciária em meio aquoso e alcoólico parece não induzir o aparecimento de grupos funcionais relativos a amina terciária. Adicionalmente podemos referir a presença de uma banda pouco intensa associada a vibrações de alongação relativa à ligação C-N a ~1330, ~1323 e ~1269 cm⁻¹, para as amostras de DHBAF/H4, RF/H4 e RIF, respectivamente.

Na tabela 3.24 resume-se a presença do tipo de amina identificada nas amostras de aerogéis de carbono funcionalizados em meio aquoso e alcoólico bem como as alterações nas bandas de absorção observadas. Face aos resultados obtidos e com base numa análise comparativa entre as amostras de carbono funcionalizado do tipo DHBAF/H4 em meio aquoso e meio alcoólico é possível aferir que a formação de amins é mais perceptível no caso das amostras do tipo DHBAF/H4 funcionalizado em meio aquoso, uma vez que a intensidade relativa das bandas características é mais elevada. O mesmo efeito é observado para as amostras do tipo RF/H4. Desta forma, tudo indica que a funcionalização com amins, apresenta maior êxito quando efectuado em meio aquoso. Podemos ainda referir que as amostras do tipo RF/H4 apresentam uma maior propensão para formar grupos amina. Importa também realçar que todas as amostras funcionalizadas com as diferentes amins, à excepção das amins primárias, apresentaram dificuldade no aparecimento de todos os grupos amina característicos. Destaca-se como maior insucesso os resultados obtidos no caso da amostra do tipo DHBAF/H4 funcionalizada com PEI em meio alcoólico e como maior incerteza todas as amostras funcionalizadas com DABCO.

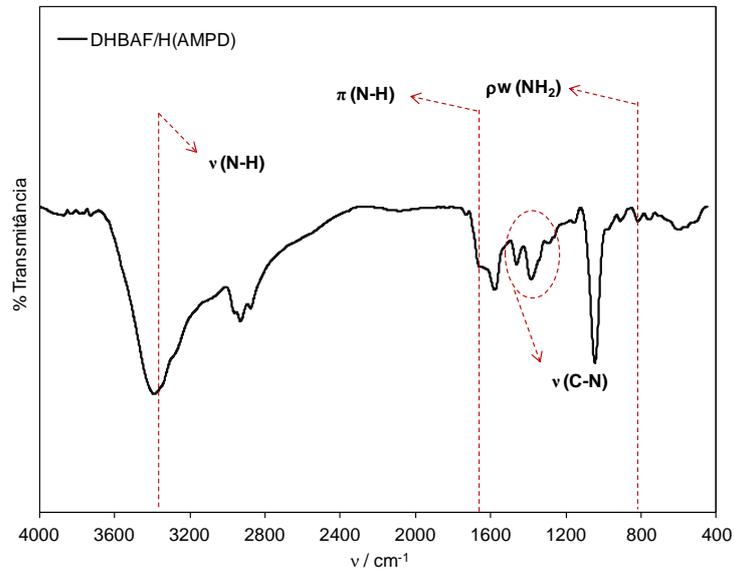


Figura 3.92: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo DHBAF/H4 funcionalizado com solução aquosa de AMPD.

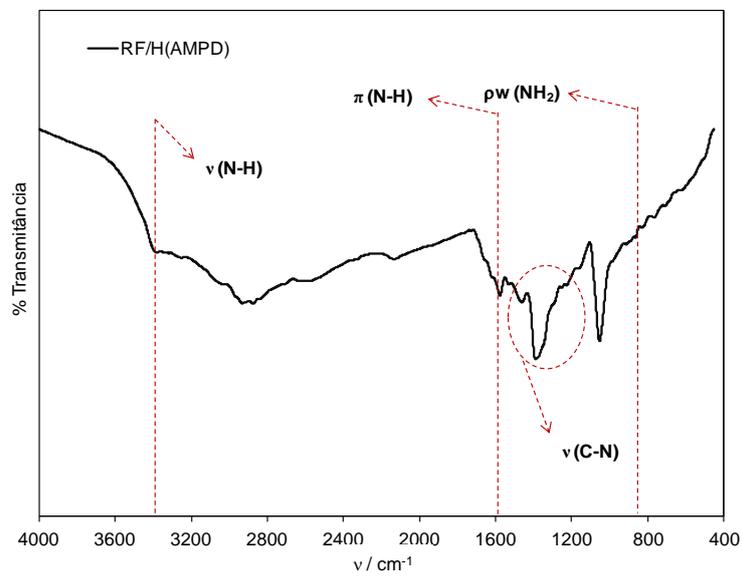


Figura 3.93: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo RF/H4 funcionalizado com solução aquosa de AMPD.

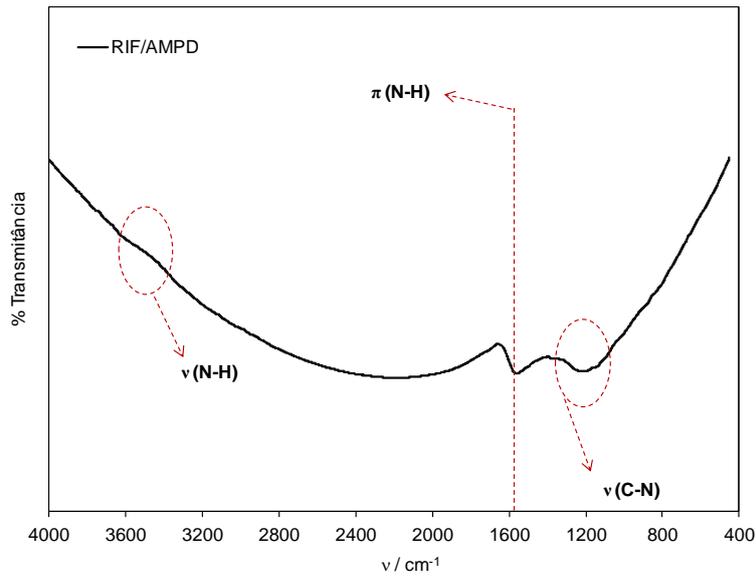


Figura 3.94: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo RIF funcionalizado com solução aquosa de AMPD.

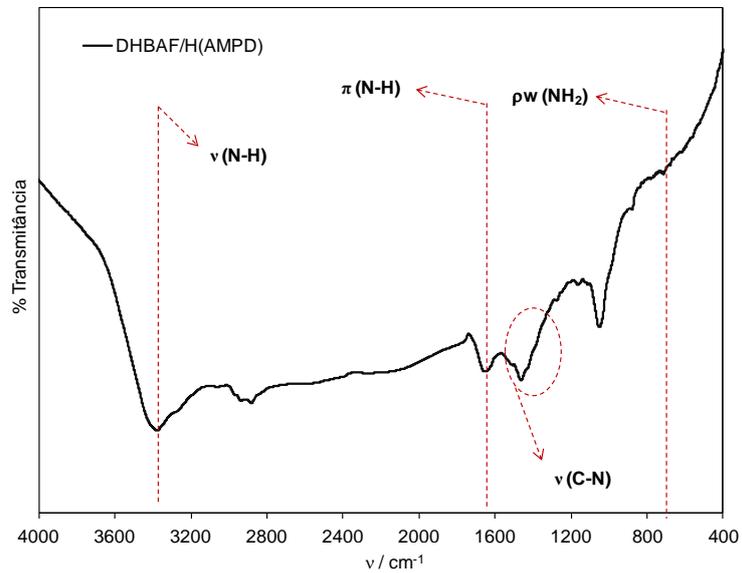


Figura 3.95: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo DHBAF/H4 funcionalizado com solução alcoólica de AMPD.

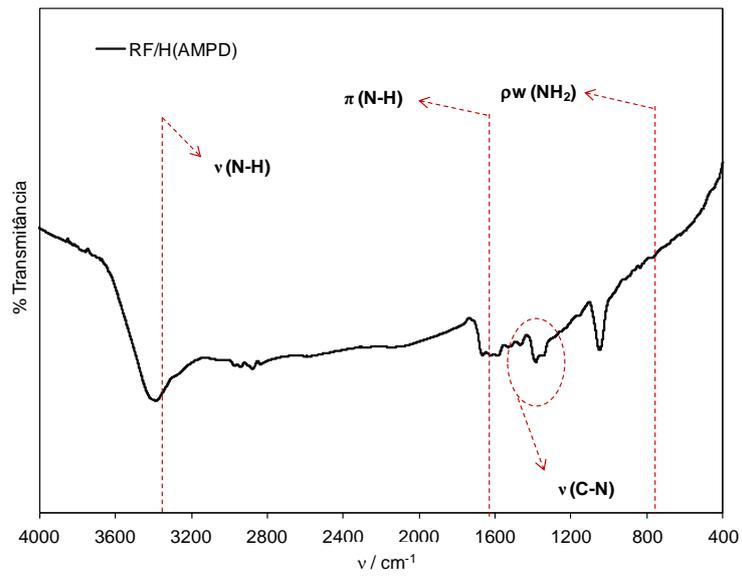


Figura 3.96: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo RF/H4 funcionalizado com solução alcoólica de AMPD.

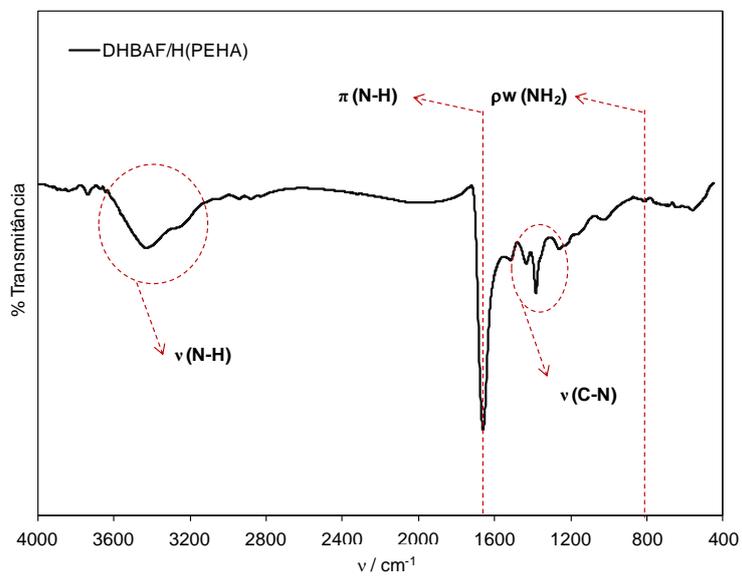


Figura 3.97: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo DHBAF/H4 funcionalizado com solução aquosa de PEHA.

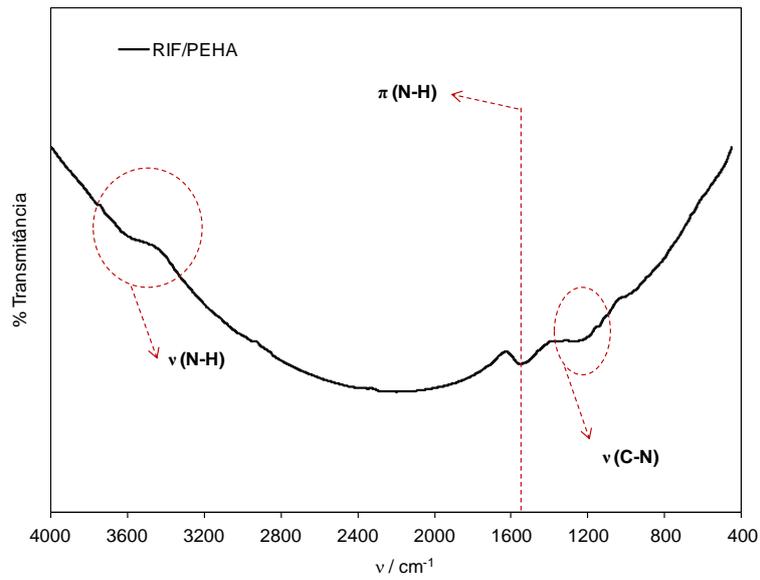


Figura 3.98: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo RF/H4 funcionalizado com solução aquosa de PEHA.

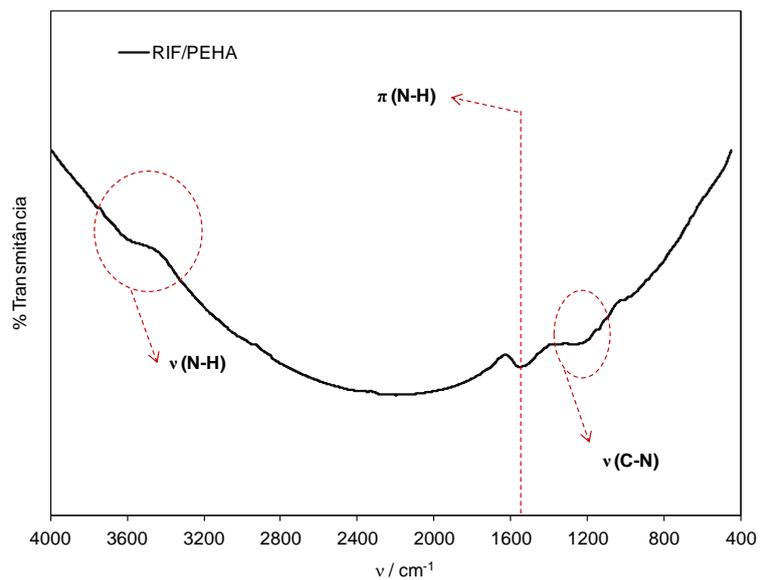


Figura 3.99: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo RIF funcionalizado com solução aquosa de PEHA.

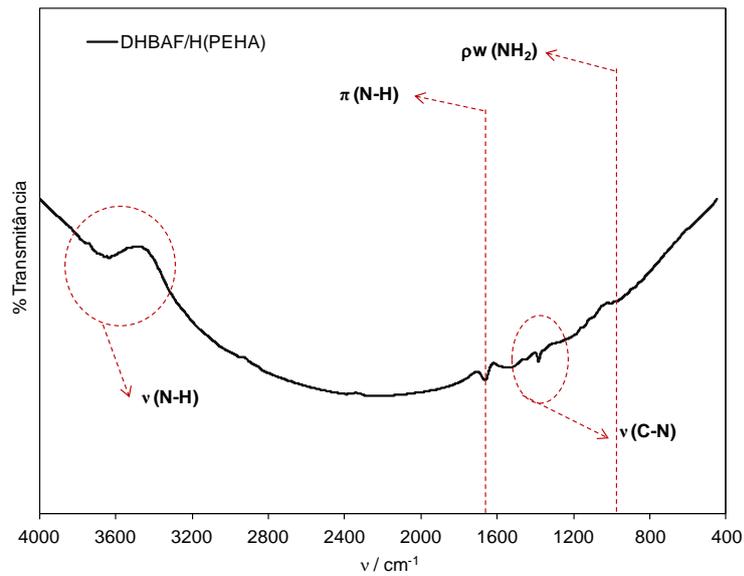


Figura 3.100: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo DHBAF/H4 funcionalizado com solução alcoólica de PEHA.

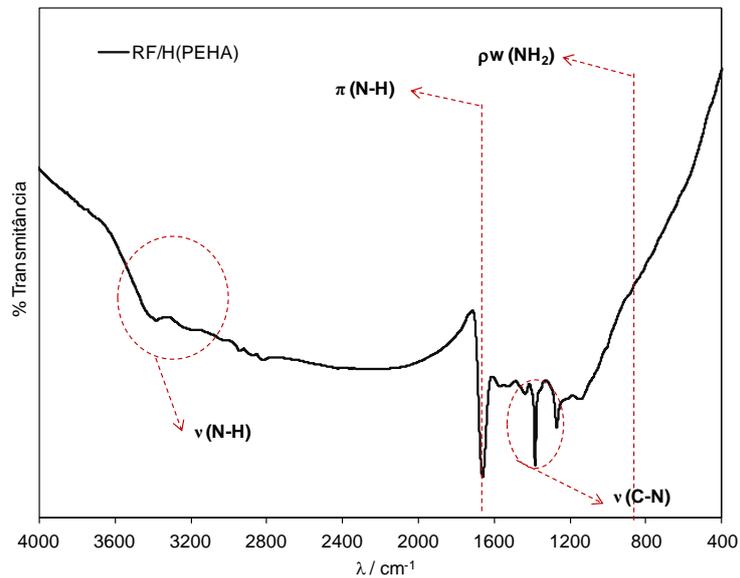


Figura 3.101: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo RF/H4 funcionalizado com solução alcoólica de PEHA.

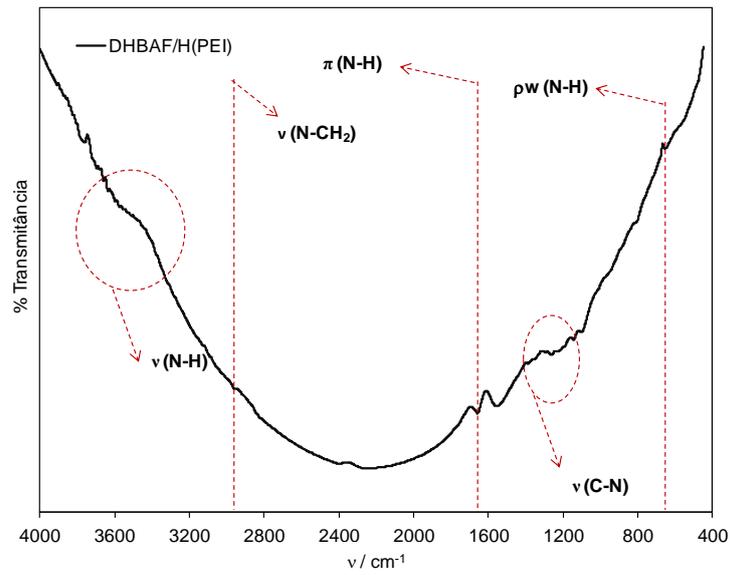


Figura 3.102: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo DHBAF/H4 funcionalizado com solução aquosa de PEI.

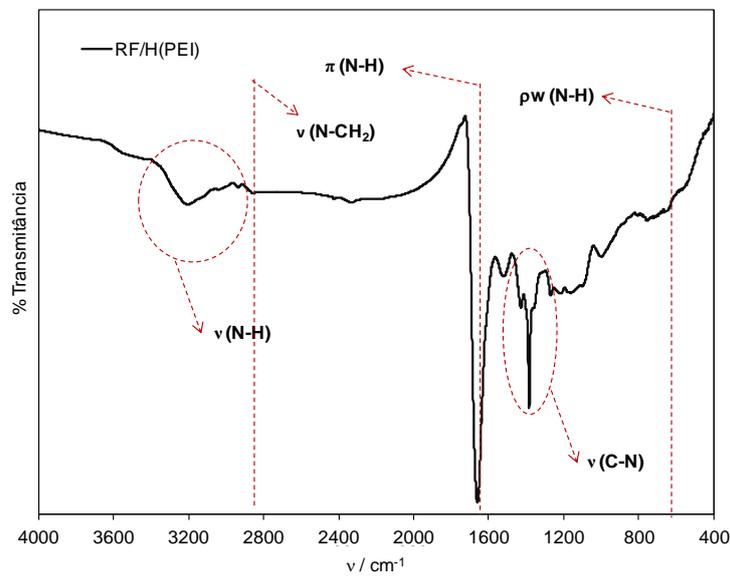


Figura 3.103: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo RF/H4 funcionalizado com solução aquosa de PEI.

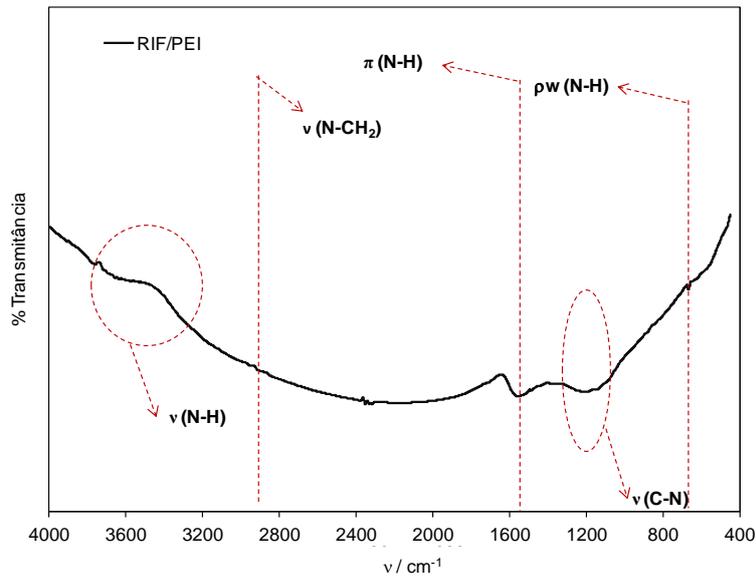


Figura 3.104: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo RIF funcionalizado com solução aquosa de PEI.

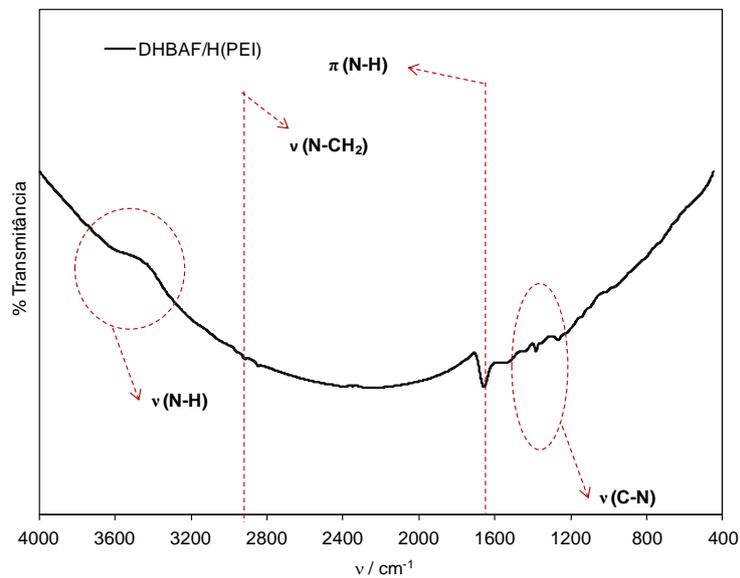


Figura 3.105: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo DHBAF/H4 funcionalizado com solução alcoólica de PEI.

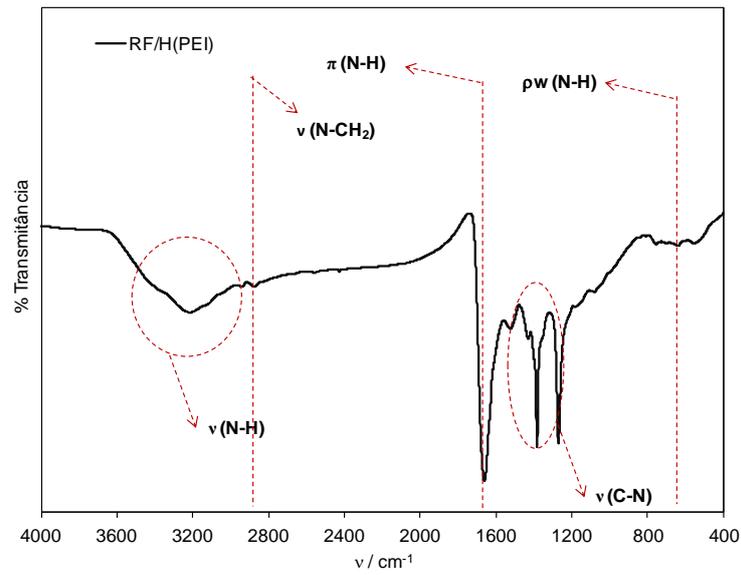


Figura 3.106: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo RF/H4 funcionalizado com solução alcoólica de PEI.

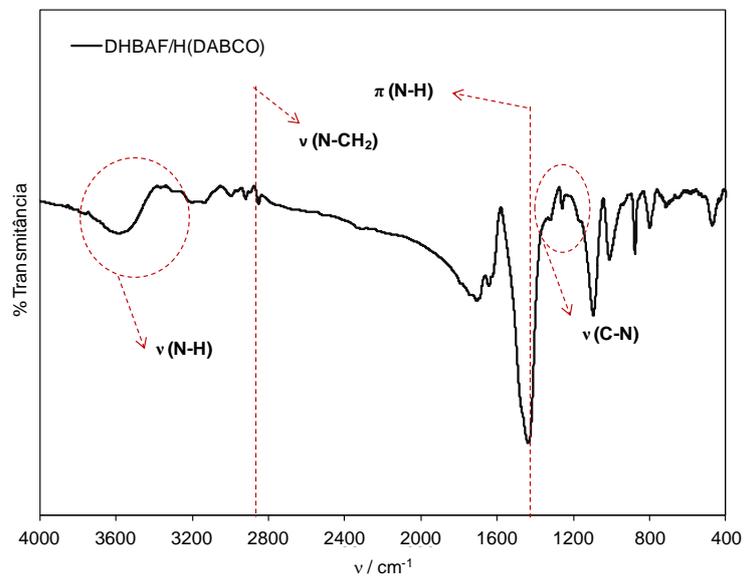


Figura 3.107: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo DHBAF/H4 funcionalizado com solução aquosa de DABCO.

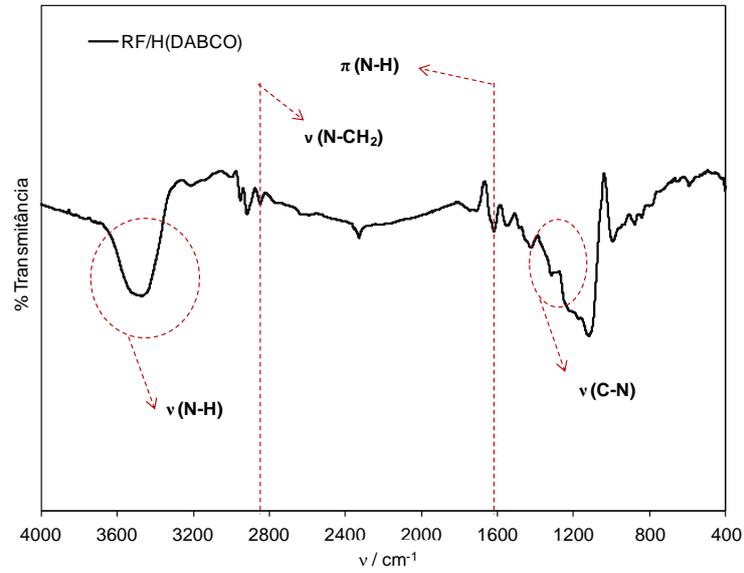


Figura 3.108: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo RF/H4 funcionalizado com solução aquosa de DABCO.

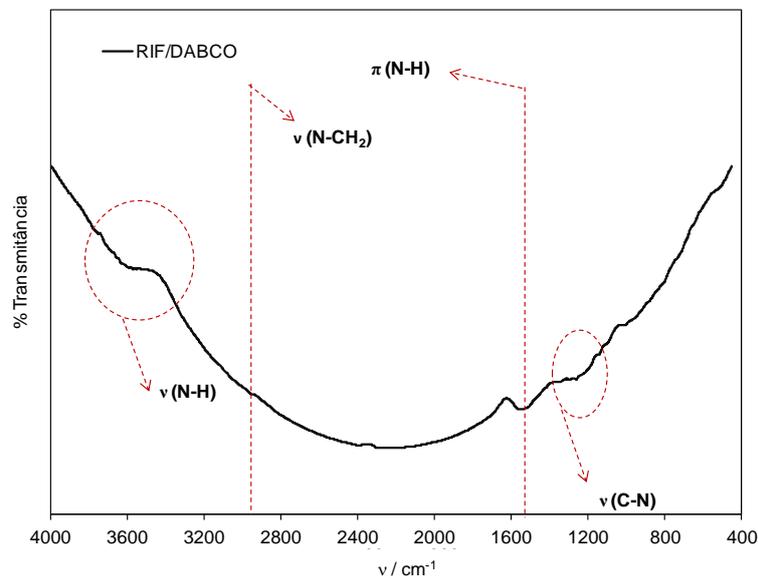


Figura 3.109: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo RIF funcionalizado com solução aquosa de DABCO.

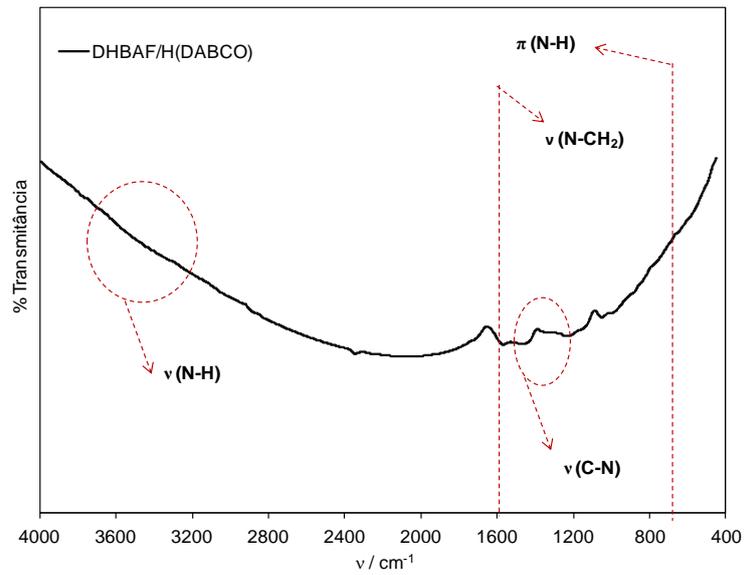


Figura 3.110: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo DHBAF/H4 funcionalizado com solução alcoólica de DABCO.

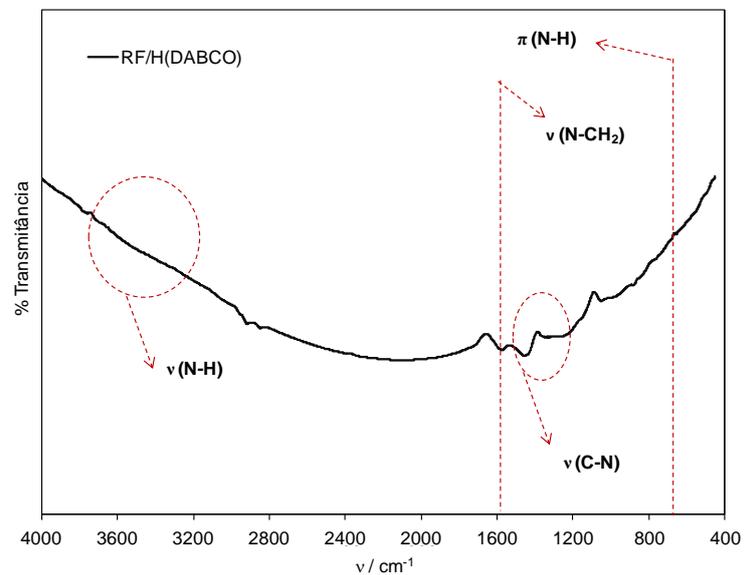


Figura 3.111: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo RF/H4 funcionalizado com solução alcoólica de DABCO.

Tabela 3.24: Intensidade das bandas de absorção e tipo de aminas identificadas nas amostras de aerogéis funcionalizadas em meio aquoso e alcoólico.

Amostra	Método	Aminas									
		AMPD	PEHA	TEPA	TPTA	TETA	DETA	PEI	DABCO		
DHBAF/H4	Aquoso	1º (+)	1º (+)	1º (+)	1º (-)	1º (+)	1º (+)	1º; 2º (-)	?	(+)	
	Alcoólico	1º (+)	1º (-)	1º (+)	1º (+)	1º (+)	1º (-)	1º (-)	?	(-)	
RF/H4	Aquoso	1º (+)	1º (-)	1º (+)	1º (+)	1º (+)	1º (+)	1º; 2º (+)	?	(+)	
	Alcoólico	1º (+)	1º; 2º (+)	?	(-)						
RIF	Aquoso	1º (-)	1º (-)	n.a	n.a	n.a	n.a	1º; 2º (-)	?	(-)	
	Alcoólico	n.a	n.a	n.a							

1º = amina primária; 1º, 2º = amina primária e secundária; ? = provável sobreposição das bandas que as caracteriza; (+) = maior intensidade das bandas de absorção; (-) = menor intensidade das bandas de absorção; n.a = não adquirido.

3.4. Estudo de adsorção/desadsorção de CO₂ e N₂

3.4.1. Ensaios de Reversibilidade

Adaptar a escolha dos adsorventes às características dos gases de combustão, assim como seleccioná-los consoante a sua capacidade de adsorção/desadsorção, estabilidade e resistência à degradação, são parâmetros que contribuem para o sucesso da captura e podem ser importantes para minimizar os custos associados ao desenvolvimento da tecnologia de “CCS”. Por esta razão, é necessário promover o desenvolvimento de adsorventes que tenham uma elevada capacidade de adsorção/desadsorção, elevada estabilidade e reduzida degradação térmica. Estas são algumas das necessidades que têm de ser avaliadas, uma vez que irão afectar do ponto vista económico a tecnologia “CCS” aquando da sua implementação numa central termoeléctrica.

Na sequência da importância acima referida foi possível num estudo prévio da capacidade de captura de dióxido de carbono em amostras de aerogéis de carbono não funcionalizados, realizar uma análise de reprodutibilidade no equipamento de análise termogravimétrica. Para avaliar este efeito, foram realizados ensaios completos de seis ciclos consecutivos de adsorção/desadsorção de modo a compreender a influência que esta alteração provoca no aerogel de carbono. Os dados obtidos traduzem a evolução da quantidade de CO₂ ao longo do tempo para cada um dos ciclos de adsorção/desadsorção. A capacidade máxima adsorvida obtida ao longo dos seis ciclos para cada amostra pode ser consultada na tabela 3.25.

Uma análise comparativa da reprodutibilidade dos aerogéis de carbono do tipo DHBAF/H4, DHBAF/H4-1223 e DHBAF/H4 (AC), podem ser observados na figura 3.112. Observa-se que nos 6 ciclos a capacidade máxima de adsorção do sólido praticamente se mantém inalterável evidenciando desta forma a elevada estabilidade e durabilidade do aerogel em múltiplos ciclos de adsorção/desadsorção. Adicionalmente é possível observar que 10 minutos em atmosfera inerte à temperatura de 298K foram suficientes para regenerar

completamente o sólido. As curvas revelam também que a activação do aerogel de carbono, não altera significativamente a capacidade de adsorção.

A reprodutibilidade do aerogel de carbono do tipo RF/H4 pode ser observada na figura 3.113 e também apresenta uma capacidade máxima de adsorção do sólido praticamente invariável evidenciando desta forma uma elevada estabilidade e durabilidade do aerogel em múltiplos ciclos de adsorção/desadsorção. Importa referir que também os 10 minutos em atmosfera inerte à temperatura de 298K foram suficientes para regenerar completamente o aerogel de carbono obtido à temperatura de 1073K.

Os resultados obtidos para o caso do aerogel de carbono do tipo RIF pode ser observado na figura 3.114, sendo evidente que ao longo dos seis ciclos a capacidade máxima de adsorção do sólido é inferior em comparação com as amostras de aerogéis de carbono citadas anteriormente e de igual forma observa-se uma estabilidade e durabilidade do aerogel em múltiplos ciclos de adsorção/desadsorção. Importa ainda referir que os ciclos de adsorção/desadsorção relativos à amostra RIF apresentam um aspecto diferente, indicativo de que o estado de equilíbrio ainda não foi alcançado.

Uma análise global dos resultados permite aferir que os mesmos concordam com os de Olivares-Marín *et al* [237] e Rashidi *et al* [268]. Os autores demonstraram para materiais de carbono activados à temperatura de 298K uma elevada estabilidade e durabilidade durante 5 e 3 ciclos de adsorção/desadsorção, respectivamente. Também Sevilla *et al* [239] efectuaram um estudo em materiais de carbono, em condições de análise similares ao presente estudo, evidenciando resultados equiparáveis aos aerogéis de carbono.

Paralelamente, e visando uma comparação directa relativamente à capacidade máxima de adsorção do sólido e respectiva reprodutibilidade, efectuou-se o mesmo tipo de estudo em carvões comerciais regularmente investigados e os resultados podem ser observados na figura 3.115. Atendendo aos resultados obtidos para os carvões comerciais é possível observar que o comportamento evidenciado é comparável aos resultados obtidos nas amostras de aerogéis preparadas laboratorialmente, tal como esquematizado na figura 3.116.

É ainda possível observar que a capacidade de adsorção segue uma tendência decrescente segundo a ordem:

$$\text{DHBAF/H4} \approx \text{DHBAF/H4-1223} > \text{DHBAF/H4 (AC)} > \text{RF/H4} > \text{RIF}$$

com uma capacidade máxima (média) de adsorção de 2,13, 2,12, 2,07, 1,89 e 0,97 mmol g^{-1} , respectivamente. Refira-se que as diferenças existentes entre a capacidade máxima das amostras apresentadas são, principalmente, devidas à diferença dos diâmetros dos microporos presente. Com base nos diâmetros dos microporos determinados por aplicação do método DR e patentes nas tabelas 3.7 e 3.9 anteriormente apresentadas, é possível constatar que a presença de um menor e maior diâmetro de microporo reflecte-se numa maior e menor capacidade de adsorção de CO₂, apresentadas pelas amostras de DHBAF/H4 e RF/H4, respectivamente. A importância do menor diâmetro microporoso na maior capacidade de captura é igualmente reportado por diversos autores [202, 237, 240]. A existência de um possível bloqueio microporoso e inabilidade na determinação do respectivo diâmetro no caso da amostra RIF traduziu-se numa menor capacidade máxima de adsorção de CO₂.

Desta forma todos os aerogéis de carbono podem ser completamente regenerados (adsorção reversível), devido ao estabelecimento de interações fracas entre a molécula de CO₂ e a superfície do adsorvente como testemunhado pela literatura, que comumente classificam os materiais de carbono como adsorventes físicos.

Estas evidências revelam um enorme potencial dos aerogéis para futuras aplicações à escala industrial. No entanto, um dos grandes obstáculos no imediato prende-se com os aspectos económicos do processo de produção dos aerogéis, contribuindo para o aumento do custo da tecnologia “CCS” a ser implementada na indústria química.

Tabela 3.25: Capacidade máxima de adsorção a 298K para as diferentes amostras de aerogéis de carbono não funcionalizados e carvões comerciais.

Amostra	Número de Ciclos					
	1	2	3	4	5	6
<i>Aerogel</i>	$n_{ads} / \text{mmol g}^{-1}$					
DHBAF/H4	2,13	2,13	2,13	2,13	2,13	2,13
DHBAF/H4-1223	2,15	2,11	2,11	2,11	2,11	2,11
DHBAF/H4 (AC)	2,06	2,07	2,07	2,07	2,06	2,06
RF/H4	1,87	1,88	1,88	1,90	1,90	1,91
RIF	0,95	0,93	0,94	0,96	0,99	1,02
<i>Carvões Comerciais</i>						
Carbosieve	2,15	2,11	2,13	2,13	2,15	2,14
Maxsorb	1,87	1,88	1,88	1,90	1,90	1,91
Takeda 4A	1,15	1,23	1,23	1,22	1,21	1,20

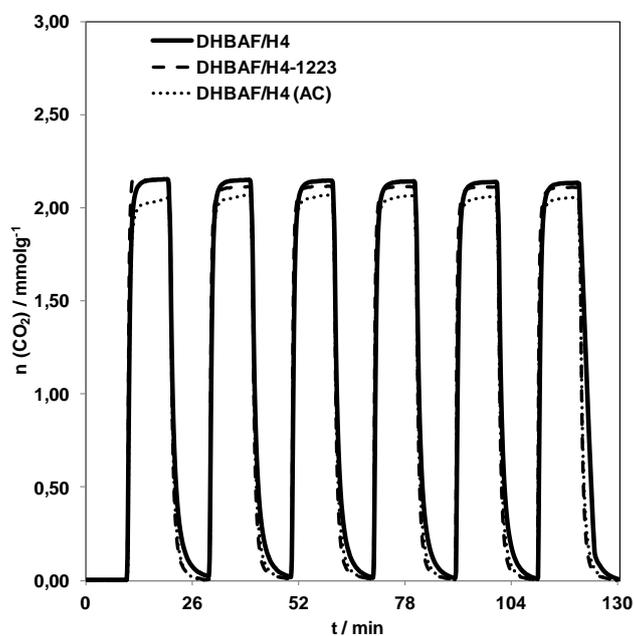


Figura 3.112: Ensaios de reprodutibilidade de 6 ciclos consecutivos de adsorção/desadsorção em amostras do tipo DHBAF/H4 não funcionalizadas.

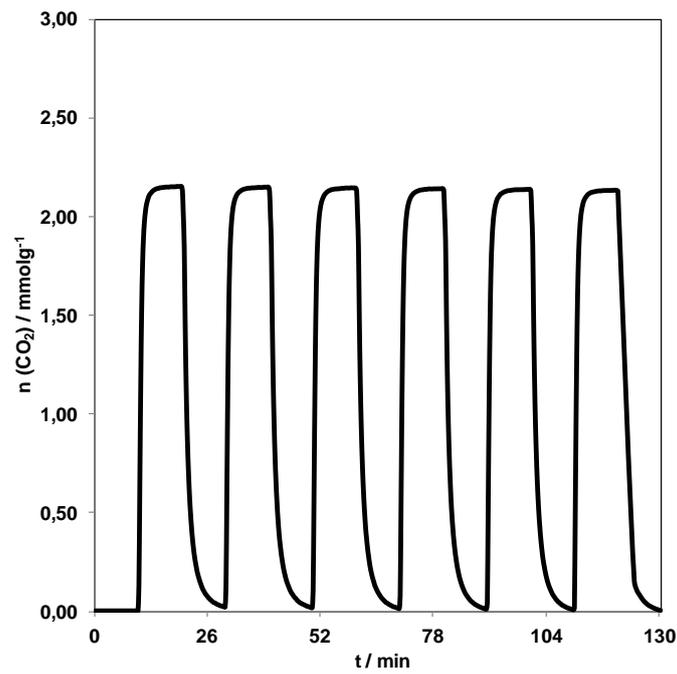


Figura 3.113: Ensaio de reprodutibilidade de 6 ciclos consecutivos de adsorção/desadsorção em amostra do tipo RF/H4 não funcionalizado.

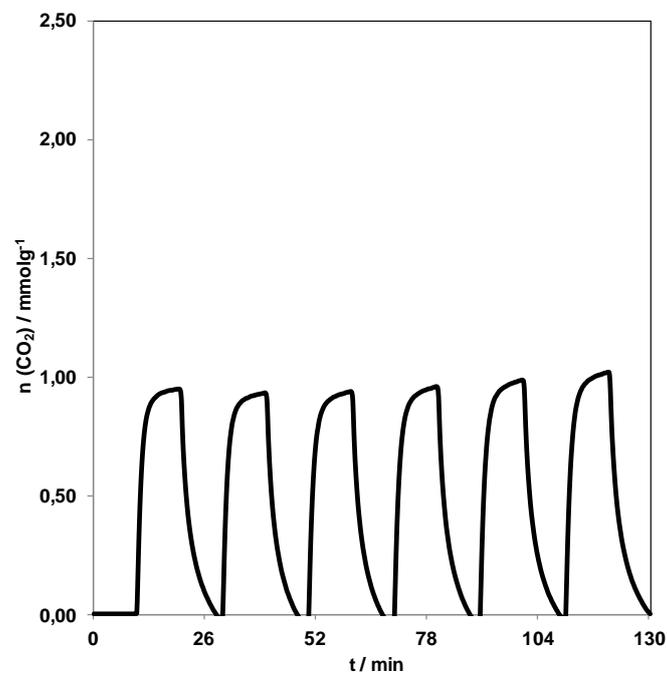


Figura 3.114: Ensaio de reprodutibilidade de 6 ciclos consecutivos de adsorção/desadsorção em amostra do tipo RIF não funcionalizada.

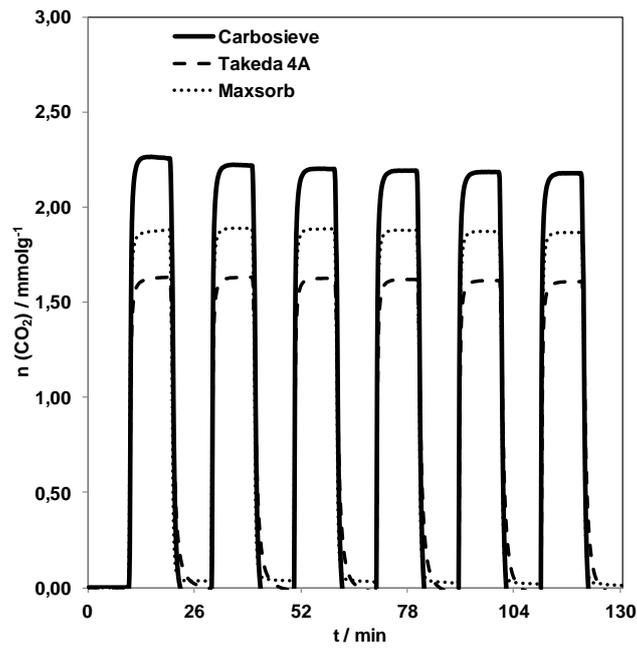


Figura 3.115: Ensaios de reprodutibilidade de 6 ciclos consecutivos de adsorção/desadsorção em amostras de carvões comerciais.

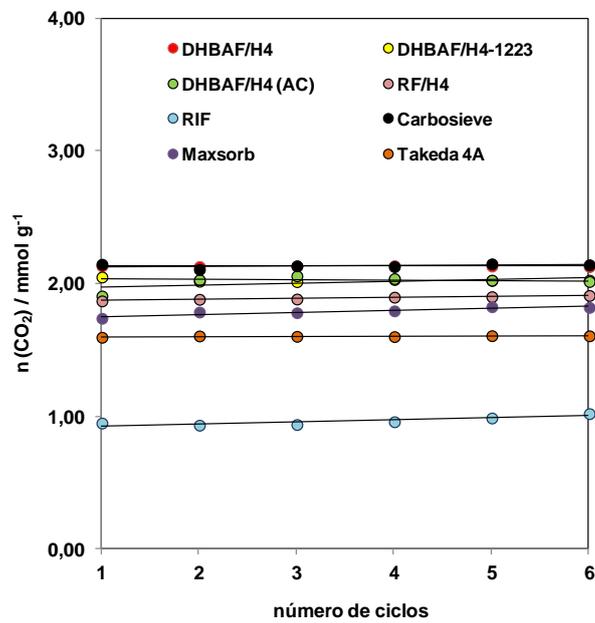


Figura 3.116: Comparação da capacidade máxima de adsorção obtida para as diferentes amostras de aerogéis de carbono não funcionalizados e carvões comerciais.

3.4.2. Captura de CO₂

3.4.2.1. Adsorventes Físicos

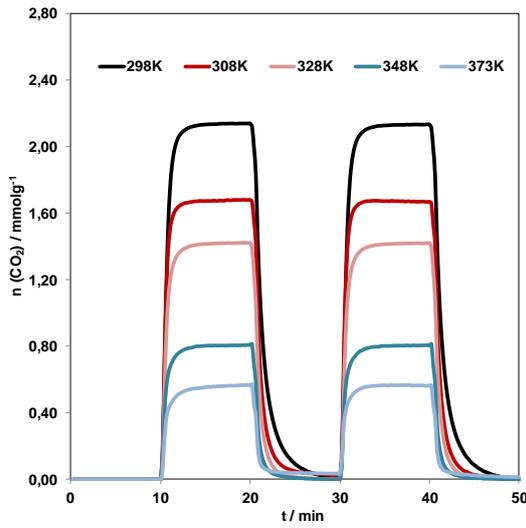
Os ensaios de adsorção/desadsorção a diferentes temperaturas das amostras DHBAF/H4, RF/H4 e RIF não funcionalizadas apresentam-se nas figuras 3.117 e 3.118, respectivamente. Paralelamente e visando a uma comparação directa relativamente à capacidade máxima de adsorção de CO₂ apresenta-se na figura 3.119 um estudo análogo realizado em carvões comerciais. Os resultados das quantidades máximas de adsorção obtidos encontram-se apresentados na tabela 3.26.

Para o caso das amostras do tipo DHBAF/H4 não funcionalizadas e de acordo com as representações gráficas da figura 3.117, é possível aferir capacidades máximas de adsorção compreendidas entre 2,07-2,13 mmol g⁻¹ e 0,56-0,68 mmol g⁻¹ à temperatura mínima (298K) e máxima (373K) de captura, respectivamente. Considerando as amostras do tipo RF/H4 e RIF não funcionalizadas e de acordo com as representações gráficas da figura 3.118, é possível aferir capacidades máximas de adsorção compreendidas entre 0,99-1,89 mmol g⁻¹ e 0,41-0,57 mmol g⁻¹ à temperatura mínima (298K) e máxima (373K) de captura, respectivamente. A comparação dos aerogéis com as amostras apresentadas na figura 3.119, revela que as amostras de aerogéis de carbono preparadas apresentam valores máximos de adsorção na mesma ordem de grandeza que os carvões comerciais.

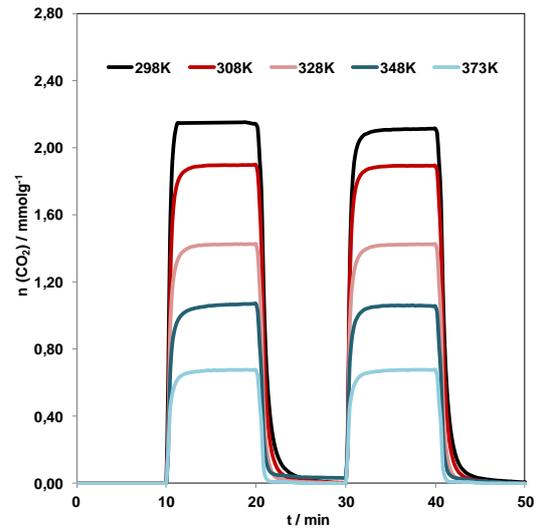
A análise das referidas figuras permite, ainda, constatar que todas as amostras apresentam um decréscimo da capacidade máxima de adsorção de CO₂ com o aumento da temperatura. Os resultados obtidos estão de acordo com os reportados por Maroto-Valer *et al* [309] que estudaram o efeito da temperatura em amostras de carvões activados. Estes autores observaram que um aumento progressivo na temperatura resultou numa redução da capacidade máxima de adsorção, entendida como um típico processo de adsorção física existente entre o adsorvente e as moléculas de CO₂. Resultados similares foram também obtidos por Sevilla *et al* [239] em carvões mesoporosos CMK-3, CMK-8 (replicas negativas dos “*templates*” SBA-15 e KIT-6, respectivamente)

e carvões altamente porosos preparados por activação química com KOH dos respectivos carvões mesoporosos a diferentes temperaturas. Os autores relataram que independentemente do tipo de carvão, as amostras activadas exibem capacidades máximas de adsorção semelhantes aos carvões mesoporosos. Curiosamente o mesmo é perceptível em materiais de sílica mesoporosas do tipo MCM-41 às temperaturas de 323, 348 e 373K, tal como reportado por Xu *et al* [256].

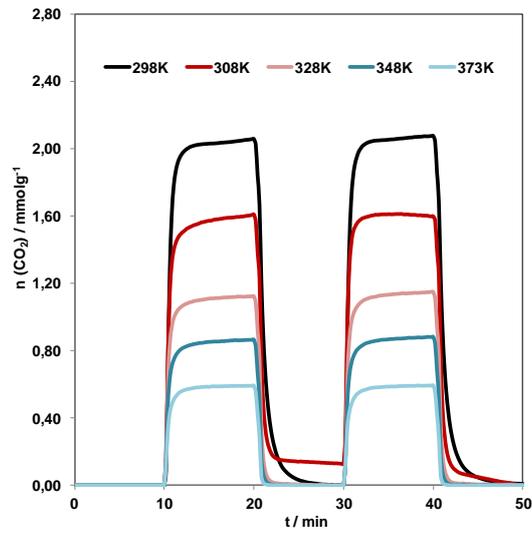
Adicionalmente foi ainda possível verificar qual a diferença na capacidade máxima de adsorção à mesma temperatura nos diferentes adsorventes obtidos à temperatura de carbonização 1073K. As diferenças são igualmente semelhantes aos resultados obtidos durante os ensaios de reprodutibilidade realizados à temperatura de 298K. É visível uma maior e menor capacidade de adsorção de CO₂ para as amostras de DHBAF/H4 e RF/H4, respectivamente, consistente com um menor e maior diâmetro de microporo presente. A quase inexistência de microporosidade e inabilidade na determinação do diâmetro de poro no caso da amostra de RIF traduziu-se numa inferior capacidade máxima de adsorção de CO₂ nas diferentes temperaturas de análise. Os resultados corroboram com vários autores que têm relatado que a captura de CO₂ à pressão atmosférica em materiais de carbono parece depender da presença de microporos estreitos (<1 nm), em vez da área de superfície ou do volume de poros. Segundo Olivares-Marín *et al* [237] que preparam uma série de adsorventes de carbono, estes revelaram que um aumento na largura do microporo possui um impacto negativo sobre a capacidade máxima de adsorção de CO₂. No mesmo sentido apontam os resultados obtidos por Sevilla *et al* [239] em que os resultados de maior capacidade de adsorção de CO₂ forma obtidos para as amostras com menor diâmetro microporoso presente.



(a)

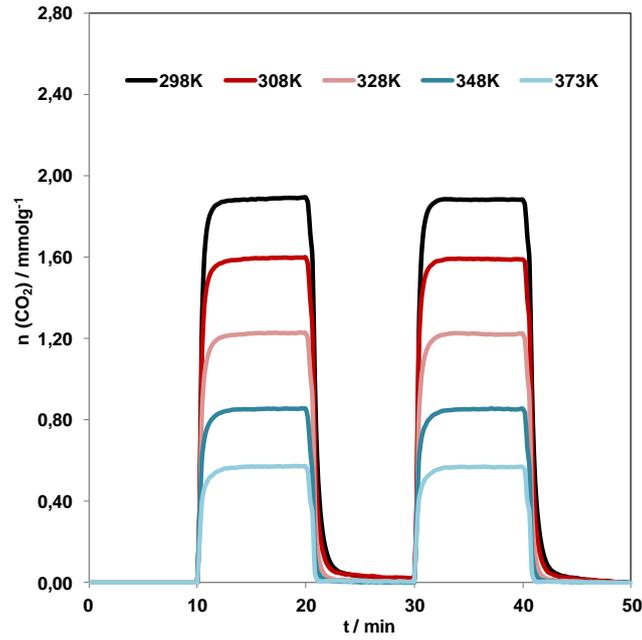


(b)

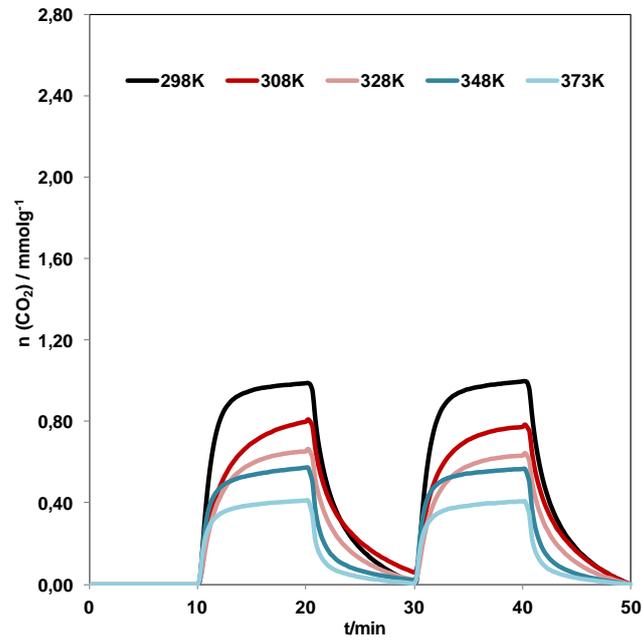


(c)

Figura 3.117: Ciclos de adsorção/desadsorção em amostras do tipo DHBAF/H4 não funcionalizadas: (a) DHBAF/H4; (b) DHBAF/H4-1223; (c) DHBAF/H4 (AC).

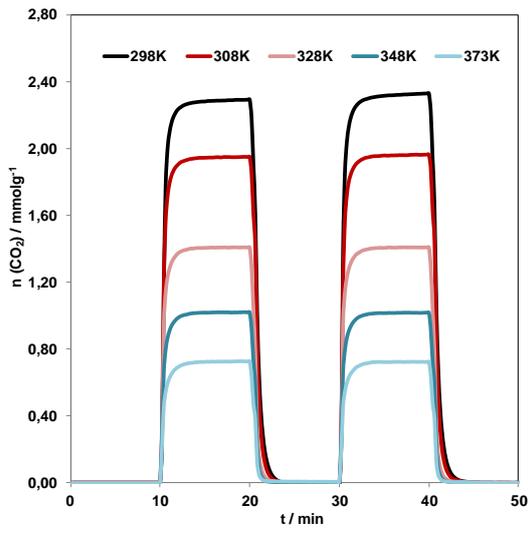


(a)

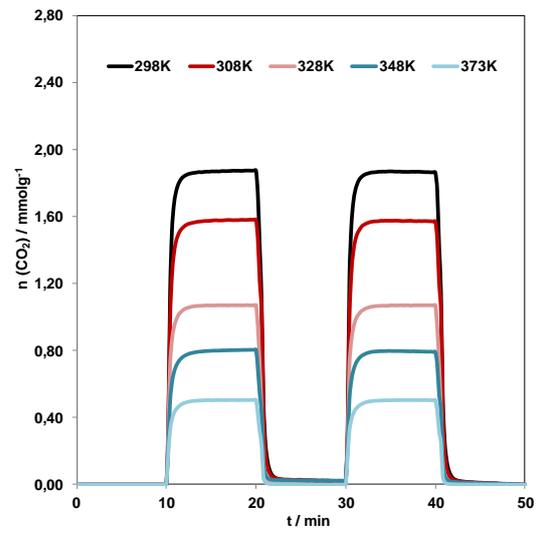


(b)

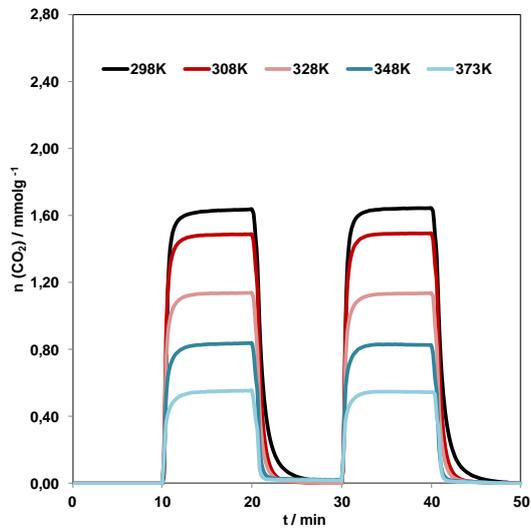
Figura 3.118: Ciclos de adsorção/desadsorção em amostras do tipo RF/H4 não funcionalizadas: (a) RF/H4; (b) RIF.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.119: Ciclos de adsorção/desadsorção em amostras de carvões comerciais não funcionalizados: (a) Carbosieve; (b) Maxsorb; (c) Takeda 4A.

Tabela 3.26: Capacidade média de adsorção máxima CO₂, a diferentes temperaturas, obtida à pressão atmosférica em amostras de aerogéis e carvões comerciais não funcionalizados.

AMOSTRA	T / K				
	298	308	328	348	373
$n_{\text{ads}} / \text{mmolg}^{-1}$					
DHBAF/H4	2,13	1,68	1,42	0,81	0,56
DHBAF/H4-1223	2,12	1,89	1,42	1,06	0,68
DHBAF/H4 (AC)	2,07	1,60	1,08	0,87	0,59
RF/H4	1,89	1,59	1,23	0,86	0,57
RIF	0,99	0,79	0,64	0,57	0,41
Carbosieve	2,15	1,96	1,41	1,02	0,70
Maxsorb	1,87	1,58	1,07	0,80	0,49
Takeda 4A	1,15	1,49	1,13	0,83	0,55

3.4.2.2. Adsorventes Químicos

Os ensaios de adsorção/desadsorção a diferentes temperaturas das amostras DHBAF/H4, RF/H4 e RIF funcionalizadas representativas em meio aquoso (5 e 10%) apresentam-se nas figuras 3.120 a 3.123, 3.124 a 3.127 e 3.128 e 3.131, respectivamente. Os resultados das quantidades máximas de adsorção obtidos para o total de 203 ensaios encontram-se apresentados nas tabelas 3.27 a 3.31.

A análise da capacidade máxima adsorvida obtida nos diferentes adsorventes funcionalizados será efectuada com base nos referidos efeitos:

(1) Efeito da Funcionalização Amínica

(2) Efeito da Temperatura

(3) Efeito “Loading” da Amina

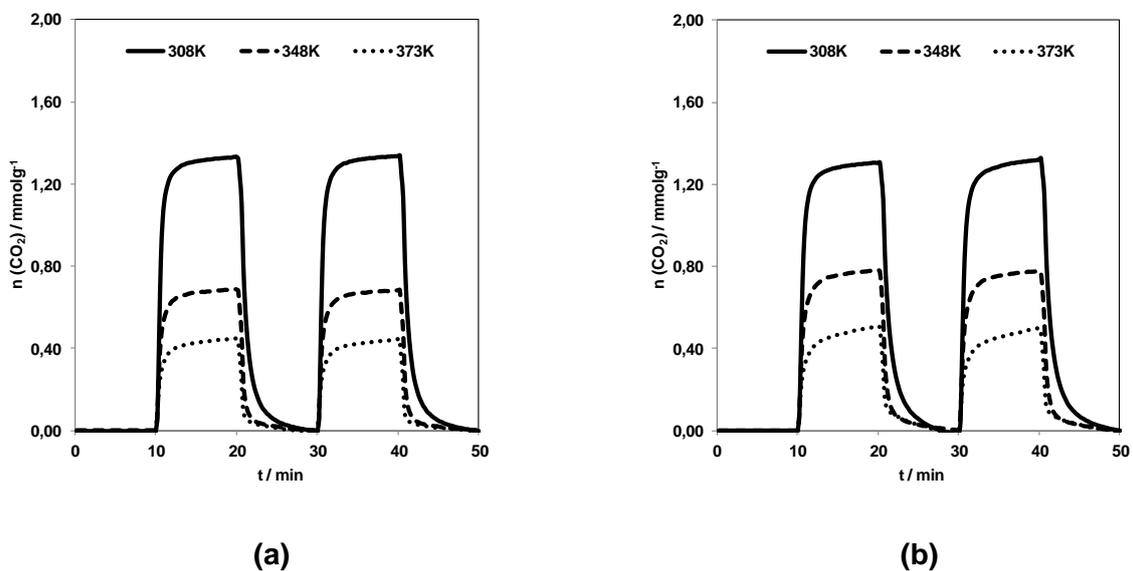
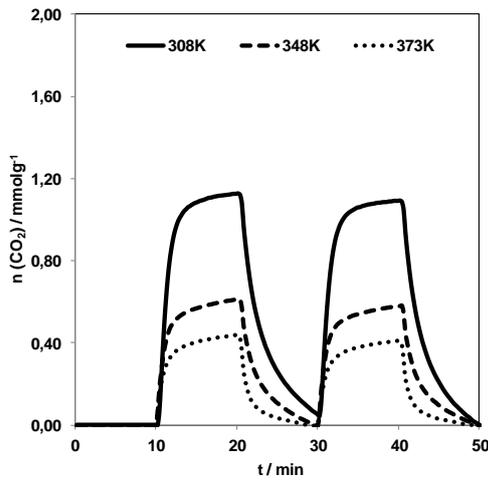
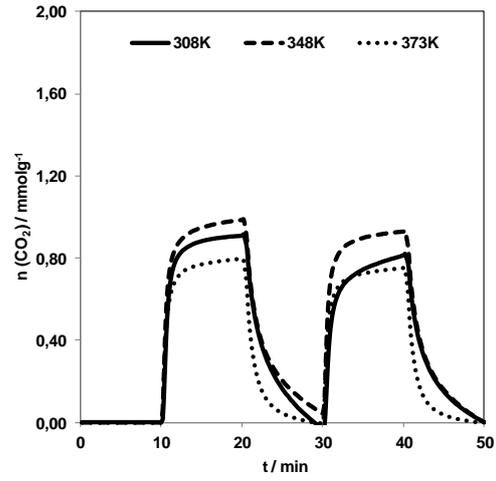


Figura 3.120: Ciclos de adsorção/desadsorção em amostras do tipo DHBAF/H4 funcionalizadas com solução aquosa de AMPD com uma concentração mássica total de: (a) 5%; (b) 10%.

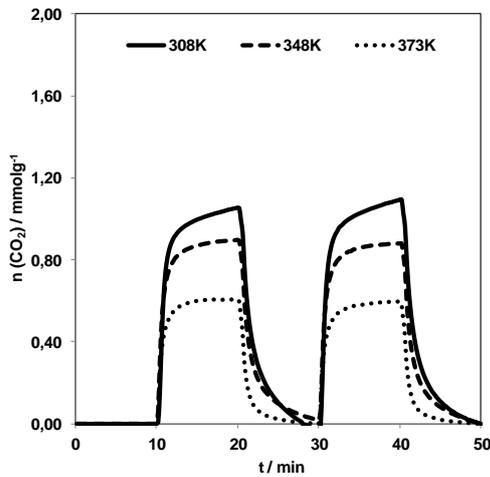


(a)

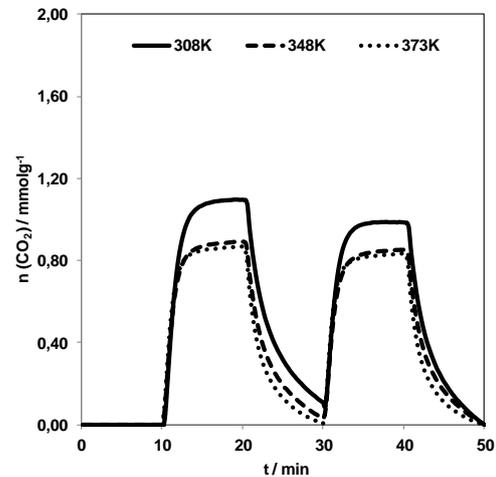


(b)

Figura 3.121: Ciclos de adsorção/desadsorção em amostras do tipo DHBAF/H4 funcionalizadas com solução aquosa de PEHA com uma concentração mássica total de: (a) 5%; (b) 10%.

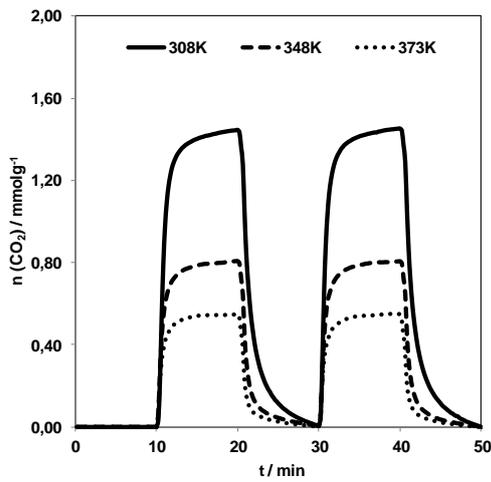


(a)

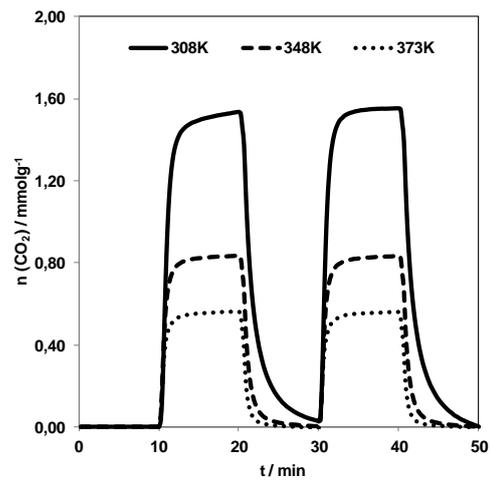


(b)

Figura 3.122: Ciclos de adsorção/desadsorção em amostras do tipo DHBAF/H4 funcionalizadas com solução aquosa de PEI com uma concentração mássica total de: (a) 5%; (b) 10%.

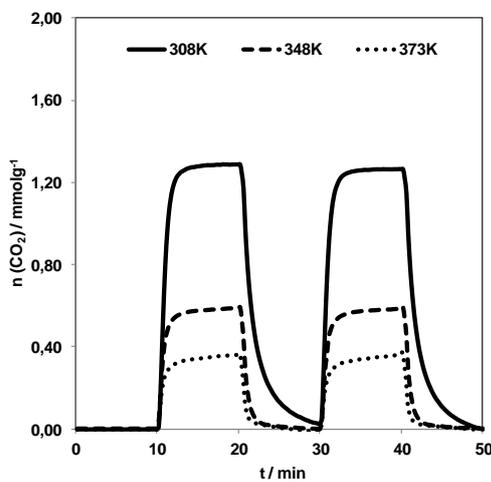


(a)

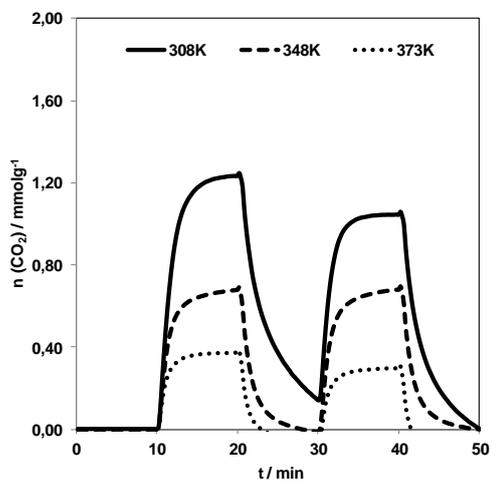


(b)

Figura 3.123: Ciclos de adsorção/desadsorção em amostras do tipo DHBAF/H4 funcionalizadas com solução aquosa de DABCO com uma concentração mássica total de: (a) 5%; (b) 10%.



(a)



(b)

Figura 3.124: Ciclos de adsorção/desadsorção em amostras do tipo RF/H4 funcionalizadas com solução aquosa de AMPD com uma concentração mássica total de: (a) 5%; (b) 10%.

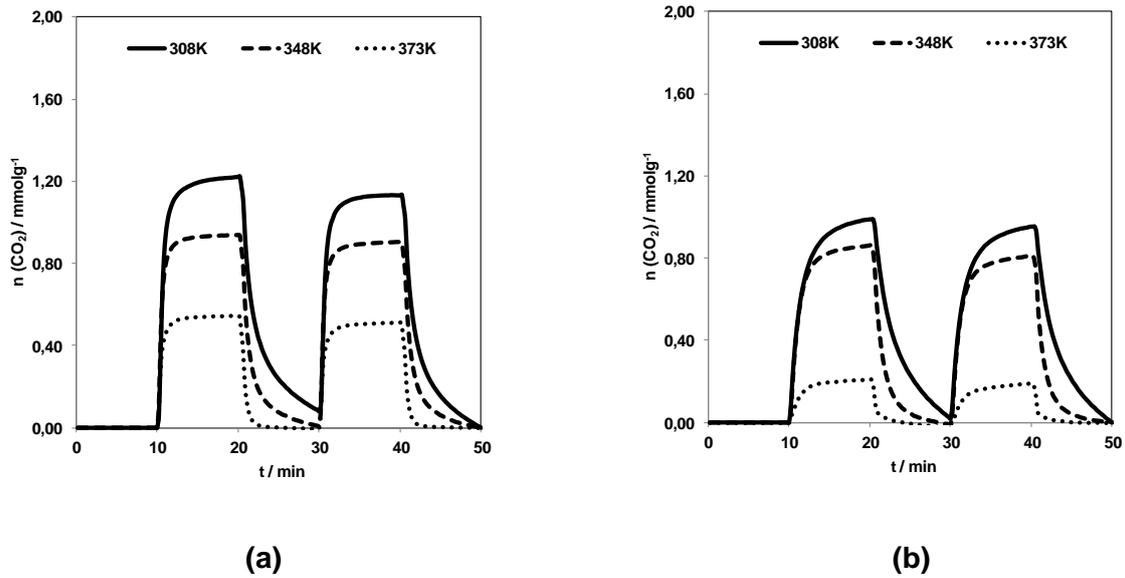


Figura 3.125: Ciclos de adsorção/desadsorção em amostras do tipo RF/H4 funcionalizadas com solução aquosa de PEHA com uma concentração mássica total de: (a) 5%; (b) 10%.

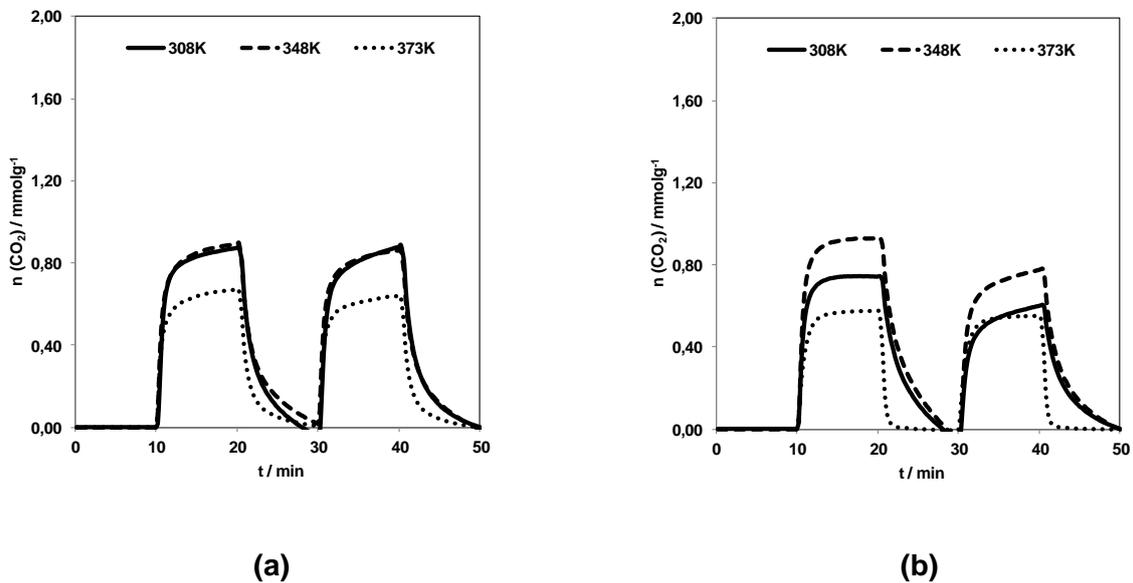


Figura 3.126: Ciclos de adsorção/desadsorção em amostras do tipo RF/H4 funcionalizadas com solução aquosa de PEI com uma concentração mássica total de: (a) 5%; (b) 10%.

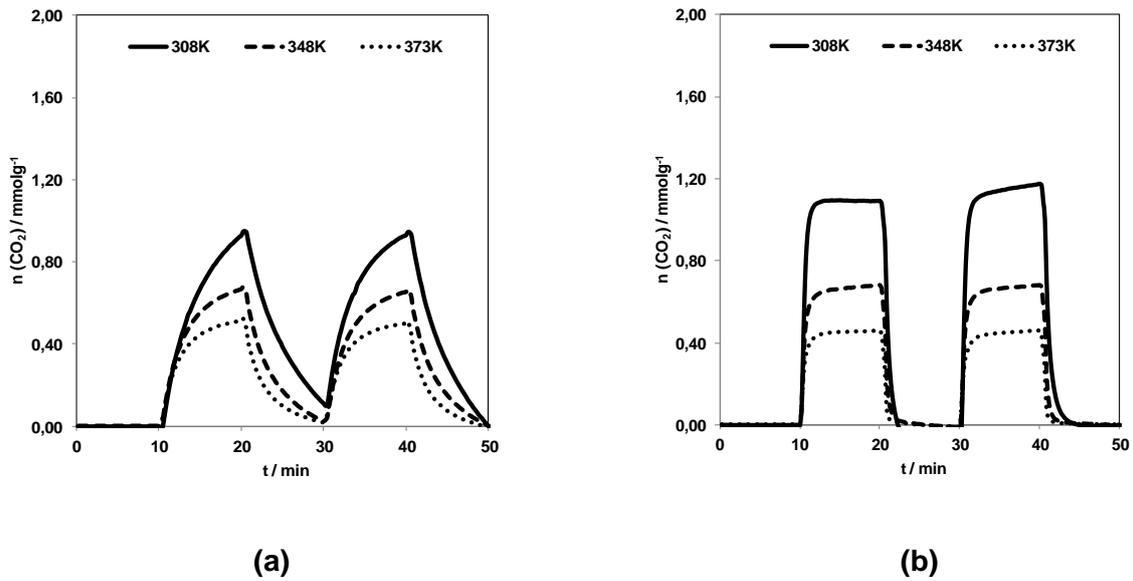


Figura 3.127: Ciclos de adsorção/desadsorção em amostras do tipo RF/H4 funcionalizadas com solução aquosa de DABCO com uma concentração mássica total de: (a) 5%; (b) 10%.

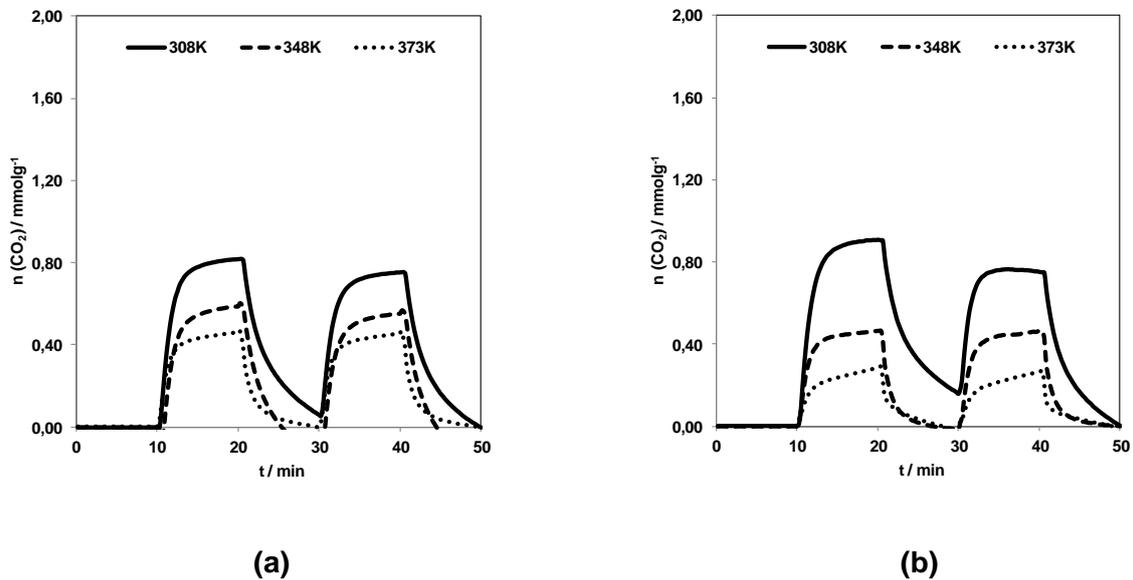
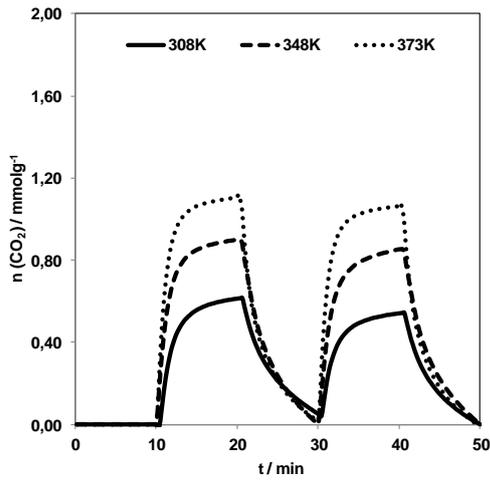
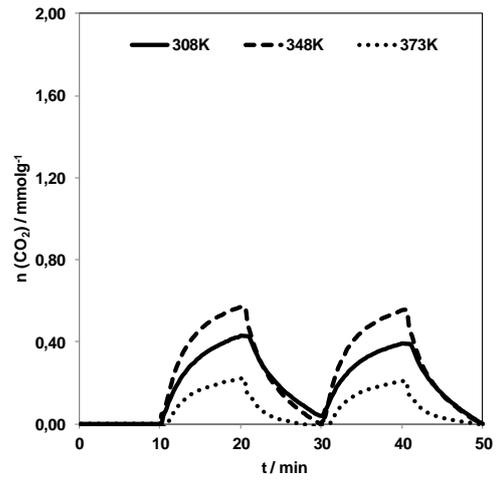


Figura 3.128: Ciclos de adsorção/desadsorção em amostras do tipo RIF funcionalizadas com solução aquosa de AMPD com uma concentração mássica total de: (a) 5%; (b) 10%.

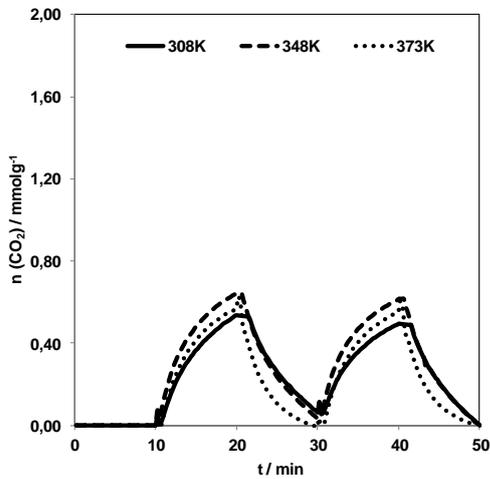


(a)

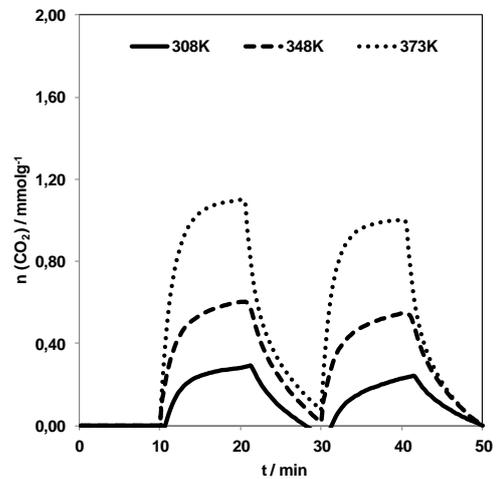


(b)

Figura 3.129: Ciclos de adsorção/desadsorção em amostras do tipo RIF funcionalizadas com solução aquosa de PEHA com uma concentração mássica total de: (a) 5%; (b) 10%.



(a)



(b)

Figura 3.130: Ciclos de adsorção/desadsorção em amostras do tipo RIF funcionalizadas com solução aquosa de PEI com uma concentração mássica total de: (a) 5%; (b) 10%.

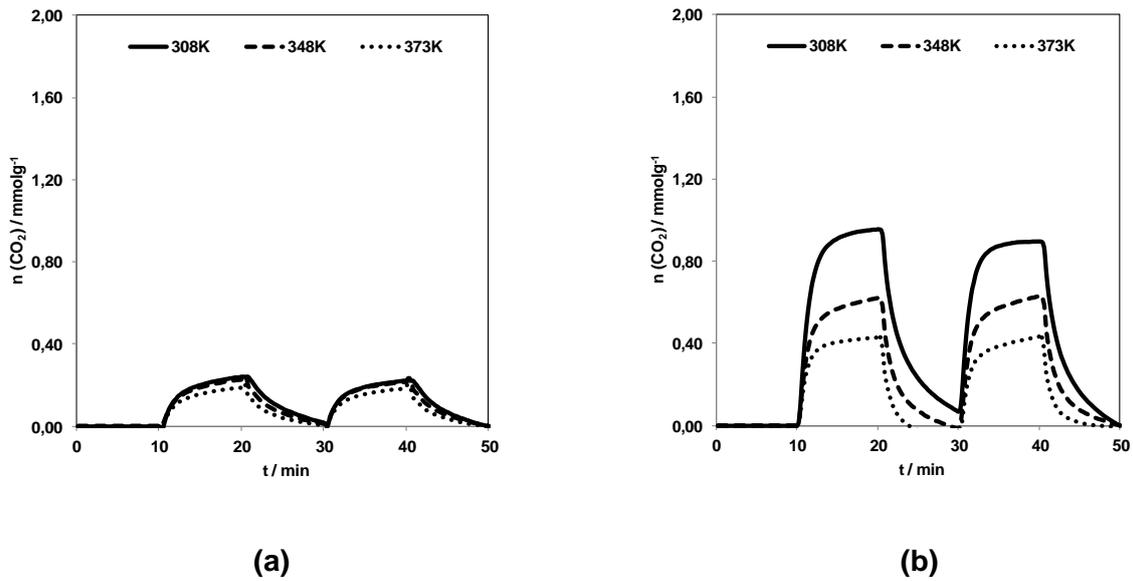


Figura 3.131: Ciclos de adsorção/desadsorção em amostras do tipo RIF funcionalizadas com solução aquosa de DABCO com uma concentração mássica total de: (a) 5%; (b) 10%.

Tabela 3.27: Capacidade de adsorção máxima CO₂, a diferentes temperaturas, obtida à pressão atmosférica em amostras de aerogéis do tipo DHBAF/H4 funcionalizadas com soluções amínicas preparadas em meio aquoso.

Amina	5% m/m			10% m/m		
	308K	348K	373K	308K	348K	373K
	$n_{ads} / \text{mmol g}^{-1}$					
AMPD	1,33	0,69	0,45	1,14	0,68	0,34
PEHA	1,27	0,81	0,51	0,86	0,96	0,78
PEI	1,07	0,89	0,61	1,04	0,87	0,85
DABCO	1,45	0,81	0,55	1,55	0,83	0,56

Tabela 3.28: Capacidade de adsorção máxima CO₂, a diferentes temperaturas, obtida à pressão atmosférica em amostras de aerogéis do tipo RF/H4 funcionalizadas com soluções amínicas preparadas em meio aquoso.

Amina	5% m/m			10% m/m		
	308K	348K	373K	308K	348K	373K
	n _{ads} / mmolg ⁻¹					
AMPD	1,28	0,59	0,36	1,14	0,68	0,34
PEHA	1,18	0,92	0,53	0,97	0,84	0,20
PEI	0,90	0,87	0,65	0,67	0,85	0,56
DABCO	0,93	0,66	0,51	1,13	0,68	0,46

Tabela 3.29: Capacidade de adsorção máxima CO₂, a diferentes temperaturas, obtida à pressão atmosférica em amostras de aerogéis do tipo RIF funcionalizadas com soluções amínicas preparadas em meio aquoso.

Amina	5% m/m			10% m/m		
	308K	348K	373K	308K	348K	373K
	n _{ads} / mmolg ⁻¹					
AMPD	0,79	0,57	0,46	0,83	0,46	0,28
PEHA	0,58	0,88	1,09	0,41	0,56	0,21
PEI	0,51	0,63	0,56	0,26	0,57	1,05
DABCO	0,23	0,22	0,19	0,93	0,63	0,43

Tabela 3.30: Capacidade de adsorção máxima CO₂, a diferentes temperaturas, obtida à pressão atmosférica em amostras de aerogéis do tipo DHBAF/H4 funcionalizadas com soluções amínicas.

Amina	20% m/m ^a			20% m/m ^b			50% m/m ^c			50% m/m ^d		
	T / K											
	308	348	373	308	348	373	308	348	373	308	348	373
AMPD	1,49	0,77	0,47	1,31	0,77	0,47	1,24	0,77	0,51	n.a	n.a	n.a
PEHA	n.a	0,88	0,77	n.a	0,42	0,09	n.a	n.a	n.a	n.a	0,50	0,13
TEPA	0,92	0,66	0,26	n.a	0,70	0,39	n.a	0,77	0,49	n.a	0,58	0,57
TPTA	n.a	0,85	0,55	n.a	0,79	0,30	n.a	0,76	0,56	n.a	1,00	0,75
TETA	n.a	0,45	0,10	n.a	0,44	0,12	0,55	0,43	0,14	n.a	0,43	0,09
DETA	n.a	0,52	0,29	n.a	0,54	0,19	n.a	0,50	0,26	n.a	0,52	0,12
PEI	0,65	0,53	0,20	n.a	0,52	0,12	0,36	0,86	0,15	n.a	0,73	0,18
DABCO	1,29	0,70	0,53	1,34	0,77	0,52	n.a	n.a	n.a	1,12	0,63	0,44

a e c = soluções aquosas; **b e d** = soluções alcoólicas; **n.a** = não adquirido

Tabela 3.31: Capacidade de adsorção máxima CO₂, a diferentes temperaturas, obtida à pressão atmosférica em amostras de aerogéis do tipo RF/H4 funcionalizadas com soluções amínicas.

Amina	20% m/m ^a			20% m/m ^b			50% m/m ^c			50% m/m ^d		
	T / K											
	308	348	373	308	348	373	308	348	373	308	348	373
AMPD	1,35	0,85	0,51	0,96	0,80	0,50	0,74	0,42	0,33	n.a	n.a	n.a
PEHA	n.a	0,63	0,49	n.a	0,37	0,30	n.a	n.a	n.a	n.a	1,07	0,88
TEPA	n.a	0,68	0,26	n.a	0,78	0,09	n.a	n.a	n.a	n.a	1,08	0,83
TPTA	n.a	0,90	0,55	0,40	0,31	0,22	n.a	0,43	0,04	n.a	1,84	1,00
TETA	n.a	0,45	0,34	n.a	0,44	0,09	n.a	0,37	0,33	n.a	0,40	0,02
DETA	n.a	0,85	0,53	n.a	0,51	0,26	n.a	0,55	0,29	0,62	0,60	0,29
PEI	0,14	0,56	0,48	n.a	0,60	0,10	n.a	0,63	0,38	n.a	0,39	0,15
DABCO	1,11	0,73	0,44	1,27	0,71	0,48	n.a	n.a	n.a	0,92	0,54	0,40

a e c = soluções aquosas; **b e d** = soluções alcoólicas; **n.a** = não adquirido

3.4.2.2.1. Efeito da Funcionalização Amínica

O grande desafio no processo de funcionalização amínica em aerogéis de carbono foi torná-los viáveis num processo de captura de CO₂ de pós-combustão. Desta forma, o efeito amínico¹⁴ sobre a capacidade máxima adsorvida é imprescindível para melhor definir qual o tipo de amina mais favorável a aplicar num processo de captura de CO₂ de pós-combustão.

Face aos resultados obtidos e apenas com base numa análise comparativa a resultados cientificamente divulgados por Plaza *et al* [152] e Xu *et al* [256] em materiais de carbono e sílica, respectivamente, observa-se uma capacidade máxima de adsorção equivalente aos aerogéis de carbono funcionalizados.

Numa primeira abordagem é evidente um decréscimo da capacidade máxima de adsorção do CO₂ em qualquer um dos adsorventes após a funcionalização amínica. Resultados similares foram obtidos por Plaza *et al* [152] num estudo de captura de CO₂ efectuado em carvão activado funcionalizado com diferentes aminas. Segundo os autores a funcionalização não parece ser a melhor solução para um melhor desempenho num processo de captura de CO₂ à temperatura ambiente, porque existe um bloqueio da microporosidade. À semelhança do anteriormente referenciado em adsorventes microporosos também Kim *et al* [205] atribuíram um parcial bloqueio microporoso à redução da capacidade máxima de adsorção. Desta forma, a questão da estrutura porosa, principalmente a presença ou ausência de microporosidade, é indubitavelmente fundamental no sentido de potencializar as aplicações industriais dos materiais.

Por sua vez Xu *et al* [256] no estudo efectuado em materiais mesoporosos do tipo MCM-41 observaram o aumento na capacidade máxima de adsorção após a funcionalização com amina. O desempenho superior obtido

¹⁴ Entende-se como um efeito de elevada importância no tipo de captura produzido (quimissorção), e conseqüentemente na capacidade máxima de captura, uma vez que diferentes tipos de amina foram estudados. Assim, a eficiência de cada amina resultará de um conjunto de parâmetros que afectam os resultados experimentais, entre os quais destacam-se: reacção da amina com a molécula de CO₂, estrutura da amina (linear ou estereoquimicamente impedida), massa molar, densidade, volatilidade e degradação da amina.

na amostra funcionalizada foi atribuído à melhor dispersão da amina no interior da mesoporosidade do MCM-41. O mesmo efeito é testemunhado por Zhao *et al* [156] em materiais de sílica do tipo MCF.

Os resultados obtidos no presente trabalho são, de certo modo, de uma enorme complexidade resultantes de um efeito amínico presente nos microporos e mesoporos. No mesmo sentido apontam os resultados obtidos por Maroto-Valer *et al* [309] em amostras de carvões activados funcionalizados. De acordo com os autores o efeito amínico envolve um mecanismo que não está totalmente esclarecido pela comunidade científica, no entanto, assume-se que o mesmo poderá influenciar o processo de funcionalização. Igualmente importante é o mecanismo resultante da reacção entre a amina e o CO₂, como referenciado por Ko *et al* [299] em sílicas do tipo SBA-15 funcionalizadas com diferentes tipos de amina. Efeito similar foi determinado nas amostras de aerogéis de carbono funcionalizadas com a amina primária face aos resultados determinados por Ko *et al* [299].

A maior capacidade de captura evidenciada pela amina primária (utilizada neste trabalho) resulta do impedimento estereoquímico provocado pelo grupo metilo, que de acordo com o mecanismo da reacção 1 mol de amina irá absorver 1 mol de CO₂. Desta forma a amina primária perfilou-se como sendo indispensável na obtenção de uma maior capacidade de adsorção de CO₂. Deve-se, também, salientar que a incerteza na determinação dos grupos amina (à excepção dos grupos amina relativas à amina primária), por FTIR, parece reforçar que a funcionalização com uma amina primária resulta numa maior capacidade de captura.

3.4.2.2.2. Efeito da Temperatura

O efeito da temperatura na evolução da capacidade média de adsorção máxima nas diferentes soluções amínicas será avaliado de acordo com as figuras 3.132, 3.133 e 3.134, para as amostras funcionalizadas DHBAF/H4, RF/H4 e RIF, respectivamente.

Para o caso das amostras DHBAF/H4 e de acordo com as representações gráficas da figura 3.132, é possível observar que a capacidade máxima de adsorção é variável em função da temperatura. É possível aferir capacidades máximas de adsorção para as amostras funcionalizadas com soluções de concentrações 5, 10, 20 e 50% compreendidas entre 1,07-1,45, 0,86-1,55, 0,65-1,40 e 0,36-1,24 mmol g^{-1} , respectivamente, à temperatura de 308K. Quanto à temperatura de 348K, observa-se capacidades máximas de adsorção para as amostras funcionalizadas com soluções de concentrações 5, 10, 20 e 50% compreendidas entre 0,59-0,89, 0,68-0,96, 0,53-0,77 e 0,58-0,80 mmol g^{-1} , respectivamente. Comparativamente à temperatura de 373K, observa-se capacidades máximas de adsorção para as amostras funcionalizadas com soluções de concentrações 5, 10, 20 e 50% compreendidas entre 0,36-0,61, 0,34-0,85, 0,16-0,53 e 0,16-0,51 mmol g^{-1} , respectivamente. Constata-se que o aumento na temperatura de análise contribui para uma acentuada diminuição das capacidades máximas de adsorção, com excepção, no caso das amostras DHBAF/H4 (aminas com funcionalidade primária e secundária) e DHBAF/H4 (aminas com funcionalidade primária e secundária e amina com funcionalidade primária, secundária e terciária) com concentrações mássicas totais de 10 e 50%, respectivamente, na transição de 308 para 348K.

Para o caso das amostras RF/H4 e de acordo com as representações gráficas da figura 3.133 os resultados são similares. É possível observar capacidades máximas de adsorção para as amostras funcionalizadas com soluções de concentrações 5, 10, 20 e 50% compreendidas entre 0,90-1,28, 0,67-1,14, 0,14-1,19 e 0,62-0,92 mmol g^{-1} , respectivamente, à temperatura de 308K. Relativamente à temperatura de 348K, observa-se capacidades máximas de adsorção para as amostras funcionalizadas com soluções de concentrações 5, 10, 20 e 50% compreendidas entre 0,59-0,92, 0,68-0,85,

0,58-0,82 e 0,42-0,79 mmol g^{-1} , respectivamente. Comparativamente à temperatura de 373K, observa-se capacidades máximas de adsorção para as amostras funcionalizadas com soluções de concentrações 5, 10, 20 e 50% compreendidas entre 0,36-0,65, 0,20-0,56, 0,29-0,51 e 0,26-0,46 mmol g^{-1} , respectivamente. É igualmente similar que o aumento na temperatura de análise contribui para uma diminuição das capacidades máximas de adsorção, com excepção, no caso das amostras RF/H4 (amina com funcionalidade primária, secundária e terciária), RF/H4 (aminas com funcionalidade primária e secundária) e RF/H4 (amina com funcionalidade primária, secundária e terciária), com concentrações mássicas totais de 10, 20 e 50%, respectivamente, na transição de 308 para 348K.

Para o caso das amostras RIF e de acordo com as representações gráficas da figura 3.134, é possível observar que à temperatura de adsorção de 308, 348 e 373K a capacidade máxima de adsorção é também variável em função da concentração mássica da solução preparada. É possível conferir capacidades máximas de adsorção para as amostras funcionalizadas com soluções de concentrações 5 e 10% compreendidas entre 0,23-0,79 e 0,26-0,93 mmol g^{-1} , respectivamente, à temperatura de 308K. Relativamente à temperatura de 348K, observa-se capacidades máximas de adsorção para as amostras funcionalizadas com soluções de concentrações 5 e 10% compreendidas entre 0,22-0,88 e 0,46-0,63 mmol g^{-1} , respectivamente.

Comparativamente à temperatura de 373K, observa-se capacidades máximas de adsorção para as amostras funcionalizadas com soluções de concentrações 5 e 10% compreendidas entre 0,19-1,09 e 0,21-1,05 mmol g^{-1} , respectivamente. Também o aumento na temperatura de análise contribui para uma diminuição nas capacidades máximas de adsorção, com excepção, no caso das amostras RIF (amina com funcionalidade primária, secundária e terciária) e RIF (amina com funcionalidade primária e secundária), com concentrações mássicas totais de 5 e 10%, respectivamente, na transição de 308 para 348K. Curiosamente observa-se que o aumento na temperatura de análise contribui para um aumento progressivo das capacidades máximas de adsorção apenas no caso das amostras RIF (amina com funcionalidade primária e secundária) e RIF (amina com funcionalidade primária, secundária e terciária), com concentrações mássicas totais de 5 e 10%, respectivamente.

O aumento da capacidade máxima de adsorção com o aumento da temperatura em materiais funcionalizados (excepcionalmente observado em alguns aerogéis funcionalizados no presente trabalho) anteriormente referenciados é sustentado nos estudos efectuados por Xu *et al* [256] em materiais de sílica mesoporosos MCM-41 funcionalizados com PEI. De acordo com os autores, uma hipotética explicação para este aparente fenómeno anormal é baseada na presença da amina nos canais do MCM-41 a baixas temperaturas, como partículas nanométricas e apenas os centros de afinidade à superfície das partículas podem facilmente reagir com o CO₂. Os locais de afinidade dentro das partículas nanométricas podem somente reagir com o CO₂, quando o mesmo é difundido para o interior das partículas com o aumento da temperatura. A mesma tendência é reportada por Chen *et al* [155] em materiais de sílica até a uma temperatura máxima de 363K, formulando a hipótese de que o aumento da capacidade máxima de adsorção com o aumento da temperatura, resulta da flexibilidade da amina funcionalizada e desta forma um maior número de centros de afinidade para com o CO₂ emergem. Resultados similares são posteriormente reportados por Yan *et al* [187], Gorji *et al* [235] Chen *et al* [209] em diferentes materiais de sílica mesoporosos funcionalizados.

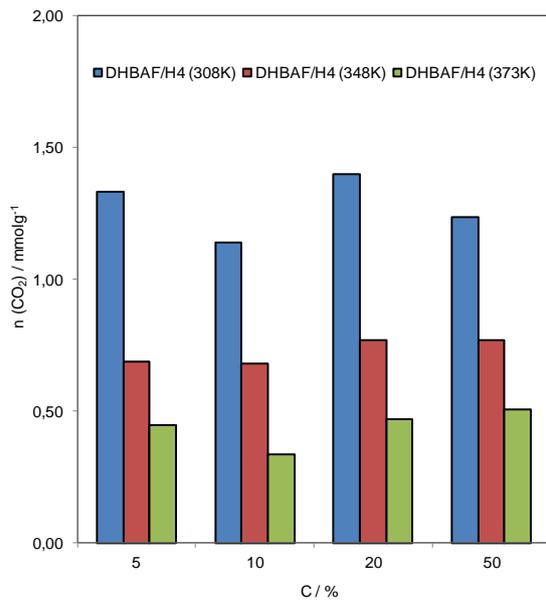
Numa análise comparativa da capacidade média máxima de adsorção de materiais de carbono funcionalizados preparados neste trabalho relativamente à determinada por Maroto-Valer *et al* [309], permite concluir que os primeiros apresentam na generalidade, uma qualidade equivalente ou superior.

3.4.2.2.3. Efeito “*Loading*” da Amina

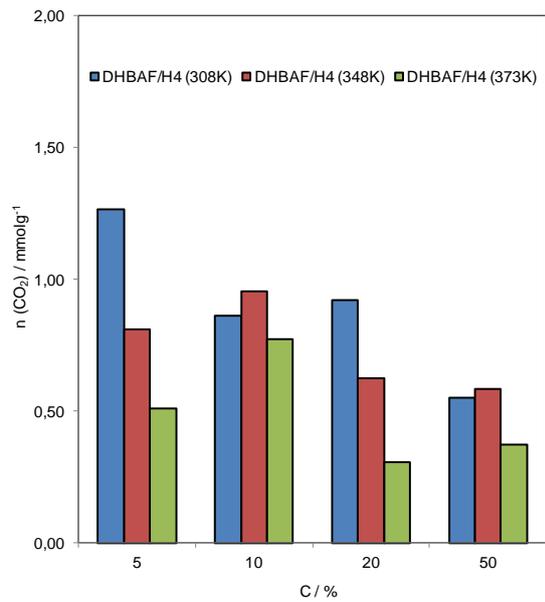
De acordo com as figuras 3.132, 3.133 e 3.134, para as amostras funcionalizadas DHBAF/H4, RF/H4 e RIF, respectivamente, é igualmente permissível avaliar o efeito “*loading*” da amina na evolução da capacidade média de adsorção máxima. Face aos resultados obtidos por análise termogravimétrica, anteriormente discutidos, viu-se que um aumento na concentração de amina na solução de deposição, geralmente resultou num aumento na quantidade de amina depositada, que no entanto, não se reflectiu num aumento na capacidade de captura de CO₂.

Embora o número de publicações científicas relativo ao referido efeito nos materiais de carbono e sílica em causa seja extremamente reduzido, da análise dos resultados obtidos para os diferentes tipos de amostras é possível depreender que os mesmos encontram-se discordantes com os reportados [155, 235, 256, 257], à excepção da amostra do tipo RIF funcionalizada com uma amina terciária, apresentada na figura 3.134 (c).

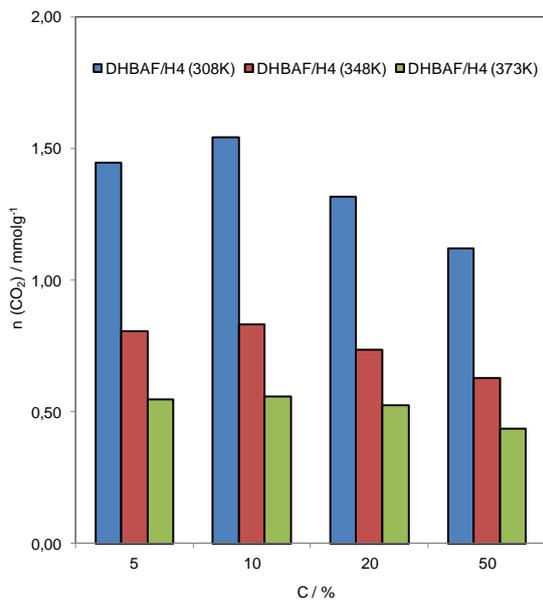
Por exemplo, segundo Xu *et al* [256] no estudo efectuado em materiais mesoporosos do tipo MCM-41 funcionalizado com PEI os autores observaram um aumento na capacidade máxima de adsorção de CO₂ com o aumento da quantidade de amina depositada. Porém atingido o máximo de adsorção com uma percentagem total de 55% de PEI, a quantidade máxima de adsorção diminuiu. Os autores comentam estas observações como indicativas de um “*synergetic effect*”. Resultados similares foram obtidos por Son *et al* [257] que investigaram o efeito da quantidade de amina (PEI) depositada em amostras de sílica do tipo KIT-6. O mesmo é patente nos estudos efectuados por Chen *et al* [155], Gorji *et al* [235] e Zhao *et al* [156] em materiais do tipo HMS, MCM-41 e MCF, respectivamente, igualmente com PEI. Embora no caso de sílicas parece haver vantagem de usar uma percentagem elevada, especialmente a temperaturas mais altas, com os aerogéis de carbono funcionalizados em geral não parece ter vantagens significativas.



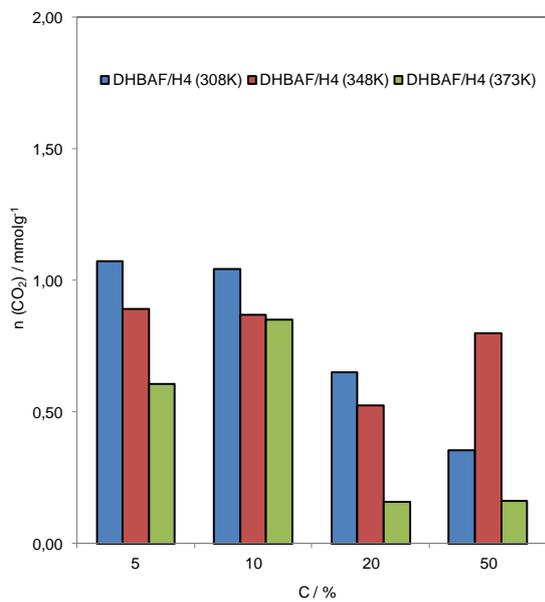
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3.132: Capacidade média de adsorção máxima em aerogel do tipo DHBAF/H4 funcionalizado em função da concentração amínica: (a) amina primária; (b) aminas com funcionalidade primária e secundária; (c) amina terciária e (d) amina com funcionalidade primária, secundária e terciária.

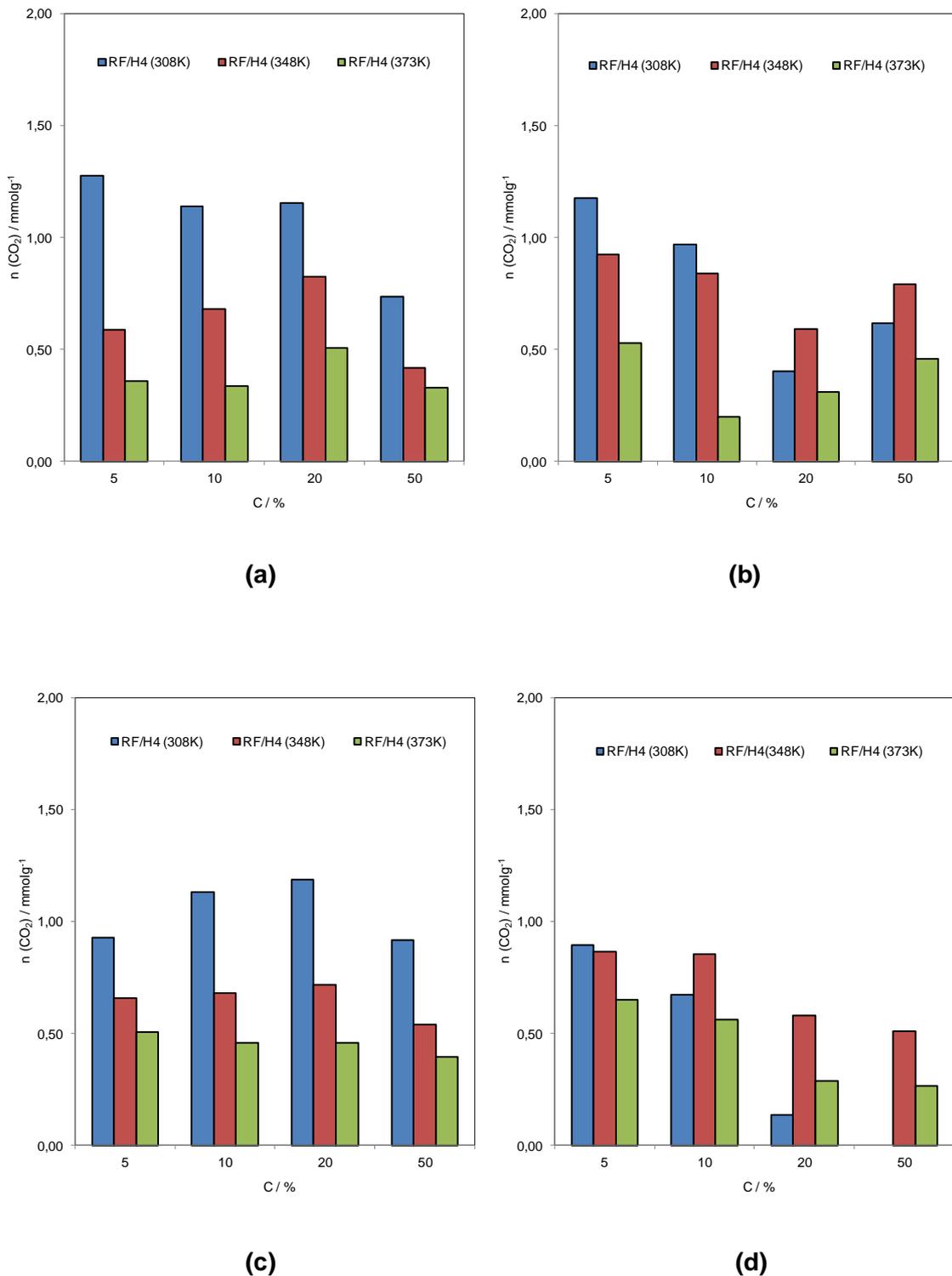
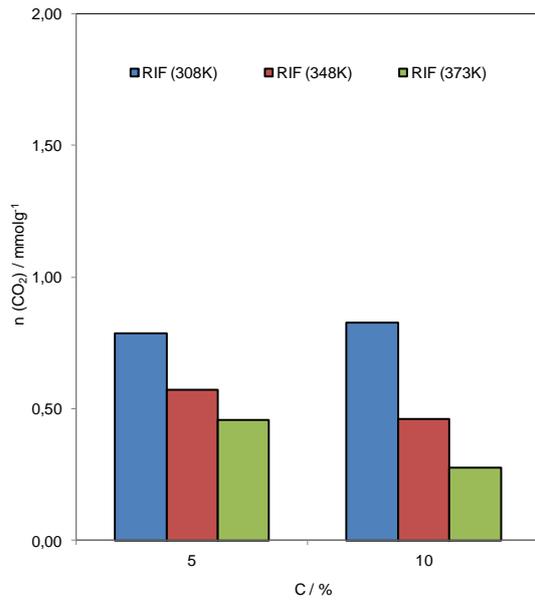
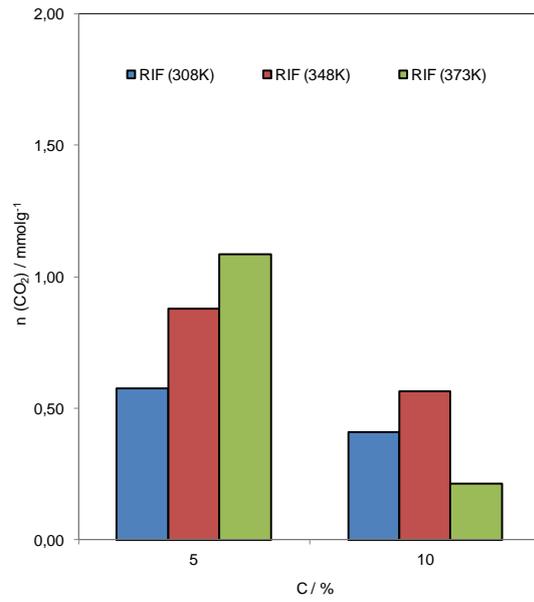


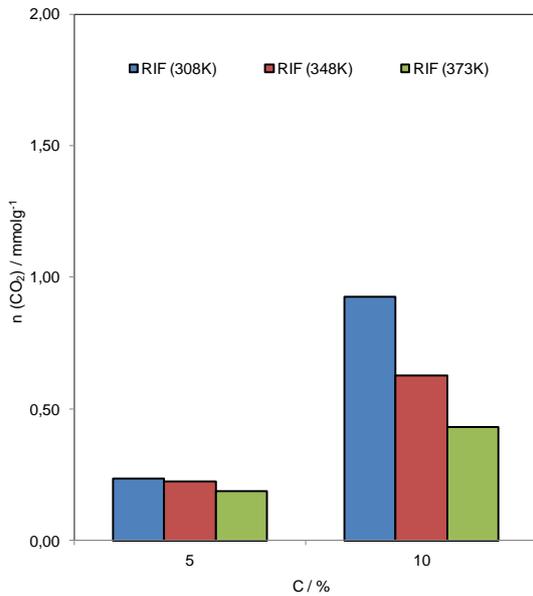
Figura 3.133: Capacidade média de adsorção máxima em aerogel do tipo RF/H4 funcionalizado em função da concentração amínica: (a) amina primária; (b) aminas com funcionalidade primária e secundária; (c) amina terciária e (d) amina com funcionalidade primária, secundária e terciária.



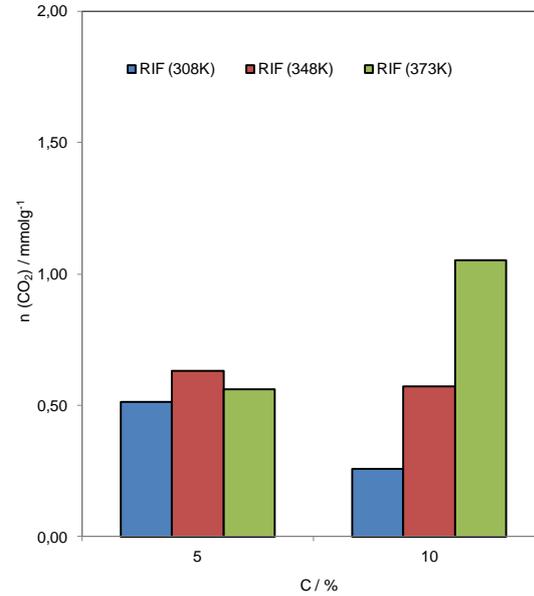
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3.134: Capacidade média de adsorção máxima em aerogel do tipo RIF funcionalizado em função da concentração amínica: (a) amina primária; (b) amina com funcionalidade primária e secundária; (c) amina terciária e (d) amina com funcionalidade primária, secundária e terciária.

3.4.3. Captura de N₂

O resultado da combustão de combustíveis fósseis é uma mistura de gases N₂, CO₂, H₂O, O₂, SO_x, NO_x, metais pesados, entre outros. Pelo facto do nitrogénio ser o componente com maior percentagem presente nos gases de combustão provenientes da queima convencional do carvão e porque é a adsorção do CO₂ no actual trabalho é preferencial, importa, perceber qual a selectividade (CO₂/N₂) dos aerogéis de carbono não funcionalizados e funcionalizados.

Alguns estudos utilizados [147, 162, 178, 185-188] têm vindo a demonstrar que a melhor tecnologia para uma elevada selectividade (CO₂/N₂), a curto/médio prazo através do processo de pós-combustão é a absorção química, porque é esta que oferece uma maior eficiência e maior fiabilidade, quando comparados com as remanescentes técnicas de captura por pós-combustão. Porém, os solventes actuais à base de aminas são corrosivos, passíveis de degradação e necessitam de elevadas quantidades de energia na fase de desadsorção, podendo desta forma indicar um aumento do custo associado à energia produzida. Desta forma, a adsorção em materiais sólidos porosos é uma alternativa. No entanto, vários autores confirmam que a utilização de adsorventes sólidos é limitada pela reduzida selectividade ao CO₂, dificultando a sua utilização em processos de captura de CO₂. Importa citar que embora o número de publicações científicas relativo à selectividade (CO₂/N₂) dos materiais de carbono obtida em condições semelhantes, seja excessivamente reduzido, estudos efectuados por Sevilla *et al* [239] são actualmente reconhecidos como referência por parte da comunidade científica internacional. Porém é exequível a comparação com adsorventes igualmente testados em condições semelhantes como reportado por Kim *et al* [205] em zeólitos.

3.4.3.1. Adsorventes Físicos

Os ciclos de adsorção/desadsorção das amostras DHBAF/H4, RF/H4 e RIF não funcionalizadas, não apresentados, evidenciam quantidades máximas de adsorção que podem ser visualizados na tabela 3.32. Paralelamente e propondo-se a uma comparação directa relativamente à capacidade máxima de adsorção de N_2 é igualmente apresentado na tabela 3.32 os resultados obtidos em carvões comerciais. A análise da capacidade máxima adsorvida obtida nos diferentes adsorventes será efectuada com base no efeito da temperatura, como apresentada na figura 3.135. É evidente, dos valores apresentados na tabela 3.32 e da figura 3.135, que, a capacidade máxima de adsorção de N_2 é suficientemente inferior à capacidade máxima de adsorção de CO_2 .

Analogamente ao observado em ensaios de captura de CO_2 para o mesmo tipo de amostras de aerogéis de carbono não funcionalizados e carvões comerciais é possível verificar que os valores das capacidades máximas de adsorção determinados em ensaios de captura de N_2 diminuem com o aumento da temperatura. É claramente evidente em ambas as temperaturas uma capacidade máxima de adsorção inferior para o N_2 . Desta forma determinou-se com sucesso o efeito de selectividade de equilíbrio dos referidos adsorventes sobre as moléculas de CO_2 e N_2 . A selectividade determinada para cada amostra pode igualmente ser visualizada na tabela 3.32. Numa primeira análise e considerando o efeito da temperatura, observa-se que o aumento da temperatura induz ao aumento da selectividade.

Adicionalmente a comparação dos valores de selectividade das amostras de aerogéis de carbono, com os valores determinados em amostras de carvões comerciais revela a mesma tendência (à excepção da amostra de Carbosieve) e a maior diferença é obtida à temperatura de 373K. É assim possível verificar que os valores de selectividade obtidos para as amostras de aerogéis de carbono demonstram uma elevada selectividade para o CO_2 , reforçando os resultados de Sevilla *et al* [239] obtidos em materiais de carbono microporosos à temperatura de 298K. Por comparação directa entre a selectividade determinada nos aerogéis de carbono e carvões comerciais é ainda possível determinar que os primeiros apresentam, uma maior selectividade para o CO_2 .

É também interessante observar que os valores determinados nos aerogéis de carbono são substancialmente superiores quando comparados com o valor de selectividade ($(\text{CO}_2/\text{N}_2) = 6,5$) determinado por de Sevilla *et al* [239]. Apesar do volume microporoso determinado por Sevilla *et al* [239] ser semelhante aos determinados nos aerogéis de carbono do tipo DHBAF/H e RF/H, a diferença obtida nos valores de selectividade, poderá ser uma indicação de que a adsorção nas paredes dos mesoporos presentes nos aerogéis de carbono contribui de forma significativa para a capacidade máxima de adsorção. No caso da amostra do tipo RIF, embora o volume microporoso, seja praticamente nulo a 77K, a discrepância obtida poderá ser uma indicação de que a adsorção nas paredes dos macroporos presentes nos aerogéis de carbono contribui de forma significativa para a capacidade máxima de adsorção. É igualmente previsível que uma parte dos microporos possa estar desbloqueada à temperatura de 348K e desta forma contribuir de forma significativa para o processo de adsorção. Curiosamente o valor obtido à temperatura de 373K para a amostra de RF/H encontra-se na mesma ordem de grandeza obtida por Kim *et al* [205] em amostras de zeólito funcionalizadas ($(\text{CO}_2/\text{N}_2) = 177$) à temperatura de 298K.

Desta forma, visto o efeito selectividade para o CO_2 ser mais perceptível à temperatura de 373K, é permissível a utilização dos aerogéis de carbono em processos de pós-combustão para a captura de CO_2 , visto a temperatura dos gases de combustão ser muito elevada.

Tabela 3.32: Capacidades de adsorção máximas de CO₂ e N₂, a diferentes temperaturas, obtida à pressão atmosférica em amostras de aerogéis de carbono e carvões comerciais não funcionalizados e respectivas selectividades (CO₂/N₂).

Amostra	348K	373K	348K	373K	(CO ₂ /N ₂)	
	n _{ads} (CO ₂) / mmol g ⁻¹		n _{ads} (N ₂) / mmol g ⁻¹		348K	373K
DHBAF/H4	0,81	0,56	0,06	0,02	13,64	29,42
RF/H4	0,86	0,57	0,03	0,003	31,70	189,33
RIF	0,57	0,41	0,03	0,01	22,88	45,78
Carbosieve	1,02	0,70	0,06	0,04	16,71	15,93
Maxsorb	0,80	0,49	0,07	0,04	11,58	12,00
Takeda 4A	0,83	0,55	0,07	0,04	12,22	14,08

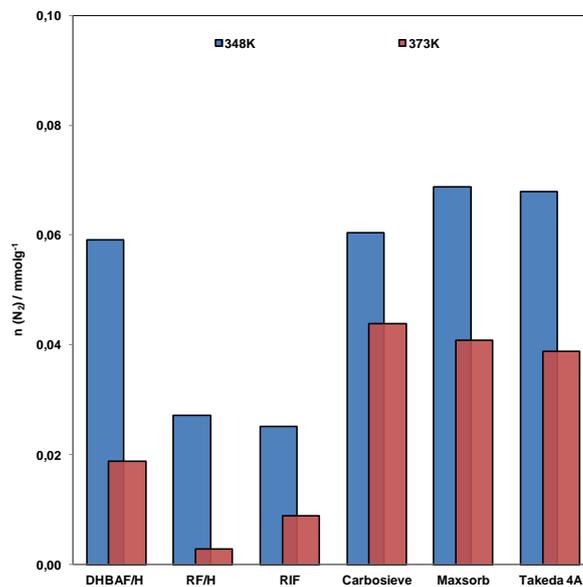


Figura 3.135: Comparação das capacidades máximas de adsorção de N₂ às temperaturas de 348 e 373K em aerogéis de carbono não funcionalizados e carvões comerciais.

3.4.3.2. Adsorventes Químicos

Seria expectável que o aumento da selectividade pudesse ser contornada pela funcionalização dos adsorventes sólidos, no entanto, os resultados obtidos para a selecção de amostras funcionalizadas em meio aquoso, revelou uma ínfima capacidade máxima de adsorção de N_2 . De certa forma os mesmos poderão igualmente indicar que o reduzido número de ensaios efectuados não foi a condição necessária e suficiente, para obtenção de resultados permissíveis de serem analisados e comparados. Deste modo um estudo experimental mais exaustivo que contemplasse um maior número de amostras poderia considerar-se como uma alternativa convidativa face ao reduzido número de publicações científicas em materiais de carbono funcionalizados.

3.5. Capacidade Regenerativa dos Aerogéis de Carbono

A procura por adsorventes que apresentem uma capacidade de adsorção/desadsorção é um dos parâmetros que mais contribuem para o sucesso da captura e que inevitavelmente poderá afectar do ponto vista económico a tecnologia “CCS” aquando da sua implementação numa central termoeléctrica. Na sequência da importância referida foi possível aferir qual a capacidade máxima de adsorção dos adsorventes em estudo, realizando ensaios completos de 2 ciclos consecutivos de adsorção/desadsorção, após remoção da amina funcionalizada por tratamento térmico.

Posteriormente numa análise comparativa das capacidades máximas de adsorção entre os aerogéis de carbono “*originais*” e os aerogéis de carbono “*regenerados*” foi possível avaliar a capacidade máxima regenerativa dos aerogéis de carbono. Os resultados decorrentes dos estudos de regeneração dos adsorventes DHBAF/H4 e RF/H4 funcionalizados com soluções aquosas com concentrações mássicas de 20 e 50% encontram-se representados nas figuras 3.136 e 3.1137, respectivamente.

A partir da análise dos resultados observa-se uma capacidade máxima de adsorção de CO₂ nos aerogéis de carbono “regenerados” do tipo DHBAF/H4 compreendida entre 0,65 e 0,81 mmolg⁻¹ que corresponde a uma capacidade máxima de regeneração compreendida entre 78 e 100%. No caso dos aerogéis de carbono “regenerados” do tipo RF/H4 observa-se uma capacidade máxima de adsorção de CO₂ compreendida entre 0,51 e 0,86 mmolg⁻¹ que corresponde a uma capacidade máxima de regeneração compreendida entre 67 e 100%.

Os resultados obtidos permitem constatar que os aerogéis de carbono são facilmente regenerados. As diferenças apresentadas na generalidade não são, de todo, significativas tanto mais se observarmos o facto de estarmos na presença de diferentes tipos de aminas. Este comportamento seria espectável uma vez que a complexidade do efeito amínico resultante da amina parece influenciar o processo de funcionalização. Apesar de esta justificação ser plausível as condições experimentais a que o aerogel de carbono é submetido aquando do processo de funcionalização, poderá igualmente ser um factor preponderante. Assim, face às fundamentações apresentadas é importante num futuro próximo efectuar uma abordagem experimental mais intensa com o

objectivo de minimizar as possíveis alterações na estrutura porosa do aerogel de carbono.

Ainda assim, os resultados obtidos comprovaram as expectativas de um bom desempenho regenerativo apresentando-se assim como um material promissor para captura de CO₂ em sistemas de pós-combustão.

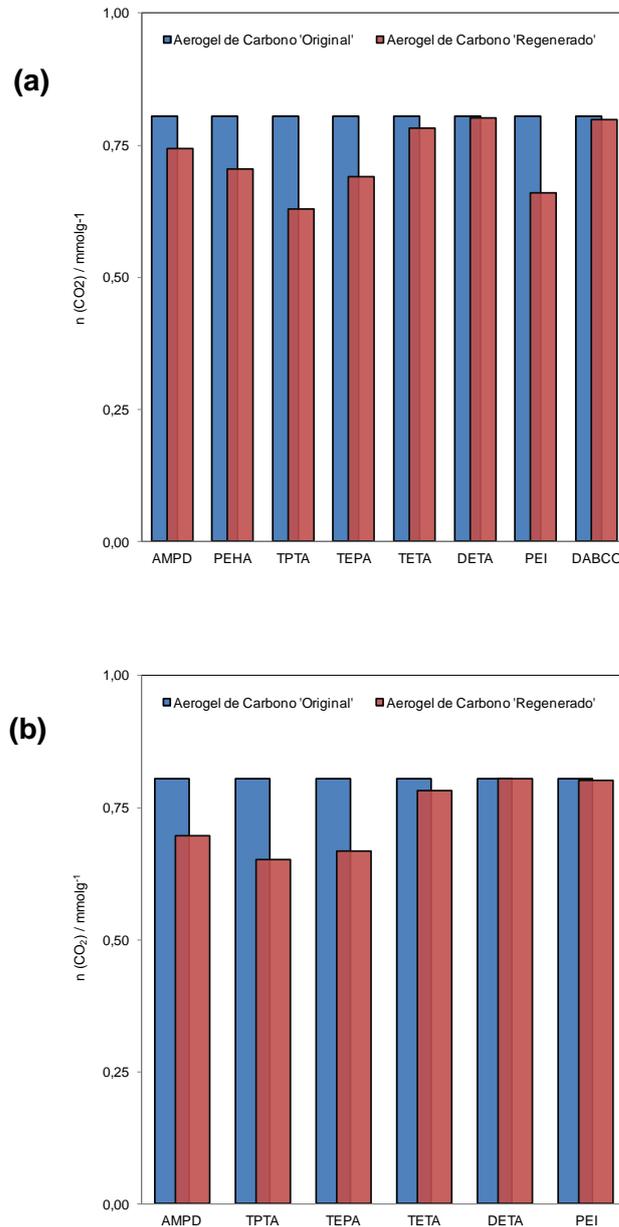


Figura 3.136: Comparação das capacidades máximas de adsorção entre os aerogéis de carbono “*originais*” e os aerogéis de carbono “*regenerados*” à temperatura máxima de 348K em adsorventes do tipo DHBAF/H4 funcionalizados com soluções aquosas: (a) concentração mássica 20%; (b) concentração mássica 50%.

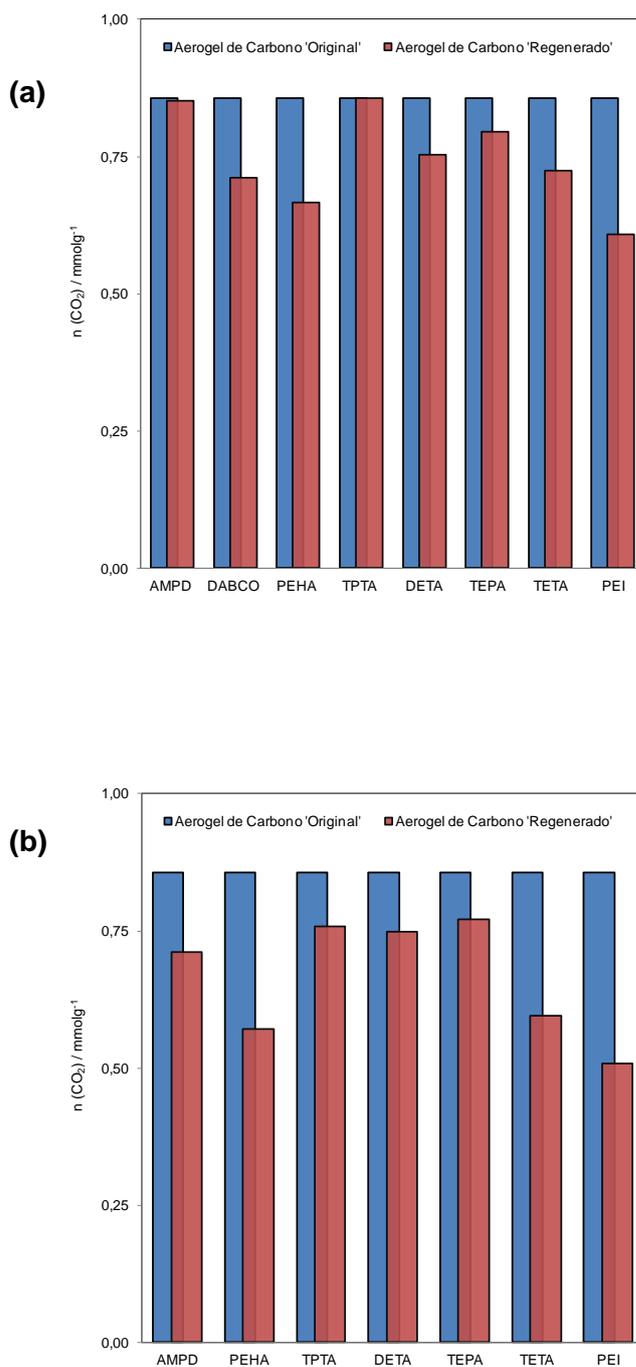


Figura 3.137: Comparação das capacidades máximas de adsorção entre os aerogéis de carbono “*originais*” e os aerogéis de carbono “*regenerados*” à temperatura máxima de 348K em adsorventes do tipo RF/H4 funcionalizados com soluções aquosas: (a) concentração mássica 20%; (b) concentração mássica 50%.

3.6. Cinética de Adsorção e Desadsorção pelo Método Termogravimétrico

A avaliação cinética de adsorção de CO₂ das amostras de aerogéis de carbono não funcionalizados e funcionalizados foi determinada com base no modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren. Uma vez aplicado o modelo cinético que descreve as reacções em estudo a diferentes temperaturas foi possível o cálculo da energia de activação por aplicação da equação de Arrhenius. Importa citar que o referido estudo foi utilizado pela primeira vez em aerogéis de carbono (não funcionalizados e funcionalizados) no presente trabalho. Desta forma o principal objectivo do estudo é verificar a existência de resultados comparáveis, por exemplo, a materiais igualmente utilizados em processos de pós-combustão, obtidos por métodos diferentes.

3.6.1. Aplicação do Modelo Cinético de Pseudo-Primeira Ordem de Lagergren em Adsorventes Físicos

Os parâmetros cinéticos determinados para o processo de adsorção e desadsorção encontram-se apresentados nas tabelas 3.33 e 3.34, respectivamente. Como exemplo, apresentam-se nas figuras 3.138 e 3.139 as representações gráficas da aplicação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren obtidas nas amostras DHBAF/H4 e RF/H4, respectivamente. A comparação dos valores máximos de adsorção e desadsorção experimentais (em equilíbrio) com os valores teóricos (previstos pela aplicação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren) revela que os valores teóricos determinados para todas as amostras são significativamente inferiores. A comparação dos valores teóricos relativos às amostras de aerogéis de carbono com os valores teóricos dos carvões comerciais, apresentados nas tabelas 3.33 e 3.34 revelou que os primeiros apresentam, na generalidade, uma tendência idêntica aos carvões comerciais.

Além dos valores máximos de adsorção e desadsorção, outros parâmetros importante a serem considerados são as constantes de velocidade de adsorção (k_a) e desadsorção (k_d).

Da análise dos resultados, percebe-se que os dados de adsorção e desadsorção ajustaram-se ao modelo cinético de pseudo-primeira-ordem de Lagergren. Esta observação é determinada com base no formato linear obtidos para cada ensaio efectuado e porque os valores dos coeficientes de correlação, em geral, acima de 0,99 dão um forte indício do notável ajuste dos dados ao modelo.

Também a intersecção no eixo das ordenadas resultante do processo de adsorção ($\ln(Q_m - Q_t)$ vs t) e do processo de desadsorção ($\ln(Q_t)$ vs t) exige uma peculiar consideração, porque de acordo com a difusão Fickiana ou modelo cinético LDF (modelo matematicamente equivalente ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren) em adsorventes microporosos o valor determinado deverá encontrar-se compreendido entre -0,5 e 0, tal como reportado por Cansado *et al* [310] em materiais do tipo Takeda 3A. Porém nos aerogéis de carbono os valores determinados encontram-se compreendidos numa faixa mais ampla, -4 a 0, o que sugere que a cinética é fortemente influenciada, não apenas pela difusão nos microporos, mas também pela difusão no elevado volume mesoporoso presente nos aerogéis de carbono. Em comparação com Takeda 3A as diferenças observadas evidenciam que a complexa difusão é naturalmente devida à diferença na sua estrutura porosa.

De um modo geral, os valores das constantes cinéticas de adsorção obtidas por aplicação do referido modelo, aumentaram com o aumento da temperatura, excepto para os processos de interacção do CO₂ com o aerogel de carbono RIF à temperatura de 298K. Considerando os valores das constantes cinéticas de desadsorção determinadas por aplicação do mesmo modelo, também o aumento é notório com o aumento da temperatura. Estes resultados indicam que a maior parte dos processos de interacção do CO₂ com os aerogéis de carbono ocorrem mais rapidamente a elevadas temperaturas, sugerindo que o aumento da temperatura é favorável aos processos de adsorção e desadsorção. Desta forma os aerogéis de carbono revelam um elevado potencial para aplicação em processos de pós-combustão para captura de CO₂. Depois de estabelecida as condições de análise, o mesmo processo foi igualmente aplicado a uma série de amostras de carvões comerciais. Dos resultados obtidos e por comparação com os resultados obtidos nos aerogéis de carbono é possível observar uma tendência

semelhante. Adicionalmente é possível observar que os aerogéis de carbono com menor largura de microporos (DHBAF/H4 e DHBAF/H4-1223) e maior largura de microporos (RF/H4) são os que apresentam os parâmetros cinéticos mais favoráveis no processo de adsorção e desadsorção, respectivamente. Desta forma os resultados apresentados mostram que o processo de difusão das moléculas de CO₂ nos aerogéis de carbono não pode ser interpretado exclusivamente no apoio dos volumes microporosos e mesoporosos presentes, porque também a largura da microporosidade parece exercer uma forte influência sobre a cinética de difusão destes materiais. Estes resultados vêm confirmar a importância da presença de microporos na velocidade de adsorção e desadsorção, de moléculas de reduzida dimensão, como é o caso da molécula de CO₂ (d = 0,33 nm).

Estas observações estão de acordo com estudos realizados por outros autores. Por exemplo, Xiao *et al* [279] estudaram o efeito cinético no processo de adsorção de CO₂ em MgO e K₂CO₃, por aplicação do modelo cinético LDF. Segundo estes autores o aumento da temperatura proporciona igualmente um incremento na constante de adsorção. No entanto estes adsorventes originam valores de constantes de adsorção inferiores quando comparados com os aerogéis de carbono produzidos no actual trabalho de investigação, indicando que os adsorventes estudados pelos autores apresentam um comportamento cinético inferior. Numa análise mais detalhada das regressões lineares apresentadas pelos autores é possível aferir que os coeficientes de correlação obtidos para cada temperatura são significativamente inferiores quando confrontados com os valores determinados nos aerogéis de carbono, indicando desta forma que o ajuste dos dados obtidos pelos referidos adsorventes (MgO e K₂CO₃) ao modelo cinético LDF é inferior.

Resultados similares são obtidos por Dutcher *et al* [278] em adsorventes do tipo Na₂CO₃/NaHCO₃ quando é registado um aumento da temperatura. Contudo os valores das constantes de adsorção obtidas são na maioria superiores aos valores determinados por Xiao *et al* [279] e relativamente próximos dos valores determinados nos aerogéis de carbono. A mesma tendência é reportada por Jiménez *et al* [292] em adsorventes do tipo Na₂ZrO₃. Esta abordagem parece ser evidente e reforçada em estudos efectuados em zeólitos por Cheung *et al.* [281] a diferentes temperaturas. Porém de acordo

com os autores os resultados obtidos por aplicação do modelo cinético LDF apresentam um comportamento cinético superior, que se manifesta por constantes de adsorção significativamente superiores.

Saliente-se que, em estudos prévios, esta avaliação foi igualmente efectuada em aerogéis de carbono do tipo DHBAF/H4, utilizando um método diferente, ou seja, o método Sieverts. Cruzando os resultados obtidos à temperatura de 298K pelos dois métodos referidos é possível aferir que a constante de velocidade determinada pelo método termogravimétrico por aplicação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren ($0,90 \text{ min}^{-1}$) é similar ao coeficiente de difusão determinado pelo método Sieverts por aplicação do modelo cinético LDF ($1,04 \text{ min}^{-1}$). A comparação dos resultados obtidos dos diferentes tipos de aerogéis de carbono com os valores cientificamente divulgados por Marques *et al* [311] permite também aferir que os valores dos coeficientes de difusão determinados dos aerogéis de carbono, com ou sem metais, são bastante baixos e muito semelhante ou ligeiramente mais elevados do que os valores apresentados no actual trabalho de investigação. Não é de esperar valores idênticos, uma vez que os ensaios e condições laboratoriais são diferentes. Contudo para o mesmo tipo de aerogel de carbono a semelhança encontrada entre os valores parece indicar segurança nos procedimentos experimentais efectuados.

De notar, ainda, que a tendência observada nos valores das constantes de adsorção com o aumento da temperatura é igualmente reportada por Rashidi *et al* [268] em diferentes tipos de materiais de carbono. Porém os valores determinados pelos referidos autores são expressivamente reduzidos, quando comparados com os valores determinados no presente trabalho de investigação. Tal facto parece indiciar a importância de uma estrutura porosa (de carbono) com elevados volumes porosos e presença de microporos para obtenção de um distinto comportamento cinético.

Tabela 3.33: Parâmetros cinéticos obtidos por aplicação da equação de Lagergren, em aerogéis de carbono não funcionalizados e carvões comerciais, relativos ao primeiro ciclo de adsorção de CO₂.

Amostra	k_{a1} / min^{-1}					$Q_{m1} / \text{mmolg}^{-1}$				
	T / K									
	298	308	328	348	373	298	308	328	348	373
DHBAF/H4	0,90	0,94	0,98	1,00	1,01	0,45	0,16	0,46	0,50	0,38
DHBAF/H4-1223	n.d	1,04	1,12	1,15	1,23	n.d	0,31	0,37	0,45	0,28
DHBAF/H4 (AC)	0,71	0,77	0,81	0,89	0,97	0,29	0,47	0,30	0,31	0,23
RF/H4	0,31	0,77	0,87	1,09	1,20	0,04	0,15	0,14	0,20	0,24
RIF	0,60	0,38	0,46	0,56	0,62	0,60	0,69	0,58	0,32	0,24
Carbosieve	1,10	1,16	1,24	1,38	1,42	0,55	0,47	0,43	0,49	0,46
Maxsorb	0,99	1,07	1,25	1,37	1,52	0,25	0,34	0,30	0,45	0,31
Takeda 4A	0,71	0,75	0,80	0,88	0,99	0,23	0,16	0,16	0,24	0,23

n.d = não determinado

Tabela 3.34: Parâmetros cinéticos obtidos por aplicação da equação de Lagergren, em aerogéis de carbono não funcionalizados e carvões comerciais, relativos ao primeiro ciclo de desadsorção de CO₂.

Amostra	k_{d1} / min^{-1}					$Q_{01} / \text{mmolg}^{-1}$				
	T / K									
	298	308	328	348	373	298	308	328	348	373
DHBAF/H4	0,58	0,66	0,75	0,86	0,95	1,56	0,86	0,49	0,32	0,13
DHBAF/H4-1223	n.d	0,28	0,38	0,52	n.d	n.d	0,09	0,06	0,16	n.d
DHBAF/H4 (AC)	0,41	0,58	0,77	n.d	n.d	0,50	0,61	0,07	n.d	n.d
RF/H4	0,33	0,50	0,90	n.d	n.d	0,15	0,21	0,18	n.d	n.d
RIF	0,31	0,32	0,33	0,37	0,42	0,87	0,84	0,62	0,36	0,23
Carbosieve	n.d	n.d	0,94	1,46	2,05	n.d	n.d	0,11	0,18	0,40
Maxsorb	0,44	0,59	1,59	2,05	2,84	0,10	0,14	0,23	0,61	0,26
Takeda 4A	0,56	0,72	0,89	1,26	2,02	0,66	0,25	0,35	0,42	0,48

n.d = não determinado

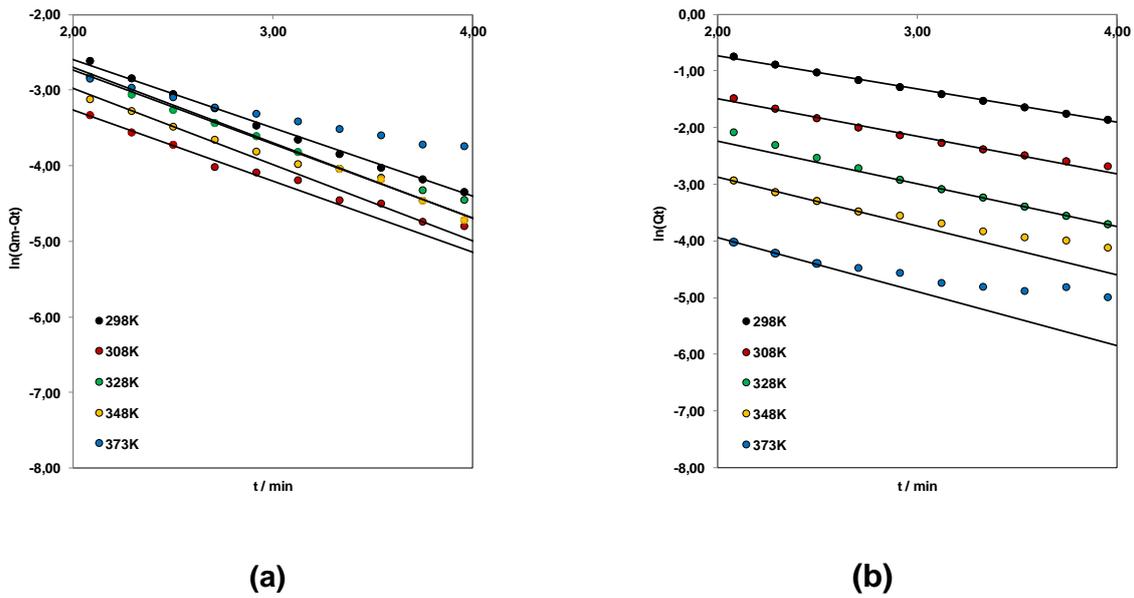


Figura 3.138: Aplicação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren na amostra DHBAF/H4: (a) 1ºciclo de adsorção (b) 1ºciclo de desadsorção.

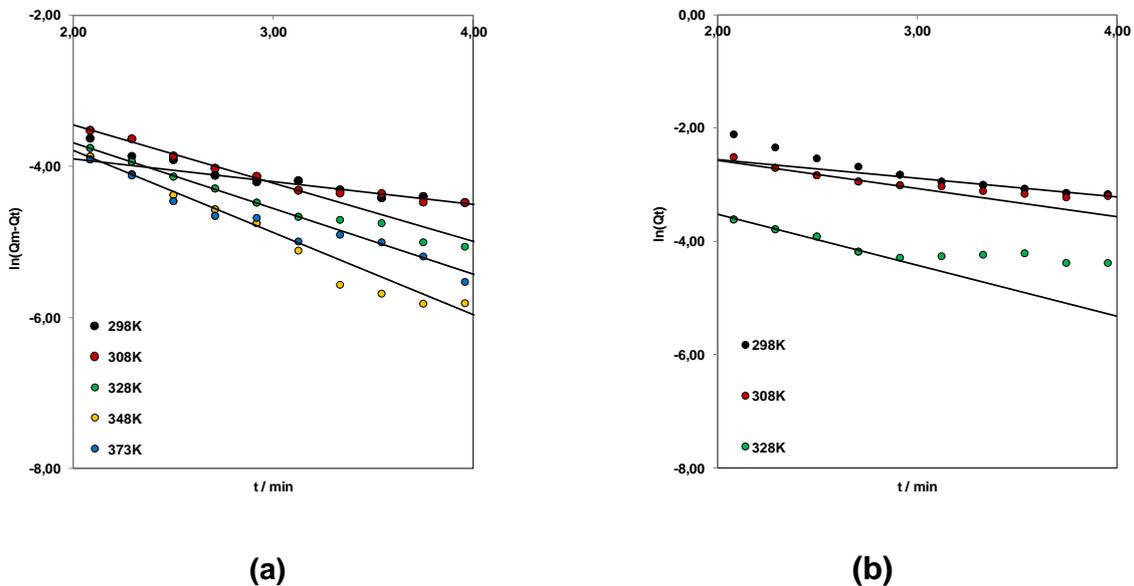


Figura 3.139: Aplicação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren na amostra RF/H4: (a) 1ºciclo de adsorção (b) 1ºciclo de desadsorção.

3.6.1.1. Cálculo da Energia de Activação em Adsorventes Físicos

No presente trabalho, o cálculo da energia de activação foi efectuado com base na aplicação prévia do modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren. Para encontrar os valores da energia de activação da adsorção e desadsorção, ajustaram-se os dados das respectivas constantes de velocidade apresentados nas tabelas 3.33 e 3.34, numa equação exponencial do tipo Arrhenius, linearmente apresentada sob a forma $\ln(k)$ vs $1/T$. Através de uma regressão linear é obtida uma recta cujo declive faculto o valor da E_a . Como exemplo, apresenta-se na figura 3.140 as regressões lineares obtidas por aplicação da equação exponencial do tipo Arrhenius nas amostras DHBAF/H4 e RF/H4. Para cada aerogel de carbono os resultados obtidos podem ser consultados na tabela 3.35. Igualmente apresentados encontram-se os dados obtidos numa série de carvões comerciais para posterior comparação.

De acordo com os valores de E_a determinados apresentados na tabela 3.35 é visível que os valores obtidos para o processo de adsorção são mais baixos que os valores determinados para o processo de desadsorção.

Adicionalmente é possível destacar que o maior e menor valor de E_a é apresentado pela amostra de RF/H4 e DHBAF/H4, respectivamente, em ambos os processos. Estes resultados indicam que uma reacção global mais rápida é patente na amostra DHBAF/H4.

Igualmente notório são os baixos valores de E_a obtidos para cada adsorvente (incluindo os valores obtidos na série de carvões comerciais), apresentados na tabela 3.35, que na generalidade são significativamente mais baixos quando comparados com resultados cientificamente divulgados [268, 278, 279, 281]. A diferença entre a energia de activação determinada no presente trabalho e os diversos valores referenciados, parece reforçar a importância da estrutura porosa, nomeadamente a elevada acessibilidade ao sistema poroso e uma distribuição de tamanho de poros localizada essencialmente na região dos microporos.

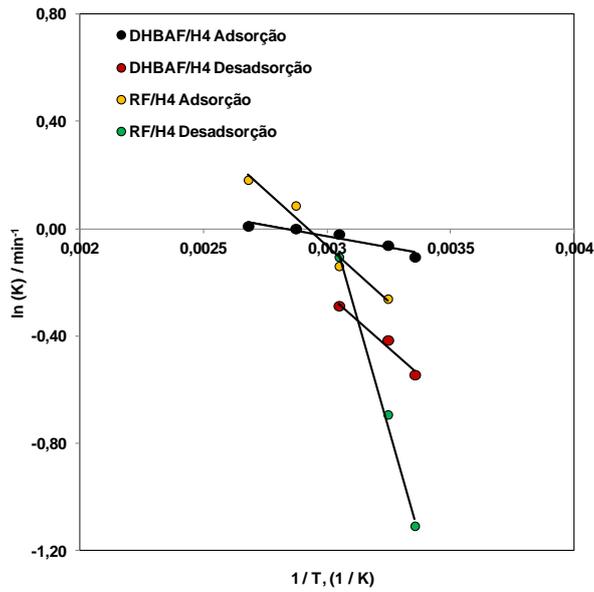


Figura 3.140: Representação de Arrhenius obtida para a determinação dos parâmetros de Arrhenius nas amostras DHBAF/H4 e RF/H4 para o 1º ciclo de adsorção e 1º ciclo de desadsorção.

Tabela 3.35: Valores de E_a determinados (por aplicação da equação de Arrhenius) obtidos nas amostras de aerogéis de carbono e carvões comerciais.

<u>Amostra</u>	Adsorção	Desadsorção
	E_a / kJmol^{-1}	
DHBAF/H4	1,38	5,98
DHBAF/H4-1223	2,34	13,23
DHBAF/H4 (AC)	3,72	16,50
RF/H4	6,89	26,88
RIF	3,67	7,70
Carbosieve	3,31	17,58
Maxsorb	5,29	23,97
Takeda 4A	3,91	15,07

3.6.2. Aplicação do Modelo Cinético de Pseudo-Primeira Ordem de Lagergren em Adsorventes Químicos

Os parâmetros cinéticos determinados para os aerogéis de carbono do tipo DHBAF/H4, RF/H4 e RIF funcionalizados encontram-se apresentados nas tabelas 3.36 a 3.42, resultantes da análise de 88 processos de funcionalização. Os resultados decorrentes da análise cinética, efectuados nas amostras do tipo DHBAF/H4, RF/H4 e RIF funcionalizados a partir de soluções aquosas de baixas concentrações (5% e 10%), revelam que os valores máximos de adsorção e desadsorção teóricos (previstos pela aplicação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren) são concordantes com os valores experimentalmente determinados nas diferentes temperaturas.

No sentido de avaliar, de forma mais diligente, os valores máximos de adsorção e desadsorção experimentais (em equilíbrio) e teóricos (previsto pela aplicação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren), para cada amostra do tipo DHBAF/H4 e RF/H4 funcionalizadas a partir de soluções aquosas e alcoólicas de concentrações maiores (20 e 50%) a análise foi efectuada com base na média dos valores de soluções de igual concentração. Considerando as amostras do tipo DHBAF/H4 e RF/H4 funcionalizadas os resultados obtidos apontam no mesmo sentido que os resultados determinados a baixas concentrações (5% e 10%).

As constantes de velocidade de adsorção (k_a) e desadsorção (k_d) foram igualmente determinadas e da análise dos resultados, percebe-se que os dados de adsorção e desadsorção obtidos nas amostras funcionalizadas também se ajustam ao modelo cinético de pseudo-primeira-ordem de Lagergren, resultado de coeficientes de correlação acima de 0,99. Como exemplo, apresentam-se nas figuras 3.141 a 3.146 as representações gráficas da aplicação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren obtidas nas amostras funcionalizadas do tipo DHBAF/H4, RF/H4 e RIF. Analogamente ao reportado pelos adsorventes físicos também a intersecção no eixo das ordenadas resultante do processo de adsorção ($\ln(Q_m - Q_t)$ vs t) e do processo de desadsorção ($\ln(Q_t)$ vs t) não se encontra de acordo com a difusão Fickiana ou modelo cinético LDF.

Na generalidade os valores das constantes cinéticas de adsorção obtidas para as amostras DHBAF/H4, RF/H4 e RIF funcionalizadas aumentam com o aumento da temperatura. Considerando os valores das constantes cinéticas de desadsorção determinadas por aplicação do mesmo modelo, também o aumento é notório com o aumento da temperatura. Estes resultados indicam que a maior parte dos processos de interação do CO₂ com os aerogéis de carbono funcionalizados ocorrem mais rapidamente a elevadas temperaturas, sugerindo que o aumento da temperatura é favorável aos processos de adsorção e desadsorção. Desta forma os aerogéis de carbono funcionalizados revelam um elevado potencial para aplicação em processos de pós-combustão para captura de CO₂.

Paralelamente, constata-se que as amostras funcionalizadas com soluções de baixa concentração (5 e 10%) tendem a apresentar constantes cinéticas de adsorção e desadsorção mais elevadas, enquanto que, as amostras funcionalizadas com soluções de elevada concentração (20 e 50%) levam à obtenção de constantes cinéticas de adsorção e desadsorção mais baixas. Este facto é visivelmente comprovado pelos declives das regressões lineares obtidos por aplicação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren, como apresentado nas figuras 3.141 a 3.146, indicando que um maior declive é mais favorável aos processos de adsorção e desadsorção.

Na generalidade e tal como era expectável, as constantes cinéticas de desadsorção são significativamente inferiores aos valores das constantes cinéticas de adsorção, resultado de um lento processo de desadsorção provocado por um possível desbloqueio parcial dos poros.

Numa análise comparativa os resultados apresentados mostram que o processo de difusão das moléculas de CO₂ nos aerogéis de carbono funcionalizados é particularmente complexo resultado do efeito amínico na estrutura porosa de cada aerogel de carbono. Apesar de existir um número quase inexistente de trabalhos publicados referentes à aplicação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren em materiais funcionalizados com aminas, ainda assim, parece ser razoável a aplicação de aerogéis de carbono funcionalizados em processos de pós-combustão para captura de CO₂ a diferentes temperaturas não obstante as diferenças observadas resultantes do complexo efeito amínico.

Por exemplo, Serna-Guerrero *et al* [277] estudaram o efeito cinético no processo de adsorção de CO₂ em materiais do tipo MCM-41 funcionalizado com PEI, por aplicação do modelo cinético LDF. Segundo estes autores o aumento da temperatura proporciona igualmente um incremento na constante de adsorção. No entanto estes adsorventes originam na generalidade valores de constantes de adsorção superiores quando comparados com os aerogéis de carbono funcionalizados com o mesmo tipo de amina, indicando que o adsorvente estudado por Serna-Guerrero *et al* [277] apresenta um comportamento cinético superior. A excelente aplicabilidade do modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren é igualmente reportada por Lee *et al* [312], em zeólitos funcionalizados com diferentes concentrações amínicas de MEA e TEPA. De acordo com os referidos autores, também o referido modelo cinético demonstrou ser ajustável, efeito dos elevados coeficientes de correlação (>0,99). Contudo, dos valores das constantes de velocidade de adsorção (k_a) obtidos pelos referidos autores e por comparação com os valores determinados no presente trabalho, é possível aferir que os aerogéis de carbono funcionalizados apresentam um comportamento cinético superior.

Tabela 3.36: Parâmetros cinéticos obtidos por aplicação da equação de Lagergren, em aerogéis de carbono DHBAF/H4 funcionalizados com soluções aminicas de 5% e 10% m/m em H₂O, relativos ao primeiro ciclo de adsorção e desadsorção de CO₂.

Amina	k _{a1} / min ⁻¹			Q _{m1} / mmolg ⁻¹			k _{d1} / min ⁻¹			Q ₀₁ / mmolg ⁻¹		
	T / K											
	308	348	373	308	348	373	308	348	373	308	348	373
5%												
AMPD	0,50	0,60	0,69	0,21	0,20	0,22	0,66	0,93	1,12	0,90	0,34	0,23
PEHA	0,46	0,55	0,59	0,34	0,29	0,21	0,47	0,56	0,65	1,07	0,53	0,22
PEI	0,39	0,53	0,69	0,34	0,31	0,26	0,41	0,47	0,51	0,79	0,70	0,23
DABCO	0,54	0,59	0,64	0,49	0,29	0,21	0,45	0,52	0,59	0,96	0,37	0,23
10%												
AMPD	0,44	0,50	0,55	0,19	0,23	0,29	0,52	0,82	1,06	0,74	0,42	0,37
PEHA	0,47	0,68	0,79	0,25	0,47	0,44	0,34	0,40	0,51	0,85	1,02	0,54
PEI	0,81	0,86	0,91	1,38	1,14	0,82	0,26	0,32	0,36	1,08	0,87	0,75
DABCO	0,62	0,71	0,78	0,56	0,24	0,17	0,49	0,77	0,89	1,34	0,52	0,21

Tabela 3.37: Parâmetros cinéticos obtidos por aplicação da equação de Lagergren, em aerogéis de carbono RF/H4 funcionalizados com soluções aminicas de 5% e 10% m/m em H₂O, relativos ao primeiro ciclo de adsorção e desadsorção de CO₂.

Amina	k _{a1} / min ⁻¹			Q _{m1} / mmolg ⁻¹			k _{d1} / min ⁻¹			Q ₀₁ / mmolg ⁻¹		
	T / K											
	308	348	373	308	348	373	308	348	373	308	348	373
5%												
AMPD	0,82	1,00	1,19	0,43	0,39	0,34	0,46	0,77	1,04	1,12	0,23	0,22
PEHA	0,50	0,65	0,73	0,30	0,18	0,14	0,28	0,58	1,00	0,87	0,79	0,15
PEI	0,44	0,49	0,52	0,30	0,36	0,30	0,42	0,46	0,50	0,77	0,76	0,43
DABCO	0,27	0,36	0,40	1,03	0,69	0,50	0,20	0,29	0,32	1,03	0,71	0,48
10%												
AMPD	0,60	0,69	0,76	1,16	0,65	0,31	0,21	0,55	1,50	1,04	0,61	0,78
PEHA	0,49	0,63	0,69	0,73	0,61	0,20	0,30	0,61	0,78	0,99	0,78	0,11
PEI	0,97	0,83	0,70	0,45	1,04	0,37	0,37	0,51	0,67	0,78	1,19	0,04
DABCO	2,36	1,31	0,78	1,46	0,48	0,14	1,48	0,42	0,23	2,13	0,27	0,12

Tabela 3.38: Parâmetros cinéticos obtidos por aplicação da equação de Lagergren, em aerogéis de carbono DHBAF/H4 funcionalizados com soluções aminicas de 20% m/m (H₂O + CH₃OH), relativos ao primeiro ciclo de adsorção e desadsorção de CO₂.

Amina	k_{a1} / min^{-1}			$Q_{m1} / \text{mmolg}^{-1}$			k_{d1} / min^{-1}			$Q_{01} / \text{mmolg}^{-1}$		
	T / K											
	308	348	373	308	348	373	308	348	373	308	348	373
AMPD	0,92	0,71	0,56	2,34	0,64	0,25	0,21	0,54	0,73	1,29	0,69	0,35
PEHA	n.a	0,45	0,49	n.a	0,22	0,17	n.a	0,53	1,15	n.a	0,54	0,55
TEPA	0,40	0,43	0,47	0,42	0,15	0,15	0,15	0,39	0,50	0,86	0,51	0,21
TPTA	n.a	0,54	0,56	n.a	0,17	0,20	n.a	0,28	0,60	n.a	0,70	0,19
TETA	n.a	0,41	0,45	n.a	0,09	0,05	n.a	0,61	0,86	n.a	0,33	0,05
DETA	n.a	0,45	0,42	n.a	0,15	0,11	n.a	0,41	0,97	n.a	0,38	0,12
PEI	0,38	0,53	0,68	0,15	0,11	0,08	0,23	0,51	0,78	0,64	0,42	0,02
DABCO	1,51	0,70	0,52	1,48	0,32	0,15	0,45	0,77	1,05	0,80	0,60	0,43

n.a = não adquirido

Tabela 3.39: Parâmetros cinéticos obtidos por aplicação da equação de Lagergren, em aerogéis de carbono DHBAF/H4 funcionalizados com soluções aminicas de 50% m/m (H₂O + CH₃OH), relativos ao primeiro ciclo de adsorção e desadsorção de CO₂.

Amina	k_{a1} / min^{-1}			$Q_{m1} / \text{mmolg}^{-1}$			k_{d1} / min^{-1}			$Q_{01} / \text{mmolg}^{-1}$		
	T / K											
	308	348	373	308	348	373	308	348	373	308	348	373
AMPD	0,87	0,46	0,29	1,73	0,50	0,26	0,17	0,27	0,35	1,36	0,53	0,30
PEHA	n.a	0,50	0,43	n.a	0,24	0,10	n.a	0,29	0,57	n.a	0,48	0,08
TEPA	n.a	0,58	0,60	n.a	0,89	0,47	n.a	0,28	0,57	n.a	0,64	0,61
TPTA	n.a	0,37	0,47	n.a	0,29	0,42	n.a	0,35	0,32	n.a	0,95	0,57
TETA	0,41	0,44	0,46	0,27	0,14	0,09	0,07	0,34	0,51	0,56	0,33	0,08
DETA	n.a	0,38	0,52	n.a	0,14	0,10	n.a	0,42	0,80	n.a	0,35	0,16
PEI	0,42	0,56	0,65	0,35	0,36	0,12	0,16	0,30	0,71	0,41	0,90	0,03
DABCO	2,72	1,09	0,68	1,58	0,26	0,11	0,35	0,60	0,71	0,27	0,05	0,06

n.a = não adquirido

Tabela 3.40: Parâmetros cinéticos obtidos por aplicação da equação de Lagergren, em aerogéis de carbono RF/H4 funcionalizados com soluções aminicas de 20% m/m (H₂O + CH₃OH), relativos ao primeiro ciclo de adsorção e desadsorção de CO₂.

Amina	k_{a1} / min^{-1}			$Q_{m1} / \text{mmolg}^{-1}$			k_{d1} / min^{-1}			$Q_{01} / \text{mmolg}^{-1}$		
	T / K											
	308	348	373	308	348	373	308	348	373	308	348	373
AMPD	0,38	0,42	0,45	1,17	0,65	0,49	0,19	0,36	0,45	1,09	0,72	0,41
PEHA	n.a	0,52	0,46	n.a	0,50	0,34	n.a	0,30	0,52	n.a	0,52	0,50
TEPA	n.a	0,48	0,33	n.a	0,39	0,10	n.a	0,33	0,11	n.a	0,68	0,06
TPTA	0,33	0,57	0,86	n.a	0,34	0,19	0,18	0,30	1,65	n.a	0,28	1,01
TETA	n.a	0,37	0,38	n.a	0,13	0,16	n.a	0,44	0,35	n.a	0,34	0,19
DETA	n.a	0,39	0,52	n.a	0,14	0,15	n.a	0,30	0,82	n.a	0,41	0,16
PEI	0,35	0,41	0,50	0,12	0,30	0,24	0,16	0,26	0,31	n.a	0,56	0,24
DABCO	0,32	0,55	0,74	0,16	0,20	0,13	0,31	0,45	0,55	0,26	0,17	0,05

n.a = não adquirido

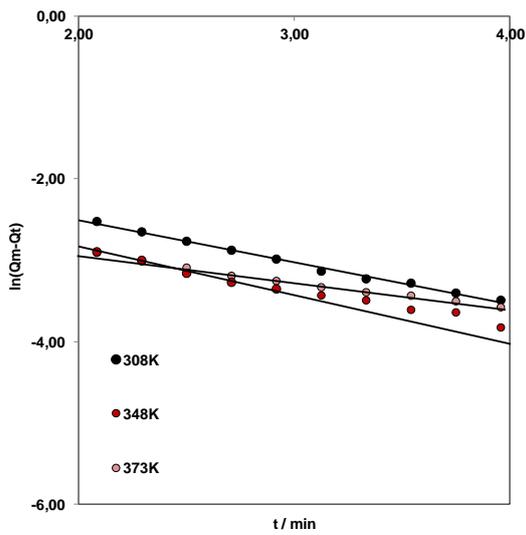
Tabela 3.41: Parâmetros cinéticos obtidos por aplicação da equação de Lagergren, em aerogéis de carbono RF/H4 funcionalizados com soluções aminicas de 50% m/m (H₂O + CH₃OH), relativos ao primeiro ciclo de adsorção e desadsorção de CO₂.

Amina	k_{a1} / min^{-1}			$Q_{m1} / \text{mmolg}^{-1}$			k_{d1} / min^{-1}			$Q_{01} / \text{mmolg}^{-1}$		
	T / K											
	308	348	373	308	348	373	308	348	373	308	348	373
AMPD	0,28	0,45	0,68	0,72	1,30	0,00	0,18	0,22	0,32	0,78	0,42	0,36
PEHA	n.a	0,55	0,64	n.a	0,43	0,67	n.a	0,42	0,57	n.a	1,11	0,72
TEPA	n.a	0,37	0,46	n.a	0,41	0,19	n.a	0,55	0,69	n.a	0,70	0,57
TPTA	n.a	0,47	0,43	n.a	1,15	0,43	n.a	0,23	0,44	n.a	1,13	0,66
TETA	0,56	0,59	0,61	0,57	0,24	0,31	0,26	0,30	0,29	0,49	0,33	0,37
DETA	n.a	0,38	0,48	n.a	0,14	0,15	n.a	0,39	0,61	n.a	0,38	0,16
PEI	0,36	0,37	0,38	0,12	0,25	0,18	0,12	0,30	0,50	0,21	0,41	0,24
DABCO	0,32	0,45	0,52	0,15	0,14	0,12	0,20	0,22	0,23	0,51	0,32	0,09

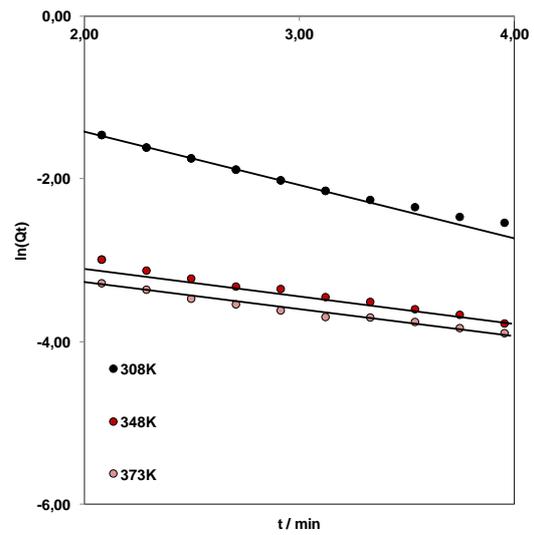
n.a = não adquirido

Tabela 3.42: Parâmetros cinéticos obtidos por aplicação da equação de Lagergren, em aerogéis de carbono RIF funcionalizados com soluções aminicas de 5% e 10%, utilizando como solvente a H₂O, relativos ao primeiro ciclo de adsorção e desadsorção de CO₂.

Amina	k _{a1} / min ⁻¹			Q _{m1} / mmolg ⁻¹			k _{d1} / min ⁻¹			Q ₀₁ / mmolg ⁻¹		
	T / K											
	308	348	373	308	348	373	308	348	373	308	348	373
5%												
AMPD	0,69	0,74	0,78	0,86	1,01	0,47	0,26	0,56	0,68	0,81	0,84	0,52
PEHA	0,50	0,56	0,61	0,60	0,65	0,69	0,24	0,29	0,32	0,67	0,98	1,00
PEI	0,26	0,28	0,29	0,61	0,66	0,68	0,21	0,24	0,36	0,71	0,75	0,66
DABCO	0,33	0,36	0,36	0,21	0,21	0,17	0,25	0,27	0,31	0,29	0,23	0,19
10%												
AMPD	0,67	0,53	0,46	0,95	0,25	0,26	0,21	0,66	1,14	0,85	0,44	0,45
PEHA	0,30	0,33	0,34	0,45	0,58	0,29	0,23	0,28	0,48	0,54	0,62	0,23
PEI	0,44	0,46	0,56	0,33	0,50	0,95	0,30	0,25	0,24	0,44	0,77	0,98
DABCO	0,61	0,67	0,74	0,78	0,63	0,38	0,27	0,55	1,00	0,85	0,70	0,65

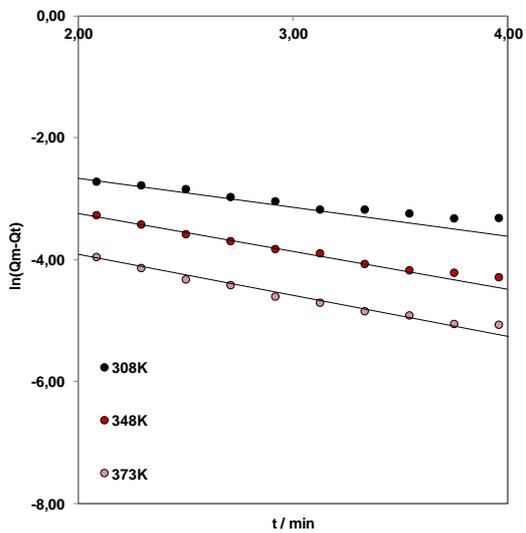


(b)

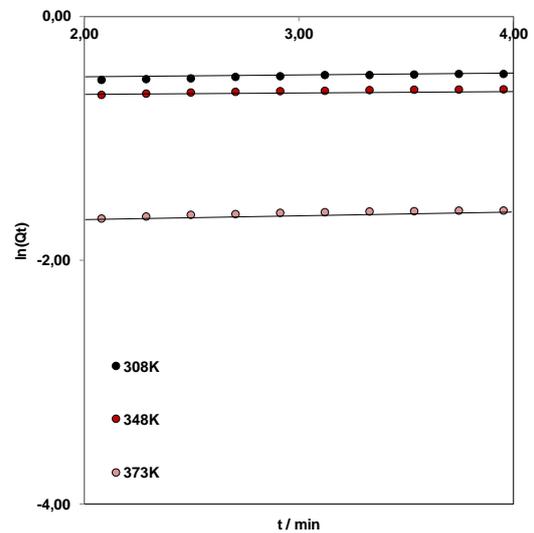


(b)

Figura 3.141: Aplicação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren na amostra DHBAF/H4 funcionalizada com AMPD (5%): (a) 1ºciclo de adsorção (b) 1ºciclo de desadsorção.

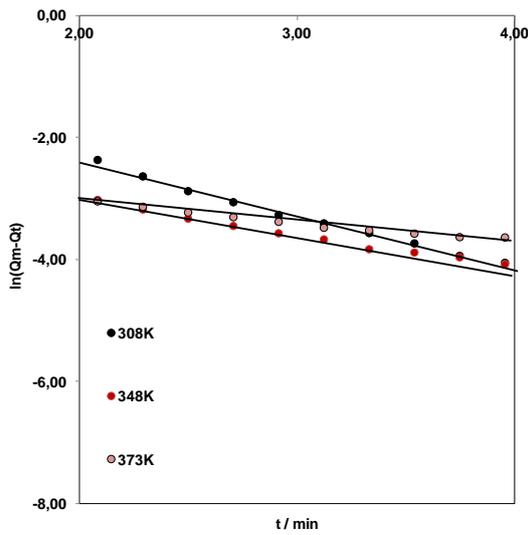


(a)

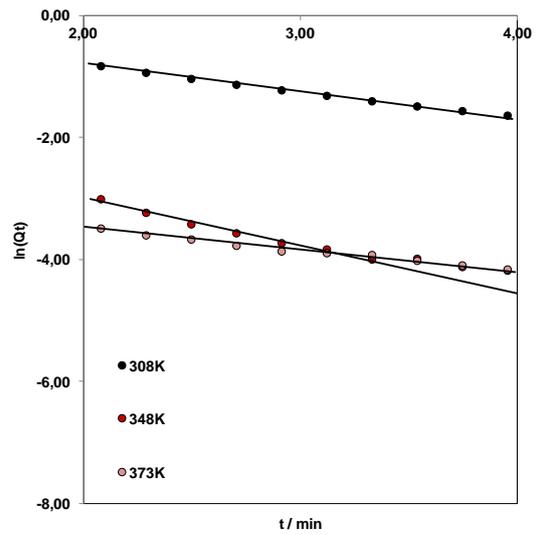


(b)

Figura 3.142: Aplicação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren na amostra DHBAF/H4 funcionalizada com PEI (20%): (a) 1ºciclo de adsorção (b) 1ºciclo de desadsorção.

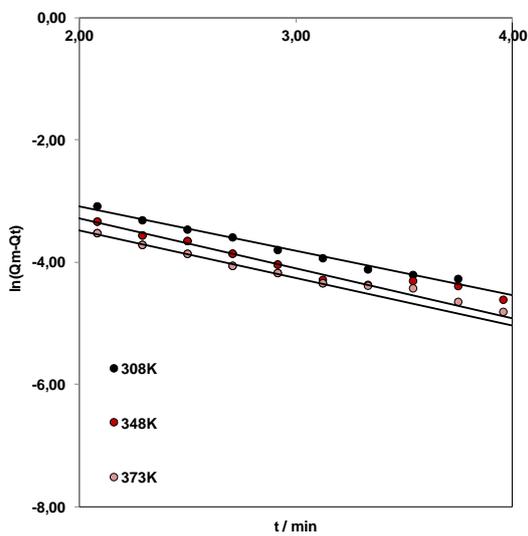


(a)

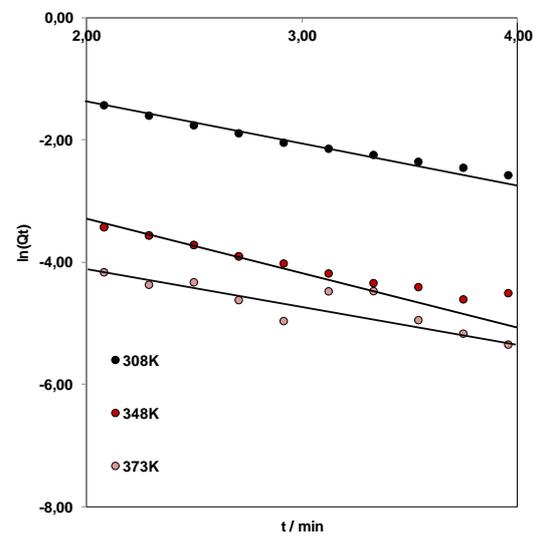


(b)

Figura 3.143: Aplicação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren na amostra RF/H4 funcionalizada com AMPD (5%): (a) 1ºciclo de adsorção (b) 1ºciclo de desadsorção.

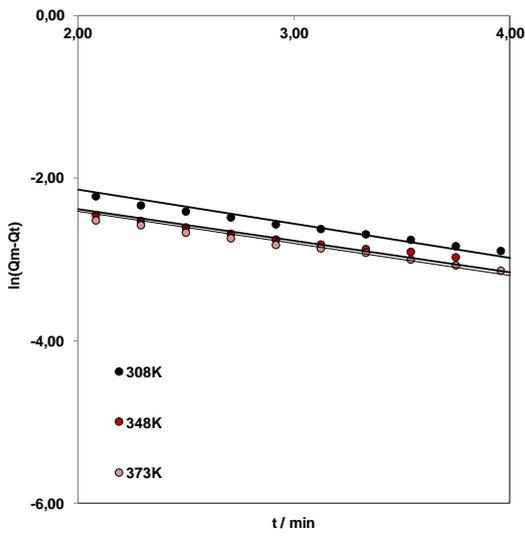


(a)

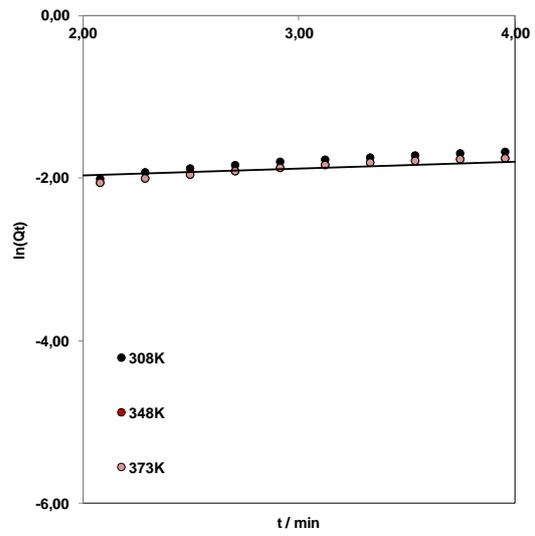


(b)

Figura 3.144: Aplicação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren na amostra RF/H4 funcionalizada com DABCO (20%): (a) 1ºciclo de adsorção (b) 1ºciclo de desadsorção.

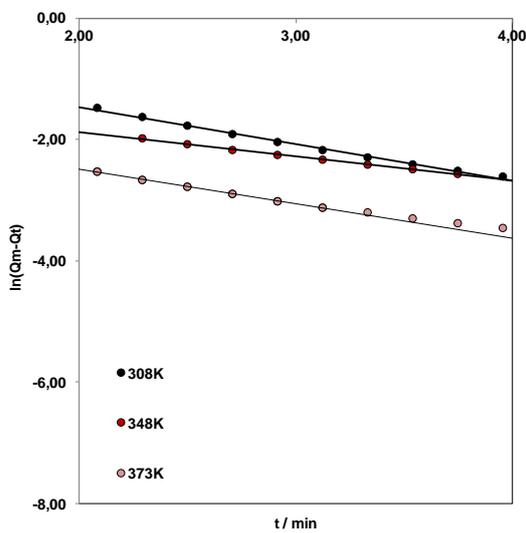


(a)

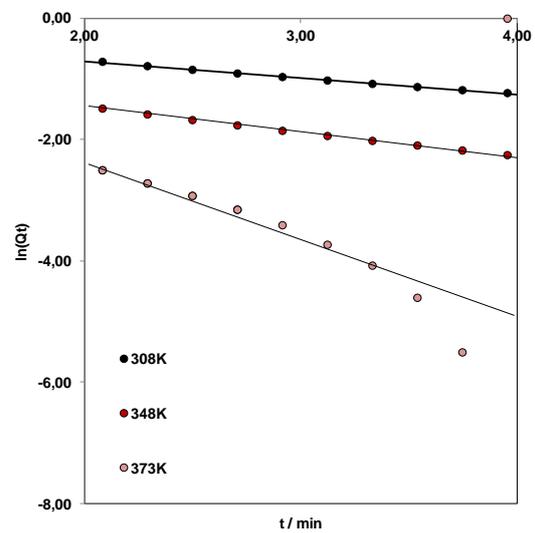


(b)

Figura 3.145: Aplicação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren na amostra RIF funcionalizada com DABCO (5%): (a) 1ºciclo de adsorção (b) 1ºciclo de desadsorção.



(a)



(b)

Figura 3.146: Aplicação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren na amostra RIF funcionalizada com DABCO (10%): (a) 1ºciclo de adsorção (b) 1ºciclo de desadsorção.

3.6.2.1. Cálculo da Energia de Activação em Adsorventes Químicos

O cálculo da energia de activação efectuado para os adsorventes químicos foi também determinado com base na aplicação prévia do modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren, segundo um ajuste dos dados das respectivas constantes de velocidade apresentados nas tabelas 3.36 a 3.42, numa equação exponencial do tipo Arrhenius, linearmente apresentada sob a forma $\ln(k)$ vs $1/T$. Como exemplo, apresenta na figura 3.147 as regressões lineares obtidas por aplicação da equação exponencial do tipo Arrhenius nas amostras com parâmetros cinéticos mais e menos favoráveis.

Por aplicação do mesmo tratamento matemático aplicado nos adsorventes físicos, os resultados obtidos nas amostras do tipo DHBAF/H4, RF/H4 e RIF funcionalizados, encontram-se apresentados nas tabelas 3.43 a 3.45, respectivamente, segundo o tipo de funcionalidade amínica.

De acordo com os valores de E_a obtidos para as amostras de aerogéis de carbono funcionalizados observa-se que os referidos materiais apresentam valores de E_a inferiores para o processo de adsorção quando comparados com os valores do processo de desadsorção. Aliado a este comportamento é também importante observar que os valores obtidos nos adsorventes químicos são tendencialmente inferiores quando comparados com os adsorventes físicos, indicando desta forma que a presença de grupos amina manifesta uma condição cinética favorável, embora com menor capacidade de captura de CO_2 , no desempenho dos adsorventes.

Uma avaliação global da E_a revela que, o menor e maior valor médio da E_a para o processo de adsorção foi determinado no caso das amostras funcionalizadas do tipo DHBAF/H4 e RIF, respectivamente. Considerando o processo de desadsorção, o menor e maior valor médio da E_a , foi determinado no caso das amostras funcionalizadas do tipo RIF e RF/H4, respectivamente. Adicionalmente é permissível aferir que existe uma propensão para uma cinética mais favorável para ambos os processos, quando a funcionalização acontece com soluções aquosas de baixa concentração.

Face aos resultados obtidos o processo de funcionalização amínica em aerogéis de carbono revelou que a amina com funcionalidade primária,

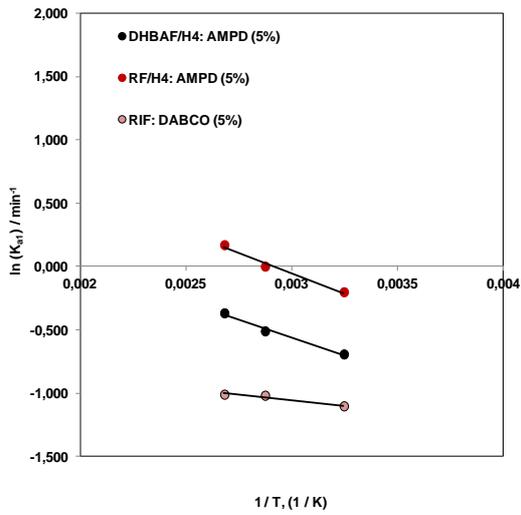
secundária e terciária (PEI) é a que manifesta um comportamento cinético mais promissor para futuras aplicações em processos de pós-combustão.

Adicionalmente deve salientar-se ainda que apesar na generalidade os valores de E_a determinados sejam positivos, sugerindo que possivelmente as reacções estejam num processo “simples” e não num outro mais complexo, é evidente que em alguns casos figuram valores de E_a negativos. Estes dados mostram que a velocidade de adsorção de CO_2 aumentou com a diminuição da temperatura, dando origem a uma aparente energia de activação negativa. Este resultado intrigante pode ser explicado com base no sistema reaccional, ou seja, a constante de velocidade da reacção, k , que tem uma variação dada por uma equação de Arrhenius, no qual, a E_a é determinada pela expressão 3.4 [287]:

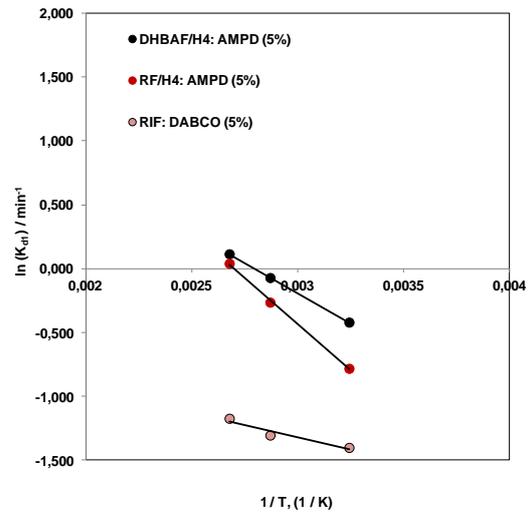
$$E_a = E_a(a) + E_a(b) - E''_a(a) \quad (3.4)$$

Em que $E_a(a)$ = energia de activação da 1ª etapa de uma reacção; $E_a(b)$ = energia de activação da 2ª etapa de uma reacção; $E''_a(a)$ = energia de activação intermediária.

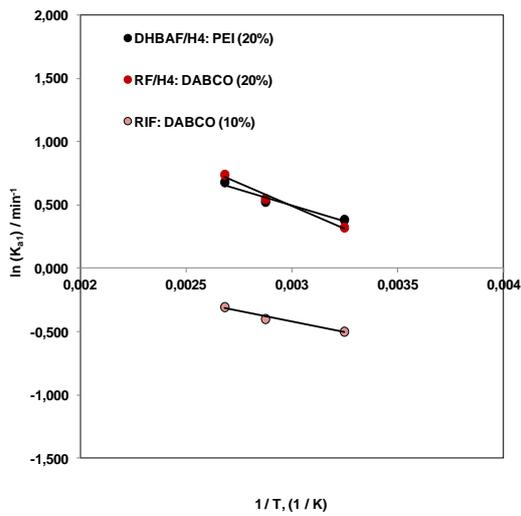
De acordo com a equação os valores de E_a negativos são obtidos quando se verifica a seguinte condição de $E_a(a) + E_a(b) < E''_a(a)$, indicando que a velocidade da reacção diminui com o aumento da temperatura. Quando se analisa os resultados na generalidade, o facto de as reacções exibirem preferencialmente um comportamento da equação de Arrhenius, com E_a positiva e não negativa, é notório que a dependência frente à temperatura é determinada pelos valores de E_a da etapa determinante da velocidade da reacção.



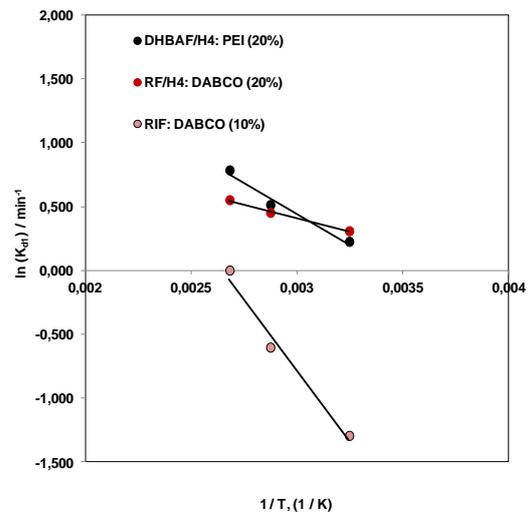
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3.147: Representação de Arrhenius obtida para a determinação dos parâmetros de Arrhenius nas amostras de aerogéis de carbono funcionalizados.

Tabela 3.43: Valores de E_a determinados (por aplicação da equação de Arrhenius) nas amostras de aerogéis de carbono do tipo DHBAF/H4 funcionalizados.

% Amina	Ciclo	Funcionalidade			
		1 ^o	1 ^o + 2 ^o	1 ^o + 2 ^o + 3 ^o	3 ^o
		E_a / kJmol^{-1}			
5 ^a	Adsorção	4,68	3,83	8,09	2,37
	Desadsorção	7,85	4,58	3,15	4,02
10 ^a	Adsorção	3,02	7,78	1,73	3,27
	Desadsorção	10,42	5,86	4,84	8,85
20 ^b	Adsorção	-6,99	2,23	8,22	-15,72
	Desadsorção	18,43	18,73	18,35	12,60
50 ^c	Adsorção	-15,85	1,58	6,59	-20,46
	Desadsorção	10,46	29,80	20,71	10,55

a = soluções aquosas; **b** = solução aquosa de TEPA; **c** = solução aquosa de TETA
1^o = amina primária; **1^o + 2^o** = amina com funcionalidade mista (primária e secundária);
1^o + 2^o + 3^o = amina com funcionalidade mista (primária, secundária e terciária); **3^o** = amina terciária

Tabela 3.44: Valores de E_a determinados (por aplicação da equação de Arrhenius) nas amostras de aerogéis de carbono do tipo RF/H4 funcionalizados.

% Amina	Ciclo	Funcionalidade			
		1 ^o	1 ^o + 2 ^o	1 ^o + 2 ^o + 3 ^o	3 ^o
		E_a / kJmol^{-1}			
5 ^a	Adsorção	5,33	5,64	2,44	5,75
	Desadsorção	12,01	18,66	2,54	7,25
10 ^a	Adsorção	3,58	5,19	-4,59	-15,84
	Desadsorção	28,15	14,48	8,39	-27,16
20 ^b	Adsorção	2,17	13,93	5,00	12,13
	Desadsorção	12,67	30,06	7,88	8,55
50 ^c	Adsorção	12,47	1,2	1,01	7,19
	Desadsorção	8,39	1,96	21,21	1,95

a = soluções aquosas; **b** = solução alcoólica de TPTA; **c** = solução aquosa de TETA;
1^o = amina primária; **1^o + 2^o** = amina com funcionalidade mista (primária e secundária);
1^o + 2^o + 3^o = amina com funcionalidade mista (primária, secundária e terciária); **3^o** = amina terciária

Tabela 3.45: Valores de E_a determinados (por aplicação da equação de Arrhenius) nas amostras de aerogéis de carbono do tipo RIF funcionalizados.

% Amina	Ciclo	Funcionalidade			
		1°	1° + 2°	1° + 2° + 3°	3°
		E_a / kJmol^{-1}			
5	Adsorção	1,81	2,84	2,00	1,42
	Desadsorção	14,79	4,28	7,61	3,19
10	Adsorção	-5,37	2,17	3,09	2,77
	Desadsorção	25,16	9,88	-3,36	18,53

1° = amina primária; 1° + 2° = amina com funcionalidade mista (primária e secundária);
 1° + 2° + 3° = amina com funcionalidade mista (primária, secundária e terciária); 3° =
 amina terciária

CONCLUSÕES



4. CONCLUSÕES

No presente trabalho, foi sintetizado um conjunto de amostras com características bem definidas no domínio dos materiais mesoporosos de forma livres de metal (DHBAF/H, DHBARF/H e RF/H) e dopados com metal (DHBAF/Fe, DHBAF/Ni, DHBARF/Fe, DHBARF/Ni, RF/Fe e RF/Ni). Numa outra linha foi também possível sintetizar um novo tipo de aerogel (RIF) mais robusto, pela introdução de isocianato (homopolímero de diisocianato de 1,6-hexametileno).

A adsorção de nitrogénio a 77K, para as amostras de aerogéis orgânicos revelou segundo a IUPAC estarmos perante isotérmicas do tipo IV. Este tipo de isotérmicas é característico de materiais mesoporosos com uma estrutura de poros de largura uniforme. Para os aerogéis de carbono a técnica mostra isotérmicas com características tanto do tipo I como do tipo IV, indicando a presença de microporosidade bem como de mesoporosidade. Considerando as amostras de aerogéis orgânico e de carbono do tipo DHBAF, DHBARF e RF, verifica-se a existência de ciclos de histerese do tipo H1 ou intermédios entre H1 e H2, consistente com a existência de poros de forma regular e com tamanho de poros de relativa uniformidade. A amostra RIF de carbono surge com uma isotérmica mais complexa.

A aplicação dos métodos de BET (Brunauer-Emmett-Teller), equação de Dubinin-Radushkevich (DR) e α_S às isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77K, permitiu determinar um conjunto de parâmetros estruturais elucidativos das diferenças estruturais desse conjunto de amostras. Para a determinação da distribuição do tamanho de poros recorreu-se aos métodos Barrett, Joyner e Halenda (BJH) e teoria do funcional de densidade (DFT). No último caso, recorreu-se à variante “*Non-Local Density Functional Theory*” (NLDFT).

Os resultados mostram no caso das amostras orgânicas do tipo DHBAF e RF um aumento da área superficial com a percentagem de sólidos utilizados na mistura reaccional. Para o caso das amostras orgânicas do tipo DHBARF os valores da área superficial são significativamente mais elevados e neste caso a presença de dois monómeros evidência uma tendência para uma diminuição no valor da área superficial com o aumento da percentagem de DHBA. A determinação do volume mesoporoso e diâmetro médio de poro no caso das

amostras orgânicas do tipo DHBAF, DHBARF e RF, revelou que os parâmetros determinados diminuem linearmente com o aumento da percentagem de sólidos. A amostra orgânica do tipo RIF revelou por comparação com as amostras do tipo DHBAF, DHBARF e RF, uma visível redução do volume mesoporoso efeito da presença de macroporosidade. Os resultados mostram no caso das amostras de carbono do tipo DHBAF, DHBARF e RF uma diminuição da área superficial com a percentagem de sólidos utilizados na mistura reaccional. Por aplicação do método α_s , é possível observar que a representação α_s , deixa de passar na origem o que indica a presença de microporos. No caso das amostras de DHBAF, DHBARF e RF os valores de V_{mic} apresentam valores compreendidos entre 0,10-0,20, 0,13-0,19 e 0,12-0,21 cm^3g^{-1} , respectivamente. Todas as amostras evidenciam uma diminuição no volume microporoso com o aumento da percentagem de sólidos, sendo menos evidente para as amostras DHBARF. É possível ainda verificar que as amostras de DHBAF e RF são entre as amostras preparadas as que apresentam menor e maior volume microporoso, respectivamente. A determinação do volume mesoporoso e diâmetro médio de poro no caso das amostras de aerogéis de carbono do tipo DHBAF, DHBARF e RF, revelaram que os parâmetros determinados diminuem linearmente com o aumento da percentagem de sólidos. No caso da amostra de aerogel de carbono RIF observa-se que os parâmetros determinados apresentam um decréscimo acentuado por comparação com o respectivo aerogel orgânico. A curva de distribuição de tamanho de poros por aplicação do método NLDFT, evidenciou que o volume e diâmetro médio da porosidade presentes na amostra não podem ser determinados porque se encontram para além dos limites do software NLDFT. De uma forma geral a introdução de metais introduziu pouco efeito na determinação dos parâmetros estruturais de cada amostra e que um aumento na temperatura de carbonização e activação física com dióxido de carbono no caso da amostra DHBAF/H4 revelou um ligeiro aumento da microporosidade presente na estrutura do aerogel.

Os resultados complementares de caracterização estrutural, obtidos por difracção de raios X e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, demonstraram que é possível sintetizar aerogéis orgânicos e preparar aerogéis de carbono de elevada qualidade estrutural. A determinação das

concentrações de grupos OH e CO₂H livres presentes nas amostras de aerogéis orgânicos foi igualmente possível por titulação de retorno e mostrou por comparação entre as estimativas da concentração de grupos CO₂H livres experimentais e teóricos, que a composição das partículas primárias presentes não são uniformes. Curioso foi verificar que o polímero proveniente da incorporação de dois monómeros apresente uma variação da composição das partículas do interior da estrutura para a superfície exterior, comparável a uma estrutura “*core-shell*”. Por análise termogravimétrica num conjunto de amostras seleccionadas de aerogel de carbono observou-se que os mesmos conseguem suportar elevadas temperaturas sem que ocorra a sua degradação. Factor importante, visto que na indústria química quando se procede à queima de combustíveis fósseis, através da tecnologia de pós-combustão, os gases resultantes da queima, encontram-se a temperaturas muito elevadas. Para todas as amostras, observou-se que a massa de carbono se manteve praticamente constante até à temperatura de 873K.

Posteriormente uma selecção de aerogéis de carbono de forma livre de metal (DHBAF/H4, RF/H4 e RIF) foram funcionalizados com os diferentes tipos de aminas, nomeadamente: amina primária (AMPD), aminas com funcionalidade primária e secundária (PEHA, TEPA, TPTA, TETA e DETA), amina com funcionalidade primária, secundária e terciária (PEI) e amina terciária (DABCO), preparadas a diferentes concentrações e solventes. O estudo foi complementado por espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier, demonstrando que o processo de funcionalização em meio aquoso e alcoólico induz o aparecimento de grupos funcionais característicos de aminas, no entanto, a formação de aminas é mais perceptível no caso das amostras funcionalizadas em meio aquoso, uma vez que a intensidade relativa das bandas características é mais elevada. Os resultados alcançados pelas amostras funcionalizadas com amina primária (AMPD) revelaram ser a amina mais promissora na formação de grupos amina. Com base nestes resultados, foi efectuada para cada amostra de aerogel de carbono não funcionalizado e funcionalizados estudos de adsorção/desadsorção de CO₂ a diferentes temperaturas, de forma a avaliar a sua capacidade de adsorção/desadsorção, estabilidade e resistência à degradação. Observou-se que a maior e menor capacidade de adsorção é

obtida para as amostras não funcionalizadas do tipo DHBAF/H4 ($2,13 \text{ mmol g}^{-1}$) e RIF ($0,97 \text{ mmol g}^{-1}$), respectivamente, à temperatura de 298K. As diferenças existentes entre a capacidade máxima das amostras apresentadas são, principalmente, devidas à diferença dos diâmetros dos microporos presente. A funcionalização dos aerogéis de carbono mostrou um decréscimo da capacidade máxima de adsorção do CO_2 em qualquer um dos adsorventes, no entanto, assume-se que a complexidade do efeito amínico poderá resultar do processo de funcionalização. Porém a amina primária mostrou como sendo indispensável na obtenção de uma maior capacidade de adsorção de CO_2 . Constatou-se também que em geral o aumento na temperatura de análise contribuiu para uma acentuada diminuição das capacidades máximas de adsorção. Ainda na sequência da combustão de combustíveis fósseis, um estudo do efeito de selectividade para o CO_2 nas amostras de aerogel de carbono não funcionalizadas e funcionalizadas, revelou que o mesmo é mais evidente à temperatura de 373K e nos ensaios de capacidade de regeneração os aerogéis de carbono funcionalizados revelaram que os mesmos apresentam uma elevada capacidade de regeneração.

Por fim uma avaliação cinética de adsorção de CO_2 das amostras de aerogéis de carbono não funcionalizados e funcionalizados foi determinada com base no modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren. Uma vez aplicado o modelo cinético que descreve as reacções em estudo a diferentes temperaturas foi possível o cálculo da energia de activação por aplicação da equação de Arrhenius. Da avaliação cinética no caso dos adsorventes físicos observou-se que os aerogéis de carbono com menor largura de microporos (DHBAF/H4 e DHBAF/H4-1223) e maior largura de microporos (RF/H4) são os que apresentam os parâmetros cinéticos mais favoráveis no processo de adsorção e desadsorção, respectivamente. Da avaliação cinética no caso dos adsorventes químicos e apesar da enorme complexidade dos resultados obtidos, foi possível observar que a gama de temperaturas utilizada (308 a 373K) exhibe uma capacidade de captura CO_2 adaptável aos processos de pós-combustão. Os valores de energia de activação (E_a) revelaram que apesar na generalidade os valores determinados serem positivos, sugerindo que possivelmente as reacções estejam num

processo “simples”, os valores negativos determinados sugerem que as reacções estejam num processo “complexo”.

Face aos resultados obtidos, os aerogéis de carbono do tipo DHBAF/H4 revelaram ser as amostras com um menor valor de energia de activação (reacção global mais rápida). No processo de funcionalização amínica observou-se que as amostras com um comportamento cinético mais promissor para futuras aplicações em processos de pós-combustão são as amostras funcionalizadas a baixas concentrações (5 e 10%). Adicionalmente, e em termos de comportamento cinético superior, também o uso de uma amina com funcionalidade primária, secundária e terciária (PEI) é de todo preferível.

TRABALHO FUTURO



5. TRABALHO FUTURO

Num futuro próximo e devido às preocupações ambientais como o aquecimento global e as alterações climáticas, será pertinente uma maior investigação no sentido de se desenvolverem processos por pós-combustão mais eficientes para a captura de CO₂. Deste modo, existem muitos outros trabalhos complementares que podem ser realizados de modo a aumentar o conhecimento neste âmbito. Assim e tendo em conta o alinhamento deste trabalho, são seguidamente apresentadas algumas sugestões:

1. Trabalhar com efluentes gasosos simulados, ou seja, uma mistura de CO₂ e ar de modo a poder-se obter uma concentração de CO₂ semelhante à concentração de CO₂ que é encontrada nas centrais termoeléctricas.

2. Estudar processos de separação, utilizando diferentes misturas binárias, como por exemplo: CO₂/N₂ e CO₂/CH₄.

3. Continuação da realização de ensaios de porosimetria de Hg (figura 3.148) tendo como objectivo a determinação das densidades dos aerogéis de carbono e distribuição de tamanho de poros.

4. Seria interessante explorar novos precursores para a produção de aerogéis de carbono como maior propensão para a captura de CO₂. Neste domínio, será atractivo desenvolver uma maior microporosidade nestes novos materiais, por recurso a processos de activação física com CO₂. Obviamente, que neste contexto, é fundamental efectuar uma caracterização química, estrutural e microestrutural, usando as técnicas de análise descritas no presente trabalho. Se a presença de uma maior microporosidade for encontrada, o estudo deverá ser complementado com as três primeiras sugestões de trabalho anteriormente descritas.

5. Igualmente pertinente é a funcionalização dos aerogéis de carbono com novos tipos de amina e a avaliação das potencialidades de cada uma nos

ensaios de adsorção de CO₂. No mesmo contexto é relevante a optimização e reavaliação do processo de funcionalização.

6. Em conjunto com o modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren e dentro dos mais diversos métodos utilizados nos dias de hoje, seria importante determinar a energia de activação pelos métodos Avrami e Elovich. As diferenças entre as informações obtidas pelos diferentes métodos empregues na determinação de parâmetros cinéticos poderão depois ser explicados pelas condições impostas pelo método usado no respectivo tratamento dos dados experimentais.

7. Seria ainda interessante explorar os benefícios e necessidades energéticas que uma central termoeléctrica teria num eventual cenário de implementação de um sistema “CCS” utilizando aerogéis de carbono como adsorventes físicos e químicos.

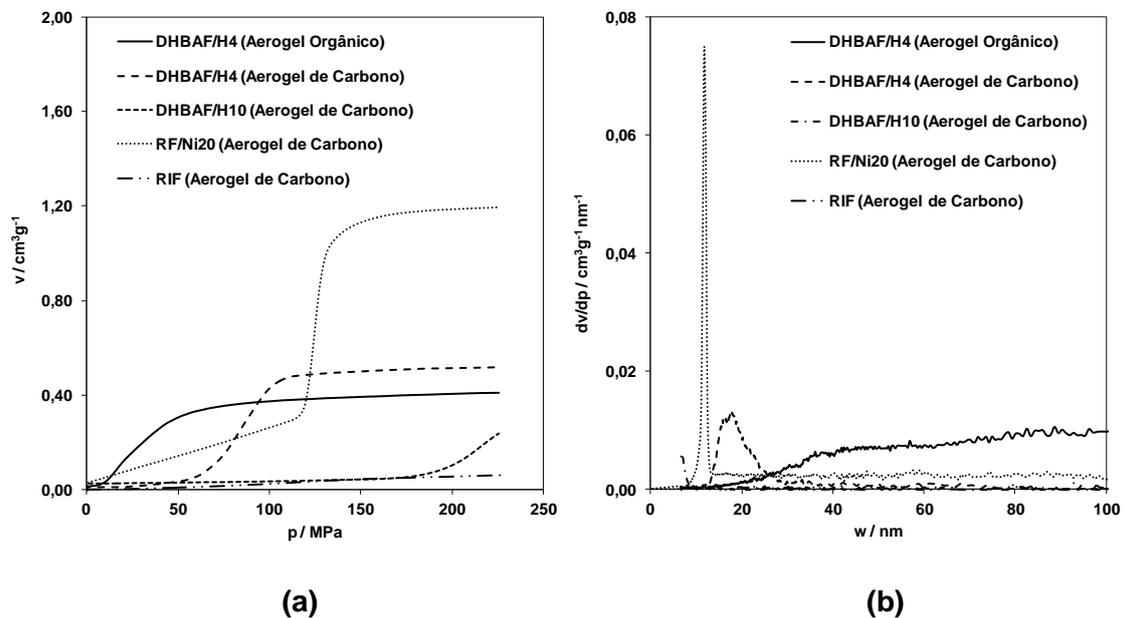


Figura 3.148: Ensaio de porosimetria de Hg: (a) resultados experimentais de porosimetria de Hg realizados numa série de aerogéis de carbono previamente seleccionadas; (b) distribuição de tamanho de poros efectuada na série de aerogéis.

BIBLIOGRAFIA



6. BIBLIOGRAFIA

- [1] Figueiredo J. L., Pereira, M. F. R. Novel Carbon Adsorbents, Porous Texture Versus Surface Chemistry in Applications of Adsorption by Carbons, Elsevier, 15, 2012.
- [2] Bansal R., Goyal, M. Activated Carbon adsorption, Activated Carbon Adsorption Applications, New York: Taylor & Francis, 2005.
- [3] Bansal R., Goyal, M. Activated Carbon adsorption, Activated Carbon Adsorption and Environment: Removal of Inorganics from Water, New York: Taylor & Francis, 2005.
- [4] Bansal R., Goyal, M. Activated Carbon adsorption, Activated Carbon Adsorption and Environment: Removal of Organics from Water, New York: Taylor & Francis, 2005.
- [5] Bansal R., Goyal, M. Activated Carbon adsorption, Activated Carbon Adsorption and Environment: Removal of Hazardous Gases and Vapors, New York: Taylor & Francis, 2005.
- [6] Inagaki M. Pores in carbon materials-importance of their control. New Carbon Materials. 2009;24:193-232.
- [7] Rouquérol J. A. D., Fairbridge C.W., Everett D.H., Haynes J. H., Pericone N., Ramsay J. D. F., Sing K. S. W., Unger K. K. Recommendations for the Characterization of Porous Solids. Pure and Applied Chemistry. 1994; 66:1739–1758.
- [8] Pierre A. C. Aerogels Handbook, History of Aerogels, Springer, 1, 2011.
- [9] Michalous I. Aer()sculpture: the enigmatic beauty of aerogel's non-entity in a pilot art & science project. Journal of Non-Crystalline Solids. 2004;350:61-6.

- [10] Hiyoshi N., Yogo K., Yashima T. Adsorption characteristics of carbon dioxide on organically functionalized SBA-15. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2005;84:357-65.
- [11] Hüsing N., Schubert U. *Aerogels*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2000.
- [12] Hua D. W., Anderson J., Di Gregorio J., Smith D. M., Beaucage G. Structural analysis of silica aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1995;186:142-8.
- [13] Zhang G., Dass A., Rawashdeh A.-M. M., Thomas J., Council J. A., Sotiriou-Leventis C., et al. Isocyanate-crosslinked silica aerogel monoliths: preparation and characterization. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2004;350:152-64.
- [14] www.nasa.gov, acedido a 28 de Abril de 2015.
- [15] Akimov Y. K. Fields of Application of Aerogels (Review). *Instruments and Experimental Techniques*. 2003;46:287-99.
- [16] Hüsing N., Schubert U. *Aerogels—Airy Materials: Chemistry, Structure, and Properties*. *Angewandte Chemie International Edition*. 1998;37:22-45.
- [17] Pierre A. C., Pajonk G. M. *Chemistry of aerogels and their applications*. *Chem Rev*. 2002;102:4243-66.
- [18] Fricke J., Tillotson T. Aerogels: production, characterization, and applications. *Thin Solid Films*. 1997;297:212-23.
- [19] Carlson G., Lewis D., McKinley K., Richardson J., Tillotson T. Aerogel commercialization: technology, markets and costs. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1995;186:372-9.

- [20] Jones S. M., Sakamoto J. *Aerogels Handbook, Applications of Aerogels in Space Exploration*, Springer, 32, 2011.
- [21] Thorne B. H., Miller T. *Aerogels Handbook, Aerogel by Cabot Corporation: Versatile Properties for Many Applications*, Springer, 38, 2011.
- [22] McCormick B. *Aerogels Handbook, Insights and Analysis of Manufacturing and Marketing Consumer Products with Aerogel Materials*, Springer, 37, 2011.
- [23] Koebel M. M., Rigacci A., Achard P. *Aerogels Handbook, Aerogels for Superinsulation: A Synoptic View*, Springer, 26, 2011.
- [24] Jin C. *Aerogels Handbook, Aerogels Super-thermal Insulation Materials by Nano Hi-tech*, Springer, 40, 2011.
- [25] Pekala R. W. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *J Mater Sci.* 1989;24:3221-7.
- [26] Al-Muhtaseb S. A., Ritter J. A. Preparation and Properties of Resorcinol–Formaldehyde Organic and Carbon Gels. *Advanced Materials.* 2003;15:101-14.
- [27] Du A., Zhou B., Zhang Z., Shen J. A Special Material or a New State of Matter: A Review and Reconsideration of the Aerogel. *Materials.* 2013;6:941-68.
- [28] Pajonk G. M., Venkateswara Rao A., Pinto N., Ehrburger-Dolle F., Bellido Gil M. Monolithic carbon aerogels for fuel cell electrodes. In: B. Delmon PAJRMJAMPG, Poncelet G, editors. *Studies in Surface Science and Catalysis: Elsevier*; 1998. p. 167-74.
- [29] Tamon H., Ishizaka H., Yamamoto T., Suzuki T. Influence of freeze-drying conditions on the mesoporosity of organic gels as carbon precursors. *Carbon.* 2000;38:1099-105.

- [30] Czakkel O., Marthi K., Geissler E., László K. Influence of drying on the morphology of resorcinol–formaldehyde-based carbon gels. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2005;86:124-33.
- [31] Liang C., Sha G., Guo S. Resorcinol–formaldehyde aerogels prepared by supercritical acetone drying. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2000;271:167-70.
- [32] Long D., Liu X., Qiao W., Zhang R., Zhan L., Ling L. Molecular design of polymer precursors for controlling microstructure of organic and carbon aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2009;355:1252-8.
- [33] Reynolds G. A. M., Fung A. W. P., Wang Z. H., Dresselhaus M. S., Pekala R. W. The effects of external conditions on the internal structure of carbon aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1995;188:27-33.
- [34] García-González C. A., Camino-Rey M. C., Alnaief M., Zetzi C., Smirnova I. Supercritical drying of aerogels using CO₂: Effect of extraction time on the end material textural properties. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2012;66:297-306.
- [35] Qin G., Guo S. Preparation of RF organic aerogels and carbon aerogels by alcoholic sol–gel process. *Carbon*. 2001;39:1935-7.
- [36] Hanzawa Y., Hatori H., Yoshizawa N., Yamada Y. Structural changes in carbon aerogels with high temperature treatment. *Carbon*. 2002;40:575-81.
- [37] Tamon H., Ishizaka H., Mikami M., Okazaki M. Porous structure of organic and carbon aerogels synthesized by sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *Carbon*. 1997;35:791-6.
- [38] Saliger R., Bock V., Petricevic R., Tillotson T., Geis S., Fricke J. Carbon aerogels from dilute catalysis of resorcinol with formaldehyde. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1997;221:144-50.

- [39] Mirzaeian M., Hall P. The control of porosity at nano scale in resorcinol formaldehyde carbon aerogels. *J Mater Sci.* 2009;44:2705-13.
- [40] Baumann T. F., Gash A. E., Satcher Jr J. H. *Aerogels Handbook, A Robust Approach to Inorganic Aerogels: The Use of Epoxides in Sol–Gel Synthesis*, Springer, 8, 2011.
- [41] Job N., Pirard R., Marien J., Pirard J.-P. Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol–gel process. *Carbon.* 2004;42:619-28.
- [42] Maldonado-Hódar F. J., Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J. Synthesis, pore texture and surface acid–base character of TiO₂/carbon composite xerogels and aerogels and their carbonized derivatives. *Applied Catalysis A: General.* 2000;203:151-9.
- [43] Job N., Théry A., Pirard R., Marien J., Kocon L., Rouzaud J.-N., et al. Carbon aerogels, cryogels and xerogels: Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials. *Carbon.* 2005;43:2481-94.
- [44] Lin C., Ritter J. A. Effect of synthesis pH on the structure of carbon xerogels. *Carbon.* 1997;35:1271-8.
- [45] Mahata N., Pereira M. F., Suarez-Garcia F., Martinez-Alonso A., Tascon J. M., Figueiredo J. L. Tuning of texture and surface chemistry of carbon xerogels. *Journal of colloid and interface science.* 2008;324:150-5.
- [46] Scherdel C., Reichenauer G. Carbon xerogels synthesized via phenol–formaldehyde gels. *Microporous and Mesoporous Materials.* 2009;126:133-42.
- [47] Matos I., Fernandes S., Guerreiro L., Barata S., Ramos A. M., Vital J., et al. The effect of surfactants on the porosity of carbon xerogels. *Microporous and Mesoporous Materials.* 2006;92:38-46.

- [48] Figueiredo J. L., Pereira M. F. R. Synthesis and functionalization of carbon xerogels to be used as supports for fuel cell catalysts. *Journal of Energy Chemistry*. 2013;22:195-201.
- [49] Job N., Sabatier F., Pirard J.-P., Crine M., Léonard A. Towards the production of carbon xerogel monoliths by optimizing convective drying conditions. *Carbon*. 2006;44:2534-42.
- [50] Gallegos-Suárez E., Pérez-Cadenas A. F., Maldonado-Hódar F. J., Carrasco-Marín F. On the micro- and mesoporosity of carbon aerogels and xerogels. The role of the drying conditions during the synthesis processes. *Chemical Engineering Journal*. 2012;181-182:851-5.
- [51] Silva A. M. T., Machado B. F., Figueiredo J. L., Faria J. L. Controlling the surface chemistry of carbon xerogels using HNO₃-hydrothermal oxidation. *Carbon*. 2009;47:1670-9.
- [52] Machado B. F., Gomes H. T., Serp P., Kalck P., Figueiredo J. L., Faria J. L. Carbon xerogel supported noble metal catalysts for fine chemical applications. *Catalysis Today*. 2010;149:358-64.
- [53] Yamamoto T., Nishimura T., Suzuki T., Tamon H. Control of mesoporosity of carbon gels prepared by sol-gel polycondensation and freeze drying. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2001;288:46-55.
- [54] Lozinsky V. I., Galaev I. Y., Plieva F. M., Savina I. N., Jungvid H., Mattiasson B. Polymeric cryogels as promising materials of biotechnological interest. *Trends in Biotechnology*. 2003;21:445-51.
- [55] Kraiwattanawong K., Mukai S. R., Tamon H., Lothongkum A. W. Preparation of carbon cryogels from wattle tannin and furfural. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2007;98:258-66.

- [56] Tao Y., Endo M., Kaneko K. A review of synthesis and nanopore structures of organic polymer aerogels and carbon aerogels. *Recent Pat Chem Eng.* 2008;1:192-200.
- [57] Szczurek A., Amaral-Labat G., Fierro V., Pizzi A., Masson E., Celzard A. Porosity of resorcinol-formaldehyde organic and carbon aerogels exchanged and dried with supercritical organic solvents. *Materials Chemistry and Physics.* 2011;129:1221-32.
- [58] Liu N., Zhang S., Fu R., Dresselhaus M. S., Dresselhaus G. Carbon aerogel spheres prepared via alcohol supercritical drying. *Carbon.* 2006;44:2430-6.
- [59] Mulik S., Leventis C. S. *Aerogels Handbook, Resorcinol–Formaldehyde Aerogels*, Springer, 11, 2011.
- [60] Fairén-Jiménez D., Carrasco-Marín F., Moreno-Castilla C. Porosity and surface area of monolithic carbon aerogels prepared using alkaline carbonates and organic acids as polymerization catalysts. *Carbon.* 2006;44:2301-7.
- [61] Yamamoto T., Yoshida T., Suzuki T., Mukai S. R., Tamon H. Dynamic and static light scattering study on the sol-gel transition of resorcinol-formaldehyde aqueous solution. *Journal of colloid and interface science.* 2002;245:391-6.
- [62] Horikawa T., Hayashi J. i., Muroyama K. Size control and characterization of spherical carbon aerogel particles from resorcinol–formaldehyde resin. *Carbon.* 2004;42:169-75.
- [63] Carrott P. J. M., Marques L. M., Carrott M. M. L. R. Characterisation of the porosity of polymer and carbon aerogels containing Fe, Ni or Cu prepared from 2,4-dihydroxybenzoic acid by n-nonane pre-adsorption and density functional theory. *Microporous and Mesoporous Materials.* 2010;131:75-81.

- [64] Moreno-Castilla C., Maldonado-Hódar F. J., Pérez-Cadenas A. F. Physicochemical Surface Properties of Fe, Co, Ni, and Cu-Doped Monolithic Organic Aerogels. *Langmuir*. 2003;19:5650-5.
- [65] Czakkel O., Geissler E., Moussaïd A., Koczka B., László K. Copper-containing resorcinol–formaldehyde networks. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009;126:213-21.
- [66] Lee S.-H., Jin Suh D., Park T.-J., Kim K.-L. The effect of heat treatment conditions on the textural and catalytic properties of nickel–titania composite aerogel catalysts. *Catalysis Communications*. 2002;3:441-7.
- [67] Maldonado-Hódar F. J., Moreno-Castilla C., Pérez-Cadenas A. F. Surface morphology, metal dispersion, and pore texture of transition metal-doped monolithic carbon aerogels and steam-activated derivatives. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2004;69:119-25.
- [68] Bekyarova E., Kaneko K. Microporous Nature of Ce,Zr-Doped Carbon Aerogels. *Langmuir*. 1999;15:7119-21.
- [69] Cotet L. C., Gich M., Roig A., Popescu I. C., Cosoveanu V., Molins E., et al. Synthesis and structural characteristics of carbon aerogels with a high content of Fe, Co, Ni, Cu, and Pd. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2006;352:2772-7.
- [70] Moreno-Castilla C., Maldonado-Hódar F. J. Carbon aerogels for catalysis applications: An overview. *Carbon*. 2005;43:455-65.
- [71] Maldonado-Hódar F. J., Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J., Hanzawa Y., Yamada Y. Catalytic Graphitization of Carbon Aerogels by Transition Metals. *Langmuir*. 2000;16:4367-73.
- [72] Baumann T. F., Fox G. A., Satcher J. H., Yoshizawa N., Fu R., Dresselhaus M. S. Synthesis and Characterization of Copper-Doped Carbon Aerogels. *Langmuir*. 2002;18:7073-6.

- [73] Maldonado-Hódar F. J., Pérez-Cadenas A. F., Moreno-Castilla C. Morphology of heat-treated tungsten doped monolithic carbon aerogels. *Carbon*. 2003;41:1291-9.
- [74] Cotet L. C., Baia M., Baia L., Popescu I. C., Cosoveanu V., Indrea E., et al. Structural properties of some transition metal highly doped carbon aerogels. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007;434-435:854-7.
- [75] Du A., Zhou B., Shen J., Xiao S., Zhang Z., Liu C., et al. Monolithic copper oxide aerogel via dispersed inorganic sol-gel method. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2009;355:175-81.
- [76] Bekyarova E., Kaneko K. Adsorption of Supercritical N(2) and O(2) on Pore-Controlled Carbon Aerogels. *Journal of colloid and interface science*. 2001;238:357-61.
- [77] Fu R., Baumann T. F., Cronin S., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., Satcher J. H., Jr. Formation of graphitic structures in cobalt- and nickel-doped carbon aerogels. *Langmuir*. 2005;21:2647-51.
- [78] Maldonado-Hódar F. J., Ferro-García M. A., Rivera-Utrilla J., Moreno-Castilla C. Synthesis and textural characteristics of organic aerogels, transition-metal-containing organic aerogels and their carbonized derivatives. *Carbon*. 1999;37:1199-205.
- [79] Mayer ST, Kaschmitter JL, Pekala RW. US Patent 5,601,938, 1997.
- [80] Saquing C. D., Cheng T.-T., Aindow M., Erkey C. Preparation of Platinum/Carbon Aerogel Nanocomposites Using a Supercritical Deposition Method. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2004;108:7716-22.
- [81] Bekyarova E., Kaneko K. Structure and Physical Properties of Tailor-Made Ce,Zr-Doped Carbon Aerogels. *Advanced Materials*. 2000;12:1625-8.

[82] Miller J. M., Dunn B. Morphology and Electrochemistry of Ruthenium/Carbon Aerogel Nanostructures. *Langmuir*. 1999;15:799-806.

[83] Moreno-Castilla C., José Maldonado-Hódar F., Rivera-Utrilla J., Rodríguez-Castellón E. Group 6 metal oxide-carbon aerogels. Their synthesis, characterization and catalytic activity in the skeletal isomerization of 1-butene. *Applied Catalysis A: General*. 1999;183:345-56.

[84] Nagy B., Ábrahám D., Dobos G., Madarász J., Onyestyák G., Sáfrán G., et al. Molybdenum doped carbon aerogels with catalytic potential. *Carbon*. 2014;66:210-8.

[85] Czakkel O., Geissler E., Szilagyí I. M., Szekely E., Laszlo K. Cu-doped resorcinol-formaldehyde (RF) polymer and carbon aerogels. *Journal of colloid and interface science*. 2009;337:513-22.

[86] Merdrignac-Conanec O., El Badraoui K., L'Haridon P. Nitridation under ammonia of high surface area vanadium aerogels. *Journal of Solid State Chemistry*. 2005;178:218-23.

[87] Ye S., Vijn A. Cobalt-carbonized aerogel nanocomposites electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2005;30:1011-5.

[88] Steiner S. A., 3rd, Baumann T. F., Kong J., Satcher J. H., Jr., Dresselhaus M. S. Iron-doped carbon aerogels: novel porous substrates for direct growth of carbon nanotubes. *Langmuir*. 2007;23:5161-6.

[89] Fu R., Yoshizawa N., Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Satcher J. H., Baumann T. F. XPS Study of Copper-Doped Carbon Aerogels. *Langmuir*. 2002;18:10100-4.

[90] Carrott P. J. M., Marques L. M., Ribeiro Carrott M. M. L. Core-shell polymer aerogels prepared by co-polymerisation of 2,4-dihydroxybenzoic acid, resorcinol and formaldehyde. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2012;158:170-4.

- [91] Katti A., Shimpi N., Roy S., Lu H., Fabrizio E. F., Dass A., et al. Chemical, Physical, and Mechanical Characterization of Isocyanate Cross-linked Amine-Modified Silica Aerogels. *Chemistry of Materials*. 2005;18:285-96.
- [92] Capadona L. A., Meador M. A. B., Alunni A., Fabrizio E. F., Vassilaras P., Leventis N. Flexible, low-density polymer crosslinked silica aerogels. *Polymer*. 2006;47:5754-61.
- [93] Mulik S., Sotiriou-Leventis C., Leventis N. Macroporous Electrically Conducting Carbon Networks by Pyrolysis of Isocyanate-Cross-Linked Resorcinol-Formaldehyde Aerogels. *Chemistry of Materials*. 2008;20:6985-97.
- [94] Leventis N. Interpenetrating Organic/Inorganic Networks of Resorcinol-Formaldehyde/Metal Oxide Aerogels. 2011:287-313.
- [95] Sabri F., Leventis N., Hoskins J., Schuerger A. C., Sinden-Redding M., Britt D., et al. Spectroscopic evaluation of polyurea crosslinked aerogels, as a substitute for RTV-based chromatic calibration targets for spacecraft. *Advances in Space Research*. 2011;47:419-27.
- [96] Leventis N., Lu H. *Aerogels Handbook, Polymer-Crosslinked Aerogels*, Springer, 13, 2011.
- [97] Mulik S., Sotiriou-Leventis C. *Resorcinol-Formaldehyde Aerogels*. 2011:215-34.
- [98] Melo J. J. S., Moreno M. J. *Química de Polímeros*, Imprensa da Universidade de Coimbra, FCT, (2004).
- [99] Inagaki M., Kaneko K., Nishizawa T. Nanocarbons—recent research in Japan. *Carbon*. 2004;42:1401-17.
- [100] Shen J., Guan D. Y. *Preparation and Application of Carbon Aerogels*. 2011:813-31.

- [101] Long D.-h., Zhang J., Yang J.-h., Hu Z.-j., Li T.-q., Cheng G., et al. Preparation and microstructure control of carbon aerogels produced using m-cresol mediated sol-gel polymerization of phenol and furfural. *New Carbon Materials*. 2008;23:165-70.
- [102] Long D., Zhang J., Yang J., Hu Z., Cheng G., Liu X., et al. Chemical state of nitrogen in carbon aerogels issued from phenol–melamine–formaldehyde gels. *Carbon*. 2008;46:1259-62.
- [103] Zhu Y., Hu H., Li W.-C., Zhang X. Cresol–formaldehyde based carbon aerogel as electrode material for electrochemical capacitor. *Journal of Power Sources*. 2006;162:738-42.
- [104] Wu D., Fu R. Synthesis of organic and carbon aerogels from phenol–furfural by two-step polymerization. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2006;96:115-20.
- [105] Conceição F. L., Carrott P. J. M., Ribeiro Carrott M. M. L. New carbon materials with high porosity in the 1–7nm range obtained by chemical activation with phosphoric acid of resorcinol–formaldehyde aerogels. *Carbon*. 2009;47:1874-7.
- [106] Horikawa T., Hayashi J. i., Muroyama K. Controllability of pore characteristics of resorcinol–formaldehyde carbon aerogel. *Carbon*. 2004;42:1625-33.
- [107] Fang B., Binder L. Enhanced surface hydrophobisation for improved performance of carbon aerogel electrochemical capacitor. *Electrochimica Acta*. 2007;52:6916-21.
- [108] Zhang R., Li W., Liang X., Wu G., Lü Y., Zhan L., et al. Effect of hydrophobic group in polymer matrix on porosity of organic and carbon aerogels from sol–gel polymerization of phenolic resole and methylolated melamine. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2003;62:17-27.

[109] Zhang R., Lu Y., Zhan L., Liang X., Wu G., Ling L. Monolithic carbon aerogels from sol–gel polymerization of phenolic resoles and methylolated melamine. *Carbon*. 2003;41:1660-3.

[110] Yamashita J., Ojima T., Shioya M., Hatori H., Yamada Y. Organic and carbon aerogels derived from poly(vinyl chloride). *Carbon*. 2003;41:285-94.

[111] Li W.-C., Lu A.-H., Guo S.-C. Control of Mesoporous Structure of Aerogels Derived from Cresol–Formaldehyde. *Journal of colloid and interface science*. 2002;254:153-7.

[112] Li W., Guo S. Preparation of low-density carbon aerogels from a cresol/formaldehyde mixture. *Carbon*. 2000;38:1520-3.

[113] Li W.-C., Lu A.-H., Guo S.-C. Characterization of the microstructures of organic and carbon aerogels based upon mixed cresol–formaldehyde. *Carbon*. 2001;39:1989-94.

[114] Li W., Pröbstle H., Fricke J. Electrochemical behavior of mixed CmRF based carbon aerogels as electrode materials for supercapacitors. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2003;325:1-5.

[115] Smirnova A., Dong X., Hara H., Vasiliev A., Sammes N. Novel carbon aerogel-supported catalysts for PEM fuel cell application. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2005;30:149-58.

[116] Tamon H., Ishizaka H. Porous characterization of carbon aerogels. *Carbon*. 1998;36:1397-9.

[117] Gavalda S., Kaneko K., Thomson K. T., Gubbins K. E. Molecular modeling of carbon aerogels. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2001;187–188:531-8.

[118] Hanzawa Y., Kaneko K., Pekala R. W., Dresselhaus M. S. Activated Carbon Aerogels. *Langmuir*. 1996;12:6167-9.

- [119] Zubizarreta L, Arenillas A, Pirard J-P, Pis JJ, Job N. Tailoring the textural properties of activated carbon xerogels by chemical activation with KOH. *Micropor Mesopor Mater* 2008;115:480–90.
- [120] Bansal, R. C.; Donnet, J. B.; Stoeckli F., *Active Carbon*. Marcel Dekker, Inc.: Nova Iorque, 1988.
- [121] Ebert H. P. *Aerogels Handbook, Thermal Properties of Aerogels*, Springer, 23, 2011.
- [122] F. Rouquérol J. R., K. S. W. Sing, *Adsorption by Powders & Porous Solids*, Academic Press, London, 1999.
- [123] Ribeiro Carrott, M.M.L. Physisorption of gases by solids: fundamentals, theories and methods for the textural characterisation of catalysts, em *Catalysis from Theory to Application*, Eds. J. L. Figueiredo, M. M. Pereira e J. Faria. *Imprensa da Universidade de Coimbra*. 2008; 4: 83–105.
- [124] Brunauer S., Deming L. S., Deming W. E., Teller E. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *Journal of the American Chemical Society*. 1940;62:1723-32.
- [125] Carrott P. J. M., Roberts R. A., Sing K. S. W. Adsorption of nitrogen by porous and non-porous carbons. *Carbon*. 1987;25:59-68.
- [126] Stoeckli H. F., Huguenin D., Laederach A. On the characterization of carbon blacks by various techniques. *Carbon*. 1994;32:1359-62.
- [127] Dubinin, M. M., *Microporous structures of carbonaceous adsorbents. Characterisation of Porous Solids* 1979, 12.
- [128] Stoeckli, H. F.; Rebstein, P.; Ballerini, L., On the assessment of microporosity in active carbons, a comparison of theoretical and experimental data. *Carbon* 1990, 28 (6), 907-909.

[129] Stoeckli, H. F.; Houriet, J. P.; Perret, A.; Huber, U., The adsorption of simple gases by strongly activated carbons, in relation to heterogeneity. An extension of Dubinin theory for micropore filling. *Characterisation of Porous Solids* 1979, 9.

[130] S.J. Gregg K. S. W. S., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd Edition, Academic Press, New York, 1982.

[131] Horikawa T., Do D. D., Nicholson D. Capillary condensation of adsorbates in porous materials. *Advances in colloid and interface science*. 2011;169:40-58.

[132] Ravikovitch P. I., Vishnyakov A., Neimark A. V., Ribeiro Carrott M. M. L., Russo P. A., Carrott P. J. Characterization of Micro-Mesoporous Materials from Nitrogen and Toluene Adsorption: Experiment and Modeling. *Langmuir*. 2005;22:513-6.

[133] Ribeiro Carrott M. M. L., Candeias A. J. E., Carrott P. J. M., Ravikovitch P. I., Neimark A. V., Sequeira A. D. Adsorption of nitrogen, neopentane, n-hexane, benzene and methanol for the evaluation of pore sizes in silica grades of MCM-41. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2001;47:323-37.

[134] Neimark A. V., Ravikovitch P. I. Capillary condensation in MMS and pore structure characterization. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2001;44–45:697-707.

[135] Seaton N. A., Walton J. P. R. B., Quirk N. A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements. *Carbon*. 1989;27:853-61.

[136] www.quantachrome.com, acedido a 20 de Abril de 2015.

[137] Zeleňák V., Badaničová M., Halamová D., Čejka J., Zukal A., Murafa N., et al. Amine-modified ordered mesoporous silica: Effect of pore size on carbon dioxide capture. *Chemical Engineering Journal*. 2008;144:336-42.

- [138] Ravikovitch P. I., Haller G. L., Neimark A. V. Density functional theory model for calculating pore size distributions: pore structure of nanoporous catalysts. *Advances in colloid and interface science*. 1998;76–77:203-26.
- [139] Gor G. Y., Thommes M., Cychosz K. A., Neimark A. V. Quenched solid density functional theory method for characterization of mesoporous carbons by nitrogen adsorption. *Carbon*. 2012;50:1583-90.
- [140] Neimark A. V., Lin Y., Ravikovitch P. I., Thommes M. Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons. *Carbon*. 2009;47:1617-28.
- [141] Carrott P. J. M., Ribeiro Carrott M. M. L., Suhas. Comparison of the Dubinin–Radushkevich and Quenched Solid Density Functional Theory approaches for the characterisation of narrow microporosity in activated carbons obtained by chemical activation with KOH or NaOH of Kraft and hydrolytic lignins. *Carbon*. 2010;48:4162-9.
- [142] Hu X., Radosz M., Cychosz K. A., Thommes M. CO₂-filling capacity and selectivity of carbon nanopores: synthesis, texture, and pore-size distribution from quenched-solid density functional theory (QSDFT). *Environmental science & technology*. 2011;45:7068-74.
- [143] J. D. Menczel, R. B. Prime, *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications*, Wiley, 2008.
- [144] P. Gabbott, *Principles and Applications of Thermal Analysis*, Blackwell Publishing, 2008.
- [145] Bourrat X., *The Science of Carbon Materials, Structura in Carbons and Carbon Artifacts*, Publisher: Universidade de Alicante: Alicante, 2000.
- [146] Thiruvengkatachari R., Su S., An H., Yu X. X. Post combustion CO₂ capture by carbon fibre monolithic adsorbents. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2009;35:438-55.

- [147] Olajire A. A. CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications – A review. *Energy*. 2010;35:2610-28.
- [148] Samanta A., Zhao A., Shimizu G. K. H., Sarkar P., Gupta R. Post-Combustion CO₂ Capture Using Solid Sorbents: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2012;51:1438-63.
- [149] Sanz R., Calleja G., Arencibia A., Sanz-Pérez E. S. CO₂ adsorption on branched polyethyleneimine-impregnated mesoporous silica SBA-15. *Applied Surface Science*. 2010;256:5323-8.
- [150] www.ipcc.ch/, accedido a 20 de Abril de 2015.
- [151] Arenillas A., Smith K. M., Drage T. C., Snape C. E. CO₂ capture using some fly ash-derived carbon materials. *Fuel*. 2005;84:2204-10.
- [152] Plaza M. G., Pevida C., Arenillas A., Rubiera F., Pis J. J. CO₂ capture by adsorption with nitrogen enriched carbons. *Fuel*. 2007;86:2204-12.
- [153] Liu L., Li P.-Z., Zhu L., Zou R., Zhao Y. Microporous polymelamine network for highly selective CO₂ adsorption. *Polymer*. 2013;54:596-600.
- [154] Stone E. J., Lowe J. A., Shine K. P. The impact of carbon capture and storage on climate. *Energy & Environmental Science*. 2009;2:81.
- [155] Chen C., Son W.-J., You K.-S., Ahn J.-W., Ahn W.-S. Carbon dioxide capture using amine-impregnated HMS having textural mesoporosity. *Chemical Engineering Journal*. 2010;161:46-52.
- [156] Zhao J., Simeon F., Wang Y., Luo G., Hatton T. A. Polyethylenimine-impregnated siliceous mesocellular foam particles as high capacity CO₂ adsorbents. *RSC Advances*. 2012;2:6509.

- [157] Goeppert A., Czaun M., Surya Prakash G. K., Olah G. A. Air as the renewable carbon source of the future: an overview of CO₂ capture from the atmosphere. *Energy & Environmental Science*. 2012;5:7833.
- [158] D'Alessandro D. M., Smit B., Long J. R. Carbon dioxide capture: prospects for new materials. *Angew Chem Int Ed Engl*. 2010;49:6058-82.
- [159] Cheng-Hsiu Yu C.-H. H., Chung-Sung Tan. A Review of CO₂ Capture by Absorption and Adsorption. *Aerosol and Air Quality Research*. 2012;12:745-69.
- [160] Sjöstrom S., Krutka H. Evaluation of solid sorbents as a retrofit technology for CO₂ capture. *Fuel*. 2010;89:1298-306.
- [161] Orr J. F. M. CO₂ capture and storage: are we ready? *Energy & Environmental Science*. 2009;2:449.
- [162] Subagyo D. J. N., Liang Z., Knowles G. P., Chaffee A. L. Amine modified mesocellular siliceous foam (MCF) as a sorbent for CO₂. *Chemical Engineering Research and Design*. 2011;89:1647-57.
- [163] Gibbins J., Chalmers H. Carbon capture and storage. *Energy Policy*. 2008;36:4317-22.
- [164] Gray M. L., Hoffman J. S., Hreha D. C., Fauth D. J., Hedges S. W., Champagne K. J., et al. Parametric Study of Solid Amine Sorbents for the Capture of Carbon Dioxide†. *Energy & Fuels*. 2009;23:4840-4.
- [165] Praetorius B., Schumacher K. Greenhouse gas mitigation in a carbon constrained world: The role of carbon capture and storage. *Energy Policy*. 2009;37:5081-93.
- [166] Dawson R., Cooper A. I., Adams D. J. Chemical functionalization strategies for carbon dioxide capture in microporous organic polymers. *Polymer International*. 2013;62:345-52.

- [167] Lee Z. H., Lee K. T., Bhatia S., Mohamed A. R. Post-combustion carbon dioxide capture: Evolution towards utilization of nanomaterials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012;16:2599-609.
- [168] Abu-Khader M. M. Recent Progress in CO₂ Capture/Sequestration: A Review. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2006;28:1261-79.
- [169] Markewitz P., Kuckshinrichs W., Leitner W., Linssen J., Zapp P., Bongartz R., et al. Worldwide innovations in the development of carbon capture technologies and the utilization of CO₂. *Energy & Environmental Science*. 2012;5:7281.
- [170] MacDowell N., Florin N., Buchard A., Hallett J., Galindo A., Jackson G., et al. An overview of CO₂ capture technologies. *Energy & Environmental Science*. 2010;3:1645.
- [171] Dijkstra J. W., Jansen D. Novel concepts for CO₂ capture. *Energy*. 2004;29:1249-57.
- [172] Plaza M. G., Pevida C., Arias B., Feroso J., Casal M. D., Martín C. F., et al. Development of low-cost biomass-based adsorbents for postcombustion CO₂ capture. *Fuel*. 2009;88:2442-7.
- [173] Brøder P., Svendsen H. F. Capacity and Kinetics of Solvents for Post-Combustion CO₂ Capture. *Energy Procedia*. 2012;23:45-54.
- [174] Kaithwas A., Prasad M., Kulshreshtha A., Verma S. Industrial wastes derived solid adsorbents for CO₂ capture: A mini review. *Chemical Engineering Research and Design*. 2012;90:1632-41.
- [175] Rufford T. E., Smart S., Watson G. C. Y., Graham B. F., Boxall J., Diniz da Costa J. C., et al. The removal of CO₂ and N₂ from natural gas: A review of conventional and emerging process technologies. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2012;94-95:123-54.

- [176] Li B., Duan Y., Luebke D., Morreale B. Advances in CO₂ capture technology: A patent review. *Applied Energy*. 2013;102:1439-47.
- [177] Pires J. C. M., Martins F. G., Alvim-Ferraz M. C. M., Simões M. Recent developments on carbon capture and storage: An overview. *Chemical Engineering Research and Design*. 2011;89:1446-60.
- [178] Mondal M. K., Balsora H. K., Varshney P. Progress and trends in CO₂ capture/separation technologies: A review. *Energy*. 2012;46:431-41.
- [179] Zhang P., Shi Y., Wei J., Zhao W., Ye Q. Regeneration of 2-amino-2-methyl-1-propanol used for carbon dioxide absorption. *Journal of Environmental Sciences*. 2008;20:39-44.
- [180] Pevida C., Plaza M. G., Arias B., Feroso J., Rubiera F., Pis J. J. Surface modification of activated carbons for CO₂ capture. *Applied Surface Science*. 2008;254:7165-72.
- [181] Choi S., Drese J. H., Eisenberger P. M., Jones C. W. Application of amine-tethered solid sorbents for direct CO₂ capture from the ambient air. *Environmental science & technology*. 2011;45:2420-7.
- [182] Ko Y. G., Lee H. J., Oh H. C., Choi U. S. Amines immobilized double-walled silica nanotubes for CO₂ capture. *Journal of hazardous materials*. 2013;250-251:53-60.
- [183] Linneen N., Pfeffer R., Lin Y. S. CO₂ capture using particulate silica aerogel immobilized with tetraethylenepentamine. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2013;176:123-31.
- [184] Yang H., Xu Z., Fan M., Gupta R., Slimane R. B., Bland A. E., et al. Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. *Journal of Environmental Sciences*. 2008;20:14-27.

- [185] Wang Z., Fang M., Pan Y., Yan S., Luo Z. Amine-based absorbents selection for CO₂ membrane vacuum regeneration technology by combined absorption–desorption analysis. *Chemical Engineering Science*. 2013;93:238-49.
- [186] Goto K., Okabe H., Chowdhury F. A., Shimizu S., Fujioka Y., Onoda M. Development of novel absorbents for CO₂ capture from blast furnace gas. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2011;5:1214-9.
- [187] Yan X., Zhang L., Zhang Y., Qiao K., Yan Z., Komarneni S. Amine-modified mesocellular silica foams for CO₂ capture. *Chemical Engineering Journal*. 2011;168:918-24.
- [188] Liu L., Deng Q.-F., Hou X.-X., Yuan Z.-Y. User-friendly synthesis of nitrogen-containing polymer and microporous carbon spheres for efficient CO₂ capture. *Journal of Materials Chemistry*. 2012;22:15540.
- [189] Wu X., Yu Y., Qin Z., Zhang Z. The Advances of Post-combustion CO₂ Capture with Chemical Solvents: Review and Guidelines. *Energy Procedia*. 2014;63:1339-46.
- [190] Mazari S. A., Si Ali B., Jan B. M., Saeed I. M., Nizamuddin S. An overview of solvent management and emissions of amine-based CO₂ capture technology. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2015;34:129-40.
- [191] Conway W., Bruggink S., Beyad Y., Luo W., Melián-Cabrera I., Puxty G., et al. CO₂ absorption into aqueous amine blended solutions containing monoethanolamine (MEA), N,N-dimethylethanolamine (DMEA), N,N-diethylethanolamine (DEEA) and 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) for post-combustion capture processes. *Chemical Engineering Science*. 2015;126:446-54.
- [192] Richner G., Puxty G., Carnal A., Conway W., Maeder M., Pearson P. Thermokinetic properties and performance evaluation of benzylamine-based solvents for CO₂ capture. *Chemical Engineering Journal*. 2015;264:230-40.

- [193] Liu Y., Shi J., Chen J., Ye Q., Pan H., Shao Z., et al. Dynamic performance of CO₂ adsorption with tetraethylenepentamine-loaded KIT-6. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2010;134:16-21.
- [194] Eide-Haugmo I., Lepaumier H., Einbu A., Vernstad K., da Silva E. F., Svendsen H. F. Chemical stability and biodegradability of new solvents for CO₂ capture. *Energy Procedia*. 2011;4:1631-6.
- [195] Pinto M. L., Mafra L., Guil J. M., Pires J., Rocha J. Adsorption and Activation of CO₂ by Amine-Modified Nanoporous Materials Studied by Solid-State NMR and CO₂ Adsorption. *Chemistry of Materials*. 2011;23:1387-95.
- [196] Jiang B., Kish V., Fauth D. J., Gray M. L., Pennline H. W., Li B. Performance of amine-multilayered solid sorbents for CO₂ removal: Effect of fabrication variables. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2011;5:1170-5.
- [197] Wang J., Long D., Zhou H., Chen Q., Liu X., Ling L. Surfactant promoted solid amine sorbents for CO₂ capture. *Energy & Environmental Science*. 2012;5:5742.
- [198] Aziz B., Hedin N., Bacsik Z. Quantification of chemisorption and physisorption of carbon dioxide on porous silica modified by propylamines: Effect of amine density. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2012;159:42-9.
- [199] Sanz R., Calleja G., Arencibia A., Sanz-Pérez E. S. Amino functionalized mesostructured SBA-15 silica for CO₂ capture: Exploring the relation between the adsorption capacity and the distribution of amino groups by TEM. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2012;158:309-17.
- [200] Drese J. H., Choi S., Didas S. A., Bollini P., Gray M. L., Jones C. W. Effect of support structure on CO₂ adsorption properties of pore-expanded hyperbranched aminosilicas. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2012;151:231-40.

- [201] Han K. K., Ma L., Zhao H. M., Li X., Chun Y., Zhu J. H. In situ synthesis of SBA-3/cotton fiber composite materials: A hybrid device for CO₂ capture. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2012;151:157-62.
- [202] Zhang Z., Zhou J., Xing W., Xue Q., Yan Z., Zhuo S., et al. Critical role of small micropores in high CO₂ uptake. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*. 2013;15:2523-9.
- [203] Wang X., Ma X., Song C., Locke D. R., Siefert S., Winans R. E., et al. Molecular basket sorbents polyethylenimine–SBA-15 for CO₂ capture from flue gas: Characterization and sorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2013;169:103-11.
- [204] McEwen J., Hayman J.-D., Ozgur Yazaydin A. A comparative study of CO₂, CH₄ and N₂ adsorption in ZIF-8, Zeolite-13X and BPL activated carbon. *Chemical Physics*. 2013;412:72-6.
- [205] Kim J.-Y., Kim J., Yang S.-T., Ahn W.-S. Mesoporous SAPO-34 with amine-grafting for CO₂ capture. *Fuel*. 2013;108:515-20.
- [206] Gouedard C., Picq D., Launay F., Carrette P. L. Amine degradation in CO₂ capture. I. A review. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2012;10:244-70.
- [207] Knowles G. P., Graham J. V., Delaney S. W., Chaffee A. L. Aminopropyl-functionalized mesoporous silicas as CO₂ adsorbents. *Fuel Processing Technology*. 2005;86:1435-48.
- [208] Drage T. C., Arenillas A., Smith K. M., Snape C. E. Thermal stability of polyethylenimine based carbon dioxide adsorbents and its influence on selection of regeneration strategies. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2008;116:504-12.
- [209] Chen C., Ahn W.-S. CO₂ capture using mesoporous alumina prepared by a sol–gel process. *Chemical Engineering Journal*. 2011;166:646-51.

- [210] Schäffer A., Brechtel K., Scheffknecht G. Comparative study on differently concentrated aqueous solutions of MEA and TETA for CO₂ capture from flue gases. *Fuel*. 2012;101:148-53.
- [211] Caplow M. Kinetics of carbamate formation and breakdown, Yale University. *JAm Chem Soc* 1968.
- [212] Danckwerts PV. The reaction of CO₂ with ethanolamines, Cambridge University. *Chem Eng Sci* 1979;34/4.
- [213] Crooks JE, Donnellan JP. Kinetics and mechanism of the reaction between carbon dioxide and amines in aqueous solutions. *J Chem Soc Perkin Trans II* 1989.
- [214] Chaffee A. L., Knowles G. P., Liang Z., Zhang J., Xiao P., Webley P. A. CO₂ capture by adsorption: Materials and process development. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2007;1:11-8.
- [215] Yang Z.-Z., He L.-N., Gao J., Liu A.-H., Yu B. Carbon dioxide utilization with C–N bond formation: carbon dioxide capture and subsequent conversion. *Energy & Environmental Science*. 2012;5:6602.
- [216] Lin K. Y., Park A. H. Effects of bonding types and functional groups on CO₂ capture using novel multiphase systems of liquid-like nanoparticle organic hybrid materials. *Environmental science & technology*. 2011;45:6633-9.
- [217] Conway W., Wang X., Fernandes D., Burns R., Lawrance G., Puxty G., et al. Toward rational design of amine solutions for PCC applications: the kinetics of the reaction of CO₂(aq) with cyclic and secondary amines in aqueous solution. *Environmental science & technology*. 2012;46:7422-9.
- [218] Yang S.-T., Kim J.-Y., Kim J., Ahn W.-S. CO₂ capture over amine-functionalized MCM-22, MCM-36 and ITQ-2. *Fuel*. 2012;97:435-42.

- [219] Liu J., Liu Y., Wu Z., Chen X., Wang H., Weng X. Polyethyleneimine functionalized protonated titanate nanotubes as superior carbon dioxide adsorbents. *Journal of colloid and interface science*. 2012;386:392-7.
- [220] Abu-Zahra M. R. M., Niederer J. P. M., Feron P. H. M., Versteeg G. F. CO₂ capture from power plants. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2007;1:135-42.
- [221] Donaldson T. L., Nguyen Y. N. Carbon Dioxide Reaction Kinetics and Transport in Aqueous Amine Membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. 1980;19:260-6.
- [222] Martín C. F., Plaza M. G., García S., Pis J. J., Rubiera F., Pevida C. Microporous phenol–formaldehyde resin-based adsorbents for pre-combustion CO₂ capture. *Fuel*. 2011;90:2064-72.
- [223] Drage T. C., Smith K. M., Arenillas A., Snape C. E. Developing strategies for the regeneration of polyethylenimine based CO₂ adsorbents. *Energy Procedia*. 2009;1:875-80.
- [224] Donald Carruthers J., Petruska M. A., Sturm E. A., Wilson S. M. Molecular sieve carbons for CO₂ capture. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2012;154:62-7.
- [225] Wang L., Liu Z., Li P., Yu J., Rodrigues A. E. Experimental and modeling investigation on post-combustion carbon dioxide capture using zeolite 13X-APG by hybrid VTSA process. *Chemical Engineering Journal*. 2012;197:151-61.
- [226] Xiao G., Xiao P., Lee S., Webley P. A. CO₂ capture at elevated temperatures by cyclic adsorption processes. *RSC Advances*. 2012;2:5291.
- [227] García S., Gil M. V., Pis J. J., Rubiera F., Pevida C. Cyclic operation of a fixed-bed pressure and temperature swing process for CO₂ capture: Experimental and statistical analysis. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2013;12:35-43.

- [228] Grande C. A., Ribeiro R. P. L., Oliveira E. L. G., Rodrigues A. E. Electric swing adsorption as emerging CO₂ capture technique. *Energy Procedia*. 2009;1:1219-25.
- [229] Ribeiro R. P. P. L., Grande C. A., Rodrigues A. E. Activated carbon honeycomb monolith – Zeolite 13X hybrid system to capture CO₂ from flue gases employing Electric Swing Adsorption. *Chemical Engineering Science*. 2013;104:304-18.
- [230] An H., Feng B., Su S. CO₂ capture by electrothermal swing adsorption with activated carbon fibre materials. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2011;5:16-25.
- [231] Yue M. B., Sun L. B., Cao Y., Wang Y., Wang Z. J., Zhu J. H. Efficient CO₂ capturer derived from as-synthesized MCM-41 modified with amine. *Chemistry*. 2008;14:3442-51.
- [232] Thote J. A., Iyer K. S., Chatti R., Labhsetwar N. K., Biniwale R. B., Rayalu S. S. In situ nitrogen enriched carbon for carbon dioxide capture. *Carbon*. 2010;48:396-402.
- [233] Hedin N., Chen L., Laaksonen A. Sorbents for CO₂ capture from flue gas--aspects from materials and theoretical chemistry. *Nanoscale*. 2010;2:1819-41.
- [234] Builes S., Roussel T., Ghimbeu C. M., Parmentier J., Gadiou R., Vix-Guterl C., et al. Microporous carbon adsorbents with high CO₂ capacities for industrial applications. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*. 2011;13:16063-70.
- [235] Heydari-Gorji A., Belmabkhout Y., Sayari A. Polyethylenimine-impregnated mesoporous silica: effect of amine loading and surface alkyl chains on CO₂ adsorption. *Langmuir*. 2011;27:12411-6.

- [236] Su F., Lu C., Chen H. S. Adsorption, desorption, and thermodynamic studies of CO₂ with high-amine-loaded multiwalled carbon nanotubes. *Langmuir*. 2011;27:8090-8.
- [237] Olivares-Marin M., Garcia S., Pevida C., Wong M. S., Maroto-Valer M. The influence of the precursor and synthesis method on the CO₂ capture capacity of carpet waste-based sorbents. *Journal of environmental management*. 2011;92:2810-7.
- [238] Jimenez V., Ramirez-Lucas A., Diaz J. A., Sanchez P., Romero A. CO₂ capture in different carbon materials. *Environmental science & technology*. 2012;46:7407-14.
- [239] Sevilla M., Fuertes A. B. CO₂ adsorption by activated templated carbons. *Journal of colloid and interface science*. 2012;366:147-54.
- [240] Yoo H.-M., Lee S.-Y., Park S.-J. Ordered nanoporous carbon for increasing CO₂ capture. *Journal of Solid State Chemistry*. 2013;197:361-5.
- [241] Sun N., Sun C., Liu H., Liu J., Stevens L., Drage T., et al. Synthesis, characterization and evaluation of activated spherical carbon materials for CO₂ capture. *Fuel*. 2013;113:854-62.
- [242] Choi S., Drese J. H., Jones C. W. Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. *ChemSusChem*. 2009;2:796-854.
- [243] Hao G.-P., Li W.-C., Lu A.-H. Novel porous solids for carbon dioxide capture. *Journal of Materials Chemistry*. 2011;21:6447.
- [244] Wang Q., Luo J., Zhong Z., Borgna A. CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends. *Energy & Environmental Science*. 2011;4:42.

- [245] Chandrasekar G., Son W.-J., Ahn W.-S. Synthesis of mesoporous materials SBA-15 and CMK-3 from fly ash and their application for CO₂ adsorption. *Journal of Porous Materials*. 2008;16:545-51.
- [246] Tang Z., Han Z., Yang G., Yang J. Polyethylenimine loaded nanoporous carbon with ultra-large pore volume for CO₂ capture. *Applied Surface Science*. 2013;277:47-52.
- [247] Zhang Z., Wang K., Atkinson J. D., Yan X., Li X., Rood M. J., et al. Sustainable and hierarchical porous Enteromorpha prolifera based carbon for CO₂ capture. *Journal of hazardous materials*. 2012;229-230:183-91.
- [248] Gil M. V., Álvarez-Gutiérrez N., Martínez M., Rubiera F., Pevida C., Morán A. Carbon adsorbents for CO₂ capture from bio-hydrogen and biogas streams: Breakthrough adsorption study. *Chemical Engineering Journal*. 2015;269:148-58.
- [249] Subagyo D. J. N., Liang Z., Knowles G. P., Webley P. A., Chaffee A. L. PEI modified mesocellular siliceous foam: A novel sorbent for CO₂. *Energy Procedia*. 2011;4:839-43.
- [250] Kim J., Kim W. Y., Ahn W.-S. Amine-functionalized MIL-53(Al) for CO₂/N₂ separation: Effect of textural properties. *Fuel*. 2012;102:574-9.
- [251] Hong D. H., Suh M. P. Selective CO₂ adsorption in a metal-organic framework constructed from an organic ligand with flexible joints. *Chem Commun (Camb)*. 2012;48:9168-70.
- [252] Robertson C., Mokaya R. Microporous activated carbon aerogels via a simple subcritical drying route for CO₂ capture and hydrogen storage. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2013;179:151-6.
- [253] Han S. J., Bang Y., Kwon H. J., Lee H. C., Hiremath V., Song I. K., et al. Elevated temperature CO₂ capture on nano-structured MgO–Al₂O₃ aerogel: Effect of Mg/Al molar ratio. *Chemical Engineering Journal*. 2014;242:357-63.

- [254] Millward A. R., Yaghi O. M. Metal–Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature. *Journal of the American Chemical Society*. 2005;127:17998-9.
- [255] Xiao Q., Tang X., Liu Y., Zhong Y., Zhu W. Citrate route to prepare K-doped Li_2ZrO_3 sorbents with excellent CO_2 capture properties. *Chemical Engineering Journal*. 2011;174:231-5.
- [256] Xu X., Song C., Andresen J. M., Miller B. G., Scaroni A. W. Novel Polyethylenimine-Modified Mesoporous Molecular Sieve of MCM-41 Type as High-Capacity Adsorbent for CO_2 Capture. *Energy & Fuels*. 2002;16:1463-9.
- [257] Son W.-J., Choi J.-S., Ahn W.-S. Adsorptive removal of carbon dioxide using polyethyleneimine-loaded mesoporous silica materials. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2008;113:31-40.
- [258] Wang L., Yao M., Hu X., Hu G., Lu J., Luo M., et al. Amine-modified ordered mesoporous silica: The effect of pore size on CO_2 capture performance. *Applied Surface Science*. 2015;324:286-92.
- [259] Chen C., Kim S.-S., Cho W.-S., Ahn W.-S. Polyethylenimine-incorporated zeolite 13X with mesoporosity for post-combustion CO_2 capture. *Applied Surface Science*. 2015;332:167-71.
- [260] Linneen N. N., Pfeffer R., Lin Y. S. CO_2 adsorption performance for amine grafted particulate silica aerogels. *Chemical Engineering Journal*. 2014;254:190-7.
- [261] Pevida C., Drage T. C., Snape C. E. Silica-templated melamine–formaldehyde resin derived adsorbents for CO_2 capture. *Carbon*. 2008;46:1464-74.
- [262] Hao G.-P., Li W.-C., Qian D., Lu A.-H. Rapid Synthesis of Nitrogen-Doped Porous Carbon Monolith for CO_2 Capture. *Advanced Materials*. 2010;22:853-7.

- [263] Martín C. F., García S., Pis J. J., Rubiera F., Pevida C. Doped phenol-formaldehyde resins as precursors for precombustion CO₂ capture adsorbents. *Energy Procedia*. 2011;4:1222-7.
- [264] Ello Serge A., Yapo Aboua J., Trokourey A. N-doped carbon aerogels for carbon dioxide (CO₂) capture. *African Journal of Pure and Applied Chemistry*. 2013;7:61-6.
- [265] Jeon D.-H., Min B.-G., Gab Oh J., Nah C., Park S.-J. Influence of Nitrogen moieties on CO₂ capture of Carbon Aerogel. *Carbon Letters* 2015;16:57-61.
- [266] Lopez-Salas N., Gutierrez M. C., Ania C. O., Fierro J. L. G., Luisa Ferrer M., Monte F. d. Efficient nitrogen-doping and structural control of hierarchical carbons using unconventional precursors in the form of deep eutectic solvents. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014;2:17387-99.
- [267] Drage, T. C.; Arenillas, A.; Smith, K. M.; Pevida, C.; Piippo, S.; Snape, C. E. Preparation of carbon dioxide adsorbents from the chemical activation of urea-formaldehyde and melamine formaldehyde resins. *Fuel*. 2007; 86: 22-31.
- [268] Rashidi N. A., Yusup S., Hameed B. H. Kinetic studies on carbon dioxide capture using lignocellulosic based activated carbon. *Energy*. 2013;61:440-6.
- [269] Xu X., Song C., Miller B. G., Scaroni A. W. Influence of Moisture on CO₂ Separation from Gas Mixture by a Nanoporous Adsorbent Based on Polyethylenimine-Modified Molecular Sieve MCM-41. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2005;44:8113-9.
- [270] Ma X., Wang X., Song C. "Molecular Basket" Sorbents for Separation of CO₂ and H₂S from Various Gas Streams. *Journal of the American Chemical Society*. 2009;131:5777-83.
- [271] Plaza M. G., Pevida C., Arias B., Feroso J., Arenillas A., Rubiera F., et al. Application of thermogravimetric analysis to the evaluation of aminated solid sorbents for CO₂ capture. *J Therm Anal Calorim*. 2008;92:601-6.

- [272] Wu S. F., Beum T. H., Yang J. I., Kim J. N. Properties of Ca-Base CO₂ Sorbent Using Ca(OH)₂ as Precursor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2007;46:7896-9.
- [273] Kuramoto K., Fujimoto S., Morita A., Shibano S., Suzuki Y., Hatano H., et al. Repetitive Carbonation–Calcination Reactions of Ca-Based Sorbents for Efficient CO₂ Sorption at Elevated Temperatures and Pressures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2003;42:975-81.
- [274] Xiong R., Ida J., Lin Y. S. Kinetics of carbon dioxide sorption on potassium-doped lithium zirconate. *Chemical Engineering Science*. 2003;58:4377-85.
- [275] Plaza M., Pevida C., Arias B., Casal M., Martín C., Feroso J., et al. Different Approaches for the Development of Low-Cost Adsorbents. *Journal of Environmental Engineering*. 2009;135:426-32.
- [276] Ebner A. D., Gray M. L., Chisholm N. G., Black Q. T., Mumford D. D., Nicholson M. A., et al. Suitability of a Solid Amine Sorbent for CO₂ Capture by Pressure Swing Adsorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2011;50:5634-41.
- [277] Serna-Guerrero R., Sayari A. Modeling adsorption of CO₂ on amine-functionalized mesoporous silica. 2: Kinetics and breakthrough curves. *Chemical Engineering Journal*. 2010;161:182-90.
- [278] Dutcher B., Fan M., Leonard B. Use of multifunctional nanoporous TiO(OH)₂ for catalytic NaHCO₃ decomposition-eventually for Na₂CO₃/NaHCO₃ based CO₂ separation technology. *Separation and Purification Technology*. 2011;80:364-74.
- [279] Xiao G., Singh R., Chaffee A., Webley P. Advanced adsorbents based on MgO and K₂CO₃ for capture of CO₂ at elevated temperatures. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2011;5:634-9.

- [280] Freeman S. A., Rochelle G. T. Thermal Degradation of Aqueous Piperazine for CO₂ Capture. 1. Effect of Process Conditions and Comparison of Thermal Stability of CO₂ Capture Amines. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2012;51:7719-25.
- [281] Cheung O., Bacsik Z., Liu Q., Mace A., Hedin N. Adsorption kinetics for CO₂ on highly selective zeolites NaKA and nano-NaKA. *Applied Energy*. 2013;112:1326-36.
- [282] Ume C. S., Alper E. Reaction kinetics of carbon dioxide with 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol in aqueous solution obtained from the stopped flow method. *Turkish Journal of Chemistry*. 2012;36:427-35.
- [283] Loganathan S., Tikmani M., Edubilli S., Mishra A., Ghoshal A. K. CO₂ adsorption kinetics on mesoporous silica under wide range of pressure and temperature. *Chemical Engineering Journal*. 2014;256:1-8.
- [284] Léonard G., Teye D., Heyen G. Experimental study and kinetic model of monoethanolamine oxidative and thermal degradation for post-combustion CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2014;30:171-8.
- [285] Tseng R.-L., Wu F.-C., Juang R.-S. Characteristics and applications of the Lagergren's first-order equation for adsorption kinetics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2010;41:661-9.
- [286] Yuh-Shan H. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*. 2004;59:171-7.
- [287] Atkins P., Paula J. *Physical Chemistry, The Rates of Chemical Reactions*, Oxford, 8th Edition, 2006.
- [288] Al-Ghouti M., Khraisheh M. A. M., Ahmad M. N. M., Allen S. Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study. *Journal of colloid and interface science*. 2005;287:6-13.

- [289] Sutar P. N., Jha A., Vaidya P. D., Kenig E. Y. Secondary amines for CO₂ capture: A kinetic investigation using N-ethylmonoethanolamine. *Chemical Engineering Journal*. 2012;207-208:718-24.
- [290] Li J., Henni A., Tontiwachwuthikul P. Reaction Kinetics of CO₂ in Aqueous Ethylenediamine, Ethyl Ethanolamine, and Diethyl Monoethanolamine Solutions in the Temperature Range of 298–313 K, Using the Stopped-Flow Technique. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2007;46:4426-34.
- [291] Lee K. B., Beaver M. G., Caram H. S., Sircar S. Chemisorption of carbon dioxide on sodium oxide promoted alumina. *AIChE Journal*. 2007;53:2824-31.
- [292] Barraza Jiménez D., Escobedo Bretado M. A., Lardizábal Gutiérrez D., Salinas Gutiérrez J. M., López Ortiz A., Collins-Martínez V. Kinetic study and modeling of the high temperature CO₂ capture by Na₂ZrO₃ solid absorbent. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013;38:2557-64.
- [293] Yucel H., Ruthven D. M. Diffusion of CO₂ in 4A and 5A zeolite crystals. *Journal of colloid and interface science*. 1980;74:186-95.
- [294] Kamiuto K., Goubaru A., Ermalina. Diffusion Coefficients of Carbon Dioxide Within Type 13X Zeolite Particles. *GCEC*. 2006;193:628-38.
- [295] Zhao Z., Li Z., Lin Y. S. Adsorption and Diffusion of Carbon Dioxide on Metal–Organic Framework (MOF-5). *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2009;48:10015-20.
- [296] Aboudheir A., Tontiwachwuthikul P., Chakma A., Idem R. Kinetics of the reactive absorption of carbon dioxide in high CO₂-loaded, concentrated aqueous monoethanolamine solutions. *Chemical Engineering Science*. 2003;58:5195-210.
- [297] Yoon J.-H., Baek J.-I., Yamamoto Y., Komai T., Kawamura T. Kinetics of removal of carbon dioxide by aqueous 2-amino-2-methyl-1,3-propanediol. *Chemical Engineering Science*. 2003;58:5229-37.

- [298] Tseng R. L., Wu K. T., Wu F. C., Juang R. S. Kinetic studies on the adsorption of phenol, 4-chlorophenol, and 2,4-dichlorophenol from water using activated carbons. *Journal of environmental management*. 2010;91:2208-14.
- [299] Ko Y. G., Shin S. S., Choi U. S. Primary, secondary, and tertiary amines for CO₂ capture: designing for mesoporous CO₂ adsorbents. *Journal of colloid and interface science*. 2011;361:594-602.
- [300] Kadiwala S., Rayer A. V., Henni A. Kinetics of carbon dioxide (CO₂) with ethylenediamine, 3-amino-1-propanol in methanol and ethanol, and with 1-dimethylamino-2-propanol and 3-dimethylamino-1-propanol in water using stopped-flow technique. *Chemical Engineering Journal*. 2012;179:262-71.
- [301] Khalili F., Rayer A. V., Henni A., East A. L. L., Tontiwachwuthikul P. Kinetics and Dissociation Constants (pKa) of Polyamines of Importance in Post-Combustion Carbon Dioxide (CO₂) Capture Studies. 2012;1097:43-70.
- [302] www.anatec.be, acessado a 19 de Fevereiro de 2010
- [303] Leventis N., Sotiriou-Leventis C., Chandrasekaran N., Mulik S., Larimore Z. J., Lu H., et al. Multifunctional Polyurea Aerogels from Isocyanates and Water. A Structure–Property Case Study. *Chemistry of Materials*. 2010;22:6692-710.
- [304] Tamon H., Ishizaka H., Araki T., Okazaki M. Control of mesoporous structure of organic and carbon aerogels. *Carbon*. 1998;36:1257-62.
- [305] Zhang R., Li W., Li K., Lu C., Zhan L., Ling L. Effect of concentration of reactants on porosity of hydrogels, organic and carbon aerogels. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2004;72:167-73.
- [306] Thommes M. Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials. *Chemie Ingenieur Technik*. 2010;82:1059-73.

[307] Kuhn J., Brandt R., Mehling H., Petričević R., Fricke J. In situ infrared observation of the pyrolysis process of carbon aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1998;225:58-63.

[308] Carrott P. J. M., Conceição F. L., Carrott M. M. L. R. Use of n-nonane pre-adsorption for the determination of micropore volume of activated carbon aerogels. *Carbon*. 2007;45:1310-3.

[309] Mercedes Maroto-Valer M., Lu Z., Zhang Y., Tang Z. Sorbents for CO₂ capture from high carbon fly ashes. *Waste Management*. 2008;28:2320-8.

[310] Cansado I. P. P., Carrott M. R., Carrott P. J. M. Influence of Degassing Temperature on the Performance of Carbon Molecular Sieves for Separations Involving O₂, N₂, CO₂, and CH₄. *Energy & Fuels*. 2006;20:766-70.

[311] Marques L. M., Conceição F. L., Carrott M. M. L. R., Carrott P. J. M. Diffusion of gases in metal containing carbon aerogels. *Fuel Processing Technology*. 2011;92:229-33.

[312] Lee S. C., Hsieh C. C., Chen C. H., Chen Y. C. CO₂ Adsorption by Y-Type Zeolite Impregnated with Amines in Indoor Air. *Aerosol and Air Quality Research*. 2013;13:360-6.

ANEXOS



7. ANEXOS

Anexo 1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier em Aerogéis Orgânicos

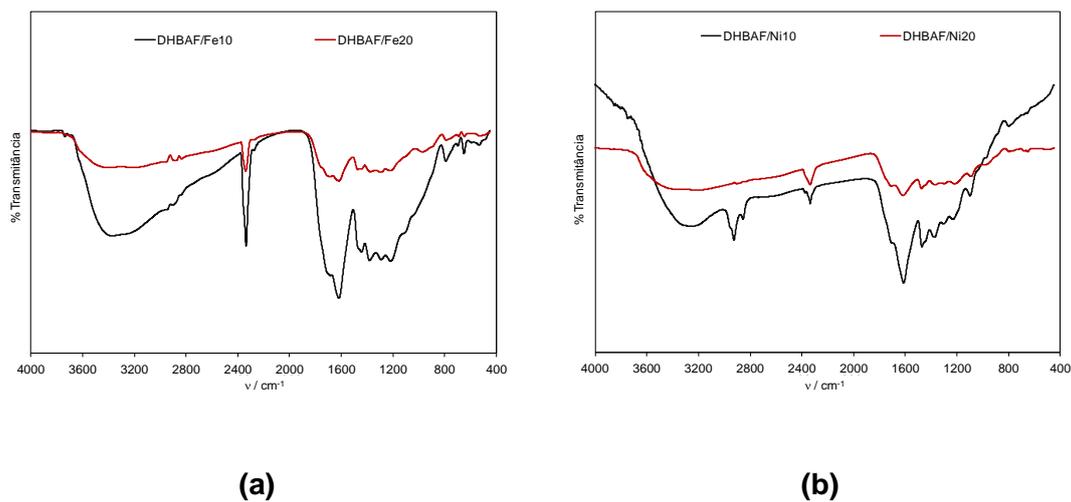


Figura A.1.1: Espectros de FTIR obtidos nas amostras de aerogéis orgânicos da série: (a) DHBAF/Fe; (b) DHBAF/Ni.

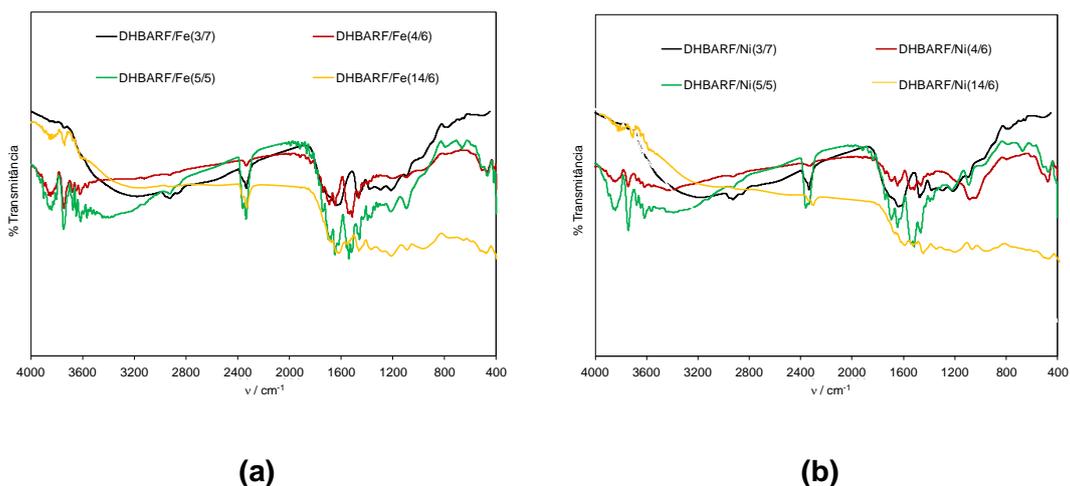


Figura A.1.2: Espectros de FTIR obtidos nas amostras de aerogéis orgânicos da série: (a) DHBARF/Fe; (b) DHBARF/Ni.

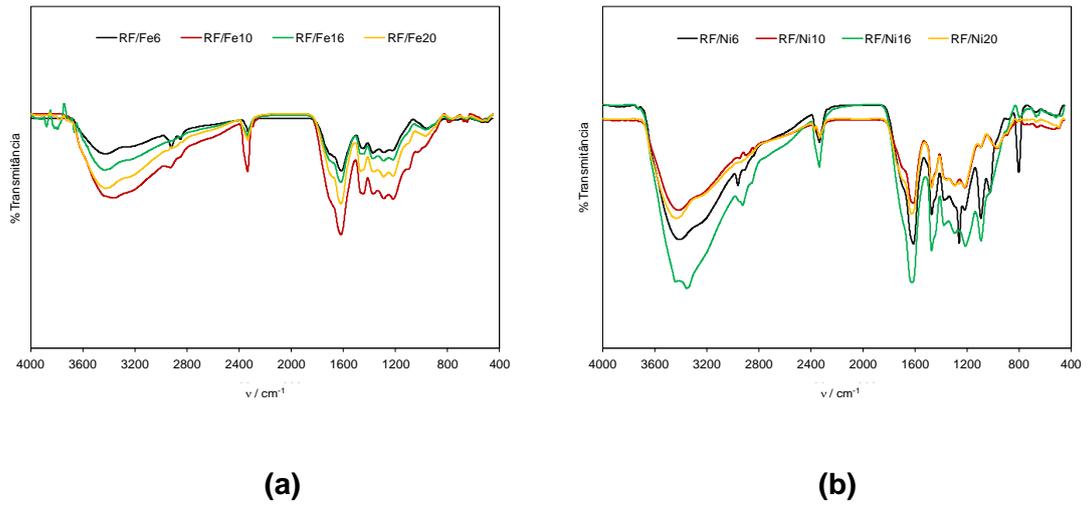
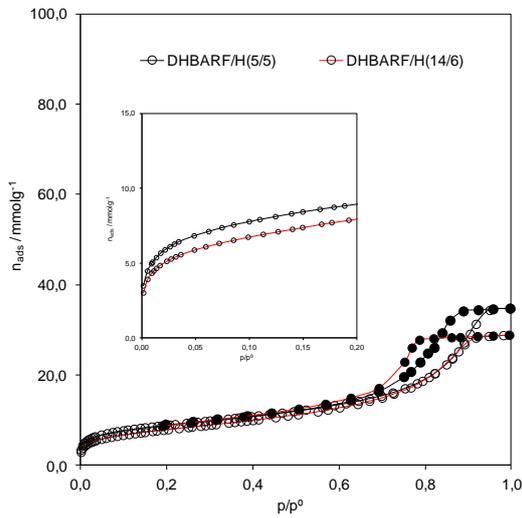
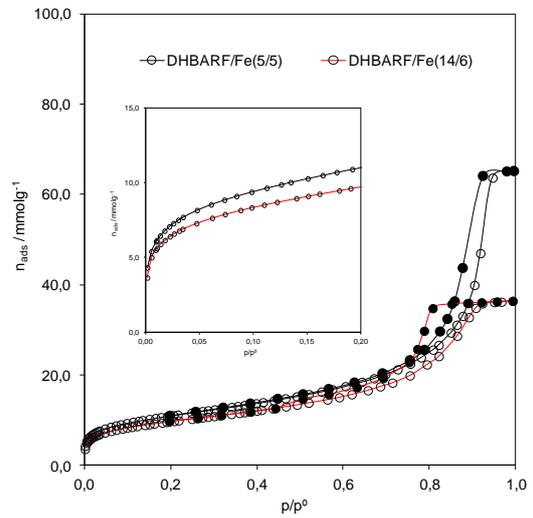


Figura A.1.3: Espectros de FTIR obtidos nas amostras de aerogéis orgânicos da série: (a) RF/Fe; (b) RF/Ni.

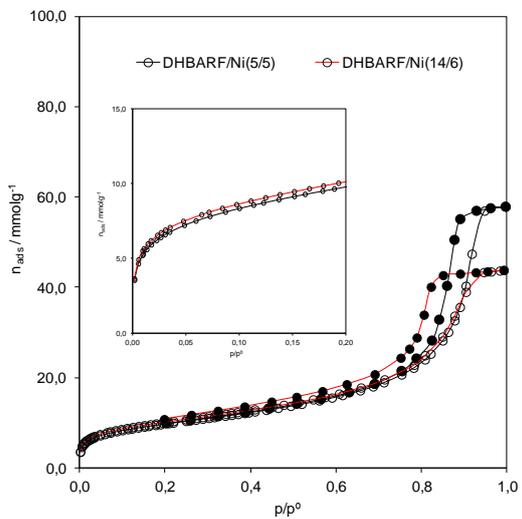
Anexo 2. Isotérmicas de adsorção/desadsorção a 77K em Aerogéis Orgânicos



(a)

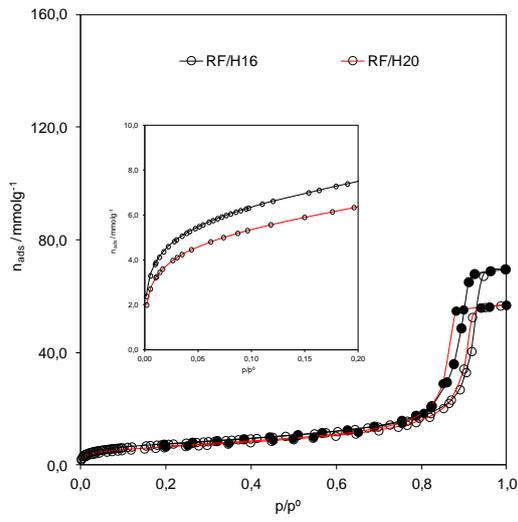


(b)

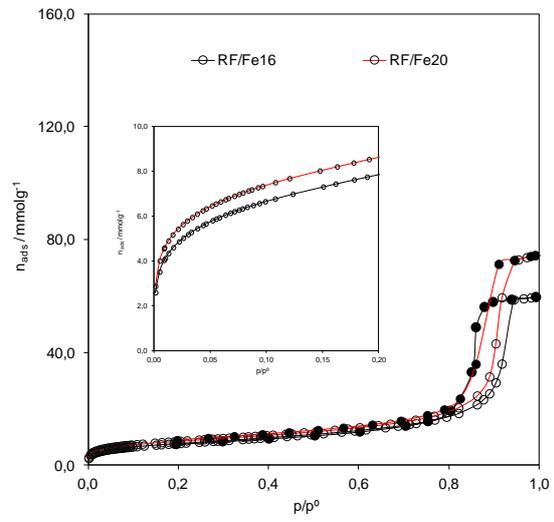


(c)

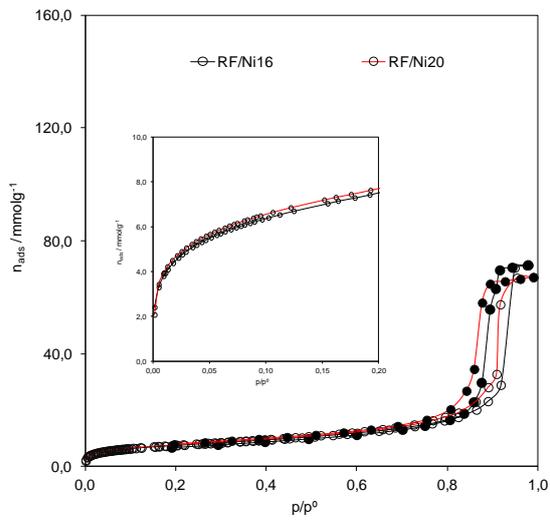
Figura A.2.1: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogênio a 77K obtidas nas amostras de aerogéis orgânicos da série: (a) DHBARF/H; (b) DHBARF/Fe; (c) DHBARF/Ni.



(a)



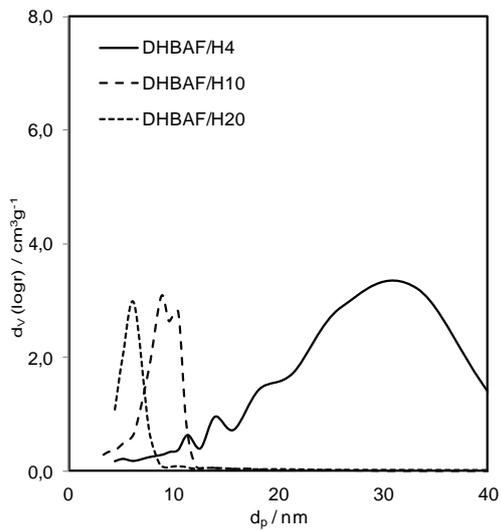
(b)



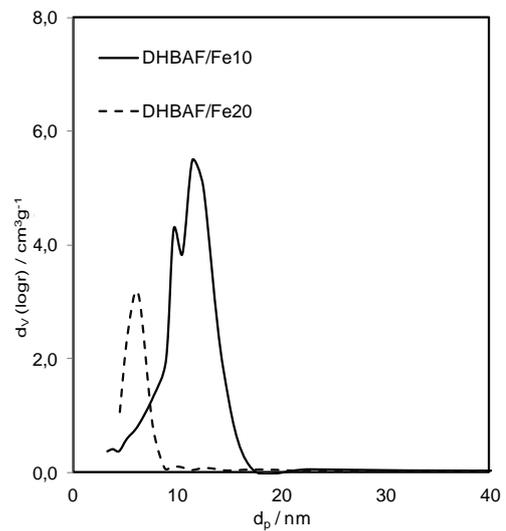
(c)

Figura A.2.2: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K obtidas nas amostras de aerogéis orgânicos da série: (a) RF/H; (b) RF/Fe; (c) RF/Ni.

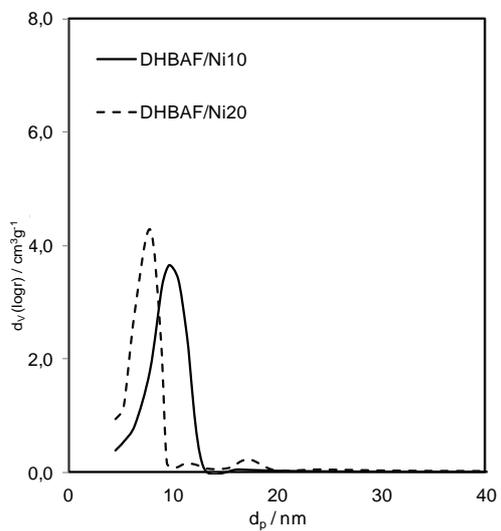
Anexo 3. Curvas de Distribuição de Poros (BJH e NLDFT) em Aerogéis Orgânicos



(a)

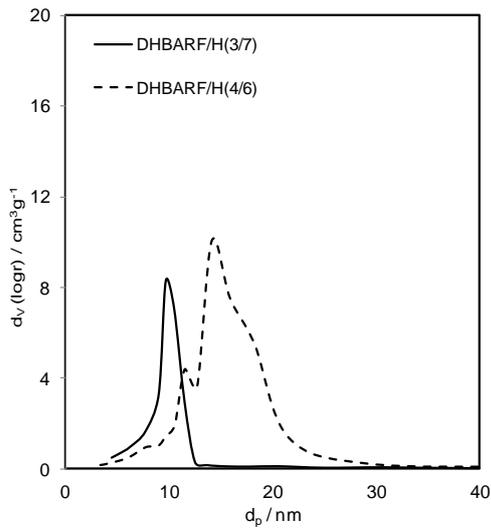


(b)

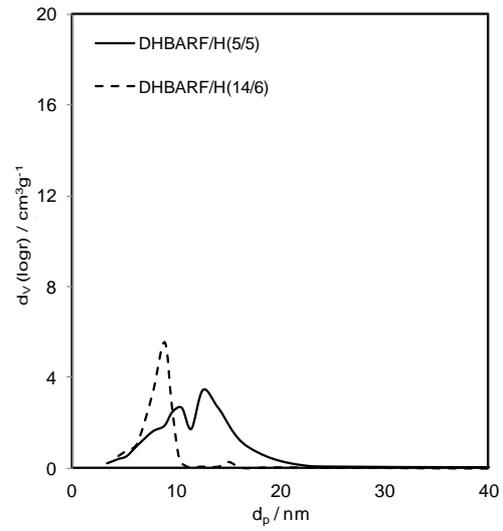


(c)

Figura A.3.1: Distribuição de tamanho de poros, por BJH, para as amostras de aerogéis orgânicos da série: (a) DHBAF/H; (b) DHBAF/Fe; (c) DHBAF/Ni.

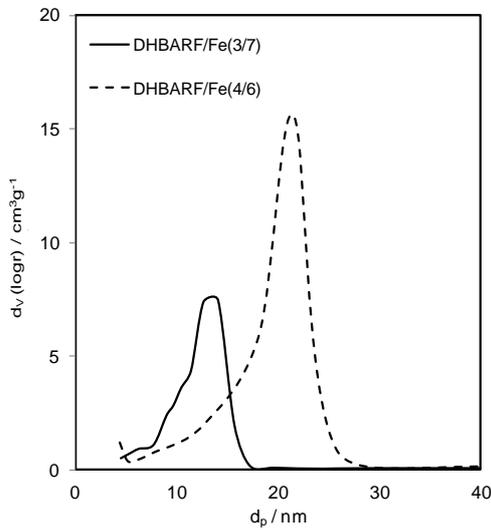


(a)

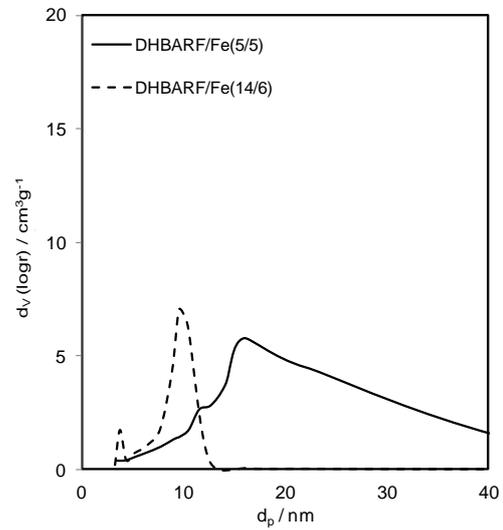


(b)

Figura A.3.2: Distribuição de tamanho de poros, por BJH, para as amostras de aerogéis orgânicos: (a) DHBARF/H (3/7) e DHBARF/H (4/6); (b) DHBARF/H (5/5) e DHBARF/H (14/6).



(a)



(b)

Figura A.3.3: Distribuição de tamanho de poros, por BJH, para as amostras de aerogéis orgânicos: (a) DHBARF/Fe (3/7) e DHBARF/Fe (4/6); (b) DHBARF/Fe (5/5) e DHBARF/Fe (14/6).

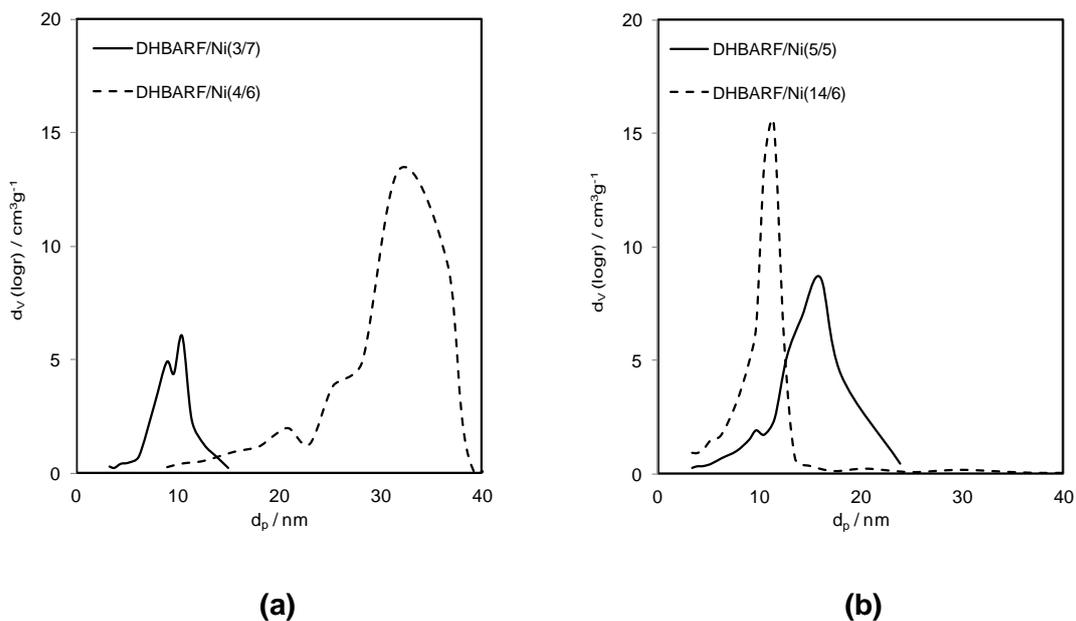


Figura A.3.4: Distribuição de tamanho de poros, por BJH, para as amostras de aerogéis orgânicos: (a) DHBARF/Ni (3/7) e DHBARF/Ni (4/6); (b) DHBARF/Ni (5/5) e DHBARF/Ni (14/6).

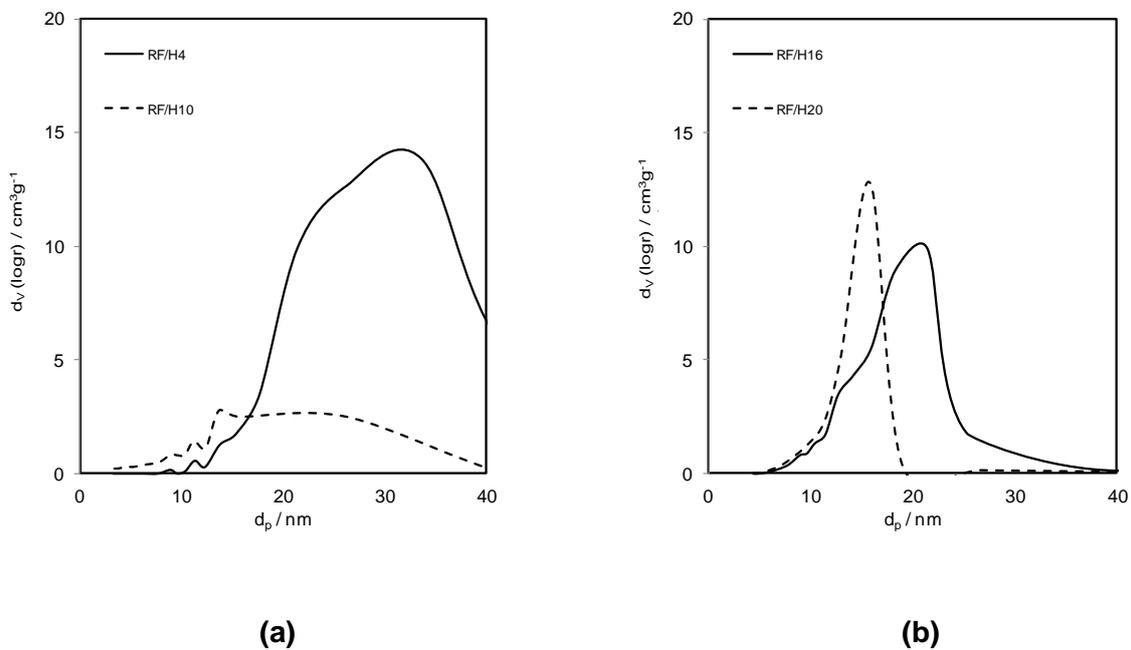
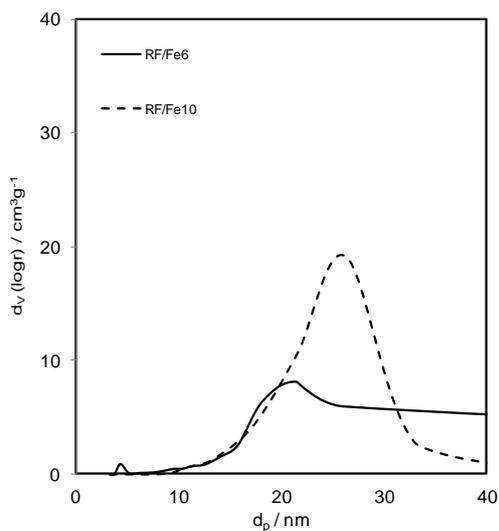
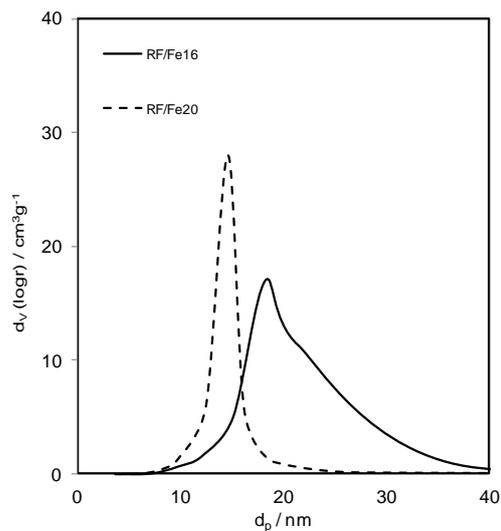


Figura A.3.5: Distribuição de tamanho de poros, por BJH, para as amostras de aerogéis orgânicos: (a) RF/4 e RF/H10; (b) RF/H16 e RF/H20.

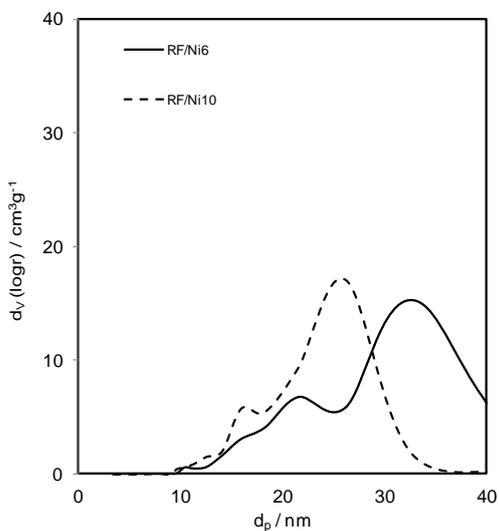


(a)

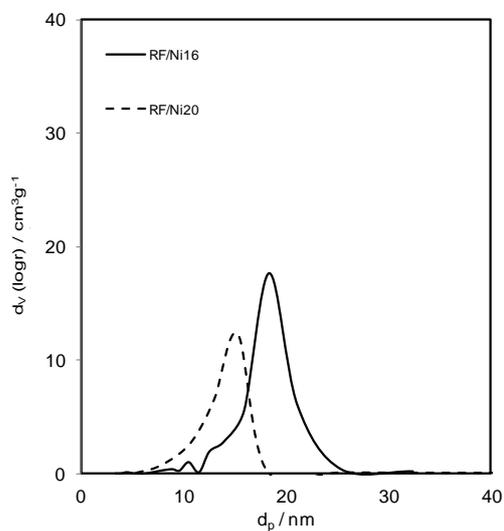


(b)

Figura A.3.6: Distribuição de tamanho de poros, por BJH, para as amostras de aerogéis orgânicos: (a) RF/F e6 e RF/Fe10; (b) RF/Fe16 e RF/Fe20.

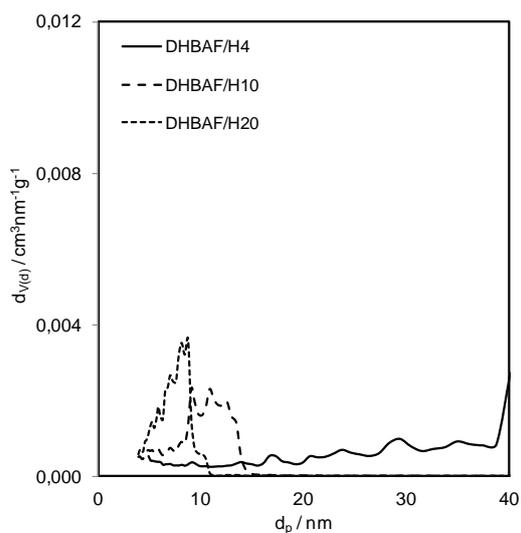


(a)

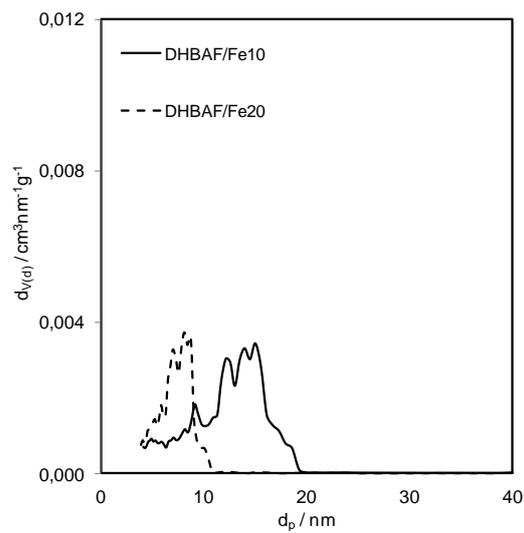


(b)

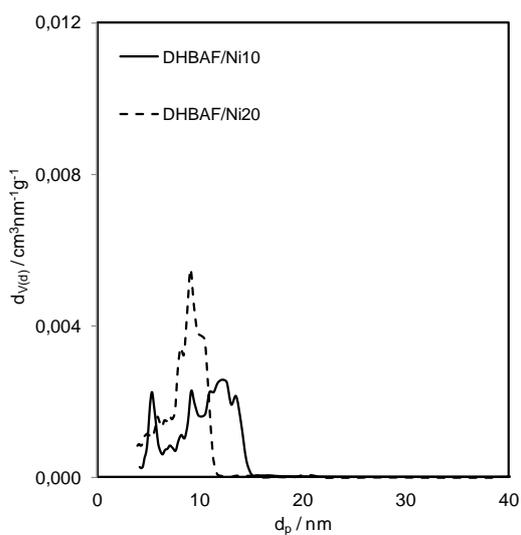
Figura A.3.7: Distribuição de tamanho de poros, por BJH, para as amostras de aerogéis orgânicos: (a) RF/Ni6 e RF/Ni10; (b) RF/Ni16 e RF/Ni20.



(a)



(b)



(c)

Figura A.3.8: Distribuição de tamanho de poros, por NLDFT, para as amostras de aerogéis orgânicos da série: (a) DHBAF/H; (b) DHBAF/Fe; (c) DHBAF/Ni.

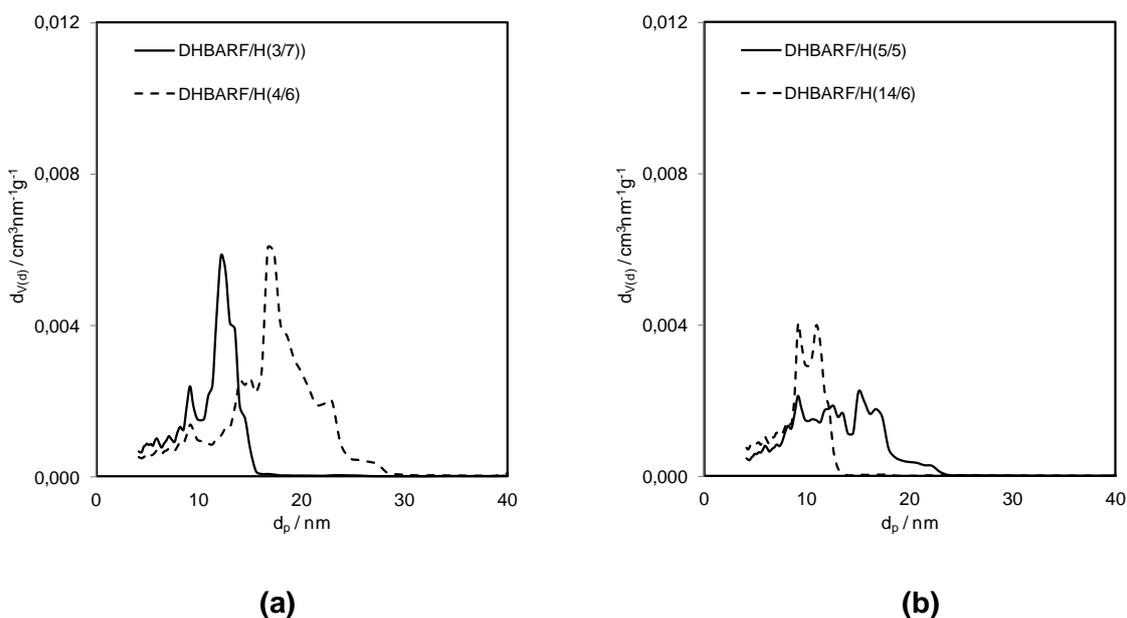


Figura A.3.9: Distribuição de tamanho de poros, por NLDFT, para as amostras de aerogéis orgânicos: (a) DHBARF/H (3/7) e DHBARF/H (4/6); (b) DHBARF/H (5/5) e DHBARF/H (14/6).

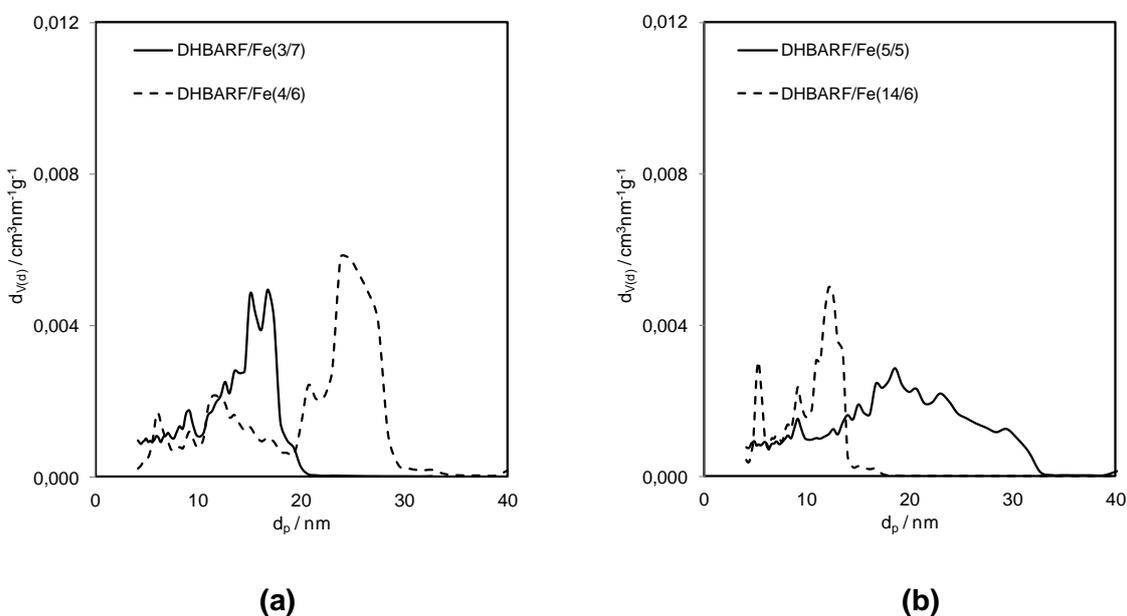


Figura A.3.10: Distribuição de tamanho de poros, por NLDFT, para as amostras de aerogéis orgânicos: (a) DHBARF/Fe (3/7) e DHBARF/Fe (4/6); (b) DHBARF/Fe (5/5) e DHBARF/Fe (14/6).

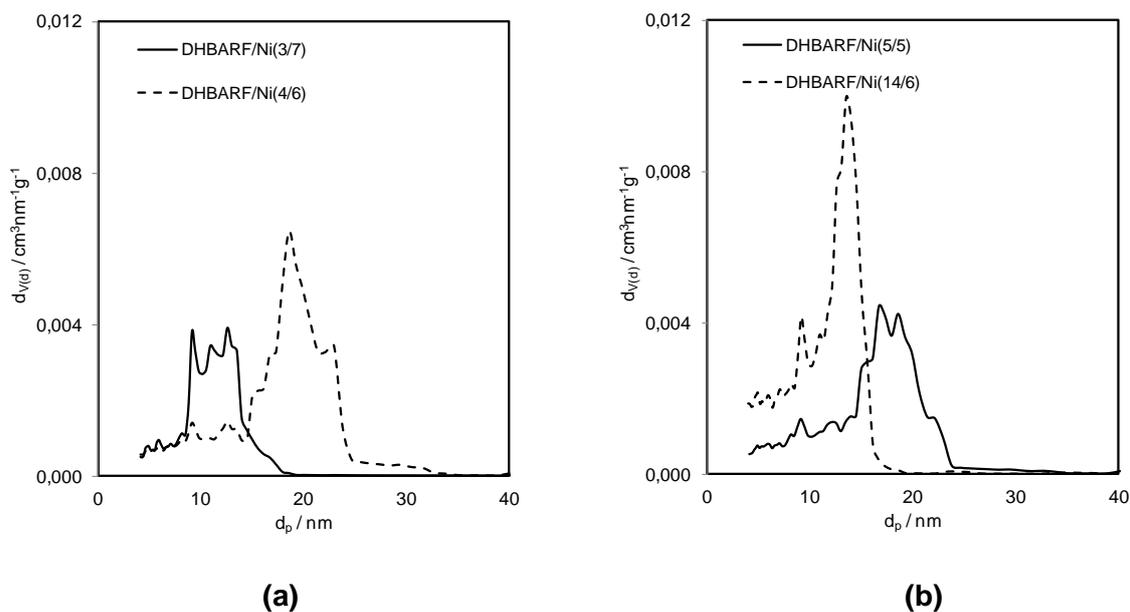


Figura A.3.11: Distribuição de tamanho de poros, por NLDFT, para as amostras de aerogéis orgânicos: (a) DHBARF/Ni (3/7) e DHBARF/Ni (4/6); (b) DHBARF/Ni (5/5) e DHBARF/Ni (14/6).

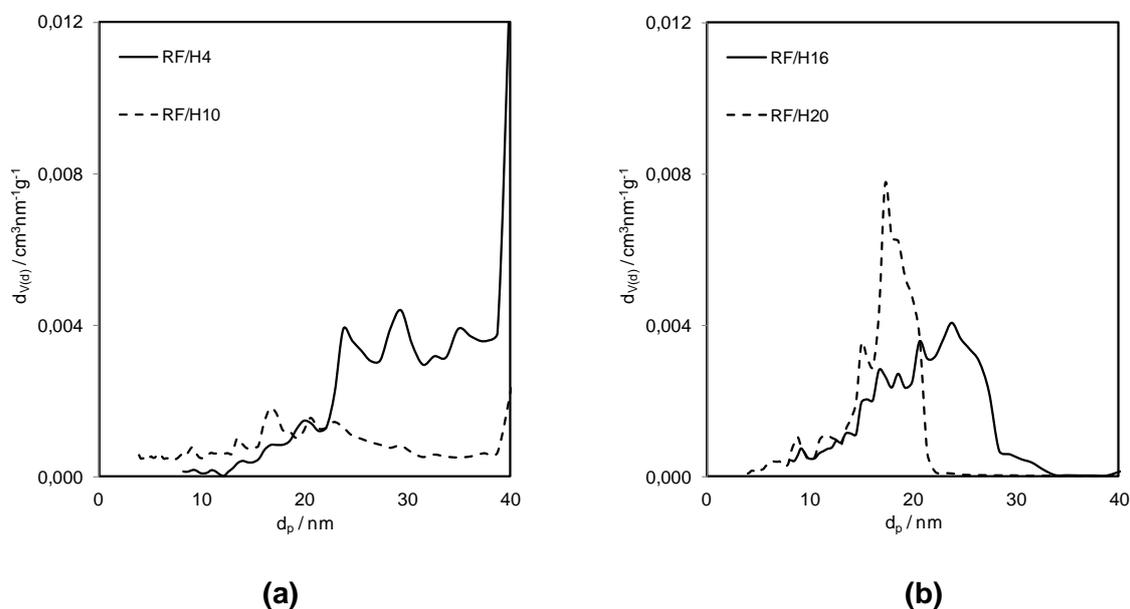


Figura A.3.12: Distribuição de tamanho de poros, por NLDFT, para as amostras de aerogéis orgânicos: (a) RF/H4 e RF/H10; (b) RF/H16 e RF/H20.

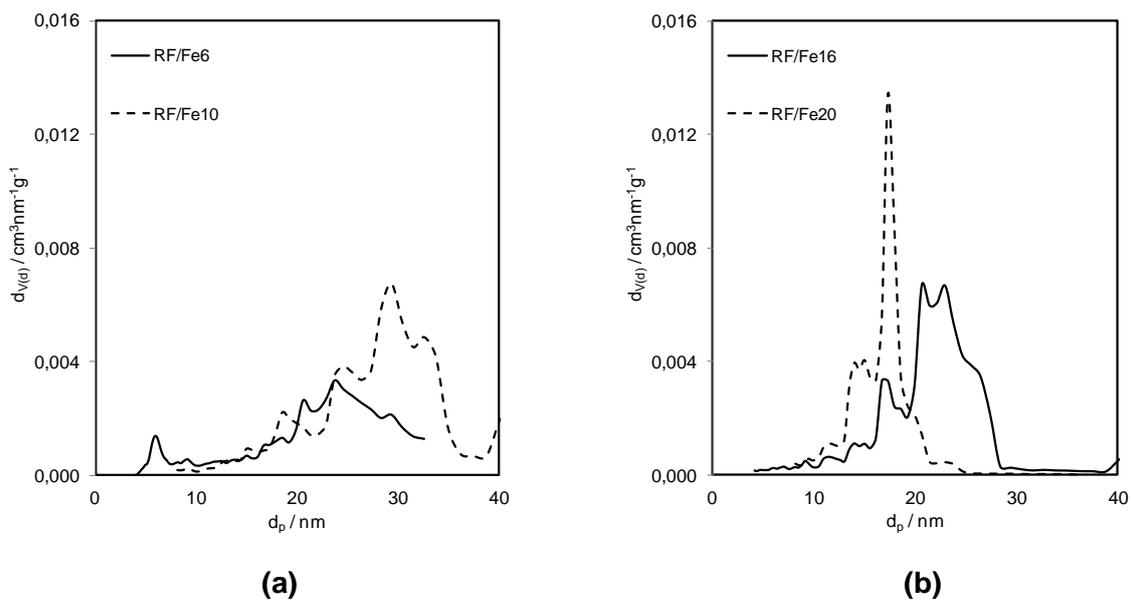


Figura A.3.13: Distribuição de tamanho de poros, por NLDFT, para as amostras de aerogéis orgânicos: (a) RF/Fe6 e RF/Fe10; (b) RF/Fe16 e RF/Fe20.

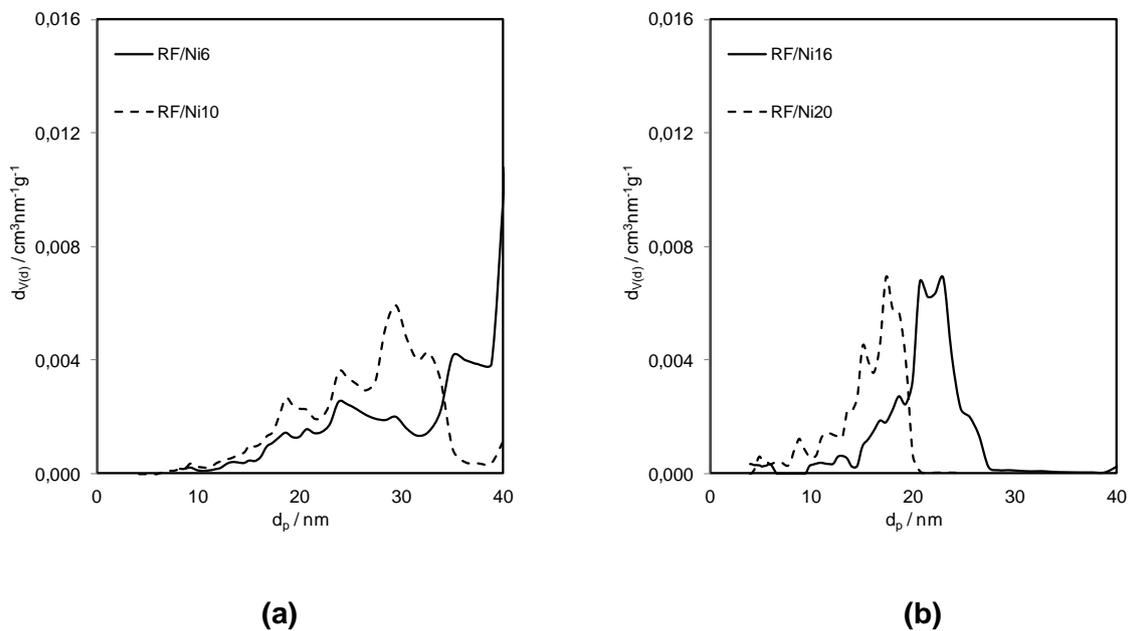


Figura A.3.14: Distribuição de tamanho de poros, por NLDFT, para as amostras de aerogéis orgânicos: (a) RF/Ni6 e RF/Ni10; (b) RF/Ni16 e RF/Ni20.

Anexo 4. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier em Aerogéis de Carbono

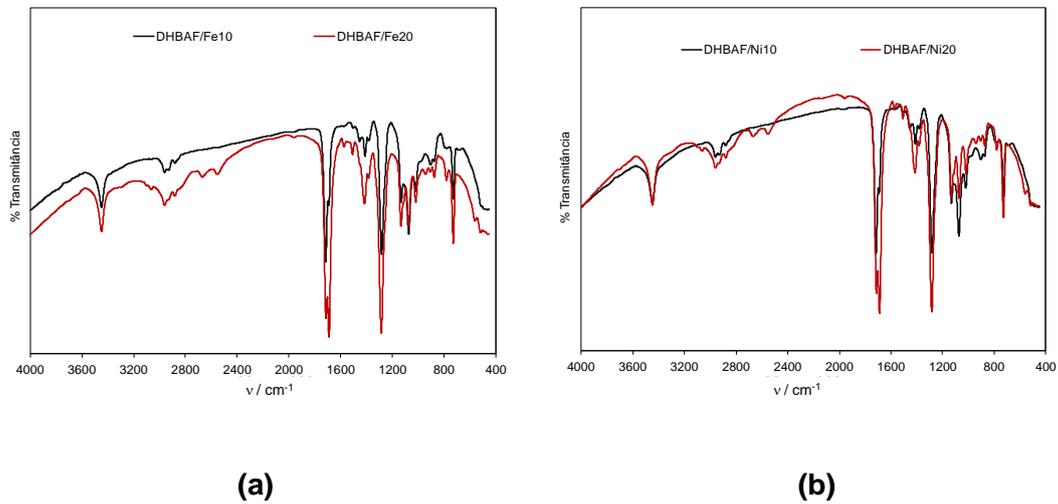


Figura A.4.1: Espectros de FTIR obtidos nas amostras de aerogéis de carbono: (a) DHBAF/Fe; (b) DHBAF/Ni.

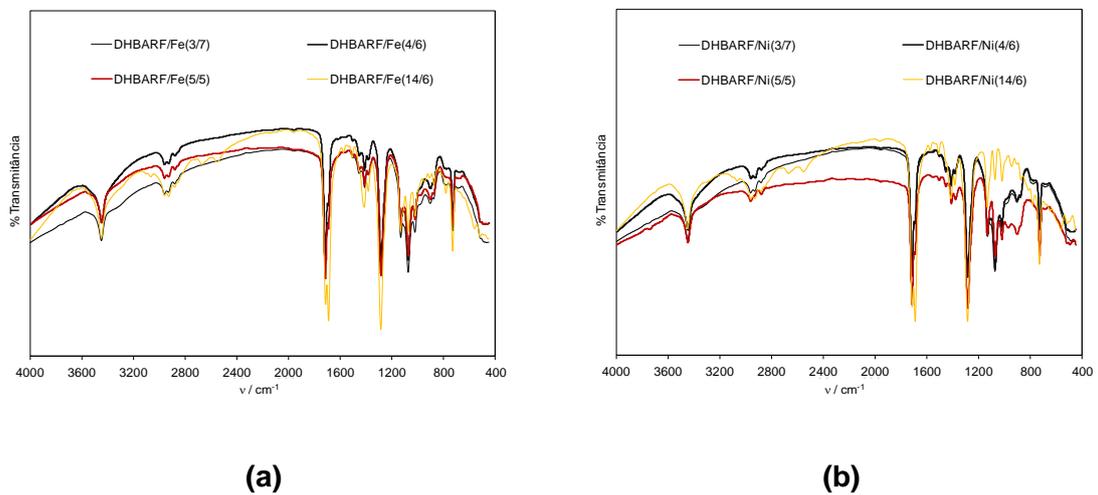


Figura A.4.2: Espectros de FTIR obtidos nas amostras de aerogéis de carbono: (a) DHBARF/Fe; (b) DHBARF/Ni.

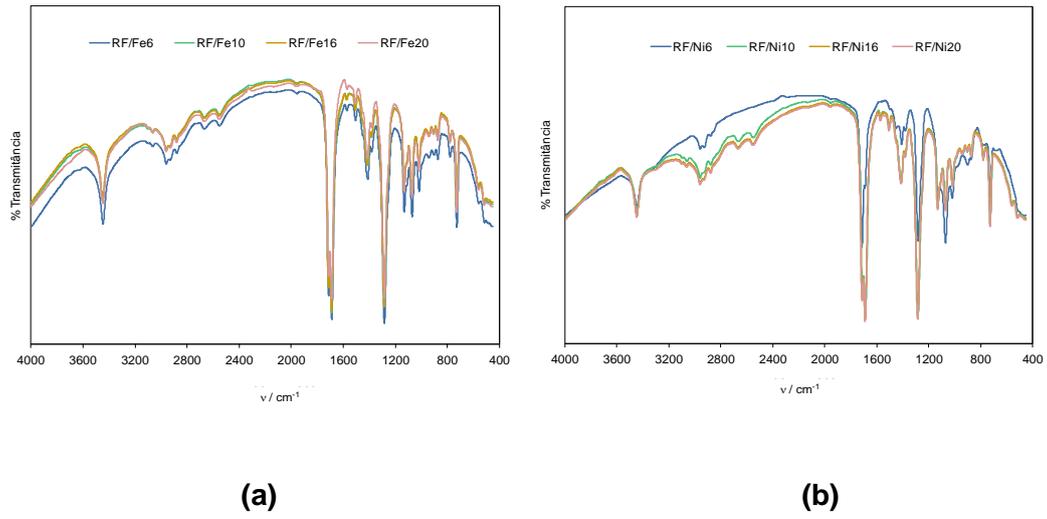
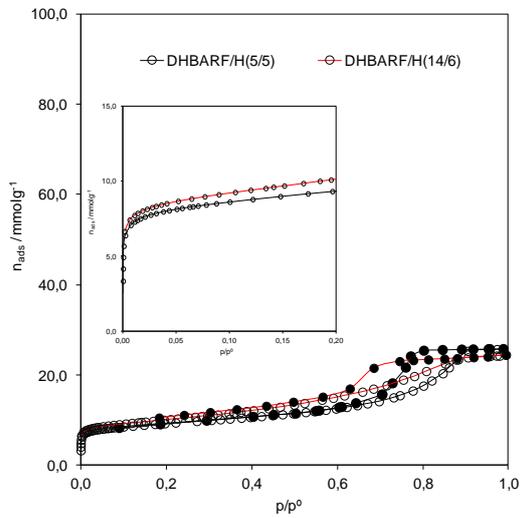
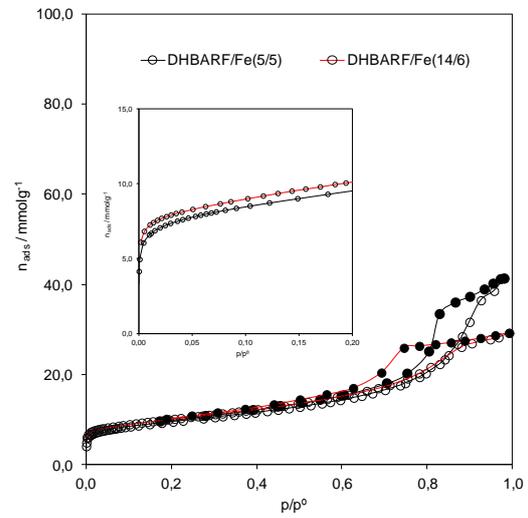


Figura A.4.3: Espectros de FTIR obtidos nas amostras de aerogéis de carbono: (a) RF/Fe; (b) RF/Ni.

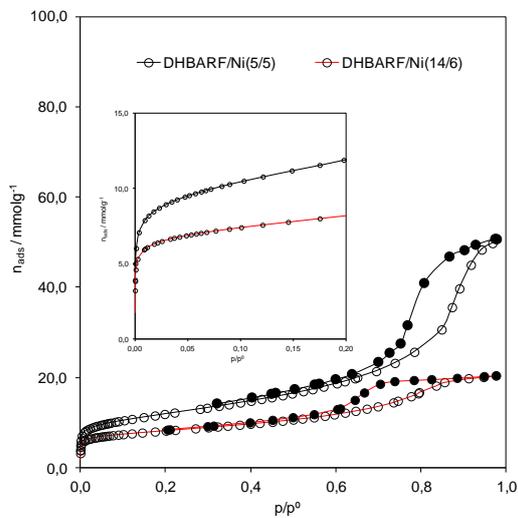
Anexo 5. Isotérmicas de adsorção/desadsorção a 77K em Aerogéis de Carbono



(a)

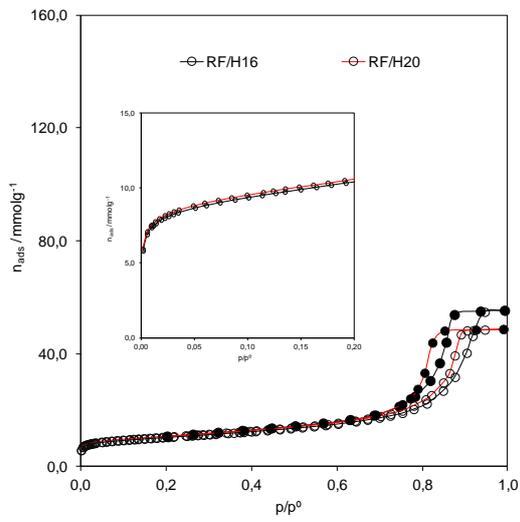


(b)

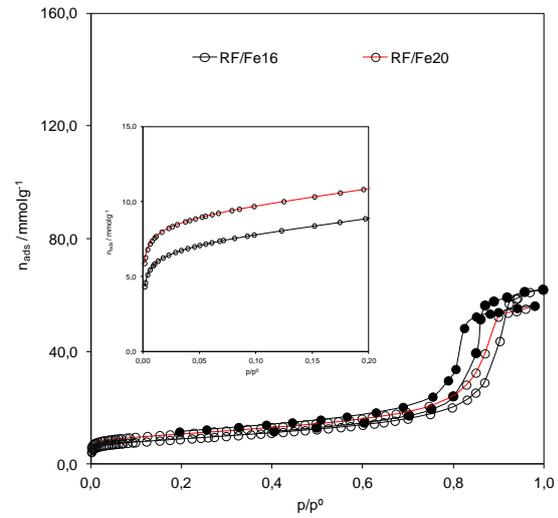


(c)

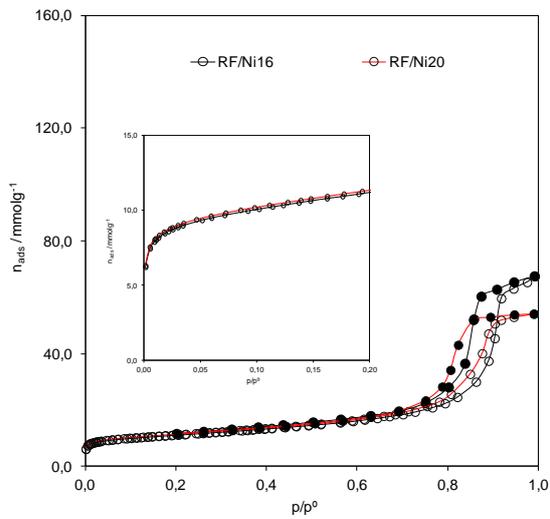
Figura A.5.1: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K obtidas nas amostras de aerogéis de carbono da série: DHBARF/H, (b) DHBARF/Fe; (c) DHBARF/Ni.



(a)



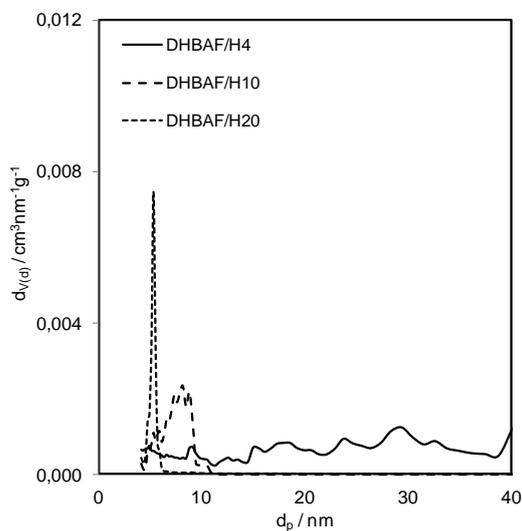
(b)



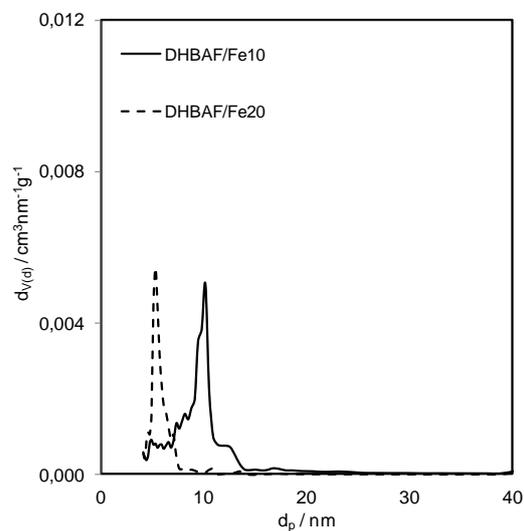
(c)

Figura A.5.2: Isotérmicas de adsorção/desadsorção de nitrogénio a 77K obtidas nas amostras de aerogéis de carbono da série: (a) RF/H; (b) RF/Fe; (c) RF/Ni.

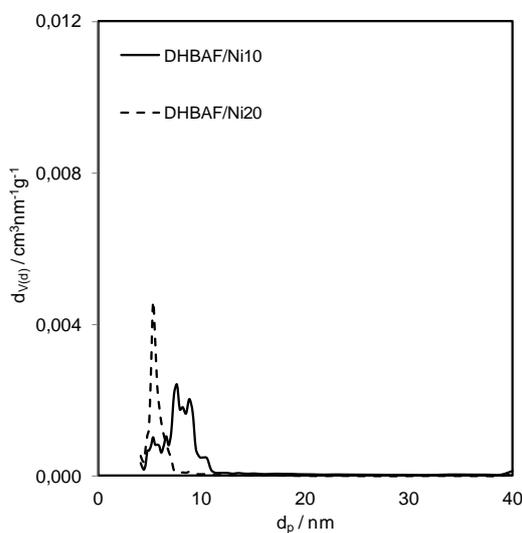
Anexo 6. Curvas de Distribuição de Poros (NLDFT) em Aerogéis de Carbono



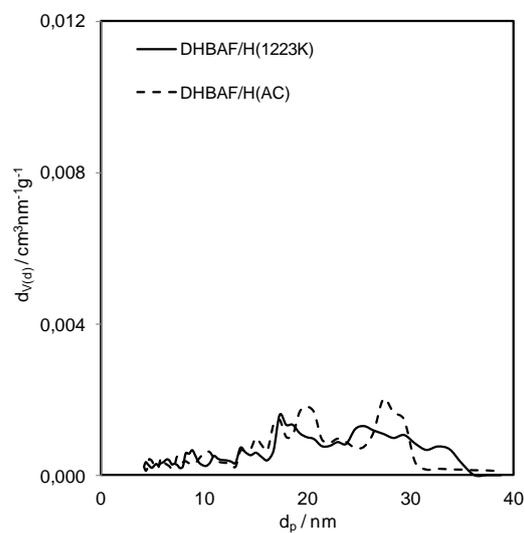
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura A.6.1: Distribuição de tamanho de poros, por NLDFT, para as amostras de aerogéis de carbono da série: (a) DHBAF/H; (b) DHBAF/Fe; (c) DHBAF/Ni; (d) DHBAF/H4-1223 e DHBAF/H4 (AC).

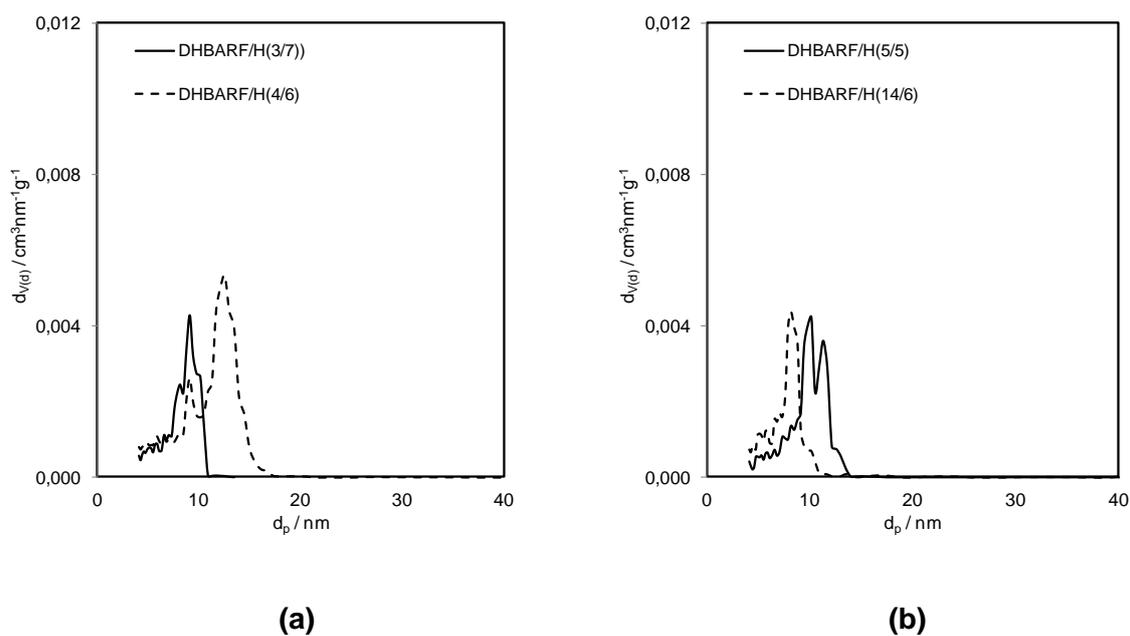


Figura A.6.2: Distribuição de tamanho de poros, por NLDFT, para as amostras de aerogéis de carbono: (a) DHBARF/H (3/7) e DHBARF/H (4/6); (b) DHBARF/H (5/5) e DHBARF/H (14/6).

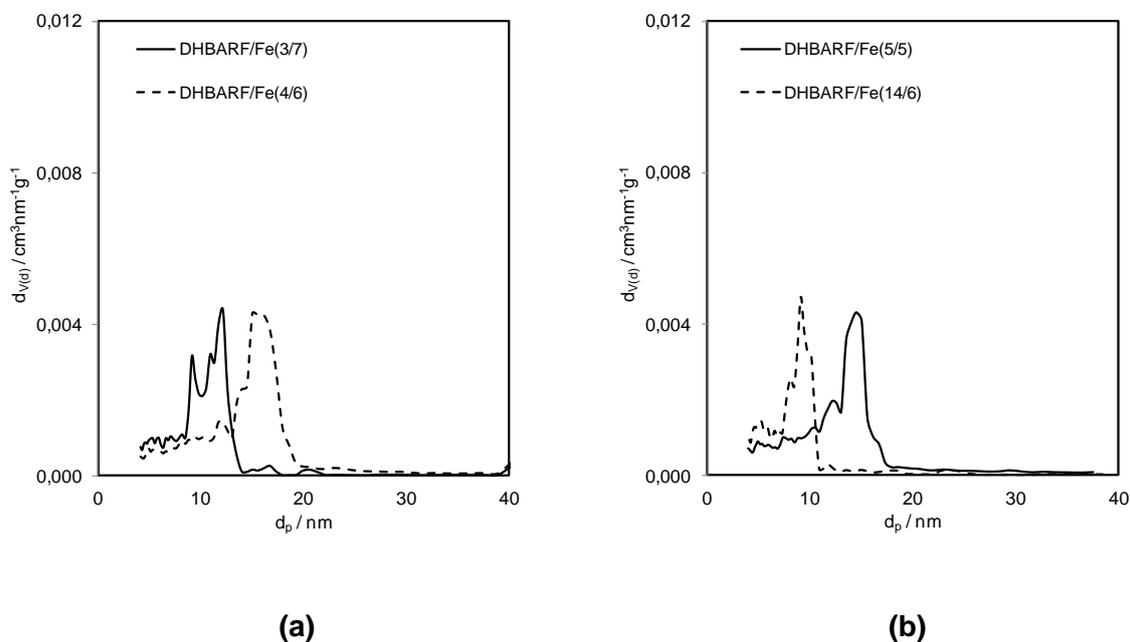


Figura A.6.3: Distribuição de tamanho de poros, por NLDFT, para as amostras de aerogéis de carbono: (a) DHBARF/Fe (3/7) e DHBARF/Fe (4/6); (b) DHBARF/Fe (5/5) e DHBARF/Fe (14/6).

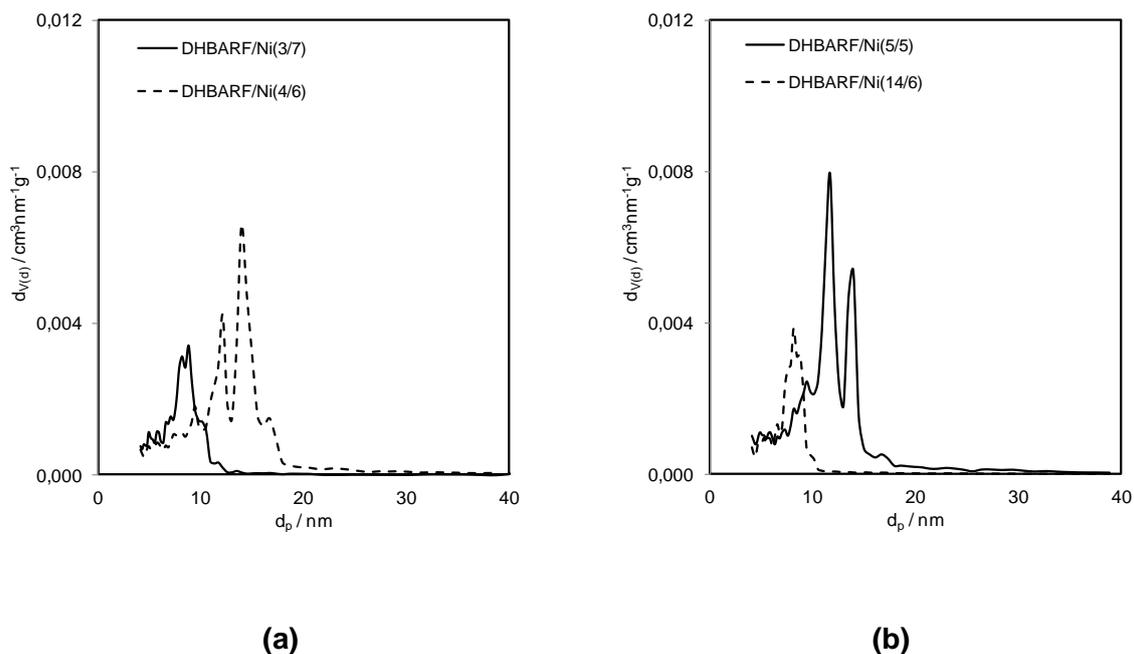


Figura A.6.4: Distribuição de tamanho de poros, por NLDFT, para as amostras de aerogéis de carbono: (a) DHBARF/Ni (3/7) e DHBARF/Ni (4/6); (b) DHBARF/Ni (5/5) e DHBARF/Ni (14/6).

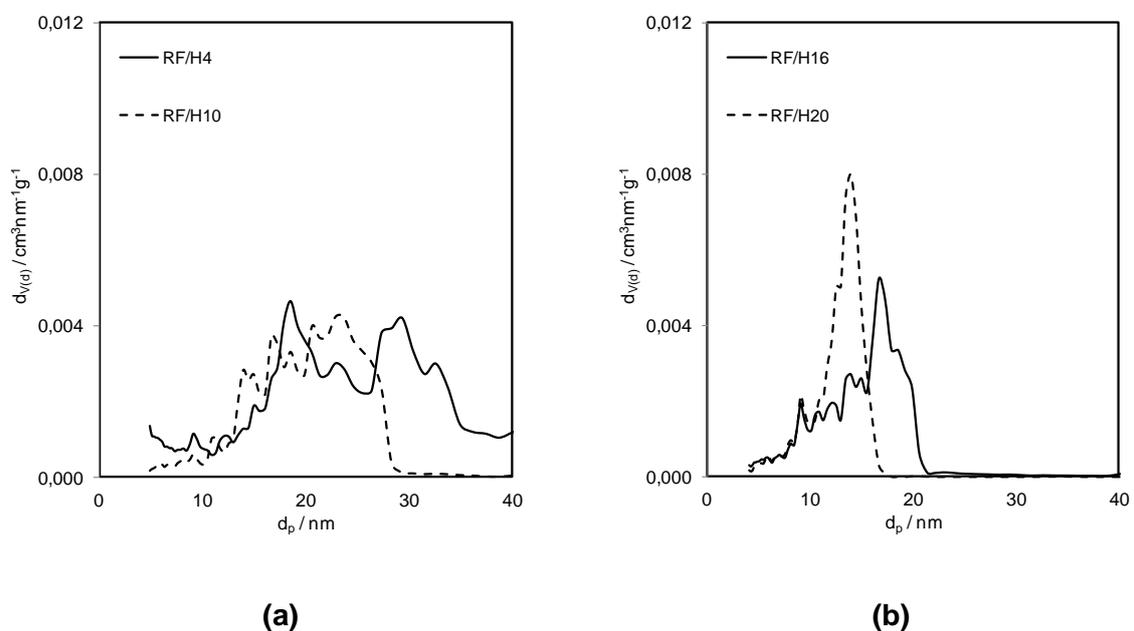


Figura A.6.5: Distribuição de tamanho de poros, por NLDFT, para as amostras de aerogéis de carbono: (a) RF/H4 e RF/H10; (b) RF/H16 e RF/H20.

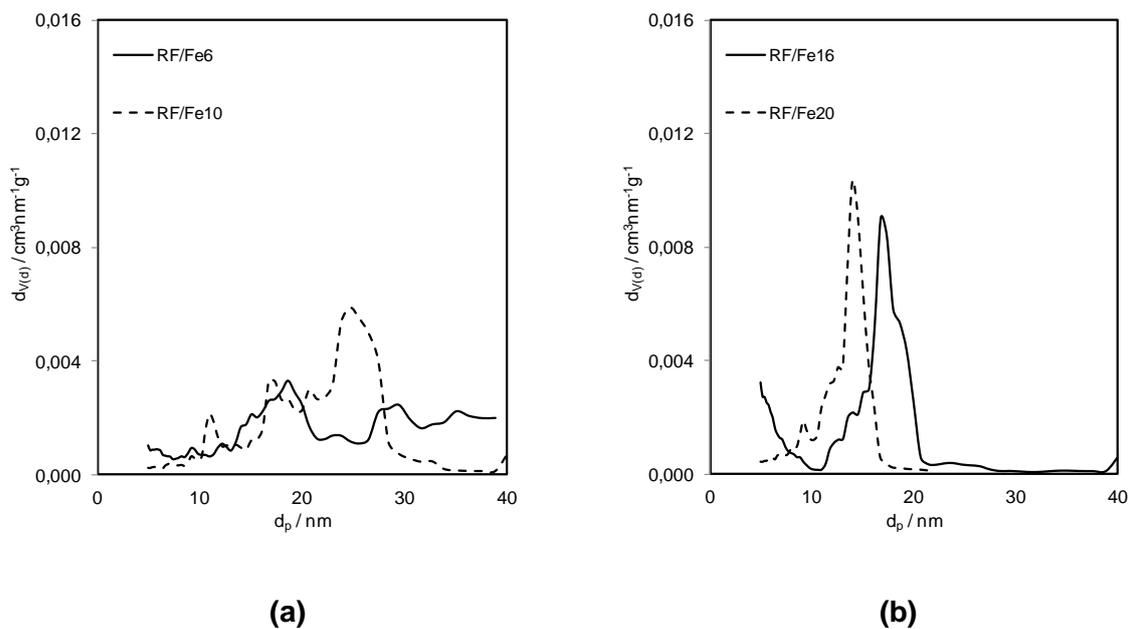


Figura A.6.6: Distribuição de tamanho de poros, por NLDFT, para as amostras de aerogéis de carbon: (a) RF/Fe6 e RF/Fe10; (b) RF/Fe16 e RF/Fe20.

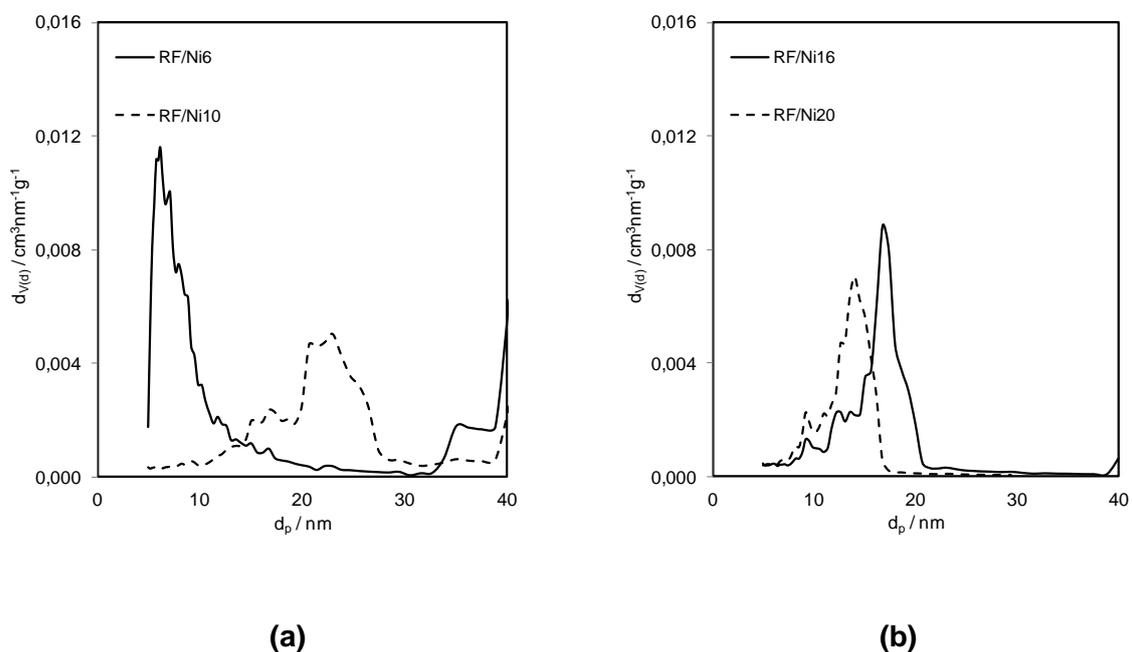


Figura A.6.7: Distribuição de tamanho de poros, por NLDFT, para as amostras de aerogéis de carbono: (a) RF/Ni6 e RF/Ni10; (b) RF/Ni16 e RF/Ni20.

Anexo 7. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier em Aerogéis de Carbono Funcionalizados com Aminas com Funcionalidade Primária e Secundária

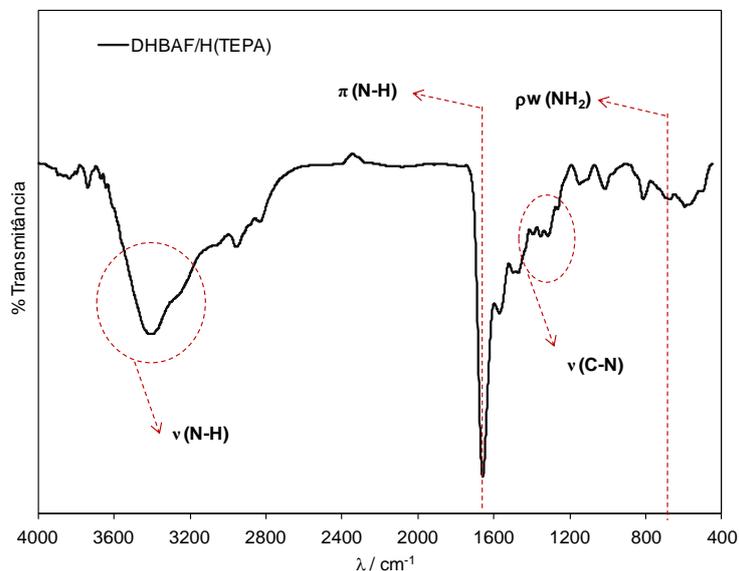


Figura A.7.1: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo DHBAF/H4 funcionalizado com solução aquosa de TEPA.

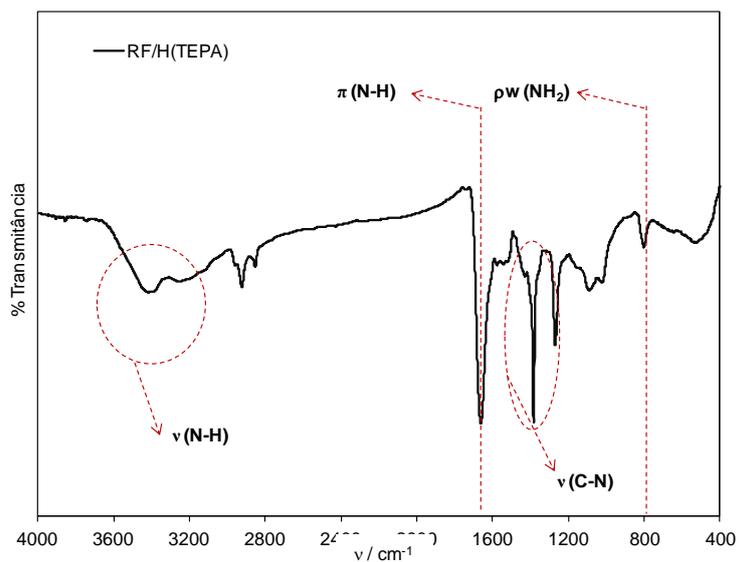


Figura A.7.2: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo RF/H4 funcionalizado com solução aquosa de TEPA.

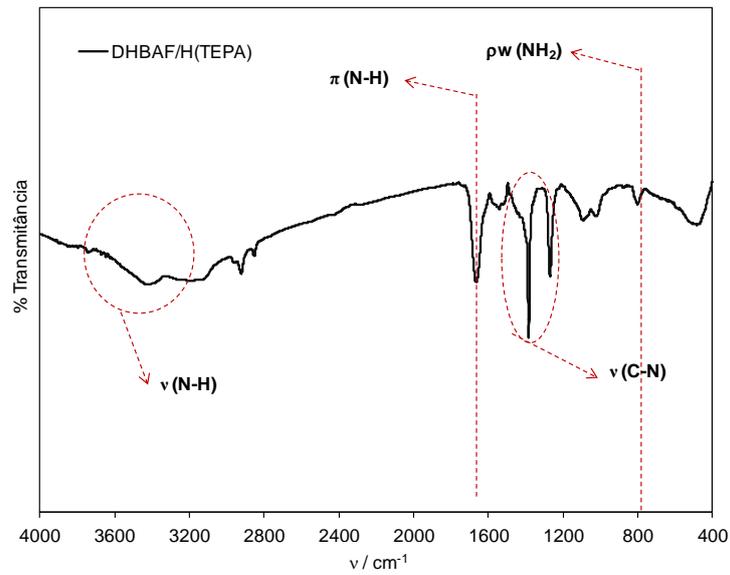


Figura A.7.3: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo DHBAF/H4 funcionalizado com solução alcoólica de TEPA.

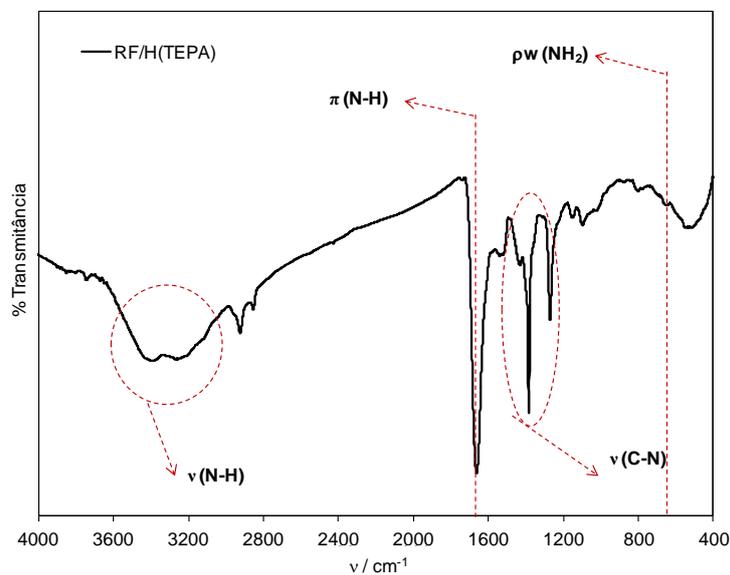


Figura A.7.4: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo RF/H4 funcionalizado com solução alcoólica de TEPA.

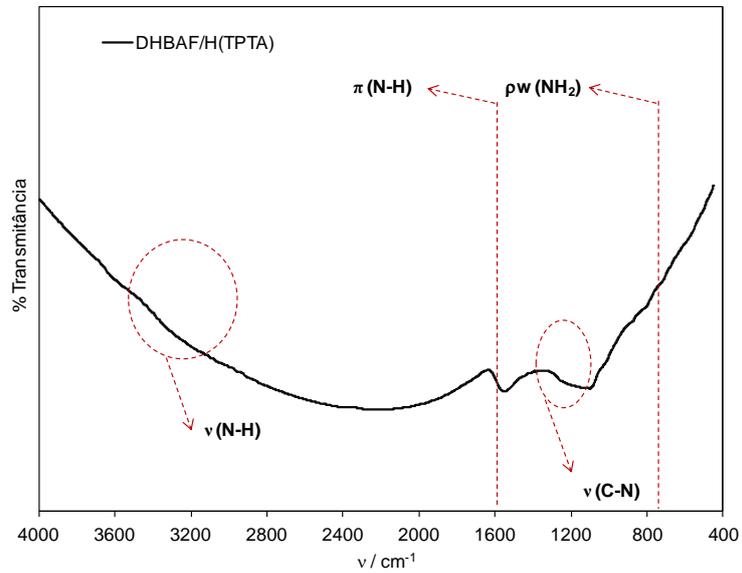


Figura A.7.5: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo DHBAF/H4 funcionalizado com solução aquosa de TPTA.

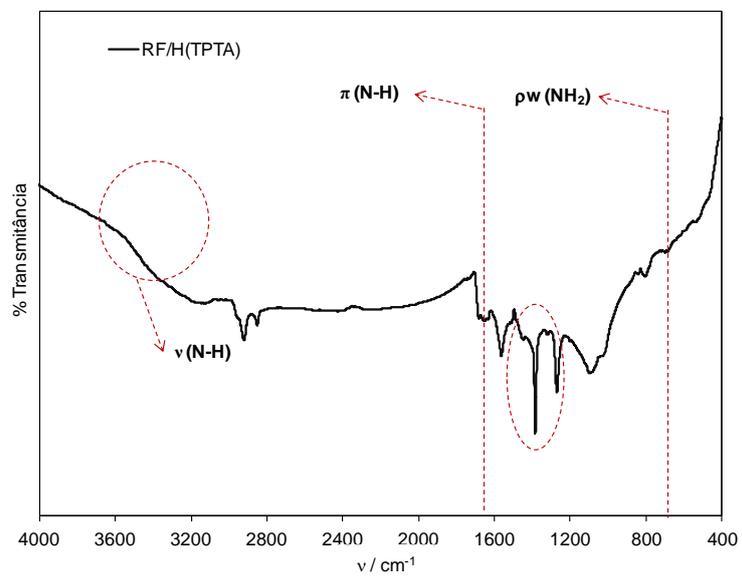


Figura A.7.6: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo RF/H4 funcionalizado com solução aquosa de TPTA.

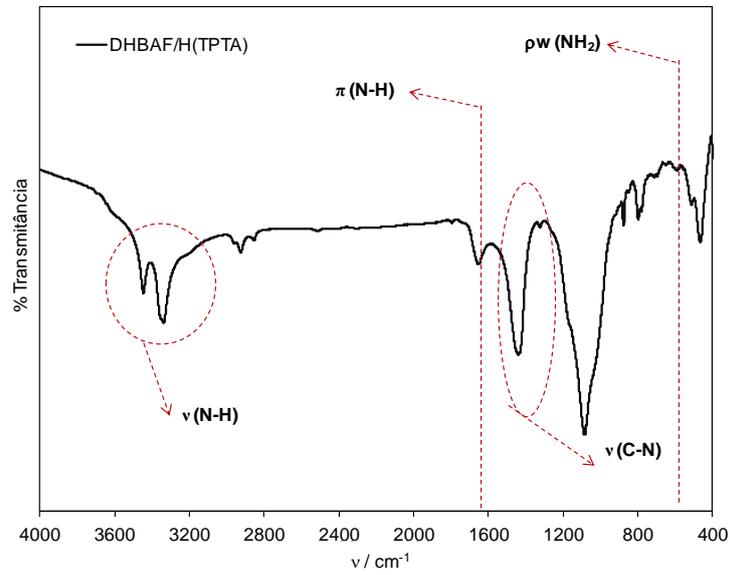


Figura A.7.7: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo DHBAF/H4 funcionalizado com solução alcoólica de TPTA.

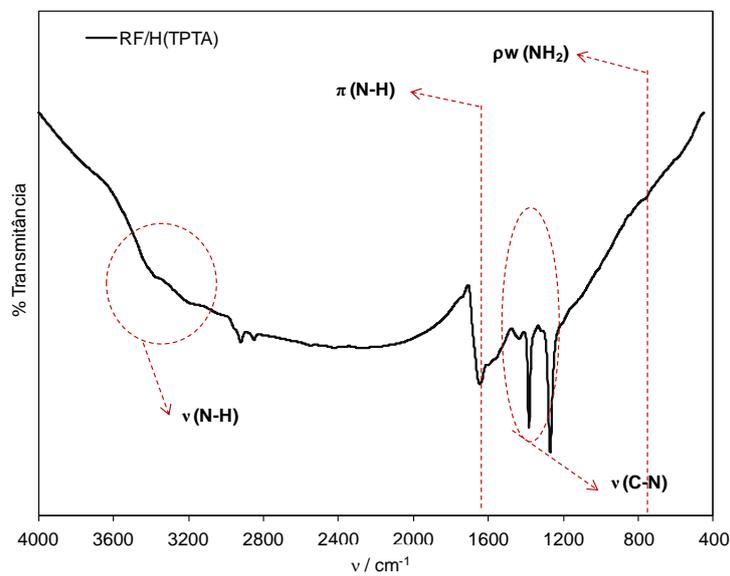


Figura A.7.8: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo RF/H4 funcionalizado com solução alcoólica de TPTA.

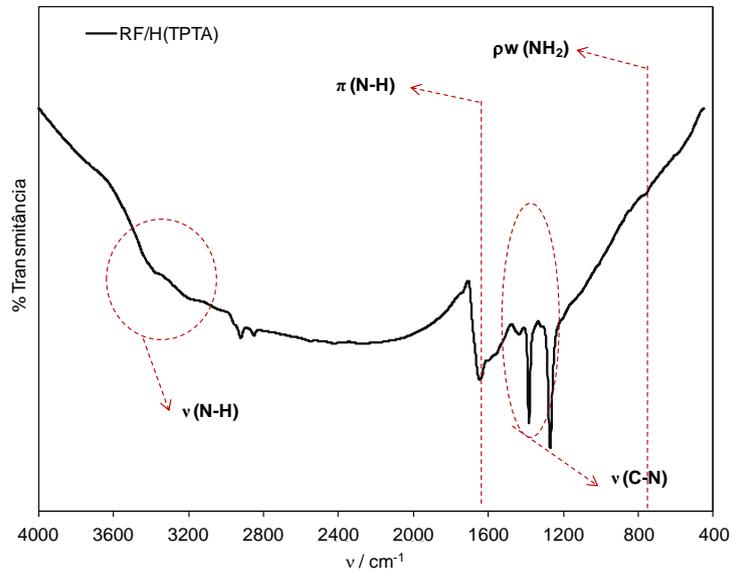


Figura A.7.9: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo RF/H4 funcionalizado com solução alcoólica de TPTA.

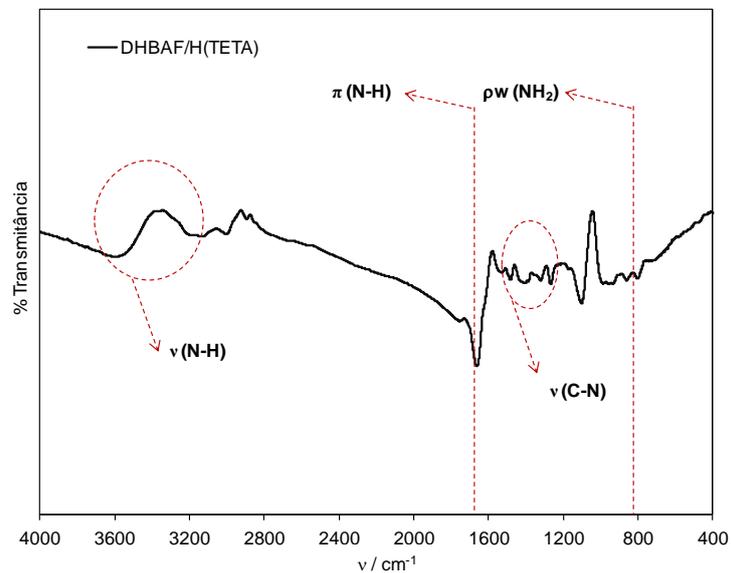


Figura A.7.10: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo DHBAF/H4 funcionalizado com solução aquosa de TETA.

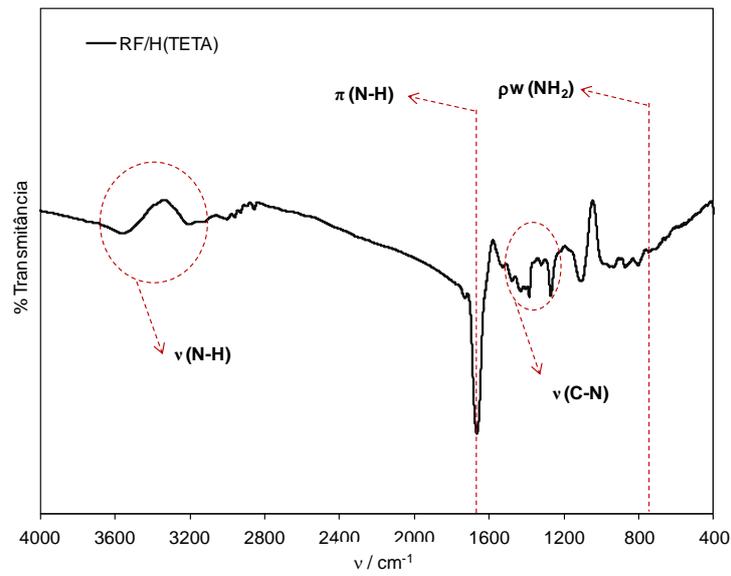


Figura A.7.11: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo RF/H4 funcionalizado com solução aquosa de TETA.

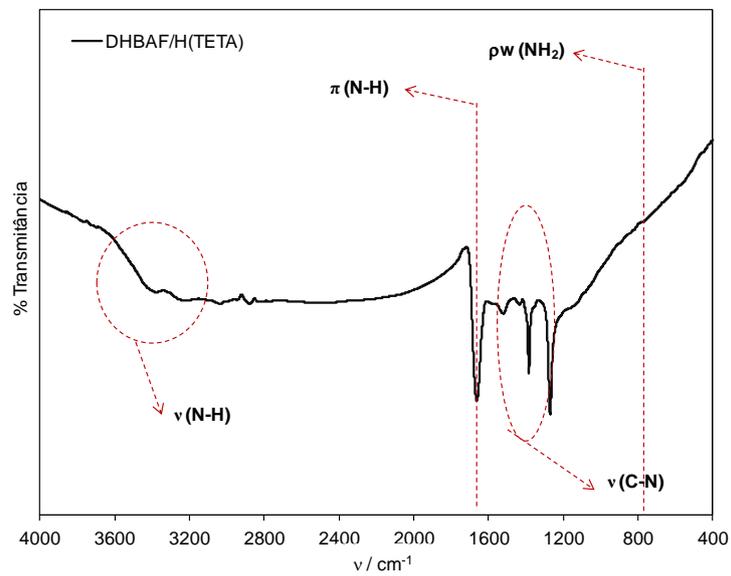


Figura A.7.12: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo DHBAF/H4 funcionalizado com solução alcoólica de TETA.

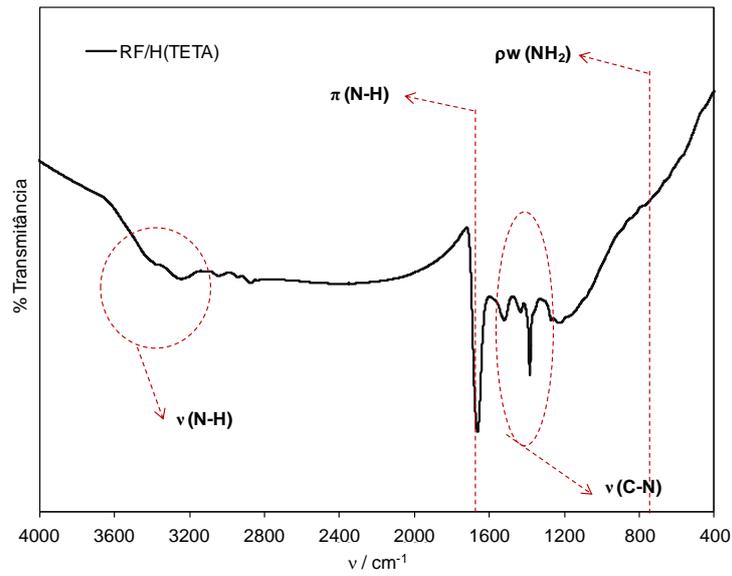


Figura A.7.13: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo RF/H4 funcionalizado com solução alcoólica de TETA.

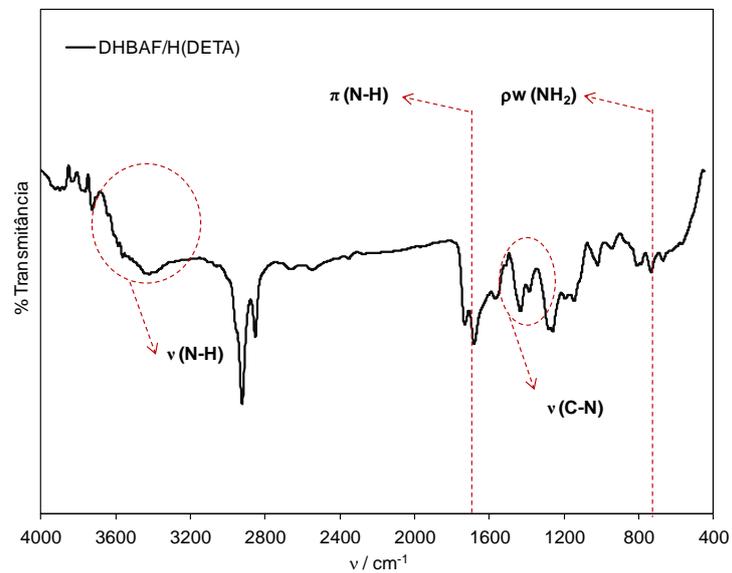


Figura A.7.14: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo DHBAF/H4 funcionalizado com solução aquosa de DETA.

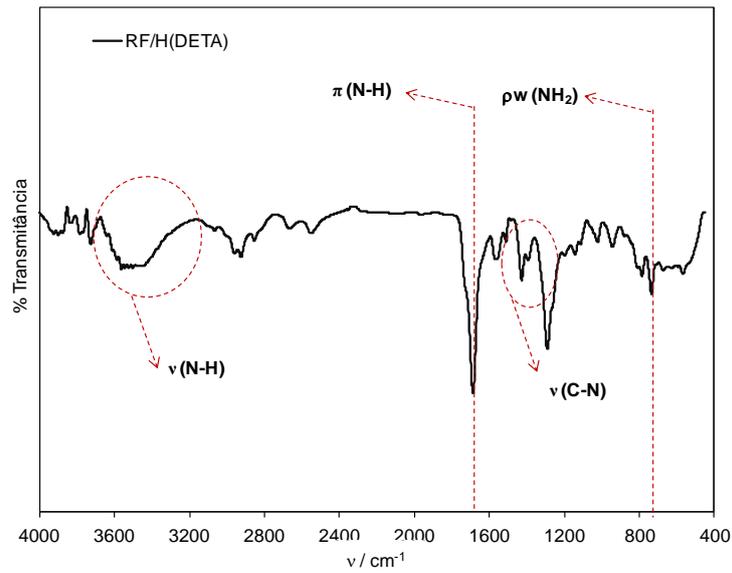


Figura A.7.15: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo RF/H4 funcionalizado com solução aquosa de DETA.

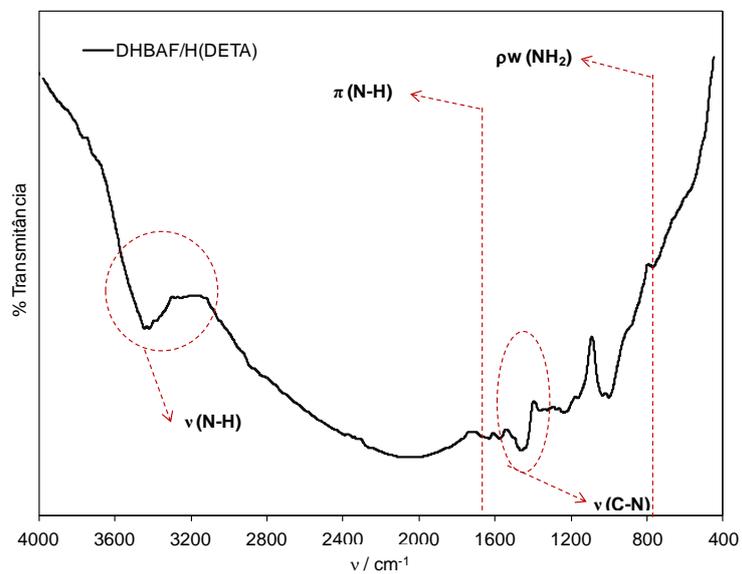


Figura A.7.16: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo DHBAF/H4 funcionalizado com solução alcoólica de DETA.

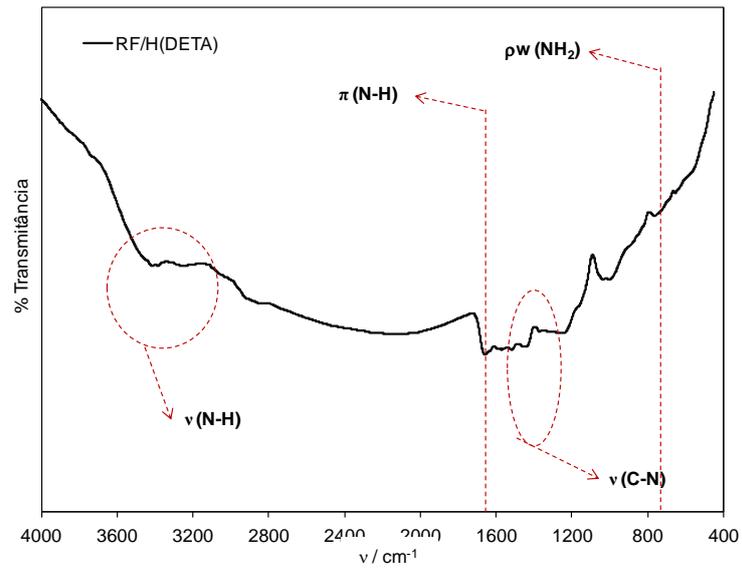


Figura A.7.17: Espectro de FTIR para a amostra de aerogel de carbono do tipo RF/H4 funcionalizado com solução alcoólica de DETA.



UNIVERSIDADE DE ÉVORA
INSTITUTO DE INVESTIGAÇÃO
E FORMAÇÃO AVANÇADA

Contactos:

Universidade de Évora
Instituto de Investigação e Formação Avançada - IIFA
Palácio do Vimioso | Largo Marquês de Marialva, Apart. 94
7002-554 Évora | Portugal
Tel: (+351) 266 706 581
Fax: (+351) 266 744 677
email: iifa@uevora.pt