

DOPAGEM DE NITROGÊNIO EM CARVÃO ATIVADO DE MDF PARA PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS POR ADSORÇÃO

João Antonio Zanelato (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Bruno Bertolo Caetano (Coautor),
Ederaldo Luiz Beline (Coautor), Daniel Tait Vareschini (Orientador). E-mail:
ra125025@uem.br

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Maringá, PR.

Área e subárea do conhecimento: Engenharia Química/ Tecnologia Química/
Carvão.

Palavras-chave: Adsorção de H₂S; Purificação de Biogás; Dopagem de Carvão
Ativado.

RESUMO

A crescente preocupação com a redução de gases de efeito estufa e metano antropogênico tem impulsionado o uso do biogás como fonte sustentável de energia. Entretanto, sua composição inclui contaminantes como o sulfeto de hidrogênio (H₂S), que reduz a eficiência e a segurança do processo. Este projeto propõe a modificação do carvão ativado por dopagem com nitrogênio, visando otimizar a remoção de H₂S via adsorção, técnica destacada por sua alta eficiência e baixo custo. O carvão ativado utilizado provém de resíduos de MDF (Medium Density Fiberboard), material de ampla produção nacional e acessível, além de apresentar elevada área superficial, característica favorável ao processo adsorptivo. Para atingir os objetivos, foi realizado o levantamento bibliográfico sobre os temas abordados e a caracterização das propriedades do carvão ativado antes e após a dopagem com nitrogênio. Com base nos resultados, a dopagem com nitrogênio alterou a estrutura e a superfície do carvão ativado, conforme indicado pelas análises de TGA, FTIR, DRX e Raman. As imagens de MEV mostraram uma modificação intensa na superfície dos carvões. O processo de dopagem melhorou a capacidade de adsorção de H₂S, com destaque para a amostra dopada na proporção 2:1 (CAn2).

INTRODUÇÃO

Durante a revisão bibliográfica, constatou-se a relevância do tema diante do crescente interesse por fontes renováveis de energia. O biogás destaca-se como alternativa promissora, mas sua aplicação exige a remoção de contaminantes, especialmente o sulfeto de hidrogênio (H₂S) (ANGELIDAKI *et al.*, 2018).

O H₂S é um gás tóxico, de odor desagradável e presente em concentrações variáveis no biogás, resultante da digestão de compostos sulfurosos da biomassa. Sua presença acarreta riscos de toxicidade, corrosão de equipamentos e emissão de dióxido de enxofre (SO₂), que contribui para a formação de chuvas ácidas (OKORO; SUN, 2019).

Entre as técnicas de remoção, a adsorção se destaca pela simplicidade, baixo custo e possibilidade de regeneração do adsorvente. O carvão ativado é amplamente

utilizado devido à abundância, acessibilidade e características como alta área superficial e elevado volume de poros (OKORO; SUN, 2019).

Embora já apresente boas propriedades adsorptivas, o carvão ativado pode ser modificado por impregnação, oxidação ou dopagem, visando melhorias em sua estrutura físico-química. Essas alterações podem ampliar a área superficial, aumentar o volume de poros e induzir seletividade (LI *et al.*, 2020). A dopagem com nitrogênio, em particular, introduz heteroátomos ou grupos nitrogenados na matriz carbônica, tornando a superfície mais básica e favorecendo a adsorção do H₂S, um gás de caráter ácido (LI *et al.*, 2020; WU *et al.*, 2022).

Portanto, o presente trabalho tem como objetivo realizar a dopagem e a caracterização do carvão ativado, bem como analisar os dados obtidos a fim de verificar a viabilidade do processo. As técnicas de caracterização empregadas incluem fisissorção de nitrogênio, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX), adsorção de H₂S, termogravimetria (TGA) e espectroscopia Raman.

MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese do carvão utilizado nesse estudo está descrita segundo Beline *et al.* (2024, p. 9) no capítulo 1. Como agente dopante, optou-se pela hexametenotetramina (HMTA), variando-se exclusivamente sua concentração (1:1 e 2:1), enquanto a temperatura de pirólise (700 °C), a taxa de aquecimento (5 °C/min) e o tempo de residência (1 h 30 min) foram mantidos constantes. O processo de dopagem consistiu na mistura do carvão ativado bruto com HMTA nas proporções estabelecidas, seguida da adição de água deionizada até completa solubilização. A suspensão foi mantida sob agitação por 2 h e posteriormente seca em estufa a 130 °C. As amostras secas foram submetidas a pirólise em mufla adaptada com fluxo contínuo de N₂ de 100 mL/min, utilizando os parâmetros fixos de aquecimento. Após resfriamento, o material foi purificado com 15 mL de HCl 0,1 mol L⁻¹ por 1 h sob agitação, seguido de sucessivas lavagens com água destilada em sistema de filtração a vácuo, até neutralização do pH. Por fim, o carvão ativado dopado foi seco em estufa e triturado em almofariz, quando necessário.

As dopagens foram realizadas nas proporções 1:1 e 2:1. Para a condição 1:1, foram utilizadas 1 g de carvão ativado e 1 g de HMTA, resultando em 0,6975 g de carvão dopado. Para a condição 2:1, foram empregados 1 g de carvão e 2 g de HMTA, obtendo-se 0,6707 g de produto.

As amostras foram caracterizadas por:

- **TGA:** temperatura ambiente a 1000 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min, atmosfera de N₂ (100 mL/min);
- **FTIR:** modo transmitância, pastilhas de KBr, intervalo de 4000–400 cm⁻¹;
- **Raman:** radiação de excitação 532 nm, intervalo de 4000–400 cm⁻¹, resolução 9–15 cm⁻¹;
- **DRX:** modo contínuo, varredura θ –2 θ de 10° a 80°, velocidade de 2°/min, passo de 0,02°.
- **Adsorção de H₂S:** pressão variando de 0,1 a 40 bar a 30 °C.

As análises de fisissorção de N_2 não puderam ser realizadas devido a problemas técnicos no equipamento, impossibilitando a obtenção desses resultados até o momento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A estabilidade térmica das amostras foi avaliada por Análise de TGA, visando determinar uma faixa de temperatura segura para as análises de adsorção. As curvas de TGA mostraram perda de massa abaixo de 100 °C, atribuída à remoção de umidade, enquanto acima de 300 °C uma das amostras dopadas apresentou nova perda de massa, indicando uma faixa de operação aceitável entre 100 e 300 °C.

As análises de FTIR, revelaram diferenças entre as amostras dopadas e não dopadas, com o surgimento de bandas em 2850 e 2920 cm^{-1} representando estiramentos C-H, alargamento do sinal na região de 3600–3200 cm^{-1} , O-H, e modificações na faixa de 1000–1200 cm^{-1} , estiramento de C-O e possivelmente C-N, sugerindo alterações químicas na superfície do carvão possivelmente associadas ao processo de dopagem.

A caracterização estrutural por DRX, mostrou aumento na intensidade das bandas correspondentes aos planos (002) e (100), associados ao caráter grafítico amorfo, indicando modificação estrutural possivelmente relacionada à incorporação de heteroátomos.

A espectroscopia Raman revelou os picos D (1350 cm^{-1}) e G (1580 cm^{-1}), relacionados a defeitos e à vibração do grafite, respectivamente. A razão I_D/I_G indicou maior desordem em CAn1 (0,83) em comparação ao carvão bruto (0,51) e ao CAn2 (0,54). Para o caso do CAn2 foi obtida fluorescência, que perdurou mesmo mudando a frequência de excitação, podendo ter interferido na medida obtida.

As imagens de MEV evidenciaram intensa modificação da superfície dos carvões, com degradação superficial e deposição de corpos estranhos, indicando alterações químicas e físicas. Esses resultados complementam as análises de Raman e DRX, mostrando impacto das mudanças superficiais na ordem e defeitos da rede de carbono.

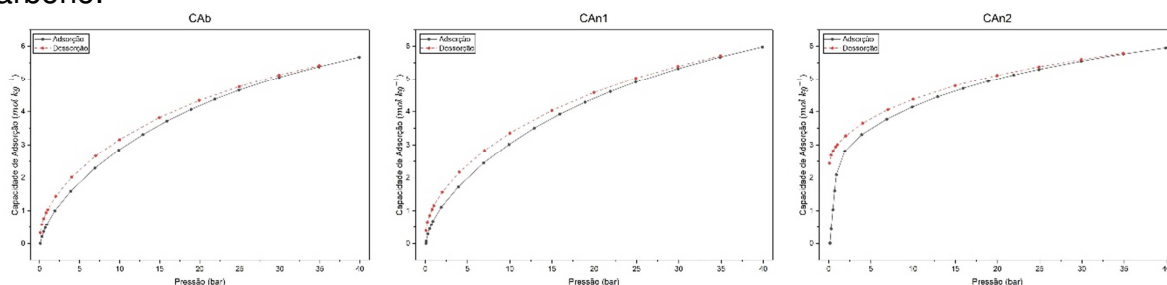


Figura 1 – Isotermas de adsorção de H_2S a 30 °C para as 3 amostras, bruta, dopada 1:1 e dopada 2:1, respectivamente.

A dopagem com nitrogênio resultou em uma melhora na capacidade de adsorção, especialmente para a amostra CAn2, obtendo as capacidades médias de 0,320 mol/kg para o CAb, 0,383 mol/kg para o CAn1 e 2,427 mol/kg para o CAn2. O comportamento das isotermas demonstram uma adsorção favorável, não atingindo

um platô e obtendo uma elevada afinidade de adsorção a baixas pressões para o CAn2. Também é possível notar que não foi atingido uma dessorção completa, pela presença de histerese. Embora dados de área superficial e diâmetro de poros não estejam disponíveis para confirmar o efeito isolado da química de superfície, sugere-se que o melhor desempenho esteja associado à criação de sítios básicos nitrogenados, destacando o potencial da amostra CAn2 para processos de remoção de H₂S em baixas pressões.

CONCLUSÕES

A dopagem provocou alterações significativas na superfície e na estrutura dos carvões, refletidas em modificações químicas, aumento da desordem e degradação superficial. Essas mudanças impactaram diretamente a adsorção de H₂S, sendo CAn2 a amostra com maior capacidade, embora a ausência de dados de área superficial e porosidade tenha limitado a análise detalhada dos fatores responsáveis.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos o apoio financeiro da Fundação Araucária e as análises realizadas pelo Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP), financiado pela FINEP, que foram fundamentais para a execução deste projeto.

REFERÊNCIAS

ANGELIDAKI, I.; TREU, L.; TSAPEKOS, P.; LUO, G.; CAMPANARO, S.; WENZEL, H.; KOUGIAS, P. G. *Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives*. **Biotechnology Advances**, v. 36, n. 2, p. 452–466, mar. 2018. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2018.01.011.

LI, Dan; CHEN, Wenhua; WU, Jianping; JIA, Charles Qiang; JIANG, Xia. *The preparation of waste biomass-derived N-doped carbons and their application in acid gas removal: focus on N functional groups*. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 8, p. 24977–24995, 2020. DOI: 10.1039/D0TA07977D.

OKORO, O. V.; SUN, Z. *Desulphurisation of Biogas: A Systematic Qualitative and Economic-Based Quantitative Review of Alternative Strategies*. **ChemEngineering**, v. 3, n. 3, p. 76, 2019. DOI: 10.3390/chemengineering3030076.

BELINE, E. L. et al. **Adsorção de contaminantes emergentes por hidrocarvões ativados**. In: RODRIGUES, J. C. (Org.). *Engenharia de materiais e meio ambiente – Vol. 5*. Maringá: AYA Editora, 2024. p. 9-19. DOI: 10.47573/aya.5379.2.319.