

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA (PEQ-UFS)

PAULO CARDOZO CARVALHO DE ARAÚJO

ADSORÇÃO DE CO₂ EM CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DE
ENDOCARPO DE COCO (*Cocos nucifera L*)

São Cristóvão (SE)

2018

PAULO CARDOZO CARVALHO DE ARAÚJO

ADSORÇÃO DE CO₂ EM CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DE
ENDOCARPO DE COCO (*Cocos nucifera L*)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química, como
requisito parcial à obtenção do título de Mestre
em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. José Jailton Marques

Coorientador: Prof. Dr. Edilson de Jesus Santos

São Cristóvão (SE)

2018

PAULO CARDOZO CARVALHO DE ARAÚJO

ADSORÇÃO DE CO₂ EM CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DE
ENDOCARPO DE COCO (*Cocos nucifera L*)

Dissertação de Mestrado aprovada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Sergipe em 28 de fevereiro de 2018.

BANCA EXAMINADORA

José Jailton Marques, D.Sc. – Orientador
DEAM/CCET/UFS

Edilson de Jesus Santos, D.Sc. – Coorientador
DEQ/CCET/UFS

Rodolpho Rodrigues Fonseca, D.Sc.
DEQ/CCET/UFS

André Luís Dantas Ramos, D.Sc.
DEAM/CCET/UFS

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Araújo, Paulo Cardozo Carvalho de

A663a Adsorção de CO₂ em carvão ativado produzido a partir de endocarpo de coco (*Cocos nucifera L*); orientador José Jailton Marques. - São Cristóvão, 2018.

78 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Sergipe, 2018.

1. Engenharia química. 2. Adsorção. 3. Carvão vegetal. 4. Dióxido de carbono. I. Marques, José Jailton orient. II. Título.

CDU 66:544.723

*Dedico este trabalho à minha mãe, ao meu pai,
ao meu irmão, e à minha família. O meu
alicerce existencial.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Railza e Edmilton, aos quais, jamais saberei agradecer em palavras todo apoio, incentivo e carinho;

Agradeço a toda a minha família, em especial ao meu irmão Diógenes e ao meu primo Sérgio, por toda cumplicidade e hombridade “nos altos e baixos” da vida;

Agradeço aos meus irmãos do curso de Química Industrial (Victor, Joelington, Humberto e Dergival), por sempre estarem presentes ao longo de toda jornada de graduação e pós-graduação;

Agradeço ao meu orientador e hoje amigo, Prof. Dr. José Jailton Marques, por todos os ensinamentos, imensa prestatividade e atenção;

Agradeço ao meu coorientador, Prof. Dr. Edilson de Jesus Santos, por acreditar e tornar este projeto possível;

Agradeço ao Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho, pela grande receptividade na Universidade Estadual de Maringá, e pela grande contribuição que foi dada a este projeto;

Agradeço ao Prof. Dr. João Severo Júnior, por todo auxílio ao longo destes últimos anos;

Agradeço ao Prof. Dr. Rodolpho Fonseca Rodrigues, pelas conversas, disponibilidade e ensinamentos técnicos;

Agradeço também à CAPES por todo apoio financeiro, e todos aqueles que contribuíram de tantas outras formas, tornando possível a realização desse projeto e o término de mais um grande desafio pessoal.

“Ideias e somente ideias podem iluminar a escuridão”.

Ludwig von Mises

RESUMO

Uma temática bastante consolidada no âmbito do controle da poluição industrial volta à tona com grande enfoque na pesquisa científica mundial: a separação de dióxido de carbono de correntes gasosas, conhecida como captura e sequestro de CO₂, com o objetivo de evitar o aumento da sua concentração na atmosfera terrestre, uma vez que esse poluente intensifica o efeito estufa. Nesse contexto, o uso de sistemas de captura de CO₂ baseados na adsorção é foco de diversos projetos de pesquisa, todos com propósitos de conciliar a síntese de materiais adsorventes de baixo custo com o elevado desempenho na captura de dióxido de carbono. Neste trabalho, estudou-se a adsorção de CO₂ pelo carvão ativado produzido a partir do endocarpo de coco (*Cocos nucifera L.*), o qual foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), fluorescência de raios X (FRX), quantificação de grupos ácidos e básicos via método de Boehm, microscopia eletrônica de varredura (MEV), área específica de BET, análise termooanalítica, determinação da umidade, pH e cinzas. Foram realizados ensaios de adsorção pela técnica volumétrica estática em uma coluna de leito fixo, com aquisição *online* de dados de pressão do sistema com precisão de 10⁻⁴ bar, nas temperaturas de 15, 24 e 35°C e pressão inicial de 1,4 a 3,4 bar. A avaliação do equilíbrio de remoção do CO₂ foi feita através da análise das isotermas de adsorção, tendo os dados experimentais exibido melhor ajuste ao modelo de Langmuir. O tempo necessário para atingir a saturação do adsorvente foi de 25 minutos, determinado a partir das curvas cinéticas, sendo que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. O carvão ativado produzido apresentou uma boa capacidade de adsorção do CO₂, o que pode estar associado à natureza da área superficial, e à presença de grupos orgânicos e inorgânicos aptos a promoverem interações químicas com o dióxido de carbono, mostrando-se inversamente proporcional ao aumento de temperatura do leito de adsorção, sendo a maior quantidade adsorvida encontrada de 76,03 mg g⁻¹, a 15°C. Os resultados obtidos através dos ciclos de regeneração evidenciaram que a faixa de temperatura regenerativa a partir das análises térmicas do carvão, foi um parâmetro que comprovou a viabilidade do adsorvente produzido, o qual manteve a capacidade adsorviva após três ciclos consecutivos de adsorção/dessorção.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção; carvão ativado; captura de CO₂.

ABSTRACT

A well-established issue in the field of industrial pollution control comes to the fore with a major focus on global scientific research: the separation of carbon dioxide from gaseous currents, known as capture and sequestration of CO₂, in order to avoid atmospheric concentration, since this pollutant intensifies the greenhouse effect. In this context, the use of CO₂ capture systems based on adsorption is the focus of several research projects, all aiming to reconcile the synthesis of low cost adsorbent materials with the high performance in the capture of carbon dioxide. In this work, the CO₂ adsorption by the produced activated carbon from the coconut endocarp (*Cocos nucifera L.*) was studied, which was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray fluorescence (FRX), quantification of acidic and basic groups by Boehm method, scanning electron microscopy (SEM), specific area of BET, thermoanalytical analysis, determination of humidity, pH and ash. Adsorption tests were carried out by static volumetric technique in a fixed bed column, with online acquisition of system pressure data with a precision of 10⁻⁴ bar, at temperatures of 15, 24 and 35 ° C and initial pressure of 1.4 till 3.4 bar. The evaluation of the CO₂ removal equilibrium was done by analyzing the adsorption isotherms, to which the experimental data showed a better fit for the Langmuir model. The time required to reach adsorbent saturation was 1500 seconds, determined from the kinetic curves, and the pseudo second order model was the best fit for the experimental data. The produced activated carbon presented a good CO₂ adsorption capacity, which may be related to the nature of the surface area, and to the presence of organic and inorganic groups capable of promoting chemical interactions with carbon dioxide, being inversely proportional to the increase of the adsorption bed, with the highest adsorbed amount found being 76.03 mg g⁻¹ at 15° C. The results obtained through the regeneration cycles showed that the regenerative temperature range from the thermal analysis of the coal was a parameter that confirmed the viability of the adsorbent produced, which maintained the adsorptive capacity after three consecutive adsorption / desorption cycles.

KEYWORDS: Adsorption; activated carbon; CO₂ capture.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Fenômeno do efeito estufa.....	16
Figura 2-Fluxograma dos sistemas básicos de tecnologia de captura de CO ₂	20
Figura 3-Principais tipos de isotermas de acordo com a classificação da IUPAC	24
Figura 4-Mecanismos cinéticos de adsorção	27
Figura 5-Curva de ruptura em leito fixo.....	31
Figura 6-Imagens ilustrativas da estrutura do carvão ativado	34
Figura 7-Estruturas moleculares dos grupos orgânicos presentes na superfície do carvão ativado	36
Figura 8-Endocarpo do coco para produção de carvão ativado.....	41
Figura 9-Forno de calcinação utilizado para síntese do carvão ativado	42
Figura 10-Esquema do sistema de adsorção de CO ₂ em leito fixo.....	47
Figura 11-Script do Matlab com os passos de inicialização e leitura do sinal do transmissor de pressão	49
Figura 12- Área de trabalho do Simulink utilizada para aquisição dos dados via transmissor de pressão	49
Figura 13-Script do Matlab com a programação da função “in_out” definida	50
Figura 14-Micrografias do carvão ativado produzido antes (a) 1000x; (b) 3000x e após a adsorção de CO ₂ (c) 1000x; (d) 3000x.	57
Figura 15-Análise térmica do carvão ativado produzido antes e após a adsorção do CO ₂	58
Figura 16-Espectros de FTIR para o carvão ativado produzido.....	61
Figura 17-Curvas de calibração do transmissor de pressão.....	62
Figura 18-Isotermas de equilíbrio de adsorção do CO ₂ nas temperaturas de 15 °C, 24°C e 35°C.....	63
Figura 19- Isoterma de Langmuir e Freundlich a 24°C e faixa de pressão inicial de 0,4 a 3,4 bar.	66
Figura 20-Cinéticas de adsorção nas temperaturas de 15, 24 e 35 °C.....	67
Figura 21-Curva cinética na condição de 15°C e pressão inicial de 3,4 bar	68
Figura 22-Ciclos de regeneração do carvão ativado produzido nas temperaturas de 125, 150 e 180 °C.....	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-Meia-vida atmosférica e potencial de aquecimento global em uma escala acima de 100 anos.....	17
Tabela 2-Características da adsorção física e química	23
Tabela 3-Modelos de isothermas de equilíbrio de adsorção.....	25
Tabela 4-Dados obtidos dos métodos de caracterização do carvão ativado	55
Tabela 5-Características texturais do carvão ativado produzido	56
Tabela 6-Composição química do carvão ativado.....	59
Tabela 7-Grupos ácidos, básicos e pH do carvão ativado	60
Tabela 8-Parâmetros das isothermas de Langmuir e Freundlich para as temperaturas de 15, 24 e 35°C	64
Tabela 9-Parâmetro dos modelos de Langmuir e Freundlich a 24 °C e faixa de pressão inicial de 0,4 a 3,4 bar.....	66
Tabela 10-Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para as temperaturas de 15, 24 e 35 °C.....	69

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS.....	15
2.1	Objetivo Geral.....	15
2.2	Objetivos Específicos.....	15
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	16
3.1-	O efeito estufa e a problemática ambiental	16
3.2-	Captura de CO ₂	19
3.3-	Adsorção.....	21
3.3.1-	Isotermas de Adsorção.....	23
3.3.2-	Cinética de adsorção	26
3.3.3-	Adsorção em leito fixo.....	30
3.4-	Adsorventes	33
3.4.1-	Carvão ativado	34
4	MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1-	Síntese e Caracterização do Carvão Ativado.....	40
4.1.1-	Obtenção e preparo da matéria-prima.....	40
4.1.2-	Impregnação e carbonização.....	41
4.1.3-	Cálculo do rendimento.....	42
4.1.4-	Teor de umidade do carvão ativado	43
4.1.5-	Determinação do teor de cinzas	43
4.1.6-	Determinação de grupos ácidos e básicos.....	44
4.1.7-	Análise por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	45
4.1.8-	Análise por Fluorescência de raios X (FRX).....	45
4.1.9-	Análise da Área Superficial e Distribuição de Tamanho de Poros (BET).....	45
4.1.10-	Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	46
4.1.11-	Análises termoanalíticas (TG/DTG e DTA)	46
4.1.12-	Determinação da densidade real por picnometria com gás hélio.....	46
4.2-	Descrição do Sistema de Adsorção	47
4.2.1-	Aquisição de dados	48

4.3- Ensaio de Adsorção em Leito Fixo	51
4.3.1- Obtenção dos dados cinéticos e de equilíbrio	51
4.3.2- Estimação dos parâmetros.....	53
4.3.3- Ciclos de regeneração do carvão ativado.....	53
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1- Caracterização superficial do carvão ativado	55
5.1.1- Caracterização física do carvão ativado.....	55
5.1.2- Caracterização Química do Carvão Ativado.....	59
5.2- Curvas de calibração do transmissor de pressão	62
5.3- Isotermas de adsorção.....	63
5.4- Cinéticas de Adsorção	67
5.5- Ciclos de regeneração	70
6 CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	71
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

1 INTRODUÇÃO

Há um consenso mundial de que uma das maiores problemáticas ambientais da atualidade, a qual vem chamando bastante a atenção de pesquisadores e governos, são as elevadas concentrações de gases de efeito estufa na atmosfera terrestre. O efeito deste agravante manifesta-se na alteração de condições de equilíbrio da natureza, contribuindo cada vez mais com o fenômeno de efeito estufa, cuja preocupante consequência é o aumento da temperatura global.

Segundo a Agência Internacional de Energia (IEA, 2006), o avanço deste preocupante cenário dá-se, principalmente, pelos grandes acréscimos anuais das emissões de gases de efeito estufa, originados majoritariamente da grande e diversificada atividade industrial e da queima de combustíveis fósseis para geração de energia, com o intuito de atender às necessidades crescente da população mundial.

No último relatório publicado no fórum do Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC, 2014), foi dado o sinal de alerta a todos os representantes de governos locais e mundiais, chamando a atenção para as preocupantes estimativas previstas com base nestas crescentes emissões de espécies gasosas, sendo o dióxido de carbono a espécie com maior potencial de contribuição para as mudanças climáticas, visto que, o volume de suas emissões para atmosfera são bastante superiores às demais, além da sua grande capacidade química de reter calor.

O volume de CO₂ lançado na atmosfera já era preocupante desde o século passado, quando foi registrado um aumento recorde de 21% entre os anos de 1980 e 1998. Foi neste período, em 1997, que representantes de diversos países, reconhecendo que esta problemática deveria ter alguma atenção maior, assinaram um acordo que resultou na criação do Protocolo de Quioto, cujo principal objetivo, foi a viabilização de mecanismos e incentivos para proporcionar a diminuição das emissões de dióxido de carbono das nações industrializadas pela metade até o ano de 2050.

Com os mecanismos de incentivos promovidos pelos anexos do Protocolo de Quioto, houve grande avanço nos últimos anos do âmbito científico-tecnológico de diversas instituições pelo mundo, visando o desenvolvimento de métodos e tecnologias para promover a redução das emissões de CO₂ com o intuito de atender as metas estabelecidas pelo acordo.

Dentre os métodos existentes para promover a redução das emissões de dióxido de carbono, as tecnologias de captura e sequestro de CO₂ (CCS) vêm ganhando bastante destaque,

uma vez que, apresentam-se como o método mais eficaz a curto e médio prazo para diminuir o despejo descontrolado de dióxido de carbono na atmosfera, bem como promover a captura deste gás que outrora já possa ter sido lançado para a atmosfera.

O processo de captura e sequestro de CO₂ pode ser realizado por diversas técnicas, porém a que se destaca pela eficiência e viabilidade econômica, é o processo de adsorção. O princípio da captura do dióxido de carbono pela adsorção baseia-se na acomodação preferencial deste gás sobre a superfície porosa do adsorvente. Por se tratar de um processo que acontece na interface sólido-fluido, a escolha do adsorvente adequado consiste em um dos principais fatores para se obter uma boa captura.

Existem alguns adsorventes que são utilizados para o processo de adsorção do CO₂, dentre eles, o carvão ativado destaca-se por apresentar uma grande área superficial que pode ser modificada através de agentes químicos e físicos, sendo produzido a partir de diversos precursores. Por apresentar esta grande vantagem de ser obtido por diversas fontes de matéria-prima, torna-se possível obter uma nova classe de carvões alternativos de menor custo, sintetizados a partir de resíduos de biomassa (ROCHA *et al.*, 2012).

Os resíduos de biomassa provenientes do endocarpo do coco (*Cocos nucifera L.*), vêm apresentando uma larga aplicação em diversos segmentos. Em países tropicais, a exemplo o Brasil, a utilização deste material tem-se mostrado cada vez mais frequente, em virtude da grande quantidade de resíduos que é gerada anualmente. No processo pirólise rápida, o endocarpo produz um carvão rígido e granulado, com uma grande área superficial, o qual, tem apresentado uma satisfatória adsorção de corantes, metais pesados, compostos orgânicos e inorgânicos, e gases ácidos como o CO₂ e H₂S, aliado a um baixo custo de produção (MACEDO *et al.*, 2006).

Pelo contexto apresentado, o projeto visou utilizar resíduos de endocarpo de coco (*Cocos nucifera L.*) gerados pelo setor agroindustrial do estado de Sergipe, como precursor na produção de carvão ativado para a captura de CO₂. Este trabalho também objetivou o desenvolvimento de um sistema de captura e sequestro de CO₂ adotando o processo de adsorção em leito fixo com aquisição *online* de dados de pressão do sistema, que tornou possível avaliar a capacidade adsortiva do biocarvão frente ao dióxido de carbono, através do método volumétrico estático.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Produzir um adsorvente a partir da pirólise do endocarpo de coco (*Cocos nucifera L.*) e avaliar sua capacidade de adsorção de CO₂, em leito fixo, contribuindo para o desenvolvimento de uma tecnologia alternativa de captura de gás carbônico.

2.2 Objetivos Específicos

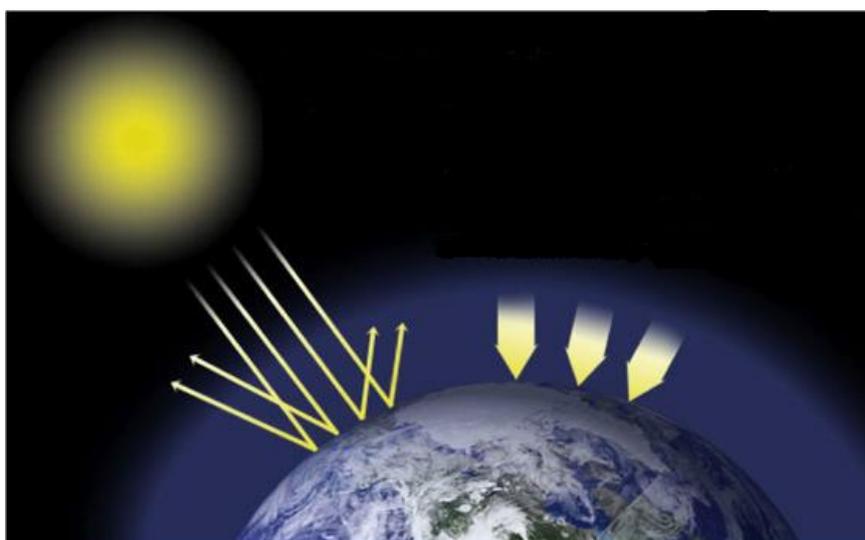
- Sintetizar e caracterizar o adsorvente (carvão ativado) utilizando o endocarpo do coco (*Cocos nucifera L.*);
- Construir um sistema de adsorção em leito fixo com aquisição de dados *online* (pressão do sistema ao longo do tempo);
- Avaliar a capacidade adsortiva e a cinética de adsorção, usando o CO₂ como adsorbato;
- Ajustar modelos matemáticos pertinentes e estimar os parâmetros de cada modelo;
- Avaliar a capacidade regenerativa do adsorvente.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1- O efeito estufa e a problemática ambiental

O fenômeno de efeito estufa é um processo natural que ocorre quando uma parte da radiação infravermelha emitida pela superfície da terra é absorvida pelos gases de efeito estufa (GEE), irradiando, por conseguinte, parte desta energia de volta para a superfície, ilustrado por meio da Figura 1. Dentro de uma faixa de temperatura, este efeito é crucial para a existência da vida, pois em virtude deste, a extensão terrestre tem o aquecimento em torno de 15°C (SILVA e PAULA, 2009).

Figura 1-Fenômeno do efeito estufa.



Fonte: Adaptado de NASA (2018)

Na atmosfera terrestre, as principais espécies gasosas capazes de absorver a radiação infravermelha são: o vapor d'água (H_2O) e o dióxido de carbono (CO_2), ambos oriundos de processos naturais, embora o CO_2 possa também apresentar origem antropogênica. Outras substâncias absorvedoras são: metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O) e os clorofluorcarbonos (CFC'S), sendo estes, adicionados à atmosfera por processos antropogênicos (SANTOS, 2000).

Segundo o IPCC (1995), a emissão antropogênica destes gases tem contribuído com cerca de 80% para a intensificação do efeito estufa nocivo no último século, sendo a maior contribuição exercida pelo CO_2 , com 60 %, cerca de quatro vezes maior que as demais, em virtude da grande queima de combustíveis fósseis e da crescente atividade industrial no mundo moderno. É por esta razão, que o CO_2 é adotado como o gás de efeito estufa que mais contribui com as mudanças climáticas na atualidade, dado também o maior período de meia-vida atmosférico frente as demais, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1-Meia-vida atmosférica e potencial de aquecimento global em uma escala acima de 100 anos.

Substância	Meia-vida atmosférica (anos)	GWP
CO ₂	50-200	1*
N ₂ O	114	289
CH ₄	12	21
Outros	1-50	5-22,8

* O CO₂ recebe o potencial de aquecimento global (GWP) igual a um como base de comparação.

Fonte: Adaptado de IPCC (2001)

Caso este cenário se perdure ao longo das próximas décadas, o planeta poderá ter a temperatura aumentada em aproximadamente 4,8 °C até o ano 2100, ocasionando um acréscimo de 82 cm no nível do mar, o que resultará em danos irreversíveis ao planeta (IPCC, 2014). Como solução para reverter este quadro, torna-se necessária a aplicação de métodos/técnicas que viabilizem a estabilização das fontes de emissão, e que permita também a remoção de dióxido de carbono da atmosfera.

As técnicas mais utilizadas para minimizar as emissões de CO₂ para a atmosfera terrestre, são citadas no trabalho de Dantas (2009), a saber:

- i. Redução no consumo de energia através da utilização de projetos de eficiência energética;
- ii. Utilização de fontes renováveis de energia e combustíveis com menor teor de carbono;
- iii. Sequestro e armazenamento de CO₂.

Os projetos de eficiência energética vêm ganhando grande enfoque na atualidade, sendo cada vez mais alvo de discussões em encontros de engenheiros e ambientalistas. A eficiência energética consiste no conjunto de métodos e ações que tem o objetivo de reduzir o consumo de uma determinada fonte de energia, que satisfatoriamente, promove a redução indireta de emissão de gases de efeito estufa, devido aos gases que deixariam de ser emitidos pela energia que não foi consumida. Porém, na prática, ainda é perceptível que certas barreiras tornam a aplicação desta técnica inviável em certas ocasiões, principalmente pelos elevados custos com a aquisição de equipamentos e desenvolvimento de processos com maior eficiência de conversão energética (IPCC, 2005).

A segunda técnica está relacionada com o uso de fontes renováveis de energia e com a utilização de combustíveis com menor conteúdo de carbono, como uma alternativa para redução do uso de combustíveis pesados.

Estima-se que, hoje, cerca de 6 bilhões de toneladas de CO₂ são emitidos para a atmosfera a cada ano, sendo três quartos desta quantidade, proveniente da queima direta de combustíveis fósseis para produção de energia. Os números são alarmantes, e o uso das fontes renováveis/combustíveis leves, se tornam cada vez mais uma das principais estratégias para redução das emissões de CO₂ (IPCC, 2014).

O uso do gás natural como substituto do carvão mineral na produção de energia, por exemplo, reduziria em até 50% as emissões de gases de efeito estufa para a atmosfera. Combustíveis oriundos da biomassa, como etanol e biodiesel, apresentam grandes vantagens, sendo a principal delas: o baixo conteúdo de enxofre e carbono, o que promove uma combustão com pequenas emissões de SO₂ e CO₂, caracterizando bons substitutos para combustíveis mais pesados como a gasolina e o óleo diesel (IPCC, 1995).

As fontes renováveis de energia representam também grandes aliadas para redução de emissão de CO₂ no setor energético nos próximos 50 anos, e podem ter diferentes origens: eólica, nuclear, solar, hidro e geotermal (IPCC, 1995).

Contudo, apesar desta técnica apresentar uma robusta solução para minimizar as quantidades de CO₂ que devem ser emitidas nas próximas décadas, na prática há o predomínio dos combustíveis fósseis, e ainda a pouca presença de plantas industriais que utilizam as fontes de energias renováveis. Isto se deve ao fato de que a implementação em larga escala destas fontes limpas gera impactos econômicos e políticos, principalmente: elevados custos e incertezas na capacidade de manutenção de postos de empregos, além do desafio de obter energias alternativas com a oferta compatível com as demandas industriais (GARRET-PELTIER, 2017).

Já a terceira e última técnica está relacionada com o sequestro e armazenamento de CO₂, o qual é definido como o processo que utiliza tecnologias de captura e armazenamento de dióxido de carbono (CCS), capazes de promover a separação, captura, transporte e armazenamento do gás outrora emitido por fontes estacionárias na queima de combustíveis fósseis (refinarias e termelétricas) ou em processos industriais (IPCC, 2005).

As tecnologias de sequestro e armazenamento de CO₂ são as principais alternativas capazes de promover efetivas transformações, a curto e médio prazos, atenuando a problemática ambiental causada pelo uso de combustíveis fósseis, o que dá ao homem tempo de continuar

utilizando essa fonte de energia, enquanto as técnicas de eficiência energética e a utilização de combustíveis leves/fontes renováveis se tornam mais consolidadas (IEA, 2006).

Na literatura, é possível encontrar diversos trabalhos que estudam a viabilidade econômica, política e energética das tecnologias de captura e sequestro de CO₂. Em todos eles, chega-se à conclusão que o fator econômico, ou seja, os acentuados custos e investimentos, ainda são os fatores limitantes para implementação em larga escala.

Buscando incentivar a utilização destas tecnologias em escala mais abrangente, foram criados recursos internacionais de incentivo, a partir do Protocolo de Quioto, que comercializam créditos de carbono com a implantação e validação destas tecnologias que contribuem com menores emissões de CO₂ para a atmosfera. Com estas formas de incentivos, a aplicação das tecnologias de sequestro e armazenamento de CO₂, vem crescendo exponencialmente, em especial em países como EUA e Canadá, bem como na União Europeia e BRICS (CÂMARA, *et al.*, 2011).

As aplicações do CO₂ capturado são diversas, podendo ser usado em diferentes setores da indústria química, como por exemplo: na purificação de correntes gasosas, como auxiliar no tratamento do gás natural, na indústria de bebidas e na produção de amônia e ureia. Tais utilizações, justificam ainda mais o crescente número de instituições de pesquisas que buscam o domínio e o aprimoramento de novos métodos de captura e armazenamento de CO₂.

3.2- Captura de CO₂

Segundo o relatório especial do IPCC (2005) sobre captura e armazenamento de CO₂, os locais alvo de aplicação das tecnologias que vem sendo desenvolvidas para promover a captura do dióxido de carbono são as grandes fontes estacionárias ou pontuais de emissão de gases, como: usinas que utilizam combustíveis fósseis para geração de energia, bem como unidades de processamento destes combustíveis e grandes plantas industriais, em especial nas indústrias do aço e de cimento.

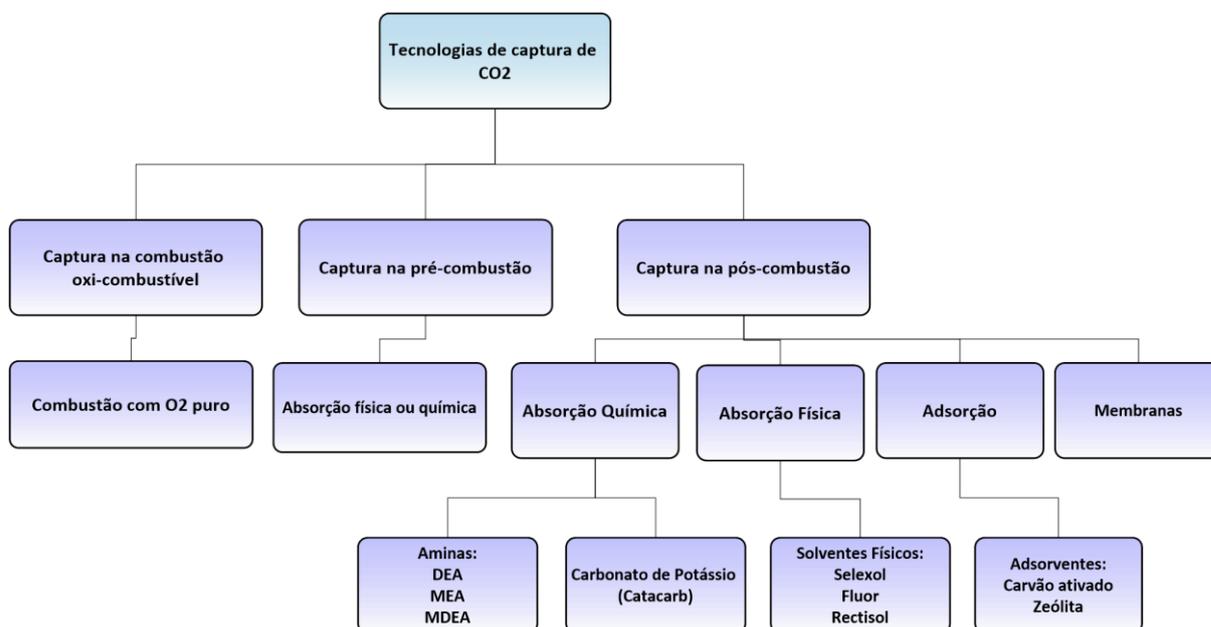
Ainda segundo o IPCC (2005), o princípio da técnica da captura de CO₂, consiste em obter uma corrente concentrada deste gás em alta pressão que facilite posteriormente o transporte e armazenamento, por uma das três estratégias a seguir, a depender do processo ou da aplicação na unidade em questão:

- a) Captura na combustão com oxi-combustíveis;
- b) Captura na pré-combustão;
- c) Captura na pós-combustão.

A principal diferença entre estes sistemas está na utilização de diferentes métodos/processos que são empregados para promover a separação e captura do CO₂, apresentados esquematicamente na Figura 2.

No processo de captura do CO₂ na combustão com oxi-combustível, o combustível é queimado juntamente com oxigênio com elevado grau de pureza. A utilização do O₂, em vez de ar, resulta em gases de combustão majoritariamente compostos por CO₂ e vapor d'água. Além da vantagem de permitir a obtenção de uma corrente concentrada em base seca de CO₂, esta técnica permite também uma queima livre de emissões de óxido de nitrogênio (NO_x). Por outro lado, o que torna esta técnica ainda inviável em certos cenários, são os elevados custos de instalação e manutenção de sistemas de alimentação de O₂ puro (ciclos de *looping* químico e membranas) (PERES, 2014; IPCC, 2005).

Figura 2-Fluxograma dos sistemas básicos de tecnologia de captura de CO₂.



Fonte: Adaptado de Barbosa (2010).

Nos sistemas de captura de CO₂ na pré-combustão ocorre uma reação química (denominado de reform) entre o combustível primário com ar e vapor d'água ou oxigênio, resultando na formação do gás de síntese, composto essencialmente de CO e H₂. Faz-se então, a reação do gás de síntese com vapor em um reator catalítico, para conversão do monóxido de carbono em dióxido de carbono e mais hidrogênio, sendo separado em seguida por meio da absorção física ou química, resultando em um combustível rico em hidrogênio e baixo teor de carbono com um vasto campo de aplicação (IPCC, 2005). Esse sistema é apresentado por Yang *et al.* (2008) como a tecnologia potencialmente menos dispendiosa quando comparada com as

que promovem a captura na pós-combustão e oxi-combustíveis, sendo largamente difundida em países como EUA e Canadá.

Já no processo de captura na pós-combustão, o CO₂ é separado de uma corrente gasosa contendo NO_x e SO₂, gerados após o processo de combustão. Ao invés de serem descarregados diretamente na atmosfera, estes gases passam por equipamentos que promovem a captura da corrente de CO₂ (3 a 15% v/v), por meio de: adsorção, absorção física ou química, membranas seletivas ou em alguns casos por criogenia (PERES, 2014).

Segundo Yang *et al.* (2008), os sistemas que utilizam membranas seletivas e espécies absorvedoras (químicas ou físicas), são amplamente utilizados na indústria há mais de 60 anos, porém os custos destes materiais, a queda do rendimento da planta industrial e aumento no consumo de energia, tornam estas técnicas restritas a indústrias de grande porte.

3.3- Adsorção

Um sistema de adsorção é composto por duas etapas: adsorção e dessorção. A viabilidade de aplicação desse sistema, depende da afinidade entre o adsorvente e o adsorbato presente em uma mistura gasosa, conciliando alta capacidade de adsorção com relativa facilidade de dessorção. Esta capacidade regenerativa (adsorver/dessorver) pode se dar simplesmente por meio de mudanças de pressão ou temperatura, o que confere ao processo de adsorção uma grande vantagem quando comparada, por exemplo, à absorção (DANTAS, 2009).

De acordo com o IPCC (2005), os sistemas de adsorção já são utilizados para captura de CO₂ na pós-combustão do gás de síntese para produção de hidrogênio. Alguns estudos pilotos apresentados por Ishibashi *et al.* (1999), mostram também que esta técnica tem grande potencial de redução de energia na captura do dióxido de carbono em grandes processos, como exemplo, na combustão em termelétricas à carvão mineral.

Por outro lado, tais sistemas ainda não atingiram um consolidado *status* comercial, o que torna cada vez mais necessário o estudo aprimorado desta técnica e o desenvolvimento de novos materiais adsorventes com capacidade específica de captura para o CO₂ e menores custos.

A adsorção pode ser entendida como uma operação de transferência de massa, a qual estuda a capacidade hábil que determinadas espécies químicas presentes em um fluido (líquido ou gás) tem em depositar-se sobre a superfície de um sólido poroso, o que promove a separação dos componentes deste fluido. A espécie que se concentra na superfície do material é chamada de adsorbato ou adsorbato, já a interface sólida onde o adsorbato se deposita é denominada de adsorvente ou adsorbente (NASCIMENTO *et al.* 2014).

Segundo Do (1998), o processo de separação por adsorção se dá por meio de três mecanismos: de equilíbrio, cinético e estérico. O mecanismo de equilíbrio está baseado nas diferentes capacidades que o adsorvente tem em acomodar diferentes adsorbatos. Logo, a espécie com maior afinidade é preferencialmente adsorvida. O mecanismo cinético tem base nas diferentes taxas de difusão dos diferentes adsorbatos sobre os poros, pelo qual, a que detém a maior difusão é preferentemente adsorvida pela superfície porosa. Já o mecanismo estérico está relacionado com a dimensão dos poros do adsorvente, o que permite a seletividade dimensional de certos componentes de penetrar nesses poros, excluindo, por conseguinte os demais.

Do ponto de vista termodinâmico, percebe-se que na região superficial dos adsorventes ocorre uma diminuição da energia livre, o que confere à adsorção um processo espontâneo ($\Delta G < 0$). Na adsorção, a variação de entropia (ΔS) também é menor que zero, pois o deslocamento e a concentração dos diferentes adsorbatos sobre a superfície do adsorvente proporciona uma diminuição do número de graus de liberdade do sistema adsortivo. Como ocorre redução tanto da energia livre de Gibbs quanto da entropia, tem-se que ΔH também será negativo, segundo a equação: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, o que elucida que a adsorção normalmente é um processo exotérmico (RUTHVEN, 1984).

A depender da natureza e da intensidade das forças envolvidas, a adsorção pode ser dividida em dois tipos: adsorção física e adsorção química.

A adsorção física ou fisissorção caracteriza-se por um processo não específico que independe da natureza constituinte dos materiais envolvidos, diferente da adsorção química ou quimissorção, que é um fenômeno localizado e seletivo para determinadas espécies químicas com potenciais de formações de ligações químicas entre o adsorbato e a superfície do adsorvente. As principais diferenças entre a fisissorção e a quimissorção são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2- Características da adsorção física e química.

Característica	Fisissorção	Quimissorção
Interações	Forças de Van der Waalls	Forças covalentes
Adsorvente	Todos os sólidos	Em alguns sólidos
Adsorbato	Ocorre em todos os gases	Em gases específicos
Temperatura	Baixas temperaturas	Geralmente baixas temperaturas
Reversibilidade	Reversível	Frequentemente irreversível
Camada	Multicamadas	Monocamadas
Energia de Ativação	Nula	Maior que zero
Calor de Adsorção	Baixo (abaixo de 10 kcal/mol)	Alto (acima de 20 kcal/mol)

Fonte: Adaptado de Schmal (2013)

Dessa forma, o processo de adsorção está diretamente ligado à tensão superficial do sistema adsorvente/adsorbato, sendo resultado das diferentes combinações entre os tipos de interações envolvidas na fisissorção e quimissorção. Com isto, são diversos os fatores que podem influenciar a adsorção, como: área superficial; propriedades físico-químicas do adsorvente, natureza do adsorbato, pH e temperatura do meio (NASCIMENTO, 2014).

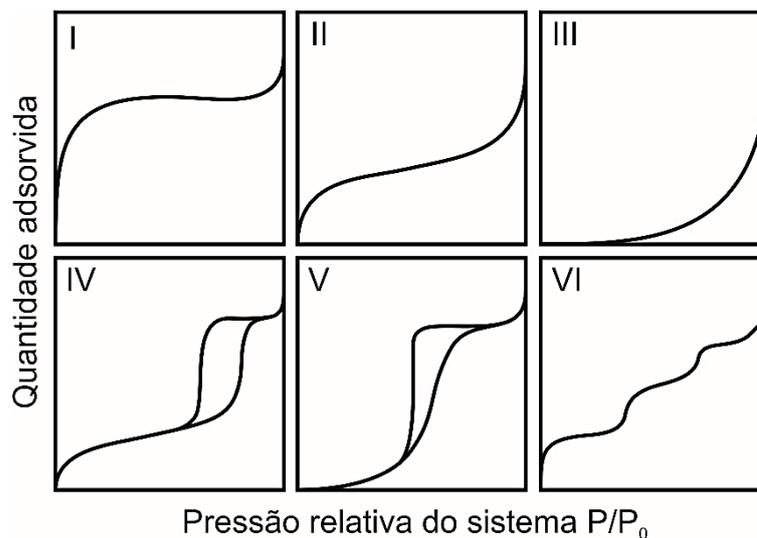
3.3.1- Isotermas de Adsorção

Na literatura, diversos autores, mostram que o mecanismo de equilíbrio de adsorção é um requisito fundamental para o entendimento de um sistema adsorvente, tendo em vista que a distribuição dos adsorbatos sobre a fase fluida e a acomodação destes sobre a superfície do adsorvente se dá por um equilíbrio de fases regido pelos princípios termodinâmicos.

Segundo Dantas (2009), os dados de equilíbrio de adsorção usualmente são obtidos por meio de isotermas, que se constituem em relações à temperatura constante, entre a quantidade adsorvida de um gás e a pressão de equilíbrio do sistema.

As isotermas de equilíbrio de adsorção utilizadas para descrever o perfil de equilíbrio de sistemas gás-sólido apresentam uma variedade de formas. De acordo com a classificação da IUPAC (Figura 3), as isotermas convenientemente são agrupadas em seis tipos, propostas originalmente pelos estudos de Brunauer, Deming, Deming e Teller (BDDT) de 1940 (ROUQUEROL *et al.*, 1999).

Figura 3-Principais tipos de isotermas de acordo com a classificação da IUPAC.



Fonte: Adaptado de Rouquerol *et al.* (1999)

De acordo com Schmal (2013), a isoterma do tipo I representa um sistema composto de sólidos microporosos ou uma adsorção química, caracterizando-se por atingir a saturação à baixas pressões relativas, resultando na formação de uma monocamada completa. Os demais tipos de isotermas (II a VI) ocorrem quando há a fisisorção. Nas do tipo II e III é perceptível nos gráficos correspondentes da Figura 3, que as quantidades adsorvidas tendem ao infinito quando a pressão relativa tende a um ($P/P_0 \rightarrow 1$), o que caracteriza uma adsorção física em múltiplas camadas sobrepostas, típicas de sólidos não porosos ou macroporosos. As isotermas IV e V são, respectivamente, as isotermas II e III, quando os sólidos apresentam macro ou mesoporos, apresentando uma quantidade adsorvida finita, correspondendo ao enchimento dos respectivos poros. Por fim, a isoterma do tipo VI representa uma adsorção física multicamada em superfícies sólidas uniformes e não porosas, caracterizando uma adsorção em degraus, camada a camada.

Dantas (2009) e Foo e Hameed (2010) apresentam alguns modelos matemáticos de isotermas de adsorção que são utilizados para descrever os dados experimentais de equilíbrio de sistemas de adsorção de CO_2 em carvão ativado e zeólitas. Estes modelos são apresentados na Tabela 3:

Tabela 3-Modelos de isotermas de equilíbrio de adsorção.

Modelo de isoterma	Equação Matemática
Henry	$q_e = H \cdot P_e$ (1)
Langmuir	$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_{eq} \cdot P_e}{1 + K_{eq} \cdot P_e}$ (2)
Freundlich	$q_e = K_{eq} \cdot P_e^n$ (3)
Toth	$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_{eq} \cdot P_e}{\left[1 + (K_{eq} \cdot P_e)^n\right]^{1/n}}$ (4)

Fonte: Adaptado de Dantas (2009)

Sendo q_e a quantidade do adsorbato na fase sólida em equilíbrio com a fase fluida a uma dada pressão; q_{\max} a capacidade máxima de adsorção; K_{eq} a constante de equilíbrio de adsorção; P_e a pressão de equilíbrio do sistema adsortivo; H o parâmetro do modelo de Henry; n o parâmetro do modelo de Freundlich.

A Equação 1, comumente conhecida como isoterma da lei de Henry, é aplicada em sistemas de adsorção de superfícies homogêneas e regulares, em baixas concentrações de adsorbato e pressões relativas baixas. O modelo assume a forma linear, o que implica dizer que a quantidade adsorvida é diretamente proporcional à pressão relativa do sistema, sendo o Parâmetro “ H ” a constante de Henry, e que o adsorbato assume um comportamento de gás ideal entre as fases em equilíbrio. O aumento gradativo da pressão e principalmente da concentração do adsorbato, proporcionam um maior grau de interação fluido/sólido, resultando em uma abrangente saturação dos sítios do adsorvente, o que torna a isoterma linear de Henry limitada para o ajuste destas condições, necessitando, então, o uso de modelos de isotermas mais robustos, como os não-lineares (ARIAS *et al.*, 2009; DANTAS, 2009).

O primeiro modelo de isoterma não-linear foi proposto por Langmuir em 1918. A isoterma de Langmuir (Equação 2), leva em consideração que a adsorção ocorre em monocamada em uma superfície com número definido de sítios, sendo conveniente para processos de adsorção química (Isoterma do tipo I). Além disto, este modelo também segue as

premissas que a superfície do adsorbato é homogênea; as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras e que cada sítio do adsorvente só pode acomodar apenas uma única molécula, o que torna, deste ponto de vista, uma isoterma ideal, sendo limitado em algumas condições empíricas (DO, 1998).

O primeiro modelo com características empíricas utilizado para equacionar os dados de equilíbrio de adsorção foi proposto por Freundlich. Esta isoterma (Equação 3), é comumente aplicada em sistemas não ideais, e parte do pressuposto de que a adsorção ocorre em multicamadas, sendo conveniente para descrever um processo adsortivo em uma superfície heterogênea, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para representar os diversos tipos de sítios disponíveis, dotados de diferentes energias adsortivas. O termo que representa a heterogeneidade da superfície neste modelo é o parâmetro “n” (NASCIMENTO, 2014).

A isoterma de Toth (Equação 4), também se constitui em um modelo empírico, que foi originalmente derivado de um estudo de equilíbrio de adsorção sólido-gás proposto por Toth em 1971. Esse modelo de isoterma, também considera que a adsorção ocorre em superfícies heterogêneas e surge para corrigir algumas limitações de isotermas clássicas, a exemplo a de Freundlich, que não é válida nas faixas de baixa e alta pressão que o sistema adsortivo é submetido. O parâmetro “n” também representa a heterogeneidade da superfície, sendo que quando este parâmetro for igual a 1, a isoterma de Toth se reduz à famosa equação de Langmuir. Portanto, quão maior for o desvio do valor deste parâmetro da unidade, considera-se que a superfície do sólido é mais heterogênea (DO, 1998; BONOMO, 2005).

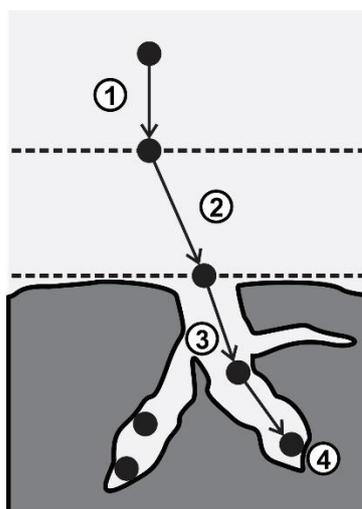
3.3.2- Cinética de adsorção

Havendo necessidade de se projetar um sistema adsortivo, deve-se conhecer informações adicionais juntos ao mecanismo de equilíbrio de adsorção. Estas informações necessárias são referentes à cinética de adsorção (DO, 1998).

O mecanismo cinético de adsorção é definido como a taxa de remoção de um determinado componente presente em uma fase fluida em função do tempo, através do fenômeno de difusão molecular. Para Dantas (2009), este processo de transferência de massa procede das regiões das superfícies dos poros para as camadas mais internas do adsorvente por meio de quatro processos ilustrados na Figura 4.

- 1) **Transporte do adsorbato sobre a solução**- envolve os movimentos do adsorbato sobre a fase fluida até a camada limite do adsorvente;
- 2) **Difusão externa**- compreende a taxa de transferência das moléculas de adsorbato da fase fluida para a superfície do adsorvente, por meio de uma camada de fluido que engloba a partícula;
- 3) **Difusão nos poros (interna)**- corresponde à passagem das moléculas do fluido para o interior dos poros;
- 4) **Adsorção**- retenção do adsorbato em um sítio disponível do adsorvente.

Figura 4-Mecanismos cinéticos de adsorção.



Fonte- Adaptado de Dantas (2009)

Os mecanismos cinéticos de adsorção podem ser afetados por diversos fatores, refletindo conseqüentemente na velocidade de adsorção. Nascimento (2014) lista os principais como sendo: pH do meio (caso seja aquoso), temperatura, tempo de contato e características texturais do adsorvente (distribuição do tamanho dos poros). Outro fator que foi evidenciado no estudo de Spinelli *et al.* (2005), é o excesso da concentração do adsorbato, que pode ocasionar a rápida saturação dos poros limitando a avaliação dos perfis cinéticos do fenômeno de adsorção.

Além do excesso da concentração de adsorbato, o adsorvente também pode apresentar uma elevada ou uma baixa afinidade com a superfície porosa em questão e ocasionar uma cinética de adsorção muito rápida ou muito lenta. A velocidade cinética de adsorção é apresentada por Álvarez-Gutiérrez *et al.* (2017) como uma das propriedades mais críticas na escolha de um bom adsorvente no estudo da separação de CO₂, uma vez que, todo o custo

associado ao tempo de residência para conclusão do processo de adsorção deste gás, e consequentemente o dimensionamento da coluna em leito fixo necessária está intrinsicamente ligado com a taxa de adsorção.

Logo, para compreensão destes mecanismos cinéticos que viabilizam prever o passo da taxa de adsorção, são utilizados alguns modelos matemáticos. Shiue *et al.* (2017), modelaram subsequentemente os dados experimentais fazendo-se o uso dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, na avaliação do perfil cinético de adsorção de CO₂ em carvão ativado.

a) Modelo de pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira foi o modelo matemático pioneiro no estudo cinético do fenômeno de adsorção, apresentado por Lagergren em 1898. Segundo Sing e Kumar (2016), este modelo cinético, apresentado pela Equação 5, pressupõe que a taxa de adsorção é diretamente proporcional à quantidade de sítios ativos presentes ao longo da superfície porosa do adsorvente, frequentemente utilizado na adsorção em fase líquida.

De acordo Álvarez-com Gutiérrez *et al.* (2017), este modelo também prevê a adsorção física de CO₂ em sólidos porosos como o carvão ativado, conseguindo representar uma interação reversível entre adsorvente/adsorbato.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (5)$$

Sendo q_e e q_t (mg g⁻¹) as quantidades de CO₂ adsorvido no equilíbrio e no tempo “t”, respectivamente; k_1 (s⁻¹) a constante da taxa de adsorção de primeira ordem.

Integrando-se a Equação 5 e considerando-se as condições de contorno: $q_t=0$ quando $t=0$ e $q_t=q_e$ quando $t \rightarrow \infty$, a mesma pode ser expressa na forma não linear:

$$q_t = q_e (1 - \exp(-k_1 t)) \quad (6)$$

b) Modelo de pseudo-segunda ordem

Além do modelo de pseudo-primeira ordem, o modelo de pseudo-segunda ordem também é bastante citado na literatura para modelagem dos dados cinéticos da adsorção de CO₂ em carvão ativado.

Este modelo cinético (Equação 7), foi apresentado por Blanchard *et al.* (1984) para avaliação do perfil cinético da remoção de metais pesados em zeólitas, pressupondo que a taxa de adsorção é proporcional ao quadrado do número de sítios disponíveis ao longo da superfície porosa do adsorvente. Em estudos de adsorção de CO₂ por sólidos porosos, o modelo de pseudo-segunda ordem tem-se mostrado bastante adequado para prever a adsorção deste gás baseado em interações químicas, onde sua premissa, remete que a interação adsorvente/adsorbato é ocasionada pela forte ligação de moléculas de CO₂ à superfície do carvão ativado (SING e KUMAR, 2016; ÁLVAREZ- GUTIÉRREZ *et al.* 2017).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

Sendo k_2 (mg g⁻¹ s⁻¹) a constante da taxa de adsorção de segunda ordem.

Integrando-se a Equação 7 e adotando-se as mesmas condições de contorno apresentadas anteriormente ao modelo de pseudo-primeira ordem, tem-se:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (8)$$

3.3.3- Adsorção em leito fixo

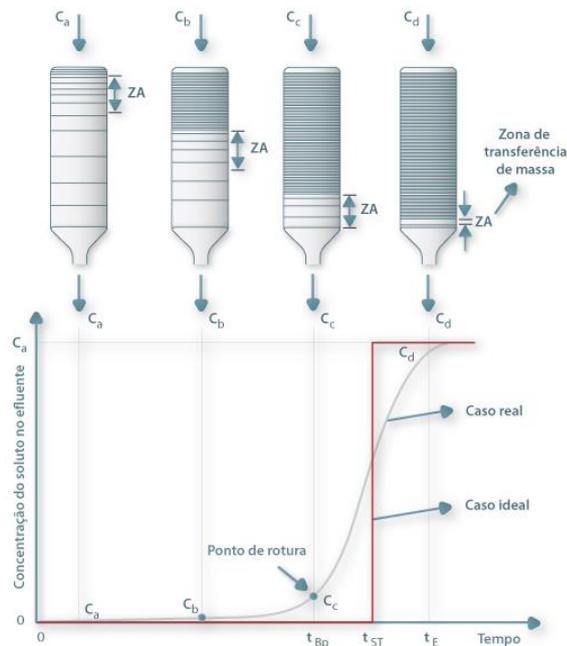
Um sistema de adsorção em leito fixo é composto basicamente por uma coluna em que as partículas do adsorvente são colocadas em contato com a corrente fluida a ser tratada, onde ocorre a transferência do adsorbato da fase gasosa para fase sólida, podendo operar no modo estático (batelada) ou dinâmico (contínuo).

Um dos métodos estáticos existentes é o volumétrico, no qual o adsorvente é colocado no espaço morto de volume conhecido (leito fixo), em contato com uma quantidade definida de adsorbato. O equilíbrio é evidenciado quando a pressão do gás no sistema atinge um valor constante, onde a quantidade que foi adsorvida pode ser calculada a partir das leis dos gases (SCHAEFER, 1991). Uma série de procedimentos permitem medições estáticas em um sistema de leito fixo, incluindo desde manômetros analógicos, até instrumentação mais sofisticada, a exemplo dos transmissores de pressão com aquisição *online* de dados.

Já quando se estuda o processo de adsorção dinâmica em leito fixo, o comportamento no interior da coluna baseia-se nas zonas de transferência de massa (ZTM) (NASCIMENTO, 2014).

As ZTM são compreendidas como as porções espaciais do leito onde os adsorbatos presentes na corrente fluida de alimentação são transferidos para a superfície do adsorvente. A avaliação da forma destas zonas pode ser realizada através das curvas de ruptura (Figura 5), que representam o comportamento de adsorção contínua em uma coluna de leito fixo, durante o tempo transcorrido até a saturação total do leito, estudado por meio do monitoramento da concentração de soluto na saída da coluna em função do tempo ou volume da corrente gasosa. Sendo assim, através de uma curva de ruptura também se torna possível obter a capacidade de equilíbrio de adsorção, similarmente, ao que se obtém por meio de uma isoterma nos processos de adsorção estática (GEANKOPLIS, 1993).

Figura 5-Curva de ruptura em leito fixo.



Fonte- Carpiné (2011)

Quando se inicia o processo de adsorção em leito fixo, o adsorvente é submetido a uma alta concentração de adsorbato presente na corrente gasosa a ser tratada, que idealmente é a região de maior transferência de massa, e a ZTM tem um comportamento linear, refletindo-se na imediata elevação da concentração do efluente que se iguala à do afluente à coluna. Na prática, a zona de transferência de massa assume um perfil curvilíneo como pode ser evidenciado na Figura 5, o que remete que o estabelecimento destas se dá de forma gradativa ao longo do tempo, em função das resistências ao processo de transferência de massa existentes, ocasionadas pela vazão do efluente, filme gasoso entre a vizinhança das partículas e a temperatura (NAJA e VOLESKY, 2006).

A zona de saturação parcial se move ao longo da coluna no mesmo sentido do fluxo de entrada da corrente gasosa, o que a torna dependente da vazão de alimentação, das taxas de transferência de massa intrapartícula e da capacidade do adsorvente. Quando a ZTM se aproxima da saída do leito, a concentração de adsorbato na corrente gasosa aumenta de forma gradativa, iniciando o preenchimento dos poros da superfície sólida. O ponto de ruptura, ilustrado na Figura 5, corresponde ao instante em que o soluto é detectado na saída da coluna, dando indícios de que a saturação do leito é iminente (NASCIMENTO, 2014; CARPINÉ, 2011).

Segundo Dantas (2009), a capacidade de equilíbrio ou máxima de adsorção, consiste na relação da quantidade de massa de adsorbato que é adsorvida por massa de adsorvente, e esta variável é função da concentração de entrada na coluna de leito fixo, conforme a Equação 9:

$$q_e = \frac{C_0 \cdot Q_0 \cdot t_{ads}}{(V - \varepsilon V) \rho_{ads}} \quad (9)$$

Sendo q_e a capacidade de equilíbrio de adsorção; C_0 a concentração inicial de adsorbato; Q_0 a vazão volumétrica de alimentação da coluna; t_{ads} o tempo de adsorção; V o volume do leito; ε a porosidade do leito; ρ_{ads} a densidade real do adsorvente.

Ainda segundo Dantas (2009), t_{ads} consiste na diferença entre o tempo estequiométrico e o tempo de passagem pela coluna (Equação 10). O tempo estequiométrico está relacionado com a capacidade de saturação do leito, e equivale ao tempo necessário para que a concentração do efluente se iguale à do afluente à coluna (Equação 11). Já o tempo de passagem é a razão entre a altura do leito (L) pela velocidade do fluido (v) (Equação 12).

$$t_{ads} = t_{est} - t_{pass} \quad (10)$$

$$t_{est} = \int_0^{\infty} \frac{Q(t)}{Q_0} \left(1 - \frac{C}{C_0} \right) dt \quad (11)$$

$$t_{pass} = \frac{L}{v} \quad (12)$$

Substituindo-se a Equação 10 na Equação 9, tem-se a capacidade de equilíbrio ou máxima de adsorção em leito fixo sob regime contínuo, representada na Equação 13.

$$q_e = \frac{1}{\rho_{ads}} \left(\frac{C_0 \cdot Q_0 \cdot t_{est}}{(V - \varepsilon V)} - \frac{C_0 \varepsilon}{(1 - \varepsilon)} \right) \quad (13)$$

3.4- Adsorventes

O processo de seleção do adsorvente a ser utilizado, caracteriza-se como uma etapa de suma importância para alcançar uma satisfatória adsorção. Como foi visto anteriormente, o fenômeno de separação por adsorção apresenta o mecanismo estérico, que está relacionado com a extensão e a forma da estrutura porosa do adsorvente, o que pode influenciar diretamente na taxa e na capacidade de adsorção.

Um adsorvente com elevada capacidade adsorptiva mas com uma cinética lenta, reflete que as moléculas de adsorbato levam muito tempo para penetrar no interior dos sítios, o que ocasiona um longo tempo de permanência da corrente fluida a ser tratada em uma coluna de leito fixo. Por outro lado, um adsorvente com uma cinética rápida e baixa capacidade de adsorção também não é uma boa escolha, visto que necessitaria de muito adsorvente para se obter um conjunto de dados. Sendo assim, um bom adsorvente deve conter uma estrutura porosa que proporcione um bom desempenho nos mecanismos cinéticos e de equilíbrio, implicando que o sólido deve apresentar uma elevada área superficial composta de poros de tamanhos diferentes. A IUPAC classifica o tamanho dos poros em: microporos (0 a 2 nm); mesoporos (2 a 50 nm); macroporos (50 a 7500 nm) e megaporos (> 7500 nm) (DO, 1998).

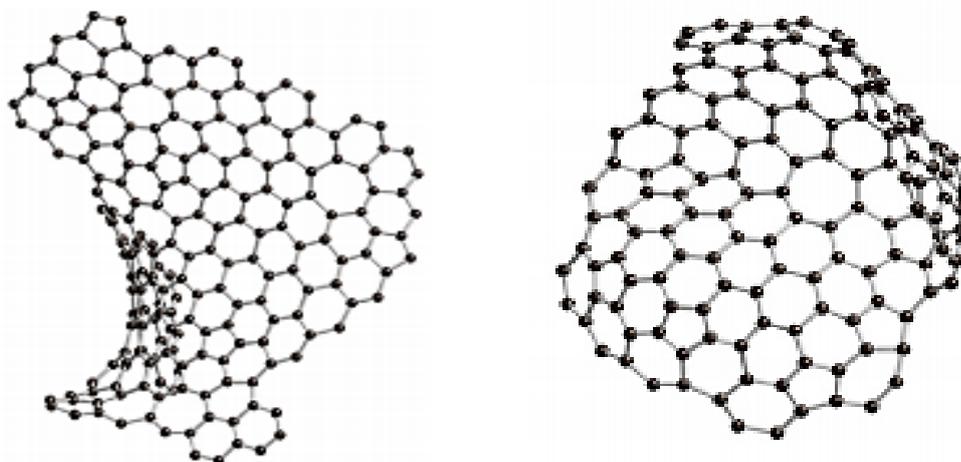
Há na literatura a descrição detalhada de diversos materiais que são comercializados como adsorventes que satisfazem os mecanismos aqui apresentados, e vem sendo aplicados em diversos setores da indústria, como: a petroquímica, química, biológica e de controle de poluentes. Dentre estes materiais destacam-se as zeólitas, aluminas, sílica gel e o carvão ativado.

3.4.1- Carvão ativado

O carvão ativado tem sido um dos adsorventes mais utilizados em processos de adsorção na atualidade, em todo mundo, em função da sua grande capacidade de adsorção de uma ampla gama de adsorbatos, a exemplo de: corantes têxteis, fenóis, metais pesados, poluentes orgânicos e inorgânicos (OLIVEIRA *et al.*, 2008). Alabadi *et al.* (2015) mostram que o carvão ativado também apresenta bastante eficiência para adsorção de CO₂, em virtude do favorável comportamento cinético e de sua grande capacidade regenerativa.

De acordo com Harris *et al.* (2008), o carvão ativado consiste em um material carbonáceo formado por uma estrutura em base grafítica microcristalina, agrupada de forma irregular com fragmentos curvos em anéis pentagonais e hexagonais, conforme é apresentado na Figura 6.

Figura 6-Imagens ilustrativas da estrutura do carvão ativado.



Fonte: Harris *et al.* (2008)

O aumento do diâmetro dos poros existentes na superfície do carvão ativado, bem como a formação de novos poros, resulta do processo de ativação, podendo esta ser química ou física. O processo de ativação química usualmente é realizado através da pirólise rápida de uma matéria prima impregnada com agentes desidratantes (ácido sulfúrico, ácido fosfórico ou hidróxido de potássio). O processo de pirólise rápida consiste na decomposição térmica da matéria orgânica na ausência de oxigênio em uma temperatura ótima de reação entre 400 a 600°C, o que permite a obtenção de biocarvões com elevado conteúdo de carbono quando se utiliza resíduos provenientes de biomassa como precursor. Nesse processo também é usualmente utilizado fluxo de N₂ para promover o arraste de gases não condensáveis gerados a

partir da queima da matéria orgânica (BROWN e WANG, 2017). Já a ativação física ou térmica envolve a utilização de agentes oxidantes (CO_2 ou vapor d'água), em temperaturas acima de 700°C (MACEDO *et al.*, 2006; LOPES *et al.*, 2013).

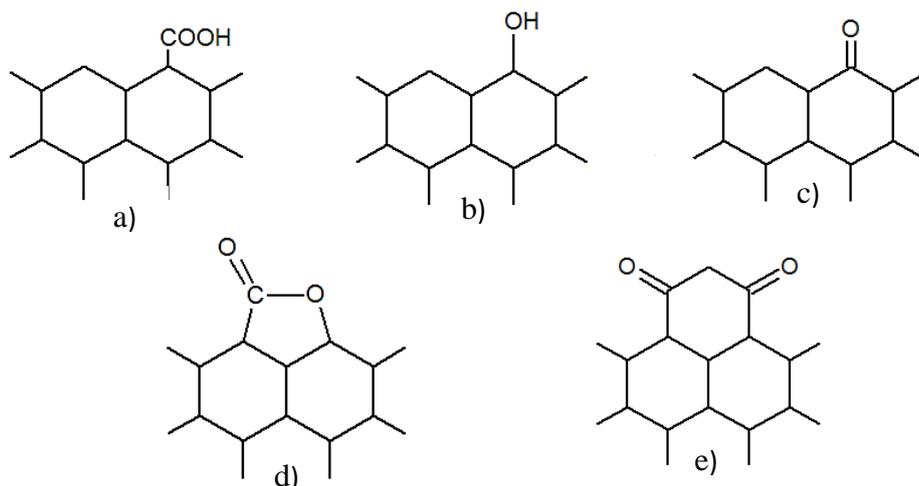
Há diversos materiais que podem ser utilizados como matéria-prima para síntese do carvão ativado comercial, porém tais materiais tem elevados custos industriais. Devido à grande versatilidade de ser sintetizado a partir de diversos precursores, nos últimos anos, em função da grande demanda por rotas de aproveitamento econômico/ecológico, muitos resíduos de biomassa têm sido utilizados para a síntese de biocarvões, a exemplo do: endocarpo de coco, casca de arroz, sabugo de milho, bagaço de cana-de-açúcar e casca de café (ROCHA *et al.*, 2012).

Na separação de dióxido de carbono de mistura gasosas (CO_2/CH_4) e em condições de pós-combustão, o carvão ativado produzido a partir de endocarpo do coco tem-se mostrado viável para uso como adsorvente, respectivamente, segundos os trabalhos de Vilella (2015) e Hauchhum e Mahanta (2014). Ainda segundo o estudo de Vilella (2015), foi evidenciado que o carvão ativado a partir do endocarpo de coco (*Cocos nucifera L.*) apresentou melhor seletividade e conseqüentemente maior capacidade de adsorção comparado ao coco de babaçu em baixas pressões (1 a 4,2 bar), mostrando-se um promissor material alternativo para realizar a separação do dióxido de carbono da mistura gasosa.

O conhecimento das características texturais e das propriedades físico-químicas do carvão ativado são considerados fatores primordiais para entender o fenômeno de adsorção, uma vez que, podem influenciar diretamente na capacidade adsortiva, como apresentado anteriormente (NASCIMENTO, 2014).

A superfície do carvão ativado pode acomodar elementos como oxigênio, hidrogênio e nitrogênio na forma de grupos funcionais, oriundos do processo de ativação. Em sua grande parte, a interface sólida, é predominantemente composta por grupos funcionais oxigenados, apresentados na Figura 7, tais como: a) ácidos carboxílicos; b) grupos hidroxilas (quando associados a cadeias aromáticas conferem caráter fenólico); c) carbonilas; d) lactonas; e) quinonas. Dentre estes grupos, somente os três últimos são básicos, o que confere à superfície do carvão características químicas diferentes frente à acidez ou à basicidade, o que pode influenciar diretamente na adsorção de um gás ácido, a exemplo do CO_2 (BOEHM, 2002; BOEHM, 1994).

Figura 7-Estruturas moleculares dos grupos orgânicos presentes na superfície do carvão ativado.



Fonte: Adaptado de Boehm (1994).

Percebe-se, em alguns trabalhos da literatura, que a presença e a distribuição destes grupos funcionais são variantes para cada carvão, bem como as características texturais e os tipos de poros característicos. Estas propriedades são dependentes da natureza do precursor e das condições de ativação utilizadas, o que torna necessária a investigação e caracterização por meio de alguns métodos analíticos instrumentais.

A espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é comumente utilizada no estudo de adsorção para realização da análise qualitativa da superfície do carvão ativado, no que se refere, à identificação dos tipos de grupos funcionais presentes na interface sólida. Esta técnica fundamenta-se no processo quantizado de absorção, ao qual, são absorvidas as frequências de radiações dos movimentos vibracionais de estiramento e dobramento das ligações ativas no infravermelho. Nem todas as ligações conseguem absorver radiação no infravermelho, a exemplo das ligações simétricas de moléculas como Cl_2 . Para que ocorra transferência de energia destas radiações, as ligações devem apresentar momentos de dipolo elétrico variantes, o que justifica a rápida detecção de moléculas covalentes característicos de certos grupos funcionais (PAVIA *et al.*, 2010).

A espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) vem sendo utilizada há mais de meio século para identificação de elementos químicos constituintes da superfície do carvão ativado. Desde que começou a ser usada, esta técnica é aplicada de modo não destrutivo, o que permite uma análise quali-quantitativa sem danificação do adsorvente. O seu princípio dá-se pela emissão de feixes de raios X sobre o adsorvente, o que proporciona transições eletrônicas dentre os orbitais atômicos dos elementos, ocasionando a emissão parcial destas radiações de

energia específica para cada espécie atômica, permitindo a sua identificação. Já a intensidade de emissão destas radiações eletromagnéticas permite determinar a concentração dos elementos químicos na amostra, geralmente expressas em percentuais mássicos (FERRETTI, 2009).

Para avaliação da estrutura morfológica do carvão ativado são realizadas as análises de micrografias obtidas por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

O microscópio eletrônico de varredura consiste em um dos mais versáteis equipamentos existentes para análise estrutural de superfícies sólidas, em função do seu caráter determinístico de obter informações instantâneas sobre a morfologia superficial dos adsorventes com uma alta resolução e representação tridimensional da amostra, resultado da profunda atuação de campo de análise. O princípio de funcionamento do MEV é a incidência de um fino feixe de elétrons para explorar a superfície do sólido de ponto a ponto, enviando o sinal do detector para uma tela catódica, cuja varredura é sincronizada com o feixe incidente inicial. Logo, as imagens obtidas da superfície do sólido, é resultado da interatividade do feixe de elétrons sobre a superfície sólida da amostra em análise (DEDAVID *et al.*, 2007).

Uma técnica usualmente aplicada para a caracterização textural do carvão ativado, consiste na adsorção de nitrogênio a 77 K, com base nos trabalhos propostos por Brunauer-Emmett-Teller (1938), o qual, permite avaliar a área superficial e o volume de poros do sólido. A técnica de BET, baseia-se nos mesmos mecanismos propostos por Langmuir, com a introdução da teoria de que uma monocamada é capaz de possuir sítios de adsorção que podem-se sobrepor com outras camadas de mesma capacidade (teoria da adsorção em multicamadas).

A partir do modelo de BET (Equação 14), é possível avaliar a quantidade necessária de nitrogênio para ocupar uma única monocamada, o que permite calcular a área específica do material (SANTANA *et al.*, 2012).

$$\frac{P}{V_a(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_o} \right) \quad (14)$$

Sendo P e P_o as pressões parciais na temperatura de adsorção; V_a o volume total de gás adsorvido; V_m o volume da monocamada do adsorbato; C a constante de BET.

A Equação 14 representa a forma linearizada do modelo de BET, tornando-se possível calcular o volume da monocamada de gás adsorvido e a constante de BET, pelo coeficiente angular e linear, respectivamente, obtendo-se, então, a área específica do adsorvente por meio da Equação 15:

$$S_{BET} = \frac{V_m \sigma N_A}{m V_o} \quad (15)$$

Sendo S_{BET} a área específica do material; σ a área ocupada por uma molécula de adsorbato ($1,6 \times 10^{-20}$ para o nitrogênio); N_A o número de Avogrado; m a massa de adsorbato; V_o o volume molar do gás.

Outro parâmetro de suma importância a ser considerado a respeito do adsorvente consiste na definição das condições de regeneração do mesmo, haja visto que esta característica confere ao processo de captura de CO_2 por adsorção uma maior viabilidade ante aos demais processos, como visto anteriormente. De acordo com Pellareno *et al.* (2009), o processo de regeneração do carvão ativado após a adsorção de CO_2 pode ser realizada basicamente por modulação de pressão do sistema ou aplicando um tratamento térmico sobre a superfície porosa.

Quando o processo regenerativo é realizado por meio de tratamento térmico, torna-se necessário investigar a faixa de temperatura regenerativa por meio de técnicas de análise térmica, visto que, foi constatado por Radic *et al.* (2017) que em condições de altas temperaturas, a capacidade do carvão ativado produzido a partir de endocarpo de coco foi comprometida em recuperar a sua capacidade adsorptiva para o reuso, reflexo da alta temperatura na eficiência regenerativa das cadeias carbônicas.

As técnicas amplamente utilizadas para avaliação térmica de materiais são as análises de termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e a análise térmica diferencial (DTA), cujos resultados podem ser representados na forma de curvas em um mesmo plano, sendo uma para cada análise, graças ao uso de equipamentos multifuncionais modernos (IONASHIRO e GIOLITO, 2004).

Ainda segundo Ionashiro e Giolito (2004), a TG é a técnica termoanalítica que monitora continuamente a perda ou a agregação de massa em uma dada amostra em função da temperatura ou do tempo, representadas graficamente por “degraus”, enquanto a DTG corresponde à derivada primeira da TG, onde são registradas continuamente a taxa de variação da massa em função da temperatura ou do tempo, delineando áreas proporcionais às variações de massa da amostra, representadas graficamente por bandas.

Já a análise térmica diferencial (DTA) é a técnica que determina a diferença entre as temperaturas da amostra e de um material de referência, enquanto são submetidas a uma alteração de temperatura programada. Por meio desta técnica pode-se inferir os efeitos de calor associado a fenômenos físicos (mudanças de fase) ou químicos (reações químicas), sendo estes eventos apresentados graficamente em forma de bandas, sendo os ascendentes associados a eventos exotérmicos, como cristalização e oxidação, e os descendentes efeitos endotérmicos, como mudanças de fase, desidratação e certas reações de decomposição (IONASHIRO e GIOLITO, 1980; IONASHIRO e GIOLITO , 2004; SILVA *et al.* 2007; BROWN e GALLAGHER, 1998).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são apresentadas as metodologias de síntese e caracterização do carvão ativado obtido a partir da pirólise rápida do endocarpo de coco (*Cocos nucifera L.*), assim como a descrição da aparelhagem experimental do sistema de adsorção em leito fixo e os respectivos métodos para execução dos ensaios de adsorção.

As atividades foram realizadas nos Laboratórios de Química Industrial (LQI) e de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais (LDCMat), ambos localizados no Departamento de Engenharia Química, bem como nos Laboratórios de Tecnologia Cerâmica (LTC) e de Controle da Poluição Atmosférica (LCPA), situados respectivamente, no Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais e no Departamento de Engenharia Ambiental, da Universidade Federal de Sergipe (UFS).

4.1- Síntese e Caracterização do Carvão Ativado

Os subtópicos a seguir, apresentam as respectivas metodologias que foram devidamente aplicadas para processo de síntese e caracterização do carvão ativado de endocarpo de coco (*Cocos nucifera L.*).

4.1.1- Obtenção e preparo da matéria-prima

O adsorvente selecionado para este trabalho foi sintetizado a partir do endocarpo de coco (*Cocos nucifera L.*), tendo sido a matéria-prima obtida no comércio local (lanchonetes, padarias e indústrias de processamento de coco) das cidades de Nossa Senhora das Dores e Boquim, Sergipe.

A princípio, o endocarpo passou por uma limpeza manual para retirada de fibras e resíduos de polpa, em seguida foram lavadas em água corrente, trituradas e secas em estufa, a 80 °C, por 1 hora, para evitar a proliferação de fungos na superfície, vide Figura 8.

Figura 8-Endocarpo do coco para produção de carvão ativado.

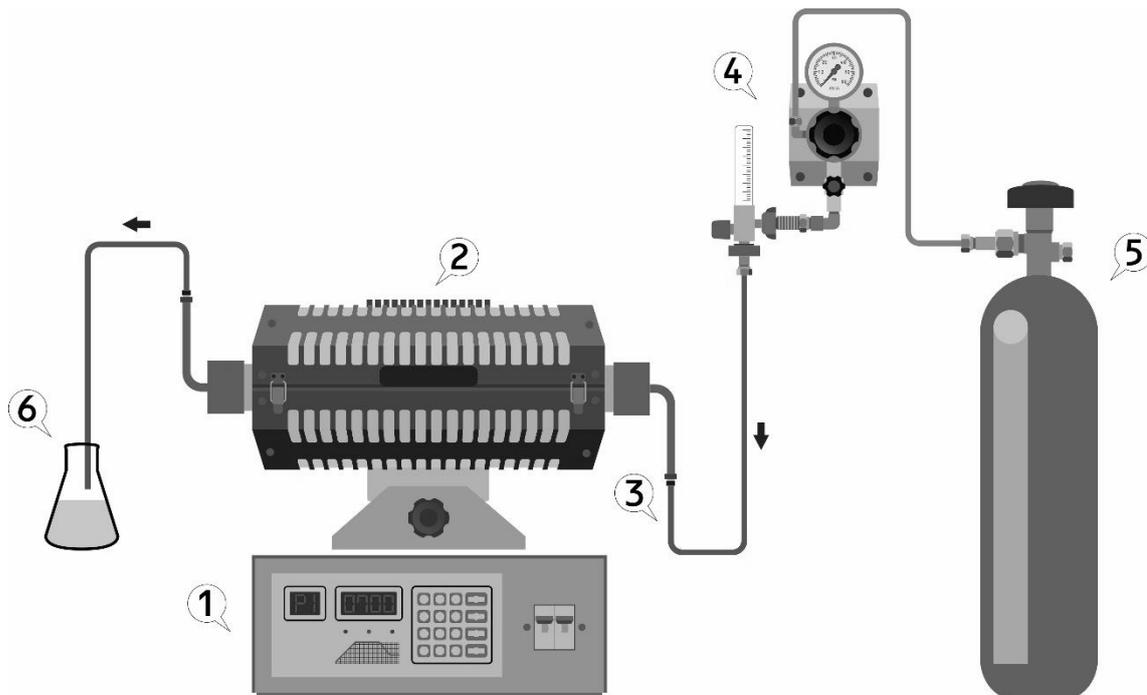


4.1.2- Impregnação e carbonização

No processo de impregnação foi utilizado como agente ativante o ácido fosfórico a 85%, na razão mássica de 1:3 [200 g de endocarpo para 300 mL de ácido fosfórico (600 g)], proporção suficiente para que toda massa de endocarpo ficasse imersa, com base no trabalho de Haimour e Emeish (2006). Em seguida, a mistura foi aquecida à temperatura de 80°C durante 1 hora sob agitação, afim de promover maior ação do agente ativante sobre a superfície do endocarpo. Por fim, a massa de endocarpo impregnada foi filtrada e seca em estufa, 80°C, durante 24 horas.

Após a secagem, o endocarpo foi pirolisado em forno de calcinação (Figura 9), a 700°C, durante 1 hora, com taxa de aquecimento de 25°C/min e fluxo de nitrogênio de 1 L/min, para preservar a atmosfera inerte, condições estas, baseadas também do trabalho de Haimour e Emeish (2006). Finda a calcinação, o carvão ativado foi resfriado e lavado com água destilada até pH constante.

Figura 9-Forno de calcinação utilizado para síntese do carvão ativado.



Legenda: (1) Fonte de alimentação do forno com programação de temperatura; (2) Forno de calcinação; (3) Mangueira para conexões de 1/4" NPT; (4) Conjunto formado por válvula reguladora de pressão marca UMF e rotâmetro de marca Protec com faixa de medição de 0 a 15 L/min; (5) Cilindro de N₂; (6) Recipiente contendo solução alcalina para neutralização de gases.

4.1.3- Cálculo do rendimento

Após o processo de lavagem, o carvão ativado foi seco em estufa a 105°C durante 2 horas e estocado em dessecador para evitar o contato com a umidade do ambiente. Em seguida, uma amostra foi devidamente pesada para o cálculo do rendimento do carvão produzido, fazendo-se o uso da Equação 16.

$$R_c(\%) = \frac{m_{\text{carvão}}}{m_{\text{matéria-prima}}} \times 100 \quad (16)$$

Sendo $R_c(\%)$ o rendimento do carvão produzido; $m_{\text{carvão}}$ a massa do carvão produzido (g); $m_{\text{matéria-prima}}$ a massa de endocarpo de coco (g).

4.1.4- Teor de umidade do carvão ativado

A determinação do teor de umidade do carvão ativado foi realizada seguindo-se a norma da *American Society for Testing and Materials*, método ASTM D 2867-04. Os testes foram realizados em triplicata, utilizando-se três amostras de 5,0 g do carvão em três béqueres de massa previamente conhecida, anotando-se as respectivas massas das amostras, dos béqueres e do conjunto. Os béqueres com as amostras foram levados à estufa, à temperatura de 150°C, por 3 horas; em seguida, foram resfriadas em dessecador, até atingirem a temperatura ambiente e novamente pesadas para o cálculo do teor de umidade, através da Equação 17.

$$TU(\%) = \frac{(C-D)}{(C-B)} \times 100 \quad (17)$$

Sendo $TU(\%)$ o teor de umidade do carvão produzido; B a massa do recipiente (g); C a massa do recipiente com a amostra antes da secagem (g); D a massa do recipiente com a amostra após a secagem (g).

4.1.5- Determinação do teor de cinzas

O teor de cinzas do endocarpo de coco determina a perda de matéria orgânica do material após ser submetida ao processo de calcinação, permitindo estabelecer a quantidade de matéria inorgânica presente na matéria-prima.

Foram pesados cerca de 5 g do endocarpo do coco e transferidos para um cadinho de porcelana sem tampa, com massa previamente conhecida. O cadinho contendo a amostra foi levado à mufla para calcinação, a 900°C, por 1 hora, findo o qual as cinzas foram colocadas em dessecador para resfriar e, em seguida, foi medida sua massa. O teor de cinzas então foi calculado a partir da Equação 18.

$$Cz(\%) = \frac{R}{m_{Ca}} \times 100 \quad (18)$$

Sendo $Cz(\%)$ o teor de cinzas; R a massa do resíduo da calcinação (g); m_{Ca} a massa de endocarpo de coco (g).

4.1.6- Determinação de grupos ácidos e básicos

A concentração de grupos ácidos e básicos do endocarpo de coco foram determinadas utilizando o método de Boehm. Este método titulométrico, é comumente utilizado para se obter informações quali-quantitativas de grupos com oxigênio presentes nos carvões ativados, fundamentando-se em reações de neutralização dos grupos básicos da superfície do carvão utilizando solução de HCl, e na neutralização seletiva dos grupos ácidos utilizando soluções básicas de diferentes forças, conforme segue: grupos carboxílico e lactônicos são neutralizados por solução de Na_2CO_3 ; grupos carboxílicos são neutralizados por solução de NaHCO_3 e os grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos são neutralizados por solução de NaOH (BOEHM, 2002).

Na realização do procedimento, foi pesado cerca de 0,25 g de carvão ativado em erlenmeyers de 250 mL, adicionando-se 50 mL da solução de NaOH (0,1 N), NaHCO_3 (0,1 N), Na_2CO_3 (0,1 N) e HCl (0,1 N). Em seguida, os erlenmeyers foram fechados com papel alumínio e colocados sobre agitação por 24 horas. Passado este período, foi retirada uma alíquota de 10 mL do erlenmeyer contendo a solução inicial de HCl, titulada com solução padrão de NaOH (0,1 N) e indicador fenolftaleína para determinação dos grupos básicos. Para obtenção dos grupos ácidos, foram retiradas alíquotas de 10 mL dos erlenmeyers contendo as soluções de NaOH, Na_2CO_3 e NaHCO_3 , adicionando-se, respectivamente, 10 mL, 15 mL e 20 mL de HCl, sendo posteriormente, aquecidas, resfriadas e tituladas com solução de NaOH (0,1 N) e indicador fenolftaleína. Para todas as amostras foi realizado também o respectivo ensaio em branco.

A quantidade de grupos ácidos e básicos foi calculada, fazendo-se o uso da Equação 19.

$$m_{eq} = V_t \frac{N_b (V_{am} - V_b)}{V_{al}} \times \frac{1}{m_{carvão}} \quad (19)$$

Sendo m_{eq} a quantidade de grupos básicos, carboxílicos, lactonados e fenólicos (meq g^{-1}); $m_{carvão}$ a massa do carvão ativado (g); V_t o volume total da solução (mL); N_b a concentração inicial de NaOH (N); $V_{am} - V_b$ a diferença dos volumes gastos de NaOH na titulação da amostra e do branco (mL); V_{al} o volume da alíquota (mL).

4.1.7- Análise por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise do carvão ativado por FTIR foi realizada utilizando-se um espectrômetro de marca Thermo Scientific, modelo Nicolet IS10. Para melhor leitura no equipamento foi utilizada a técnica da pastilha de KBr, confeccionada com a adição de cerca de 0,1 g do carvão em grau pulverulento a 1 g de KBr, prensando-se em seguida a mistura, até um acentuado grau de compactação. Os espectros foram medidos em uma faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 8 cm^{-1} e 64 varreduras (*scans*).

4.1.8- Análise por Fluorescência de raios X (FRX)

A análise do carvão ativado por fluorescência de raios X (FRX) foi executada no espectrômetro de fluorescência de raios X de marca Bruker S8, modelo Tiger 4 kW. Para leitura no equipamento, foi previamente preparada uma pastilha utilizando o ácido bórico (H_3BO_3) como agente inerte para promover a compactação. Foram pesados cerca de 1 g do carvão em grau pulverulento e misturados com 20 g de ácido bórico, devidamente homogeneizados em almofariz de ágata, de cuja mistura foram retirados cerca de 7 g para prensagem, até a formação de uma pastilha firme, a qual foi levada ao equipamento para análise.

4.1.9- Análise da Área Superficial e Distribuição de Tamanho de Poros (BET)

Na determinação das características da estrutura porosa do carvão ativado foi utilizado um medidor de área superficial, volume e distribuição de poros Micromeritics modelo ASAP 2020 para caracterização do adsorvente por adsorção de N_2 a 77 K, fundamentada no método proposto por Brunauer, Emmett e Teller (BET). As amostras foram inicialmente submetidas ao processo de degaseificação à vácuo, sob temperatura de 250°C, por aproximadamente 2 horas e, em seguida, analisadas em sete pontos com pressão relativa entre a faixa de 0,0463 a 0,3469.

4.1.10- Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As características morfológicas do carvão ativado, antes e após o processo de adsorção, foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras foram preparadas sobre placa de alumínio, utilizando abas adesivas de carbono dupla face, cobertas à vácuo com uma camada fina de ouro e analisadas em um microscópio eletrônico de varredura de marca Jeol modelo Carry Scope JCM-5700. A resolução nominal foi de 1000 e 3000 vezes e a voltagem de aceleração do feixe foi de 5 kV, condições estas, que possibilitaram melhor obtenção das micrografias das amostras.

4.1.11- Análises termoanalíticas (TG/DTG e DTA)

Por meio das análises termoanalíticas (TG/DTG e DTA) foi analisada a perda de massa do carvão sintetizado acompanhadas de possíveis transformações químicas e físicas em função da temperatura, utilizando uma termobalança de marca Shimadzu modelo DTG-60H. As amostras foram submetidas à carbonização sob fluxo de nitrogênio em uma faixa de temperatura pré-estabelecida, de 297,15 a 1173,15 K com rampa de aquecimento de 10 K/min, sendo possível avaliar a perda de massa do material mediante o aumento programado de temperatura.

4.1.12- Determinação da densidade real por picnometria com gás hélio

A massa específica real do carvão ativado foi determinada em um picnômetro a gás hélio de marca Micromeritics modelo AccuPyc II 1340. Essa técnica fundamenta-se na determinação do volume ocupado por um material poroso, variando-se a pressão de um gás em uma câmara de volume conhecido, comumente utilizando-se o hélio por ser um gás inerte e de fácil penetração nos poros, o que permite a determinação da densidade real do material com maior exatidão.

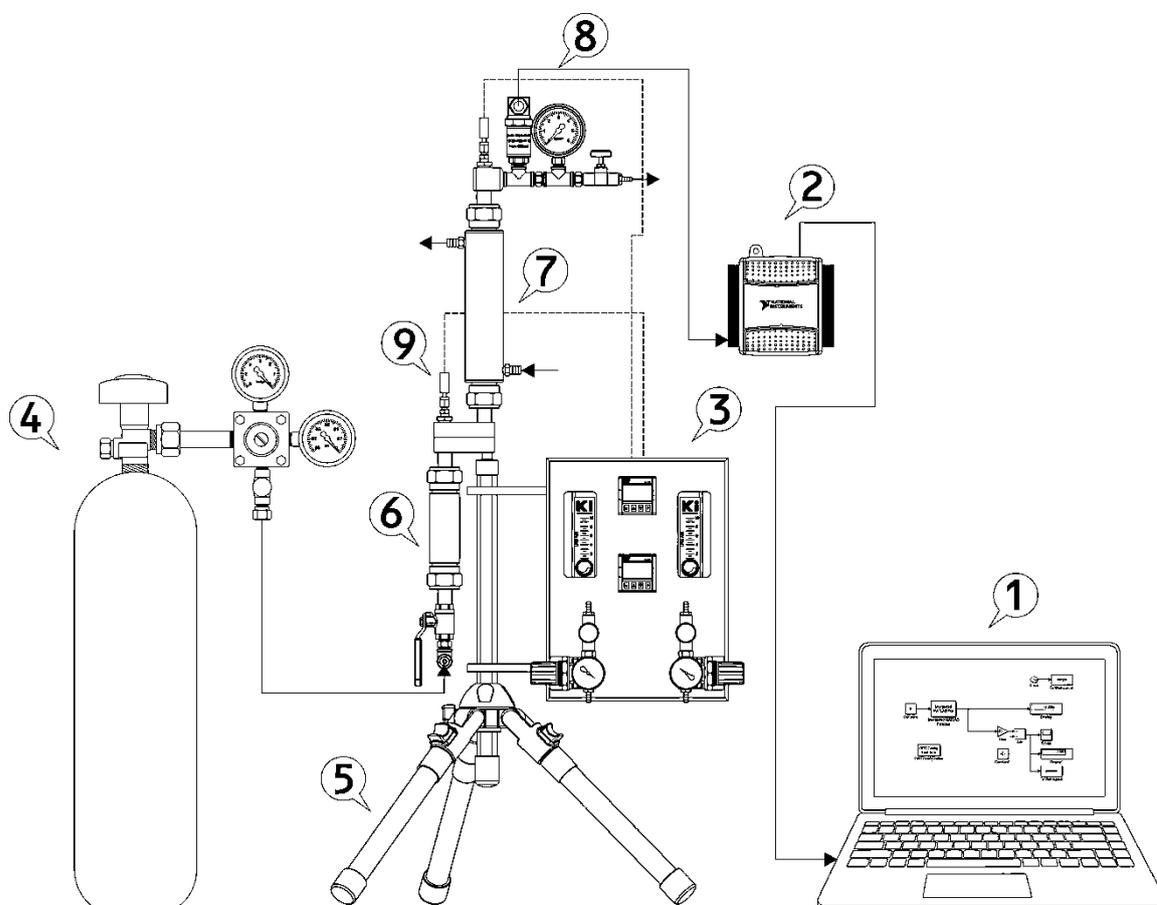
Para a realização do ensaio, foram transferidos cerca de 10 g de carvão ativado para a câmara de análise do equipamento; em seguida a amostra passou pelo processo de degaseificação, consistindo de repetidas purgas com gás hélio, para retirada de gases, impurezas e umidade, e finalmente a realização do ensaio.

4.2- Descrição do Sistema de Adsorção

O sistema de adsorção em leito fixo que foi utilizado para realização dos ensaios de adsorção estática, foi montado no Laboratório de Química Industrial (LQI) localizado no departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Sergipe (UFS). Merece especial destaque a colaboração do Laboratório de Nanotecnologia e Tecnologia Supercrítica, do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, Paraná, coordenado pelo Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho, que proporcionou a usinagem e montagem da coluna propriamente dita (item 7 da Figura 7).

Os respectivos acessórios e os equipamentos que formam o sistema são mostrados na Figura 10.

Figura 10-Esquema do sistema de adsorção de CO₂ em leito fixo.



Legenda: (1) Área de trabalho criada para aquisição dos dados no software Matlab/SIMULINK®; (2) Placa de aquisição de dados marca *National Instruments* modelo USB-6008; (3) Conjunto formado por um par de controladores de temperatura marca *Novus* modelo N 1030, de rotômetros marca *Dwyer* modelo MMA-23 com faixa de 0 a 10 L/min e de válvulas reguladoras de pressão marca *Parker* modelo 14R113FC com faixa de 0 a 10 bar, com a respectiva finalidade de indicação da temperatura do

reservatório e do leito de adsorção, controle da pressão de entrada e medição das vazões volumétrica de gases na entrada do sistema em fluxo contínuo; (4) Cilindro de CO₂ a 99 %, fornecido pela White Martins; (5) Tripé em aço inox; (6) Conjunto formado por válvula tipo agulha em latão 1/4” NPT e reservatório tipo “pulmão” em aço inox ANSI 304 com 2 cm de diâmetro interno, com a finalidade de promover um volume extra de CO₂ ao leito fixo de adsorção; (7) Coluna em aço inox (ANSI 304) com 2 cm de diâmetro interno e 25 cm de altura acoplado com uma camisa térmica com entrada e saída em espigões de 1/4” NPT para controle de temperatura do leito via banho termostático; (8) Conjunto formado por manômetro tipo Bourdon de marca ASTA com faixa de pressão de 0 a 10 bar, e transmissor de pressão marca Velki modelo VKP-011 com capacidade de medição de 0 a 20 bar; (9) PT-100 em aço inox marca Ecil 1/8” NPT, para medição da temperatura no leito e no reservatório.

4.2.1- Aquisição de dados

Para aquisição dos dados de pressão ao longo do tempo, foi utilizado um transmissor de pressão de marca Velki modelo VKP- 011, com faixa de medição de 0 a 20 bar, juntamente com um manômetro analógico de marca ASTA (0 a 10 bar) como referência de calibração na conversão de sinal do transmissor para a respectiva pressão manométrica indicada (itens 8 da Figura 10).

O transmissor de pressão foi ligado em uma entrada analógica “*Dev1*” (12-bits, 10k/s) de uma placa de aquisição de dados de marca National Instruments, modelo USB-6008 (item 2 da Figura 10), com a qual os *drivers* apresentaram uma boa comunicação, além da compatibilidade com o software MATLAB/Simulink[®]. Para a criação do sistema de coleta de dados foi utilizada a caixa de ferramenta de aquisição de dados (*data acquisition toolbox*) do Matlab, versão R20015B, 32 bits, aplicando os passos de inicialização e leitura do sinal enviado pelo transmissor de pressão (vide Figura 11).

No processo de inicialização, a comunicação entre o Matlab e a placa de aquisição foi realizada através da variável “*s*” por meio do comando “*daq.createSession*”. Em seguida, foi criado o canal para leitura dos valores por meio do comando “*addAnalogInputChannel*”, sendo “*ai0*” o canal de leitura criado no *Hardware* “*Dev1*” que leram os valores de voltagem do transmissor de pressão no intervalo de [-10,10].

Figura 11-Script do Matlab com os passos de inicialização e leitura do sinal do transmissor de pressão.

```
Iniciar.m

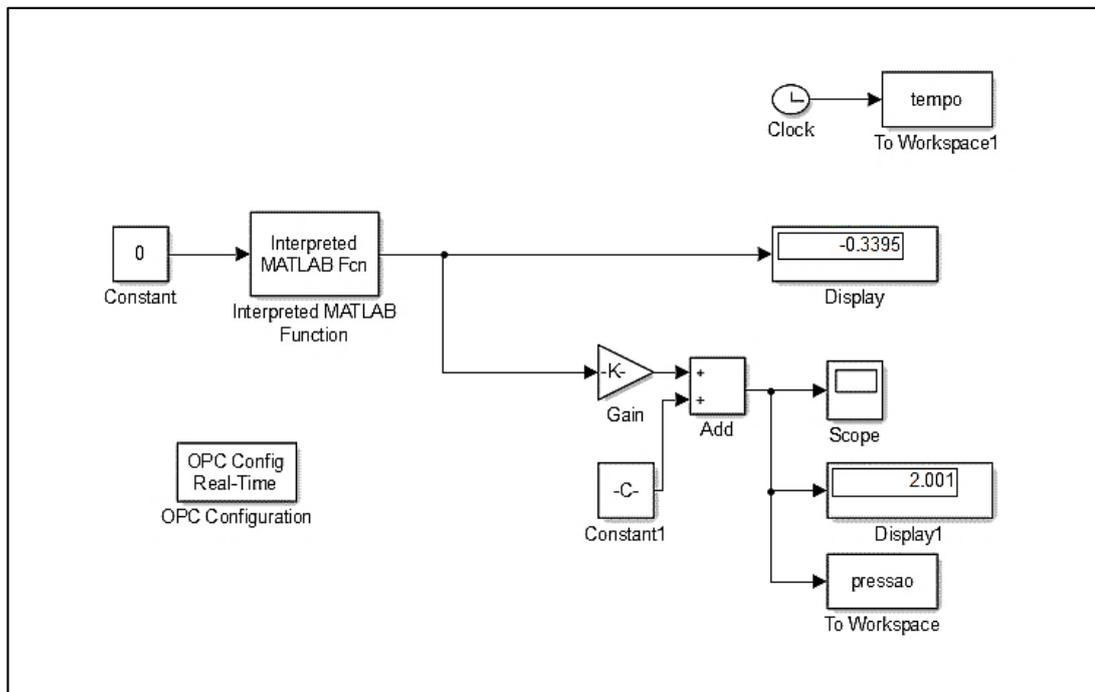
%Iniciar a aquisição
global s
s = daq.createSession('ni');
ch=addAnalogInputChannel(s,'Dev1','ai0','Voltage');
ch.Range=[-10,10];
```

Após configurada a seção de inicialização e leitura do sinal do transmissor de pressão, foi criada a área de trabalho no Simulink para exibição *online* dos valores. Para tal finalidade, foi utilizado o bloco "Interpret MATLAB function" (Figura 12), definindo nos parâmetros deste, a função e o tempo de amostragem.

Neste estudo, foi definida a função "in_out", onde o vetor linha de saída "dtout" foi configurado para ter um valor lido do canal de leitura "ai0", em um intervalo de 1 segundo.

O algoritmo "in_out" foi implementado no Matlab (Figura 13), nesse, os dados de sinal do transmissor de pressão da planta foram lidos por meio da função "inputSingleScan" e enviado ao Simulink na saída da função, exibidos no bloco "Display" (Figura 12).

Figura 12- Área de trabalho do Simulink utilizada para aquisição dos dados via transmissor de pressão.



Para conversão dos sinais de pressão do transmissor exibidos no “*Display*”, nos respectivos valores de pressões analógicas indicadas no manômetro, foram inseridos dois blocos: “*Gain*” e “*Constant1*” (Figura 12), os quais correspondem, respectivamente, aos valores do coeficiente angular e linear extraídos a partir de curvas de calibração, entre a pressão indicada no manômetro (bar) x sinal do transmissor de pressão (V), haja visto que, a relação de entrada e saída de um transmissor de pressão atende predominantemente a forma linear ($y=ax+b$).

As curvas de calibração foram obtidas pressurizando o sistema de adsorção de 0 até 4 bar, sendo que, a cada 0,2 bar, anotava-se o sinal do transmissor correspondente a pressão analógica indicada no manômetro. O procedimento se repetiu para o processo de despressurização (sentido descendente), para avaliar se houve diferença dos valores entre a saída e a mesma entrada do transmissor, no sentido em que o sinal foi aplicado (histerese). Os valores lançados nas curvas de calibração foram a média entre os valores obtidos em ambos os processos operacionais.

Por fim, os valores dos coeficientes angulares e lineares obtidos foram inseridos nos blocos “*Gain*” e “*Constant1*”, obtendo-se por conseguinte, os valores de pressão do sistema de adsorção lidos a cada segundo durante a operação do sistema, exibidos *online* no bloco “*Display1*” da Figura 12.

Figura 13-Script do Matlab com a programação da função “in_out” definida.

```
In_out.m  
  
function sai=in_out(e)  
global s  
dtout = inputSingleScan(s);  
sai=[dtout(1)];
```

4.3- Ensaios de Adsorção em Leito Fixo

4.3.1- Obtenção dos dados cinéticos e de equilíbrio

Os dados para construção das isotermas, bem como os dados cinéticos de adsorção, foram obtidas utilizando-se o método volumétrico estático apresentado por Sarker (2012), que consistiu em pressurizar a coluna de leito fixo contendo 2g de carvão ativado (4 a 9 mesh) previamente seco em estufa por 1 hora, a 110 °C, em contato com uma quantidade inicial de CO₂ determinada a partir da pressão inicial, a qual assumiu os seguintes valores, para os respectivos experimentos: 1,4; 1,8; 2,2; 2,6; 3,0; 3,4 bar, sob temperatura constante. Este método tornou possível avaliar a dinâmica da queda da pressão inicial aplicada no sistema até a pressão de equilíbrio, o que indicou a adsorção do gás pela massa de adsorvente, até a saturação.

Nas rotinas experimentais, a pressão de equilíbrio (P_e) foi determinada pela leitura do bloco de aquisição *online* da pressão do sistema no ponto estático, “*Display1*” (Figura 12), e a quantidade máxima de CO₂ adsorvida pelo carvão ativado (q_e) foi inferida através da relação da variação do número de mols de CO₂ livre entre o início do processo e o equilíbrio e a massa de adsorvente utilizada. Para isto, foi necessário inicialmente estabelecer o volume ocupado pelo CO₂ livre dentro da coluna, conforme a Equação 20:

$$V_d = V_t - V_s \quad (20)$$

Sendo V_d o volume ocupado pelo CO₂ na coluna; V_t o volume total do sistema (138,5471 cm³); V_s o volume ocupado pelo adsorvente.

O volume ocupado pelo adsorvente foi estabelecido por meio da Equação 21:

$$V_s = \frac{m_{ads}}{\rho_{ads}} \quad (21)$$

Sendo V_s o volume ocupado pelo adsorvente; m_{ads} a massa de adsorvente; ρ_{ads} a massa específica real do adsorvente.

Para o cálculo do número de mols no início do processo e no equilíbrio, foram utilizadas as Equações 22 e 23, respectivamente:

$$n_{\text{inicial}} = \frac{V_d}{(V_m)_{\text{inicial}}} \quad (22)$$

$$n_{\text{eq}} = \frac{V_d}{(V_m)_{\text{eq}}} \quad (23)$$

Sendo n_{inicial} o número de mols de CO₂ no início do processo; n_{eq} o número de mols de CO₂ no equilíbrio; V_d o volume ocupado pelo CO₂ na coluna; $(V_m)_{\text{inicial}}$ o volume específico do CO₂ no início do processo; $(V_m)_{\text{eq}}$ o volume específico de CO₂ no equilíbrio.

O volume específico do CO₂, tanto no início do processo como no equilíbrio, foi determinado via equação de estado virial truncada no segundo termo e as correlações de Pitzer para o cálculo do segundo coeficiente virial, B, em razão das baixas pressões utilizadas (1 a 5 bar), além do elevado grau de pureza do dióxido de carbono utilizado (SMITH *et. al*, 2007).

As referidas correlações são apresentadas a seguir:

$$B^0 = 0,083 - \frac{0,422}{T_r^{1,6}} \quad (24)$$

$$B^1 = 0,139 - \frac{0,172}{T_r^{4,2}} \quad (25)$$

$$B = \frac{RT_c}{P_c} \cdot (B^0 + \omega B^1) \quad (26)$$

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (27)$$

$$V_m = \frac{ZRT}{P} \quad (28)$$

Sendo T_r a temperatura reduzida; T_c a temperatura crítica; R a constante universal dos gases; P_c a pressão crítica; P a pressão inicial ou no equilíbrio; ω o fator acêntrico para o CO₂; Z o fator de compressibilidade; V_m o volume específico do CO₂ inicial ou no equilíbrio.

A variação do número de mols de CO₂, fornecida por meio das Equações 22 e 23, por sua vez, estabeleceu a quantidade real de CO₂ que foi adsorvida pelo carvão ativado, o que permitiu obter a massa de CO₂ adsorvida através da relação de números de mols pela massa molar do dióxido de carbono (40,1 g/mol).

Logo, a quantidade máxima de adsorção de CO₂ pelo carvão ativado foi obtida, fazendo-se o uso da Equação 29:

$$q_e = \frac{m_{CO_2ads}}{m_{ads}} \quad (29)$$

Sendo q_e a quantidade máxima adsorvida; m_{CO_2ads} a massa de CO₂ adsorvida; m_{ads} a massa de adsorvente.

4.3.2- Estimação dos parâmetros

Os parâmetros das isotermas e dos modelos cinéticos apresentados na seção 3.3.1 e 3.3.2 foram estimados utilizando-se o método numérico dos mínimos quadrados para minimização da função objetivo (Equação 30), por meio do software STATISTICA 8.0[®].

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^{NE} (y_i^e - y_i^m)^2 \quad (30)$$

Sendo NE o número de experimentos; y_i^e a variável dependente medida experimentalmente; y_i^m a variável dependente obtida pelo modelo matemático.

4.3.3- Ciclos de regeneração do carvão ativado

A capacidade regenerativa do carvão ativado produzido foi avaliada por meio de três ciclos de adsorção/dessorção. Os experimentos foram realizados em batelada, onde cerca de 2 g de carvão ativado impregnado com CO₂ foram regenerados por aquecimento em estufa, sob temperaturas de 125, 150 e 180 °C (definidas a partir das análises térmicas), durante o período de 1 hora. Findo o processo de regeneração, o carvão regenerado foi colocado novamente na coluna de adsorção com pressão inicial de 3 bar, à temperatura de 24 °C, repetindo-se o processo

três vezes para cada temperatura de regeneração. O percentual de remoção de CO₂ foi calculado fazendo-se o uso da Equação 31:

$$\text{Remoção(\%)} = \frac{(P_i - P_e)}{P_i} \times 100 \quad (31)$$

Sendo P_i a pressão inicial do sistema de adsorção; P_e a pressão de equilíbrio do sistema de adsorção.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos nos ensaios de caracterização da superfície do carvão ativado, bem como nos estudos das isoterms e da cinética de adsorção.

5.1- Caracterização superficial do carvão ativado

5.1.1- Caracterização física do carvão ativado

a) Umidade do carvão ativado, cinzas e densidade real

Os dados de rendimento, teor de cinzas, umidade e massa específica real são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4-Dados obtidos dos métodos de caracterização do carvão ativado.

Parâmetro	Valor
Rendimento (%)	47,43 ± 2,81
Umidade do carvão ativado (%)	9,23 ± 1,33
Teor de cinzas (%)	0,55 ± 0,08
Massa específica real (g/cm ³)	1,6305 ± 0,001

O rendimento do carvão ativado produzido neste estudo mostrou-se similar aos valores apresentados no trabalho de Prahas *et al.* (2008), que, utilizando resíduos de biomassa como matéria-prima e ácido fosfórico como agente ativante, obteve rendimentos na faixa de 42,15% a 56,25%. Tais autores fizeram ainda um comparativo dos seus resultados com outros trabalhos da literatura e puderam evidenciar que rendimentos superiores a 30% já são suficientes para gerar um bom desenvolvimento da estrutura porosa dos biocarvões.

O resultado para umidade apresentou-se coerente para o processo de pirólise rápida, uma vez que, de acordo com o trabalho apresentado por Boateng *et al.* (2010), o teor de umidade ideal utilizando a pirólise de resíduos de biomassa, deve ser menor do que 10%, para não influenciar de forma indesejável outras propriedades, como o rendimento e a capacidade de adsorção.

Similarmente, o conteúdo de cinzas encontrado foi menor do que o apresentado em trabalhos da literatura, como os de Lopes *et al.* (2013) e Manurung *et al.* (2009), que obtiveram, respectivamente, teores de 1,0% e 3,0%. Este baixo teor demonstra um fator bastante desejável

na produção do carvão ativado, visto que os constituintes das cinzas são principalmente espécies inorgânicas que podem causar certos efeitos indesejáveis, como a redução da porosidade e a adsorção preferencial da água, em virtude do caráter hidrofílico das cinzas (BOATENG, *et al.*, 2010).

A massa específica real do carvão ativado é uma propriedade que depende de todo o processo de ativação e principalmente da natureza do material. A massa específica real foi semelhante ao encontrado no estudo de Guerra *et al.* (2015), que utilizou um carvão ativado granular da mesma matéria-prima deste trabalho, o endocarpo de coco, apresentando uma massa específica real de $1,6740 \text{ g. cm}^{-3}$.

- a) Análise da área superficial e distribuição de tamanho de poros do carvão ativado

Na Tabela 5 são apresentados os valores referentes às propriedades que compõem as características texturais da superfície do carvão ativado produzido, obtidos nos ensaios utilizando o método de BET.

Tabela 5- Características texturais do carvão ativado produzido.

Propriedades	Carvão ativado
Área Superficial (m^2/g)	268,3210
Volume de poro (cm^3/g)	0,1160
Diâmetro de poro (nm)	0,1838

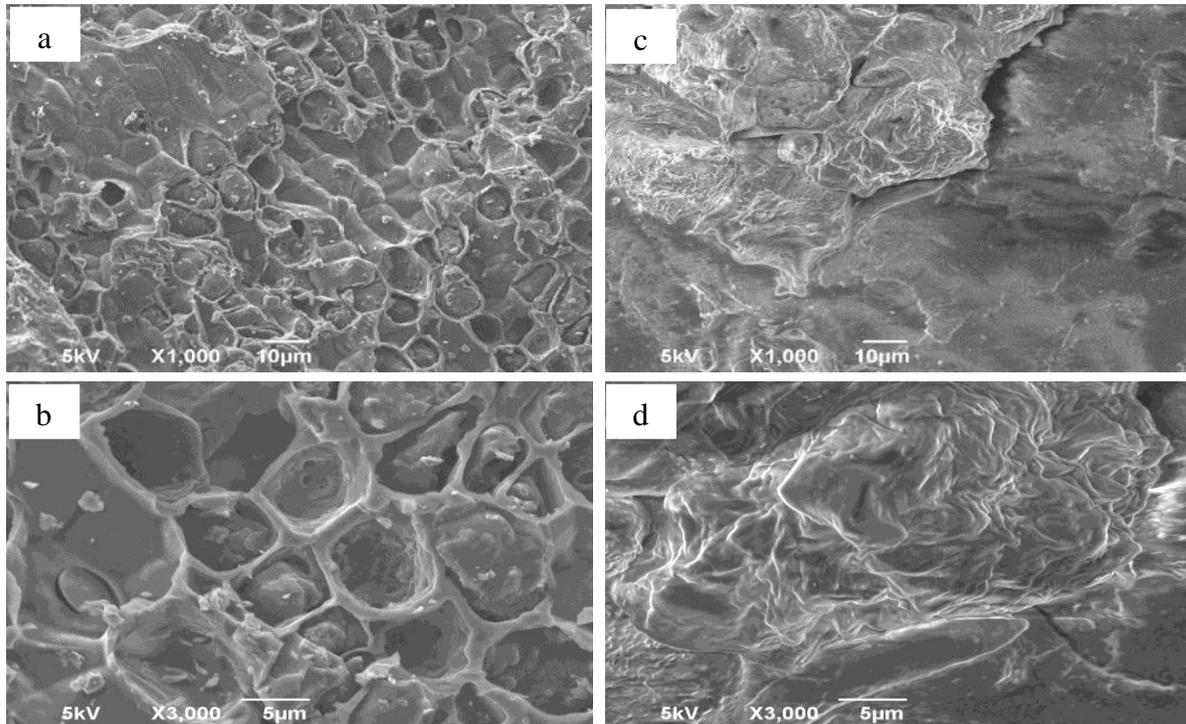
O valor de diâmetro de poro encontrado, caracterizou a área superficial do carvão ativado como microporosa de acordo com a classificação da IUPAC. A área superficial mostrou-se similar ao encontrado por Hauchhum e Mahanta (2014), que utilizando a mesma matéria-prima deste estudo, obtiveram $214 \text{ m}^2/\text{g}$ de área superficial.

Estudos apresentados por Calvo-Muñoz *et al.* (2016), mostraram que diferentes materiais sintetizados a partir de resíduos de biomassa, apresentam grande potencial de adsorção de CO_2 em condições de pós-combustão à temperatura ambiente e pressão de 10,3 bar, comparáveis a adsorventes sintéticos mais complexos. Os autores relatam ainda que, em menores faixas de pressão ($< 4 \text{ bar}$), as capacidades de adsorção de CO_2 nestes materiais estão diretamente relacionadas com poros de diâmetros inferiores a 0,8 nm, elucidando o bom desempenho apresentado do carvão ativado produzido na adsorção de CO_2 em baixas pressões.

b) Microscopia eletrônica de varredura

As imagens obtidas por MEV, antes e após a adsorção do CO₂, são apresentadas na Figura 14 a-b/c-d, respectivamente. As Figuras 14 a-b, mostram que a superfície do carvão ativado é formada por estruturas hexagonais e heterogêneas com cerca de 10 μm de abertura de poro, apresentando cavidades, fissuras e partículas de diversos tamanhos inseridas nos poros. Nas Figuras 14 c-d, observa-se a modificação na morfologia do carvão ativado ocasionada pelo preenchimento dos poros e pela formação de múltiplas camadas, devido à adsorção do CO₂.

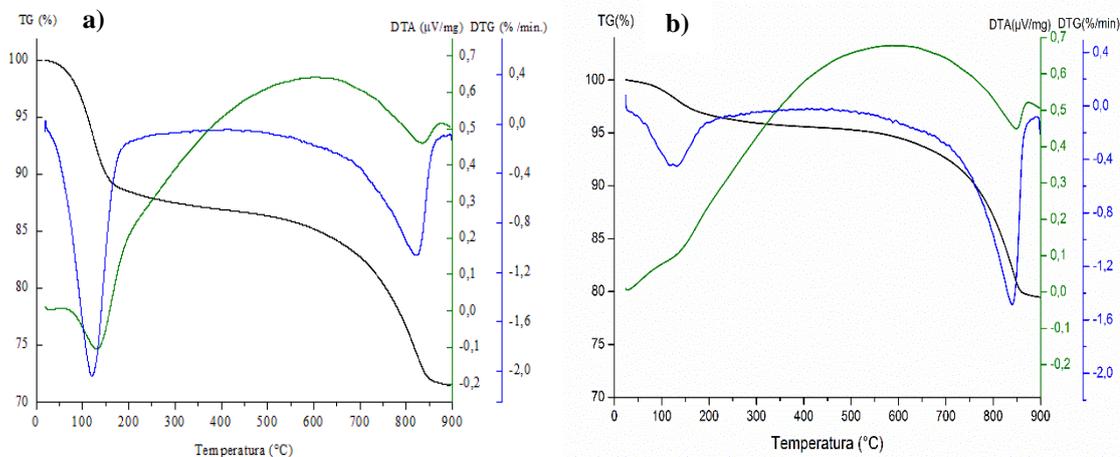
Figura 14-Micrografias do carvão ativado produzido antes (a) 1000x; (b) 3000x e após a adsorção de CO₂ (c) 1000x; (d) 3000x.



c) Análises Termoanalíticas (TG/DTG e DTA)

Nas Figuras 15-a e 15-b são apresentados respectivamente, os resultados obtidos das análises térmicas do carvão ativado produzido antes e após o processo de adsorção do CO₂.

Figura 15-Análise térmica do carvão ativado produzido antes a) e após b) a adsorção do CO₂.



Antes da adsorção do CO₂ (Figura 15-a), foi evidenciado pelas curvas TG/DTG um súbito decréscimo de massa na faixa de 100-200 °C, associado à perda de 10% de umidade, tendo uma banda característica na curva DTA de uma mudança de fase. Entre 250-500 °C houve uma inclinação suave da curva TG, associado ao processo de lenta degradação de compostos orgânicos do carvão ativado. Na faixa de 700-850 °C percebe-se outro ponto considerável de perda de massa (cerca de 11,5 %), podendo ser associado a reações de decomposição de alguns componentes inorgânicos presentes no carvão ativado, coerente com a banda descendente da curva DTA nesta faixa, típicos de reações de processos endotérmicos, similarmente apresentado por Radic *et al.* (2017).

Já após o processo de adsorção de CO₂ (Figura 15-b), foi evidenciado, na mesma faixa de temperatura (100-200°C), uma menor variação da perda de massa constatada a partir das curvas TG/DTG. Esta menor variação, deve-se à secagem do carvão ativado antes do processo de adsorção para retirada de umidade, indicando nesse caso, o fenômeno de dessorção do CO₂. Por outro lado, na faixa de 700-850 °C, foi evidenciada uma maior inclinação e um pico das curvas TG/DTG, associado também às reações de decomposição de compostos inorgânicos que provavelmente interagiram com o CO₂, correspondente a maior banda descendente na curva DTA.

5.1.2- Caracterização Química do Carvão Ativado

a) Análise por Fluorescência de raios X (FRX)

Na Tabela 6 são apresentados os percentuais mássicos dos elementos presentes no carvão ativado obtidos por meio da espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX).

Tabela 6-Composição química do carvão ativado.

Elemento Químico	Concentração (%)
CH₂	96,90 ± 0,26
P	2,88 ± 2,34
Si	0,06 ± 1,49
K	0,04 ± 9,73
Na	0,03 ± 4,31
Al	0,03 ± 8,70
Mg	0,01 ± 7,03

A Tabela 6 revela que o carvão ativado apresentou majoritariamente em sua composição compostos orgânicos, dado que os grupos CH₂ representaram aproximadamente 96,90%. Ribeiro (2012) relata que esse alto conteúdo das espécies orgânicas deve-se à própria composição da biomassa *in natura* que, ao perder oxigênio durante a pirólise, deixa um resíduo sólido rico em carbono fixo ou carbono/hidrogênio que constitui o carvão ativado.

A presença do elemento fósforo (P) é coerente com o uso do ácido fosfórico (H₃PO₄) como agente químico de ativação. Como pode ser visto na Tabela 6, o carvão ativado também apresentou um baixo conteúdo de elementos inorgânicos, como Si, K, Na, Al e Mg, o que justificou o baixo teor residual de cinzas, apresentado anteriormente.

b) Grupos ácidos, básicos e pH

A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos da quantificação dos grupos ácidos e básicos presentes na superfície do carvão ativado, com o seu respectivo valor de pH.

Tabela 7-Grupos ácidos, básicos e pH do carvão ativado.

Parâmetro	Valor obtido (meq/g), exceto o pH
Ácidos carboxílicos	0,3848
Lactonas	0,2886
Grupos fenólicos	0,4008
Grupos Básicos	0,1603
pH	2,1

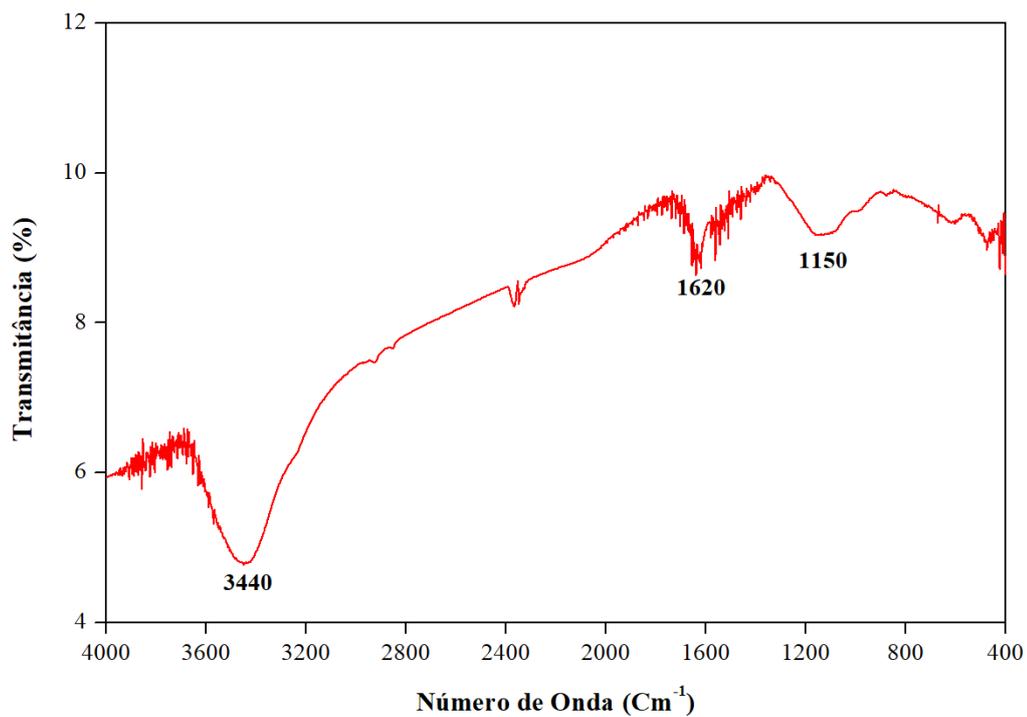
Percebe-se que no carvão ativado houve o predomínio de grupos ácidos. O total dos grupamentos de caráter ácido (carboxílicos, lactonas e fenólicos) somam 1,0742 meq. g⁻¹ bastante superior ao dos grupos básicos com 0,1603 meq. g⁻¹. Este resultado é coerente com o trabalho apresentado por Lopes (2013), que mostrou que o endocarpo do coco *in natura*, já apresenta uma maior quantidade de grupos ácidos frente aos básicos, e que certamente são ampliados após o processo de funcionalização ou ativação com espécies ácidas. Tal fato, é constatado pelo pH= 2,10 do carvão ativado, que evidencia um forte caráter ácido amplamente favorecido pelo ácido fosfórico (H₃PO₄), utilizado como agente de ativação.

c) Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 16 são apresentados os espectros de FTIR obtidos para o carvão ativado, que tornam possível a identificação de grupos funcionais orgânicos.

A banda de maior intensidade (3440 cm⁻¹) está relacionada com o estiramento do grupo (O-H), sendo os principais constituintes de grupos ácidos, como os fenólicos e ácidos carboxílicos. A absorção na região de 1620 cm⁻¹ implica normalmente na presença de ligação dupla (C=C) em componentes aromáticos. Já a banda de 1150 cm⁻¹ está relacionada com a ligação (C-O) presente nas lactonas, ácidos carboxílicos e fenóis (PAVIA *et al.*, 2010).

Figura 16-Espectros de FTIR para o carvão ativado produzido.

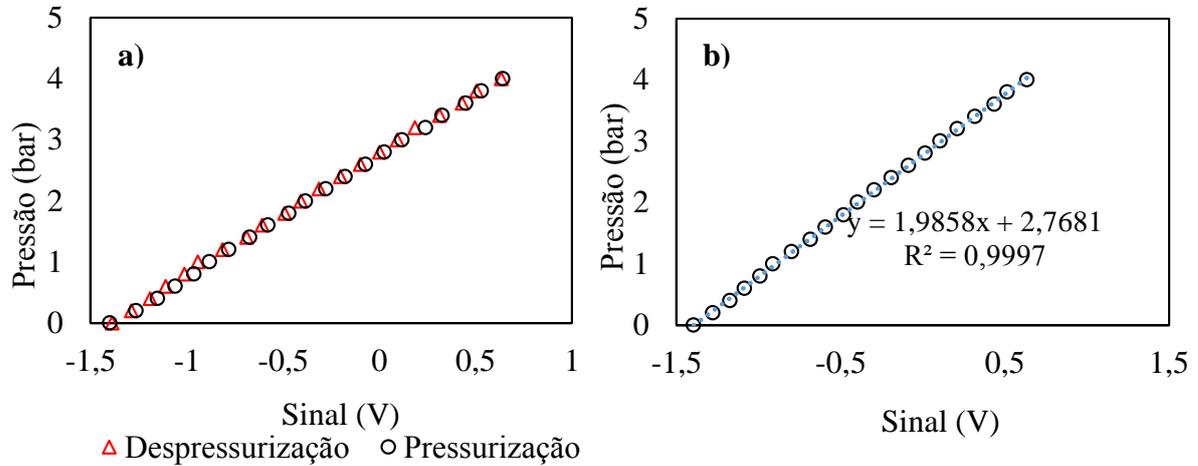


Os resultados apresentaram-se bastante similares ao encontrado por Macedo *et al.* (2006) que, em regiões próximas no espectro de infravermelho (IR), também conseguiram identificar grupos funcionais característicos de lactonas, fenóis, ácidos carboxílicos, alcenos e componentes aromáticos, em carvão ativado obtido a partir do endocarpo de coco.

5.2- Curvas de calibração do transmissor de pressão

Nas Figuras 17-a e 17-b são apresentadas respectivamente as curvas de calibração obtidas durante o processo de pressurização e despressurização do sistema de adsorção, e a curva originada a partir da média dos valores entre esses dois processos operacionais.

Figura 17-Curvas de calibração do transmissor de pressão.



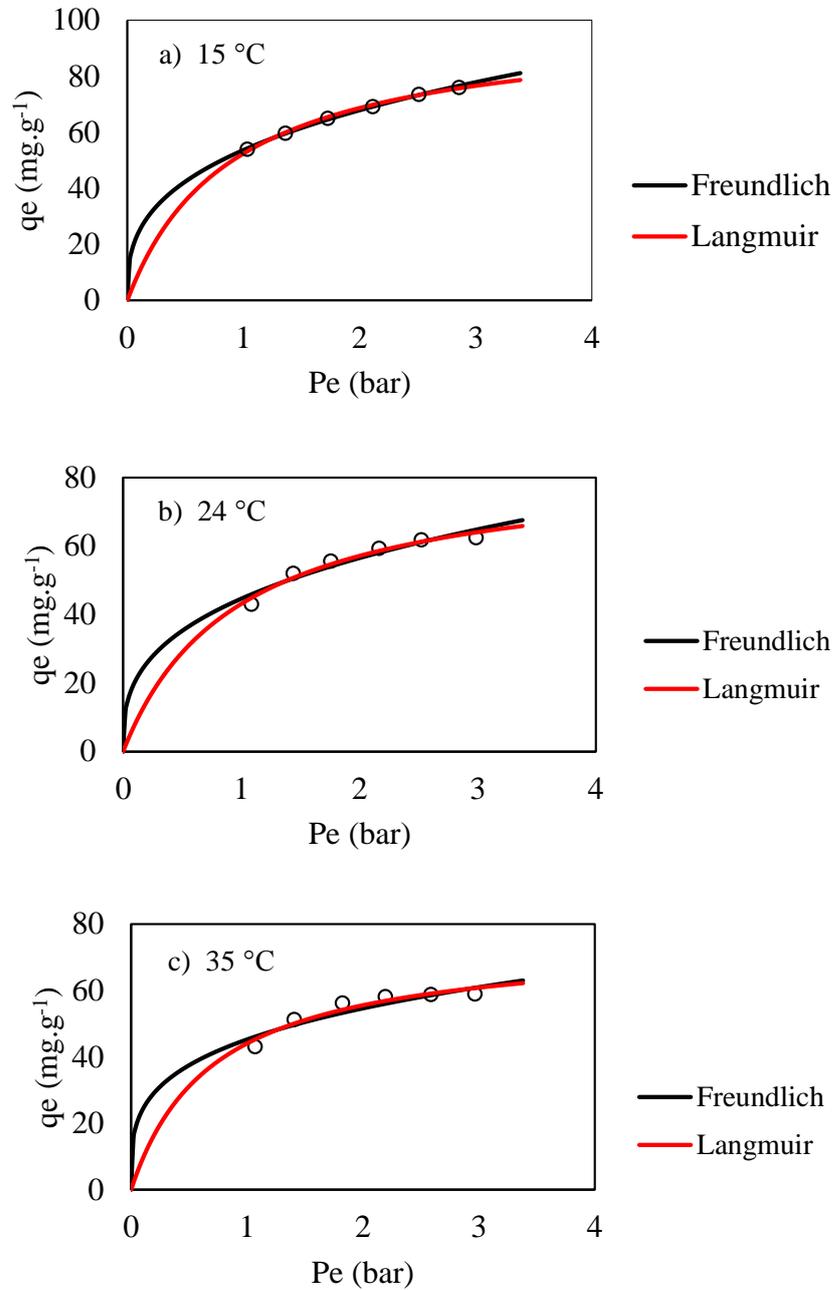
Na Figura 17-a é possível observar que houve um efeito sutil de histerese no processo de calibração do transmissor de pressão, indicando que o elemento primário (pastilha piezoelétrica) do transmissor, na faixa de pressão estudada, apresentou uma baixa deformidade plástica, proporcionando a obtenção de valores de pressão do sistema com uma considerável repetibilidade entre a pressurização (sentido ascendente) e a despressurização (sentido descendente).

Essa boa repetibilidade é evidenciada pelo alto coeficiente de correlação mostrado na Figura 17-b, o que assegurou uma ótima calibração do transmissor de pressão durante as rotinas experimentais, tornando a aquisição dos dados *online* da pressão do sistema de adsorção bastante confiável para obtenção das curvas cinéticas e da variável inferida (q_e) dos testes de equilíbrio de adsorção.

5.3- Isotermas de adsorção

Nas Figuras 18-a, 18-b e 18-c são apresentadas as isotermas de equilíbrio de adsorção do CO₂ no carvão ativado produzido, nas temperaturas de 15, 24 e 35 °C.

Figura 18-Isotermas de equilíbrio de adsorção do CO₂ nas temperaturas de 15 °C, 24°C e 35°C



As isotermas de equilíbrio de adsorção do dióxido de carbono pelo carvão ativado mostraram que a quantidade de CO₂ que é adsorvido aumenta rapidamente com o aumento da pressão de equilíbrio nas menores faixas de pressão, tendendo ao equilíbrio à proporção que se aumenta a pressão inicial do sistema.

O comportamento das isotermas de equilíbrio obtidas nas diferentes temperaturas (15, 24 e 35 °C) seguiu o tipo I, segundo a classificação da IUPAC, revelando que a superfície do carvão ativado é constituída por microporos (constatado pela análise de BET), caracterizado por adsorver quantidades consideráveis de CO₂, associado à rápida saturação em pequenas e moderadas faixas de pressão inicial do sistema (1 a 8 bar), corroborado pelos trabalhos de Pellareno *et al.* (2009) e Calvo-Muñoz *et al.* (2016).

Como foi visto anteriormente, a isoterma do tipo I também está associada à quimissorção, podendo ser atribuído ao processo de adsorção de CO₂ pelo carvão ativado produzido neste estudo, em função da presença de grupos orgânicos como hidroxilas, fenóis, lactonas e aromáticos, bem como algumas espécies inorgânicas, que, de acordo com Calvo-Muñoz *et al.* (2016), apresentam fácil interação química com a molécula de dióxido de carbono.

Tabela 8-Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para as temperaturas de 15, 24 e 35°C

T(°C)	Langmuir $\left(q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_{eq} \cdot P_e}{1 + K_{eq} \cdot P_e} \right)$			Freundlich $(q_e = K_{eq} \cdot P_e^n)$		
	q _{max} (mg g ⁻¹)	K _{eq} (bar ⁻¹)	R ²	K _{eq} [(mg.g ⁻¹) (bar) ⁻ⁿ]	n	R ²
15	99,4616 ±1,8208	1,1112 ±0,0682	0,9980	53,6044 ±0,2993	0,33915 ±0,0073	0,9991
24	84,5995 ±4,8521	1,0392 ±0,1799	0,9827	44,5636 ±1,7547	0,3405 ±0,0502	0,9615
35	75,1995 ±4,9436	1,4102 ±0,3416	0,9582	44,2922 ±2,0903	0,2770 ±0,0588	0,92455

Pode-se constatar que os parâmetros mostraram-se significativos em todas as condições experimentais, em função do baixo valor dos erros dos parâmetros frente aos valores destes, para o nível de confiança adotado de 95%, à luz do tratamento estatístico apresentado por Schwaab e Pinto (2007).

As capacidades de adsorção na faixa de pressão de 1,4 a 3,4 bar foram de 53,9010 a 76,0376 mg g⁻¹, a 15 °C; 43,0181 a 62,3769 mg g⁻¹, a 24 °C, e 43,0131 a 58,8492 mg g⁻¹, a 35°C, resultados esses bastante similares aos valores encontrados por Singh e Kumar (2016).

Os resultados confirmam os efeitos da pressão e da temperatura usualmente observados, pode-se observar que, quanto maior a pressão inicial do sistema, maior a capacidade de adsorção de CO₂, e quanto maior a temperatura, menor a capacidade de adsorção.

Esse efeito da temperatura na capacidade de adsorção de CO₂ em carvão ativado, também foi evidenciado por Hauchhum e Mahanta (2014), que atribuíram à natureza exotérmica do processo de adsorção, evidenciado pelos valores negativos de entalpia de adsorção por eles encontrados, além do aumento da energia interna do adsorbato com o aumento de temperatura, o que torna mais difícil os mecanismos locais de difusão, facilitando a liberação de moléculas de CO₂ da superfície do carvão ativado.

Nas Figuras 18-a, 18-b e 18-c, ficou evidente que na faixa de pressão inicial selecionada neste estudo (1,4 a 3,4 bar), os modelos de Langmuir e Freundlich apresentaram bons ajustes, ao passo que não há como inferir ao certo, por uma mera análise dos coeficientes de correlação (Tabela 8), qual o melhor modelo entre ambos.

Hauchhum e Mahanta (2014), avaliaram a capacidade adsorptiva do carvão ativado também produzido a partir de resíduos de coco frente ao dióxido de carbono, em uma faixa de pressão inicial de 0,4 a 1 bar, nas temperaturas de 24 e 35 °C, constatando que, nessa faixa, onde os modelos são mais distintos entre si, a isoterma de Langmuir foi o que melhor conseguiu representar os dados experimentais.

Sendo assim, foi realizado um novo experimento baseado nas condições apresentadas pelos autores que corroboraram com a realidade experimental deste estudo, na condição de 24 °C e faixa de pressão inicial de 0,4 a 3,4 bar, o que tornou possível constatar empiricamente, que os dados apresentaram uma tendência de melhor ajuste ao modelo de Langmuir, como mostram a Figura 19 e Tabela 9.

Figura 19- Isoterma de Langmuir e Freundlich a 24°C e faixa de pressão inicial de 0,4 a 3,4 bar.

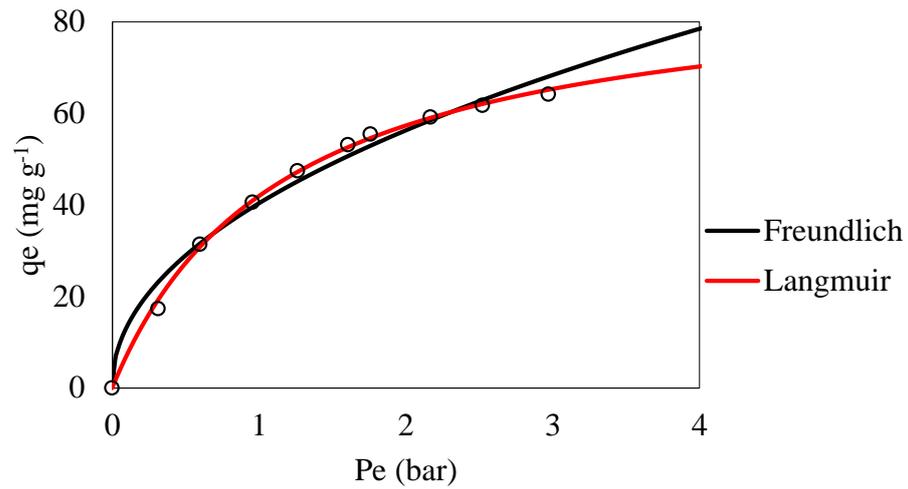


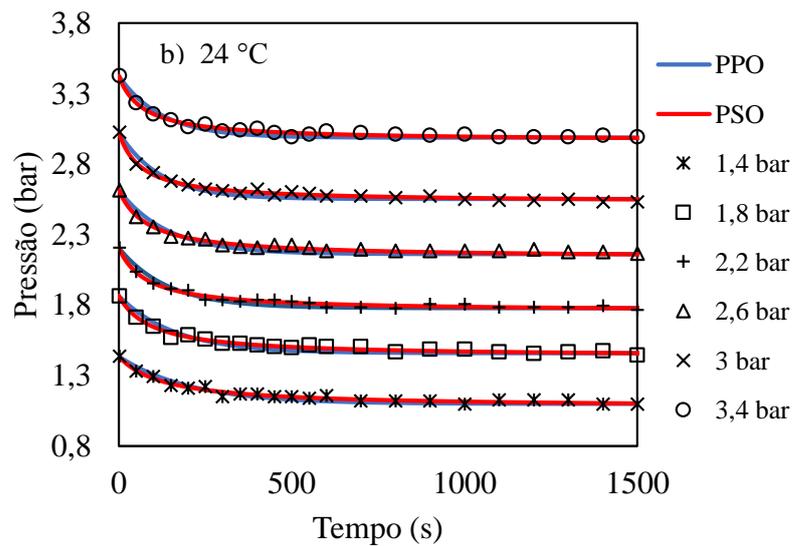
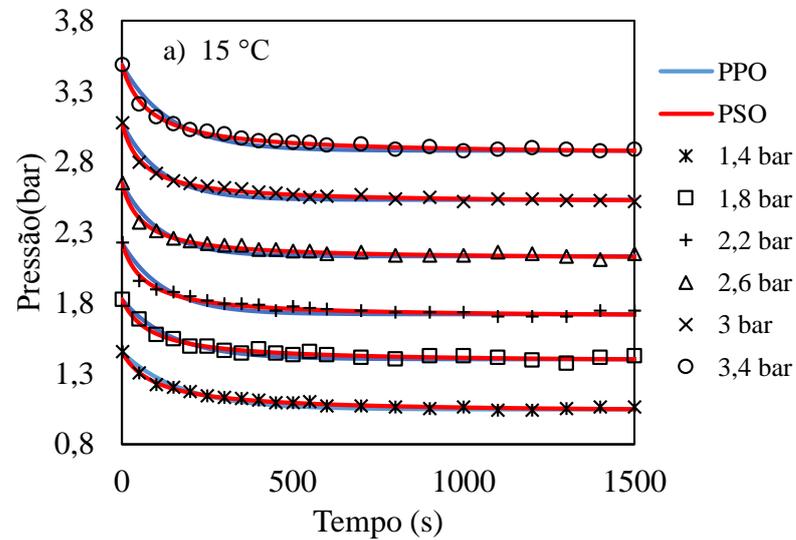
Tabela 9-Parâmetro dos modelos de Langmuir e Freundlich a 24 °C e faixa de pressão inicial de 0,4 a 3,4 bar

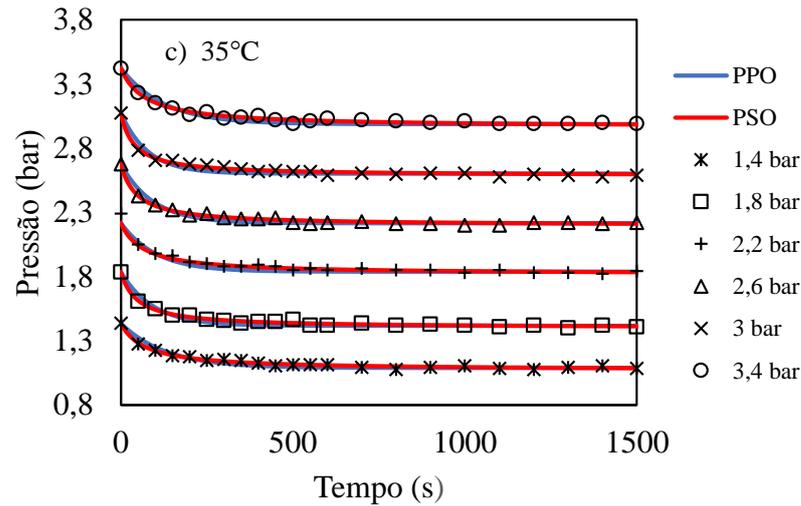
T(°C)	Langmuir $\left(q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_{eq} \cdot P_e}{1 + K_{eq} \cdot P_e} \right)$			Freundlich $\left(q_e = K_{eq} \cdot P_e^n \right)$		
	qmax (mg g ⁻¹)	Keq (bar ⁻¹)	R ²	Keq [(mg.g ⁻¹) (bar) ⁻ⁿ]	n	R ²
24	90,7014 ±2,1025	0,8605 ±0,0489	0,9992	40,3573 ±1,2215	0,34799 ±0,0383	0,9912

5.4- Cinéticas de Adsorção

As Figuras 20-a, 20-b e 20-c exibem as curvas obtidas para a cinética de adsorção nas temperaturas de 15, 24 e 35 °C, e pressão inicial do sistema de 1,4 a 3,4 bar.

Figura 20-Cinéticas de adsorção nas temperaturas de 15, 24 e 35 °C.





As curvas cinéticas apresentadas mostram que a adsorção dá-se rapidamente durante os primeiros minutos de processo e atinge o equilíbrio em aproximadamente 1500 segundos, mostrando uma grande similaridade ao tempo de saturação apresentado por Mohammad *et al.* (2015), que foi de 1200 segundos.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, apresentados na seção 3.3.2, foram adaptados empiricamente em função da variável medida (pressão do sistema), onde os respectivos parâmetros de ambos os modelos são apresentados na Tabela 8. O modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor ajustou-se aos dados experimentais, como pode ser evidenciado na Figura 21, com uma ampliação da escala de uma curva cinética na região de maior taxa de adsorção.

Figura 21-Curva cinética na condição de 15°C e pressão inicial de 3,4 bar.

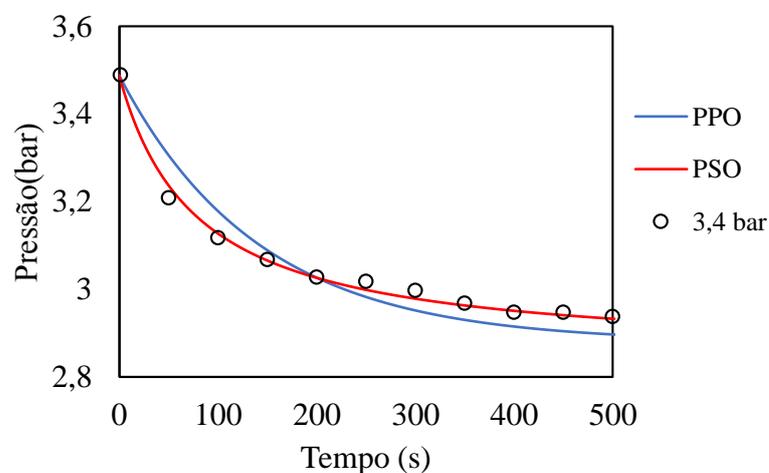


Tabela 10-Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para as temperaturas de 15, 24 e 35 °C.

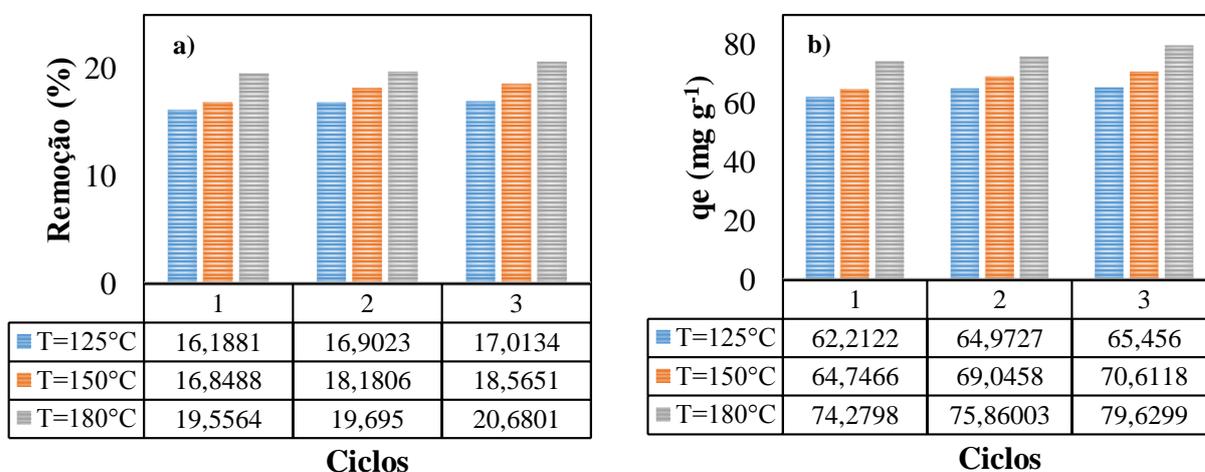
		Pseudo-primeira ordem $\left(\frac{dP_t}{dt} = k_1(P_e - P_t)\right)$				
T (°C)	Pi (bar)	K ₁ (s ⁻¹)	Erro em k ₁ (10 ⁻⁵)	Pe (bar)	Erro em P _e (10 ⁻⁴)	R ²
15	1,4	0,0058	1,3605	1,0465	1,4500	0,9492
	1,8	0,0068	1,6985	1,4020	1,4500	0,9468
	2,2	0,0081	3,6380	1,7206	2,8500	0,9171
	2,6	0,0091	3,8135	2,1314	2,2500	0,9241
	3	0,0089	3,0780	2,5315	2,2500	0,9401
	3,4	0,0071	2,8055	2,8793	3,2500	0,9406
24	1,4	0,0048	1,4345	1,0986	1,6500	0,9246
	1,8	0,0061	1,8705	1,4583	1,8500	0,9325
	2,2	0,0071	1,9255	1,7781	1,6000	0,9416
	2,6	0,0071	2,6960	2,1616	2,3500	0,9232
	3	0,0084	2,3070	2,5528	1,6500	0,9455
	3,4	0,0081	2,9785	2,9880	2,0500	0,9221
35	1,4	0,0076	1,7585	1,0875	1,0500	0,9381
	1,8	0,0108	3,1850	1,4164	1,3500	0,9337
	2,2	0,0098	3,3385	1,8381	1,7400	0,9288
	2,6	0,0107	2,4950	2,2156	1,1500	0,9517
	3	0,0128	4,4750	2,6022	1,6500	0,9305
	3,4	0,0081	2,9785	2,9880	2,0500	0,9221
		Pseudo-segunda ordem $\left(\frac{dP_t}{dt} = k_2(P_e - P_t)^2\right)$				
		K ₂ (mg.g ⁻¹ .s ⁻¹)	Erro em k ₂ (10 ⁻⁵)	Pe (bar)	Erro em P _e (10 ⁻⁵)	R ²
15	1,4	0,0234	3,1400	1,0211	6,5000	0,9810
	1,8	0,0262	5,2650	1,3771	9,5000	0,9732
	2,2	0,0281	5,1400	1,6954	9,0000	0,9777
	2,6	0,0308	3,7450	2,1068	6,0000	0,9854
	3,0	0,0290	2,4000	2,5059	4,5000	0,9906
	3,4	0,0200	1,8450	2,8461	6,0000	0,9907
24	1,4	0,0208	5,6950	1,0724	1,2500	0,9578
	1,8	0,0238	3,2500	1,4322	6,5000	0,9806
	2,2	0,0275	5,7300	1,7540	9,5000	0,9717
	2,6	0,0247	4,0500	2,1343	8,5000	0,9786
	3,0	0,0311	4,7700	2,5297	7,0000	0,9804
	3,4	0,0306	7,8500	2,9646	1,1500	0,9653
35	1,4	0,0385	6,1300	1,0700	6,0000	0,9725
	1,8	0,0472	9,1150	1,3991	7,0000	0,9724
	2,2	0,0382	6,7000	1,8176	7,5000	0,9764
	2,6	0,0439	7,2700	2,1975	6,5000	0,9786
	3,0	0,0523	1,0085	2,5854	7,0000	0,9759
	3,4	0,0306	7,8500	2,9646	1,1500	0,9653

Percebe-se, na Tabela 10, que as constantes da taxa de adsorção do modelo de pseudo-segunda ordem aumentaram proporcionalmente com o aumento da temperatura do leito de adsorção, o que foi igualmente constatado por Mohammad *et al.* (2015). A literatura indica que nas temperaturas mais baixas, onde estas constantes são menores, a taxa de adsorção é maior, elucidando mais uma vez, a natureza exotérmica do processo de adsorção de CO₂ em carvão ativado, discutido anteriormente.

5.5-Ciclos de regeneração

Nas Figuras 22-a e 22-b são apresentados, respectivamente, os gráficos referentes ao percentual de remoção de CO₂ e as quantidades adsorvidas no equilíbrio, para cada ciclo de adsorção/dessorção.

Figura 22-Ciclos de regeneração do carvão ativado produzido nas temperaturas de 125, 150 e 180 °C.



Observa-se, na Figura 22-a, que o percentual de remoção do CO₂ aumentou a cada ciclo nas respectivas temperaturas de regeneração, sendo o maior percentual em 180°C, mantendo um acréscimo progressivo das quantidades adsorvidas de CO₂ (Figura 22-b), mesmo após três ciclos consecutivos de adsorção/dessorção, evidenciando que o carvão ativado produzido neste estudo apresenta uma satisfatória capacidade regenerativa para o processo de adsorção de CO₂.

6 CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho foi aplicado a técnica volumétrica estática para avaliação da capacidade de adsorção de dióxido de carbono em carvão ativado produzido a partir de endocarpo de coco (*Cocos nucifera L.*), em um sistema de adsorção em leito fixo com aquisição *online* de dados de pressão ao longo do tempo.

O sistema de adsorção apresentou grande precisão e repetibilidade das medidas, o que possibilitou o ajuste dos modelos cinéticos relatados na literatura em função da variável medida experimentalmente (P), e a obtenção da variável inferida (q_e) nos ensaios de equilíbrio de adsorção.

Os ensaios de adsorção mostraram que há uma considerável capacidade de adsorção de CO₂ pelo carvão ativado produzido em baixas pressões, em função da área superficial ser composta por microporos, e devido à presença de grupos orgânicos e inorgânicos, constatados pelas devidas caracterizações, que possivelmente contribuíram para a interação química entre o CO₂ e o carvão ativado.

O efeito de temperatura no processo de adsorção também foi avaliado, sendo que o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados de equilíbrio de adsorção nas temperaturas de 15, 24 e 35 °C, revelando que a capacidade de adsorção varia de modo inverso com o aumento de temperatura do sistema, devido à natureza exotérmica do processo de adsorção de CO₂ em carvão ativado.

As curvas cinéticas mostraram que a adsorção de CO₂ dá-se rapidamente nos primeiros minutos de processo, com a saturação total do carvão ativado por volta de 1500 segundos, sendo o modelo de pseudo-segunda ordem o que melhor se ajustou aos dados cinéticos, evidenciando a maior taxa de adsorção na condição de menor temperatura.

Os ciclos de regeneração mostraram que o percentual de remoção de CO₂ cresceu discretamente a cada processo de adsorção/dessorção, após tratamento térmico nas temperaturas de 125, 150 e 180 °C, mostrando que o adsorvente produzido apresenta uma grande viabilidade para adsorção de dióxido de carbono, podendo ser utilizado em sistemas de captura e sequestro de CO₂.

Como sugestão para trabalhos futuros, pode-se aplicar novos testes de adsorção no carvão ativado produzido neste estudo variando-se a faixa de para além e aquém dos valores estudados, a fim de evidenciar o comportamento dos dados frente aos modelos de isotermas e novos percentuais de remoção.

Desenvolvimento de um método analítico-instrumental de monitoramento de concentração de CO₂ na saída do sistema de adsorção para obtenção das curvas de *breakthrough*, tornando possível avaliar o comportamento da adsorção de dióxido de carbono em regime contínuo.

Além disso, o sistema de leito fixo com aquisição *online* projetado neste estudo pode ser adaptado para avaliar outros fenômenos, por exemplo: absorção de gases em meio líquido e em estudos de processos que envolvem reações químicas

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALABADI, A.; RAZZAQUE, S.; YANG, Y.; CHEN, S.; TAN, B. Highly Porous Activated Carbon Materials from Carbonized Biomassa with CO₂ Capturing Capacity. **Chemical Engineering Journal**, v. 281, p. 606-612, 2015.

ÁLVAREZ-GUTIÉRREZ, N.; GIL, M.V; RUBIERA, F.; PEVIDA, C. Kinetics of CO₂ Adsorption on Cherry Stone-Based Carbons in CO₂/ CH₄ Separations. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p.249-257, 2017.

ARIAS, J. M.; PATERNINA, E.; BARRAGÁN, D. Adsorção Física Sobre Sólidos: Aspectos Termodinâmicos. **Quim. Nova**, Vol. 32, No. 5, 1350-1355, 2009.

ASTM – American Society for Testing and Materials. **D 2867 – 2004: Standard Test Method for Moisture in Activated Carbon**. 2004

BARBOSA, L. C. **Captura de CO₂ e H₂S com Soluções Aquosas de Alcanolaminas Via Destilação Reativa**. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro- RJ, Brasil, 2010.

BLANCHARD, G.; MAUNYE, M.; MARTIN, G. Removal of Heavy Metals from Waters by Means of Natural Zeolites. **Water Research**, v.18, p.1501-1507, 1984.

BOATENG, A. A.; MULLEN, C. A.; GOLDBERG, N. M.; HICKS, K. B; DEVINE, T. E; LIMA, M. I; MCMURTREYD, J.E. Sustainable Production of Bioenergy and Biochar from the Straw of High-Biomass Soybean Lines via Fast Pyrolysis. **Environmental Progress & Sustainable Energy**. v.29, p. 1-9, 2010.

BOEHM, H. P. Some Aspects of the Surface Chemistry of Carbon Black and Others Carbons. **Carbon**. v. 32, n. 5, p. 759-769, 1994.

BOEHM, H. P. Surface Oxides on Carbon and Their Analysis: A Critical Assessment. **Carbon**, v. 40, p. 145-149, 2002.

BONOMO, R. C. F. **Termodinâmica, Modelagem e Simulação do Processo de Adsorção e Dessorção de BSA e β- Lactoglobulina em Cromatografia de Interação Hidrofóbica**. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais- MG, Brasil, 2005.

BROWN, M. E.; GALLAGHER, P. **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Principles and Praticce**. Amsterdam: Elsevir Science, 1998.

BROWN, R. C.; WANG, K. **Fast Pyrolysis of Biomass**. Reino Unido: The Royal Society of Chemistry, 2017.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of American Chemical Society**, 60, p. 309-319, 1938.

CALVO-MUÑOZ, E. L.; GARCIA-MATEOS, F. J.; ROSAS, J. M.; RODRIGUEZ-MIRASOL, J.; CORDERO, T. Biomass Waste Carbon Materials as Adsorbents for CO₂ Capture under Post-Combustion Conditions. **Original Research**, v. 3, p. 1-14, 2016.

CÂMARA, G.; ANDRADE, J. C.; ROCHA, P. Tecnologia de Armazenamento Geológico de Dióxido de Carbono: Panorama Mundial e Situação Brasileira. **Revista Eletrônica Sistemas & Gestão**, v. 6 p. 238-253, 2011.

CARPINÉ, D. **Recuperação do Aroma Álcool Fenilético por Adsorção em Batelada e em Coluna**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, Brasil, 2011.

DANTAS, T. L. P. **Separação de Dióxido de Carbono por Adsorção a partir de Misturas Sintéticas do Tipo Gás de Exaustão**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis- SC, Brasil, 2009.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DO, D. D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**. London: Imperial College Press, 1998.

FERRETTI, M. Princípios e aplicações de espectroscopia de fluorescência de Raios X (FRX) com instrumentação portátil para estudo de bens culturais. **Revista CPC**, n. 7, p. 74-98, 2009.

FOO, K.Y.; HAMEED, B.H. Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems. **Chemical Engineering Journal**, v.156, p.2-10, 2010.

GARRETT-PELTIER, H. Green Versus Brown: Comparing the Employment Impacts of Energy Efficiency, Renewable Energy, and Fossil Fuels Using an Input-Output Model. **Economic Modelling**, v. 61, p. 439-447, 2017.

GEANKOPLIS, C.J. **Transport processes and Unit Operations**. 3ª edição, New Jersey: Prentice-Hall, 1993.

GOTTIPATI, R. **Preparation and Characterization of Microporous Activated Carbon from Biomass and its Application in the Removal of Chromium (VI) from Aqueous Phase**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Instituto Nacional de Tecnologia, Rourkela, Odisha, 2012.

GUERRA, A. B.; TONUCCI, M.C; CEBALLOS, B. S. O.; GUIMARÃES, R. C.; LOPES, W. S.; AQUINO, S. F.; LIBÂNIO, M. Remoção de Microcistina-LR de Águas Eutrofizadas por Clarificação e Filtração Seguidas de Adsorção em Carvão Ativado Granular. **Eng Sanit Ambient**, v.20, p. 603-612, 2015.

HAUCHHUM, L.; MAHANTA, P. Kinetic, Thermodynamic and Regeneration Studies for CO₂ Adsorption onto Activated Carbon. **International Journal of Advanced Mechanical Engineering**, v. 4, p. 27-32, 2014.

HAIMOUR, N. M.; EMEISH, S. Utilization of Date Stones for Production of Activated Carbon Using Phosphoric Acid. **Waste Management**, v. 26, p. 651-660, 2006.

HARRIS, P.J.F.; LIU, Z.; SUENAGA, K. Imaging the Atomic Structure of Activated Carbon. **Journal of Physics**, v. 20, n. 36, p. 362201, 2018.

IEA - **INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Energy technology perspectives 2006: scenarios & strategies to 2050**. Paris: Stedi Media, 2006.

IONASHIRO, M. A.; GIOLITO, I. **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2004.

IONASHIRO, M. A.; GIOLITO, I. Nomenclatura, Padrões e Apresentação dos Resultados em Análise Térmica. **Cerâmica**, v. 26, p.17-24, 1980.

IPCC – **Climate Change 1995 : The Science of Climate Change**. Cambridge University Press, 1995.

IPCC – **Climate Change 2001: The Scientific Basis**. Cambridge University Press, 2001

IPCC - **INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. special report on carbon dioxide capture and storage**. Cambridge University Press, Cambridge. 2005.

IPCC – **Climate Change 2014: Synthesis Report**. Cambridge University Press, 2014.

ISHIBASHI, M.; OTAKE, K.; KANAMORI, S.; YASUTAKE, A. Study on CO₂ Removal Technology from Flue Gas of Thermal Power Plant by Physical Adsorption Method, Greenhouse Gas Control Technologies. **Elsevier Science**, Ltd., United Kingdom, 95-100, 1999.

LOPES, C. W.; BERTELLA, F.; PERGHER, S. B. C.; FINGER, P. H.; DALLAGO, R. M.; PENHA, F. G. Síntese e Caracterização de Carvões Ativados Derivados do Sabugo de Milho. **Perspectiva Erechim**. v.37, n.139, p.27-35, 2013.

MACEDO, J. S.; COSTA JÚNIOR, N. B.; ALMEIDA, L. E.; VIEIRA, E. F. S.; CESTARI, A. R.; GIMENEZ, I. F.; CARREÑO, N. F.V.; BARRETO, L. S. Kinetic and Calorimetric Study of the Adsorption of Dyes on Mesoporous Activated Carbon Prepared from Coconut Coir Dust. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.298, p.515-522, 2006.

MANURUNG, R.; WEVER, D. A. Z; WILDSCHUT, J.; VENDERBOSCH, R. H.; HIDAYAT, H.; VAN DAM, J. E. G.; LEIJENHORST, E. J.; BROEKHUIS, A. A.; HEERES, H. J. Valorisation of *Jatropha curcas* L. Plant Parts: Nut Shell Conversion to Fast Pyrolysis Oil. **Food and Bioproducts Processing**, Rugby, v. 87, n. 3, p. 187-196, 2009.

MOHAMMAD, S. S.; DAUD, W.M.A.W; SHAMIRI, A.; AGHAMOHAMMADI, N. Modeling of Carbon Dioxide Adsorption onto Ammonia-Modified Activated Carbon: Kinetic Analysis and Breakthrough Behavior. **Energy Fuels**, v. 29, p. 6565-6567, 2015.

NAJA, G.; VOLESKY, B. Behavior of the Mass Transfer Zone in a Biosorption Column. **Environmental Science & Technology**, v. 40, p. 3996-4003, 2006.

NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION. Estados Unidos da América, 2018. Disponível em: <http://climate.nasa.gov/causes/>. Acesso em :16 de fevereiro de 2018.

NASCIMENTO, F. R.; LIMA, A. R. A; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

OLIVEIRA, W. E.; FRANÇA, A. S.; OLIVEIRA, L. S; ROC, SONIA D. Untreated Coffe Husks as Biosorbents for the REMOVAL OF Heavy Metal from Aqueous Solutios. *Journal of Hazardous Materials*, v. 152, p. 1073-1081, 2008.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. 4^a. ed. Cengage Learning, 2010.

PELLERANO, M.; PRÉ, P.; KACEM, M.; DELEBARRE, A. CO₂ Capture by Adsorption on Activated Carbon Using Pressure Modulation. *Energy Procedia*, v.1, p. 647-653, 2009.

PERES, A. P. S. **Transportadores Sólidos de Oxigênio à Base de Níquel e Cobre Suportados em Aluminatos para Combustão do Metano pela Tecnologia de Recirculação Química**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal- RN, Brasil, 2014.

PRAHAS, D.; KARTIKA, Y.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Activate Carbon from Jackfruit Pell Waste by H₃PO₄ Chemical Activation: Pore Structure and Surface Chemistry Characterization. *Chemical Engineering Journal*, v. 140, p. 32-42, 2008.

RADIC, D.J.; STANOJEVIC, M.M.; OBRADOVIC, M.O.; JOVOVIC, A. M. Thermal Analysis of Physical and Chemical Changes Occuring During Regenatarion of Activated Carbon. *Thermal Science*, v. 21, p.1067-1081, 2017.

RIBEIRO, R. F. **Avaliação de Tortas de Oleaginosas com Potencial para Produção de Biodiesel na Obtenção de Materiais Adsorventes para Remoção de Metais em Meio Aquoso**. Tese de Doutorado em Química. Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais-MG, Brasil, 2012.

ROCHA, O. R. S.; NASCIMENTO, G. E.; CAMPOS, N. F.; SILVA, V. L.; DUARTE, M. M. M. B. Avaliação do Processo Adsorativo Utilizando Mesocarpo de Coco Verde para Remoção do Corante Cinza Reativo BF-2R. *Quim. Nova*, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications**. San Diego: Academic Press, 1999.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. John Wiley & Sons, New York, 1984.

SANTANA, M. F. S.; KATEKAWA, M. E.; TANNOUS, K.; LIMA, A. K. V. O.; GASPARETTO, C. A. Área Superficial e Porosidade da Fibra Alimentar do Albedo de Laranja. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.14, n.3, p.261-273, 2012.

SANTOS, M. A. **Inventário de Emissões de Gases de Efeito Estufa Derivados de Hidrelétricas**. Tese (Doutorado em Ciências em Planejamento Energético), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro- RJ, Brasil, 2000

SARKER, M. A. I. **Equilibrium and Mass Transfer Behaviour of CO₂ Adsorption on Zeolites, Carbon Molecular Sieve, and Activated Carbons**. Dissertação (Mestrado em Ciência Aplicada a Sistemas de Engenharia de Processos). Universidade de Regina, Saskatchewan- SK, Canadá, 2012.

SCHAEFER, M. **Measurement of Adsorption-Isotherms by Means of Gas Chromatography**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade de Wisconsin-Madison, Wisconsin-WI, Estados Unidos da América, 1991.

SCHMAL, M. **Cinética e Reatores: Aplicação na Engenharia Química: teoria e exercícios**. 2.ed. Rio de Janeiro, RJ: Synergia, 2013.

SCHWAAB, M.; PINTO, J. C.; **Análise de dados experimentais I**. Rio de Janeiro: E-papers, 2007.

SHIUE, A.; HU, S.C.; CHANG, S.M.; KO, T.Y.; HSIEH, A.; CHAN, A. Adsorption Kinetics and Breakthrough of Carbon Dioxide for the Chemical Modified Activated Carbon Filter Used in the Building. **Sustainability**, v. 9, p. 1-13, 2017.

Silva R. W. C., Paula B. L. Causa do Aquecimento Global: antropogênica versus natural. **Terræ Didática**, v. 5, p. 42-49, 2009.

SILVA, E. C.; PAOLA, M. R. V.; MATOS, J.R. Análise térmica aplicada à cosmetologia. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 43, n. 3, 2007.

SINGH, V. K.; KUMAR, E. A.; Comparative Studies on CO₂ Adsorption Kinetics by Solid Adsorbents. **Energy Procedia**, v. 90, p. 316-325, 2016.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SPINELLI, V.A.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Cinética e Equilíbrio de Adsorção dos Oxiânions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo Sal de Amônio Quaternário de Quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n.3, p. 218-223, 2005.

VILELLA, P. C. **Síntese e Avaliação de Bioadsorventes na Separação de Misturas Contendo CO₂ e CH₄ para Aplicação em Upgrade de Biogás Originado a partir de Resíduos Sólidos Orgânicos**. Dissertação (Mestrado Engenharia Civil e Saneamento Ambiental), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, Brasil, 2015.

YANG, H.; XU, Z.; FAN, M.; GUPTA, R.; SLIMANE, R. B.; BLAND, A. E.; WRIGHT, I. Progress in Carbon Dioxide Separation and Capture: A review. **Journal of Environmental Science**, v. 20, p. 14-27, 2008.