

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA (PEQ-UFS)

LAYANE FERNANDES DE SOUSA MOURA

**ADSORÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO UTILIZANDO O *BIOCHAR*
PRODUZIDO A PARTIR DE SEMENTES DE MANGABA (*HANCORNIA SPECIOSA*)**

São Cristóvão (SE)
(2017)

LAYANE FERNANDES DE SOUSA MOURA

**ADSORÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO UTILIZANDO O *BIOCHAR*
PRODUZIDO A PARTIR DE SEMENTES DE MANGABA (*HANCORNIA SPECIOSA*)**

Defesa de dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química, para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. José Jailton Marques

Coorientador: Prof. Dr. Jefferson Arlen Freitas

São Cristóvão (SE)

(2017)

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

929a Moura, Layane Fernandes de Sousa
 Adsorção de dióxido de carbono utilizando o *biochar*
 produzido a partir de sementes de mangaba (*Hancornia speciosa*) /
 Layane Fernandes de Sousa Moura ; orientador José Jailton Marques.
 – São Cristóvão, 2017.
 78 f. : il.

Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade
Federal de Sergipe, 2017.

O

1. Engenharia química. 2. Adsorção. 3. Aquecimento global. 4.
Biochar. 5. Mangaba - Semente. I. Marques, José Jailton, orient. II.
Título

CDU: 66.0: 544.723

DEDICATÓRIA

Aos meus avós Lúcia e Celestino.

AGRADECIMENTOS

Primeiro agradeço a Deus por ter me dado a oportunidade de fazer mais uma formação acadêmica, por ter guiado os meus caminhos e me dado a força necessária para terminar esse ciclo.

Agradeço a minha família por ter acreditado em mim. A minha mãe por sempre me dizer que sou inteligente e capaz de alcançar tudo que eu desejar, por me mostrar através de seu exemplo o que é ser uma mulher batalhadora e por ser a melhor mãe. Ao meu avô Celestino por financiar sempre os meus estudos e nunca me negar nada, obrigada pela oportunidade de estar onde estou e por ser exemplo para todos nós. À minha querida vó Lucia, obrigada por estar sempre com esse sorriso lindo e bom-humor, por ser essa vó maravilhosa que eu posso chamar de mãe. Ao meu irmão Sergio, que apesar de me encher o saco e me criticar o tempo todo, eu sei que me ama e tem orgulho de mim. À minha irmã Aline, que é um anjo em nossas vidas. Ao meu primo Rodrigo que eu considero irmão. Aos meus tios Marcos e Dinda.

Agradeço a minha irmã Flavia, que foi quem mais acompanhou de perto toda a minha trajetória. Obrigada por ser sempre me ouvir e me dar os melhores conselhos possíveis. Às minhas amigas de infância do G-7, Tay e Daiane inclusas. Às minhas benhes lindas, em especial Mayne por me dizer o quanto sou capaz. A Alyne e Carlinha por todo o companheirismo durante essa minha trajetória. Aos amigos que o intercâmbio me deu, carrego todos em meu coração. Agradecimento especial a Camila, Leo, Pedro, Wendel, Ana, Rafa e Hugo. Aos meus amigos do mestrado, sem eles as coisas teriam sido mais difíceis e com certeza menos engraçadas! Um agradecimento especial a Livia por toda a amizade que criamos e ao príncipe Heitor. Aos meus amigos que o British me deu, Ewerton e Thalia. À minha querida amiga Erica.

Ao meu orientador Jailton, a pessoa mais inteligente que eu já conheci. Obrigada por ter sido o melhor orientador que alguém poderia ter.

Aos membros da minha banca pela valiosa contribuição.

Agradeço à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela concessão da bolsa durante todo o período do mestrado.

Promise yourself to be so strong that nothing can disturb your peace of mind. Look at the sunny side of everything & and make your optimism come true. Think only of the best, work only for the best. Forget the mistakes of the past & press on the greater achievements of the future. Give so much time to the improvement of yourself that you have no time to criticize others. Live in the faith that the whole world is on your side as long as you are true to the best that is in you. (Christian D. Larson)

RESUMO

A concentração dos gases de efeito estufa tem aumentado consideravelmente na atmosfera terrestre devido às ações antrópicas, intensificando o aquecimento global e desencadeando mudanças climáticas. Por conta desse cenário, ações estão sendo tomadas para reduzir as emissões desses poluentes, sobretudo o dióxido de carbono, CO₂. O Protocolo de Kyoto (Kyoto, Japão, 1997) e a 21ª Conferência das Partes, COP21 (Paris, 2015), são exemplos de acordos globais para a redução das mudanças climáticas. Nesse contexto, tecnologias avançadas para o sequestro de dióxido de carbono estão em desenvolvimento, dentre as quais aquelas baseadas na adsorção física vêm se destacando. O presente estudo integra essa classe de processos e utilizou um *biochar* produzido através da pirólise das sementes da mangaba (*Hancornia speciosa*) como material adsorvente. O *biochar* foi caracterizado quanto à área superficial, diâmetro de poros, morfologia, grau de cristalinidade e determinação dos grupos funcionais. A adsorção de CO₂ foi realizada utilizando-se a técnica volumétrica estática, variando-se a pressão inicial do sistema que consistiu numa coluna de leito fixo em escala semi-piloto. Os dados experimentais foram ajustados a modelos já conhecidos da literatura. O modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou, constatando assim a adsorção em multicamadas. A cinética de adsorção seguiu o modelo de difusão intrapartícula, indicando que a difusão é a etapa limitante do processo. Foi realizado o estudo regenerativo do adsorvente até o terceiro ciclo de saturação/regeneração e verificou-se altas capacidades adsorptivas, com valores máximos de 5,21; 6,18; 6,34 e 6,50 mol CO₂/kg de bioadsorvente para o *biochar* virgem e regenerado no primeiro, segundo e terceiro ciclo respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: Aquecimento global; adsorção; *biochar*.

ABSTRACT

The concentration of greenhouse gases has increased considerably in the Earth's atmosphere due to human actions, intensifying global warming and triggering climate change. Because of this scenario, actions are being taken to reduce emissions of these pollutants, especially carbon dioxide, CO₂. The Kyoto Protocol (Kyoto, Japan, 1997) and the 21st Conference of the Parties, COP21 (Paris, 2015), are examples of global agreements to reduce climate change. In this context, advanced technologies for the sequestration of carbon dioxide are under development, especially those based on the physical adsorption. The present study integrates this class of processes and used a biochar produced through the pyrolysis of mangaba seeds (*Hancornia speciosa*) as adsorbent material. Biochar was characterized in terms of surface area, pore diameter, morphology, degree of crystallinity and determination of functional groups. The adsorption of CO₂ was performed using the static volumetric technique, by varying the initial pressure of the system, which consisted of a fixed-bed column on a semi-pilot scale. The experimental data were adjusted to models already known in the literature. The Freundlich model was the best fit, thus confirming the adsorption in multilayers. The adsorption kinetics followed the intraparticle diffusion model, indicating that diffusion is the limiting step of the process. It was carried out the regenerative study of the adsorbent until the third saturation / regeneration cycle and high adsorption capacities were verified, with maximum values of 5.21; 6.18; 6.34 and 6.50 mol CO₂ / kg of bioadsorbent for virgin and regenerated biochar in the first, second and third cycle respectively.

KEYWORDS: Global warming; adsorption; biochar.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Projetos de unidades de captura e sequestro de dióxido de carbono.....	23
Tabela 2- Principais modelos de isothermas de adsorção no equilíbrio.....	30
Tabela 3- Caracterização textural do sólido adsorvente.....	54
Tabela 4- Área superficial e temperatura de pirólise de <i>biochars</i> disponíveis na literatura	55
Tabela 5- Condições experimentais e resultados da capacidade máxima adsortiva para o <i>biochar</i> virgem	61
Tabela 6-Capacidade adsortiva máxima de adsorventes disponíveis na literatura	63
Tabela 7-Modelos de isothermas e seus respectivos parâmetros e coeficientes de correlação.	63
Tabela 8- Modelos cinéticos com seus respectivos parâmetros, coeficientes de correlação e porcentagens de erro	66
Tabela 9- Resultados da capacidade máxima adsortiva para o <i>biochar</i> regenerado em 3 ciclos.....	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Fluxograma da captura de CO ₂ por adsorção e absorção	25
Figura 2- Tipos de isotermas	31
Figura 3- Estrutura do <i>biochar</i> produzido em processos a altas temperaturas. (a) aumento da proporção de carbono aromático; (b) aumento gradual de carbonos aromáticos conjugados; (c) estrutura gráfica.....	34
Figura 4- Desenho esquemático do aparato experimental montado em laboratório para a adsorção de CO ₂ em leito fixo.	47
Figura 5- Coluna de adsorção montada em escala de laboratório.	48
Figura 6- Ciclo de regeneração do <i>biochar</i>	52
Figura 7- Espectro de FTIR para o <i>biochar</i> virgem.	56
Figura 8- Espectro de FTIR para o biocarvão virgem, com aproximação entre as bandas 2000 cm ⁻¹ e 1000 cm ⁻¹	57
Figura 9- Microscopia eletrônica de varredura do biocarvão com ampliação de 100 vezes.	58
Figura 10- Microscopia eletrônica de varredura do biocarvão com ampliação de 250 vezes.	58
Figura 11- Microscopia eletrônica de varredura do biocarvão com ampliação de 500 vezes.	59
Figura 12- Resultado do DRX para o <i>biochar</i>	60
Figura 13- Isoterma de adsorção do CO ₂ no <i>biochar</i> para a temperatura do experimento de 25°C.....	62
Figura 14- Isoterma de adsorção do CO ₂ no <i>biochar</i> ajustada ao modelo de Freundlich.	62
Figura 15- Cinética de adsorção do <i>biochar</i> virgem; temperatura de 25°C e pressão de 2 bar.	65
Figura 16- Cinética de adsorção do <i>biochar</i> virgem ajustada ao modelo de difusão intrapartícula. Temperatura de 25°C e pressão de 2 bar.	66

Figura 17- Isotermas de adsorção do <i>biochar</i> em CO ₂ para os 3 ciclos de regeneração. Temperatura de regeneração de 180°C.	68
Figura 18- Regeneração e performance cíclica do <i>biochar</i>	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

a – Parâmetro da equação de Peng-Robinson relacionado com a atração intermolecular;

A_{ad} – Área da seção transversal de uma molécula do nitrogênio;

ARE – Erro médio relativo;

b - Parâmetro da equação de Peng-Robinson relacionado com o volume das moléculas;

BET – Método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller;

C – Constante relacionada com a resistência à difusão;

CCS - Sistema de captura e sequestro de CO₂;

COP21 - 21^a Conferência das Partes (Paris, 2015);

DRX – Difração de raios-X;

FT-IR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier;

HFCs – Hidrofluorcarbonetos;

IPCC - Painel Intergovernamental sobre mudanças climáticas;

K1 – Constante de velocidade do modelo cinético de pseudo-primeira ordem;

K2 – Constante de velocidade do modelo cinético de pseudo-segunda ordem;

K_{diff} – Coeficiente de difusão intrapartícula;

K_f – Coeficiente de adsorção de freundlich, relacionado à capacidade adsortiva;

K_L – Constante de Langmuir relacionada à energia;

L_{AV} – Número de Avogrado;

m – Massa do adsorvente;

MEV – Microscopia eletrônica de varredura;

MOFs –Estruturas metalorgânicas;

Mv – Volume ocupado por 1 mol da molécula de nitrogênio;

n_o – Número de moles;

P - Pressão;

Pc – Pressão crítica;

q – quantidade adsorvida;

q_e - Concentração do adsorbato na fase sólida em equilíbrio com a fase fluida;

q_m - Capacidade máxima adsortiva;

q_t – Concentração do adsorvente no tempo t;

R – Constante dos gases;

R^2 – Coeficiente de correlação;

S – Área superficial do adsorvente necessária para cobrir uma monocamada de gás adsorvida;

T – Temperatura;

Tc – Temperatura crítica;

t – Tempo;

TSA – *Temperature Swing Adsorption*;

TVSA – *Vacuum and Temperature Adsorption*;

Vd – Volume ocupado pelo CO₂ livre dentro da coluna de adsorção;

Vm – Volume molar;

Vs – Volume real ocupado pelo adsorvente;

Vt – Volume total da coluna;

ρ – Massa específica real.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	OBJETIVOS.....	20
2.1	Objetivo geral.....	20
2.2	Objetivos específicos.....	20
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	21
3.1	A crise ambiental.....	21
3.2	Dióxido de carbono e o aquecimento global.....	22
3.3	Captura e sequestro de dióxido de carbono.....	22
3.3.1	Técnicas para o sequestro de dióxido de carbono	25
3.4	O Processo de adsorção física em leito fixo.....	26
3.5	Isotermas de adsorção	28
3.5.1	Modelo de Langmuir	28
3.5.2	Modelo de Freundlich.....	29
3.5.3	Outros modelos de isoterma de adsorção	30
3.6	Obtenção das isotermas de adsorção.....	32
3.7	<i>Biochar</i>	32
3.7.1	Outros adsorventes.....	34
3.8	Caracterização do adsorvente.....	38
3.9	Modelagem cinética	39
3.9.1	Modelo de pseudo-primeira ordem.....	40
3.9.2	Modelo de pseudo-segunda ordem	41

3.9.3	Modelo de difusão intrapartícula	42
3.10	Ajuste dos dados experimentais aos modelos disponíveis na literatura.....	43
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
4.1	Adsorvente	44
4.2	Caracterização do <i>biochar</i>	45
4.2.1	Área superficial e distribuição de tamanho de poros.....	45
4.2.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	46
4.2.3	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)..	46
4.2.4	Difratometria de Raios-X (DRX)	47
4.3	Descrição da aparelhagem experimental.....	47
4.4	O Processo de adsorção em leito fixo	49
4.4.1	Obtenção das isothermas	49
4.5	Regeneração do adsorvente	52
4.6	Estudo da cinética de adsorção.....	53
4.7	Validação dos dados experimentais	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1	Caracterização do adsorvente.....	54
5.1.1	Caracterização textural	54
5.1.2	Análise dos grupos funcionais	55
5.1.3	Caracterização morfológica	57
5.1.4	Análise da cristalinidade do material.....	59
5.2	Isotermas de adsorção	60
5.3	Cinética de adsorção.....	64
5.4	Estudo da regeneração do adsorvente	67
6	CONCLUSÕES	70

7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	71
	REFERÊNCIAS	72

1 INTRODUÇÃO

Os gases conhecidos como gases de efeito estufa são os maiores contribuintes para o aquecimento global. Eles são encontrados em grandes quantidades no meio atmosférico e são responsáveis por causar sérias consequências para o clima, para a saúde humana, ecossistemas, agricultura e o meio ambiente em geral.

O efeito estufa é um fenômeno natural e de extrema importância para o equilíbrio da vida em nosso planeta, visto que ele retém o calor irradiado pela Terra. A ação antrópica tem causado um aumento da concentração dos gases de efeito estufa e com isso colaborado com o aumento da temperatura no globo terrestre. Segundo Rahman *et al.*, (2017), o clima sempre variou de forma natural, porém o aumento das emissões desses gases de efeito estufa pode provocar mudanças irreversíveis para a vida no planeta.

Devido ao cenário global de aquecimento e de mudanças climáticas, a Terceira Conferência das Partes da Convenção do Clima produziu o Protocolo de Quioto. Esse protocolo previa a redução das emissões de gases de efeito estufa e a criação de mecanismos de flexibilização para o cumprimento dos compromissos do protocolo. Em 2015, os mecanismos propostos nesse protocolo foram ratificados na Conferência sobre Mudanças Climáticas das Nações Unidas realizada em Paris (COP 21, 2015).

De acordo com o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC, 2014), apesar do grande número de políticas de mitigação de emissão de gases de efeito estufa, essas emissões aumentaram significativamente nos últimos 10 anos. Para se atingir a meta de limitação do aumento da temperatura média global para abaixo de 2°C, relativo ao valor pré-Revolução Industrial, tornam-se necessários desafios econômicos, tecnológicos e institucionais (COP 21, 2015).

No âmbito tecnológico, é observado um avanço de pesquisas na área com o objetivo de reduzir as emissões desses gases, principalmente o dióxido de carbono, que responde por aproximadamente 76% do total das emissões dos gases de efeito estufa. O nível atmosférico de dióxido de carbono aumentou no último século mais de 39%, de 280 ppm no período anterior à

revolução industrial para 400 ppm em 2013, com um aumento da temperatura de aproximadamente 0,8°C (IPCC, 2014). Sem as políticas de mitigação das mudanças climáticas, é estimado que a emissão dos gases de efeito estufa aumente entre 25 a 90% em 2030 com concentrações de CO₂ equivalente na atmosfera crescendo de 600 a 1500 ppm (IPCC, 2014).

Devido a esse elevado aumento previsto para a emissão de CO₂, ele é foco de tecnologias de mitigação visando uma ou mais das seguintes vertentes: redução das emissões; captura/sequestro e aproveitamento ou disposição final. O desenvolvimento dessas novas tecnologias está diretamente ligado à necessidade de se atingir as metas estabelecidas pelo Protocolo de Quioto e pela COP 21.

Existem várias abordagens com o intuito de reduzir as emissões de CO₂, incluindo o aperfeiçoamento da eficiência energética; o investimento em pesquisas em energias renováveis; aplicar métodos da geoengenharia como o reflorestamento e o próprio sistema de captura e estocagem de CO₂ (CCS) (LEUNG, 2014). Cada abordagem possui suas vantagens e desvantagens e é bastante improvável que a adoção de apenas uma estratégia atinja a meta de limitação do aumento de temperatura estabelecida pela COP 21.

O sistema de captura e sequestro de CO₂ inclui uma grande variedade de tecnologias com processos de captura, separação, transporte, estocagem e monitoramento do dióxido de carbono. Existem tecnologias avançadas que podem ser aplicadas para sequestrar o CO₂ da corrente do gás antes de ser enviado para o transporte, como, por exemplo, absorção, adsorção, separação por membrana, destilação criogênica, dentre outros (LEUNG, 2014), porém a que tem se mostrado mais eficiente na literatura e mais viável economicamente é o processo de adsorção física (DANTAS *et al.*, 2011; GU *et al.*, 2017; SELLAOUI *et al.*, 2015).

A captura do dióxido de carbono por processos de adsorção é principalmente baseada na preferência de adsorção desse gás em um meio poroso. O processo de adsorção física de CO₂ em diversos adsorventes tem despertado o interesse científico pelo conhecimento dos mecanismos e das interações intermoleculares que justificam o sequestro do dióxido de carbono na superfície dos adsorventes (DIAS, 2014). O primeiro passo e o mais importante é encontrar um adsorvente adequado. Os materiais convencionais são as zeólitas naturais, carvões ativados, carvões vegetais e materiais baseados em aminas (ALONSO *et al.*, 2017).

Entre os diversos materiais existentes, o *biochar* é uma alternativa natural, de baixo custo e ambientalmente correta, uma vez que pode ser produzido de resíduos de biomassa, a exemplo de lodo biológico de resíduos de materiais ligninocelulósicos. Levando em conta esses aspectos, esse trabalho versa sobre a utilização de um *biochar* resultante da pirólise de sementes de mangaba (*Hancornia speciosa*) para a captura de dióxido de carbono por adsorção física.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a capacidade adsortiva do *biochar* produzido a partir de sementes de mangaba (*Hancornia speciosa*) frente ao dióxido de carbono, numa coluna de adsorção de leito fixo, visando à captura de CO₂.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar o *biochar* de acordo com sua área superficial, tamanho de poros, morfologia, cristalinidade e grupos funcionais;
- Obter as isotermas de adsorção do CO₂ no *biochar*;
- Identificar a capacidade adsortiva do material adsorvente e compará-la com outros materiais a partir de estudos da literatura;
- Realizar a regeneração do adsorvente e testar seu desempenho após regeneração;
- Realizar o estudo cinético do processo, ajustando os dados experimentais a modelos disponíveis na literatura.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 A crise ambiental

A emissão antropogênica de gases de efeito estufa vem aumentando consideravelmente desde 1970, apesar do desenvolvimento de novas tecnologias de mitigação do fenômeno. Entre os anos de 2000 e 2010 as emissões desses gases atingiram aproximadamente 49 bilhões de toneladas equivalentes de CO₂ por ano (IPCC, 2014).

Segundo o IPCC (2014), as emissões dos gases causadores do efeito estufa podem ser reduzidas através de uma substituição das usinas de queima de carvão por usinas a gás natural, modernas e eficientes, uma vez que as emissões fugitivas associadas à extração e suprimento são baixas ou podem ser mitigadas. Há outras alternativas para a redução das emissões, como, por exemplo: reduzir a queima de combustíveis fósseis; melhorar a eficiência da planta de queima de combustível fóssil e captura e estocagem de dióxido de carbono. Wang *et al.* (2017) relatam que a captura e estocagem de dióxido de carbono é a melhor alternativa para a redução das emissões de gases de efeito estufa e, com isso, ganha-se tempo para o desenvolvimento de novas tecnologias alternativas ao combustível fóssil.

Tecnologias de captura e sequestro de CO₂ (CCS) podem se mostrar eficientes na redução dessas emissões em usinas que queimam combustíveis fósseis. Os componentes do sistema integrado de sequestro e captura de CO₂ são utilizados na atualidade na extração de combustíveis fósseis e nas refinarias de petróleo, porém esse sistema ainda não foi aplicado em larga escala, a exemplo de usinas termelétricas.

Os maiores desafios para a aplicação desse sistema de captura e sequestro (CCS) em escala industrial de larga escala são (IPCC, 2014):

- Regulamentação de incentivos;
- Investimentos adicionais;
- Incentivos econômicos;
- Termos de responsabilidade de curto a longo prazo para a estocagem;

- Preocupações com a segurança operacional e a integridade da estocagem de CO₂ a longo prazo;
- Riscos com o transporte do CO₂.

3.2 Dióxido de carbono e o aquecimento global

De acordo com o relatório das Nações Unidas (ONU) apresentado na Conferência do Clima (COP21, 2015), reconhecer a ligação entre a mudança do clima e direitos humanos é um passo importante em direção aos direitos fundamentais de comunidades de todo o mundo. Essa mudança do clima, dentre outras formas, é causada pela contribuição dos gases de efeito estufa. Esses gases incluem principalmente o vapor de água (H₂O), o dióxido de carbono (CO₂), o metano (CH₄), ozônio (O₃), óxidos de nitrogênio (NO_x) e hidrofluorcarbonetos (HFCs) (PRASAD *et al.* 2017).

As emissões de dióxido de carbono pela queima de combustíveis fósseis e pela indústria contribuíram com o aumento de 76% do total das emissões dos gases de efeito estufa nesse mesmo período (IPCC, 2014). É por essa razão que o CO₂ é um dos gases que mais contribui com o aquecimento global e com as mudanças climáticas no planeta, cuja conexão com o aquecimento global vem chamado a atenção de cientistas e políticos, bem como do público em geral. As principais fontes do dióxido de carbono são os combustíveis fósseis, as atividades agropecuaristas, a indústria e os fertilizantes (FREIJE *et al.*, 2017).

3.3 Captura e sequestro de dióxido de carbono

O principal foco das técnicas de captura e sequestro de dióxido de carbono (CCS) é possibilitar uma alternativa à continuidade da utilização de combustíveis fósseis em usinas ou indústrias com uma baixa emissão de gases de efeito estufa. De acordo com a Agência Internacional de Energia (IEA), para atingir a meta de limitação do aquecimento global estabelecida na COP 21, já discutida anteriormente, é necessário desenvolver tecnologias de captura e sequestro de CO₂.

Essas tecnologias CCS têm por objetivo remover diretamente o CO₂ da fonte, que podem ser usinas que queimam combustíveis fósseis ou plantas à base de biomassa e estocá-lo de forma segura. Por causa da grande utilização de combustíveis fósseis no planeta, essa tecnologia tem se mostrado cada vez mais viável e aplicável para grandes fontes de CO₂. As fontes de larga escala de dióxido de carbono não são consideradas indústrias limpas ou “verdes” por emitirem grandes quantidades de CO₂, portanto são ótimas oportunidades para a implementação da CCS (RAHMAN *et al.*, 2017).

Os Estados Unidos da América aplicaram em 2009 cerca de US\$ 3,4 bilhões na elaboração de táticas para minimizar os prejuízos causados pelas mudanças climáticas. Os líderes dos países do G-8 desenvolveram também pesquisas relacionadas à construção de 20 projetos de CCS até 2020 (CHU, 2009). Na Tabela 1 pode-se observar alguns desses projetos.

Tabela 1- Projetos de unidades de captura e sequestro de dióxido de carbono.

Projeto	Localização	Dimensão	Início da atividade
Pump Schwarze	Berlim, Alemanha	100.000 toneladas de CO ₂ em 3 anos	2009
Erdos	Erdos, China	Até 3.600.000 toneladas de CO ₂ por ano	2009
GreenGen	Tianjin, China	1.000.000 toneladas de CO ₂ por ano	2016
Gorgon	Ilha de Barrow, Austrália	3.300.000 toneladas de CO ₂ por ano	2009
Otway Basin	Vitória, Austrália	100.000 toneladas de CO ₂ em 1 a 2 anos	2008
Southwest Regional Partnership	Utah, EUA	900.000 toneladas de CO ₂ em 4 anos	2008
Weyburn-Midale Project	Saskatchewan, Canadá	1.000.000 toneladas de CO ₂ por ano	2000

Fonte: Adaptado de (SMITH *et al.*, 2009).

De acordo com o relatório especial sobre captura e sequestro de dióxido de carbono do IPCC (2005), o sequestro de dióxido de carbono pode ser feito por três alternativas: pós-combustão, pré-combustão e oxi-combustão.

A pós-combustão envolve a separação de dióxido de carbono de uma mistura N_2 - CO_2 , uma vez que o maior constituinte do gás de combustão nas usinas de queima de combustível fóssil é o nitrogênio (MANSOUR *et al.*, 2015). Segundo Rahman *et al.* (2017), essa separação é realizada no estágio final no processo de emissão de CO_2 , antes que a corrente de gás seja lançada na atmosfera.

A pré-combustão, de acordo com Mansour *et al.* (2015), tem a vantagem de ser mais barata que a pós-combustão, apesar de ser aparentemente uma tarefa difícil de se realizar, porque o dióxido de carbono não está disponível para captura antes da combustão. No entanto, para que esse processo ocorra, os combustíveis fósseis precisam estar gaseificados, em quantidades subestequiométricas de oxigênio, a altas pressões, produzindo assim um gás de síntese. Nesse processo o CO_2 poderá ser liberado a uma pressão abaixo da atmosférica e com pouco calor requerido para a regeneração do adsorvente. É nesse aspecto que a pré-combustão se mostra mais vantajosa que a pós-combustão, pois é um processo que requer menos energia (RAHMAN *et al.*, 2017).

Na oxi-combustão, o comburente é o oxigênio puro, diferente das outras formas de combustão em que outros gases presentes no ar atmosférico entram no processo. Por consequência disso, o combustível queima em uma mistura rica de O_2 , produzindo uma mistura gasosa rica em CO_2 e vapor de água condensável. Essa mistura pode ser separada e limpa de uma forma mais simples durante o processo de compressão e tal simplicidade é a maior vantagem da oxi-combustão (RAHMAN *et al.*, 2017).

Vortmeyer *et al.* (2013) desenvolveram um estudo para captura de carbono na pós-combustão, com o objetivo de direcionar a descarbonização de usinas que utilizam combustíveis fósseis. Segundo esse estudo, a técnica de pós-combustão é a mais versátil e melhor adaptada para termelétricas movidas a energia fóssil. O custo da eletricidade nessas usinas, contemplando um sistema de captura de dióxido de carbono, acaba sendo competitivo com outras plantas de geração limpas.

De acordo com Arnette (2017), apesar dos três métodos de sequestro de CO_2 citados possuírem diferentes benefícios, considerações e custos, o processo de pós-combustão é considerado de fato o mais apropriado nas usinas a combustíveis fósseis, o que foi confirmado pelo estudo de Vortmeyer *et al.* (2013).

3.3.1 Técnicas para o sequestro de dióxido de carbono

Yu *et al.* (2012) estudaram algumas técnicas para a captura de dióxido de carbono, que incluem processos químicos e físicos de absorção e adsorção, porém essas técnicas ainda não são maduras o suficiente para serem utilizadas em usinas de grande escala. O fluxograma a seguir mostra como essas técnicas estão organizadas (**Figura 1**).

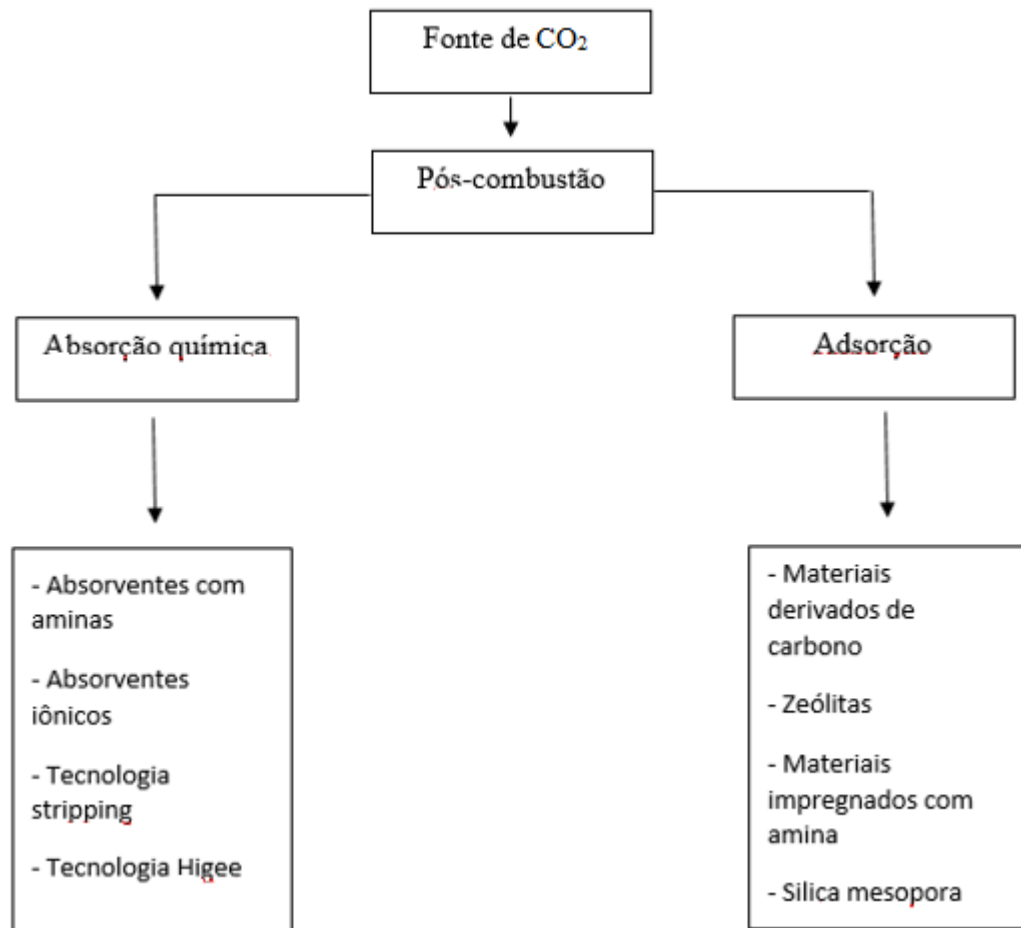


Figura 1- Fluxograma da captura de CO₂ por adsorção e absorção

Fonte: Adaptado de (YU *et al.*, 2012).

Yu *et al.* (2012) compararam os processos absorptivos e adsorptivos no sequestro de CO₂. Nesse estudo eles mostraram que a adsorção física tem sido bastante usada em muitos processos industriais, incluindo gás natural e gás de síntese com altas concentrações de CO₂.

Na absorção química, o gás é absorvido em um solvente líquido e existe a formação de uma ligação química entre eles. Depois, o solvente é aquecido e o CO₂ é liberado (RAHMAN *et al.*, 2017). Essa absorção normalmente é feita com solventes à base de aminas alifáticas, líquidos iônicos ou ainda utilizando as tecnologias *stripping* e Hígee, como pode ser visto na Figura 1 (YU *et al.*, 2012).

Na adsorção física, o processo envolve a adsorção do CO₂ na superfície do adsorvente sólido, sem a ocorrência de uma ligação química. Esses adsorventes podem ser regenerados por meio de aumento da temperatura, conhecido como *temperature swing adsorption* (TSA) ou baixando-se a pressão, conhecido como *pressure swing adsorption* (PSA) (RAHMAN *et al.*, 2017).

De acordo com Yu *et al.* (2012), a absorção química, utilizando alcanolaminas aquosas, é a técnica mais utilizada na captura de CO₂, porém possui alguns pontos negativos como a alta corrosão dos equipamentos, alto consumo de energia na regeneração e grandes volumes de adsorvente. Uma alternativa para minimizar esses problemas inerentes à absorção química seria utilizar técnicas de adsorção física. Mansour *et al.*, (2015) confirmam esses problemas existentes na absorção e acrescentam a vulnerabilidade dos solventes à contaminação por outros produtos existentes na corrente de gás de combustão, que leva a uma redução da eficiência e um maior incremento nos gastos. Por esses motivos, a adsorção física tem se mostrado uma das técnicas mais eficientes no sequestro de CO₂.

3.4 O Processo de adsorção física em leito fixo

A adsorção pode ser descrita de forma simplificada como sendo a adesão de moléculas a uma superfície. Esse processo é utilizado em diversas aplicações, a exemplo da recuperação de um produto valioso, da separação de odores e impurezas de gases industriais e até mesmo em aplicações caseiras em ventilação exaustora. O termo adsorbato se refere às moléculas da fase líquida ou gasosa capturadas, e o termo adsorvente se refere ao sólido que retém o adsorbato.

Mansour *et al.* (2015) desenvolveram um trabalho sobre processos adsorptivos no qual eles relatam que a adsorção é mais vantajosa em relação à absorção por conta da facilidade de regeneração do adsorvente através de modulações de temperatura ou pressão, reduzindo assim a

energia de captura de CO₂ na pós-combustão, como já discutido anteriormente. Segundo esse estudo, o maior desafio do processo de captura de dióxido de carbono é a redução do custo na etapa de regeneração. Os adsorventes físicos não formam nenhuma ligação com o adsorbato e, por essa razão, gastam bem menos energia na etapa de regeneração.

De acordo com Ruthven (1984), durante o processo de adsorção existe uma diminuição na energia livre do sistema, sendo o processo espontâneo ($\Delta G < 0$). Como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, a variação de entalpia geralmente será negativa, implicando que a adsorção é um processo normalmente exotérmico.

Dentre os benefícios de se utilizar o processo de adsorção, encontra-se a durabilidade do adsorvente; a seletividade do adsorvente; a capacidade adsorptiva e a estabilidade do adsorvente após muitos ciclos de adsorção/dessorção (SONGOLZADEH *et al.*, 2012).

Os processos adsorptivos possuem uma taxa limite para a adsorção cerca de 3 ordens de magnitude superior à taxa de absorção dos solventes usados na absorção. Existem, porém, alguns pontos negativos na adsorção, por exemplo a baixa capacidade de adsorção em baixas pressões e a interferência do vapor de água e de outros gases (YU *et al.*, 2012).

O processo de adsorção em leito fixo pode requerer, na maior parte do tempo, a utilização de uma grande quantidade de dados, o que pode tornar o processo extenso e dispendioso. Simulações matemáticas podem ser utilizadas para se resolver esse problema e otimizar o processo (WANG *et al.*, 2014). Para sanar esse problema, a modelagem matemática de uma coluna de leito fixo deve levar em consideração todos os fenômenos (de transporte, cinéticos e termodinâmicos) e, dessa forma, proporcionar a otimização do processo e o comportamento de novos adsorventes. Os modelos também são capazes de estimar o perfil de temperatura de certos constituintes (SHAFEEYAN *et al.* 2014).

A predição do comportamento dinâmico da coluna requer a solução de equações diferenciais parciais representando os balanços materiais, de energia e de momento, com suas respectivas condições de contorno. Segundo Shafeeyan *et al.* (2014), um modelo matemático completo capaz de descrever o comportamento de adsorção em leito fixo, é baseado em um complexo conjunto de equações diferenciais parciais.

A grande maioria dos modelos matemáticos da literatura classifica a fase gasosa como sendo um gás ideal. O padrão do fluxo é descrito pelo modelo de fluxo empistonado (*plug-flow*) e, para descrever o mecanismo de transferência de massa entre o gás e o sólido, o modelo da força motriz linear (LDF) é o mais comumente utilizado. Na grande maioria desses modelos, o equilíbrio de adsorção é descrito através de isothermas não lineares, como a isoterma de Langmuir ou a isoterma de Langmuir-Freundlich (SHAFEEYAN *et al.*, 2014).

3.5 Isothermas de adsorção

Segundo um estudo realizado por Chen (2015), modelar a isoterma de adsorção é importante para a otimização do processo, para se estimar o desempenho da adsorção e para o cálculo da capacidade adsorptiva. Existem vários modelos de isothermas de adsorção disponíveis na literatura (GHOSAL e GUPTA, 2017; AZMI *et al.*, 2017; BROUERS e MUSAWI, 2015), sendo os mais citados o de Langmuir e o de Freundlich.

3.5.1 Modelo de Langmuir

A isoterma de Langmuir foi primordialmente elaborada a fim de representar a adsorção gás-sólido em carvão ativado e, posteriormente, foi utilizada para estudar bioadsorventes. O modelo empírico da equação considera que a adsorção acontece em monocamada e que meramente ocorre em um número finito de sítios (BROUERS e MUSAWI, 2015).

As formas não-linear e linear da isoterma de adsorção de Langmuir podem ser vistas nas Equação 1 e Equação 2, respectivamente (CHEN, 2015):

$$q_e = q_m K_L \frac{P}{1 + K_L P} \quad (1)$$

Onde

- P é a pressão do sistema, em bar;

- q_e é a concentração do adsorbato na fase sólida em equilíbrio com a fase fluida, a uma pressão P , em mol.g^{-1} ;
- q_m é a capacidade máxima adsortiva, em mol.g^{-1} ;
- K_L é a constante de Langmuir relacionada à energia (g.mol^{-1}).

Quando linearizado, o modelo assume a forma:

$$\frac{P}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{P}{q_m} \quad (2)$$

A representação gráfica de P/q_e em função de P é uma reta com interseção $\frac{1}{q_m K_L}$ e inclinação $\frac{1}{q_m}$.

3.5.2 Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich descreve a adsorção não-ideal e reversível, que pode acontecer em multicamadas. De acordo com Foo e Hameed (2010), “esse modelo empírico pode ser aplicado à adsorção multicamadas, com uma distribuição não-uniforme do calor”.

As formas não-linear e linear da isoterma de adsorção de Freundlich podem ser vistas nas Equações 3 e 4, respectivamente (CHEN, 2015):

$$q_e = K_f P^{1/n} \quad (3)$$

Onde:

- q_e é a concentração do adsorbato na fase sólida, em equilíbrio com a fase fluida, a uma pressão P (mol.g^{-1});
- K_f é o coeficiente de adsorção de Freundlich, relacionado à capacidade adsortiva (mol.g^{-1});
- n é um parâmetro empírico que se relaciona com a intensidade de adsorção;

- P é a pressão do sistema, em bar.

Para a forma linear, a Equação assume o seguinte formato:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln P \quad (4)$$

A representação gráfica de $\ln q_e$ em função de $\ln P$ é uma reta com interseção igual a $\ln K_f$ e inclinação igual a $1/n$.

3.5.3 Outros modelos de isoterma de adsorção

Existem outros modelos de isotermas de equilíbrio de adsorção, que vêm sendo desenvolvidos ao longo dos anos, baseados em três abordagens diferentes: a primeira abordagem é a cinética, a segunda é a termodinâmica e a terceira é a da energia potencial de interação. Portanto, levando-se em conta essas abordagens, os principais modelos de isotermas são os sintetizados na Tabela 2 (FOO e HAMEED, 2010).

Tabela 2- Principais modelos de isotermas de adsorção no equilíbrio

Isotermas	Não-Linear	Linear	Gráfico	Referência
Langmuir	$q_e = q_m K_L \frac{P}{1 + K_L P}$	$\frac{P}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{P}{q_m}$	$\frac{P}{q_e}$ vs P	(CHEN, 2015)
Freundlich	$q_e = K_f P^{1/n}$	$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln P$	$\ln q_e$ vs $\ln P$	(CHEN, 2015)
Toth	$q_e = \frac{K_T P}{(\alpha_T + P)^{1/t}}$	$\ln \left(\frac{q_e}{K_T} \right) = \ln P - \frac{1}{t} \ln(\alpha_T + P)$	$\ln \left(\frac{q_e}{K_T} \right)$ vs $\ln P$	(TOTH, 1971)
Sips	$q_e = \frac{K_S P^{\beta_S}}{1 + \alpha_S P^{\beta_S}}$	$\beta_S \ln P = -\ln \frac{K_S}{q_e} + \ln \alpha_S$	$\ln \left(\frac{K_S}{q_e} \right)$ vs $\ln P$	(SIPS, 1948)

A IUPAC (1982) classifica as isotermas em seis tipos, como podem ser vistos na Figura 2.

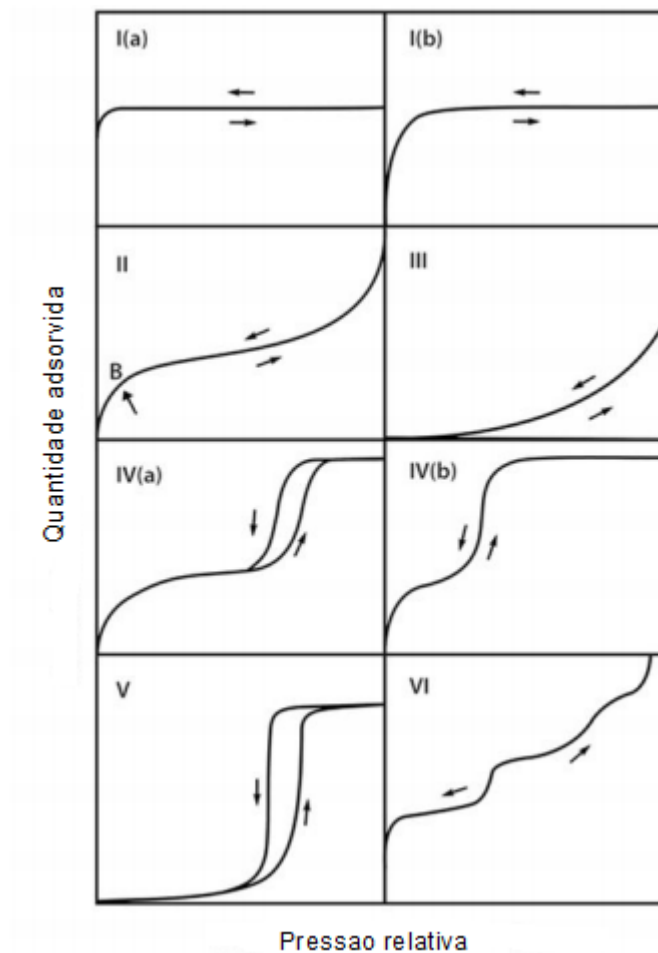


Figura 2- Tipos de isothermas

Fonte: Adaptado de Thommes *et al.* (2015).

De acordo com a classificação do relatório técnico da IUPAC (THOMMES *et al.*, 2015), as isothermas reversíveis do tipo I são comuns em sólidos microporosos com superfície externa relativamente pequena, comum em alguns carvões ativados, zeólitas e óxidos porosos. As isothermas do tipo I(a) são comuns em materiais microporosos com largura inferior a 1 nm. As isothermas do tipo I(b) são mais comuns em materiais com distribuição de tamanhos de poros mais alta incluindo possivelmente mesoporos.

A isoterma reversível do tipo II é obtida com adsorventes macroporosos ou não-porosos. Essa isoterma representa a adsorção monocamada/multicamada irrestrita. O ponto B mostrado no gráfico dessa isoterma corresponde ao estágio em que a monocamada está toda coberta e a adsorção

em multicamada se inicia. A isoterma reversível do tipo III é côncava em toda a faixa de pressões relativas e, portanto, não existe um ponto B. Esse tipo de isoterma não é muito comum e o exemplo mais conhecido que assume essa forma é a adsorção de vapor de água em carbono não-poroso.

O tipo IV de isoterma é normalmente comum aos adsorventes industriais mesoporosos. A isoterma do tipo V também não é muito comum e a interação adsorvente-adsorvato é muito fraca. Por fim, a isoterma do tipo VI representa a adsorção em multicamada em uma superfície uniforme não-porosa.

3.6 Obtenção das isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção podem ser determinadas por métodos estáticos volumétricos ou gravimétricos e o adsorvente deve sempre ser utilizado na condição original, a cada experimento, para se obter resultados com maior exatidão.

No método estático volumétrico, o adsorvente é colocado em uma coluna de leito fixo com volume pré-determinado. O equilíbrio será atingido quando a pressão do gás no sistema se torna constante. A quantidade de adsorbato que resta nos espaços vazios será determinada por uma equação de estado para o sistema gasoso e, conseqüentemente, a quantidade adsorvida poderá ser calculada pela diferença entre a quantidade de gás admitida na coluna e a quantidade que restou no espaço morto (SCHAEFER, 1991).

O método estático gravimétrico é baseado na pesagem do adsorvente durante o processo de adsorção, considerando-se que o equilíbrio tenha sido atingido quando não for mais detectado um aumento em sua massa (FENG *et al.*, 2013).

3.7 Biochar

A pirólise de resíduos agroflorestais, lixos orgânicos, lodo de esgoto ou qualquer outra biomassa, produz bio-óleo, *biochar* e gás de síntese. (PITERINA *et al.*, 2017). Podem ser

encontradas duas formas de pirólise: a lenta e a rápida. A diferença entre esses dois tipos de pirólise está nas variáveis do processo, como por exemplo a temperatura, o tempo de residência e a taxa de aquecimento. O processo de pirólise lenta está mais voltado para a produção do *biochar* enquanto que na pirólise rápida podem ser produzidos bio-óleos. Controlando-se as variáveis do processo, os produtos desejados da pirólise são obtidos.

Na pirólise, a biomassa é aquecida na ausência de oxigênio. Entre os produtos gerados, encontra-se um sólido rico em carvão, o *biochar*. A pirólise é realizada de forma lenta, associada a longo tempo de residência e baixa taxa de aquecimento (BAMDAD, 2017).

A produção e a aplicação do *biochar* estão adquirindo espaço em escala global, motivando estudos mais focados às fontes e aos recursos para a sua produção (PITERINA *et al.*, 2017). A princípio, o *biochar* era utilizado para correção do solo, incluindo o sequestro de carbono, o aperfeiçoamento da fertilidade do solo e a remediação da poluição. Por ter produzido resultados satisfatórios nessas áreas e, em virtude da sua riqueza em carbono e propriedades porosas, o *biochar* atraiu a atenção de pesquisadores para outras aplicações, análogas à utilização na catálise, além do armazenamento de energia, da proteção ambiental e, mais recentemente, como material adsorvente (CHEN *et al.*, 2017).

Esse material é uma alternativa plausível ao carvão ativado na adsorção de gases como o CO_2 e o H_2S , por ser ambientalmente sustentável, possuir um custo mais baixo e ser mais facilmente regenerado (BAMDAD, 2017).

Segundo Lehmann e Joseph (2009), a temperatura é o parâmetro responsável pela mudança da estrutura e composição química do *biochar*, como pode ser visto na Figura 3. Em tese, o *biochar* é formado por camadas de anéis aromáticos semelhantes à estrutura do grafite.

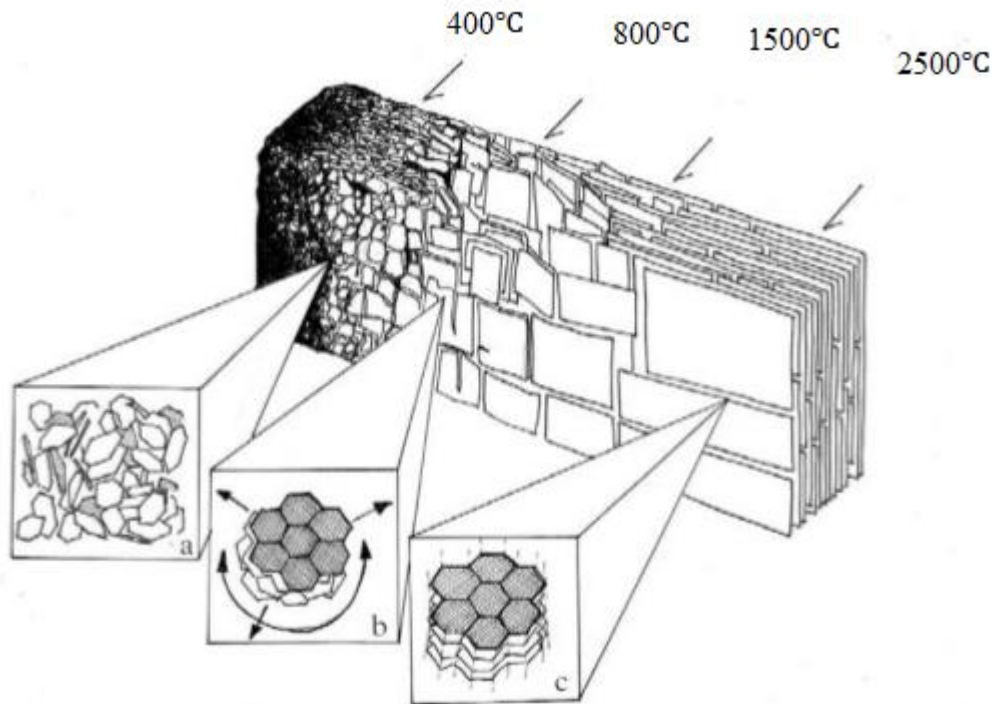


Figura 3- Estrutura do *biochar* produzido em processos a altas temperaturas. (a) aumento da proporção de carbono aromático; (b) aumento gradual de carbonos aromáticos conjugados; (c) estrutura grafítica

Fonte: LEHMANN e JOSEPH, 2009.

A capacidade adsortiva do *biochar* está diretamente ligada aos parâmetros da pirólise, tais como: temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência, que influenciam o rendimento do material (CHEN *et al.*, 2017). De acordo com Chen *et al.* (2017), a temperatura de pirólise entre 500 e 700°C converte o *biochar* em estruturas 2D com alta porosidade, aumentando consequentemente a sua capacidade adsortiva.

3.7.1 Outros adsorventes

É necessário escolher um adsorvente adequado com grande seletividade e também com alta capacidade de adsorção/dessorção (HAUCHHUM, 2014). Alguns estudos mostram uma melhora nos materiais adsorventes/absorventes como o carvão ativo e a zeólita 13X (RIBEIRO *et al.*, 2013).

Estudos sobre a captura de CO₂ por adsorção, a exemplo de Prats *et al.* (2017) e Sayari *et al.* (2011), mostram que os adsorventes devem satisfazer os seguintes requisitos: materiais de baixo custo; baixa capacidade calorífica; cinética rápida; alta capacidade adsortiva/absortiva; alta seletividade e estabilidades térmicas, químicas e mecânicas.

Delgado *et al.* (2006) mostraram que o maior requisito para a separação do dióxido do carbono é a escolha do adsorvente adequado. Nesse estudo, eles escolheram o processo de adsorção física em que o adsorvente escolhido tinha que ser seletivo a um dos componentes da mistura e que essa afinidade não poderia ser tão alta senão o processo de dessorção seria extremamente caro.

Os principais tipos de adsorventes relatados na literatura são:

I. Zeólitas

As zeólitas são materiais inorgânicos e sua forma estrutural é uma célula cristalina representada pela Equação 5.

$$M_{x/n}[(AlO_2) * (SiO_2)y] \cdot wH_2O \quad (5)$$

Em que M é o cátion com valência n, w o número de moléculas de água e x+y o número de tetraedros por célula unitária.

Existem, aproximadamente, mais de 50 zeólitas à base de aluminosilicatos com microporos de diâmetros menores que 2 nm. Os poros cristalinos possuem uma estrutura tridimensional e a carga negativa criada pela substituição do tetraedro AlO₄ pelo tetraedro SiO₄ é balanceada por cátions que são alocados no canal estrutural e nas cavidades da estrutura da zeólita. As propriedades das zeólitas dependem da natureza da estrutura dos cátions. No momento em que a razão Si/Al aumenta, o conteúdo catiônico diminui, a estabilidade térmica é maior, a superfície se torna mais hidrofóbica e a zeólita perde suas capacidades catalíticas. Por esse motivo, é de extrema importância a escolha adequada do adsorvente e a avaliação dos custos de captura de dióxido de carbono (PRATS *et al.*, 2017).

Os processos de regeneração da zeólita são de grande interesse no estudo de captura de CO₂. Plaza *et al.* (2010) realizaram um estudo que foram comparadas as diferentes estratégias de adsorção para o sequestro do dióxido de carbono. As estratégias utilizadas foram: modulação por

temperatura (*temperature swing adsorption-TSA*), modulação por vácuo (*vacuum swing adsorption*) e modulação combinada de temperatura e vácuo (*vacuum and temperature adsorption-TVSA*). Como resultado desse estudo, eles concluíram que a estratégia combinada de temperatura (TVSA) e vácuo produziu melhores resultados na regeneração e que a modulação por temperatura (TSA) foi a estratégia que produziu o pior resultado.

Fengsheng *et al.* (2012) estudaram o sequestro de CO₂ por zeólitas em uma coluna de leito fixo. Os estudos foram realizados em uma coluna dupla temperatura/vácuo (TVSA), usando a zeólita como adsorvente sólido. Eles concluíram que a capacidade de adsorção e as propriedades físico-químicas das zeólitas foram preservadas depois de quase 100 ciclos de operação de adsorção/dessorção. A concentração de CO₂ dessorvido chegou a 90%, o que permite a reutilização do adsorvente após sua regeneração. Como resultado, esse estudo mostrou que uma coluna (TVSA) com zeólita 13X é uma tecnologia de captura de dióxido de carbono bastante promissora, sendo condizente com os resultados encontrados pelo estudo comparativo dos processos de regeneração de Plaza *et al.* (2010).

II. Silica gel

Sakpal *et al.* (2012) realizaram um estudo de sequestro de CO₂ com sílica gel modificada com amina. Nesse estudo, a sílica gel disponível comercialmente é modificada para a captura de dióxido de carbono. O método de impregnar a sílica gel com amina foi utilizado por duas formas: impregnação molhada e enxerto através do silano. Como resultado, a sílica gel modificada proporcionou grande sucesso na captura e separação de CO₂, mostrou-se mais econômica quando comparada com outros materiais mesoporos e possui um grande potencial para aplicações comerciais.

Zhu *et al.* (2010) estudaram o sequestro de CO₂ utilizando sílica gel modificada com polietilenoamina por adsorção. Eles utilizaram três diferentes tamanhos de partículas. Os dados experimentais mostraram que a capacidade adsortiva da sílica gel modificada foi superior à capacidade adsortiva da sílica gel comercial. O estudo mostrou também que a capacidade adsortiva diminuiu gradativamente com o aumento do tamanho da partícula. Como resultado, a sílica modificada, com menor tamanho de partícula, foi a que proporcionou a maior capacidade adsortiva.

III. Carvão ativado

Mansour *et al.* (2015) mostraram que o carvão ativado tem alta capacidade adsortiva para CO₂, baixo custo e baixa energia requerida para a etapa de regeneração. O carvão também foi relatado por operar a altas pressões. Por outro lado, as zeólitas mostraram que têm uma maior seletividade para a mistura CO₂/N₂ do que o carvão ativado.

Hauchhum *et al.* (2014) realizaram um estudo de sequestro de dióxido de carbono por adsorção física utilizando o carvão ativo como adsorvente. Nesse estudo, os autores variaram a temperatura de 25 a 60 °C e a pressão até 1 bar. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de isotermas de Langmuir e de Freundlich, sendo este último o que melhor se ajustou ao carvão ativado. O processo de regeneração utilizado foi o de modulação de temperatura (TSA) e o carvão ativo foi capaz de se regenerar completamente a uma temperatura de 100°C.

IV. Outros adsorventes

A maior parte dos estudos relacionados ao sequestro de CO₂ está voltada para a busca de adsorventes mais eficientes para o processo adsortivo na captura do dióxido de carbono. Existem vários tipos de adsorventes e cada um deles possui suas vantagens e desvantagens. O mais utilizado em escala industrial é a zeólita 13X, porém o carvão ativo e materiais correlatos são bastante utilizados.

Existem outros adsorventes que são utilizados no sequestro de dióxido de carbono como as estruturas metalorgânicas (MOFs, do Inglês *metalorganic framework*), que são mais recentes nessa área de estudo. Outros materiais também são de interesse de estudo como, por exemplo, materiais alcalinos, fibras de carbono.

Podem ser encontradas na literatura diversas pesquisas com adsorventes não-convencionais. Goel *et al.* (2015) estudaram adsorventes mesoporos de carvão contendo uma grande quantidade de nitrogênio. Os adsorventes foram sintetizados através de uma nanotecnologia com uma resina de formaldeído-melanina como precursor e sílica mesopora como molde. Os adsorventes foram sintetizados variando-se a temperatura de carbonização e o adsorvente com maior temperatura de carbonização foi o que obteve uma maior capacidade adsortiva.

3.8 Caracterização do adsorvente

Segundo Mansour *et al.* (2015), determinar o tamanho dos poros no processo de adsorção física é de fundamental importância, pois, assim, pode-se classificar o material como microporoso (2 nm), mesoporoso (entre 2 nm e 50 nm) e macroporoso (acima de 50 nm). Materiais com microporos têm uma melhor seletividade de adsorção para CO₂ do que para CH₄. A análise granulométrica determina o tamanho das partículas e os parâmetros da superfície de um sólido. Dentre os métodos existentes para se encontrar a granulometria de um sólido, destacam-se o peneiramento e o método de captura por imagens. O peneiramento possui algumas restrições como, por exemplo, ele não fornece os parâmetros de forma e rugosidade do sólido. Como uma alternativa para mitigar essas dificuldades encontradas pelo peneiramento, pode-se usar o grau de esfericidade, que é o quão próximo a partícula estará de uma esfera (MANSOUR *et al.*, 2015).

Para o cálculo do diâmetro dos poros e área superficial, pode-se utilizar o método desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller (BET), baseado na teoria de adsorção multimolecular. A análise de BET é normalmente baseada nas isotermas de adsorção de nitrogênio e argônio em seus respectivos pontos de ebulição. Nesse método, com base na quantidade de nitrogênio dessorvido e com a equação de BET, é possível determinar o volume de nitrogênio necessário para cobrir a superfície adsorvente com uma monocamada. A Equação abaixo mostra como calcular essa área superficial através da equação de BET (Equação 6).

$$S = \frac{V_m L_{av} A_{ad}}{Mv} \quad (6)$$

Onde:

- S é a área superficial do adsorvente necessária para cobrir uma monocamada de gás adsorvida;
- V_m é o volume de gás adsorvido quando a superfície do sólido está completamente coberta por uma monocamada;
- L_{av} é o número de Avogadro;
- A_{ad} é a área da seção transversal de uma molécula do nitrogênio;
- Mv é o volume ocupado por 1 mol da molécula de N₂.

Como esse processo é realizado sem alteração de temperatura, é possível a geração de isotermas de adsorção e dessorção. Essas isotermas são curvas de volume de nitrogênio adsorvido em função da pressão relativa (P/P_0) (HERNANDEZ, 2003).

Para a análise da morfologia do material, utiliza-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV). Esse equipamento utiliza um feixe de elétrons ao invés da fonte de luz que é utilizada nos microscópios convencionais. Com isso, esses aparelhos permitem um aumento de até 300.000 vezes na maioria dos materiais sólidos. Esse microscópio também propicia a identificação de elementos químicos e a suas configurações. O MEV também permite que o material sólido seja replicado tridimensionalmente, garantindo assim uma grande profundidade do campo e de foco. O feixe de elétrons incide no material sólido, nesse caso os adsorventes, e vai promover a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, de raio-X e de catodoluminescência. A imagem que é mostrada na topografia da superfície pode variar entre modelos 2D e 3D, com resoluções laterais de 1 a 5 nm para a fonte de emissão de campo de elétron (HILIOTI *et al.*, 2017).

Para a análise dos grupos funcionais presentes no material, é realizada a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). O equipamento que é utilizado para a obtenção de espectros no infravermelho é um espectrofotômetro no infravermelho com transformada de Fourier. O FT-IR é uma das ferramentas mais importantes na análise de diferentes parâmetros de qualidade. Esse equipamento trabalha com base em grupos funcionais e fornece os resultados e informações em forma de picos (AMIR *et al.*, 2013).

Para a identificação do grau de cristalinidade presente no material a ser analisado é utilizada a técnica de difração de raios-X (DRX). Não é necessária uma preparação adicional do material, o que torna essa técnica bastante vantajosa por ser mais rápida.

3.9 Modelagem cinética

O conhecimento da cinética de adsorção é de fundamental importância para a avaliação da eficiência da remoção do poluente e também para obter outras indicações importantes em relação ao mecanismo de adsorção limitante no processo. São utilizados modelos cinéticos como a equação de pseudo-primeira ordem e a equação de pseudo-segunda ordem. Caso a difusão

intrapartícula seja o fator determinante da velocidade, pode ser utilizado o modelo de difusão intrapartícula. Os modelos cinéticos de adsorção são utilizados para analisar a taxa dos processos de adsorção e o potencial passo de controle de taxa (CHAUAN & TALIB, 2016).

3.9.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

A equação de pseudo-primeira ordem foi primeiramente proposta por Lagergren no final do Século XIX e ficou conhecida como equação de Lagergren (KARUNANITHI *et al.*, 2017). Atualmente, ela é utilizada da forma que foi proposta por Ho e McKay (1999), como pode ser vista na Equação 7.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (7)$$

Em que:

- K_1 é a constante de velocidade em min^{-1} ;
- q_e é a concentração do adsorvente no equilíbrio em mol.g^{-1} ;
- q_t é a concentração do adsorvente no tempo t em mol.g^{-1} .

Separando-se as variáveis, tem-se:

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)} = k_1 dt \quad (8)$$

Integrando-se, tem-se:

$$\ln\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right) = -k_1 t \quad (9)$$

$$q_e - q_t = q_e e^{-k_1 t} \quad (10)$$

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (11)$$

Aplicando-se as condições de contorno, tem-se:

Se $t \rightarrow 0$; $q \rightarrow 0$;

Se $t \rightarrow \infty$; $q \rightarrow q_e$;

Levando-se em consideração a análise feita por Simonin (2016), um gráfico com grande quantidade de dados experimentais no equilíbrio pode levar a uma redução na exatidão do ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem. Essa redução pode ser explicada devido à aproximação de q com q_e , fazendo com que o valor de $(q_e - q)$ se torne cada vez menor. Dessa forma, $\ln(q_e - q)$ assume valores incertos quando q se aproxima do equilíbrio. Esse acontecimento reduz a exatidão do ajuste à equação de pseudo-primeira ordem.

3.9.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

A equação cinética de pseudo-segunda ordem pode ser descrita como a quantidade adsorvida na superfície e a quantidade adsorvida no equilíbrio. A quantidade adsorvida no equilíbrio q_e é função da temperatura, da concentração inicial e da interação entre o adsorvente e o adsorbato (WIBOWO *et al.*, 2017).

Esse modelo foi proposto, a princípio, na metade dos anos 80, porém só se tornou popular em 1999, quando Ho e McKay (1999) fizeram uma análise de vários dados experimentais da literatura e concluíram que, “para todos os sistemas estudados, a equação cinética de pseudo-segunda ordem apresentou uma melhor correlação dos dados experimentais”. Ela é representada de acordo com a Equação 12 (KARUNANITHI *et al.*, 2017).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (12)$$

Onde :

- k_2 é a constante de velocidade em $\text{g.mol}^{-1}\text{min}^{-1}$;
- q_e é a concentração do adsorvente no equilíbrio em mol.g^{-1} ;
- q_t é a concentração do adsorvente no tempo t em mol.g^{-1} .

Separando-se as variáveis, tem-se:

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_2 dt \quad (13)$$

Integrando-se entre os limites $t=0, q(0)=0$ e $t=t, q(t) = q_t$, tem-se:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} - k_2 t \quad (14)$$

No ajuste dos dados experimentais a esse modelo, também deve-se levar em conta a mesma interpretação dada ao modelo de pseudo-primeira ordem proposta por Simonin (2016). No caso da equação de pseudo-segunda ordem, a incorporação de muitos dados no equilíbrio levará a um ajuste ótimo com um R^2 próximo de 1, pois $\frac{t}{q} \cong \frac{t}{q_e}$ quando $q \cong q_e$. Esse ajuste não é exato, pois a aproximação de q ao equilíbrio favorece o ajuste à equação de pseudo-segunda ordem.

Conclui-se, portanto, que, para se obter um ajuste exato e confiável dos dados experimentais às equações de pseudo-primeira e segunda ordens, não se deve incluir uma grande quantidade de dados de equilíbrio na regressão (SIMONIN, 2016).

3.9.3 Modelo de difusão intrapartícula

O modelo de difusão intrapartícula mostra que a remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo. Dessa forma, o coeficiente de difusão intrapartícula (K_{dif}) pode ser determinado pela Equação 15 (KARUNANITHI *et al.*, 2017).

$$q_t = K_{dif} t^{0,5} + C \quad (15)$$

Onde q_t é a quantidade adsorvida (mol.g^{-1}), t é o tempo (min) e C (mol.g^{-1}) é uma constante relacionada com a resistência à difusão.

3.10 Ajuste dos dados experimentais aos modelos disponíveis na literatura

A forma mais comum para determinar se os dados experimentais se ajustam bem a determinado modelo é através do coeficiente de correlação (R^2). Fundamentalmente, esse coeficiente indica quanto o modelo foi capaz de explicar os dados coletados.

Quando se torna necessário fazer uma comparação entre os ajustes de alguns modelos, o valor do R^2 pode tornar confusa a conclusão de qual modelo melhor se ajusta. Isso se deve ao fato de que alguns valores podem estar tão próximos entre si que a diferença só pode ser notada a partir da terceira casa decimal. Para corrigir esse problema, a estimação pode ser feita através de funções erro como o erro médio relativo (ARE) como pode ser visto na Equação 16 (NCIBI *et al.*, 2008).

$$ARE = \frac{1}{N} \sum \left| \frac{(Qe_{calc} - Qe_{exp})}{Qe_{exp}} \right| \times 100 \quad (16)$$

Onde N é o número de pontos dos dados experimentais, $Qe_{calc}(\text{mol.kg}^{-1})$ é a capacidade adsorptiva teoricamente calculada no equilíbrio, $Qe_{exp}(\text{mol.kg}^{-1})$ é a capacidade adsorptiva experimental no equilíbrio.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Adsorvente

O adsorvente escolhido para o desenvolvimento do presente trabalho foi um *biochar* - material recentemente patenteado (patente de número BR102017001445-2) para uso na remoção de óleos e graxas de águas e efluentes líquidos (LEITE *et al.*, 2017). É um material de origem vegetal que foi produzido a partir de uma espécie de grande ocorrência no Brasil: a mangaba (*Hancornia speciosa*). A pirólise das sementes de seus frutos resultou em um tipo de biocarvão atualmente mais conhecido como *biochar*.

A produção desse adsorvente foi feita da seguinte forma: primeiro foi realizada a lavagem das sementes de mangaba em água corrente e posteriormente essas sementes foram armazenadas em frascos de vidro durante 24 horas. Após esse período, as sementes foram levadas à estufa com uma temperatura de 60°C por 17 horas e depois submetida à pirólise (LEITE *et al.*, 2017).

Durante a pirólise, algumas variáveis foram fixadas, como por exemplo a temperatura (600°C), o fluxo do gás de nitrogênio (1 mL.min⁻¹), a taxa de aquecimento do forno (30°C.min⁻¹) e o tempo de estabilização (50 min). Assim que o processo de pirólise terminou, a fração sólida (*biochar*) que ficou retida no reator foi coletada e armazenada em frascos de vidro livres de umidade (LEITE *et al.*, 2017).

A fração do *biochar* utilizada para esse estudo foi a que ficou retida na peneira com abertura de 0,56 mm. O teor de umidade da amostra utilizada nos ensaios foi de 7,10% e o teor de cinzas de 10,71% (LEITE *et al.*, 2017), o que classifica esse *biochar* como um material com grande potencial de adsorção, uma vez que, para um carvão apresentar boa capacidade de adsorção, ele não deve exceder 8% de água. Quanto ao teor de cinzas, a presença de grandes quantidades pode fazer com que o carvão adsorva preferencialmente a água, diminuindo assim a capacidade de adsorção do adsorvato (MORENO-CASTILLA, 2001).

Através da técnica de espectrometria de fluorescência de raios X, foram determinadas as porcentagens dos principais componentes do material, sendo o carbono o mais abundante,

aproximadamente 95,15% (LEITE *et al.*, 2017), reiterando o fato desse adsorvente ter sido uma boa escolha, visto que a capacidade adsortiva também está associada à riqueza de carbono do *biochar* (CHEN *et al.*, 2017).

O critério de escolha desse *biochar* para o estudo em questão deveu-se ao fato dele possuir baixos teores de umidade e de cinzas, uma temperatura de pirólise entre 500 e 700°C (como explicado na seção 3.7) e, principalmente, porque os bioadsorventes têm mostrado resultados satisfatórios em adsorção (GUO *et al.*, 2017; CHEN *et al.*, 2017; CAPRARIIS *et al.*, 2017; SEWU *et al.*, 2017). Vale ressaltar ainda que os bioadsorventes são materiais de baixo custo, sendo, por conseguinte, uma alternativa promissora nos estudos adsortivos.

4.2 Caracterização do *biochar*

O *biochar* foi caracterizado de acordo com sua área superficial e distribuição de tamanho de poros, morfologia, presença de grupos funcionais e cristalinidade.

4.2.1 Área superficial e distribuição de tamanho de poros

Para o cálculo da área superficial e do diâmetro dos poros foi usada a técnica baseada na adsorção de N₂ a 77K, tendo sido utilizado um equipamento de marca NOVA, modelo 1200e.

Nesse procedimento o gás passou por uma amostra resfriada à temperatura de 77K (a temperatura do nitrogênio líquido) e a pressões de até 2 atm, com pressões relativas (P/P_0) menores que 0,3. A amostra foi previamente degaseificada por um tempo de 2 h, a uma temperatura de 473K. O nitrogênio que é adsorvido em cada pressão parcial muda a composição da saída. Ao baixar-se a pressão, o N₂ começa a ser dessorvido e assim obtêm-se os resultados. As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário do Departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe.

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para realizar a análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV), as amostras precisam passar por um processo de preparação que consiste no embutimento em resina, lixamento, polimento e metalização (PEREIRA *et al.*, 2013).

Antes de iniciar as análises, as amostras foram fixadas com fita de carbono dupla face em uma plataforma de alumínio e em seguida foram inseridas no microscópio. O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi da marca JEOL, modelo JSM-5700. A voltagem utilizada no experimento foi de 5 Kv e as resoluções variaram de uma aproximação de 100 vezes até 500 vezes. As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe.

4.2.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Para a análise espectroscópica por infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), foi utilizada a técnica da pastilha de KBr. O espectrômetro utilizado para realizar essa análise foi da marca SHIMADZU, modelo IRPrestige-21.

A amostra em pó foi misturada com o KBr em pó e prensada para formar uma pastilha transparente. A faixa do espectro de transmissão do FT-IR ficou entre 400 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} e as células de KBr continham 0,1% de carbono. Antes do espectro da amostra ser registrado, o *background* foi obtido arbitrariamente e subtraído. O experimento foi realizado sob temperatura ambiente. As análises foram feitas no Laboratório Multiusuário do Departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe.

4.2.4 Difractometria de Raios-X (DRX)

As análises foram realizadas usando-se um difratômetro da marca Bruker, com radiação $\text{CuK}\alpha$. O ângulo de varredura para a coleta de dados (2θ) variou de 5 a 40° , com tempo de aquisição de 1 segundo/passos. As amostras foram preparadas a partir do material sólido em porta amostra de vidro, tendo sido as análises realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe.

4.3 Descrição da aparelhagem experimental

O reator de leito fixo que foi utilizado para desenvolver os experimentos desse estudo pode ser visto na Figura 4.

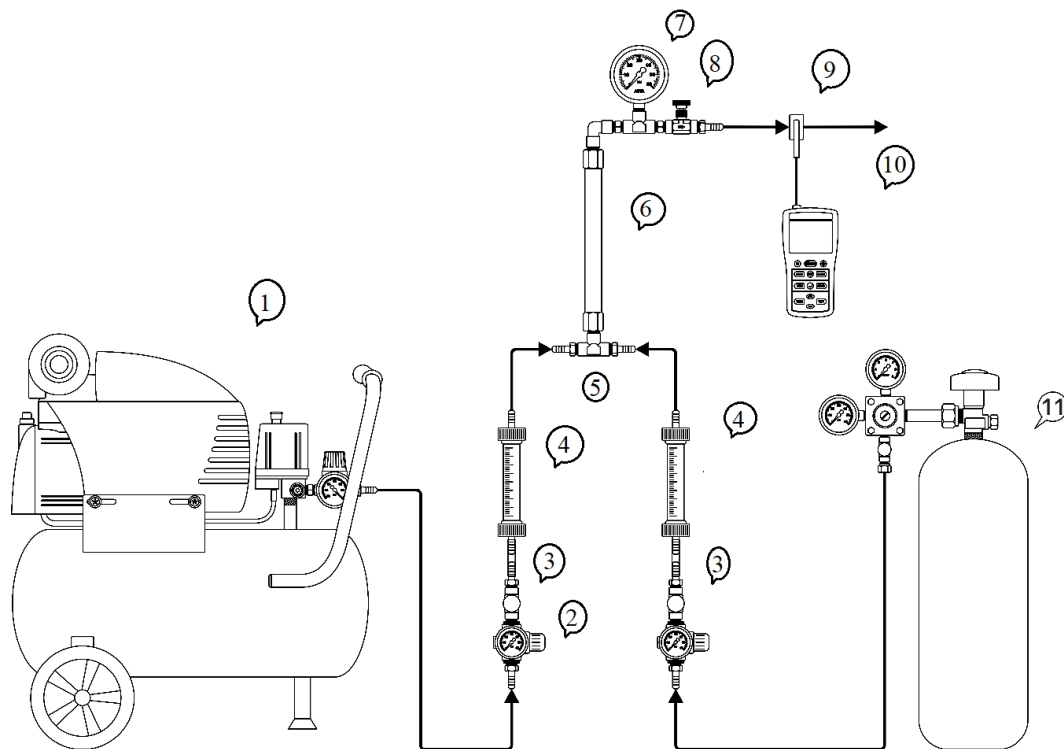


Figura 4- Desenho esquemático do aparato experimental montado em laboratório para a adsorção de CO_2 em leito fixo.

Onde:

- 1- Compressor de ar;
- 2- Válvulas reguladoras de pressão que visam manter a pressão de alimentação constante;
- 3- Válvulas de agulha em latão, cuja finalidade é controlar a vazão do gás;
- 4- Rotômetros para medição de vazões de gases na faixa de 0 a 10 NL.min⁻¹, calibrado para ar atmosférico.
- 5- Válvula de agulha em latão;
- 6- O corpo da coluna é cilíndrico, em aço inox. Suas dimensões são: 52,5 cm de comprimento, 52 mm de diâmetro externo e 42 mm de diâmetro interno. O volume total da coluna é de 172 cm³.
- 7- Um manômetro tipo Bourdon, com faixa de pressões de 0 a 10 bar;
- 8- Válvula de agulha;
- 9- Um *canister* em acrílico no qual será inserido o sensor para medição da concentração de dióxido de carbono no gás que sai da coluna;
- 10- Medidor da concentração de CO₂, marca Instrutherm, modelo CO₂ Analyzer.
- 11- Cilindro contendo CO₂ da White Martins com uma concentração maior ou igual a 99,5% de dióxido de carbono.

Na Figura 5, pode-se observar o equipamento montado em escala de laboratório.



Figura 5- Coluna de adsorção montada em escala de laboratório.

4.4 O Processo de adsorção em leito fixo

A adsorção foi descrita através de isotermas, que são em funções da quantidade de adsorvato retida pelo adsorvente com a pressão de equilíbrio de adsorção (P). A temperatura (T) e os outros parâmetros são mantidos constantes.

4.4.1 Obtenção das isotermas

A técnica para obtenção das isotermas foi a volumétrica estática, na qual uma quantidade conhecida de gás foi admitida ao recipiente contendo a massa pré-determinada do adsorvente, mantendo-se a temperatura constante. Para tanto, o recipiente foi mantido num ambiente sob temperatura constante. O princípio da medida da quantidade de gás adsorvida é o seguinte: conforme a adsorção ocorre, a pressão no volume confinado cai até que o equilíbrio seja estabelecido (SING, 1982).

A quantidade de gás adsorvida à pressão de equilíbrio foi calculada pela diferença entre a quantidade de gás admitida e a quantidade de gás necessária para preencher o espaço em torno do adsorvente, isto é, o espaço morto, à pressão de equilíbrio. A isoterma de adsorção é a curva obtida na representação gráfica dos pontos obtidos em diversas situações experimentais, admitindo-se cargas sucessivas de gás, medindo-se a pressão de equilíbrio e determinando-se as massas adsorvidas mediante o uso de uma equação de estado (Peng-Robinson, no caso do presente estudo), conhecendo-se o volume ocupado pelo adsorvente e o volume morto. Essa equação foi escolhida porque ela estima o comportamento de gases em qualquer pressão e temperatura por considerar as forças de interação intermoleculares. As equações de Soave-Redlich-Kwong e a equação de virial também se adaptariam bem para esse processo.

Para se determinar a quantidade de gás adsorvida à pressão de equilíbrio, é necessário saber o volume específico antes e depois do processo de adsorção. O cálculo desse volume foi realizado a partir da equação de estado de Peng-Robinson explícita em Z , como pode ser visto na Equação 17.

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (17)$$

Com

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad (18)$$

$$B = \frac{bP}{R T} \quad (19)$$

$$a = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (20)$$

$$b = 0,07780 \frac{R T_c}{P_c} \quad (21)$$

Onde:

- P é a pressão (bar);
- Vm é o volume molar (cm³);
- T é a temperatura absoluta (K);
- R é a constante dos gases (cm³bar.mol⁻¹K⁻¹);
- a é o parâmetro da equação relacionado com a atração intermolecular;
- b é o parâmetro da equação relacionado com volume das moléculas;
- Tc é a temperatura crítica (K);
- Pc é a pressão crítica (bar).

O cálculo do Z foi obtido através do método numérico de Newton-Raphson, como pode ser visto na Equação 22, com um chute inicial Z = 1.

$$Z = Z_0 - \frac{Z_0^3 - (1 - B)Z_0^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3)}{3Z_0^2 - 2(1 - B)Z_0 + A - 3B^2 - 2B} \quad (22)$$

Após ser encontrado o valor do fator de compressibilidade, calcula-se o volume molar do sistema, sob as condições de temperatura e pressão adotadas. Utilizando-se como dados de entrada a pressão inicial do sistema e a pressão do equilíbrio, determina-se o volume específico antes e

depois da adsorção. Para o cálculo da quantidade de dióxido de carbono adsorvida, é necessário saber o volume total da coluna (V_t), a massa do adsorvente colocada na coluna de adsorção (m) e sua respectiva massa específica real (ρ). Com esses dados, calcula-se o volume real ocupado pelo adsorvente (Equação 23):

$$V_s = \frac{m}{\rho} \quad (23)$$

Onde:

- V_s é o volume real ocupado pelo adsorvente, cm^3 ;
- m é a massa do adsorvente admitida na coluna de adsorção, g;
- ρ é a massa específica real do adsorvente, g.cm^{-3} .

É necessário também determinar o volume ocupado pelo dióxido de carbono livre dentro da coluna conforme Equação 24:

$$V_d = V_t - V_s \quad (24)$$

Onde V_d (cm^3) é o volume ocupado pelo CO_2 livre dentro da coluna de adsorção. Com esse volume, pode-se calcular o número de moles antes e depois da adsorção (Equação 25).

$$n_o = \frac{V_d}{V_m} \quad (25)$$

Onde n_o é o número de moles e V_m é o volume específico (cm^3). A expressão final para a determinação da quantidade de CO_2 adsorvida envolve a diferença entre o número de moles antes e depois da adsorção e a massa de adsorvente, conforme Equação 26.

$$q = \frac{\Delta n_o}{m} \quad (26)$$

Onde a quantidade adsorvida (q) é expressa em mol.kg^{-1} . A partir dos dados experimentais assim levantados, foram obtidas as isotermas que são os gráficos da pressão de equilíbrio em função da quantidade adsorvida. A temperatura durante o processo foi de $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$

As pressões absolutas iniciais aplicadas no sistema foram: 2; 2,6; 3; 3,6; 4; 4,6 bar e as massas do adsorvente utilizadas foram em torno de 1 g. Os experimentos foram realizados em triplicata.

4.5 Regeneração do adsorvente

O adsorvente foi testado em 3 ciclos de adsorção-dessorção A dessorção (regeneração) foi realizada a 180°C, durante 1 h, em estufa. Foram traçados os gráficos para cada ciclo, a fim de comparar a capacidade regenerativa do adsorvente e desempenho ao longo dos 3 ciclos de saturação. Na Figura 6 pode-se observar como foi realizado cada ciclo.

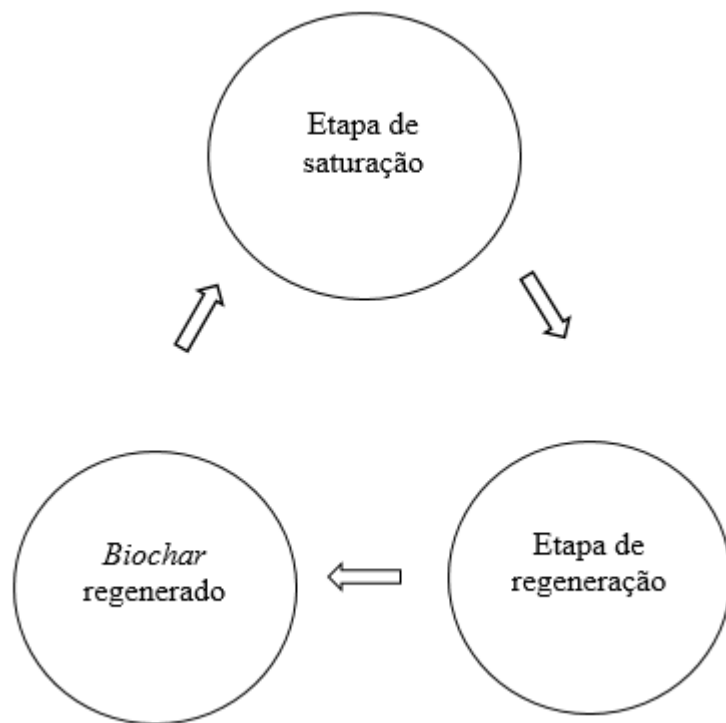


Figura 6- Ciclo de regeneração do *biochar*.

4.6 Estudo da cinética de adsorção

A cinética de adsorção foi investigada para o *biochar* virgem. A temperatura do sistema foi a ambiente (25 ± 1)°C e o sistema encontrava-se pressurizado a 2 bar. Em intervalos de tempo pré-determinados, a queda de pressão do sistema foi registrada e a sua respectiva capacidade adsorptiva foi calculada.

Foram analisados os ajustes dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, comparando-se os coeficientes de correlação (R^2) e as funções erro ARE e MPSE. Não foram incluídos muitos dados de saturação porque de acordo com Simonin (2016), um problema muito comum nos ajustes aos modelos cinéticos é o fato de que, em muitos estudos, uma quantidade significativa dos dados experimentais está em saturação. Essa entrada de dados não é coerente no estudo da cinética e, por sua vez, favorece o ajuste à equação de pseudo-segunda ordem.

4.7 Validação dos dados experimentais

Os dados obtidos experimentalmente foram ajustados a modelos disponíveis na literatura, a exemplo dos modelos de Langmuir, de Freundlich e de Toth para o equilíbrio. Para a cinética de adsorção, os dados foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. Os ajustes desses modelos aos dados experimentais foram realizados com o auxílio do programa *Statistica 6.4*. O método de estimação utilizado foi o de Gauss-Newton, com critério de tolerância para convergência de 10^{-6} .

Para os modelos estudados, o ajuste dos dados experimentais foi feito com base no R^2 e ARE. Os resultados da modelagem são considerados adequados se o R^2 for maior que 98% e a porcentagem do erro menor que 10% (NCIBI *et al.*, 2008).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do adsorvente

A caracterização do *biochar*, produzido a partir da pirólise das sementes de mangaba, forneceu resultados que possibilitaram uma melhor avaliação da capacidade adsorptiva do material, sua cinética de adsorção e sua capacidade regenerativa.

5.1.1 Caracterização textural

A área superficial do *biochar* (**Tabela 3**) foi obtida através da técnica de BET. Percebe-se que a área superficial do *biochar* foi relativamente alta quando comparada com outros dados da literatura (Tabela 4), concluindo-se, portanto, que não há a necessidade de funcionalização do material. Sua área superficial é semelhante à área superficial do *biochar* produzido a partir da pirólise da madeira e da espiga de milho (Tabela 4), como foi relatado no estudo realizado por Kizito *et al.* (2017).

Tabela 3- Caracterização textural do sólido adsorvente.

Propriedades	<i>Biochar</i>
Volume total dos poros, $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$	0,11
Área superficial, $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	137
Diâmetro médio do poro, Å	16
Diâmetro médio da partícula, mm	0,56
Massa específica real, $\text{g}.\text{cm}^{-3}$	1,798

Interpretando a caracterização textural (Tabela 3), conclui-se que o material pode ser classificado como microporoso, por possuir um diâmetro médio do poro menor que 20 Å. Baseado

nas propriedades dos poros, a temperatura de pirólise de 600°C foi adequada à produção do *biochar*, uma vez que, uma elevada área superficial está conectada a uma boa porosidade e, por consequência, ao aumento da capacidade adsortiva (HILIOTI *et al.*, 2017).

Tabela 4- Área superficial e temperatura de pirólise de *biochars* disponíveis na literatura

Origem do <i>biochar</i>	Temperatura de pirólise, °C	Área superficial, m ² .g ⁻¹	Referência
Lodo de digestão anaeróbia	800	101,90	(HUNG <i>et al.</i> , 2017)
Torta de mamona	400	4,80	(KALINKE <i>et al.</i> , 2017)
Torta de mamona	550	3,00	(HILIOTE <i>et al.</i> , 2017)
Espiga de milho	600	123	(KIZITO <i>et al.</i> , 2017)
Madeira	600	147	(KIZITO <i>et al.</i> , 2017)
Casca de arroz	600	11	(KIZITO <i>et al.</i> , 2017)
Serragem	600	7	(KIZITO <i>et al.</i> , 2017)
Palha de trigo	700	26,27	(OLESZCZUK <i>et al.</i> , 2016)
Sementes de mangaba	600	137,40	Presente trabalho

5.1.2 Análise dos grupos funcionais

O espectro de FT-IR para o *biochar* virgem (antes de ser utilizado na coluna de adsorção) pode ser observado na Figura 7. Observa-se uma baixa intensidade entre as bandas 3000 e 2800 cm⁻¹, que está relacionada a estiramentos C-H. Essa diminuição da intensidade justifica-se pela alta temperatura de pirólise (LUO *et al.*, 2015).

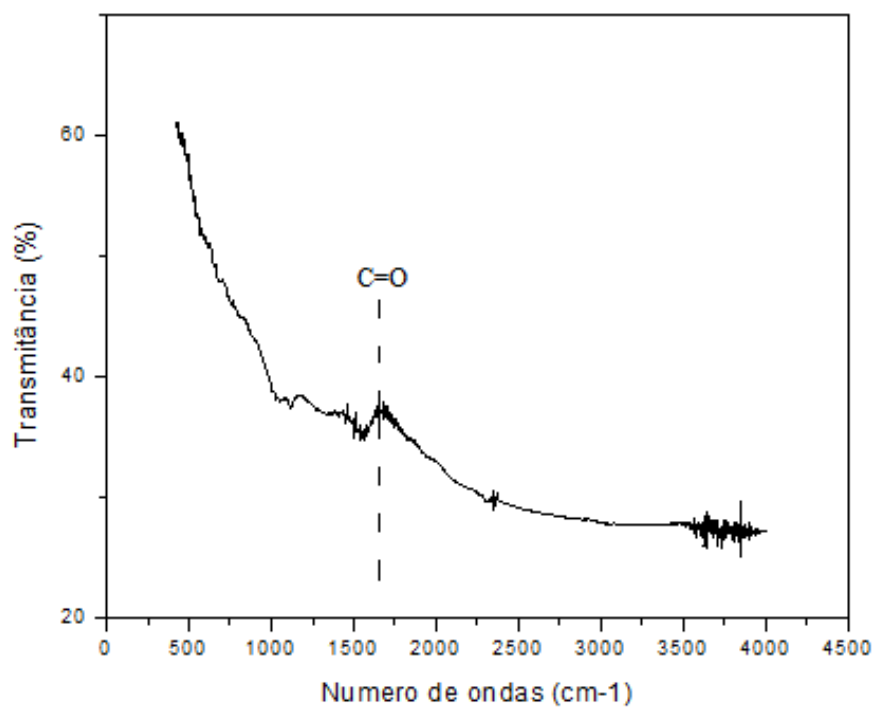


Figura 7- Espectro de FTIR para o *biochar* virgem.

Ampliando-se o espectro nas bandas entre 2000 e 1000 cm^{-1} (Figura 8), constata-se vibrações aproximadamente perto da banda 1700 cm^{-1} , que estão provavelmente relacionadas a ligações C=O em ácidos carboxílicos (KALINKE *et al.*, 2017). Os estiramentos vibracionais observados entre as bandas 1600 e 1400 cm^{-1} são provavelmente relacionadas às ligações C=C e C-C (MENDONÇA *et al.*, 2017; LUO *et al.*, 2015).

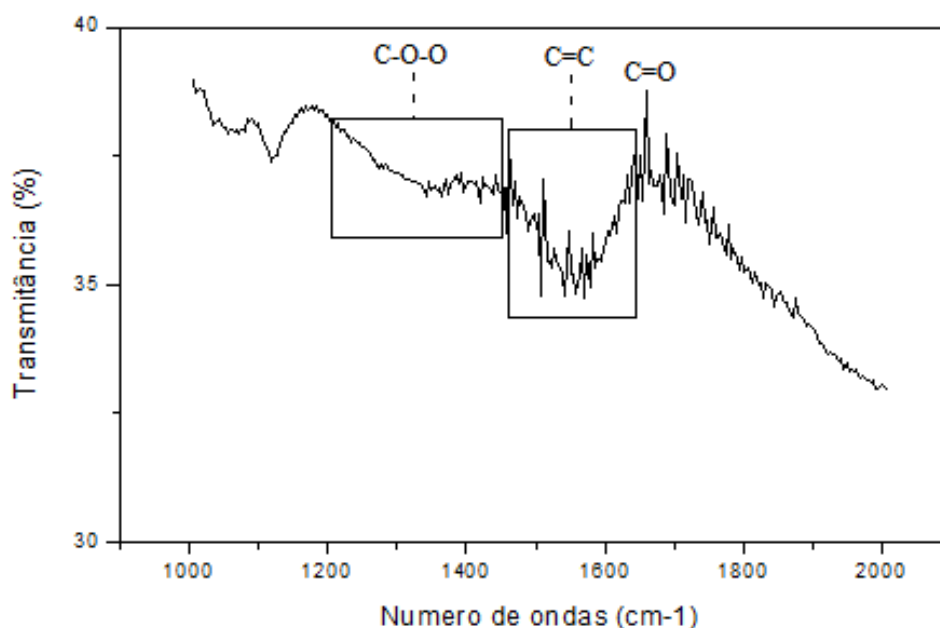


Figura 8- Espectro de FTIR para o biocarvão virgem, com aproximação entre as bandas 2000 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} .

5.1.3 Caracterização morfológica

Boa parte da porosidade que pode ser vista na análise morfológica do *biochar* é resultado da resistência das estruturas dos materiais, como por exemplo as paredes celulares e os vasos condutores. A alta temperatura de pirólise a qual o material foi submetido, proporciona a liberação de material volátil, contribuindo para a formação dos poros (TAHERYMOOSAVI *et al.*, 2017). Podem ser observados nas Figuras 9, 10 e 11 os resultados das análises por microscopia eletrônica de varredura do *biochar* com ampliações de 100 vezes, 250 vezes e 500 vezes, respectivamente.

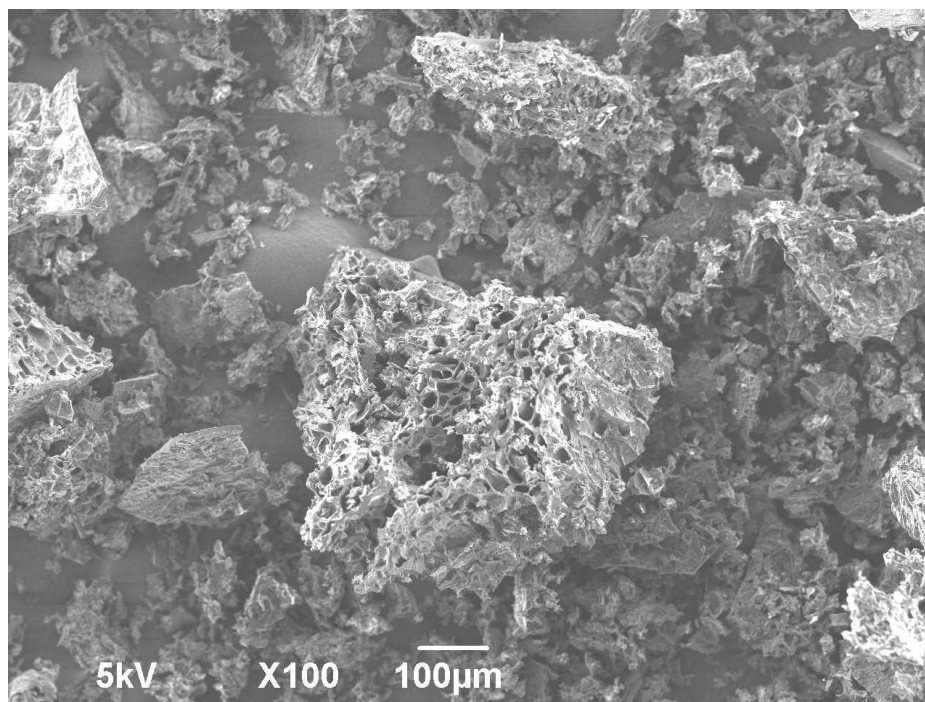


Figura 9- Microscopia eletrônica de varredura do biocarvão com ampliação de 100 vezes.

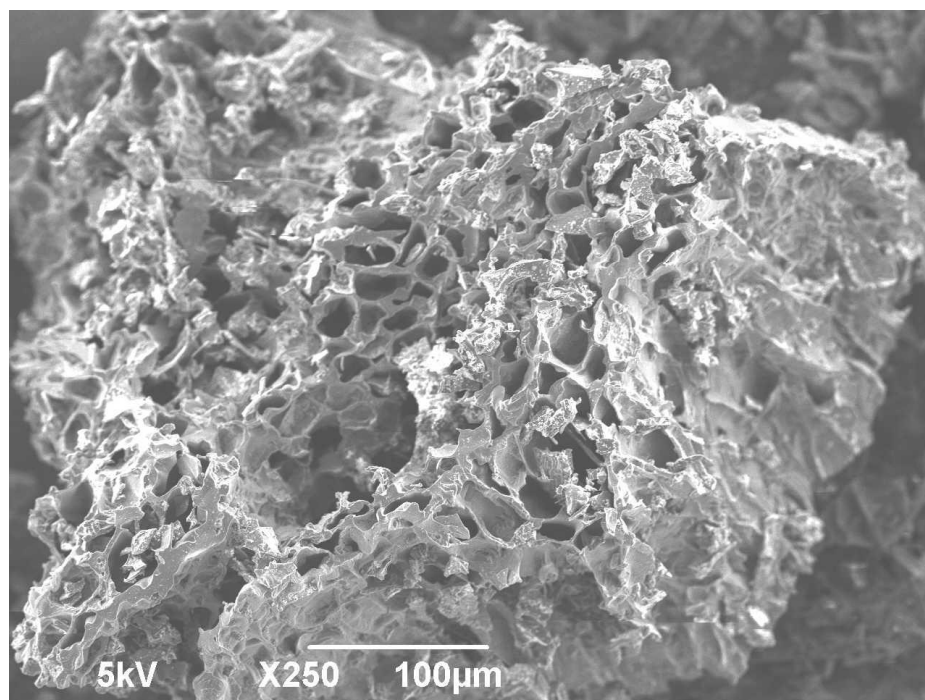


Figura 10- Microscopia eletrônica de varredura do biocarvão com ampliação de 250 vezes.

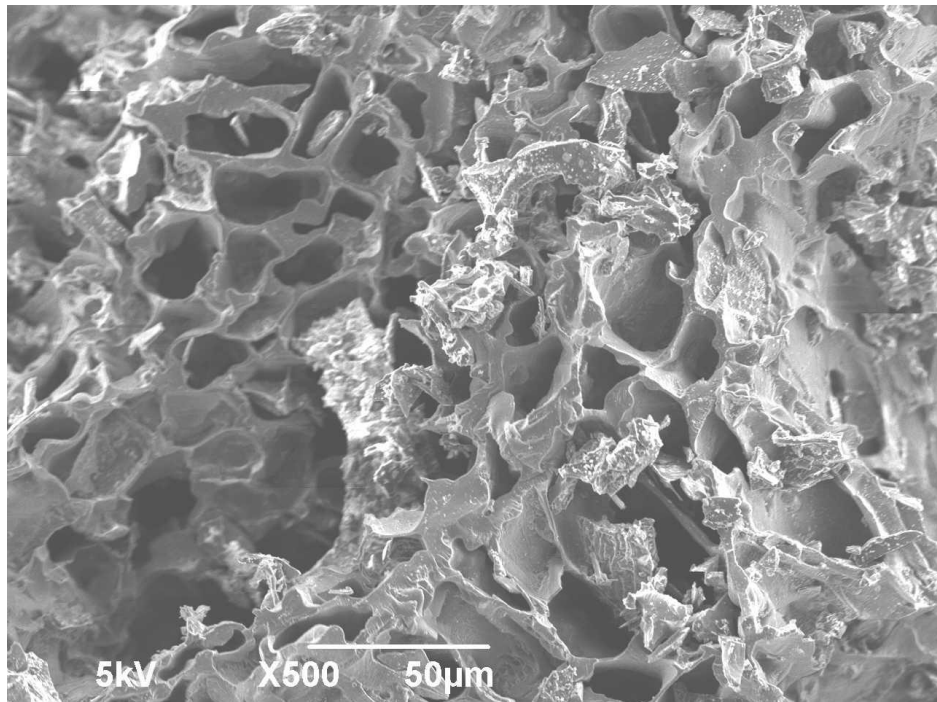


Figura 11- Microscopia eletrônica de varredura do biocarvão com ampliação de 500 vezes.

O *biochar* possui uma rede bastante complexa de poros, canais e superfícies fibrosas (HUNG *et al.*, 2017). Pode ser observado no resultado da microscopia eletrônica de varredura essa rede complexa de poros e o aspecto fibroso, que facilita o processo de adsorção. Temperaturas de pirólise acima de 550°C criam espaços vazios na matriz do *biochar*, devido à perda de massa na forma de matéria volátil (TAHERYMOOSAVI *et al.*, 2017).

5.1.4 Análise da cristalinidade do material

O material não exibe uma cristalinidade acentuada. Esse fato está diretamente relacionado a amostras tipicamente amorfas com alguns segmentos cristalinos, como é o caso de um material derivado de carbono. Na Figura 12, a presença de picos em 26 e 30°, aproximadamente, indica a presença da estrutura grafítica no *biochar*. A formação de um sinal amorfo registrado em $2\theta = 23-25^\circ$ evidencia a perda de cristalinidade após a pirólise (MAGNACCA *et al.*, 2017). Os picos nos

ângulos $44,85^\circ$; $64,97^\circ$ e $76,78^\circ$ são mais intensos, os quais podem representar a elevada quantidade de cinzas (LEITE *et al.*, 2017).

A ausência de picos entre 20° e 22° indica que não restou celulose no *biochar* depois do processo de pirólise na temperatura de 600°C porque ela foi completamente decomposta (KIM *et al.*, 2012).

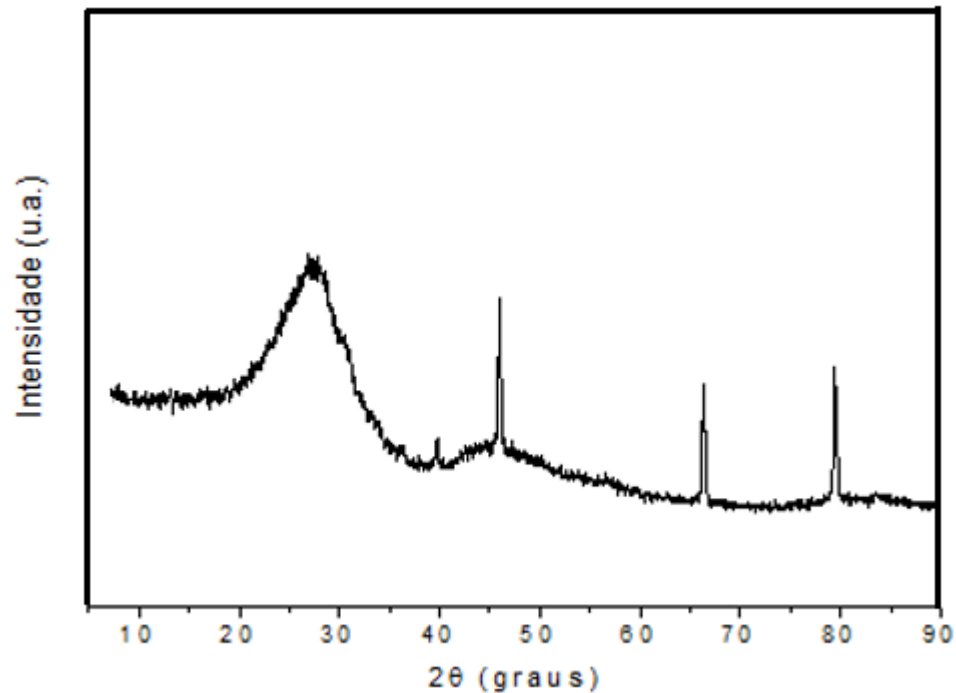


Figura 12- Resultado do DRX para o *biochar*.

Fonte: (LEITE *et al.*, 2017)

5.2 Isotermas de adsorção

As isotermas de equilíbrio de adsorção de CO_2 sobre o *biochar* foram feitas no Laboratório de Controle da Poluição (LCPA) no Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Sergipe. O adsorvente foi previamente regenerado a uma temperatura de 180°C e um tempo de 1 hora com o objetivo de remover a presença da umidade.

Os resultados dos ensaios volumétricos estáticos realizados na coluna de adsorção desenvolvida para o presente estudo, utilizando o *biochar* foram convertidos em gráficos relacionando a capacidade de adsorção com a pressão de equilíbrio, para cada pressão inicial (ou massa de CO₂ inicial). Os experimentos foram realizados em triplicata e a média para cada experimento podem ser vistos na Tabela 5.

Tabela 5- Condições experimentais e resultados da capacidade máxima adsortiva para o *biochar* virgem

Experimento	Pressão inicial (bar)	Temperatura (°C)	Capacidade máxima de adsorção (mol.kg ⁻¹)
1	2,0	25	1,59
2	2,6	25	2,40
3	3,0	25	3,21
4	3,6	25	3,78
5	4,0	25	4,83
6	4,6	25	5,21

Na Figura 13 encontra-se a isoterma de adsorção para o *biochar* virgem na faixa de pressões de 2 a 4,6 bar. A partir da pressão inicial de 2 bar, a capacidade de adsorção cresceu de modo intenso e aproximadamente linear até a pressão inicial 4,6 bar, com tendência à saturação em pressões mais elevadas. Pode-se observar que à medida que a pressão aumenta, a capacidade máxima adsortiva do material aumenta. Isso

Todos os modelos testados obtiveram um bom ajuste aos dados experimentais (R^2 acima de 0,9) e os parâmetros dos ajustes às isotermas de Langmuir, Freundlich e Toth podem ser vistos na Tabela 7. O modelo de Freundlich obteve uma melhor performance de ajuste, com um R^2 de 0,9658, implicando que é provável a adsorção em multicamadas nos poros do *biochar* à temperatura de 25°C (GHOSAL e GUPTA, 2017). O ajuste à isoterma de Freundlich pode ser visto na Figura 14.

A capacidade máxima adsortiva atingida foi de 5,21 mol.kg⁻¹, resultado maior do que os obtidos para a maioria dos *biochars* e para carvões ativados disponíveis na literatura (Tabela 6). O

estudo realizado por Wei *et al.* (2012), utilizando o bambu como material adsorvente, foi o que mostrou o resultado mais próximo, com uma capacidade máxima adsortiva de $4,5 \text{ mol.kg}^{-1}$.

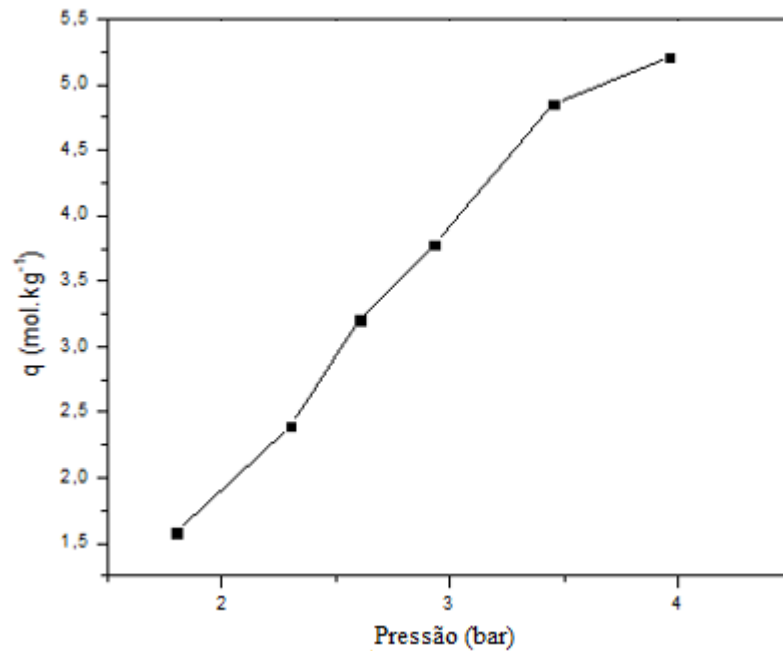


Figura 13- Isoterma de adsorção do CO_2 no *biochar* para a temperatura do experimento de 25°C .

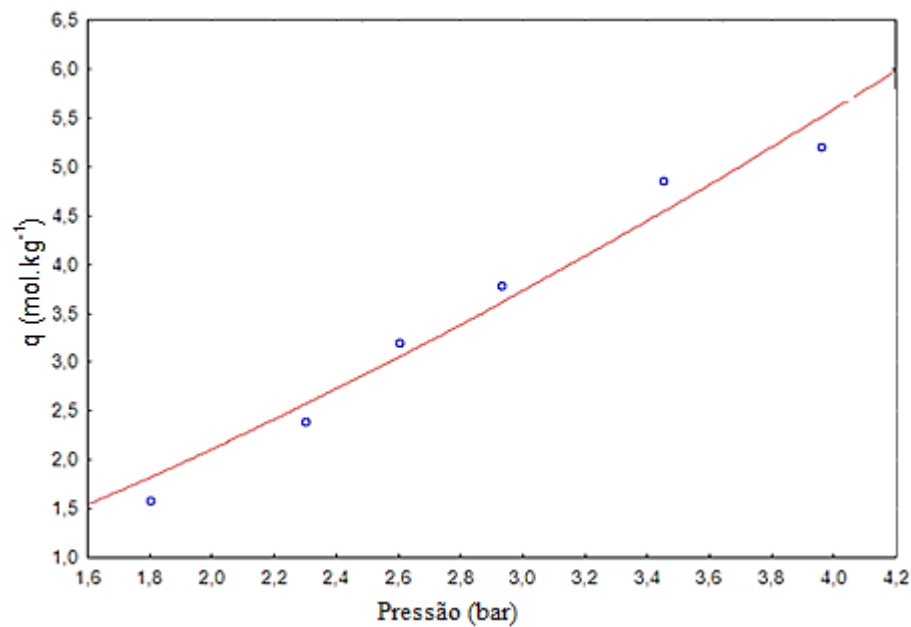


Figura 14- Isoterma de adsorção do CO_2 no *biochar* ajustada ao modelo de Freundlich.

Tabela 6-Capacidade adsortiva máxima de adsorventes disponíveis na literatura

<i>Biochar</i>	Adsorvato	Temperatura de adsorção (°C)	Capacidade de adsorção (mol.kg ⁻¹)	Referência
Casca de amêndoa	CO ₂	25	2,7	(Plaza <i>et al.</i> , 2010)
	CO ₂	25	3,2	(Sevilla e Fuertes, 2012)
Bambu	CO ₂	25	4,5	(Wei <i>et al.</i> , 2012)
Caule de algodão	CO ₂	20	2,18	(Zhang <i>et al.</i> , 2014)
Casca de palmeira	CO ₂	30	1,81	(Shafeeyan <i>et al.</i> , 2011)
Madeira	CO ₂	25	1,11	(Plaza <i>et al.</i> , 2009)
Caroço de azeitona	CO ₂	0	4,5	(Plaza <i>et al.</i> , 2009)
<i>Biochar</i> de sementes de mangaba	CO ₂	25	5,21	Presente trabalho

Tabela 7-Modelos de isotermas e seus respectivos parâmetros e coeficientes de correlação.

Isotermas	Parâmetros	R ²
Langmuir	qm=186,7161 (mol.g ⁻¹)	0,9413
	$K_L = 0,0067$ (g.mol ⁻¹)	
Freundlich	k= 0,7971 (mol.g ⁻¹)	0,9832
	n=0,7120	
Toth	k= 1,2888 (mol.g ⁻¹)	0,9447
	$\alpha = 530,68$	
	t= 0,0019	

No modelo de Langmuir, o baixo valor do K_L indica que a alta capacidade de adsorção será atingida em pressões mais elevadas, o que é explicado ao se analisar o gráfico (Figura 13), pois quanto maior a pressão do sistema maior a capacidade adsortiva do material. Por apresentar esse perfil de alta capacidade de adsorção em pressões mais altas, esse *biochar* produzido a partir das sementes de mangaba pode ser aplicado também para a purificação de gás natural obtido em plataformas *offshore* (STRAGLLOTTO *et al.*, 2009).

No modelo de Freundlich, o parâmetro n está relacionado com a intensidade da adsorção e indica se a isoterma é favorável ou não, segundo a classificação da IUPAC. Se esse valor for

menor que 1 então a isoterma é favorável. Pode-se observar na Tabela 7 que o valor desse parâmetro n é de 0,71, portanto, conclui-se que o material tem boas propriedades adsorptivas.

O modelo de Toth produziu um bom ajuste aos dados experimentais por não possuir limitação nos ajustes dos dados que foram alcançados em toda a faixa de pressão. O parâmetro t desse modelo, que pode ser observado na Tabela 7, se refere à medida da homogeneidade do sólido. Os valores desse parâmetro compreendem uma faixa entre 0 e 1 e quando t for igual a 1, a isoterma de Toth se reduz à isoterma de Langmuir (DANTAS, 2009).

5.3 Cinética de adsorção

O estudo cinético foi realizado e ajustado aos três modelos cinéticos escolhidos (pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula) para melhor entender o processo que governa a adsorção do adsorvente escolhido para o presente trabalho. Os dados cinéticos experimentais mostram que o equilíbrio foi atingido em menos de 250 minutos, com um suave aumento da capacidade adsorptiva a partir de 200 minutos (Figura 15).

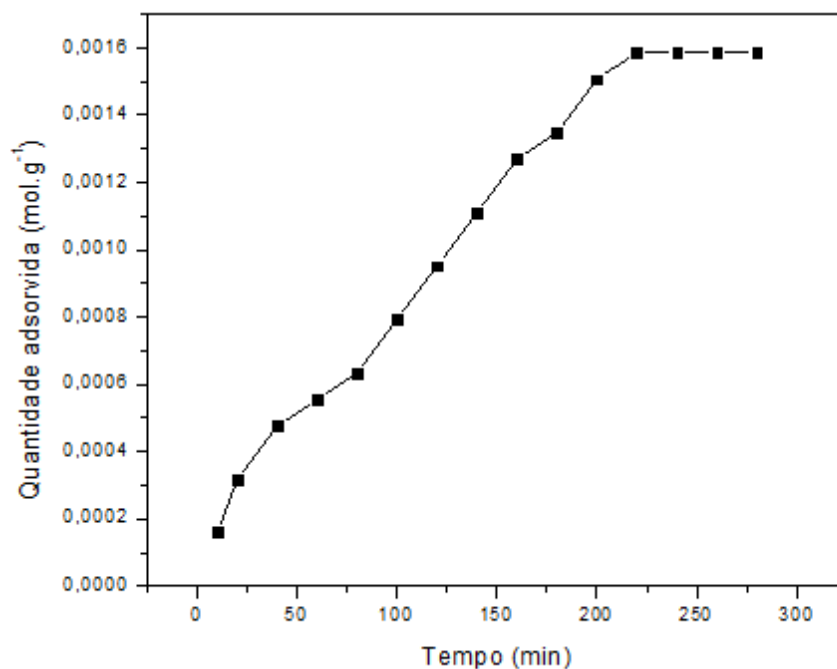


Figura 15- Cinética de adsorção do *biochar* virgem; temperatura de 25°C e pressão de 2 bar.

Pode-se observar, na Figura 16, o resultado do ajuste dos dados cinéticos para a adsorção do CO₂ no *biochar* virgem ao modelo de difusão intrapartícula, que foi o modelo que melhor se ajustou. Na Tabela 8 encontram-se os valores dos parâmetros cinéticos para cada modelo e seus respectivos coeficientes de correlação e porcentagens de erro. Através da análise quantitativa dos coeficientes de correlação e das porcentagens de erro, tanto para a função ARE quanto para a MPSE, conclui-se que o modelo de difusão intrapartícula proporciona o melhor ajuste aos dados experimentais.

Segundo Ho e MacKay (1999), os adsorventes que possuem estrutura bastante porosa, caracterizados por grande área de superfície e estrutura interna desenvolvida, apresentam difusão intrapartícula. Os dados obtidos pela técnica de BET e pela microscopia eletrônica de varredura comprovam que o *biochar* possui uma grande área superficial e uma estrutura interna desenvolvida, justificando, portanto, a hipótese de ocorrência da difusão intrapartícula.

Baseado no bom ajuste ao modelo de difusão intrapartícula, conclui-se que o processo de adsorção aconteceu em três etapas: adsorção na superfície, seguida da adsorção gradual, na qual a difusão intrapartícula é etapa limitante e, por último, ocorre a fase do equilíbrio, quando a difusão

intrapartícula provoca a redução da velocidade devido à menor quantidade de sítios de adsorção acessíveis (SINGH *et al.*, 2014).

Tabela 8- Modelos cinéticos com seus respectivos parâmetros, coeficientes de correlação e porcentagens de erro

Modelos cinéticos	Parâmetros cinéticos	R ²	ARE (%)
Pseudo-primeira ordem	$q_e = 0,002245 \text{ (mol.g}^{-1}\text{)}$ $k = 0,004952 \text{ (min)}^{-1}$	0,9900	0,4549
Pseudo-segunda ordem	$q = 0,003527 \text{ (mol.g}^{-1}\text{)}$ $k = 0,938131 \text{ (mol.g}^{-1}\text{min}^{-1}\text{)}$	0,9895	0,3340
Difusão intrapartícula	$K_{dif} = 0,000118 \text{ (mol.g}^{-1}\text{min}^{-0,5}\text{)}$ $C = -0,000282 \text{ (mol.g}^{-1}\text{)}$	0,9865	0,2816

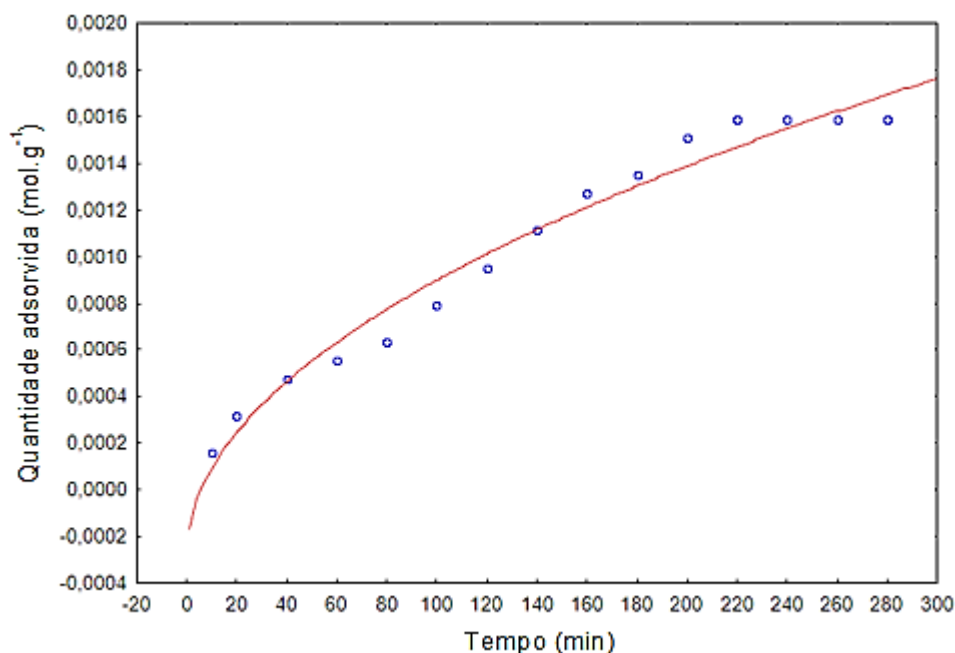


Figura 16- Cinética de adsorção do *biochar* virgem ajustada ao modelo de difusão intrapartícula. Temperatura de 25°C e pressão de 2 bar.

5.4 Estudo da regeneração do adsorvente

O estudo regenerativo foi realizado para avaliar a performance cíclica do *biochar* como adsorvente. A capacidade de regeneração do *biochar* foi testada utilizando o mesmo adsorvente para três ciclos de adsorção/dessorção, em uma temperatura de 25°C e pressão de 1 bar. O processo de dessorção foi alcançado submetendo o adsorvente a uma temperatura de 180°C por 1 hora. Os experimentos foram realizados em triplicata e as condições experimentais para cada ciclo podem ser observadas na Tabela 9.

Tabela 9- Resultados da capacidade máxima adsortiva para o *biochar* regenerado em 3 ciclos

Experimento	Ciclos	Pressão inicial (bar)	Capacidade máxima de adsorção (mol.kg ⁻¹)
1	1	2	2,12
	2	2	2,28
	3	2	2,56
2	1	2,6	2,53
	2	2,6	2,87
	3	2,6	3,14
3	1	3	3,31
	2	3	3,55
	3	3	3,86
4	1	3,6	4,9
	2	3,6	4,94
	3	3,6	5,10
5	1	4	5,77
	2	4	5,85
	3	4	5,84
6	1	4,6	6,18
	2	4,6	6,34
	3	4,6	6,50

A Figura 17 mostra as isotermas de adsorção do CO₂ pelo *biochar*, a 25°C, em 3 ciclos de regeneração. Nota-se que a capacidade adsortiva do *biochar* aumentou em relação ao material virgem. O aumento da adsorção do dióxido de carbono foi gradual e as isotermas são reproduzíveis, o que indica a ótima reversibilidade da adsorção.

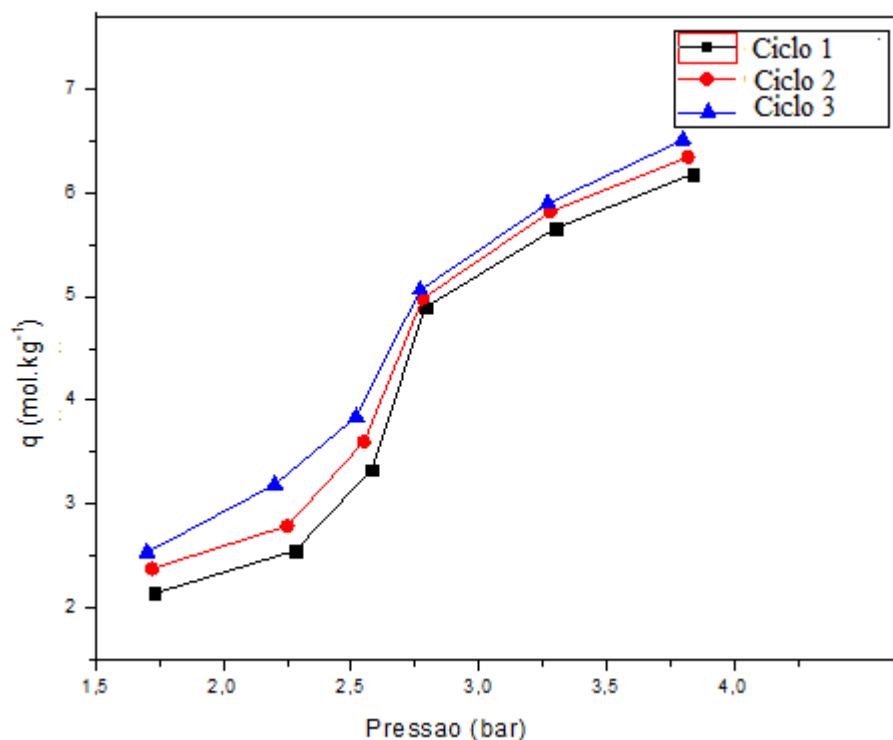


Figura 17- Isotermas de adsorção do *biochar* em CO₂ para os 3 ciclos de regeneração. Temperatura de regeneração de 180°C.

A análise dos ciclos de regeneração revela que o *biochar* regenerado continua a adsorver CO₂ após cada ciclo de adsorção-dessorção (Figura 18). No ciclo 3, a capacidade máxima adsortiva atinge aproximadamente 6,50 mol.kg⁻¹ mostrando que a capacidade máxima de adsorção do material regenerado depois de 3 ciclos é cerca de 25% superior à do *biochar* virgem.

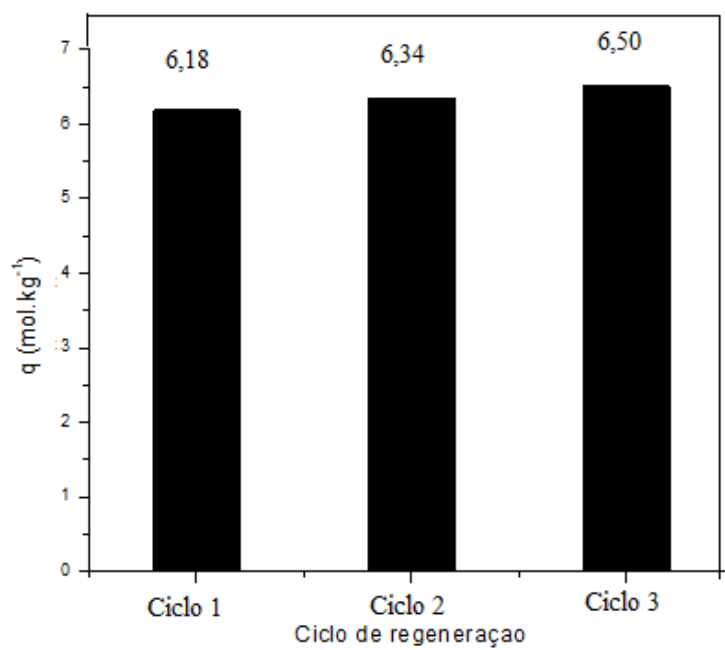


Figura 18- Regeneração e performance cíclica do *biochar*.

6 CONCLUSÕES

O *biochar* produzido a partir da semente de mangaba (*Hancornia Speciosa*) exibe propriedades que corroboram sua adequação como excelente material adsorvente para CO₂.

A isoterma obtida a partir dos dados levantados pela técnica estática volumétrica classifica-se como sendo do tipo I, segundo a IUPAC, um comportamento comum para adsorção reversível, compatível com sólidos microporosos. Os dados experimentais foram ajustados a três tipos diferentes de isothermas: Langmuir, Freundlich e Toth, sendo que a que melhor se ajustou foi a isoterma de Freundlich, reforçando a hipótese de adsorção em multicamadas.

Os experimentos de adsorção do dióxido de carbono no *biochar* mostraram que o mesmo tem uma elevada capacidade adsortiva, atingindo cerca de 5,21 mol.kg⁻¹, o que equivale a 229,24 mgCO₂.g⁻¹ de carvão, a 25°C, para uma pressão de equilíbrio de aproximadamente 4,6 bar. A capacidade máxima adsortiva do *biochar* mostrou-se coerente com os resultados encontrados na literatura. O estudo cinético classificou a difusão intrapartícula como a etapa limitante do processo. O estudo regenerativo mostrou que o adsorvente possui uma excelente capacidade de regeneração por pelo menos até três ciclos testados.

A alta capacidade adsortiva, a alta estabilidade no processo de regeneração e o excelente desempenho pós-regeneração, inclusive com aumento da capacidade de adsorção máxima, sugerem que o *biochar* produzido a partir das sementes de mangaba é um adsorvente promissor para a captura de CO₂.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, pode ser realizada a comparação da capacidade adsorvida do *biochar* de sementes de mangaba, que foi utilizado nesse trabalho, com outros tipos de materiais. Pode ser feito também a comparação do mesmo *biochar* com temperaturas de pirólise diferentes, com a finalidade de terminar a influência da temperatura na estrutura do *biochar* e sua relação com o processo de adsorção.

A respeito das variáveis que são controladas no experimento, pode ser feita a variação da temperatura do sistema, com o objetivo de discutir qual a melhor condição experimental. A faixa de pressão que foi utilizada nesse estudo pode ser ampliada, pois foi comprovado que esse *biochar* tem bom desempenho em pressões mais elevadas.

Pode ser implementado no equipamento um sistema de leitura de pressão digital com o objetivo de reduzir os erros experimentais causados pela leitura da pressão em manômetro analógico. Pode ser feita também a medição da concentração de CO₂ que entra na coluna e a concentração de CO₂ que sai, com a finalidade de se traçar a curva de *breakthrough* do experimento. Essa curva de *breakthrough*, também conhecida como curva de ruptura, fornece informações sobre o equilíbrio de adsorção do adsorbato no adsorvente dentro da coluna.

Em relação ao estudo das isotermas de adsorção, pode ser feito o ajuste dos dados experimentais a outros modelos também disponíveis na literatura, como por exemplo o modelo de Sips e o modelo de Dubinin-Radushkevich.

No estudo da capacidade regenerativa do material, pode ser realizado mais ciclos de adsorção-dessorção para saber se é possível determinar a partir de quantos ciclos de regeneração o material perde sua capacidade adsorativa. Na etapa de regeneração, podem ser testadas temperaturas de regeneração diferentes, com o objetivo de saber se com o aumento ou diminuição dessa temperatura a capacidade adsorativa irá aumentar.

REFERÊNCIAS

- ALONSO, A.; VICO, J.; MARKEB, A.; FITE, M.; KOMILIS, D.; PUNTES, V.; SANCHEZ, A.; FONT, X. Critical review of existing nanomaterial adsorbents to capture carbon dioxide and methane. **Science of the Total Environment**, v. 595, p. 51–62, 2017.
- AMIR, R.M.; ANJUM, F.M.; KHAN, M.I.; KHAN, M.R.; PASHA, I. Application of Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for the identification of wheat varieties. **Journal of Food Science and Technology**, v. 50, p. 1018–1023, 2013.
- ARNETTE, N.A. Renewable energy and carbon capture and sequestration for a reduced carbon energy plan: An optimization model. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, p. 254–265, 2017.
- AZMI, N.; YUSUP, S.;SABIL, K.M. Effect of water onto porous CaO for CO adsorption: Experimental and extended 2 isotherm model. **Journal of Cleaner Production**, 2017.
- BAMDAD, H.; HAWBOLDT, K.; MACQUARRIE, S. A review on common adsorbents for acid gases removal: Focus on biochar. **Renewable and sustainable energy reviews**, 2017.
- BROUERS, F.; MUSAWI, T. J. On the optimal use of isotherm models for the characterization of biosorption of lead onto algae. **Journal of Molecular Liquids**, v. 212, p. 46–51, 2015.
- CAPRARIIS, B.; FILIPPIS, P.; HERNANDEZ, A.D.; PETRUCCI, E.; PETRULLO, A.; SCARCELLA, M.; TURCHI, M. Pyrolysis wastewater treatment by adsorption on biochars produced by poplar biomass. **Journal of Environmental Management**, v. 197, p. 231-238, 2017.
- CHAUAN, Y.P.; TALIB, M. Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies for Adsorption of Phenol on Modified Coal Fly Ash (MCFA). **Journal of Environmental Science and Pollution Research** 2(4), p. 134–139, 2016.
- CHEN, Y.; ZHANG, X.; CHEN, W.; YANG, H.; CHEN, H. The Structure Evolution of *Biochar* from Biomass Pyrolysis and its Correlation with Gas Pollutant Adsorption Performance, **Bioresource Technology**, 2017.
- CHEN,XUNJUN. Modeling of Experimental Adsorption Isotherm Data. **Information**, 2015.
- CHU, S. Carbon capture and sequestration. **Science**, v. 235, p. 1599, 2009.
- COP 21. 21ª Conferência das Partes (ou "COP") da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Alterações Climáticas (CQNUAC). Paris, 2015.
- DANTAS, T. L. P. **Separação de dióxido de carbono por adsorção a partir de misturas sintéticas do tipo gás de exaustão**. 2009. 172 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) -

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, Brasil, 2009.

DANTAS, T.L.P., LUNA, F.M.T., SILVA Jr., I.J., de AZEVEDO, D.C.S.,GRANDE, C.A., RODRIGUES, A.E., MOREIRA, R.F.P.M. Carbondioxide-nitrogen separation through adsorption on activatedcarbon in a fixed bed. **Chem. Eng. J.** 169, 11–19, 2011.

DIAS, M.F.C. **Estudos de adsorção de CO₂ gasoso em biocarvão (biochar)**. 2014. Dissertação (Mestrado em Química), área de especialização em química avançada e industrial. Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal, 2014.

FENG, C.; JANSSEN, H.; WU, C.; FENG, Y.; QINGLIN, M. Validating various measures to accelerate the static gravimetric sorption isotherm determination. **Building and Environment**, v. 69, p. 64-71, 2013.

FENGSHENG SU, CHUNGSYING LU. CO₂ Capture from Gas Stream by Zeolite 13X Using a Dual-Column Temperature/Vacuum Swing Adsorption. **Energy and Environmental Science**, 2012.

FOO, K. Y.; HAMEED, B.H. Insights into modelling of adsorption isotherms systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 2-10, 2010.

FREIJE, A.M.; HUSSAIN, T.; SALMAN, E.A. Global warming awareness among the University of Bahrain science students. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, v. 22, p. 9–16, 2017.

GHOSAL, P.S.; GUPTA, A.K. Development of a generalized adsorption isotherm model at solid-liquid interface: A novel approach. **Journal of Molecular Liquids**, v. 240, p. 21–24, 2017.

GOEL, C.; BHUNIA, H.; BAJPAI, P. Mesoporous carbon adsorbents from melamine–formaldehyde resin using nanocasting technique for CO₂ adsorption. **Journal of Environmental Sciences**, v. 32, p.238 – 248, 2015.

GÓMEZ, E. O. **Estudo da pirólise rápida de capim elefante em leito fluidizado borbulhante mediante caracterização dos finos de carvão**. 2002. 369 p. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

GU, M.; XIAN, X.; DUAN, S.; DU, X. Influences of the composition and pore structure of a shale on its selective adsorption of CO₂ over CH₄. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 46, p. 296-306, 2017.

GUO, W.; HUO, S.; FENG, J.; LU, X. Adsorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on corn straw-derived biochar prepared at different pyrolytic temperatures. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 78, p. 265–271, 2017.

HAUCHHUM, L., MAHANTA, P. Carbon dioxide adsorption on zeolites and activated carbon by pressure swing adsorption in a fixed bed. **International Journal of Energy Environmental Engineering**, v. 5, p. 349–356, 2014.

HERNÁNDEZ, M. A. Evaluación de Mesoporos y Caracterización de Arcillas del Estado de Puebla, México. **Revista Internacional de Contaminación Ambiental**, México, v. 4, n. 19, p. 183-190, 2003.

HILIOTI, Z.; MICHAÏLOF, C.M.; VALASIADIS, D.; ILIOPOULOU, E.F.; KOIDOU, V.; LAPPAS, A.A. Characterization of castor plant-derived biochars and their effects as soil amendments on seedlings. **Biomass and Bioenergy**, v. 105, p. 96-106, 2017.

HO, Y.S.; MCKAY, G. The sorption of lead(II) ions on peat. **Water Resources**, v. 33, n. 2, p. 578-584, 1999.

HUNG, C.; TSAI, W.; CHEN, J.; LIN, Y.; CHANG, Y. Characterization of biochar prepared from biogas digestate. **Waste Management**, v. 66, p. 53–60, 2017.

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry. "International Thermodynamic Tables of the Fluid State Carbon Dioxide". Editado por S. Angus, B. Armstrong e K.M. deReuck. Pergamon Pub. Co. New York. 1976.

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry, v. 54, p. 2201-2218, 1982.

Intergovernmental Panel on Climate Change- IPCC, 2014. Disponível em <<http://www.ipcc.ch>>, consultado em 05/11/2016.

KALINKE, C.; OLIVEIRA, P.R.; OLIVEIRA, G.A.; MANGRICH, A.S.; JUNIOR, L.H.; BERGAMINI, M.F. Activated biochar: Preparation, characterization and electroanalytical application in an alternative strategy of nickel determination, **Analytica Chimica Acta**, 2017.

KARUNANITHI, R.; OK, Y.S.; DHARMARAJAN, R.; AHMAD, M.; SESHADRI, B.; BOLAN, N.; NAIDU, R. Sorption, kinetics and thermodynamics of phosphate sorption onto soybean stover derived biochar. **Environmental Technology & Innovation**, v. 8, p. 113–125, 2017.

KIZITO, S.; LUO, H.; WU, S.; AJMAL, Z.; LV, T.; DON, R. Phosphate recovery from liquid fraction of anaerobic digestate using four slow pyrolyzed biochars: Dynamics of adsorption, desorption and regeneration. **Journal of Environmental Management**, v. 201, p. 260-267, 2017.

KIM, H. K.; KIM, J. Y.; CHO, T. S.; CHOI, J. W. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*). **Bioresource Technology**, v. 118, p. 158-162, 2012.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Biochar for environmental management, v.1, p. 449, 2009.

LEITE, N.S.; SILVA, R.R.; MARQUES, J.J.; TAMBOURGI, E.B.; SILVA, G.F.; FREITAS, L.S.; SANTOS, R.M., inventores; Universidade Federal de Sergipe, depositante. Uso de um

bioadsorvente produzido a partir de sementes de mangaba para a remoção de contaminantes de águas e efluentes líquidos. BR 10 2017 001445 2. 2017 Jan 24.

LEUNG, D.Y.C; CARAMANNA, G.; MAROTO-VALER, M.M. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 426–443, 2014.

LUO, L.; XU, C.; CHEN, Z.; ZHANG, S. Properties of biomass-derived biochars: Combined effects of operating conditions and biomass types. **Bioresource Technology**, v. 192, p. 83–89, 2015.

MAGNACCA, G.; GUERRETTA, F.; VIZINTIN, A.; BENZI, P.; VALSANIA, M. C.; NISTICÒ, R. Preparation, Characterization and Environmental/Electrochemical Energy Storage Testing of Low-Cost Biochar from Natural Chitin obtained via Pyrolysis at Mild Conditions, **Applied Surface Science**, 2017.

MANSOUR R.; HABIB, M. A.; BAMIDELE, M.; BASHA, M.; QASEN, N.A.A.; PEEDIKAKAL, A.; LAOUI, T. ALI, M. Carbon capture by physical adsorption: materials, experimental investigations and numerical modelling and simulation- a review. **Applied Energy Journal**, 2015.

MENDONÇA, F.G.; CUNHA, I.T.; SOARES, R.R.; TRISTAO, J.C.; LAGO, R.M. Tuning the surface properties of biochar by thermal treatment. **Bioresource Technology**, 2017.

MORENO-CASTILLA, C.; LOPEZ-RAMON, V.M.; CARRASCO-MARIN, F. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. **Carbon**, v. 38, 2001.

MULGUNDMATH, V.O.; JONES, R.A.; TEZEL, F.H.; THIBAUT, J. Fixed bed adsorption for the removal of carbon dioxide from nitrogen: Breakthrough behaviour and modelling for heat and mass transfer. **Separation and Purification Technology**, v. 85, p. 17-27, 2012.

NCIBI, M.B.; ALTENOR, S.; SEFFEN, M.; BROUERS, F.; GASPARD, S. Modelling single compound adsorption onto porous and non-porous sorbents using a deformed Weibull exponential isotherm. **Chemical Engineering Journal**, v. 145, p. 196–202, 2008.

OLESZCZUK, P.; CWIKŁA-BUNDYRA, W.; BOGUSZ, A.; SKWAREK, E.; OK, Y.S. Characterization of nanoparticles of biochars from different biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 121, p. 165–172, 2016.

PEREIRA, E.; SILVA, I.; COSTA, M.R. Preparação de amostras para análise em microscopia eletrônica de varredura em interfaces de revestimento cerâmicos. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v.5, 2013.

PITERINA, A. V.; CHIPMAN, J. K.; PEMBROKE, J. T.; HAYES, M. H. B. Mutagenic activities of biochars from pyrolysis. **Science of the Total Environment**, v. 592, p. 674–679

PLAZA, M.G.; PREVIDA, C.; ARIAS, B.; FERMOSO, J.; CASAL, M.D.; MARTIN, C.F.; RUBIERA, F.; PIS, J.J. Development of low-cost biomass-based adsorbents for postcombustion CO₂ capture. **Fuel**, p. 2442-2447, 2009.

PLAZA, M. G.; GARCIA, S.; RUBIERA, F.; PIS, J.J.; PEVIDA, C. Post-combustion CO₂ capture with a commercial activated carbon: Comparison of different regeneration strategies. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, p. 41-47, 2010.

PRATS, H.; BAHAMON, D.; ALONSO, G.; GIMENEZ, X.; GAMALLO, P.; SAYOS, R. Optimal fausajite structures for post combustion CO₂ capture and separation in different swing adsorption processes. **Journal of CO₂ utilization**, v. 19, p. 100-111, 2017.

PRASAD, P.V.V.; THOMAS, J.M.G.; NARAYANAN, S. Global Warming Effects. **Encyclopedia of Applied Plant Sciences**, v. 3, p. 289-299, 2017.

RAHMAN, F. A.; AZIZ, M. M. A.; SAIDUR, R.; BAKAR, W. A. W. A.; HAININ, M. R.; PUTRAJAYA, R.; HASSAN, N.A. Pollution to solution: Capture and sequestration of carbon dioxide (CO₂) and its utilization as a renewable energy source for a sustainable future. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, p. 112-126, 2017.

RIBEIRO, R.P.P.L., GRANDE, C.A., RODRIGUES, A.E.: Activated carbon honeycomb monolith–Zeolite13X hybrid system to capture CO₂ from flue gases employing Electric Swing Adsorption. **Chemical Engineering Science**, v. 104, p. 304–318, 2013.

RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption processes. New York, Wiley. 1984.

SAKPAL, T.; KUMAR, A; KAMBLE, S.; KUMAR, R. Carbon dioxide capture using amine functionalized silica gel. **Indian Journal of Chemistry**, p. 1214-1222, 2012.

SAYARI, A., BELMABKHOUT, Y.; SERNA, R. Flue Gas Treatment via CO₂ Adsorption. **Chemical Engineer Journal**, v. 171, p. 760–774, 2011.

SCHAEFER, M. **Measurement of Adsorption-Isotherms by Means of Gas Chromatography**. 1991. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). University of Wisconsin-Madison, Wisconsin, EUA, 1991.

SELLAOUI, L.; GUEDIDI, H.; KNANI, S.; REINERT, L.; DUCLAUX, L.; LAMINE, A.B. Application of statistical physics formalism to the modeling of adsorption isotherms of ibuprofen on activated carbon. **Fluid Phase Equilibria**, v. 387, p. 103–110, 2015.

SEVILLA, M.; FUERTES, A.B. CO₂ adsorption by activated templated carbons. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 366, p.147–154, 2012.

SEWU, D.D.; BOAKYE, P.; JUNG, H.; WOO, S.H. Synergistic dye adsorption by biochar from co-pyrolysis of spent mushroom substrate and *Saccharina japonica*. **Bioresource Technology**, 2017.

SHAFEEYAN, M.; DAUD, W. M. A. W.; SHAMIRI, A. A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, p. 961-988, 2014.

SIMONIN, J. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 300, p. 254–263, 2016.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure & Appl.Chem.**, v.54, n.11, p. 2201—2218, 1982.

SINGH, A.; ALLEN-KING, R. M.; RABIDEAU, A.J. Groundwater transport modeling with nonlinear sorption and intraparticle diffusion. **Advances in Water Resources**, v. 70, p. 12-23, 2014.

SIPS, R. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. **J. Chem. Phys**, v. 16, p. 490-495, 1948.

SMITH, H.J.; FAHRENKAMP, J.; COONTZ, R. Clearing the air. **Science**, v. 325, p. 1641-1645, 2009.

SONGOLZADEH, M.; SOLEIMANI, M. Carbon dioxide capture and storage: a general review on adsorbents. **World Acad Sci Eng Technol**, 2012.

STRAGLLOTTO, F. M.; PEREIRA, A. C.; BEZERRA, D. P.; AZEVEDO, D. C. S. Caracterização e avaliação de adsorventes para captura de CO_2 de gases de queima. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2009, São Paulo, **Anais do COBEQ-IC**. São Carlos: UFSCar, 2009.

TAHERYMOOSAVI, S.; VERHEYEN, V.; MUNROE, P.; JOSEPH, S.; REYNOLDS, A. Characterization of organic compounds in biochars derived from municipal solid waste. **Waste Management**, v. 67, p. 131–142, 2017.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; REINOSO, F. R.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure Applied Chemistry**, p. 1051-1069, 2015.

TOTH, J. State equations of the solid gas interface layer, **Acta Chem. Acad. Hung**, v. 69, p. 383-387, 1971.

VORTMEYER, N.; SCHNEIDER, R.; HOHE, S. Post-combustion carbon capture – Leading Mature Technology for Decarbonization Of Fossil Power Generation. **World Energy Congress**, 2013.

WANG, L.; CHEN, L.; SUN, H. Predicting adsorption of n-perfluorohexane ($\text{n-C}_6\text{F}_{14}$) on BCR-704 zeolite using the first principle force field method. **Fluid Phase Equilibria**, v. 366, p.159–164, 2014.

WANG, J.; ZHAO, J.; WANG, Y.; DENG, S.; SUN, T.; LI, K. Application potential of solar-assisted post-combustion carbon capture and storage (CCS) in China: A life cycle approach. **Journal of Cleaner Production**, v. 154, p. 541-552, 2017.

WEI, H.; DENG, S.; HU, B.; CHEN, Z.; WANG, B.; HUANG, J.; Y.G. Granular Bamboo-Derived Activated Carbon for High CO₂ Adsorption: The Dominant Role of Narrow Micropores. **ChemSusChem**, v. 5, p. 2354-2360, 2012.

WIBOWO, E.; ROKHMAT, M.; ABDULLAH, M. Reduction of seawater salinity by natural zeolite (Clinoptilolite): adsorption isotherms, thermodynamics and kinetics. *Desalination*, v. 409, p. 146-156, 2017.

YU, C.; HUANG, C.; TAN, C. A Review of CO₂ Capture by Absorption and Adsorption. Department of Chemical Engineering. **Aerosol and Air Quality Research**, 2012.

ZHANG, X., ZHANG, S., YANG, H., FENG, Y., CHEN, Y., WANG, X., CHEN, H. Nitrogen enriched biochar modified by high temperature CO₂-ammonia treatment: Characterization and adsorption of CO₂. **Chem. Eng. J**, v. 257, p. 20-27, 2014.

ZHU, T.; YANG, S.; CHOI, D.; ROW, K. H. Adsorption of carbon dioxide using polyethyleneimine modified silica gel. **Korean J. Chem. Eng.**, v. 27, p. 1910-1915, 2010.