



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**TESE DE DOUTORADO**

**VALORIZAÇÃO DE CAROÇOS DE FRUTAS REGIONAIS  
E CAPTURA DE CO<sub>2</sub>**

**RAILDO ALVES FIUZA JUNIOR**

Salvador – Bahia  
2016

**RAILDO ALVES FIUZA JUNIOR**

**VALORIZAÇÃO DE CAROÇOS DE FRUTAS REGIONAIS  
E CAPTURA DE CO<sub>2</sub>**

Tese submetida ao programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade

Salvador – Bahia  
2016

Sistema de Bibliotecas/IQ - UFBA

Fiúza Junior, Raildo Alves

Valorização de caroços de frutas regionais e captura de CO<sub>2</sub> / Raildo Alves Fiúza Junior. - 2016.

131 f. : il.

Inclui anexo

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Heloysa Martins Carvalho Andrade .

Tese (doutorado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2016.

1. Catalisadores. 2. Carbono ativado. 3. Carvão vegetal. 4 Adsorção - Dioxido de carbono. 5. Caroços de cajá. I. Andrade, Heloysa Martins Carvalho. II. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química. III. Título.

CDD – 541.395


CDU – 544.47

TERMO DE APROVAÇÃO


RAILDO ALVES FIUZA JUNIOR


“VALORIZAÇÃO DE CAROÇOS DE FRUTAS REGIONAIS NA CAPTURA DE CO<sub>2</sub>”

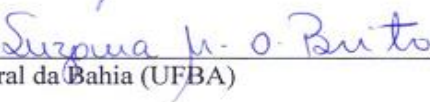
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof.<sup>o</sup> Dr.<sup>o</sup> Heloysa Martins Carvalho Andrade   
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)  
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas   
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)  
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Jaime Soares Boaventura Filho   
Doutorado em Chemical Engineering, University of Delaware (UDEL)  
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Cesário Francisco das Virgens   
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Estadual da Bahia

Prof.<sup>o</sup> Dr.<sup>o</sup> Suzana Modesto Oliveira Brito   
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Estadual de Feira de Santana

Salvador, 20 de junho de 2016.

A

Deus, por ter me fortalecido em todos os momentos.

À minha querida e amada esposa Darlane Senhorinho, por ter me apoiado durante toda essa caminhada, por compreender minhas ausências e estar ao meu lado mesmo nos momentos de angústias e tristezas. Obrigada por fazer parte da minha vida.

TE AMO!

Dedicatória

## AGRADECIMENTOS

A Deus

Agradeço à Professora Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade, por me aceitar como seu orientando, ajudando a trilhar meu caminho na vida acadêmica. Por abraçar a mudança do meu projeto de tese, o projeto inicial não foi levado adiante por problemas com fontes financiadoras, mesmo com bons resultados obtidos, estes bons resultados proporcionaram um novo direcionamento das pesquisas, uma nova vertente — a adsorção de gases de pós-combustão —; por ter-me confiado o desenvolvimento de projetos de pesquisa por meio de parcerias, nos quais pude debruçar sobre diferentes desafios científicos. Agradeço também por ter permitido que pudesse acompanhar a instalação e participar do treinamento de diversos equipamentos durante minha estadia no curso de doutoramento; por aceitar minha ausência durante alguns dias da semana para que pudesse ministrar aulas na Universidade Estadual de Feira de Santana (UEFS); bem como, por ter confiado a tutoria de alunos de iniciação científica e por fim, estar sempre presente com dedicação na orientação/discussão no decorrer deste trabalho, mesmo nos finais de semana por e-mail e WhatsApp.

Ao Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas pelas discussões que muito enriqueceram esta tese. Muito obrigado!

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ), pela bolsa de estudo concedida através do Programa de Pós-graduação em química-UFBA.

A família LabCat, que os nomeio carinhosamente de Labcatianos: Jefferson Silva; Kamilla Pinto; Robson Andrade; Laíse Bacelar; Maurício Brandão; Raimundo Neto; Gerônimo Lopes; Carlos Magno; Vilberto Lázaro; Óseas Santos; Fernanda Cruz; Tatiane Santos; Thiala Borges; Darllen Guimarães; Darlan Balesteiro; Nilton Antonini; Matheus Pellon; André Guimarães; Pedro Coutinho; Viviana Mateus; Fredson Guimarães; Isabela Brasileiro; Nubia Santos; Thamyris Queiroz, agradeço pela amizade e auxílio em uma infinidade de momentos.

Ao amigo Francisco Gabriel, por me deixar contribuir com discussões acerca da temática de sua pesquisa, e parceria no desenvolvimento de trabalhos e projetos, contribuindo para expansão dos meus conhecimentos.

Ao meu irmão, Dr. Raigenis Fiuza e minha cunhada Dra. Cleidiane Fiuza por compartilhar momentos bons e difíceis durante o desenvolvimento desta tese. Agradeço-lhes também pelas inúmeras vezes que dedicaram seu tempo a ouvir minhas interpretações a respeito do trabalho.

Aos meus pais (Lucineide Fiuza, Corinta Paz, Raildo Fiuza e Roque Paz), minha irmã, Leilane Fiuza e familiares que mesmo à distância me incentivaram a persistir na jornada da busca do conhecimento.

Ao LAMUME - Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada – Instituto de Física, pelas análises de espectroscopia Raman.

Não esqueço também das pessoas que me censuram, quanto aos caminhos que pretendia percorrer. Estas me ensinaram a rever meus conceitos, mostrando-me novas possibilidades. Muito obrigado! Talvez tenham me ensinado mais que aqueles que disseram que estava certo.

Enfim, todos que contribuíram e continuam a contribuir para minha formação acadêmica e me deram apoio para a concretização de meus objetivos.

Obrigado!

Nunca deixe que lhe digam que não vale a pena  
Acreditar no sonho que se tem  
Ou que seus planos nunca vão dar certo  
Ou que você nunca vai ser alguém  
Tem gente que machuca os outros  
Tem gente que não sabe amar  
Mas eu sei que um dia a gente aprende  
Se você quiser alguém em quem confiar  
Confie em si mesmo  
Quem acredita sempre alcança!

(Renato Russo)



Fiuza-Junior, Rildo Alves. Valorização de caroços de frutas regionais na captura de CO<sub>2</sub>. 131f. il. 2016. Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química, Salvador, 2016.

## RESUMO

Caroços de frutas regionais (tamarindo, umbu, seriguela e cajá), provenientes de uma indústria de polpa de frutas foram caracterizados utilizando as normas ASTM, quantificação dos componentes por Van Soest, FTIR, DRX, TG, DSC e EDX. As biomassas estudadas apresentaram um grande potencial para o uso na geração de energia e produção de carvão. Os caroços de cajá foram utilizados inteiros como matéria prima para a produção de carvões ativados a 500°C e posteriormente avaliados como adsorvente na captura de CO<sub>2</sub>. Os materiais foram ativados quimicamente por impregnação com HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e KOH ou fisicamente ativado com CO<sub>2</sub> após uma prévia pirólise. As amostras de carvão ativado foram caracterizadas por EDX, MEV, TGA, espectroscopia Raman, análise textural (BET, Langmuir, DFT e Dubinin-Astakhov) e por titulação ácido-base. A capacidade de adsorção CO<sub>2</sub> e regeneração do adsorvente foi investigada por TGA. Os resultados indicam que a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> pode ser maximizada em superfícies altamente básica de microporos menores que 1 nm. O carvão ativado com KOH mostrou capacidade elevada e estável adsorção de CO<sub>2</sub> durante 10 ciclos a 40°C. Num segundo momento a biomassa triturada e pirolisada a 400°C foi impregnada com KOH e ativada em 500 e 700°C. Esses novos materiais foram caracterizados pelos métodos já citados, acrescentando a caracterização por DRX para avaliar os parâmetros cristalográficos da estrutura carbonácea. Em geral, diminuiu a grafitação dos carvões ativados e uma melhora significativa da estrutura microporosa foi observada com o aumento a temperatura de 500 para 700°C. Poros na faixa de tamanho de 0,85-1,0 nm foram comprovados como uma característica importante para a adsorção de CO<sub>2</sub> em baixas pressões. Assim, a amostra ativada numa menor temperatura (500°C), apresentou elevada capacidade de adsorção por modulação de pressão nas temperaturas avaliadas (10,5 mmol g<sup>-1</sup> CO<sub>2</sub>, a 0 °C; 7,3 mmol g<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub>, a 25 °C, e 4,9 mmol g<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub>, a 75 °C) e uma captura de CO<sub>2</sub> altamente estável após 10 ciclos de adsorção-dessorção, a 75 °C.

**Palavras-chave:** caroços de cajá, carvão ativado, adsorção de CO<sub>2</sub>, TSA, PSA.

Fiuza-Junior, Raildo Alves. Valorization of regional fruit stones in CO<sub>2</sub> capture. 131 pp. ill. 2016. Doctor Thesis – Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química, Salvador, 2016.

## ABSTRACT

Stones of regional fruits (tamarind, umbu, red and yellow mombin) provided by a fruit pulp industry were characterized using ASTM standards, quantification of components by the Van Soest method, FTIR, XRD, TG, DSC and EDX. These biomasses showed a great potential as raw materials for power generation and production of activated carbons. The yellow mombin stones were used as raw material for producing activated carbons at 500 °C and subsequently evaluated as adsorbent for CO<sub>2</sub> capture. The materials were chemically activated by impregnation with HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and KOH or physically activated with CO<sub>2</sub> after pyrolysis. The activated carbons were characterized by EDX, SEM, TGA, Raman spectroscopy, surface area measurement (BET, Langmuir, DFT and Dubinin-Astakhov) and acid-base titration. The adsorption capacity of CO<sub>2</sub> and regeneration of the adsorbent was investigated by TG. The results show that CO<sub>2</sub> adsorption capacity can be maximized in highly basic surfaces with micropores smaller than 1 nm. The carbons activated with KOH showed high and stable CO<sub>2</sub> adsorption capacity for 10 cycles at 40°C. In order to investigate the influence of the activation temperature, the biomass was initially pyrolyzed at 400°C; impregnated with KOH and then heated at 500 and 700°C. These new materials have been characterized by the above mentioned methods and by XRD to evaluate the crystallographic parameters of the carbonaceous structure. In general, the extent of graphitization of the activated carbons decreased and a significant improvement in the microporous structure was observed with increasing the activation temperature from 500 to 700 °C. Pores in the size range 0.85-1.0 nm have proven to be an important feature for the adsorption of CO<sub>2</sub> at low pressures. Thus, the sample activated at a lower temperature (500°C), showed a high adsorption capacity in a PSA process at the investigated temperatures (10.5 mmol g<sup>-1</sup> CO<sub>2</sub> at 0°C, 7.3 g mmol<sup>-1</sup> CO<sub>2</sub> at 25 °C, and 4.9 mmol g<sup>-1</sup> CO<sub>2</sub>, 75 °C) and a highly stable CO<sub>2</sub> capture after 10 cycles of adsorption-desorption at 75 °C.

Keywords: yellow mombin fruit stones, activated carbon, CO<sub>2</sub> adsorption, TSA, PSA.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2-1</b> - Ilustração dos processos de pós-combustão, pré-combustão e oxidação (Adaptado de FIGUEROA, 2008). .....	2-26
<b>Figura 2-2</b> - Tipos de tecnologias aplicadas na captura de CO <sub>2</sub> utilizando o processo de pós-combustão (Adaptado de LEE e PARK, 2015). .....	2-29
<b>Figura 2-3</b> - Ciclos de adsorção/dessorção: (a) Método PSA (PARSHETTI <i>et al.</i> , 2015), (b) Método TSA (PLAZA <i>et al.</i> 2012).....	2-38
<b>Figura 3-1</b> – Caroços utilizados neste trabalho e suas respectivas frutas. ....	3-46
<b>Figura 3-2</b> - Os espectros de infravermelho dos caroços das frutas.....	3-52
<b>Figura 3-3</b> – Difratoograma de Raios-X dos caroços das frutas. ....	3-53
<b>Figura 3-4</b> - TG e DrTG, da pirólise dos caroços de frutas.....	3-56
<b>Figura 3-5</b> - Gráfico de DSC dos caroços <i>in natura</i> .....	3-60
<b>Figura 3-6</b> – TG/DTA e DrTG em fluxo de O <sub>2</sub> do resíduo da pirólise. ....	3-61
<b>Figura 4-1</b> - Teste em branco para a adsorção de CO <sub>2</sub> , utilizando diferentes gases como diluente.....	4-72
<b>Figura 4-2</b> - Microscopia dos carvões preparados a partir dos caroços de cajá. ....	4-75
<b>Figura 4-3</b> - (a) Isotermas de adsorção de nitrogênio. (b) Distribuição de poros por DFT .....	4-76
<b>Figura 4-4</b> - Espectros de primeira ordem de Raman dos carvões ativados. ....	4-78
<b>Figura 4-5</b> - Adsorção de CO <sub>2</sub> sobre os carvões ativados, determinados por termogravimetria, utilizando nitrogênio como gás diluente na temperatura de 40°C. (Massa de carvão ≈ 10 mg.) .....	4-80
<b>Figura 4-6</b> - Adsorção de CO <sub>2</sub> em diferentes temperaturas utilizando os diferentes carvões preparados a partir dos caroços de cajá. ....	4-81
<b>Figura 4-7</b> - Calor de adsorção de CO <sub>2</sub> obtidos a 40 °C. Adsorventes carbonáceos preparados a partir dos caroços de cajá. ....	4-82
<b>Figura 4-8</b> - Influência de gases de diluição sobre a absorção de CO <sub>2</sub> pelos adsorventes carbonáceos preparados a partir dos caroços de cajá, a 40 °C. ....	4-84
<b>Figura 4-9</b> - Ciclos de adsorção de CO <sub>2</sub> , sobre o carvão YM <sub>KOH</sub> a 40°C.....	4-85
<b>Figura 4-10</b> - Correlação entre a capacidade de adsorção de CO <sub>2</sub> a 40°C com as propriedades dos carvões ativados. (a) área superficial BET, (b) volume total de poros, (c) área de microporos, (d) volume de microporos (0,65-1,5 nm), (e) grau de grafitação (I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> ), (f) sítios básicos (mmol g <sup>-1</sup> ).....	4-88
<b>Figura 5-1</b> - Representação esquemática da estrutura dentro de um grão de carvão (FRANKLIN, 1951 e LILLO-RÓDENASA <i>et al.</i> , 2004): (a) Estrutura desorganizada. (b) Estrutura gráfica. (c) Cristalito/região coerente caracterizada por La, Lc e d <sub>002</sub> .....	5-99
<b>Figura 5-2</b> - (a) Espectros Raman (de primeira ordem) dos carvões ativados. (b) difratogramas dos carvões ativados, preparadas sob diferentes condições. ....	5-104
<b>Figura 5-3</b> - Micrografias de MEV dos carvões ativados com magnificação de 1K (quadro interno) e 5K: (a) BP5, (b) BP7, (c) CAK5 e (d) CAK7. ....	5-105
<b>Figura 5-4</b> - (a) Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio sobre os carvões ativados a -196 °C (b) Distribuição de tamanho de poros por NLDFT e volume de poros acumulado.....	5-108

- Figura 5-5** - Adsorção de CO<sub>2</sub> sobre os carvões ativados, a uma pressão máxima de 1 bar. (a) 0 °C, (b) 25 °C e (c) Calor isostérico calculado utilizando a equação de Clausius-Clapeyron para diferentes temperaturas de adsorção (0 e 25 °C) e a mesma cobertura e o ajuste linear das curvas de calor isostérico. .... 5-111
- Figura 5-6** - Capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> do carvão CAK5 entre 0-75°C a 1bar: (a) isotermas de adsorção (b) adsorção de CO<sub>2</sub> uma função da temperatura ..... 5-114
- Figura 5-7** - Adsorção - dessorção de CO<sub>2</sub> sobre o carvão CAK5, em 75 °C e 1 bar. . 5-115
- Figura 5-8** - Isoterma de adsorção de CO<sub>2</sub> sobre o carvão CAK5, linearizada pela equação do modelo Freundlich: (a) 0 °C, (c) 25 °C e (d) 0-75 °C..... 5-116
- Figura 5-9** - (a) Perfil termogravimétrico do equilíbrio de adsorção, entre 25-100°C, utilizando uma concentração de 50% de CO<sub>2</sub>. (b) Adsorção de CO<sub>2</sub> em função da temperatura e concentração do CO<sub>2</sub>. .... 5-118

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2-1</b> - Níveis de emissões por queima de combustíveis fósseis (Kg/ bilhões de BTU) (AIE, 2005).....	2-24
<b>Tabela 2-2</b> - Comparação entre os principais adsorventes sólidos não carbonáceos para captura de CO <sub>2</sub> (LEE e PARK, 2015). .....	2-32
<b>Tabela 2-3</b> - Grupos superficiais e ativação dos carvões.....	2-35
<b>Tabela 2-4</b> - Adsorção de CO <sub>2</sub> em alguns carvões preparados a partir de biomassa e citados na literatura.....	2-36
<b>Tabela 2-5</b> - Adsorção de CO <sub>2</sub> por carvões ativados, à pressão ambiente, utilizando N <sub>2</sub> como gás de diluição. Resultados obtidos por termogravimetria. ....	2-37
<b>Tabela 3-1</b> - Composição química das biomassas <i>in natura</i> , obtida pelo método Van Soest. ....	3-51
<b>Tabela 3-2</b> - Análise imediata, análise elementar, e análise calorimétrica de acordo com as normas ASTM. ....	3-53
<b>Tabela 3-3</b> - Composição estimada pela análise de EDX (m/m%) usando o método semi-quantitativo, corrigida pelo teor de cinzas da Tabela 3-2 e expressa na forma de óxido.....	3-54
<b>Tabela 3-4</b> - Características da pirólise das biomassas, em base seca, obtidos por análises termogravimétricas. ....	3-58
<b>Tabela 3-5</b> - Características da combustão do carvão das biomassas, em base seca, obtidos por análises termogravimétricas.....	3-62
<b>Tabela 4-1</b> - Análise aproximada e calorimetria dos carvões segundo as normas ASTM. ....	4-73
<b>Tabela 4-2</b> - Análise aproximada dos carvões e análises químicas das cinzas. ....	4-74
<b>Tabela 4-3</b> - Propriedades texturais; quantidade de sítios ácidos / básicos e capacidade de adsorção de CO <sub>2</sub> para os carvões ativados.....	4-78
<b>Tabela 4-4</b> - Razão das intensidades das bandas D e G a partir dos espectros de Raman de primeira ordem apresentados na Figura 4-4. ....	4-79
<b>Tabela 4-5</b> - Calor de adsorção de CO <sub>2</sub> em carvões ativados tendo como precursor os caroços de cajá.....	4-82
<b>Tabela 4-6</b> - Absorção de CO <sub>2</sub> por carvões ativados preparados a partir de diferentes materiais de partida, à pressão ambiente, utilizando N <sub>2</sub> como gás de diluição.....	4-83
<b>Tabela 4-7</b> - Seletividade de adsorção (molar) e a relação de CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> , a 40 °C.....	4-84
<b>Tabela 5-1</b> - Análise aproximada dos carvões e composição de potássio nas cinzas. .	5-103
<b>Tabela 5-2</b> - Resultados das análises de XRD e Raman para os carvões ativados	5-104
<b>Tabela 5-3</b> - Propriedade textural e calor isostérico. ....	5-109
<b>Tabela 5-4</b> - Adsorção de CO <sub>2</sub> em alguns carvões preparados a partir de biomassa e citados na literatura.....	5-113
<b>Tabela 5-5</b> - Constantes de adsorção de CO <sub>2</sub> para os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin em diferentes temperaturas. ....	5-117

## LISTA DE EQUAÇÕES

<b>Equação 3-1</b> – Equação utilizada para calcular os índices de cristalinidade das biomassas. ....	3-49
<b>Equação 4-1</b> - Equação de Dubinin-Astakhov.....	4-77
<b>Equação 5-1</b> - Equação de Bragg.....	5-98
<b>Equação 5-2</b> - Equação de Scherrer utilizada para cálculo dos parâmetros dos cristalitos.....	5-98
<b>Equação 5-3</b> - Equação de Clausius-Clapeyron.....	5-101

## SUMÁRIO

<b>Capítulo 1</b> .....	<b>1-18</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1-18
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	1-20
2.1 OBJETIVO GERAL .....	1-20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	1-20
<b>3. ORGANIZAÇÃO DA TESE</b> .....	1-21
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	1-22
<b>Capítulo 2</b> .....	<b>2-23</b>
<b>1 MUDANÇAS CLIMÁTICAS E EMISSÃO DE CO<sub>2</sub></b> .....	2-23
<b>2 CAPTURA E ARMAZENAMENTO DE CO<sub>2</sub> (CCS)</b> .....	2-24
2.1 PRÉ-COMBUSTÃO.....	2-26
2.2 CAPTURA POR OXI-COMBUSTÃO .....	2-27
2.3 PÓS-COMBUSTÃO .....	2-28
2.3.1 Materiais adsorventes sólidos.....	<b>2-31</b>
2.3.1.1 Carvões ativados .....	<b>2-33</b>
2.4 CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS .....	2-36
2.5 REGENERAÇÃO DOS ADSORVENTES CARBONÁCEOS .....	2-37
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	2-39
<b>Capítulo 3</b> .....	<b>3-44</b>
<b>1 RESÍDUOS DE FRUTAS NO BRASIL</b> .....	3-44
<b>2 SELEÇÃO DAS BIOMASSAS</b> .....	3-45
<b>3 CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS</b> .....	3-46
3.1 EXPERIMENTAL.....	3-46
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	3-50
4.1 COMPOSIÇÃO DAS BIOMASSAS.....	3-50
4.2 ANÁLISES TÉRMICA DA BIOMASSA .....	3-55
4.3 ANÁLISES TÉRMICA DO CARVÃO .....	3-60
<b>5 CONSIDERAÇÕES</b> .....	3-63
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	3-64
<b>Capítulo 4</b> .....	<b>4-67</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	4-68
<b>2 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	4-70

<b>2.1 MATERIAIS</b> .....	<b>4-70</b>
<b>2.2 CARACTERIZAÇÃO</b> .....	<b>4-71</b>
2.2.1 Adsorção de CO <sub>2</sub> .....	<b>4-71</b>
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>4-73</b>
3.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL DE PARTIDA .....	4-73
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS.....	4-73
3.2.1 Microscopia dos carvões.....	<b>4-74</b>
3.2.2 Caracterização textural .....	<b>4-75</b>
3.2.3 Espectros de Raman.....	<b>4-78</b>
3.2.4 Estudos de adsorção de CO <sub>2</sub> .....	<b>4-79</b>
<b>3.2.4.1 Influência da temperatura de adsorção</b> .....	<b>4-80</b>
<b>3.2.4.2 Calor de adsorção</b> .....	<b>4-81</b>
<b>3.2.4.3 Influência do gás de diluição e seletividade na capacidade de adsorção</b> .....	<b>4-83</b>
<b>3.2.4.4 Ciclos de adsorção</b> .....	<b>4-85</b>
3.2.5 Correlação entre a capacidade de adsorção de CO <sub>2</sub> a 40 °C com as propriedades dos carvões ativados obtidos a partir dos caroços de cajá .....	<b>4-85</b>
<b>4 CONCLUSÕES</b> .....	<b>4-88</b>
REFERÊNCIAS .....	4-90
<b>Capítulo 5</b> .....	<b>5-94</b>
<b>1.INTRODUÇÃO</b> .....	5-95
<b>2 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	5-97
2.1 MATERIAIS .....	5-97
2.2 CARACTERIZAÇÃO .....	5-97
2.2.1 Isotermas de adsorção de CO <sub>2</sub> .....	<b>5-100</b>
2.2.2 Ciclos de adsorção de CO <sub>2</sub> .....	<b>5-101</b>
2.2.3 Influência da temperatura e concentração de CO <sub>2</sub> na capacidade e adsorção.....	<b>5-101</b>
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	5-102
<b>3.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS CARVÕES ATIVADOS - ESTUDOS DRX E RAMAN</b> .....	<b>5-102</b>
<b>3.2 MICROGRAFIAS DOS CARVÕES</b> .....	<b>5-105</b>
<b>3.3 ANÁLISE ESTRUTURAL</b> .....	<b>5-106</b>
<b>3.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub></b> .....	<b>5-110</b>
3.4.1. Adsorção de CO <sub>2</sub> .....	<b>5-110</b>
3.4.2 Efeitos da concentração e da temperatura sobre a adsorção de CO <sub>2</sub> ....	<b>5-117</b>



4. CONCLUSÃO .....	5-119
REFERÊNCIAS .....	5-120
<b>Capítulo 6.....</b>	<b>6-124</b>
1 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	6-124
2.PESPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	6-126
<b>Capítulo 7.....</b>	<b>7-127</b>
1.PRODUÇÃO CIENTÍFICA DURANTE O DOUTORAMENTO .....	7-127
<b>2.1 TRABALHOS REFERENTES AO DESENVOLVIMENTO DA TESE .....</b>	<b>7-127</b>
2.1.1 Artigos .....	7-127
2.1.2 Trabalhos completos/resumos e apresentação em congressos.....	7-127
<b>3 TRABALHOS PUBLICADOS POR PARTICIPAÇÃO EM OUTROS PROJETOS</b> .....	<b>7-128</b>
3.1 ARTIGOS .....	7-128
<b>3.1.1 Trabalhos completos/resumos e apresentação em congressos .....</b>	<b>7-129</b>

# Capítulo 1

## 1 INTRODUÇÃO

As mudanças climáticas associadas ao aumento das emissões de gases de efeito estufa têm provocado grandes preocupações à comunidade científica (KIZILDENIZ T. *et al.*, 2015). Entre os gases de efeito estufa o CO<sub>2</sub> contribui com mais de 60% para o aquecimento global por causa da grande quantidade liberada para a atmosfera a partir de fontes antropogênicas (YAMASAKI, 2003). A queima de combustíveis fósseis tem tido destaque atualmente nas emissões de CO<sub>2</sub> pois é a principal fonte de produção de energia e continuará a ocorrer no futuro próximo. A captura e o armazenamento de carbono é uma estratégia promissora que tem o potencial de mitigar enormemente as emissões de CO<sub>2</sub> de fontes industriais, atendendo à demanda global de abatimento desse gás (GIBBINS J. e HANNAH CHALMERS, 2008; LEE e PARK, 2015). A maior parte das instalações industriais utiliza processos de absorção química com solventes à base de aminas para a captura do CO<sub>2</sub> (WANG *et al.*, 2011). Porém, esse processo apresenta vários inconvenientes, incluindo alto gasto de energia para a regeneração, corrosão dos equipamentos e degradação do solvente. Por outro lado, as tecnologias a base da adsorção representam uma alternativa promissora com várias vantagens, tais como, reduzir os gastos na etapa de regeneração e operar em condições mais brandas (LEE e PARK, 2015).

Nos últimos anos, materiais porosos têm sido estudados num grande esforço de pesquisa para o desenvolvimento de materiais de elevado desempenho na captura de CO<sub>2</sub>. Uma grande variedade de sólidos porosos como, as estruturas metal-orgânicas (MOFs), os zeólitos, as sílicas mesoporosa e os carvões ativados, têm sido relatados na literatura (Ben-Mansour *et al.*, 2016). Os carvões ativados são recomendados por apresentam características como: grande área superficial;

estrutura de poros ajustável pelo método de síntese; baixo custo; elevada disponibilidade; resistência à umidade da corrente gasosa e resistência mecânica (SEVILLA e FUERTES, 2011). A captura do CO<sub>2</sub> em leitos adsorção de ocorre normalmente por modulação da temperatura ou da pressão, perfazendo vários ciclos sequenciais (HAUCHHUM e MAHANTA, 2014).

Os carvões ativados podem ser preparados por vias bastante econômicas, utilizando resíduos agroindustriais como fonte de carbono (NOR *et al.*, 2013). Os resíduos agroindustriais, principalmente caroços de frutas das indústrias de polpa de frutas, apresentam baixa utilização como alimento animal e vem sendo utilizado para a extração de óleos essenciais, geração de energia e produção de carvão ativado. Os carvões ativados são preparados utilizando ativação química ou física, com agentes de desidratação e formação de poros (ALABADI *et al.*, 2015).

Nesta pesquisa, caroços de frutas foram caracterizados com intuito de se obter as melhores condições de pirólise e formação de carvão. Logo após carvões ativados foram preparados a partir de caroços de cajá foram ativados utilizando vários agentes ativantes e avaliados na captura de CO<sub>2</sub>, com vistas a maximizar o desempenho destes materiais na captura de CO<sub>2</sub>. Foi investigada a organização da estrutura carbonácea, textura, caráter ácido-base, seletividade de adsorção, calor isostérico, concentração de CO<sub>2</sub> na adsorção, parâmetro cinético e adsorção por modulação da pressão ou temperatura.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Preparar adsorventes carbonáceos a partir de resíduos agroindustriais aplicados na captura de CO<sub>2</sub> e simulando condições dos sistemas de pós-combustão.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Caracterizar caroços de fruta com vias a avaliar o potencial uso na geração de energia e produção de carvão;
- ✓ Preparar carvões ativados em baixa temperatura utilizando caroços de cajá inteiros por impregnação direta com diferentes agentes ativantes;
- ✓ Estudar as propriedades texturais dos materiais e relacionar estes dados com os resultados de adsorção de CO<sub>2</sub>;
- ✓ Avaliar a capacidade de adsorção utilizando a modulação de temperatura por análise térmica, verificando a seletividade CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e concentração de CO<sub>2</sub>;
- ✓ Investigar a ativação da biomassa triturada e previamente pirolisada com KOH a 500 e 700°C
- ✓ Caracterizar, e avaliar a captura CO<sub>2</sub> destes novos materiais por modulação da pressão e temperatura;
- ✓ Estudar a estabilidade dos adsorventes durante 10 ciclos de adsorção/dessorção.

### 3. ORGANIZAÇÃO DA TESE

Este documento esta organizado de forma a melhor apresentar os resultados desta pesquisa com base nos artigos produzidos.

Uma literatura pertinente sobre a tecnologia de adsorção de CO<sub>2</sub> é revisada e comentada no capítulo II. Essa literatura traz informações gerais e pontuais sobre os processos de captura e adsorventes utilizados.

No capítulo III é apresentado o material precursor escolhido para o preparo dos carvões ativados. Antes de todo o processo de preparo dos carvões, as biomassas foram caracterizadas a fim de se obter informações sobre estes materiais de partida e o potencial para a geração de energia e produção de carvão.

O capítulo IV apresenta os resultados de adsorção de CO<sub>2</sub> obtidos utilizando análise térmica, sobre carvões ativados a 500°C utilizando diferentes agentes de ativação. Estes resultados foram transformados em formato de artigo e publicados na revista "Journal of Environmental Management" em 13 Julho de 2015 com o título "Preparation of granular activated carbons from yellow mombin fruit stones for CO<sub>2</sub> adsorption". Este trabalho será apresentado na integra, juntamente com o material suplementar. (DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.06.053>)

No capítulo V, descreveu-se a utilização de métodos mais avançados no preparo dos carvões ativados e o melhor agente ativante obtido no capítulo IV, foram preparados carvões em uma temperatura de ativação mais elevada, 700°C, avaliado inicialmente a adsorção de CO<sub>2</sub> variando a pressão ou temperatura e num segundo momento a temperatura e concentração de CO<sub>2</sub>. Esta parte da tese foi compilada em forma de artigo e submetida recentemente (09/05/16) ao periódico Journal of Environmental Chemical Engineering. Os resultados foram apresentados juntamente com o material suplementar.

## REFERÊNCIAS

- ALABADI A., *et al.*, Highly porous activated carbon materials from carbonized biomass with high CO<sub>2</sub> capturing capacity. **Chemical Engineering Journal**, v. 281, p. 606–612, 2015.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.032>
- Ben-Mansour R., *et al.*, Carbon capture by physical adsorption: Materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations – A review. **Applied Energy**, v. 161, p. 225-255, 2016.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.10.011>
- GIBBINS J. AND HANNAH CHALMERS. Carbon capture and storage. **Energy Policy**, v.36, p. 4317–4322, 2008.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.enpol.2008.09.058>
- HAUCHHUM, L., MAHANTA, P. Carbon dioxide adsorption on zeolites and activated carbon by pressure swing adsorption in a fixed bed. **International Journal of Energy and Environmental Engineering**, v. 5, p. 349-356, 2014.  
<http://dx.doi.org/10.1007/s40095-014-0131-3>
- KIZILDENIZ T. *et al.* Effects of climate change including elevated CO<sub>2</sub> concentration, temperature and water deficit on growth, water status, and yield quality of grapevine (*Vitis vinifera* L.) cultivars. **Agricultural Water Management**, v. 159, p. 155-164, 2015.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.agwat.2015.06.015>
- LEE S., PARK, S. Determination of the optimal pore size for improved CO<sub>2</sub> adsorption in activated carbon fibers. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 389, p. 230–235, 2013.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2012.09.018>
- Nor N. M., *et al.*, Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control—a review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v1, p. 658-666, 2013.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.09.017>
- SEVILLA M., FUERTES A. B.. Sustainable porous carbons with a superior performance for CO<sub>2</sub> capture. **Energy and Environmental Science**, v.4, p. 1765–1771, 2011.  
<http://dx.doi.org/10.1039/C0EE00784F>
- Wang M., *et al.*, Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with chemical absorption: A state-of-the-art review. **Chemical Engineering Research and Design**. V. 89, p.1609–1624, 2011.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2010.11.005>
- YAMASAKI, A. An Overview of CO<sub>2</sub> Mitigation Options for Global Warming-Emphasizing CO<sub>2</sub> Sequestration Options. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 36, p. 361-375, 2003.  
<http://dx.doi.org/10.1252/icej.36.361>

# Capítulo 2

## Revisão da Literatura

---

### 1 MUDANÇAS CLIMÁTICAS E EMISSÃO DE CO<sub>2</sub>

As mudanças climáticas se intensificaram nas últimas décadas e vem preocupando a comunidade científica, civil e empresarial principalmente, devido aos problemas ambientais provenientes das emissões de gases tóxicos e de efeito estufa, procedentes dos combustíveis fósseis (GARRETT, 1992; IPCC, 2001; IEA, 2005; SEIGOA, DOHLE e SIEGRIST, 2014). O aquecimento global provocado pela intensificação do efeito estufa é atribuído ao aumento das emissões de gases como o CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, clorofluorcarbonetos (CFC) e hexafluoreto de enxofre (SF<sub>6</sub>). O CO<sub>2</sub> contribui mais que os outros gases para o aquecimento global em razão de sua grande quantidade na atmosfera, mesmo que o metano e os CFCs tenham um poder estufa muito maior. Segundo Yamasaki (YAMASAKI, 2003), o CO<sub>2</sub> chega a contribuir em até 60% para os efeitos do aquecimento global comparado com os outros gases.

O Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) relata que cerca 75% do aumento da concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera é atribuído a queima de combustíveis fósseis, como mostrado na Tabela 2-1, sendo as usinas termoelétricas e plantas industriais as principais fontes, tais como siderúrgicas e refinarias, contribuindo com 45% das emissões de CO<sub>2</sub> (IPCC, 2001).

**Tabela 2-1-** Níveis de emissões por queima de combustíveis fósseis (Kg/ bilhões de BTU) (AIE, 2005).

Poluentes	Gás natural	Óleo	Carvão
Dióxido de carbono	117000	164000	208000
Monóxido de carbono	40	33	208
Óxidos Nitrogênio	92	448	457
Dióxido de enxofre	1	1122	2591
Partículas	7	84	2744
Mercúrio	0	0,007	0,016
Total	117140	165687,007	214000,016

Em 2013, a Agência Internacional de Energia (IEA) indicou que a concentração de CO<sub>2</sub> aumentou de 280 ppmv da era pré-industrial, para 394 ppmv em 2012 (HOEVEN, 2013). A previsão é que no ano de 2100 a atmosfera possa conter cerca de 570 ppmv de CO<sub>2</sub>, o que provocaria um aumento da temperatura global numa média de 1,9°C e um aumento do nível do mar de 3,8 metros (IPCC, 2001; IEA, 2005).

Segundo Garrett e McCoy (GARRETT e MCCOY, 2012), esse cenário pode ser revertido realizando o armazenamento e captura de CO<sub>2</sub> (CCS - *CO<sub>2</sub> capture and storage*), o que provocaria a redução de 14% do volume das potenciais emissões de CO<sub>2</sub>. Já o IPCC (IPCC, 2001), fez previsões mais otimistas, informando que seria possível a redução de mais de 50% das emissões de CO<sub>2</sub>, retornando aos níveis de 2009 até o ano de 2050, utilizando as tecnologias de CCS. Estima-se ainda que 30 bilhões de toneladas de CO<sub>2</sub> poderão ser capturadas e armazenadas pela União Europeia e no mundo poderão ser capturados 240 toneladas até 2050. Tal previsão depende fortemente das tecnologias de CCS para alcançar a meta de redução de 50% das emissões de CO<sub>2</sub>, também segundo a Plataforma Europeia de Tecnologia para Emissão Zero em Usinas de Combustível Fóssil – ZEP (ZEP, 2016).

## **2 CAPTURA E ARMAZENAMENTO DE CO<sub>2</sub> (CCS)**

O conceito básico de CCS envolve a captura de CO<sub>2</sub> em grandes fontes pontuais de emissões, para posteriormente armazenado (LEE e PARK, 2015). Segundo Figueroa (FIGUEROA, 2008), como solução inicial o armazenamento em

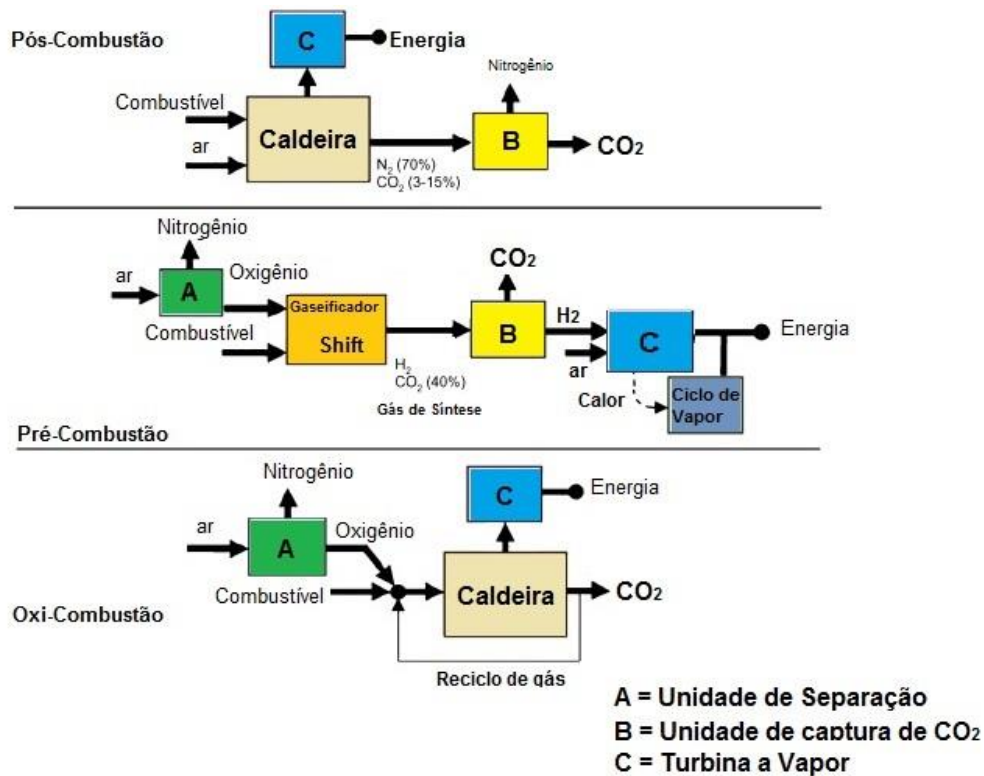


formações geológicas pode ser utilizado como uma solução de baixo custo e de longo prazo para atender à demanda crescente de energia, aumentar o nível de vida em todo o mundo atendendo também aos padrões ambientais. Neste armazenamento, o CO<sub>2</sub> é injetado em grandes formações geológicas, tais como campos esgotados de petróleo (favorecendo a retirada do óleo residual) e gás (JARAMILLO, GRIFFIN, MCCOY, 2009) formações salinas, arenitos porosos, calcários, dolomitas (CORUM, JONES e WARWICK, 2013) e *unmineable coal* (camadas de carvões com baixo interesse econômico na mineração) (KLARA, SRIVASTAVA e MCILVRIED, 2003). Litynski estimou que, se fossem utilizadas as formações geológicas já identificadas atualmente, seria possível armazenar cerca de 1120 – 3400 mil milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> (LITYNSKI *et al.*, 2006). Porém, tal armazenamento requer a pós-gestão para avaliar os efeitos sobre o ambiente e prever o movimento das camadas da terra (HELLEVANG e AAGAARD, 2013).

O CO<sub>2</sub> pode ser transformado por processos catalíticos em vários produtos de elevado valor agregado, como: ureia, uretanas, ácido acrílico, metanol, éter dimetílico, álcoois de cadeia extensa, ácido fórmico e formatos, formamidas, CO ou até mesmo produtos utilizados para produzir energia através de combustão como o metano e o biodiesel (OLAJIRE, 2013; BARZAGLI, MANI, e PERUZZINI, 2016).

No entanto, para todos os fins que o CO<sub>2</sub> possa ser utilizado, o primeiro passo será a captura do CO<sub>2</sub> e um armazenamento primário, mesmo que seja como uma etapa intermediária. Segundo Figueroa (FIGUEROA, 2008), os processos de captura utilizados atualmente apresentam baixa eficiência, uma vez que consomem grandes quantidades de energia e aumentam significativamente o custo da energia produzida. Assim, o aumento da eficiência destas tecnologias de captura é vital para que, pelo menos, a promessa de armazenamento geológico seja possível.

As três principais tecnologias de captura de CO<sub>2</sub> que podem ser utilizadas em plantas termoelétricas de geração de energia são: pós-combustão, pré-combustão e oxi-combustão (OLAJIRE, 2010), como ilustrado na Figura 2-1. Em todos estes sistemas, após o processo de captura, o CO<sub>2</sub> será comprimido, transportado, armazenado ou transformado em produtos de alto valor agregado (CUÉLLAR-FRANCA e AZAPAGIC, 2015).



**Figura 2-1** - Ilustração dos processos de pós-combustão, pré-combustão e oxi-combustão (Adaptado de FIGUEROA, 2008).

## 2.1 PRÉ-COMBUSTÃO

Na captura utilizando o sistema de pré-combustão, o combustível reage com ar, oxigênio purificado ou em alguns casos pode ser utilizado vapor, produzindo principalmente CO e H<sub>2</sub>. Tal processo é conhecido como oxidação parcial, gaseificação ou reforma. O gás produzido passa por um reator catalítico, para maximizar a produção de H<sub>2</sub> utilizando a reação de deslocamento de gás d'água, *water gas shift reaction* (WGSR), que converte o monóxido de carbono na presença de H<sub>2</sub>O em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. O CO<sub>2</sub> é separado e o H<sub>2</sub> pode ser utilizado como combustível numa turbina a gás para gerar energia, células a combustível (FIUZA-Jr. *et al.*, 2011) e outras tecnologias. Esse sistema é normalmente aplicado na gaseificação de carvão, no entanto, poderá também ser aplicado à biomassas, gás natural e combustíveis gasosos.

A corrente de gás que sai do reator de shift pode conter 15-40% de CO<sub>2</sub> a pressões elevadas (200-600 psi) (SPIGARELLI e KAWATRA, 2013), favorecendo o processo de adsorção, pois; menores leitos de captura podem ser utilizados, conseqüentemente, gastando-se menos energia num processo de regeneração, aliado a menor necessidade de compressão para o transporte ou armazenamento (BLOMEN, HENDRIKS e NEELE, 2009). A principal desvantagem da captura utilizando o processo de pré-combustão está nos custos totais das instalações para geração de energia que são elevados (SPIGARELLI e KAWATRA, 2013).

## 2.2 CAPTURA POR OXI-COMBUSTÃO

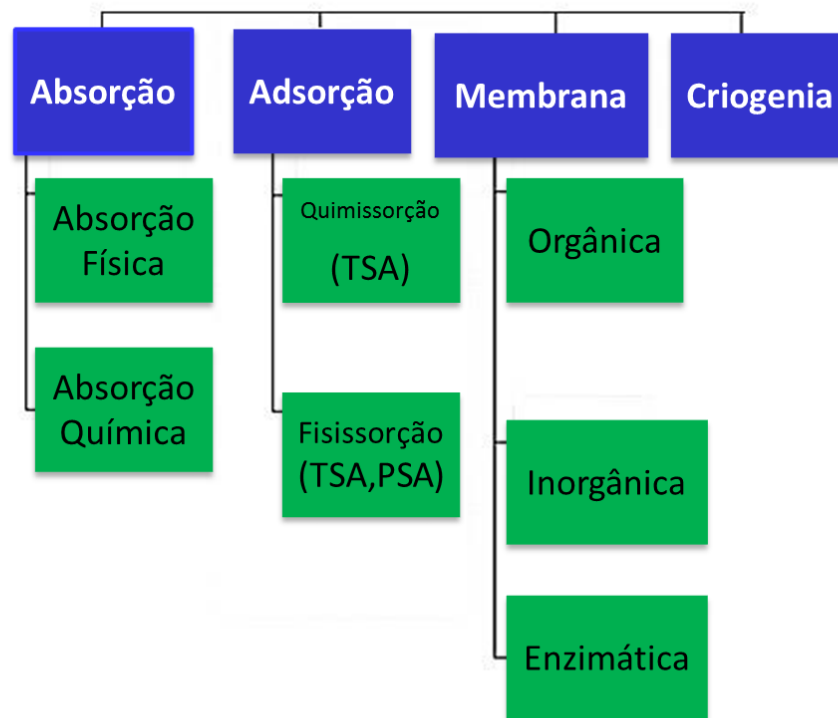
A captura de CO<sub>2</sub> utilizando o método da oxi-combustão é uma técnica modificada da pós-combustão, onde o combustível é queimado com elevada concentração oxigênio, quase puro, ao invés de utilizar ar. Por este motivo, a temperatura de chama é muito elevada ( $\approx 3500^{\circ}\text{C}$ ), sendo necessário utilizar CO<sub>2</sub> purificado na câmara de combustão (30-35% O<sub>2</sub> e 65-70% CO<sub>2</sub>) para reduzir a temperatura de chama a uma temperatura próxima à utilizada com ar (1300-1400 °C), no intuito de proteger os materiais da caldeira (BUHRE, *et al.*, 2005). Uma das grandes vantagens deste método está na elevada concentração de CO<sub>2</sub> (> 80%, mais vapor), que simplifica a separação. Outra vantagem é a reduzida formação de SO<sub>x</sub>, material particulado e NO<sub>x</sub> por não utilizar ar, gerando um menor volume total de gás enviado a instalações de dessulfuração de gases (BUHRE, *et al.*, 2005). A principal desvantagem desta metodologia reside na necessidade de grandes quantidades de oxigênio, o que torna o processo muito dispendioso, tanto pelo custo das instalações de purificação, quanto pelo consumo de energia que pode chegar a até 15% do total gerado (CROISET E., THAMBIMUTHU K.V., 2000; SPIGARELLI e KAWATRA, 2013).

## 2.3 PÓS-COMBUSTÃO

Esta tecnologia envolve a captura de CO<sub>2</sub> no fluxo de saída dos gases de combustão, antes da emissão para o ambiente. Aplica-se principalmente aos geradores de energia movidos a carvão que utilizam ar como comburente, produzindo um efluente com baixa concentração de CO<sub>2</sub> (3 a 20%) e temperaturas de 120-180 °C. Impurezas como SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub> podem estar presentes dependendo do combustível utilizado (SPIGARELLI e KAWATRA, 2013; LEE e PARK, 2015). Esta metodologia de captura também pode ser aplicada em indústria de produção de óxido de etileno, cimento, combustíveis, ferro e aço, bem como biogás (SPIGARELLI e KAWATRA, 2013).

A baixa concentração de dióxido de carbono cria uma desvantagem devido à necessidade de maiores leitos de captura, somada à necessidade do gasto de mais energia no processo de regeneração. A forma de captura do CO<sub>2</sub> normalmente utilizada neste processo consome grandes quantidades de solventes para separação dos produtos formados entre o absorvente (aminas) e o CO<sub>2</sub>. Essa tecnologia também é sempre acompanhada de outros processos prévios para a remoção de NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub>.

Apesar destes problemas, a captura pelo método da pós-combustão é vista como uma técnica promissora sobre as outras já apresentadas, porque pode ser adaptada facilmente a unidades industriais já existentes sem grandes modificações no projeto original (FIGUEROA, 2008). A captura pelo método da pós-combustão pode utilizar sorventes líquidos (ARIAS *et al.*, 2016) ou sólidos (RASHIDI e YUSUP, 2016), que separam o CO<sub>2</sub> por absorção ou adsorção/dessorção, por membranas (separação por permeabilidade) ou criogenia (separação com base em diferentes temperaturas de mudança de fase) (KENARSARI *et al.*, 2013), como apresentado na Figura 2-2.



**Figura 2-2** - Tipos de tecnologias aplicadas na captura de CO<sub>2</sub> utilizando o processo de pós-combustão (Adaptado de LEE e PARK, 2015).

A absorção de CO<sub>2</sub> é ideal para o tratamento de grandes volumes de emissões de gases de combustão, sendo o método mais utilizado (WANG *et al.*, 2011). A separação ocorre pela absorção do CO<sub>2</sub> da corrente gasosa utilizando um líquido. As aminas são os principais absorventes empregados, tais como: monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), metil dietanolamina. Para a absorção o gás de combustão é resfriado até 40-60 °C, inserido numa coluna de absorção em leito fixo para entrar em contato com a solução de amina, logo depois a coluna é aquecida entre 100 e 200 °C para produzir uma corrente de aproximadamente 99% de CO<sub>2</sub> e regenerar o absorvente. Antes de iniciar o próximo ciclo, o absorvente necessita passar por um processo de remoção dos sais gerados por reação com SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub> (ARIAS, *et al.*, 2016). As principais desvantagens deste método estão no gasto de energia para o processo de regeneração e purificação do absorvente, degradação das aminas por NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub>, corrosão dos equipamentos, baixa regenerabilidade do absorvente e baixa capacidade de absorção (0,40 kg de CO<sub>2</sub> /Kg MEA) (SPIGARELLI e KAWATRA, 2013).

O processo de separação por membrana utiliza uma membrana fina onde a separação ocorre por uma permeação seletiva (KENARSARI *et al.*, 2013). Apresenta a vantagem de ser simples, de fácil operação e baixo consumo de energia. Porém, o módulo de separação apresenta elevado custo e não é adequado para grandes volumes de gases, tendo a inconveniência de apresentar baixa durabilidade (FAVRE, 2011).

A separação por criogenia é um processo adequado, tem baixo custo de investimento inicial e elevada confiabilidade (KENARSARI *et al.*, 2013). Porém apresenta a desvantagem do elevado consumo de energia (Oh, 2010).

Pesquisas recentes vêm desenvolvendo adsorventes sólidos com o intuito de aperfeiçoar os processos e reduzir o consumo da energia, que é vital para o custo final da energia (LEE e PARK, 2015). Deste modo, os processos de captura que envolvem metodologias de adsorção utilizando sorventes sólidos, apresentam baixos requisitos de consumo energético (GOEPPERT *et al.*, 2011; CHOU e CHEN, 2004). A captura utilizando adsorventes sólidos pode ser realizada através da oscilação da temperatura (TSA - *temperature-swing adsorption*) (YU C-H *et al.*, 2012) ou oscilação da pressão (PSA - *pressure-swing adsorption*) (HAUCHHUM e MAHANTA, 2014), sendo usada tanto para a adsorção quanto para a regeneração do adsorvente.

Na adsorção por PSA, a mistura de gás flui através do leito de adsorção empacotado com adsorvente a uma pressão elevada até atingir o equilíbrio. Logo depois o leito é regenerado por redução da pressão. A adsorção por TSA ocorre numa temperatura menor e a regeneração ocorre com o aumento da temperatura. Estes dois métodos PSA e TSA já são métodos comerciais, utilizados na separação de gases na produção de hidrogênio e remoção de CO<sub>2</sub> em gás natural (CHOU e CHEN, 2004) e têm sido frequentemente investigados por causa de seus baixos pré-requisitos de energético e relativa simplicidade (KIM *et al.*, 2013).

### 2.3.1 Materiais adsorventes sólidos

Os principais adsorventes sólidos estudados para a captura de CO<sub>2</sub> podem ser divididos em duas grandes classes: materiais não-carbonáceos e carbonáceos. Os principais materiais não carbonáceos mais utilizados são: sílicas (sílicas modificadas com PEI (polietilenoimina); zeólitos e peneiras moleculares (13X, 5A, NaX, SBA-15-TEA (tetraetilenopentamina), MCM-41-PEI, MCM-41-NH<sub>2</sub>); redes metal-orgânicas (MOFs); redes orgânicas covalentes (COFs); metais alcalinos, como o sódio e potássio suportados em materiais inorgânicos e carbonatos metálicos formados a partir dos óxidos de cálcio e magnésio. As vantagens e desvantagens destes materiais são citadas na Tabela 2-2. A principal desvantagem dos zeólitos, sílicas e peneiras moleculares estão na redução da capacidade de adsorção com a umidade, os MOFs e COFs apresentam baixa resistência à pressão e sofrem impactos negativos pelos gases NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> e H<sub>2</sub>O (FURUKAWA e YAGHI, 2009; SPIGARELLI e KAWATRA, 2013), os outros materiais apresentam elevado gasto de energia no processo de dessorção do CO<sub>2</sub>.

Os materiais carbonáceos como, por exemplo: carbonos porosos ordenados; fibras de carbono ativado; grafenos e carvões ativados são bons para a adsorção de CO<sub>2</sub> devido principalmente a suas propriedades texturais (elevadas áreas superficiais e de volume de poros). Também apresentam outras características que os tornam muito competitivos em relação a outros materiais, como: elevada estabilidade térmica e química, condutividade elétrica e de calor, são leves, insensíveis à umidade, baixo custo de produção, resistência mecânica que capacita o uso da adsorção utilizando pressão e baixa temperatura de adsorção/dessorção (<100 °C) que minimiza o consumo de energia no processo de regeneração (NEZ *et al.*, 2012; HORNBOSTEL *et al.*, 2013; RASHIDI e YUSUP, 2016).

Todas estas vantagens entusiasmam estudos para o desenvolvimento e avaliação de materiais carbonáceos na adsorção de CO<sub>2</sub>. Assim, neste trabalho, será dada atenção aos carvões ativados.

**Tabela 2-2** - Comparação entre os principais adsorventes sólidos não carbonáceos para captura de CO<sub>2</sub> (LEE e PARK, 2015).

Adsorventes	Vantagens	Desvantagens
Zeólitos, e materiais a base de sílica.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Baixo custo de produção</li> <li>- Grandes microporos/ mesoporos</li> <li>- Média adsorção de CO<sub>2</sub> a 25°C e 1 bar</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Fraco desempenho na adsorção de CO<sub>2</sub>, devido a fácil adsorção de umidade.</li> <li>- Elevado consumo de energia durante o processo de dessorção de CO<sub>2</sub>.(reduzida viabilidade econômica)</li> <li>- Dificuldades de regeneração</li> </ul>
Redes metal-orgânicas (MOFs) e estruturas orgânicas covalentes (COFs)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Grande área superficial (alcançando até 10000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) e distribuição regular de poros.</li> <li>- Facilidade no controle do tamanho do poro.</li> <li>- Possibilidade de maximizar a seletividade na adsorção de CO<sub>2</sub> pelas varias combinações entre ligantes e metais.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Fraco desempenho em elevadas pressões.</li> <li>- Elevado custo de produção.</li> <li>- Complicado processo de síntese.</li> <li>- Sensível à umidade.</li> <li>- Inadequados para uso em altas temperaturas.</li> <li>- Baixa viabilidade econômica.</li> </ul>
Adsorventes alcalinos suportados. (K-, Na-, etc.)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Possibilidade de adsorção e dessorção a uma temperatura baixa, ou seja, 40-70 °C (similar a absorção à base de aminas).</li> <li>- Possibilidade de operação em condições úmidas.</li> <li>- Absorção e regeneração a 200°C e eventual operação à pressão atmosférica (alta eficiência econômica)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Reações em elevadas temperaturas</li> <li>- Redução da adsorção por formação de compostos estáveis (por exemplo, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e NaHCO<sub>3</sub>)</li> <li>- Requer altas temperaturas durante a dessorção (alta consumo de energia)</li> <li>- Operação complicada.</li> </ul>
Adsorventes à base de óxidos metálicos (CaO, MgO, etc)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Absorventes químicos secos</li> <li>- Adsorção/dessorção em elevadas temperaturas (&gt; 400°C)</li> <li>- Popular uso no sistema de pré-combustão</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Alto consumo de energia devido à adsorção/dessorção em altas temperaturas (&gt; 400°C)</li> <li>- Demanda por adição contínua de adsorventes.</li> <li>- Processo complicado.</li> </ul>



### 2.3.1.1 Carvões ativados

Os carvões ativados são materiais já utilizados e bem conhecidos como adsorventes pela literatura. Apresentam elevada área superficial e uma porosidade formada por poros em fenda e uma distribuição de poros que pode se estender dos microporos ( $< 2\text{nm}$ ), mesoporos ( $2 < x < 50\text{nm}$ ) aos macroporos ( $> 50\text{nm}$ ), segundo a classificação da IUPAC (LASTOSKIE *et al.*, 1993). Estes fatores podem ser facilmente modulados, utilizando diferentes tipos de ativação e precursores carbonáceos que permitem a produção de carvões direcionados para cada tipo de adsorbato (NEZ *et al.*, 2012; HORNBOSTEL *et al.*, 2013; RASHIDI e YUSUP, 2016).

O precursor carbonáceo pode ser um carvão mineral, ter origem betuminosa ou ser um material lignocelulósico. Resíduos de materiais industriais (coque, polímeros e resíduos de petróleo) ou agroindustriais (serragem, caroços de frutas, cascas de coco e etc.) possibilitam a produção bastante econômica de carvões ativados (SIRCAR, GOLDEN e RAO 1996).

O preparo dos carvões ativados utilizando as matérias-primas citadas, na maioria das vezes emprega duas etapas: a carbonização e posterior ativação. Na fase de carbonização utiliza-se aquecimento para a pirólise do precursor em atmosfera inerte, que favorece a liberação dos compostos voláteis e alcatrões, produzindo um material com uma baixa área superficial e baixa porosidade. Na segunda etapa, métodos de ativação físicos ou químicos são utilizados para produzir uma porosidade adequada e aumentar a área superficial. A característica final do carvão vai ter uma composição das características do precursor carbonáceo e do processo de ativação (ALABADI *et al.*, 2015).

A ativação física pode ser efetuada pela gaseificação parcial do carvão com vapor d'água,  $\text{CO}_2$  ou atmosfera controlada de ar, ou uma combinação destes, normalmente utilizando temperaturas elevadas em torno  $800\text{-}1000^\circ\text{C}$  (RODRÍGUEZ-REINOSO e MOLINA-SABIO, 1992). Já a ativação química envolve uma reação do material carbonáceo com um agente químico, tal como, por exemplo,  $\text{KOH}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaOH}$  (AWORN *et al.*, 2008, MATTSON e MARCK, 1971 e JUÁREZ-GALÁN *et al.*, 2009), seguido por aquecimento numa atmosfera inerte, à temperaturas entre  $400$  a  $800^\circ\text{C}$ . A ativação química também pode ser realizada diretamente sobre o precursor carbonáceo, reduzindo uma etapa do processo

(MUÑIZ *et al.*, 1998). Normalmente utilizam-se temperaturas mais baixas que na ativação física, levando à produção de carvões ativados mais econômicos com um bom rendimento e porosidade (DEMIRAL e GUNDUZOGLU, 2010).

As características da superfície dos carvões e estrutura porosa podem ser moduladas de acordo com o método de ativação para maximizar a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub>. O gás CO<sub>2</sub> é um ácido de Lewis fraco e irá interagir mais facilmente num processo de adsorção com superfícies de caráter básico (PEVIDA *et al.*, 2008). Os carvões apresentam uma estrutura que conferem naturalmente um caráter básico, devido à deslocalização eletrônica gerada pela ressonância dos elétrons  $\pi$  através dos orbitais  $p_z$  não hibridizados dos anéis aromáticos. Segundo Boehm (BOEHM, 1994), estes sítios básicos relacionados à própria estrutura do carbono são do tipo base de Lewis. O caráter ácido-base dos carvões é influenciado também pela heterogeneidade química da superfície dos carvões que está relacionada com a presença de heteroátomos, tais como os átomos de: oxigênio, nitrogênio, enxofre e fósforo. Estes e outros elementos podem fazer parte da estrutura dos carvões dependendo do precursor utilizado, ou podem ser introduzidos pelo processo de ativação (EL-SAYED e BANDOSZ, 2004).

O caráter ácido da superfície dos carvões está diretamente relacionada com os grupos superficiais contendo oxigênio (SHAFEEYAN *et al.* 2010), porém os grupos oxigenados também podem ser básicos ou neutros. Já a introdução de grupos nitrogenados na superfície do carvão favorece a basicidade (MONTES-MORÁNA *et al.*, 2004). A Tabela 2-3 apresenta as características promovidas pela ativação dos carvões.

O precursor carbonáceo também pode contribuir para o caráter ácido/básico do carvão através das impurezas inorgânicas. Montes-Morán, observou que a basicidade do carvão estudado por medidas de pH, foi reduzida significativamente após um processo rigoroso de lavagem, reduzindo o teor de cinzas no material (MONTES-MORÁNA *et al.*, 2004).

**Tabela 2-3** - Grupos superficiais e ativação dos carvões.

Caráter esperado da superfície	Agente ativante/ Condição	Grupos superficiais observados	Referências
Ácido	O <sub>2</sub> , ar, CO <sub>2</sub> e vapor de água / Tratamento em fase gasosa (oxidação em baixa temperatura)	Grupos carboxílicos	SHAFEEYAN <i>et al.</i> 2010
	O <sub>2</sub> , ar, CO <sub>2</sub> e vapor de água / Tratamento em fase gasosa (oxidação em elevada temperatura)	Grupos fenólicos	
	HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Fase líquida)	Anidrido carboxílico/ Grupos carboxílicos Lactonas Hidroxilas fenólicas Guinonas	MORENO-CASTILLAA <i>et al.</i> , 2001; ROSAS <i>et al.</i> , 2012
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Grupos fenólicos, latônicos e carboxílicos. C–O–PO <sub>3</sub> , C–PO <sub>3</sub>	
Básico	NH <sub>3</sub> , HNO <sub>3</sub> , e aminas	Cromeno, cetona e pirona	SHAFEEYAN <i>et al.</i> 2010
	NH <sub>3</sub> (<600 °C)	Amidas, imidas, aminas e nitrilos	
	NH <sub>3</sub> (> 600 °C)	Pirrole e piridínicos	OMRi e MOURAD, 2012 ZAO <i>et al.</i> , 2012
	N <sub>2</sub> , He, H <sub>2</sub> (> 700 °C)	Remoção dos grupos oxigenados aumentando a basicidade	
	KOH	Ph-O <sup>-</sup> K <sup>+</sup> (remoção de grupos ácidos)	

TAKAGI *et al.*, 2004; ZHAO *et al.* 2012, estudaram a ativação com KOH e observaram que mesmo após vigorosas lavagens, análises de XPS e EDS do carvão ativado apresentaram grandes quantidades de potássio. Este potássio residual foi atribuído a reação do KOH com hidrogênio ou grupo metileno ligados ao anel aromático, formando fenolato de potássio (Ph-O<sup>-</sup>K<sup>+</sup>). Cálculos energéticos mostraram que a introdução de grupos polares na estrutura carbonácea induz a separação local de cargas/polarização, facilitando a adsorção do CO<sub>2</sub> através de uma interação eletrostática.

## 2.4 CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS

Na Tabela 2-4 estão listados alguns recentes resultados da adsorção de CO<sub>2</sub> apresentados na literatura sobre carvões ativados utilizando como precursor carbonáceo materiais lignocelulósicos, empregando a metodologia PSA. Na condição de 1 bar de pressão e variando a temperatura de adsorção.

A temperatura de adsorção dos gases de pós-combustão em termoelétricas, normalmente é superior a 25°C, porém na literatura vários trabalhos avaliam a isoterma de adsorção de 0°C como parâmetro de resposta para estudar a pirólise/ativação dos carvões. Segundo os dados da Tabela 2-4, o carvão preparado com a casca de nozes e ativado com KOH apresentou a melhor adsorção em condições típicas de gases de combustão (75°C), demonstrando ser uma biomassa promissora.

**Tabela 2-4** - Adsorção de CO<sub>2</sub> em alguns carvões preparados a partir de biomassa e citados na literatura.

Precursor	Agente ativante	Adsorção de CO <sub>2</sub> em 1 bar (mmol g <sup>-1</sup> )	Referências
Casca de nozes	KOH	7,7 (0 °C) / 5,0 (25 °C) / 2,1 (75°C)	DENG <i>et al.</i> 2014
Casa de semente de manga	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3,3 (0 °C) / 1,2(30 °C)	MUNUSAMYA, <i>et al.</i> 2015
Casca de Palma	KOH	6,3 (0 °C) / 4,4 (25 °C)	ELLO <i>et al.</i> , 2013
Serragem	KOH	6,1 (0 °C) / 4,8 (25 °C)	SEVILLA M. e FUERTES, 2011
Casca de arroz	KOH	6,2 (0 °C) / 3,7 (25 °C)	LI e MA. <i>et al.</i> , 2015
Resíduo de lignina	KOH	7,4 (0 °C) / 4,6 (25 °C)	SANGCHOOM e MOKAYA, 2015
Casca do fruto da Palma	KOH	5,2 (0 °C) / 3,7 (25 °C) / 2,3 (50 °C)	PARSHETTI <i>et al.</i> , 2015
Gelatina	KOH	7,5 (0 °C) / 3,8 (25 °C)	ALABADI <i>et al.</i> , 2015
Casca de amendoim	KOH	6,8 (0 °C)	LI AND LI. <i>et al.</i> , 2015
Casca de coco	CO <sub>2</sub>	5,6 (0 °C) / 3,9 (25 °C)	ELLO <i>et al.</i> , 2013
Caroço de azeitona	CO <sub>2</sub>	2,4 (25 °C)	PLAZA <i>et al.</i> , 2009
Algas	KOH	2,4 (0 °C) / 1,4 (25 °C)	ZHANG <i>et al.</i> , 2012
Bambu granular	KOH	7,0 (0 °C) / 4,5 (25 °C)	WEI <i>et al.</i> , 2012
Casca de madeira	NaOH	3,6 (25 °C)	DOBELE <i>et al.</i> 2012

A adsorção variando a temperatura (TSA) é outro método importante de captura, que pode ser estudado utilizando equipamentos simples, como um equipamento de análise termogravimétrica, possibilitando variar a concentração do

CO<sub>2</sub> e a temperatura de adsorção. A Tabela 2-5 mostra a adsorção de CO<sub>2</sub> com a variação da temperatura e concentração de alguns resultados mais promissores da literatura, empregando as condições de pós-combustão.

**Tabela 2-5** - Adsorção de CO<sub>2</sub> por carvões ativados, à pressão ambiente, utilizando N<sub>2</sub> como gás de diluição. Resultados obtidos por termogravimetria.

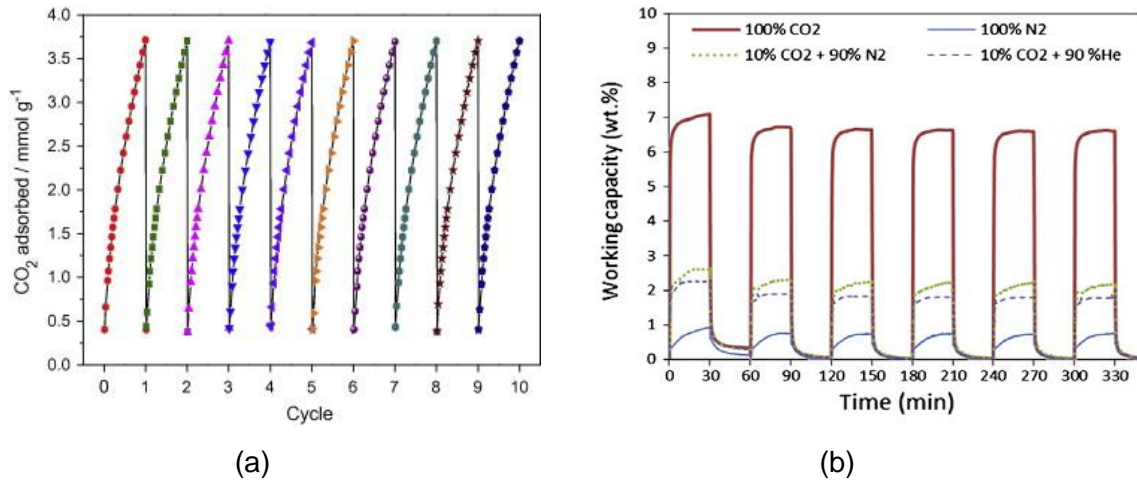
Precursor	Capacidade de adsorção de CO <sub>2</sub> (%) e concentração de CO <sub>2</sub> (%)						Refs
	Agente	10%	15%	20%	50%	100%	
Grão de café utilizado	KOH	2.8(50°C)	—	—	—	—	PLAZA <i>et al.</i> , 2012
	CO <sub>2</sub>	2.6(50°C)	—	—	—	—	
Carvão ativado comercial	—	—	5.2(40°C)	—	—	—	ZHAO <i>et al.</i> , 2011
Resíduos de pneus	—	—	4.5(40°C)	—	—	—	
Resíduos de frango	—	—	2.8(40°C)	—	—	—	
Casca de coco	—	—	—	2.7(25°C)	—	—	RASHIDI <i>et al.</i> , 2014
	—	—	—	1.5(50°C)	—	—	
Carvão ativado comercial	—	—	—	3.1(25°C)	—	—	RASHIDI <i>et al.</i> , 2013
	—	—	—	1.9(50°C)	—	—	
Casca de coco	CO <sub>2</sub>	—	—	—	—	7,8 (25 °C) / 5,5 (75 °C)	BOONPOKE <i>et al.</i> , 2011
Casca de arroz	ZnCl <sub>2</sub>	—	—	—	—	5,7 (25 °C) / 2,0 (75 °C)	

## 2.5 REGENERAÇÃO DOS ADSORVENTES CARBONÁCEOS

A regeneração do adsorvente é uma etapa muito importante para a redução dos custos da captura de CO<sub>2</sub>. Quanto menor for o gasto energético e maior o número de ciclos de adsorção/dessorção sem a necessidade da troca ou acréscimo do adsorvente, mais viável será o processo. Os métodos de PSA e TSA são os mais estudados para a regeneração e vários trabalhos avaliam tal parâmetro, como apresentado na Figura 2-3. A Figura 2-3a mostra 10 ciclos de regeneração pelo método PSA a 25°C utilizando carvão de cachos de fruta de dendê ativados com KOH. Observa-se quase nenhuma diminuição aparente da capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub>, indicando a aplicabilidade desta biomassa como precursor para a produção de carvão ativado (PARSHETTI, *et al.*, 2015).

No método TSA, utilizando equipamentos simples, pode se verificar a capacidade de adsorção variando a concentração de CO<sub>2</sub>, pela facilidade em realizar misturas gasosas. A Figura 2-3b apresenta a avaliação de 6 ciclos de adsorção/dessorção, variando a concentração de CO<sub>2</sub> e o gás de diluição. É

possível quantificar a adsorção do nitrogênio sobre o carvão ativado e realizar avaliação da seletividade de adsorção entre o CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>. Para este experimento, Plaza utilizou resíduos de café ativado com KOH avaliando a adsorção a 50°C, a pressão ambiente (PLAZA *et al.* 2012).



**Figura 2-3** - Ciclos de adsorção/dessorção: (a) Método PSA (PARSHETTI *et al.*, 2015), (b) Método TSA (PLAZA *et al.* 2012).

Assim, fica notória a necessidade de implementação de tecnologias de captura de CO<sub>2</sub> que minimize a emissão para a atmosfera, de forma a não penalizar a eficiência energética final do processo de geração de energia. O processo de pós-combustão apresenta a grande vantagem de ser aplicado imediatamente às unidade de geração e outros sistemas já existentes, porém os absorventes utilizados atualmente oneram muito a captura. Os adsorventes sólidos, principalmente os carbonáceos, apresentam várias vantagens que minimizam os gastos energéticos no processo de regeneração. Estes materiais podem ser produzidos com baixo custo quando se utiliza resíduos agroindustriais como os precursores carbonáceos.

## REFERÊNCIAS

- ALABADI A. *et al.*, Highly porous activated carbon materials from carbonized biomass with high CO<sub>2</sub> capturing capacity. **Chemical Engineering Journal**, v. 281, p. 606–612, 2015.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.032>
- ARIAS, A. M. *et al.*. Optimal design and sensitivity analysis of post-combustion CO<sub>2</sub> capture process by chemical absorption with amines. **Journal of Cleaner Production**, v. 115, p. 315-331, 2016.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.12.056>
- BARZAGLI F., MANI F., PERUZZINI M. Carbon dioxide uptake as ammonia and amine carbamates and their efficient conversion into urea and 1,3-disubstituted ureas. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**.v.13, p. 81- 89, 2016.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2015.12.006>
- BLOMEN E., HENDRIKS C., NEELE F. Capture technologies: Improvements and Promising Developments. **Energy Procedia**, v. 1, p.1505–1512, 2009.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.197>
- BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**, v. 32, p. 759-769, 1994.  
[http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90031-0](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(94)90031-0)
- BOONPOKE, A. *et al.*. Synthesis of activated carbon and MCM-41 from bagasse and rice husk and their carbon dioxide adsorption capacity. **Journal of Sustainable Energy e Environment**, v. 2 p. 77–81, 2011.
- BUHRE B.J.P., *et al.*. Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation. **Progress in Energy and Combustion Science**. v.31, p. 283–307, 2005.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2005.07.001>
- CHOU, C-T., CHEN C-Y. Carbon dioxide recovery by vacuum swing adsorption. **Separation and Purification Technology**, v.39, p. 51–65, 2004.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2003.12.009>
- CORUM, M. D., JONES, K. B., WARWICK, P. D. CO<sub>2</sub> Sequestration Potential of Unmineable Coal - State of Knowledge. **Energy Procedia**, v. 37, p. 5134–5140, 2013.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.428>
- CROISET, E., THAMBIMUTHU, K. V. Coal combustion in O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> mixtures compared to air. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 78, p. 402–40, 2000.  
<http://dx.doi.org/10.1002/cjce.5450780217>
- CUÉLLAR-FRANCA R. M., AZAPAGIC A. Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**. V. 9, p. 82-102, 2015.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2014.12.001>

DEMIRAL, H., GUNDUZOGLU, G. Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 1675–1680, 2010.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.09.087>

DOBELE, G. *et al.*. Production of nanoporous carbons from wood processing wastes and their use in supercapacitors and CO<sub>2</sub> capture. **Biomass e Bioenergy**, v. 46, p.145-154. 2012

<http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.09.010>

EL-SAYED, Y., BANDSZ, T. J. Adsorption of valeric acid from aqueous solution onto activated carbons: role of surface basic sites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 273, v. 1, p. 64–72, 2004.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2003.10.006>

ELLO, A. S. *et al.*. Coconut shell-based microporous carbons for CO<sub>2</sub> capture. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 180, p. 280–283, 2013.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.07.008>

FAVRE, E. Membrane processes and postcombustion carbon dioxide capture: Challenges and prospects. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 782–793, 2011.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.010>

FIGUEROA, J. D. *et al.*. Advances in CO<sub>2</sub> capture technology - The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 2, p. 9–20, 2008.

[http://dx.doi.org/10.1016/S1750-5836\(07\)00094-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1750-5836(07)00094-1)

FIUZA-JR, R. A.; SANTOS, I. V.; FIUZA, R. P.; JOSE, N.M. ; BOAVENTURA, J. S.. Characterization of Electrolyte Polyester Membranes for Application in PEM Fuel Cells. **Macromolecular Symposia**, v. 299-300, p. 234-240, 2011.

<http://dx.doi.org/10.1002/masy.200900142>

FURUKAWA H., YAGHI O. M. Storage of Hydrogen, Methane, and Carbon Dioxide in Highly Porous Covalent Organic Frameworks for Clean Energy Applications. **Journal of the American Chemical Society**, v.131, p. 8875–8883, 2009.

<http://dx.doi.org/10.1021/ja9015765>

Garrett C. W. On global climate change, carbon dioxide, and fossil fuel combustion. **Progress in Energy and Combustion Science**. V 18, p. 369-407, 1992.

[http://dx.doi.org/10.1016/0360-1285\(92\)90007-N](http://dx.doi.org/10.1016/0360-1285(92)90007-N)

GARRETT, J., McCOY, S. The 4th IEA International CCS Regulatory Network Meeting, France, Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD). **International Energy Agency (IEA)**, 2012.

GOEPPERT, A. Carbon Dioxide Capture from the Air Using a Polyamine Based Regenerable Solid Adsorbent. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, p. 20164–20167, 2011.

<http://dx.doi.org/10.1021/ja2100005>

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

<http://dx.doi.org/10.1007/s40095-014-0131-3>



HELLEVANG, H., AAGAARD, P. Can the long-term potential for carbonatization and safe long-term CO<sub>2</sub> storage in sedimentary formations be predicted?. **Applied Geochemistry**, v. 39 p. 108, 2013.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.09.012>

HOEVEN, M. CO<sub>2</sub> Emissions from Fuel Combustion Highlights. **International Energy Agency**, 2013.

HORNBOSTEL M. D., *et al.*. Characteristics of an advanced carbon sorbent for CO<sub>2</sub> capture. **Carbon**, v. 56, p. 77–85, 2013.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2012.12.082>

IEA special report on carbon dioxide capture and storage. 2005. **IPCC**. [www.ipcc.ch](http://www.ipcc.ch). Acessado em 14/05/16.

IPCC - Climate change: impacts, adaptation and vulnerability. Contribution of Working Group II to the 3<sup>rd</sup> **Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**, Cambridge University Press, 2001.

JARAMILLO, P., GRIFFIN, W. M., McCOY, S. T. Life cycle inventory of CO<sub>2</sub> in an enhanced oil recovery system. **Environmental Science e Technology**, v. 43, p. 8027, 2009.

<http://dx.doi.org/10.1021/es902006h>

KERNARSARI, S.D. *et al.*. Review of recent advances in carbon dioxide separation and capture. **Royal Societes of Chemistrey Advances**, v. 3, p. 22739, 2013.

<http://dx.doi.org/10.1039/C3RA43965H>

KIM K. *et al.*. Moving bed adsorption process with internal heat integration for carbon dioxide capture. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 17, p.13–24, 2013.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.04.005>

KLARA, S. M., SRIVASTAVA, R. D., MCLLYRIED, H. G. Integrated collaborative technology development program for CO<sub>2</sub> sequestration in geologic formations - United States - **Department of Energy R&D. Energy Conversion and Management.**, v. 44, p. 2699–2712, 2003.

[http://dx.doi.org/10.1016/S0196-8904\(03\)00042-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0196-8904(03)00042-6)

LEE, S-Y., PARK, S-J. A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 23, p. 1–11, 2015.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.001>

LITYNSKI J.T., *et al.*. The United States Department of Energy's Regional Carbon Sequestration Partnerships Program: a collaborative approach to carbon management. **Environement International**. v. 32, p. 128–144, 2006.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2005.05.047>

MONTES-MORÁNA, M.A. *et al.*. On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview. **Carbon**. v. 42, p. 1219–1225, 2004.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.023>

MORENO-CASTILLAA CARLOS *et al.*. Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons. **Carbon**, v. 39, v. 9, p. 1415–1420, 2001.

[http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00268-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00268-2)

NEZ V. J., *et al.*. CO<sub>2</sub> Capture in Different Carbon Materials. **Environmental Science e Technology**. v. 46, p. 7407–7414, 2012.  
<http://dx.doi.org/10.1021/es2046553>

OH, T. H. Carbon capture and storage potential in coal-fired plant in Malaysia - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 2697–2709, 2010.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2010.06.003>

OLAJIRE A. A. Valorization of greenhouse carbon dioxide emissions into value-added products by catalytic processes. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**. v. 3-4, 74-92, 2013.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.05.028>

OLAJIRE, A. A. CO<sub>2</sub> capture and separation technologies for end-of-pipe applications – A review. **Energy**, v. 35, p. 2610–2628, 2010.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2010.02.030>

OMRI, A., MORAD, B. Characterization of activated carbon prepared from a new raw lignocellulosic material: ziziphus spina-christi seeds. **Journal de la Société Chimique de Tunisie**, v. 14, p. 175-183, 2012

PARSHETTI, G. K., CHOWDHURY, S., BALASUBRAMANIAN, R. Biomass derived low-cost microporous adsorbents for efficient CO<sub>2</sub> capture. **Fuel**, v. 148, p. 246–254, 2015.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.032>

PEVIDA, C. *et al.*. Surface modification of activated carbons for CO<sub>2</sub> capture. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 7165–7172, 2008.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.05.239>

PLAZA, M.G. *et al.*. Development of low-cost biomass-based adsorbents for postcombustion CO<sub>2</sub> capture. **Fuel**, v. 88, p. 2442–2447, 2009.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2009.02.025>

PLAZA, MG. *et al.*. Valorisation of spent coffee grounds as CO<sub>2</sub> adsorbents for postcombustion capture applications. **Applied Energy**, v. 99, p. 272-279, 2012.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.05.028>

RASHIDI, N. A., YUSUP, S. An overview of activated carbons utilization for the post-combustion carbon dioxide capture. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v. 13, p. 1–16, 2016.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2015.11.002>

RASHIDI, N. A., YUSUP, S., HAMEED, B. H. Kinetic studies on carbon dioxide capture using lignocellulosic based activated carbon. **Energy**, v. 61, p. 440–446, 2013.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2013.08.050>

RODRÍGUEZ-REINOSO, F., MOLINA-SABIO, M. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. **Carbon**, v. 30, v. 7, Pages 1111-1118, 1992.  
[http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223\(92\)90143-K](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(92)90143-K)

SEIGOA S. L'O., DOHLE S., SIEGRIST M. Public perception of carbon capture and storage (CCS): A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v.38, p. 848–863, 2014.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.017>

SHAFEEYAN M. S. *et al.*. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 89, p. 143–151, 2010.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2010.07.006>

SIRCAR, S., GOLDEN, T. C., RAO, M. B. Activated carbon for gas separation and storage. **Carbon**, v. 34, n. 1, p. 1–12, 1996.  
[http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00128-X](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(95)00128-X)

SPIGARELLI B.P., KAWATRA S. K. Opportunities and challenges in carbon dioxide capture. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**. v. 1, p. 69–87, 2013.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2013.03.002>

TAKAGI, H., *et al.*. XRD analysis of carbon stacking structure in coal during heat treatment. **Fuel**, v. 83, p. 2427–2433, 2004.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2004.06.019>

WANG M., *et al.* C. Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with chemical absorption: A state-of-the-art review. **Chemical Engineering Research and Design**. V. 89, p.1609–1624, 2011.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2010.11.005>

WEI, H. Granular Bamboo-Derived Activated Carbon for High CO<sub>2</sub> Adsorption: The Dominant Role of Narrow Micropores. **ChemSusChem**, v. 5, p. 2354-2360, 2012.  
<http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201200570>

YAMASAKI, A. An Overview of CO<sub>2</sub> Mitigation Options for Global Warming-Emphasizing CO<sub>2</sub> Sequestration Options. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 36, p. 361-375, 2003.  
<http://dx.doi.org/10.1252/icej.36.361>

YU, C-H., HUANG, C-H., TAN, C-S., A Review of CO<sub>2</sub> Capture by Absorption and Adsorption. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 12, p. 745–769, 2012.  
<http://dx.doi.org/10.4209/aaqr.2012.05.0132>

ZEP - **European Technology Platform for Zero Emission Fossil Fuel Power Plants**.  
<http://www.zeroemissionsplatform.eu/>. Acessado em 14/05/2016

ZHANG, Z. Q. *et al.*. Sustainable and hierarchical porous Enteromorpha prolifera based carbon for CO<sub>2</sub> capture. **Journal of Hazardous Materials**, v. 229, p. 183–191, 2012.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.094>

ZHAO, Y., *et al.*. Superior Capture of CO<sub>2</sub> Achieved by Introducing Extra-framework Cations into N-doped Microporous Carbon. **Chemistry of Materials**, v. 24, p. 4725–4734, 2012.  
<http://dx.doi.org/10.1021/cm303072n>

# Capítulo 3

## Seleção e caracterização das biomassas para geração de energia

---

### 1 RESÍDUOS DE FRUTAS NO BRASIL

O Brasil é atualmente o terceiro maior produtor de frutas do mundo, com 42,6 milhões de toneladas, devido sua extensão territorial, posição geográfica, condições climáticas e de solo, produzindo frutas originárias de regiões tropicais, subtropicais e temperadas. Desta produção, 47% são comercializadas na forma *in natura* e 53% nas formas processadas (BRAZILIAN FRUIT, 2016).

Grandes perdas pós-colheitas devidas à natureza perecível dos frutos resulta na produção de 15 a 50% de resíduos. Para reduzir as perdas, uma alternativa é o processamento de partes das frutas para a produção de polpas, que pode ser processadas na época da safra e armazenadas para atender o mercado consumidor posteriormente no período de baixa produção ou na entressafra. Estas polpas podem ainda ser utilizadas pela indústria para produzir doces, geleias, gelados comestíveis, néctares entre outros (BUENO *et al.*, 2002; BARRET *et al.*, 2002). Da parte da produção de frutas que é processada, calcula-se que a geração de resíduos esteja entre 30 a 40%, sendo estes asas cascas, fibras, talos, e os caroços (MARTINS E FARIA, 2002).

Esses resíduos são caracterizados como não perigosos (Código - A999 - Resíduos de frutas (bagaço, mosto, casca, etc.) segundo a RESOLUÇÃO CONAMA nº 313/2002), porém a disposição final destes resíduos sólidos é fortemente regulamentada. A descarga inadequada destes resíduos contaminam os corpos

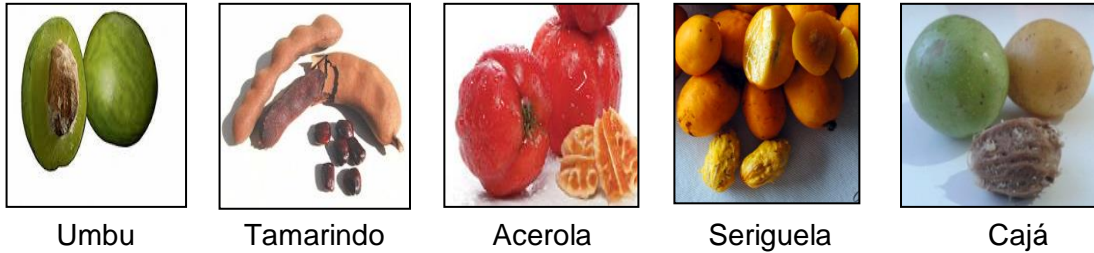
d'água e o solo. Nos corpos d'água alteram o pH, os níveis de sólido totais (dissolvidos e suspensos) e os níveis de DBO (demanda bioquímica de oxigênio) e DQO (demanda química de oxigênio), provocando o descontrole da vida aquática. A contaminação do solo se dá devido à disposição inadequada, já que as cascas e sementes, só podem ser utilizadas como compostagem após um prévio tratamento.

Parte destes resíduos pode ser utilizado na alimentação animal, como os talos, as fibras, e principalmente as cascas, sempre após algum processamento mínimo. Os caroços apresentam baixa utilização na alimentação animal, sendo muitas vezes descartados. Alguns estudos mostram o aproveitamento de caroços de goiaba, manga, acerola, laranja e maracujá, para extração dos óleos essenciais e aplicação na indústria farmacêutica, alimentícia, produção de vernizes e principalmente na indústria de cosméticos (KOBORII E JORGE, 2005; NUNES *et al.*, 2009; VIEIRA *et al.*, 2009). O uso de óleos essenciais na indústria de cosméticos é motivado pelo elevado consumo pelos brasileiros, sendo o Brasil atualmente o terceiro lugar no ranking mundial.

Mesmo aproveitando os caroços para extração de óleos essenciais, ainda são produzidos grandes volumes de biomassa residual. Estes resíduos de caroços pós-extração ou somente secos, podem ser ainda aproveitados na geração de energia por combustão (CORTEZ, LORA E GÓMEZ, 2008) ou na produção de carvões ativados para diversos fins (PARSHETTI *et al.*, 2015).

## **2 SELEÇÃO DAS BIOMASSAS**

Os caroços de frutas utilizadas nesse estudo foram obtidos numa indústria de polpa de frutas no Recôncavo Baiano (Feira de Santana). Foram selecionados cinco tipos de caroços de frutas; caroços de umbu (*Spondias tuberosa* Arruda), tamarindo (*Tamarindus indica*), seriguela (*Spondias lutea* L.), acerola (*Malpighia emarginata*) e cajá (*Spondias lutea* L.). A Figura 3-1 apresenta uma imagem das frutas e seus respectivos caroços.



**Figura 3-1**– Caroços utilizados neste trabalho e suas respectivas frutas.

### 3 CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS

#### 3.1 EXPERIMENTAL

As biomassas foram caracterizadas no intuito de avaliar o perfil da decomposição térmica da pirólise e combustão do carvão, e mensurar o potencial energético e produção de carvão. A produção de carvão ativado será avaliada no próximo capítulo.

Todas as amostras passaram por um pré-tratamento conforme a norma ASTM-E1757 e E1756, antes de todos os testes. As biomassas foram secas previamente ao ar até uma variação de massa menor do que 1% por 24 h. Depois, trituradas e peneiradas numa faixa entre 80-100 mesh. Uma segunda secagem foi realizada em 105°C, pesando a cada 3 h até a verificação de massa constante, para remover ao máximo a umidade. Logo depois foram realizadas as análises de teor de voláteis, cinzas, composição química, TGA, DSC, FTIR e DRX, como indicado logo abaixo;

I – Para a análise do teor de voláteis foi adotada a norma ASTM - D5832. Em um cadinho de níquel com tampa previamente seco a 950°C por 30 minutos e arrefecido, foi pesado 1 grama da amostra e inserido em um forno a  $950 \pm 25^\circ\text{C}$  durante 7 minutos para liberação dos compostos voláteis. Após resfriar em dessecador, a diferença entre a massa inicial e final representou a quantidade de voláteis e o resíduo foi identificado como carbono fixo.

II – A análise das cinzas foi realizada utilizando a norma ASTM – E1755. Um cadinho de níquel sem tampa foi previamente seco a 575°C por 30 minutos. Logo após, 1 g da amostra foi pesada num cadinho e aquecida inicialmente até 250°C numa razão de aquecimento  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , mantendo-se por 30 minutos para que

a biomassa não entrasse rapidamente em ignição, em seguida foi aquecida novamente até  $575 \pm 25$  °C. O cadinho com as cinzas foi resfriado a cada 1 h num dessecador, pesado e posto novamente na mufla até que a variação da massa não ultrapassa-se 0,3 g.

III – A composição química foi determinada de acordo com o método de Van Soest (MIRANDA, 2011). Este método determina a composição por separação das diversas frações constituintes da biomassa, utilizando um detergente neutro (Fibra em Detergente Neutro - FDN) para separar o conteúdo celular, constituído principalmente, de proteínas, gorduras, carboidratos solúveis, pectina e outros constituintes solúveis em água da parede celular. A parte insolúvel no detergente neutro é constituída, basicamente, de celulose, hemicelulose, lignina e proteína danificada pelo calor e proteína da parede celular e mineral (cinzas).

Por meio do detergente ácido foi possível solubilizar o conteúdo celular, a hemicelulose e os minerais solúveis, além de maior parte da proteína insolúvel, obtendo-se um resíduo insolúvel no detergente ácido denominado Fibra em Detergente Ácido (FDA), constituída, em sua quase totalidade, de celulose e lignina (lignocelulose), de proteína danificada pelo calor e parte da proteína da parede celular e de minerais insolúveis (cinzas). Finalmente, por intermediário de reagente ( $H_2SO_4$  - 72%) a lignina é solubilizada, completando-se, desse modo, o fracionamento dos constituintes da parede celular. A celulose será conhecida, por diferença de pesagens, antes e depois de levar os cadinhos à mufla. A solução em detergente neutro é constituída por acetona, ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA), borato de sódio hidratado, dihidrogenofosfato de sódio, hidróxido de sódio, dodecil sulfato de sódio, sulfito de sódio anidro e trietilenoglicol. A solução em detergente ácida é constituída por acetona, ácido sulfúrico e brometo-cetil-trimetilamônio (CTAB).

Inicialmente, pesa-se 1g da amostra em um béquer, adiciona-se 100 mL da solução FDN, aquece-se por 1 hora e filtra-se a vácuo em um cadinho filtrante (com sua massa pesada), lavando com água destilada e depois com acetona. Em seguida, coloca-se o material (cadinho + amostra) em uma estufa a 105 °C por no mínimo 4 horas. Depois obtém a quantidade de FDN (hemicelulose, lignina e celulose).

A amostra que se encontra no cadinho filtrante é colocada no béquer, adicionando-se 100 mL da solução FDA, repetindo o mesmo procedimento descrito anteriormente. Depois da secagem obtém o valor de FDA (lignina + celulose). Em seguida, põe-se a amostra em contato com a solução de ácido sulfúrico 72% por 3 horas. Seguindo o mesmo procedimento descrito obtendo-se a lignina.

FDN-FDA = hemicelulose e FDA-Lignina = celulose.

Neste trabalho a diferença entre FDN-100 será representado por extrativos (proteínas, gorduras, carboidratos solúveis, pectina e outros constituintes solúveis em água da parede celular).

IV – Os grupos funcionais das biomassas foram identificados utilizando um equipamento de FTIR Spectrum 400 (Perkin Elmer) entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$  e 20 varreduras. Utilizando pastilhas e KBr.

VI - O calor liberado na queima foi medido utilizando um calorímetro IKA C2000 basic. Para as medidas foram utilizados peletes com cerca de 0,5 g cada de acordo com o método ASTM - D2015.

VII – A identificação e quantificação do teor inorgânico nas biomassas foram estudadas utilizando um espectrômetro de raios-X com dispersão de energia, EDX-720 Shimadzu, com fonte de radiação de ródio, operando a 15 kV (Na a Sc) ou 50 kV (Ti a U), e fenda colimadora de 10 mm. As amostras foram analisadas na forma de pó em suportes de polipropileno com diâmetro de 5 mm, vedados com filme de polipropileno de 5 nm de espessura. As análises foram realizadas sob vácuo.

VIII - A cristalinidade da celulose foi avaliada por difração de raios-X, utilizando um difratômetro da Shimadzu, XRD 6000, operando com uma radiação monocromática  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), a uma voltagem de 40 kV, corrente de 30 mA, com uma radiação monocromática. O ângulo de difração variou na faixa  $2\theta = 5-80^\circ$ , com intervalos de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$  e 2,4s de integração. Foram utilizadas as seguintes fendas: na divergência, fenda = 1,0 (deg), na dispersão, fenda = 1,0 (deg) e na recepção uma fenda = 0,3 (mm). Para o cálculo da cristalinidade foi empregado o método da deconvolução dos difratogramas utilizando funções gaussianas, repetindo o procedimento até obter um fator de correlação acima de  $r^2=0,998$ .

Os índices de cristalinidade das biomassas foram calculados a partir da Equação 3-1.



$$IC = \frac{I(002) - I(am)}{I(002)} \times 100$$

Onde  $I(002)$  - é a intensidade correspondente ao pico do material cristalino ( $2\theta = 22^\circ$ ),

$I(am)$  - corresponde a intensidade do evento do material amorfo ( $2\theta = 18^\circ$ ) (PARK *et al.*, 2010; OLIVEIRA, 2015).

**Equação 3-1** – Equação utilizada para calcular os índices de cristalinidade das biomassas.

IX - Para conhecer as características térmicas da pirólise das biomassas e da combustão dos respectivos carvões, foram utilizadas análises termogravimétricas, em um equipamento DTG-60H Shimadzu (TG/DTA) (precisão de medição de temperatura,  $\pm 2^\circ\text{C}$ ; sensibilidade da microbalança, 0,001mg), em condições dinâmicas e isoterma, na faixa de 25-850  $^\circ\text{C}$ . Os experimentos foram realizados sob uma atmosfera de  $\text{N}_2$  ou ar, com um fluxo de 50  $\text{mL min}^{-1}$ , e uma razão de aquecimento  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ . O procedimento experimental para a obtenção do perfil de TG/DTA foi realizado seguindo a metodologia de KARAMPINIS, 2012 (KARAMPINIS *et al.*, 2012). A amostra foi aquecida até 105  $^\circ\text{C}$  com uma razão de aquecimento  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , mantendo por 30 minutos para a secagem da amostra. Logo após a temperatura foi elevada para 850 $^\circ\text{C}$  ( $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ ). O forno foi então arrefecido à temperatura ambiente, o fluxo de nitrogênio foi modificado para ar e mantido em 50  $\text{mL min}^{-1}$ , a temperatura foi novamente elevada até 850  $^\circ\text{C}$  ( $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ ), para que a massa de carvão fosse completamente queimada.

XI – Para a obtenção das curvas de calorimetria das biomassas foi utilizado o equipamento DSC-50 Shimadzu. Variando a temperatura numa faixa de 30 – 600 $^\circ\text{C}$ , com uma razão de aquecimento de  $\beta = 10^\circ\text{Cmin}^{-1}$ , sob fluxo de nitrogênio.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 COMPOSIÇÃO DAS BIOMASSAS

As biomassas são constituídas principalmente por hemicelulose, celulose, lignina, extrativos orgânicos e minerais inorgânicos, que variam em quantidade e depende intrinsecamente do tipo de biomassa (APAYDIN-VAROL e PÜTÜN, 2012).

A hemicelulose é um polissacarídeo com baixo grau de polimerização e reticulação, resultando numa estrutura amorfa (SILVA *et al.*, 2009). A celulose também é um polissacarídeo, porém apresenta um número maior de ligações de hidrogênio intra e intermolecular, o que provoca uma maior organização das unidades glicosídicas, formando um regime cristalino ordenado, chamado de celulose cristalina, porém também existe uma celulose em organização, considerada amorfa (PARK *et al.*, 2010).

A lignina é um composto orgânico polimérico, que ocorre com a celulose e outros compostos polissacarídeos nas paredes das plantas, especialmente em plantas lenhosas (plantas que são capazes de produzir madeira como tecido de suporte dos seus caules). Ao contrário da celulose, a lignina é um polímero polifenólico altamente reticulado, sem quaisquer unidades de repetição ordenada. A lignina é formada principalmente por uma unidade de fenilpropanóide ligada a outras unidades, normalmente através de ligações éter, bem como ligações carbono-carbono.

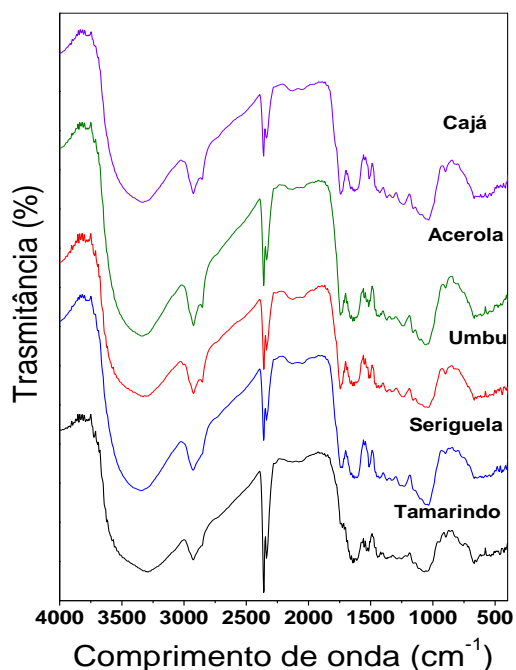
A quantificação da composição química das biomassas foi realizada utilizando o método de Van Soest, Tabela 3-1. A biomassa dos caroços de tamarindo apresentou a maior percentagem de hemicelulose e lignina, e a acerola a maior concentração de celulose. A lignina é a macromolécula que confere rigidez às plantas, tornando-as mais “lenhosa”, apresenta um conteúdo de carbono cerca de 50% maior que os polissacarídeos, favorecendo normalmente à formação de uma quantidade maior de carbono fixo (GOLDSTEIN IRVING S., 1977). O tipo de lignina também pode interferir na produção de carvão, como observado por Demirbaş (DEMIRBAŞ, 2003), que em seus estudos com 14 biomassas, observou um coeficiente de correção ( $r^2$ ) de 0,8400 entre a concentração de carbono fixo e da

lignina. Esse baixo fator de correlação foi atribuído os diferentes tipos de lignina presente nas biomassas, como principalmente a guaiagil e siringil-guaiacil. A lignina guaiagil é um polímero de maior peso molecular e mais condensado que a lignina siringil-guaiacil. A lignina guaiagil apresenta um maior número de ligações carbono-carbono entre os grupos aromáticos ou fenólicos, conferindo uma maior estabilidade térmica, que favorece a uma maior produção de carvão em relação a lignina siringil-guaiacil (CASTRO, 2011).

**Tabela 3-1** - Composição química das biomassas *in natura*, obtida pelo método Van Soest.

Caroços	Quantidade (%)			
	Extrativos	Hemicelulose	Celulose	Lignina
Umbu	32,29	15,65	33,83	18,23
Tamarindo	28,13	32,49	9,70	29,68
Acerola	28,31	14,43	39,62	17,87
Seriguela	43,73	13,54	23,03	19,70
Cajá	40,49	12,69	32,22	14,60

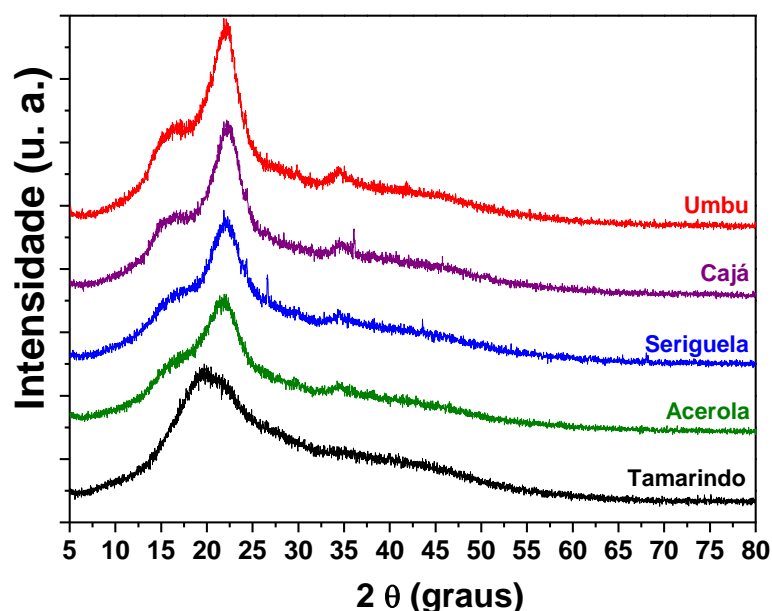
Os espectros de infravermelho das biomassas são mostrados na Figura 3-2. Pode-se observar que, para todas as amostras existem grupos funcionais relacionados com os três componentes de biomassa. Em todos os espectros de IR, uma banda forte e larga entre 3100 e 3600  $\text{cm}^{-1}$  referente à vibração do grupo (-OH), atribuído à presença de fenóis, álcoois e ácidos carboxílicos. Esta banda está relacionada a moléculas de água que permanecem nas amostras. A banda que se apresenta entre 2800 e 2950  $\text{cm}^{-1}$  são atribuída a estiramento C-H alifático. Vibrações de estiramento entre 1700 e 1450  $\text{cm}^{-1}$  indicam a presença de vibrações C=C em aromáticos e vibrações C=C de olefínicas centradas por volta de 1600  $\text{cm}^{-1}$ . O conjunto de bandas que se estende de 900 até 1400  $\text{cm}^{-1}$ , são atribuídos a estiramentos C-OH e modos de flexão de grupos alcóolicos, fenólicos e carboxílicos. Entre 750 e 900  $\text{cm}^{-1}$  bandas características, atribuídas a vibrações C-H aromáticas fora do plano (APAYDIN-VAROL e PUTUN, 2012). Uma forte banda por volta de 1100  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída a vibrações do grupamento C-OH de flexão e também pode ser atribuída a estiramentos Si-O-Si, presentes nas biomassas. Também por volta de 1030  $\text{cm}^{-1}$  ocorre o estiramento simétrico do grupo C-O da celulose, hemicelulose e lignina (CALDERÓN *et al.*, 2006; KEILUWEIT *et al.*, 2010). Uma forte banda por volta de 2351  $\text{cm}^{-1}$  em todos os espectros, é atribuída a adsorção de  $\text{CO}_2$  do ar na amostra durante o procedimento de análise.



**Figura 3-2-** Os espectros de infravermelho dos caroços das frutas.

A Figura 3-3 mostra os difratogramas dos caroços das frutas estudadas. Todos os materiais apresentaram baixo índice de cristalinidade, como observado na Tabela 3-2. Isso indica que grande parte da celulose presente nesses materiais está com baixa ordenação estrutural.

A amostra do caroço de tamarindo apresentou o menor índice de cristalinidade, que pode também ser relacionado com o baixo teor de celulose (cristalina ou amorfa) e alto teor de lignina e hemicelulose que são macromoléculas amorfas. A amostra que apresentou o maior índice de cristalinidade foi o caroço de umbu, demonstrando que grande parte da celulose observada pelo teste de Van Soest é cristalina. As outras biomassas mostraram uma celulose com um grau de organização muito semelhante entre 24,6 -25,8 %.



**Figura 3-3** – Difratoograma de Raios-X dos caroços das frutas.

Os resultados das análises imediata e calorimétrica realizadas seguindo as metodologias ASTM, são apresentados na Tabela 3-3. Todas as amostras apresentaram baixo teor de cinzas (< 4%) o que favorece a produção de carvões e maiores valores calóricos (APAYDIN-VAROL e PUTUN, 2012).

A análise calorimétrica demonstrou altos valores de liberação de calor com uma média de  $19,2 \text{ MJ kg}^{-1}$ , que é superior quando comparável com biomassas já utilizadas na geração de energia, como o resíduo de eucalipto seco, que libera  $16 \text{ MJ kg}^{-1}$  (SILVA, 2013). Indicando a potencialidade destes materiais para uso em termoelétricas movidas a biomassa.

**Tabela 3-2** - Análise imediata, análise elementar, e análise calorimétrica de acordo com as normas ASTM.

Caroços	Análise Imediata (base seca, %)			Análise calorimétrica ( $\text{MJ kg}^{-1}$ )	Índice de cristalinidade (%)
	Voláteis	Carbono Fixo	Cinzas		
Umbu	$82,8 \pm 1,9$	$17,2 \pm 1,9$	$1,1 \pm 0,1$	19,7	44,0
Tamarindo	$72,7 \pm 1,6$	$27,2 \pm 1,6$	$1,7 \pm 0,1$	19,4	8,1
Acerola	$85,0 \pm 0,5$	$14,9 \pm 0,5$	$3,3 \pm 0,6$	19,5	25,5
Seriguela	$87,0 \pm 1,6$	$13,0 \pm 1,6$	$3,9 \pm 0,1$	19,1	25,8
Cajá	$76,3 \pm 0,6$	$23,7 \pm 0,6$	$3,1 \pm 0,1$	18,3	24,6

O poder calorífico de uma biomassa está relacionado com seus constituintes e com a umidade, que (reduz o poder calorífico). Estudos mostram que a celulose e hemicelulose (holocelulose) apresentam liberação de calor na ordem de 18,60 MJ kg<sup>-1</sup>, enquanto a lignina fica na faixa de 23-25 MJ kg<sup>-1</sup> (DEMIRBAŞ, 2001), indicando que a lignina por ter um conteúdo maior de carbono, favorece ao potencial energético. Os extrativos, principalmente os terpenos e as resinas, favorecem fortemente para o poder calorífico, pois produzem entre 34 - 37 MJ kg<sup>-1</sup> (DEMIRBAŞ, 2001). Porém, os valores de poder calorífico encontrado para as biomassas em estudo apresentaram-se muito próximos, impossibilitando uma relação coerente com os componentes quantificados, indicando uma sinergia entre todos os componentes.

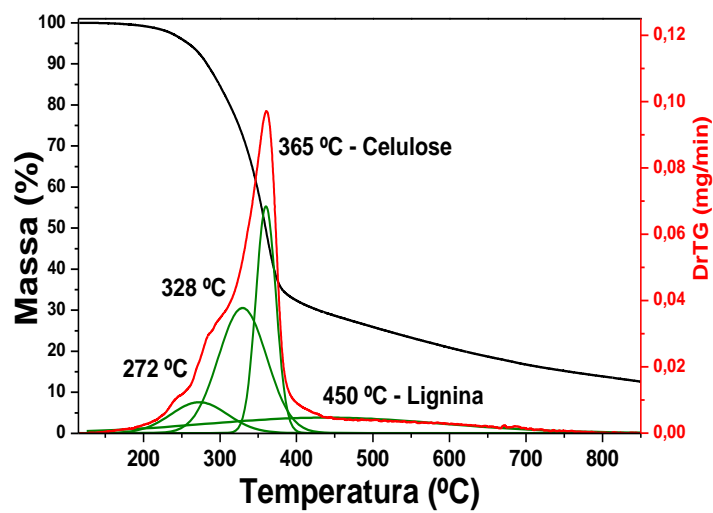
A composição elementar na forma de teor de óxido das biomassas é apresentada na Tabela 3-3. A composição predominante foi de cálcio e potássio, seguido pelo silício. O teor de enxofre das amostras é um importante fator, pois no momento da combustão numa termoelétrica ocorrerá a emissão de gases tóxicos como o SO<sub>x</sub>. As quantidades de enxofre observadas nos caroços estão relativamente baixas quando comparado com o uso de carvão mineral (lignite) que produz 4,24 % de SO<sub>2</sub> (KARAMPINIS, 2012).

**Tabela 3-3** - Composição estimada pela análise de EDX (m/m%) usando o método semi-quantitativo, corrigida pelo teor de cinzas da Tabela 3-2 e expressa na forma de óxido.

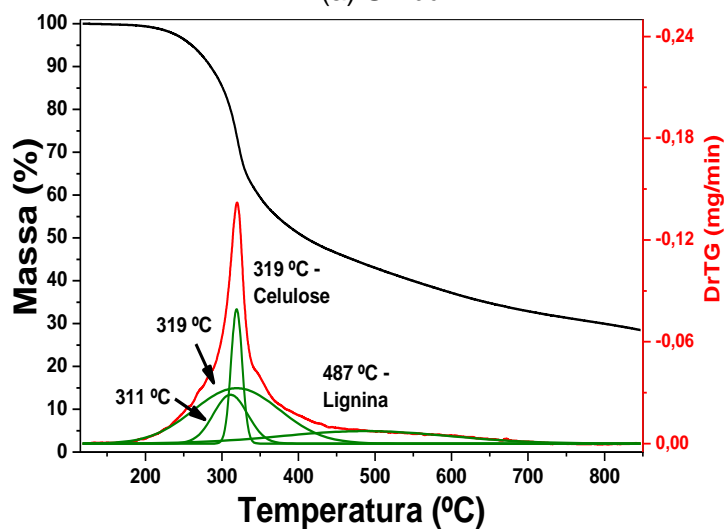
Óxido	Biomassas (Caroços)				
	Umbu	Tamarindo	Acerola	Cajá	Seriguela
K <sub>2</sub> O	0,21	0,35	0,69	0,79	0,83
CaO	0,47	0,65	0,87	0,90	0,68
SiO <sub>2</sub>	0,08	0,32	0,64	0,78	1,76
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,16	0,10	0,27	0,21	0,11
SO <sub>3</sub>	0,08	0,11	0,19	0,13	0,17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,07	0,12	0,11	0,19
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,03	0,10	0,11	0,08
ZnO	0,03	0,04	0,06	0,04	0,04
CuO	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02

## 4.2 ANÁLISES TÉRMICA DA BIOMASSA

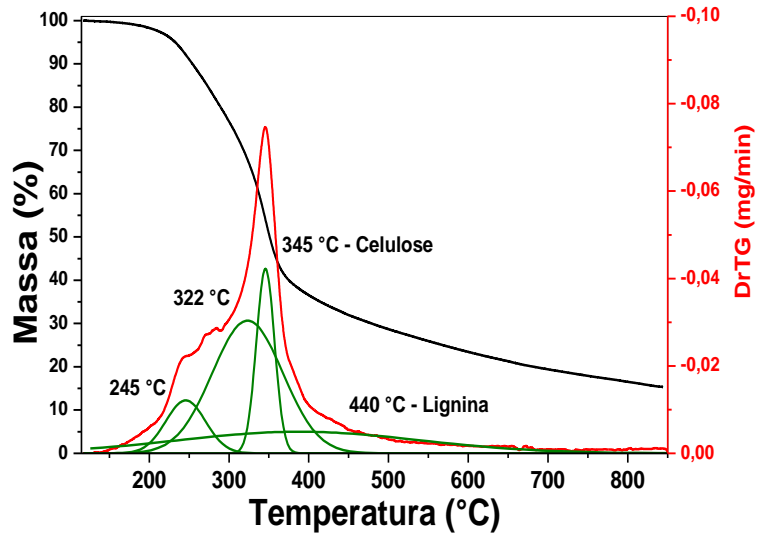
As curvas termogravimétricas da pirólise das biomassas são apresentadas na Figura 3-4. As curvas termogravimétricas são apresentadas a partir da isoterma a 105°C utilizada para a secagem da biomassa. Para facilitar a visualização dos eventos de decomposição, a curva derivada da TG foi deconvoluída, obtendo coeficientes de correlação maiores que 0,997.



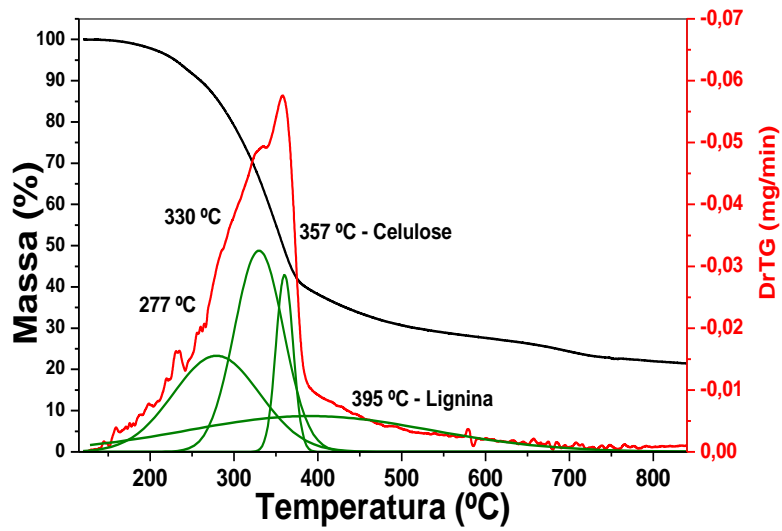
(a) Umbu



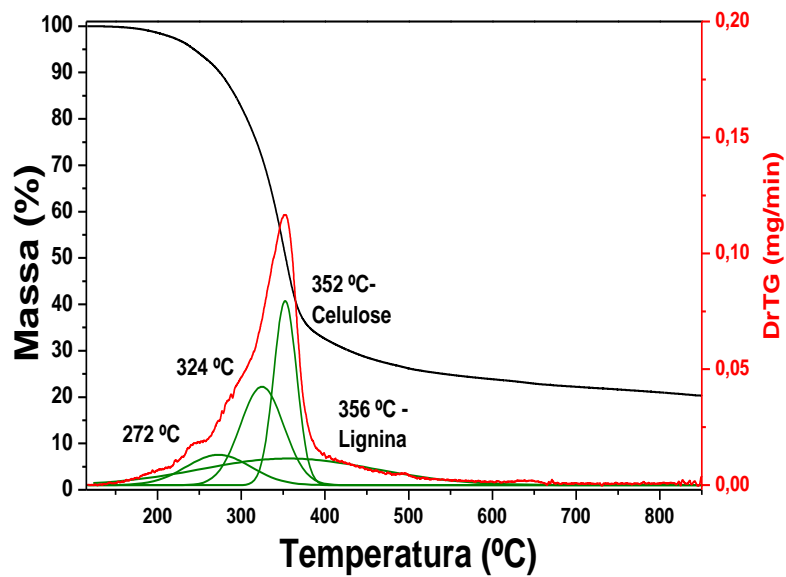
(b) Tamarindo



(d) Acerola



(c) Seriguela



(e) Cajá

Figura 3-4 - TG e DrTG, da pirólise dos caroços de frutas.



A decomposição térmica dos materiais se inicia em torno de 150°C seguido por uma grande perda de massa até 400°C e uma zona em forma de calda até 850°C, quando ocorre a completa carbonização dos componentes da biomassa. Na faixa de temperatura de 150°C até 400°C ocorre a desvolatilização atribuída à decomposição da hemicelulose (220-315°C, temp. max.) e celulose (315-400°C, temp. max.) (YANG *et al.*, 2007), fato evidenciado pela sobreposição das curvas deconvoluídas. Os eventos referentes à degradação dos extrativos ocorrem em temperaturas próximas a da hemicelulose e são melhor identificados nos resultados de DSC logo abaixo. A desvolatilização da hemicelulose por decomposição térmica leva a produtos característicos, como açúcares monoméricos, furanos, furfurais, aldeídos e ácido acético (PENG *et al.*, 2011). Já a degradação da celulose deve ocorrer com a despolimerização, desidratação e decomposição das unidades glicosídicas (OLIVEIRA, 2015; SILVÉRIO *et al.*, 2013).

A biomassa do umbu apresentou a maior temperatura de decomposição da celulose, como observada no perfil da derivada, o que está de acordo com a maior cristalinidade desta amostra (44,0%) verificada pelos resultados de DRX. Quanto mais ordenada for a celulose, mais energia será necessários para romper estas estruturas (KABIR *et al.*, 2013), deslocando o evento de degradação da celulose para maiores temperaturas em relação à hemicelulose que tem característica amorfa. Por outro lado, a biomassa dos caroços de tamarindo foi a que apresentou a menor cristalinidade (8,1%) e conseqüentemente uma menor temperatura de decomposição. As outras biomassas apresentaram cristalinidades muito próximas (24,6 - 25,8%) provocando uma temperatura máxima de decomposição semelhante para a celulose (345 – 357°C).

Acima de 400°C ocorre preferencialmente a desvolatilização referente à decomposição lenta da lignina (KARAMPINIS, 2012), quando já se observa praticamente uma única curva deconvoluída. A lignina apresentou uma grande faixa de decomposição térmica, associada a sua estrutura condensada e rica em compostos hidroxilados como os guaiacílicos, siringílicos e hidroxifenólicos. Estes compostos reagem entre si com o aumento da temperatura, formando vários intermediários que se decompõem em múltiplas etapas, em uma extensa faixa de temperatura (MARTIN *et al.*, 2010). A quantidade de carbono fixo após o final da análise está associada aos produtos de decomposição da hemicelulose, celulose e

principalmente da lignina, além dos compostos inorgânicos oriundos da biomassa (SILVA *et al.*, 2009).

As características da decomposição térmica foram resumidas e apresentadas na Tabela 3-4. As biomassas exibiram elevado teor de componentes voláteis (> 70% em peso) formados acima de 150 °C quando já não se tem mais a liberação de moléculas de água, favorecendo a produção de voláteis com maior poder calorífico (KARAMPINIS, 2012), assim também como observado pelos resultados das análises utilizando a norma ASTM. Observa-se também que a produção de carvão foi majoritária para a biomassa tamarindo que os demais por apresentar uma maior concentração de lignina conforme já discutido.

A taxa máxima de decomposição obtida pela derivada da pirólise (Tabela 3-4) é diretamente proporcional à reatividade, enquanto que a temperatura na taxa máxima é inversamente proporcional a reatividade (AKINRINOLA *et al.*, 2014). Deste modo, observou-se que a biomassa de tamarindo se decompôs mais rapidamente, por apresentar uma menor temperatura na taxa máxima e uma maior taxa, Tabela 3-4. Por outro lado, a biomassa de seriguela e umbu apresentaram-se menos reativas, pois mostraram as mais elevadas temperaturas na taxa máxima, 357 e 360 °C, respectivamente. Porém a taxa de decomposição do umbu é muito menor que a da biomassa seriguela, indicando que esta deve se decompor mais lentamente. Esses resultados podem ser relacionados com a maior cristalinidade da celulose nestes materiais.

**Tabela 3-4** - Características da pirólise das biomassas, em base seca, obtidos por análises termogravimétricas.

Caroços	Taxa max. de decomposição $\times 10^{-2}$ (mg. min <sup>-1</sup> )	Temp.(°C) na taxa max.	Voláteis (%)	Resíduo (Carvão + cinzas) (%)
Umbu	9,70	365	87,4	12,6 $\pm$ 1,2
Tamarindo	14,18	319	71,5	28,5 $\pm$ 1,8
Acerola	5,75	345	84,7	15,3 $\pm$ 2,5
Cajá	7,45	352	79,8	20,2 $\pm$ 0,7
Seriguela	11,65	357	78,6	21,4 $\pm$ 1,9

Os perfis da pirólise das biomassas obtidos por DSC são apresentados na Figura 3-5. Em temperaturas inferiores a 150°C, as curvas de DSC das cinco biomassas mostraram um evento endotérmico, que pode ser atribuído principalmente à perda de moléculas de água adsorvida. Na faixa de 150-400°C

observou-se vários eventos endo e exotérmicos que são caracterizados segundo a literatura da seguinte forma: evento exotérmico por volta de 275°C (temp. máx. de pico) é atribuído a pirólise da hemicelulose e outro evento endotérmico próximo de 355°C (temp. máx. de pico) é atribuído a pirólise da celulose (YANG *et al.*, 2007). Dessa forma, o evento exotérmico indicado por “i” nos perfis de DSC e observado entre 210-274°C (temp. máx. de pico) foram atribuídos a pirólise da hemicelulose. O próximo evento endotérmico indicado por “ii” que ocorre entre 282-299°C (temp. máx.) foi atribuído a pirólise dos extrativos. O evento referente aos extrativos normalmente apresenta-se mais intenso do que os eventos da hemicelulose, devido a maior quantidade deste componente nas biomassas como mostra a Tabela 3-1.

O evento endotérmico geralmente agudo na faixa de 320-376°C (temp. máx. de pico), refere-se a pirólise da celulose (YANG *et al.*, 2007), sendo identificado por “iii”, também observado na mesma faixa de temperatura no TG. A temperatura do evento de degradação da celulose se desloca para maiores temperaturas com o aumento da cristalinidade da celulose como observado pelos resultados de DRX.

O evento exotérmico da reação de pirólise da lignina (iv), não é observado claramente em todas as amostras, pois esta se degrada lentamente numa faixa larga de temperatura, que compreende também a hemicelulose e celulose (YANG *et al.*, 2007). O evento exotérmico da lignina (bastante suave) foi observado mais facilmente na amostra tamarindo que apresentou um maior conteúdo de lignina, ao redor de 500°C.

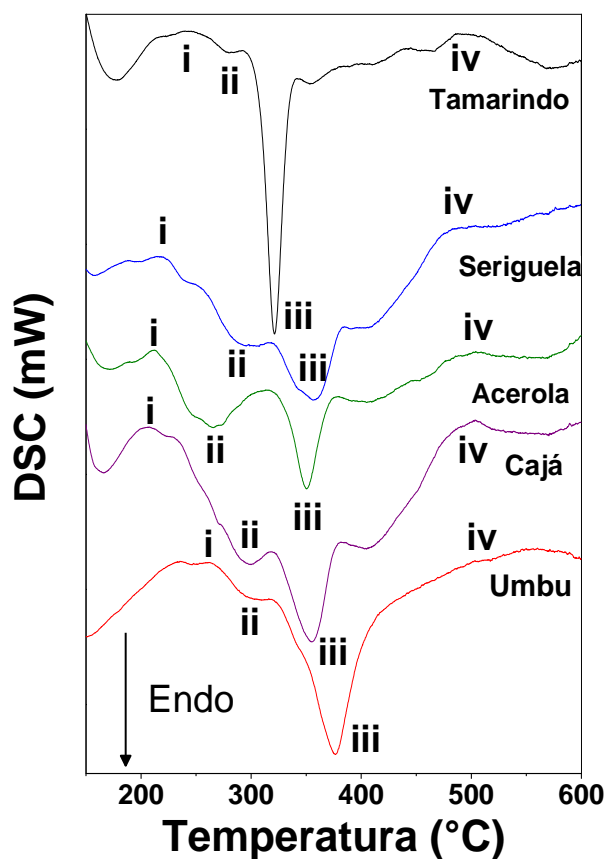


Figura 3-5 - Gráfico de DSC dos caroços *in natura*.

#### 4.3 ANÁLISES TÉRMICA DO CARVÃO

A Figura 3-6 apresenta os perfis característicos da combustão do carvão resultantes da pirólise das biomassas, que foram arrefecidos antes de ser aquecidos em atmosfera de ar para obter o perfil de queima correspondente.

Todos os carvões apresentaram perda de massa na região entre 250-550°C, acompanhado de liberação de calor conforme verificado pela análise de diferencial de temperatura (DTA), indicando o processo de combustão.

Avaliando a temperatura máxima dos eventos de combustão dos carvões dada pela derivada, Tabela 3-5, observou-se que o carvão referente a biomassa no caroço de cajá (4411°C) e seriguela (459°C) são os que apresentam as menores temperaturas, sugerindo que estes podem ser combustíveis mais reativos (AKINRINOLA *et al.*, 2014). A menor temperatura de queima para estes dois carvões

pode ser relacionada ao maior teor relativo de potássio, pois, segundo Jones (JONES *et al.*,2007), o potássio catalisa as reações de combustão. Porém, o potássio também provoca problemas de incrustação e escórias nos reatores de combustão.

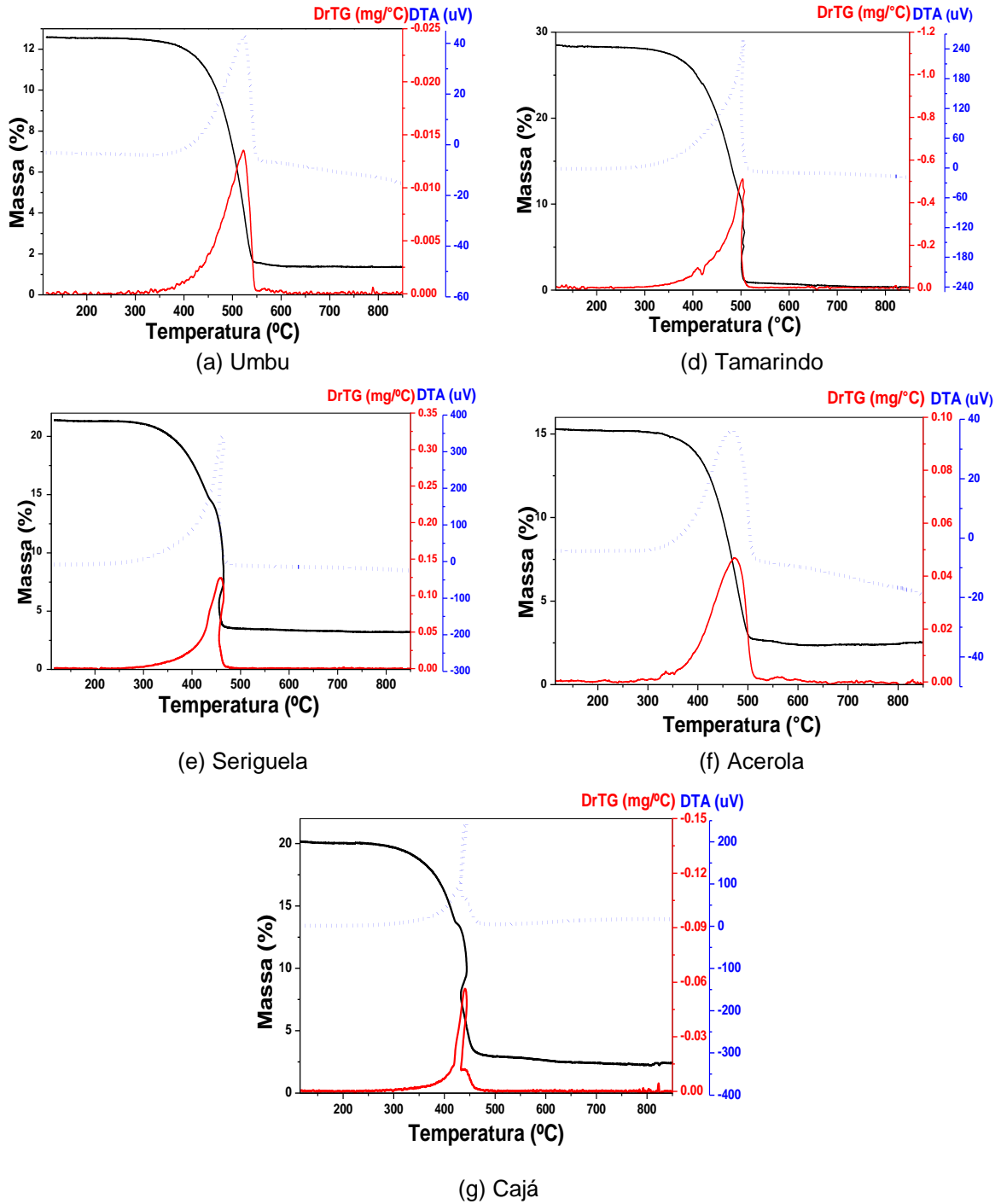


Figura 3-6 – TG/DTA e DrTG em fluxo de O<sub>2</sub> do resíduo da pirólise.

A Tabela 3-5 apresenta os resultados da avaliação dos eventos térmicos oriundos da combustão do carvão. A temperatura *burnout* tem sido amplamente utilizada por pesquisadores para caracterizar as propriedades da combustão de combustíveis sólidos (WILSON *et al.*, 2011). A temperatura *burnout* é definida como sendo a temperatura na qual a taxa de perda de massa diminui para menos de 1%  $\text{min}^{-1}$ , e a oxidação da amostra é considerada completa (ALVAREZ E GONZÁLEZ, 1999). Deste modo a temperatura *burnout* foi verificada para os carvões das biomassas em estudo. A menor temperatura *burnout* foi exibida pelo carvão do cajá (460 °C) devido à presença do maior teor de potássio na amostra e a maior temperatura *burnout* para o carvão do umbu (547 °C), que de alguma forma pode estar relacionado com a cristalinidade do precursor. Deste modo, o carvão do cajá é relativamente mais queimável em comparação com caroço de umbu (ALVAREZ e GONZÁLEZ, 1999; RAVEENDRAN, 1995), facilitando o uso para geração de energia.

**Tabela 3-5** - Características da combustão do carvão das biomassas, em base seca, obtidos por análises termogravimétricas.

Biomassa	Temp.(°C) na Taxa Max.	Temp. <i>burnout</i> (°C)	Cinzas (%)
Umbu	523	547	1,36
Tamarindo	504	515	0,89
Acerola	472	509	2,55
Cajá	441	460	3,02
Seriguela	459	471	3,21

## 5 CONSIDERAÇÕES

Os resíduos de frutas avaliados neste estudo exibiram importantes características que os promovem para o uso na geração de energia, por liberar uma grande quantidade de calor e conter baixa concentração de cinzas e enxofre.

Outro potencial destes materiais encontra-se na produção de carvão, que está principalmente vinculada a maior concentração de lignina e posteriormente celulose. As biomassas de tamarindo e cajá produziram as maiores percentagens de carvão com 27 e 23 % respectivamente.

A avaliação da temperatura *burnout* indicou que o carvão da biomassa cajá pode ser utilizado mais facilmente para a geração de energia, por queimar em temperaturas menores.

A biomassa cajá foi selecionada como matéria prima para o estudo na produção de carvão ativado por ser uma das biomassas que mais produziu carvão.

Publicação:

Essa parte da tese foi publicada no 8º Congresso Internacional de Bioenergia em São Paulo no ano de 2013.

Título da publicação: Caracterização da combustão dos resíduos de biomassa empregada na indústria de polpa de frutas para geração de energia.

## REFERÊNCIAS

ASTM E1757-01(2015), Standard Practice for Preparation of Biomass for Compositional Analysis, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015

ASTM E1756-08(2015), Standard Test Method for Determination of Total Solids in Biomass, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015

ASTM D5832-98(2014), Standard Test Method for Volatile Matter Content of Activated Carbon Samples, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014

ASTM E1755-01(2015), Standard Test Method for Ash in Biomass, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015,

AKINRINOLA, F. S., *et al.*. Characterization of Selected Nigerian Biomass for Combustion and Pyrolysis Applications. **Energy Fuels**, v. 28, n.6, p. 3821–3832, 2014.

<http://dx.doi.org/10.1021/ef500278e>

ALVAREZ E, GONZÁLEZ JF. Combustion of Spanish coals under simulated pressurized–fluidized-bed-combustion conditions. **Fuel**, v. 78, p. 335–40, fev. 1999.

[http://dx.doi.org/10.1016/S0016-2361\(98\)00160-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00160-4)

APAYDIN-VAROL E., PÜTÜN A. E. Preparation and characterization of pyrolytic chars from different biomass samples. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 98, p. 29–36, 2012.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2012.07.001>

BARRET, R. L. C., CHITARRA, M. I. F., CHITARRA, A. B. Choque a frio e atmosfera modificada no aumento da vida pós-colheita de tomates: 2-Coloração e textura. **Ciências e Tecnologia de Alimentos**, v.1, p.14-26, 1994.

BRAZILIAN FRUIT. Disponível em:

<http://www.brazilianfruit.org.br/Pbr/Frusicultura/Frusicultura.asp>. Acessado em 20/05/2016

BUENO, S. M. *et al.*. Avaliação da qualidade de polpas de frutas congeladas. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 61, p.121-126, 2002.

CASTRO, A. F. N. M., **Efeito da idade e de materiais genéticos de *Eucalyptus sp.* na madeira e carvão vegetal**. 2011. 86f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2011.

CORTEZ, A. B, LORA E. E. S., GÓMEZ E. O. **Biomassa para energia**. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2008, 29 p.ISBN 978-85-268-0783-9



DEMIRBAŞ A.. Relationships between lignin contents and fixed carbon contents of biomass samples. **Energy Conversion and Management**. V. 44, p. 1481–1486, 2003.

[http://dx.doi.org/10.1016/S0196-8904\(02\)00168-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0196-8904(02)00168-1)

DEMIRBAŞ A. Relationships between lignin contents and heating values of biomass, **Energy Conversion and Management**. V. 42, p. 183–188, 2001.

[http://dx.doi.org/10.1016/S0196-8904\(00\)00050-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0196-8904(00)00050-9)

GOLDSTEIN IRVING S. Wood Technology: Chemical Aspects. North Carolina State: American chemical society, 1977. ISBN13: 9780841203730

JONES, J. M., *et al.*. An investigation of the thermal and catalytic behaviour of potassium in biomass combustion. **Proceedings of the Combustion Institute**. v. 31, n. 2, p. 1955– 1963, jan. 2007.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.proci.2006.07.093>

KABIR, M. M. *et al.*; Effects of chemical treatments on hemp fibre structure. **Applied Surface Science**, v. 276, p. 13– 23, 2013.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.02.086>

KARAMPINIS, E., *et al.*. Comparative Study of Combustion Properties of Five Energy Crops and Greek Lignite. **Energy Fuels**, v. 26, p. 869–878, 2012

<http://dx.doi.org/10.1021/ef2014088>

KOBORIL C. N., JORGE, N. Caracterização dos óleos de algumas sementes de frutas como aproveitamento de resíduos industriais. **Ciência e Agrotecnologia**. v.29 n.5 out. 2005.

<http://dx.doi.org/10.1590/S1413-70542005000500014>

MARTIN, A. R. *et al.*; Studies on the thermal properties of sisal fiber and its constituents. **Thermochimica Acta**, v. 506, p. 14–19, 2010.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2010.04.008>

MARTINS, C. R.; FARIAS, R. M. Produção de alimentos X desperdícios: tipos, causas e como reduzir perdas na produção agrícola - Revisão. **Revista da Faculdade de Zootecnia, Veterinária e Agronomia**, v. 9, p. 83-93, 2002.

MIRANDA, C. S. **Desenvolvimento de bionanocompósitos a partir de Nanowhiskers de celulose da fibra de gravatá e Lignina na matriz de amido e pbat/amido**. 2015. 153 f.Tese (Doutorado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica,, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.

NUNES, P. M. P., *et al.*. A importância do aproveitamento dos resíduos industriais da semente de citrus. **Visão Acadêmica**, Curitiba, v.10, n.1, 2009.

<http://dx.doi.org/10.5380/acd.v10i1.21324>

OLIVEIRA J. C. **Síntese e caracterização de nanocompósitos poliméricos reforçados com whiskers de celulose da fibra de licuri**. 2015. 116 f.Dissertação

(Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica,, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.

PARK S. *et al.*, Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. **Biotechnology for Biofuels**, v. 3, p. 1-10, 2010.

<http://dx.doi.org/10.1186/1754-6834-3-10>

PARSHETTI, G. K., CHOWDHURY, S., BALASUBRAMANIAN, R. Biomass derived low-cost microporous adsorbents for efficient CO<sub>2</sub> capture. **Fuel**, v. 148, p. 246–254, 2015.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.032>

RAVEENDRAN, K., GANESH, A, KHILAR, KC. Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. **Fuel**, v. 74, p. 1812–22, dez. 1995.

[http://dx.doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)80013-8](http://dx.doi.org/10.1016/0016-2361(95)80013-8)

Sharma R. K., *et al.*. Characterization of chars from pyrolysis of lignin. **Fuel**, v 83, p. 1469–1482, 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2003.11.015>

SILVA, A. G. Condicionamento de resíduo de Eucalyptus grandis paraprodução de biocombustível sólido. 135 p. Tese (Doutorado). Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, 2013.

Silva, R. V. *et al.*. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p.661-671, 2009.

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000300010>

SILVÉRIO H. A. *et al.*. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corncob for application as reinforcing agent in nanocomposites. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 427– 436, 2013.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.10.014>

VIEIRA, P. A. F., *et al.*. Caracterização química do resíduo do processamento agroindustrial da manga (*Mangifera indica* L.) var. Ubá. **Alimentos e Nutrição Araraquara**, v. 20, n. 4, 2009

WILSON, L., *et al.*. Thermal characterization of tropical biomass feedstocks. **Energy Conversion and Management**. v. 52, p. 191- 198, jan. 2011.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2010.06.058>

YANG, H., *et al.*. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, ago. 2007.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>

# Capítulo 4

## Título do artigo:

Preparo de carvão ativado granulado utilizando caroços da fruta cajá (*Spondia lutea*) para adsorção de CO<sub>2</sub>

## Informações da publicação:

Journal of Environmental Management 161 (2015) 198–205

Contents lists available at ScienceDirect

**Journal of Environmental Management**

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jenvman](http://www.elsevier.com/locate/jenvman)

Research article

**Preparation of granular activated carbons from yellow mombin fruit stones for CO<sub>2</sub> adsorption**

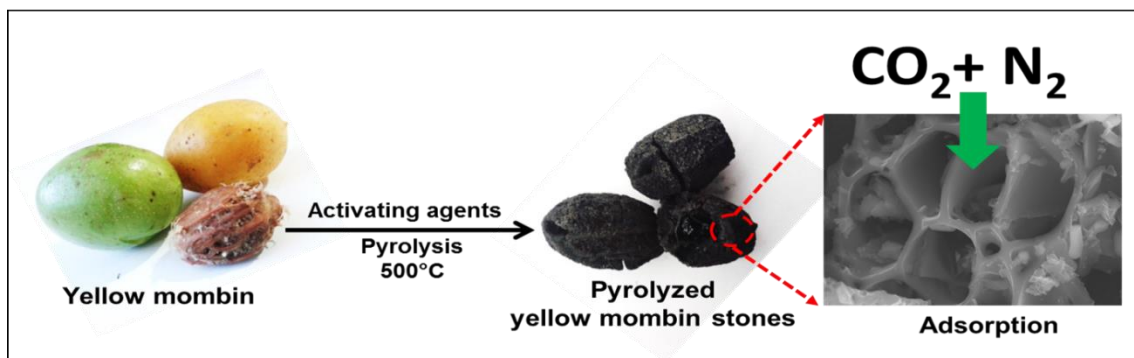
Raildo Alves Fiuza Jr.<sup>a</sup>, Raimundo Medeiros de Jesus Neto<sup>a</sup>, Laise Bacelar Correia<sup>a</sup>, Heloysa Martins Carvalho Andrade<sup>a, b, \*</sup>

<sup>a</sup> Laboratório de Catálise e Materiais (LABCAT), Instituto de Química, Departamento de Química Geral e Inorgânica, Universidade Federal da Bahia, R. Barão de Jeremoabo, s/n, Campus de Ondina, 40170-280 Salvador, Bahia, Brazil

<sup>b</sup> Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Energia e Ambiente (INCT-E&A), Universidade Federal da Bahia, R. Barão de Jeremoabo, s/n, Campus de Ondina, 40170-280 Salvador, Bahia, Brazil



## Resumo gráfico:



# PREPARO DE CARVÃO ATIVADO GRANULADO UTILIZANDO CAROÇOS DA FRUTA CAJÁ PARA ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub>

## 1 INTRODUÇÃO

A captura e o armazenamento de gases de efeito estufa, como o CO<sub>2</sub>, são os grandes desafios tecnológico e ambiental da atualidade. Assim, a captura de gases de pós-combustão como o CO<sub>2</sub> tem recebido muita atenção, uma vez que podem ser aplicados sem alterações importantes sobre as tecnologias de combustão conhecidas.

A adsorção é uma das tecnologias de separação preferidas devido à facilidade da regeneração do adsorvente por modulação térmica ou de pressão (PLAZA *et al.*, 2010; SAXENA *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2012). Adicionalmente, a energia necessária para um processo de adsorção utilizando um adsorvente sólido com capacidade de adsorção 3 mmol g<sup>-1</sup> foi determinada para corresponder entre 30 - 50% da energia necessária para um processo de absorção utilizando uma solução aquosa de mono-etanolamina (MEA) (WANG *et al.*, 2012).

O CO<sub>2</sub> é fortemente adsorvido à temperatura ambiente em sólidos microporosos, tais como: os zeólitos e os carvões ativados (CAs), mas os CAs geralmente apresentam várias vantagens, uma vez que, são insensíveis à umidade, mostram capacidade de adsorção elevada à pressão ambiente e uma força de adsorção moderada que facilita a regeneração (PLAZA *et al.*, 2010; CAGLAYAN e AKSOYLU de 2013; YI *et al.*, 2012; SIRCAR *et al.*, 1996; JUNG e KIM, 2014).

Carvões ativados são comumente preparados a partir de diferentes tipos de biomassa, mas há um interesse crescente no uso de resíduos agrícolas, tais como: caroços de frutas, cascas de nozes, pinhas, talos de milho, miolo de coco, palha de arroz, casca de arroz, etc. Por causa de questões ambientais, eles também apresentam baixo custo e são facilmente disponíveis (AYGÜN *et al.*, 2003; LIM e SRINIVASAKANNAN de 2010; ROSAS *et al.*, 2010; APAYDIN-VAROL e PÜTÜN, 2012; GERGOVA e ESER, 1996; WILSON *et al.*, 2006).

O biochar é um sólido carbonáceo poroso produzido por pirólise ou gaseificação de biomassa que pode ser usado como combustível e adsorvente em diversas aplicações ambientais, dependendo das propriedades físicas e químicas que, por outro lado, são essencialmente dependentes das propriedades do material de partida e das condições de produção (JUNG e KIM, 2014; APAYDIN-VAROL e PÜTÜN 2012; ZHAO *et al.*, 2013). A utilização do biocarvão como adsorvente é geralmente limitada devido à sua baixa área superficial específica e baixa porosidade, de modo que, para superar estas desvantagens, métodos de ativação física e química têm sido descritos (CAGLAYAN e AKSOYLU, 2013; YI *et al.*, 2012; JUNG e KIM, 2014; ROSAS *et al.*, 2010; FOO e HAMEED, 2012; KHELIFI *et al.*, 2010; EI HANNAFI *et al.*, 2008; SEKIRIFA *et al.*, 2013; AWORN *et al.*, 2008). Os métodos de ativação física consistem geralmente em uma gaseificação controlada com gases oxidantes, tais como vapor, ar ou CO<sub>2</sub>, a temperatura elevada, de até 1000 °C, utilizando amostras previamente carbonizadas a T<700 °C. Em oposição, os métodos de ativação química envolveu uma reação química do precursor com um agente químico de desidratação, tal como KOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ou ZnCl<sub>2</sub>, para reduzir a formação de alcatrão e contração das partículas durante o tratamento e subsequente decomposição térmica, resultando em carbonos altamente porosos (JUNG e KIM, 2014; AYGÜN *et al.*, 2003; LIM e SRINIVASAKANNAN de 2010; SEKIRIFA *et al.*, 2013; AWORN *et al.*, 2008; MATTSON e MARCK, 1971; JUÁREZ-GALÁN *et al.*, 2009).

O Brasil produz grandes quantidades de frutas, principalmente as típicas da região do semiárido, que são processadas em indústrias de alimentos para a produção de sucos e compotas. Os caroços resultantes destes processos são resíduos alimentares, e constituem matérias-primas lignocelulósicas que podem ser utilizadas para a produção quer de biocombustível ou de adsorvente como os carvões ativados. Em ambos os casos, os processos de conversão são determinadas pelas propriedades térmicas, físicas e químicas dos materiais de partida. O cajá (*Spondias lutea* L.) é um fruto nativo das Américas tropicais, mas também é comum na África e Ásia (VIDIGAL *et al.*, 2011). No Brasil, o cajá (YM) é uma fruta típica da região do semiárido e, neste trabalho, foram utilizadas como matéria-prima sustentável para produzir carvões ativados e posteriormente foram avaliados para a captura de CO<sub>2</sub>.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 MATERIAIS

Os caroços de cajá (YM) foram coletados em uma indústria de suco de frutas localizada no estado da Bahia, Brasil e previamente caracterizados de acordo com os métodos ASTM (E1757, D2867, D5832, E1755). Após secagem a 105°C durante 12h, os caroços foram pirolisados diretamente, sem qualquer moagem, a 500 °C (10 °C min<sup>-1</sup>) por 2 horas, sob 50 mL min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub> - YM<sub>500</sub>. Os caroços também foram ativados quimicamente e fisicamente, a fim de melhorar ainda mais as propriedades de adsorção de CO<sub>2</sub>. Os carvões ativados foram produzidos em uma temperatura moderada para reduzir o custo de energia em todo o processo de preparação. As amostras preparadas foram, então, identificadas de acordo com as rotas de ativação:

YM<sub>HNO<sub>3</sub></sub> - uma amostra de biomassa (YM) foi tratada de um sistema de refluxo, com ácido nítrico (10%): proporção em massa de ácido de 1:5, durante 4 h (MUÑIZ *et al.*, 1998). O material resultante foi pirolisado sob um fluxo de N<sub>2</sub> (50 mL min<sup>-1</sup>), a 500 °C, durante 2 h.

YM<sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> - YM foi tratado em um sistema de refluxo com ácido fosfórico (10%): proporção em massa de ácido de 1:5, durante 4 h, secou-se a 105 °C, durante 6 horas e, em seguida, pirolisado sob um fluxo de N<sub>2</sub> (50 mL min<sup>-1</sup>), a 500 °C, durante 2 h (GUERRERO-PÉREZ *et al.*, 2011).

YM<sub>KOH</sub> - YM foi misturada com uma solução aquosa de KOH, numa proporção de massa 1:1 (5 cm<sup>3</sup> de água deionizada por grama de KOH), logo após tratou-se sob refluxo a 85 °C durante 4 horas. O material obtido foi seco durante 24h a 110 °C e pirolisado a 500 °C durante 2h. A amostra arrefecida foi lavada com HCl (0,1 mol L<sup>-1</sup>) para remover o excesso de base e lavadas novamente com água deionizada até atingir o pH ≈7,0 (ATANES *et al.*, 2012).

Parte da amostra YM<sub>500</sub> foi ativada fisicamente por meio da gaseificação utilizando o gás CO<sub>2</sub>, fluxo 50 mL min<sup>-1</sup>, a 500 °C durante 2 h (ATANES *et al.*, 2012). A amostra resultante foi nomeada como YM<sub>CO<sub>2</sub></sub>.

## 2.2 CARACTERIZAÇÃO

O poder calorífico foi determinado utilizando uma bomba calorimétrica IKA C2000. Os principais elementos das cinzas foram determinados em um espectrômetro com energia dispersiva (EDX-720, Shimadzu), usando curvas e padrões de calibração. Os espectros Raman foram coletados em um espectrômetro (NRS-5100, Jasco) e as micrografias foram coletadas empregando um Microscópio Eletrônico de Varredura (S-3400N, Hitachi) sem metalização prévia. As propriedades texturais das amostras foram investigadas no equipamento ASAP 2020, Micromeritics, na faixa de  $10^{-5} < P/P_0 < 0,99$ . Os carvões foram previamente desgaseificadas (350°C, 5 mmHg vácuo, durante 10 horas). A área superficial BET foi determinada utilizando as isotermas de N<sub>2</sub> obtidas na faixa de  $0,05 < P/P_0 < 0,3$  e as áreas de microporos foram calculadas usando a equação de Dubinin-Astakhov (DA). A distribuição de tamanho de poro (PSD) foi calculada com base na teoria do funcional de densidade (DFT), para poros em forma de fenda.

O caráter ácido/base dos grupos superficiais dos carvões ativados foi determinado por titulação ácido/base (LIU *et al.*, 2003). Para assegurar a precisão dos dados foram realizadas em triplicata.

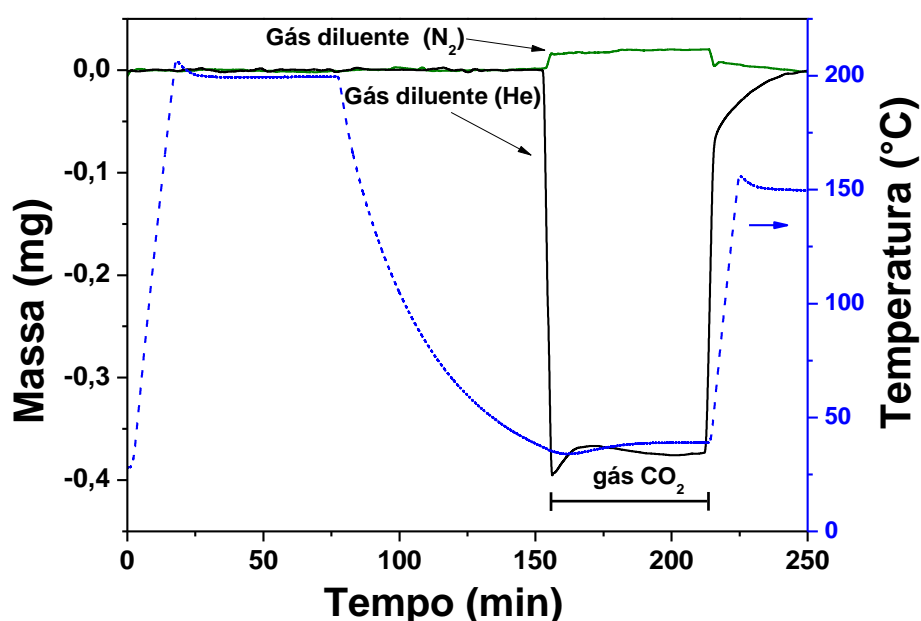
### 2.2.1 Adsorção de CO<sub>2</sub>

Os estudos de adsorção foram realizados num equipamento de análise termogravimétrica (TG) Shimadzu DTG-60H, com precisão de  $\pm 2^\circ\text{C}$  e 0,001 mg. As amostras foram moídas e peneiradas numa faixa de 14-35 mesh e os experimentos foram realizados de acordo com um programa adaptado da literatura (ATANES *et al.*, 2012, ZHAO *et al.*, 2011):

- (I) A amostra aquecida a 200°C durante 60 minutos em corrente de N<sub>2</sub> (100 mL min<sup>-1</sup>) para retirar a umidade e gases adsorvidos;
- (II) arrefecida a 40°C numa corrente de N<sub>2</sub>;

- (III) em seguida, uma mistura de gases,  $\text{CO}_2:\text{N}_2$  (1:1 ou 0,1:0,9), foi introduzido, mantendo um fluxo total de  $100 \text{ mL min}^{-1}$ , durante 60 min;
- (IV) o gás foi modificado de volta para  $\text{N}_2$ ,  $100 \text{ mL min}^{-1}$ , e a amostra foi aquecida a  $150^\circ\text{C}$  durante 60 min para dessorção;
- (V) a sequência foi repetida.

A fim de assegurar a precisão, testes em branco foram realizados antes de cada execução das análises para evitar artefatos, principalmente, devido à mudança do gás de purga ( $\text{N}_2$  ou He) em relação ao  $\text{CO}_2$ . A densidade do fluxo de gás muda durante este procedimento, causando flutuações significativas de massa, como mostra a Figura 4-1.



**Figura 4-1** - Teste em branco para a adsorção de  $\text{CO}_2$ , utilizando diferentes gases como diluente.

A influência da temperatura sobre a capacidade de absorção dos carvões foi determinada variando a temperatura da isoterma de adsorção utilizando o mesmo procedimento logo acima. Durante as adsorções em ciclo contínuos, os dados de adsorção foram coletados a  $40^\circ\text{C}$  durante 30 min e a dessorção a  $150^\circ\text{C}$  e 30 min. O ciclo foi repetido por 10 vezes. O calor de adsorção foi determinado utilizando um calorímetro Shimadzu DSC-50. Mais uma vez, os ensaios em branco foram realizados a fim de melhorar a precisão dos dados e remover artefatos oriundos do equipamento.



### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL DE PARTIDA

Os resultados das análises calorimétricas e aproximadas dos caroços de cajá, obtidos de acordo com as normas ASTM, são apresentados na Tabela 4-1, indicando 76% de voláteis e 3% de cinzas em YM. Estes valores estão na faixa relatada por Wilson (WILSON *et al.*, 2011)., 64-84% de voláteis e 1.9-26% de cinzas, em 15 amostras de biomassa. O carbono fixo em base seca foi de 23,7% e o poder calorífico de 18,3 MJ kg<sup>-1</sup>, indicando que o poder energético de YM está na faixa de 17-21 MJ kg<sup>-1</sup>, conforme previamente relatado para *miscanthus*, *paulownia*, *cardo* e *álamo* (KARAMPINIS *et al.*, 2012).

**Tabela 4-1-** Análise aproximada e calorimetria dos carvões segundo as normas ASTM.

Biomassa	Análise aproximada (base seca, %)			Análise calorimétrica (MJ.kg <sup>-1</sup> )
	Voláteis	Carbono Fixo	Cinzas	
Cajá	76,32 ± 0,64	23,72 ± 0,64	3,10 ± 0,07	18,3

#### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS

A fim de avaliar o efeito dos agentes de ativação sobre os carvões ativados, os resultados das análises de EDX das cinzas foram reunidos na Tabela 4-2, juntamente com os resultados da análise aproximada. Utilizando a amostra pirolisada a 500 °C (YM<sub>500</sub>) como referência, a influência do método de ativação na composição mineral dos carvões ativados pode ser avaliada. Nenhuma modificação significativa foi encontrada após a ativação física de YM<sub>500</sub> com CO<sub>2</sub>. Por outro lado, teores de K e P aumentaram significativamente após ativação química dos caroços de cajá com KOH e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, respectivamente, enquanto o teor de K diminuiu após ativação com HNO<sub>3</sub>. Os caroços de cajá apresentaram altos teores de K e Ca,

favorecendo a característica básica da superfície dos carvões derivados dos mesmos (GUO *et al.*, 2000), tal como observado em YM<sub>500</sub>.

A pirólise dos caroços ativados quimicamente com KOH aparentemente induz a interações fortes C-K, tal que K não é removido totalmente por lavagem com HCl (0,1 mol L<sup>-1</sup>) e água destilada. Por outro lado, o aumento dos teores de P tem sido atribuído a formação de complexos superficiais, tais como grupos COPO<sub>3</sub>, CPO<sub>3</sub> e C<sub>3</sub>P, formados por reações de ácido fosfórico com a matriz lignocelulósica da biomassa (GUERRERO-PÉREZ *et al.*, 2011).

**Tabela 4-2** - Análise aproximada dos carvões e análises químicas das cinzas.

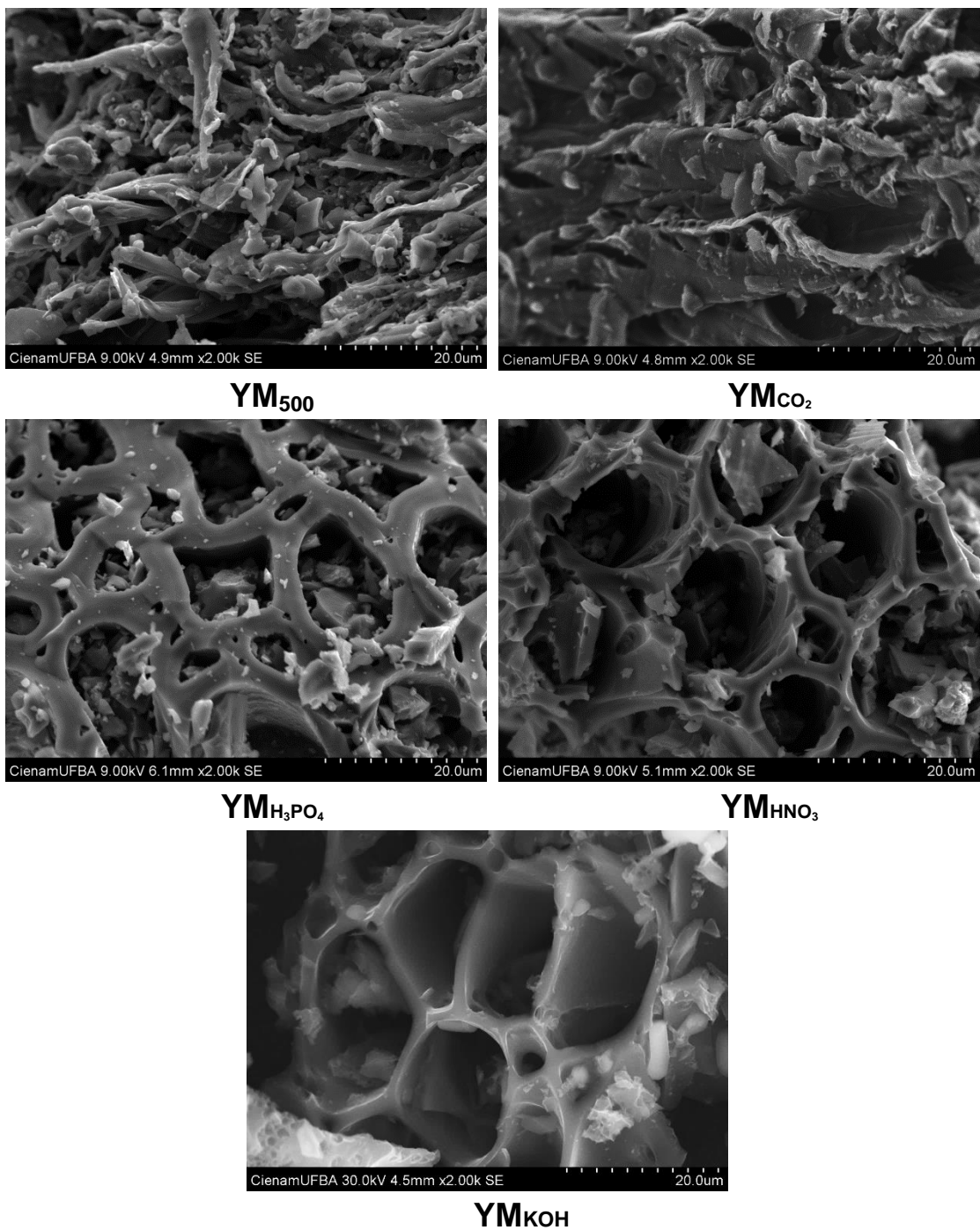
Elementos	Conteúdo (%)				
	YM <sub>500</sub>	YMKOH	YMHNO <sub>3</sub>	YMH <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	YMC <sub>2</sub>
C <sup>a</sup>	91,67±0,90	89,50±0,89	95,18±0,95	84,06±0,85	94,58±0,94
Ash <sup>a</sup>	8,33±0,08	10,50±0,10	4,82±0,05	15,94±0,15	5,42±0,05
K <sup>b</sup>	3,07±0,07	8,99±0,08	1,52±0,05	0,21±0,04	2,08±0,07
P <sup>b</sup>	0,34±0,07	0,13±0,20	0,09±0,02	13,85±0,10	0,32±0,03
Ca <sup>b</sup>	4,12±0,10	1,23±0,06	2,26±0,09	0,82±0,03	2,43±0,01

a – Carbono fixo e cinzas (% base seca). ASTM D3172 – 13, Standard Practice for proximate analysis of coal and coke.

b – Análise realizada por EDX.

### 3.2.1 Microscopia dos carvões

As micrografias dos carvões ativados são mostradas na Figura 4-2. O material pirolisados YM<sub>500</sub> mostrou uma superfície rugosa e densa, após a ativação física com CO<sub>2</sub> a rugosidade aumentou, dando origem a grandes poros. Poros largos e ordenados foram formados na ativação química da biomassa, quando o agente ativante foi o H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> as paredes dos poros ficaram mais espessas. Esse fato, decorrente da estabilização da superfície do carvão pela formação de pontes de fosfatos e polifosfatos são resultantes da interação entre a matriz celulósica e o ácido fosfórico, fornecendo resistência à oxidação e formação de mesoporos (ROSAS *et al.*, 2012). Como resultado da ativação com KOH, o carbono é oxidado para se obter carbonato de potássio que, posteriormente, se decompõe em dióxido de carbono e em potássio elementar (GUO *et al.*, 2000), promovendo desse modo a microporosidade.



**Figura 4-2** - Microscopia dos carvões preparados a partir dos caroços de cajá.

### 3.2.2 Caracterização textural

As isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> e a distribuição de tamanho de poro (DTP) das amostras são mostradas na Figura 4-3. De acordo com a classificação da IUPAC, os

carvões  $YM_{500}$ ,  $YM_{CO_2}$ ,  $YM_{KOH}$  e  $YM_{HNO_3}$  apresentaram isotermas do tipo I, atribuídas a materiais microporosos. Por outro lado, o carvão  $YM_{H_3PO_4}$  apresentou uma isoterma de tipo IV e um loop de histerese em  $P/P_0 \cong 0,4$ , atribuído a materiais mesoporosos (Figura 4-3a). As distribuições de tamanho de poros calculados por DFT são apresentados na Figura 4-3b. O tamanho de poros nas amostras de carvão  $YM_{500}$ ,  $YM_{CO_2}$ ,  $YM_{KOH}$  e  $YM_{HNO_3}$  foram concentrados, principalmente, na faixa  $< 2$  nm (57-100%), o que corresponde a 53-89% do volume de poro, no intervalo entre 0,65 e 1,5 nm. Um segundo intervalo de tamanho de poro foi encontrado em  $YM_{H_3PO_4}$ ,  $2 < dp < 12$  nm, característicos de pequenos mesoporos que corresponde a 78% do volume de poros. As principais características de carvões ativados obtidos a partir dos caroços de cajá são apresentadas na Tabela 4-3.

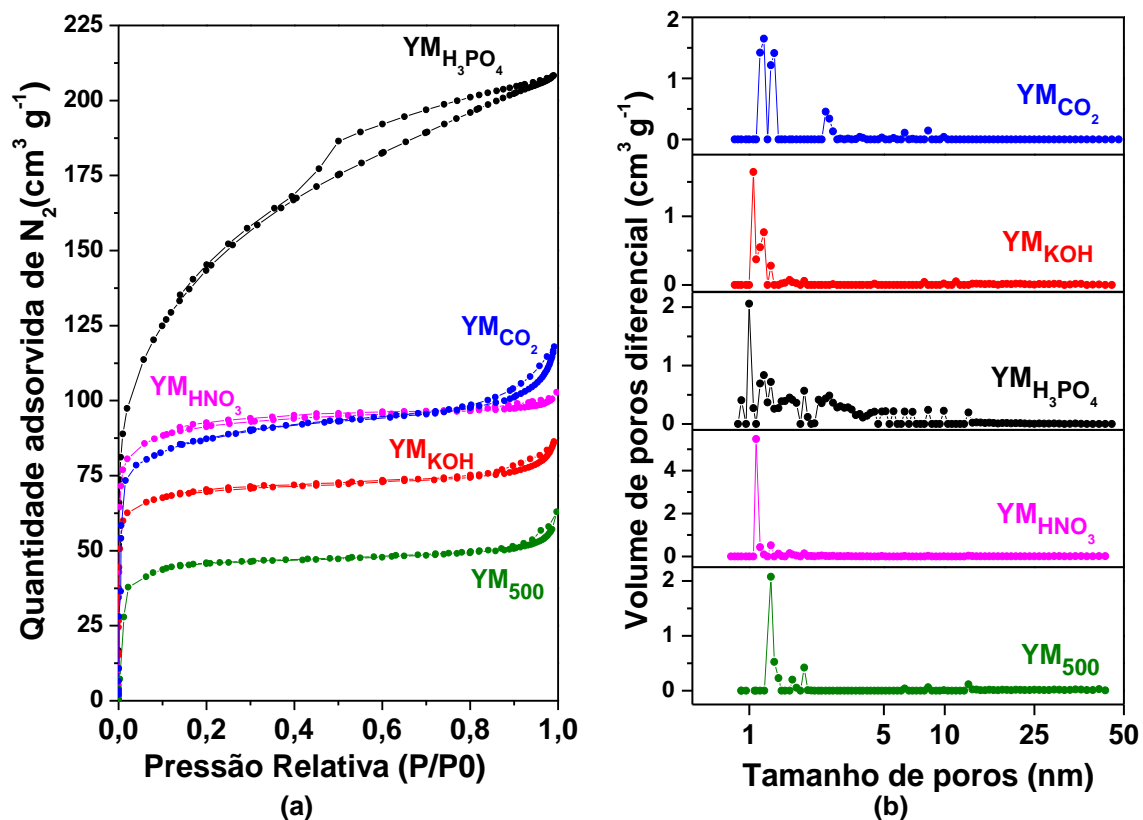


Figura 4-3- (a) Isotermas de adsorção de nitrogênio. (b) Distribuição de poros por DFT

Os carvões ativados geralmente apresentam estruturas microporosas heterogêneas (BANSAL e GOYAL, 2005). A heterogeneidade dos microporos pode ser avaliada utilizando o expoente da equação de Dubinin-Astakhov ( $n$ ), o que indica o grau de heterogeneidade de um sistema microporoso (BANSAL e GOYAL, 2005). A heterogeneidade da estrutura porosa em carvões ativados está relacionada com o

precursor carbonáceo e o processo de ativação, de tal modo que quanto menor for a faixa de tamanho de microporos, mais homogênea será o sistema de poros. O valor de  $n$  para os adsorventes carbonáceos é normalmente encontrado na faixa de 1 - 4, ou seja,  $n > 2$  para peneiras moleculares de carbono ou sólidos carbonáceos com microporos homogêneos. Pelo contrário, estruturas microporosas heterogêneas de carbono apresentam  $n < 2$  (MATTSON e MARCK, 1971, Hu e RUCKENSTEIN, 2006).

Assim, os resultados na Tabela 4-3 indicam que a ativação química utilizando  $\text{HNO}_3$  desenvolveu um sistema homogêneo de microporos, com  $n = 3,4$ ; enquanto, a ativação com  $\text{KOH}$  direciona-se a um sistema de heterogêneo de microporos,  $n = 1,9$ . Elevados valores para o expoente da equação de D-A, como observado para as outras amostras de carvões,  $n > 9,2$ , também foram descritos por Gil e Korili (GIL e KORILI, 2000) para os zeólitos ZSM-5. No entanto, estes materiais são muito diferentes e não podem ser comparados com os carvões  $\text{YM}_{500}$ ,  $\text{YM}_{\text{CO}_2}$  e  $\text{YM}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ , que apresentam contribuição significativa de mesoporos.

$$\log(V) = \log(V_o) - \left[ \frac{RT}{\beta E_0} \right]^N \times \left[ \log \frac{P_o}{P} \right]^N$$

Onde;

$V$  - o volume adsorvido a pressão de equilíbrio ( $\text{cm}^3/\text{g}$  STP)

$V_o$  - volume de microporos ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$  STP)

$P_o$  - pressão de vapor de saturação do gás à temperatura  $T$  (mmHg)

$P$  - pressão de equilíbrio (mmHg)

$T$  - temperatura do banho de análise (K)

$R$  - constante dos gases ( $0,0083144 \text{ kJ mol}^{-1}$ )

$E_0$  - energia característica (kJ/mol)

$N$  - Astakhov expoente

$\beta$  - o coeficiente de afinidade do gás de análise em relação ao gás  $P_o$ .

**Equação 4-1** - Equação de Dubinin-Astakhov

**Tabela 4-3** - Propriedades texturais; quantidade de sítios ácidos / básicos e capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> para os carvões ativados.

Carvão <sup>a</sup>	S <sub>BET</sub> <sup>b</sup> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	S <sub>mic</sub> <sup>c</sup> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>t</sub> <sup>d</sup> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	n <sup>e</sup>	Volume de poros (%) <sup>f</sup>			Sítio (mmol g <sup>-1</sup> )		Capacidade (% CO <sub>2</sub> g <sup>-1</sup> )
					V <sub>1mic</sub> (0.65- 1.5)	V <sub>2mic</sub> (1.5- 2nm)	V <sub>meso</sub> (2- 50nm)	Básico	Ácido	
YM <sub>500</sub>	165	130	0,0874	9,2	49,7	37,2	13,6	0,11	0,03	4,1
YM <sub>CO<sub>2</sub></sub>	278	235	0,1758	10,0	57,4	0,0	42,6	0,21	0,04	4,5
YM <sub>KOH</sub>	246	274	0,1295	1,9	71,0	7,0	22,0	0,48	0,05	6,3
YM <sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub>	510	309	0,3210	10,0	13,9	7,5	78,6	0,00	0,50	2,3
YM <sub>HNO<sub>3</sub></sub>	392	332	0,1560	3,4	89,8	10,2	0,0	0,03	0,12	3,4

a Pirolisado a 500°C, for 2h.

b S<sub>BET</sub>, área superficial calculado pela equação BET em P/P<sub>0</sub> = 0.05-0.3.

c S<sub>mic</sub>, área superficial calculada pelo método DA.

d V<sub>total</sub>, volume de poro total estimado pela quantidade adsorvida em P/P<sub>0</sub> = 0.98.

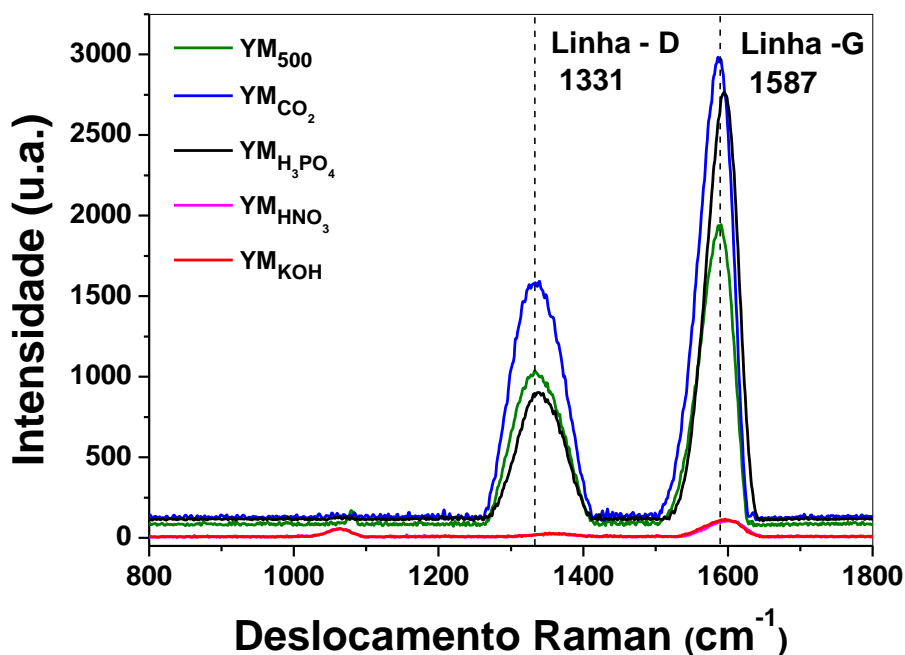
e Expoente da equação de Dubinin - Astakhov.

f Distribuição de volume de poros calculada por DFT utilizando o modelo de poros em fenda.

g Capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> (%) em pressão atmosférica a 40 °C, 50% CO<sub>2</sub> + 50% N<sub>2</sub>.

### 3.2.3 Espectros de Raman

Os espectros de Raman de primeira ordem dos carvões ativados são mostrados na Figura 4-4.



**Figura 4-4** - Espectros de primeira ordem de Raman dos carvões ativados.

A banda “D”, atribuída à presença de estruturas desordenadas, tais como carvões não cristalinos “amorfos” e nanotubos defeituosos, é observada em torno de

1331  $\text{cm}^{-1}$ . A banda “G” de alta frequência está presente em 1587  $\text{cm}^{-1}$  e é atribuída a um material com nanotubos perfeitos e altamente ordenados. A razão entre as intensidades das bandas “D” e “G” ( $I_D/I_G$ ) indica o grau de grafitação do material, de modo que o grau de grafitação é maior quando a razão  $I_D/I_G$  se aproxima de zero (BELIN e EPRON, 2005). Assim, as razões  $I_G/I_D$  foram determinadas a partir da Figura 4-4 e os valores correspondentes são apresentados na Tabela 4-4.

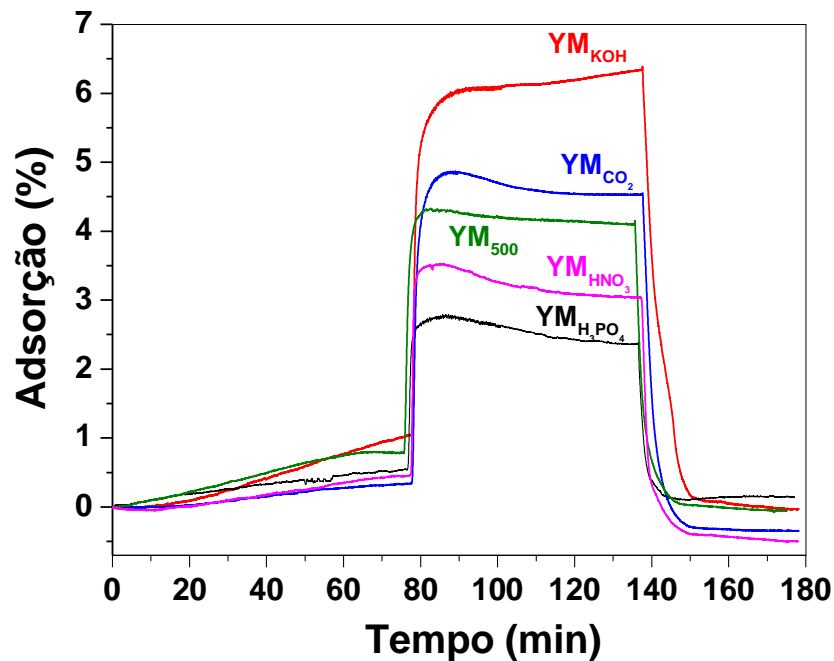
A partir dos razões  $I_G/I_D$ , as amostras de carvão foram organizadas de acordo com o grau de grafitação, como  $Y_{M_{HNO_3}} > Y_{M_{KOH}} > Y_{M_{H_3PO_4}} > Y_{M_{CO_2}} \cong Y_{M_{500}}$ . Esses achados estão de acordo com a análise dos expoentes D-A discutidos anteriormente, confirmando ainda mais a elevada estrutura homogênea do carvão ativado com  $HNO_3$ .

**Tabela 4-4** - Razão das intensidades das bandas D e G a partir dos espectros de Raman de primeira ordem apresentados na Figura 4-4.

Carvões	D ( $\text{cm}^{-1}$ )	G( $\text{cm}^{-1}$ )	$I_D/I_G$
YM <sub>500</sub>	1024,74	1918,38	0,53
YMcO <sub>2</sub>	1576,20	2964,57	0,53
YMKOH	19,48	105,91	0,18
YMHNO <sub>3</sub>	17,09	98,21	0,17
YMH <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	893,69	2607,56	0,34

### 3.2.4 Estudos de adsorção de CO<sub>2</sub>

Os perfis de adsorção de CO<sub>2</sub> sobre os carvões ativados são mostrados na Figura 4-5, e as quantidades adsorvidas após o primeiro ciclo estão apresentados na Tabela 4-3.



**Figura 4-5** - Adsorção de CO<sub>2</sub> sobre os carvões ativados, determinados por termogravimetria, utilizando nitrogênio como gás diluente na temperatura de 40°C. (Massa de carvão ≈ 10 mg.)

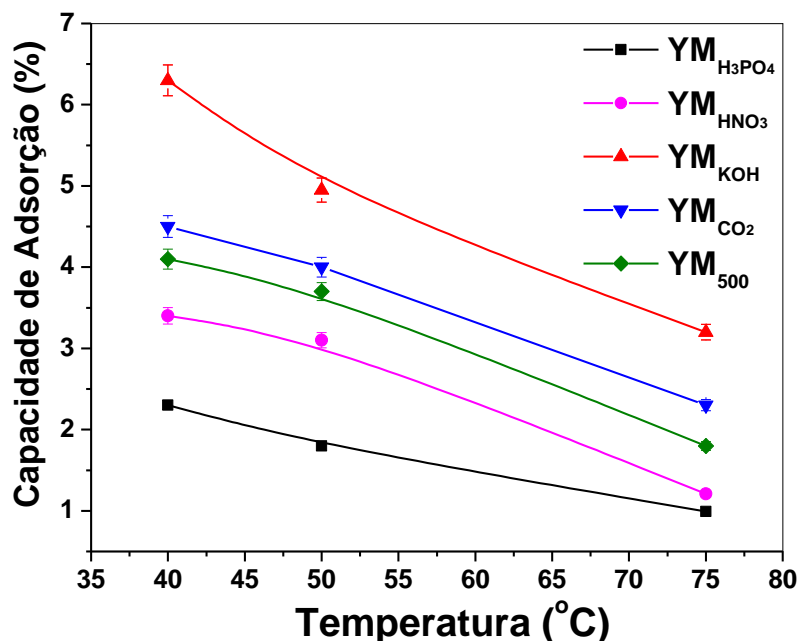
A maior quantidade adsorvida foi alcançada para a ativação com KOH (6,3%) e a menor quantidade foi adsorvida obtida para o a ativação com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Por outro lado, quase a mesma quantidade de CO<sub>2</sub> foi adsorvida no carvão ativado com CO<sub>2</sub> (4,5%) e sobre o carvão pirolisado (4,1%). Como previamente relatado (BELIN e EPRON, 2005), estes resultados estão relacionados com o teor de K dos carvões ativados, como mostrado na Tabela 4-2. De fato, o aumento do teor de K também se relaciona com o aumento dos sítios básicos, mostrado na Tabela 4-3, favorecendo a adsorção de gases ácidos, tal como o CO<sub>2</sub>.

### 3.2.4.1 Influência da temperatura de adsorção

A adsorção de CO<sub>2</sub> em diferentes temperaturas, determinada por análise termogravimétrica é mostrado na Figura 4-6. A maior quantidade adsorvida foi alcançada para o carvão ativado com KOH, em toda a faixa de temperatura avaliada, mas a adsorção de CO<sub>2</sub> diminuiu com o aumento da temperatura. Este efeito poderia ser esperado com base no caráter exotérmico da adsorção e



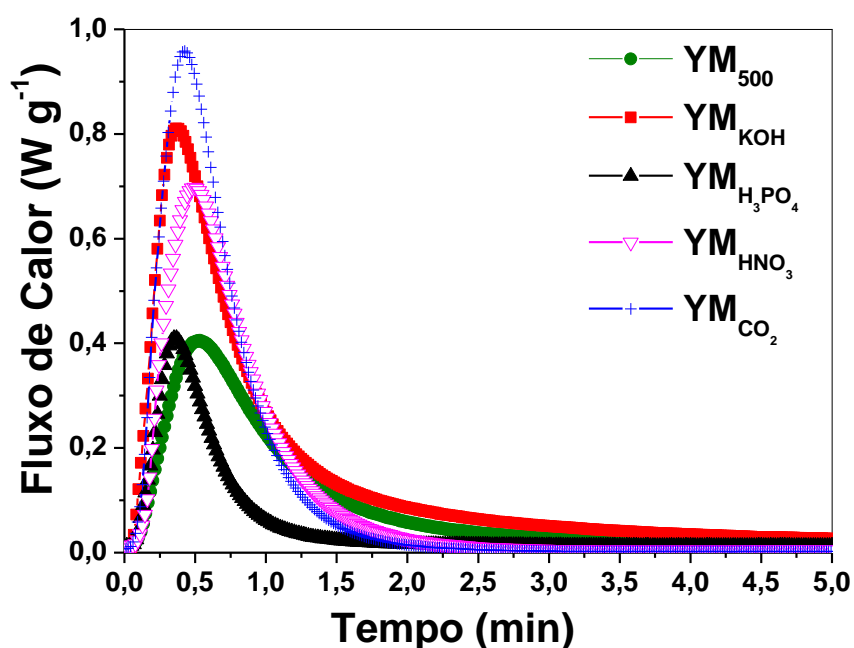
conclusões semelhantes foram relatados previamente (ZHAO *et al.*, 2011) para adsorção de CO<sub>2</sub> em carvões produzidos a partir de resíduos de pneus e resíduos de frango.



**Figura 4-6** - Adsorção de CO<sub>2</sub> em diferentes temperaturas utilizando os diferentes carvões preparados a partir dos caroços de cajá.

### 3.2.4.2 Calor de adsorção

O calor de adsorção é um parâmetro importante para a concepção dos leitos de adsorção. A Figura 4-7 mostra as curvas de calorimetria de adsorção de CO<sub>2</sub> a 40 °C. Estas curvas são distribuição de Maxwell-Boltzmann e a área sob a curva representa o calor liberado durante o processo de adsorção. O calor molar de adsorção de CO<sub>2</sub> sobre os adsorventes de carbono variou na faixa de 0,55-2,51 kJ mol<sup>-1</sup>, indicando que as forças de interação são fracas, tais como as forças de dispersão de London (ATKINS E JONES, 2012).



**Figura 4-7** - Calor de adsorção de  $\text{CO}_2$  obtidos a  $40^\circ\text{C}$ . Adsorventes carbonáceos preparados a partir dos caroços de cajá.

A adsorção pode ocorrer devido à polarização de uma molécula de  $\text{CO}_2$ , induzida por um dipolo na superfície porosa do carvão. Deste modo, o calor de adsorção aumenta com a quantidade de interação adsorvente-adsorbato e o número de espécies adsorvendo. O calor liberado é diretamente relacionado com a capacidade de adsorção dos adsorventes, tal como mostrado nas Tabelas 4-3 e 4-5 e a Figura 4-7. Portanto, a capacidade de adsorção de  $\text{CO}_2$  dos carvões diminuiu do  $\text{YM}_{\text{KOH}} > \text{YM}_{\text{CO}_2} > \text{YM}_{500} > \text{YM}_{\text{HNO}_3} > \text{YM}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$  e esta ordem corresponde diretamente à diminuição do número de sítios básicos.

**Tabela 4-5** - Calor de adsorção de  $\text{CO}_2$  em carvões ativados tendo como precursor os caroços de cajá.

Carvões	$\text{KJ mol}^{-1}$
$\text{YM}_{500}$	-1,12
$\text{YM}_{\text{CO}_2}$	-1,58
$\text{YM}_{\text{KOH}}$	-2,51
$\text{YM}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$	-0,55
$\text{YM}_{\text{HNO}_3}$	-1,28

### 3.2.4.3 Influência do gás de diluição e seletividade na capacidade de adsorção

Os gases de combustão produzidos por centrais elétricas contêm geralmente de 10-20% de CO<sub>2</sub>, 5-9% de O<sub>2</sub>, e uma pequena quantidade de outros componentes, tais como H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e particulados; além de N<sub>2</sub>, como diluente (PLAZA *et al.*, 2010; ZHAO. *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2015). A fim de se aproximar desta condição, os estudos de adsorção foram realizados utilizando 50 e 10% de CO<sub>2</sub> em N<sub>2</sub>. Assim, utilizando o carvão YM<sub>KOH</sub> e 50% de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> no fluxo, a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> foi de 6,3%, porém diminuiu para 4,2% quando foram utilizados 10% de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> no fluxo, esta redução foi atribuída à diminuição de pressão parcial (PLAZA *et al.*, 2012).

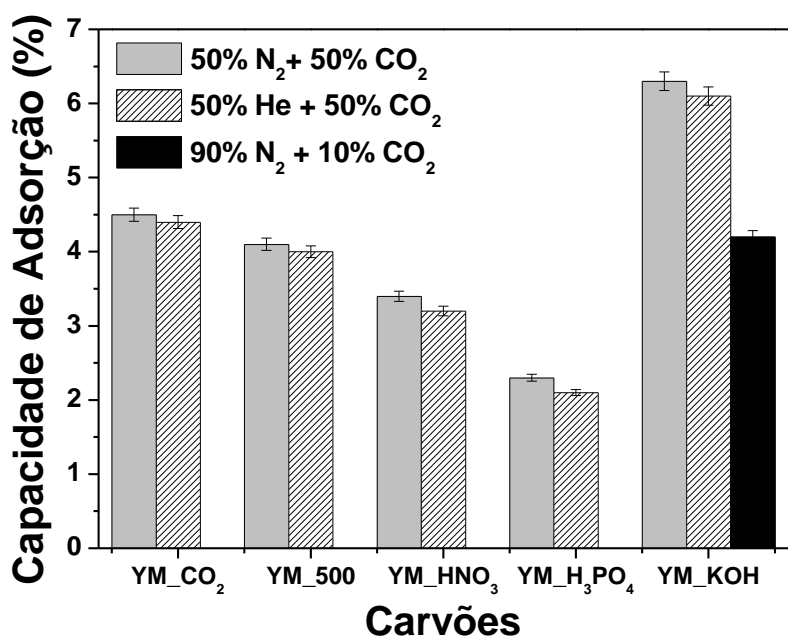
Comparando-se a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> obtida neste trabalho com os carvões ativados preparados a partir de diferentes precursores, pode-se concluir que os caroços de cajá são materiais úteis para o preparo de carvão ativado, como se mostra na Tabela 4-6.

**Tabela 4-6** - Adsorção de CO<sub>2</sub> por carvões ativados preparados a partir de diferentes materiais de partida, à pressão ambiente, utilizando N<sub>2</sub> como gás de diluição.

Precursor	Ativação		Capacidade de adsorção de CO <sub>2</sub> (%) e concentração de CO <sub>2</sub> (%)				Refs
	Temp. (°C)	Agente	10%	15%	20%	50%	
Grão de café utilizado	600	KOH	2,8(50°C)	—	—	—	Plaza <i>et al.</i> , 2012
	700	CO <sub>2</sub>	2,6(50°C)	—	—	—	
Carvão ativado comercial	—	—	—	5,2(40°C)	—	—	
Resíduos de pneus	650	—	—	4,5(40°C)	—	—	Zhao <i>et al.</i> , 2011
Resíduos de frango	650	—	—	2,8(40°C)	—	—	
Casca de coco	800	—	—	—	2,7(25°C)	—	Rashidi <i>et al.</i> , 2014
	800	—	—	—	1,5(50°C)	—	
Carvão ativado comercial	800	—	—	—	3,1(25°C)	—	
	800	—	—	—	1,9(50°C)	—	
Caroços de cajá	500	KOH	4,2(40°C)	—	—	—	Este estudo
	500	KOH	—	—	—	6,3(40°C)	

Uma ligeira diminuição de adsorção, ou seja, 0,1-0,2% ocorreu quando foi utilizado He como gás de diluição, em vez de N<sub>2</sub>, como mostrada na Figura 4-8. Em outras palavras, o N<sub>2</sub> pode ser coadsorvido sobre as amostras de carvão, como relatado anteriormente (PLAZA *et al.*, 2012). Este fato pode ser relacionado com a

maior polarizabilidade da molécula de  $N_2$ , o que favorece a interação com a superfície por polarização. Assim, a quantidade de nitrogênio coadsorvido pode ser avaliada pela diferença entre a quantidade de  $CO_2$  adsorvido, usando  $N_2$  e He como gás diluente, permitindo o cálculo da seletividade de adsorção de  $CO_2$  e a razão molar de adsorção de  $CO_2/N_2$ . Como mostrado na Tabela 4-7, a maior seletividade de adsorção de  $CO_2$  foi observado para os carvões  $YM_{KOH}$  (92,7 %),  $YM_{CO_2}$  (90,8 %) e  $YM_{500}$  (90,7 %), que pode ser atribuído ao carácter básico de superfície ou à área de microporos. Porém, para os carvões ativados menos básicos, a seletividade de adsorção parece estar simplesmente relacionada com a área de superficial de microporos.



**Figura 4-8** - Influência de gases de diluição sobre a absorção de  $CO_2$  pelos adsorventes carbonáceos preparados a partir dos caroços de cajá, a 40 °C.

**Tabela 4-7** - Seletividade de adsorção (molar) e a relação de  $CO_2/N_2$ , a 40 °C.

Carvões ativados	Seletividade a $CO_2$ (%) <sup>a</sup>	Razão $CO_2/N_2$
$YM_{500}$	90,7	10
$YM_{CO_2}$	90,8	10
$YM_{KOH}$	92,7	13
$YM_{HNO_3}$	70,5	2
$YM_{H_3PO_4}$	77,0	3

<sup>a</sup>Gás: 50% ( $N_2$  ou He) + 50%  $CO_2$

### 3.2.4.4 Ciclos de adsorção

Os ciclos de adsorção foram realizados utilizando a amostra que apresentou a maior capacidade de adsorção nos estudos anteriores,  $YM_{KOH}$ , Figura 4-9.

Após dez ciclos de adsorção/dessorção, a adsorção de  $CO_2$  diminuiu de 6,33 para 6,24%, isto ocorreu principalmente nos últimos dois ciclos. Esta redução da adsorção pode estar relacionada com a formação de carbonato na superfície ou a perda de propriedades texturais dos carvões. Apesar disso, estes resultados indicam uma capacidade de adsorção bastante estável e que esse material pode ser reutilizado com sucesso para a adsorção de  $CO_2$  a temperaturas moderadas e pressão ambiente.

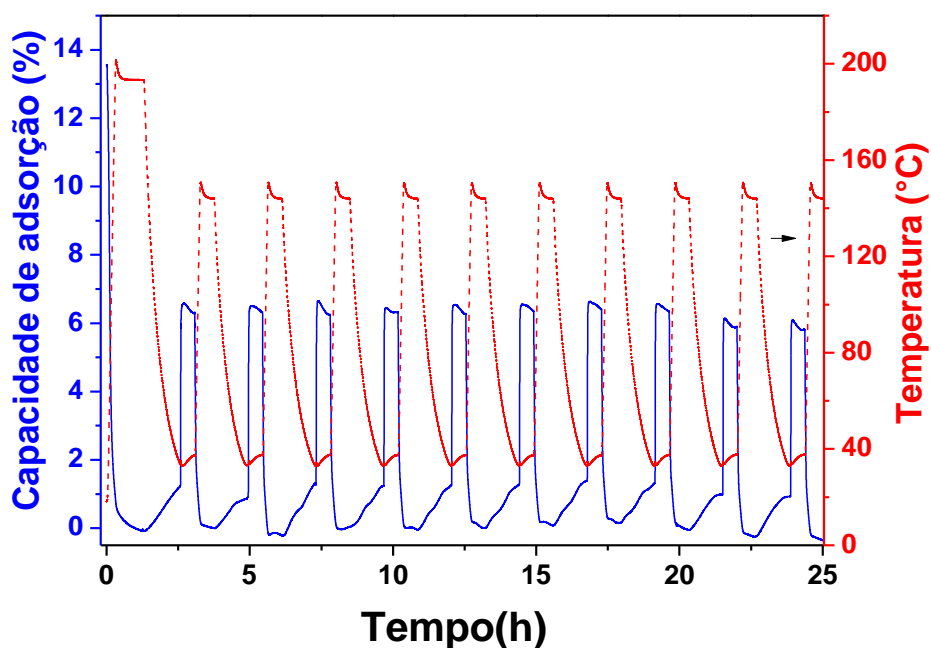


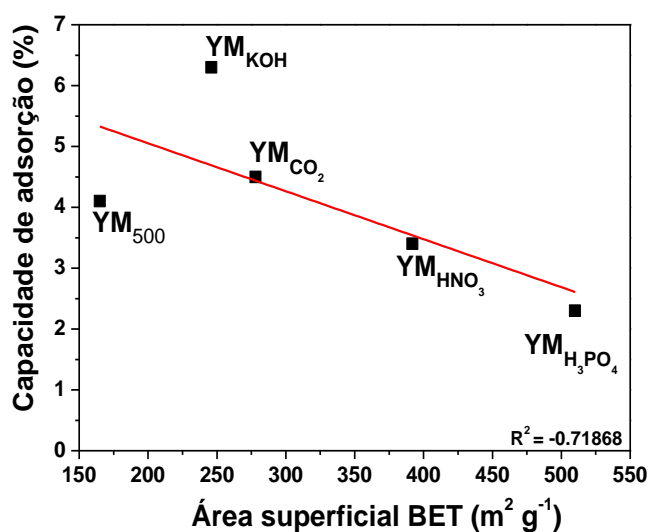
Figura 4-9 - Ciclos de adsorção de  $CO_2$ , sobre o carvão  $YM_{KOH}$  a  $40^\circ C$

### 3.2.5 Correlação entre a capacidade de adsorção de $CO_2$ a $40^\circ C$ com as propriedades dos carvões ativados obtidos a partir dos caroços de cajá

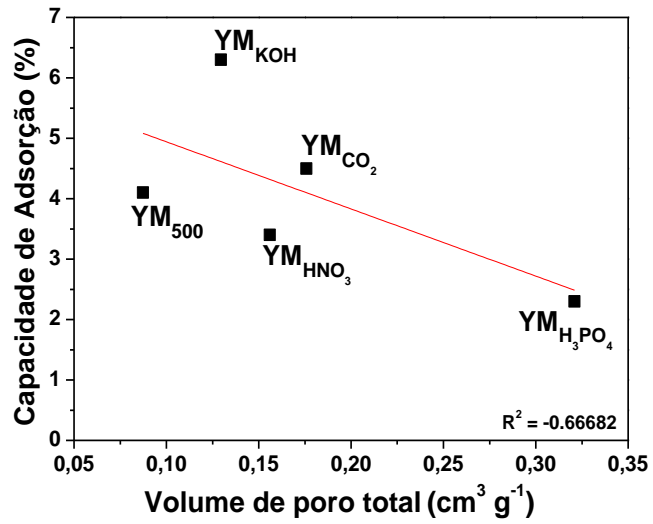
A fim de avaliar as principais variáveis que afetam a capacidade de adsorção de  $CO_2$  sobre os carvões preparados, alguns gráficos são apresentados na Figura 4-

10. A área superficial BET e o volume total de poros não apresentaram uma correlação linear aceitável com a capacidade de adsorção. Dois comportamentos são encontrados nos gráficos que relacionam a capacidade de adsorção e a área microporos (D-A): o volume de microporos e o grau de grafitação ( $I_D/I_G$ ). Aparentemente, esta separação ocorreu como uma função do caráter ácido ou básico da superfície dos carvões. Em ambos os casos, a adsorção de  $\text{CO}_2$  foi favorecida em pequenos microporos (0,65-1,5 nm), esta observação está de acordo com estudos anteriores que mostraram que poros menores que 1,0 nm são eficientes na adsorção de  $\text{CO}_2$  à pressão atmosférica, devido ao pequeno tamanho da molécula de  $\text{CO}_2$  (0,209 nm) (DAVIDA e KOPACB, 2014). Por outro lado, o grau de grafitação determinado por espectroscopia Raman, mostrou que a capacidade de adsorção mais elevada está relacionada com a maior grafitação e com a ordenação das estruturas carbonáceas, para ambas as superfícies ácidas e básicas.

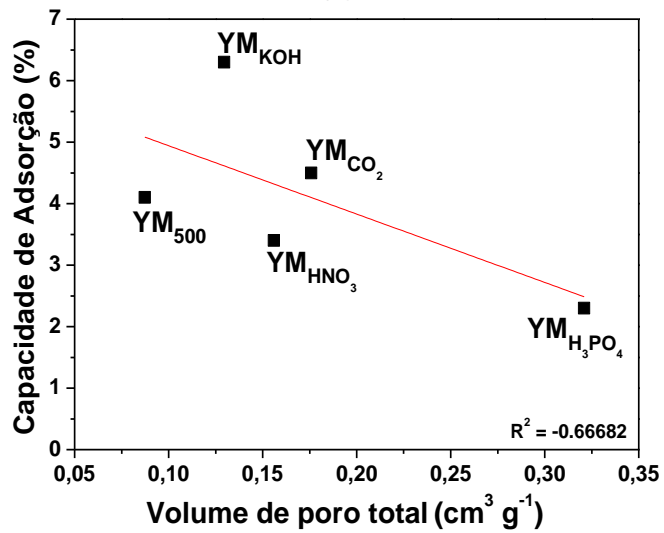
Finalmente, existe uma relação linear entre a capacidade de adsorção de  $\text{CO}_2$  e a quantidade dos sítios básicos sobre os carvões ativados, que também está relacionado com a quantidade de K na amostra. Deste modo, os gráficos apresentados na Figura 4-10 indicam que a capacidade de adsorção de  $\text{CO}_2$  pode ser maximizada em superfícies altamente básicas (elevado teor de K) e microporos menores do que 1 nm.



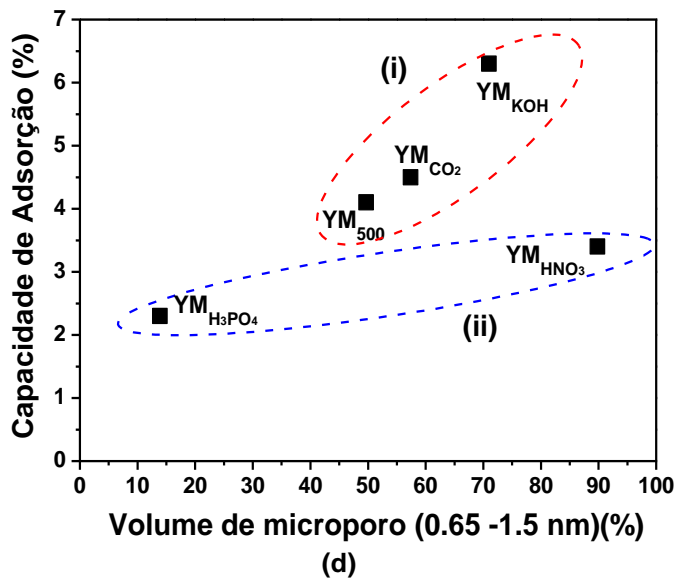
(a)



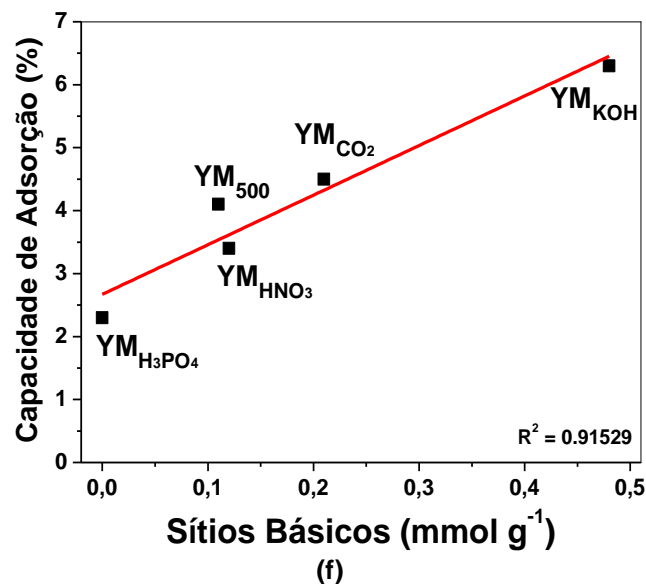
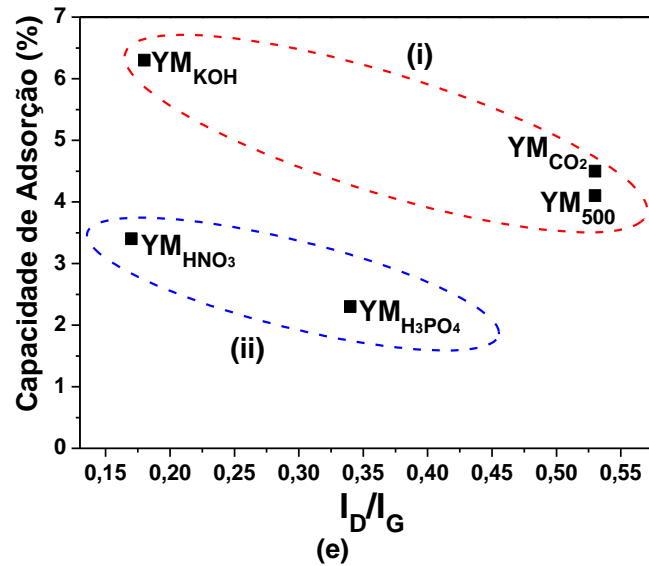
(b)



(c)



(d)



**Figura 4-10** - Correlação entre a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> a 40°C com as propriedades dos carvões ativados. (a) área superficial BET, (b) volume total de poros, (c) área de microporos, (d) volume de microporos (0,65-1,5 nm), (e) grau de grafitação (I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>), (f) sítios básicos (mmol g<sup>-1</sup>).

## 4 CONCLUSÕES

Carvões ativados foram preparados com sucesso a partir dos caroços da fruta cajá, que são resíduos das indústrias de alimentos.

Os carvões ativados quimicamente e fisicamente apresentaram estruturas microporosas, porém o carvão ativado com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> apresentou uma estrutura mesoporosa.



A ativação química utilizando KOH desenvolveu uma estrutura homogênea microporosa, de modo que 71% do volume de microporos estava na faixa de poros de 0,65-1,5 nm. A capacidade de adsorção elevada de CO<sub>2</sub> foi atribuída à combinação da microporosidade homogênea e à basicidade da superfície.

Assim, a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> mais elevada foi atingida com a ativação com KOH. Além disso, os ciclos de adsorção-dessorção indicaram que o carvão ativado com KOH pode ser reutilizado com sucesso e, por consequência, pode ser útil para a adsorção de CO<sub>2</sub> a temperaturas moderadas e a pressão ambiente.

## REFERÊNCIAS

APAYDIN-VAROL, E., PÜTÜN, A.E. Preparation and characterization of pyrolytic chars from different biomass samples. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 98, p. 29-36, 2012.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2012.07.001>

ATANES, E. *et al.*. Adsorption of SO<sub>2</sub> onto waste cork powder-derived activated carbons. *Chemical Engineering Journal*, v. 211-212, p. 60-67, 2012.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.043>

ATKINS, P. W., JONES, L., *Chemical Principles: Questioning the Modern Life and the Environment*. 5<sup>th</sup> ed. Bookman, 2012.

AWORD, A., THIRAVETYAN, P., NAKBANPOTE, W. Preparation and characteristics of agricultural waste activated carbon by physical activation having micro- and mesopores. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 82, p. 279-285, 2008.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2008.04.007>

AYGUN, A., YENISOY-KARAKAS, S., DUMAN, I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 66, p. 189-195, 2003.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2003.08.028>

BANSAL, R. C., GOYAL, M. *Activated carbon adsorption*. Taylor & Francis, New York, 2005.

BELIN, T., EPRON, F. Characterization methods of carbon nanotubes: a review. *Materials Science and Engineering: B*, v. 119, p. 105-118, 2005.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2005.02.046>

CAGLAYAN, B. S., AKSOYLU, A. E. CO<sub>2</sub> adsorption on chemically modified activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, v. 252-252, p. 19-28, 2013.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.02.028>

DAVIDA, E., KOPACB, J. Activated carbons derived from residual biomass pyrolysis and their CO<sub>2</sub> adsorption capacity. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 110, p. 322-332, 2014.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2014.09.021>

EL HANNAFI, N. *et al.*. Elimination of phenol by adsorption on activated carbon prepared from peach cores: modelling and optimization. *Desalination*, v. 223, p. 264-268, 2008.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.229>

FAHMI, R. *et al.*. The effect of alkali metals on combustion and pyrolysis of Lolium and Festuca grasses, switchgrass and willow. *Fuel*, v.86, p. 1560-1569, 2007.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2006.11.030>

FOO, K. Y., HAMEED, B. H. Dynamic adsorption behavior of methylene blue onto oil palm shell granular activated carbon prepared by microwave heating. *Chemical Engineering Journal*, v. 203, p. 81-87, 2012.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.073>

GERGOVA, K., ESER, S. Effects of activation method on the pore structure of activated carbons from apricot stones. *Carbon*, v. 34, p. 879-888, 1996.  
[http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223\(96\)00028-0](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(96)00028-0)

GIL, A., KORILI, S. A. Structural heterogeneity of microporous materials from nitrogen adsorption at 77 K. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, v. 39, p. 535-539, 2000.

Guerrero-Pérez, O. *et al.*. Lignocellulosic-derived catalysts for the selective oxidation of propane. *Catalysis Communications*, v. 12, p. 989-992, 2011.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2011.03.010>

GUO, Y. *et al.*. Preparation of active carbon with high specific surface area from rice husks. *Chemical Research in Chinese*, v. 21, p. 335-338, 2000.

HU, H., RUCKENSTEIN, E. Applicability of Dubinin–Astakhov equation to CO<sub>2</sub> adsorption on single-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, v. 425, p. 306-310, 2006.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2006.05.059>

JUÁREZ-GALÁN, J. M., SILVESTRE-ALBERO. A. J., RODRIGUEZ-REINOSO, F. Synthesis of activated carbon with highly developed “mesoporosity”. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 117, p. 519-521, 2009.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.06.011>

JUNG, S-H., KIM, J.S. Production of biochars by intermediate pyrolysis and activated carbons from oak by three activation methods. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 107, p. 116-112, 2014.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2014.02.011>

KARAMPINIS, E. *et al.*. Comparative study of combustion properties of five energy crops and greek lignite. *Energy & Fuels*, v. 26, p. 869–878, 2012.  
<http://dx.doi.org/10.1021/ef2014088>

KHELIFI, A. Influence of nitric acid concentration on the characteristics of active carbons obtained from mineral coal. *Fuel Processing Technology*, v. 91, p. 1338-1344, 2010.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.05.004>

LI, D. *et al.*. Preparation of porous carbons with high low-pressure CO<sub>2</sub> uptake by KOH activation of rice husk char. *Fuel*, v. 139, p. 68–70, 2015.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.08.027>

LIM, W. C., SRINIVASAKANNAN C. Activation of pall shells by phosphoric acid impregnation for high yielding activated carbon. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 88, p. 181-186, 2010.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2010.04.004>

LIU, Q *et al.*. SO<sub>2</sub> removal from flue gas by activated semi-cokes 2. Effects of physical structures and chemical properties on SO<sub>2</sub> removal activity. *Carbon*, v. 41, p. 2225-2230, 2003.

[http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00230-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00230-6)

MATTSON, J.S., MARCK, H. B. *Activated Carbon*, Marcel Dekker, New York, 1971.

MUÑIZ, J., HERRERO, J.E., FUERTES, A.B. Treatments to enhance the SO<sub>2</sub> capture by activated carbon fibres. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 18, p. 171-179, 1998. [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373\(98\)00039-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373(98)00039-3)

PELLERANO, M. *et al.*. CO<sub>2</sub> capture by adsorption on activated carbon using pressure modulation. *Energy Procedia*, v. 1, p. 647-653, 2009.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.085>

PLAZA, M.G. *et al.*. Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with a commercial activated carbon: Comparison of different regeneration strategies. *Chemical Engineering Journal*, v. 163, p. 41-47, 2010.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.030>

PLAZA, M.G. *et al.*. Valorisation of spent coffee grounds as CO<sub>2</sub> adsorbents for postcombustion capture applications. *Applied Energy*, v. 99, p. 272-279, 2012.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.05.028>

RASHIDI, N. A. *et al.*. Experimental and modelling studies of carbon dioxide adsorption by porous biomass derived activated carbon. *Clean Technologies Environmental Policy*, v. 16, p. 1353-1361, 2014.

<http://dx.doi.org/10.1007/s10098-014-0788-6>

ROSAS, J.M. *et al.*. On the preparation and characterization of chars and activated carbons from Orange skin. *Fuel Processing Technology*, v. 91, p. 1345-1354, 2010.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.05.006>

ROSAS, J.M. *et al.*. Kinetic study of the oxidation resistance of phosphorus-containing activated carbons. *Carbon*, v. 50, p. 523-537, 2012.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.030>

SEKIRIFA, M.L. *et al.*. Preparation and characterization of an activated carbon from a date stones variety by physical activation with carbon dioxide. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 99, p. 155-160, 2013.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2012.10.007>

SIRCAR, S., GOLDEN, T.C., RAO, M.B. Activated carbon for gas separation and storage. *Carbon*, v. 34, p. 1-12, 1996.

[http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00128-X](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(95)00128-X)

SONGOLZADEH, M., RAVANCHI, M.T., SOLEIMANI, M. Carbon dioxide capture and storage: A general review on adsorbents. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, v. 7, p. 225-232, 2012.

VIDIGAL, M.C.T.R. *et al.* Effect of a health claim on consumer acceptance of exotic Brazilian fruit juices: Açaí (*Euterpe oleracea Mart.*), Camu-camu (*Myrciaria dubia*), Cajá (*Spondias lutea L.*) and Umbu (*Spondias tuberosa Arruda*). *Food Research International*, v. 44, p. 1988-1996, 2011.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2010.11.028>

WANG, J. *et al.* Preparation and CO<sub>2</sub> adsorption of amine modified Mg-A-LDH via exfoliation route. *Chemical Engineering Science*, v. 68, p. 424-431, 2012.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2011.09.052>

WANG, M. *et al.* Post-combustion of CO<sub>2</sub> capture with chemical absorption: A state-of-the art review. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 89, p. 1609-1624, 2011.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2010.11.005>

WILSON, K. *et al.* Select metal adsorption by activated carbon made from peanut shells. *Bioresource Technology*, v. 97, p. 2266-2270, 2006

<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2005.10.043>

WILSON, L. *et al.* Thermal characterization of tropical biomass feedstocks. *Energy Conversion and Management*, v. 52, p. 191-198, 2011.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2010.06.058>

YI, H. *et al.* Adsorption equilibrium and kinetics for SO<sub>2</sub>, NO, CO<sub>2</sub> on zeolites FAU and LTA. *Journal of Hazardous Materials*, v. 203-204, p. 111-117, 1996.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.091>

Zhao, L. *et al.* Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures. *Journal of Hazardous Materials*, v. 256-257, p. 1-9, 2013.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.04.015>

ZHAO, H-Y. *et al.* Evaluation of CO<sub>2</sub> adsorption capacity of solid sorbents. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 106, p. 199-205, 2011.

<http://dx.doi.org/10.1007/s10973-011-1481-1>

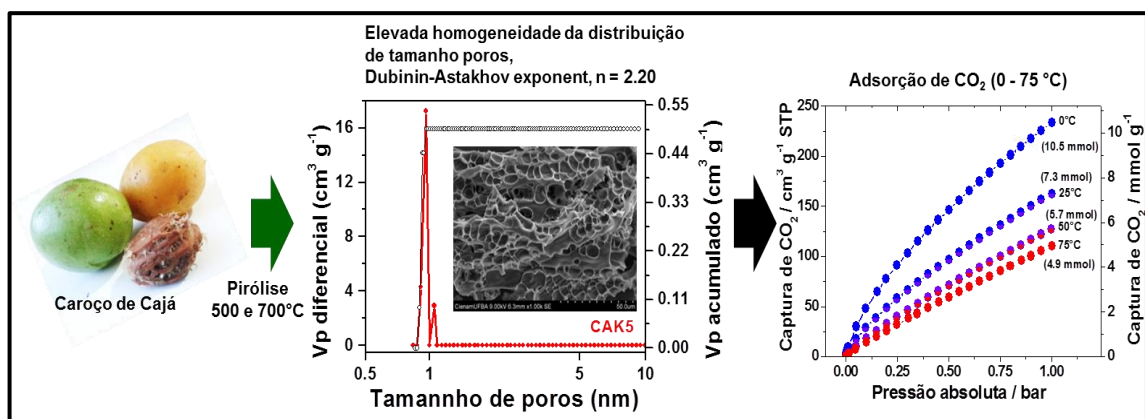
# Capítulo 5

Título do Artigo:

ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub> EM CARVÕES ATIVADOS POR KOH DERIVADOS DE CAROÇOS DE CAJÁ

OBS: Este artigo foi recentemente submetido ao periódico Journal of Environmental Chemical Engineering. (No apêndice A encontra-se a comunicação de submissão)

Resumo Gráfico:



# ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub> EM CARVÕES ATIVADOS POR KOH DERIVADOS DE CAROÇOS DE CAJÁ

## 1. INTRODUÇÃO

As crescentes preocupações sobre as mudanças climáticas estão, atualmente, produzindo grandes esforços para o controle das emissões de CO<sub>2</sub>, um dos principais gases de efeito estufa. O processamento de combustíveis fósseis é uma fonte antropogênica importante das emissões de CO<sub>2</sub> (PLAZA *et al.*, 2010); e, os principais métodos para capturar o CO<sub>2</sub> de gases de pós-combustão incluem absorção, adsorção ou a separação por membrana (DENG *et al.*, 2014; KACEM *et al.*, 2015). Os métodos comumente utilizados estão baseados na absorção de CO<sub>2</sub> em aminas, que são muito eficientes, mas exibem algumas desvantagens técnicas e econômicas importantes (SNEDDON e GREENAWAY, 2014).

Os adsorventes sólidos proporcionam uma capacidade de adsorção e estabilidade térmica elevada, podem ser regenerados por processos de adsorção com modulação de pressão (PSA - *pressure swing adsorption*) ou com oscilação térmica (TSA - *thermal swing adsorption*) (RASHIDI e YUSUP, 2016). Carvões ativados (JIMÉNEZ *et al.*, 2012) e zeólitos (KAMIMURA *et al.*, 2016) são adsorventes muito utilizados para a captura de CO<sub>2</sub>, uma vez que apresentam elevada área superficial, distribuição de tamanho de poro adequado (FIUZA-JR. *et al.*, 2015), dessorção à temperaturas moderadas, alta resistência mecânica e ciclos de adsorção-dessorção estáveis, proporcionando reduzidos custos no processo industrial. No entanto, os carvões ativados podem ser superiores aos zeólitos devido seu carácter hidrofóbico que reduz os efeitos da umidade sobre a adsorção de CO<sub>2</sub>.

Os carvões ativados são geralmente preparados a partir de resíduos agroindustriais facilmente disponíveis, tais como os caroços de frutas. Em um artigo anterior (FIUZA-JR *et al.*, 2015), carvões ativados foram preparados a partir de caroços de cajá (YM), fruta tropical e abundante (TIBURSKI *et al.*, 2011), e depois ativado com KOH, a 500 °C. Uma capacidade superior de adsorção de CO<sub>2</sub> (4,2% a

40°C) e seletividade (92%) foi determinada por análise termogravimétrica, utilizando misturas binárias de CO<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> (10% de CO<sub>2</sub> / 90% de N<sub>2</sub>). Por comparação, a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> foi maior em carvões ativados derivados de caroços de cajá (YM) do que em carvões preparados com base em resíduos de coco ativados a 800°C (de 2,7% a 25°C) (RASHIDI *et al.*, 2014), mesmo numa concentração mais elevada de CO<sub>2</sub> (20% CO<sub>2</sub> / 80% de N<sub>2</sub>). Além disso, os carvões ativados obtidos a partir de YM mostraram capacidade de adsorção estável durante 10 ciclos de adsorção a 40°C, num processo de TSA.

No entanto, o processo PSA é amplamente utilizado na indústria de modo que uma investigação sobre os efeitos precisos de pressão sobre as propriedades de adsorção é necessária, a fim de proporcionar a produção de adsorventes adequados. Por exemplo, Deng (2014) relatou a preparação de carvões derivados de casca de nozes, ativados com KOH e elevada capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> a 0 e 25°C (7,7 mmol g<sup>-1</sup> e 5,0 mmol g<sup>-1</sup>, respectivamente, à pressão ambiente), em um processo de PSA.

Assim, o presente trabalho foi realizado com o intuito de avaliar melhor o potencial dos caroços de cajá como matérias-primas para a produção de valiosos adsorventes de CO<sub>2</sub> para unidades de PSA. Os dados de adsorção e cinéticos foram obtidos a 55 - 75 °C e relacionados com a distribuição, homogeneidade dos poros, além da natureza gráfica. A reutilização dos adsorventes foi avaliada sob pressões moderadas, a fim de aproximar as condições práticas de captura de CO<sub>2</sub> a partir de fluxos de pós-combustão (GRAY *et al.*, 2008; SANGCHOOM e MOKAYA, 2015).



## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 MATERIAIS

Os caroços de cajá foram coletados em uma fábrica de suco de frutas localizada no estado da Bahia, no Brasil, e foram previamente caracterizados de acordo com os métodos ASTM (E1757, D2867, D5832, E1755). Os caroços foram secos durante 24 horas num forno de circulação de ar a 110°C; moídos num moinho de facas (Tecnal - ET-680); peneirados (80-100 mesh) e, em seguida, pirolisado sob uma vazão volumétrica de N<sub>2</sub> (150 mL min<sup>-1</sup>) num reator de aço inoxidável (DI - 5 cm), colocado na vertical dentro de um forno tubular (EDG - FT-HI), a uma razão de aquecimento de 3°C min<sup>-1</sup>. Dois grupos de materiais foram preparados e designados por:

BP - Biomassa pirolisados a 500°C (BP5) e 700°C (BP7) durante 3 h.

CAK - Carvão ativado com KOH. A biomassa foi previamente pirolisadas a 400°C durante 4 horas e subsequentemente impregnado com uma solução saturada de hidróxido de potássio 1 mL g<sup>-1</sup> de carvão, sob vigorosa agitação durante 2 h a 60°C. Em seguida, as amostras foram secas durante 24 horas num forno de circulação de ar a 120°C; logo depois, desaglomeradas, peneirado (100-150 mesh) e pirolisadas novamente a 500°C (CAK5) e 700°C (CAK7) por 3h. Os carvões ativados resultantes foram lavados com água deionizada quente e fria alternadamente, até um pH ≈7,0 , de modo a limpar ao máximo a superfície, provocando a lixiviação do KOH. Finalmente, os carvões ativados foram secos a 105°C durante 24 horas para remover a umidade.

### 2.2 CARACTERIZAÇÃO

A natureza gráfica das amostras foi avaliada por difração de raios-X, utilizando um difratômetro da Shimadzu, XRD 6000, operando com uma radiação monocromática CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), a uma voltagem de 40 kV, corrente de 30 mA,

com uma radiação monocromática. O ângulo de difração variou na faixa  $2\theta = 5-80^\circ$ , com intervalos de  $0,5^\circ \text{min}^{-1}$  e 2,4s integração. Foram utilizadas as seguintes fendas: na divergência, fenda = 1,0 (deg), na dispersão, fenda = 1,0 (deg) e na recepção uma fenda = 0,3 (mm). O espaçamento interlamelar dos cristalitos ( $d_{002}$ ) foi calculado usando a equação de Bragg (Equação 5-1). A altura de empilhamento das lamelas,  $L_c$ , foi determinada a partir da largura a meia altura do pico de difração, utilizando a equação de Scherrer (Equação 5-2) e o fator de forma  $K = 0,9$  (Fator que representa a forma do cristalito) foi utilizada para o cálculo de  $L_c$  (FENG *et al.*, 2003).

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

Onde;

$\lambda$  - é o comprimento de onda da radiação da fonte de raios-X

$\theta$  - é o ângulo de difração ao redor do máximo da posição do pico em  $2\theta = 23^\circ$

**Equação 5-1** - Equação de Bragg

$$L_c = \frac{K\lambda}{B \cos \theta}$$

Onde;

$B$  - é a largura a meia altura do pico de difração em radianos

$K$  - é o fator de forma

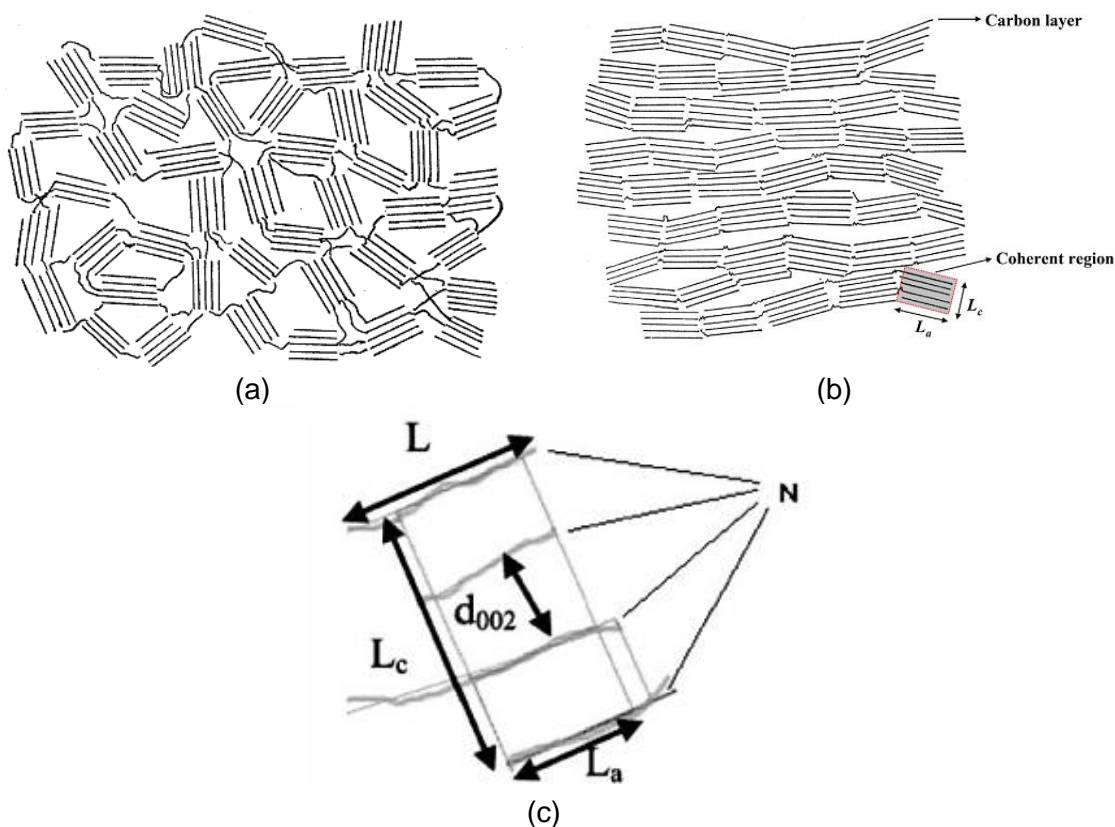
$\lambda$  - é o comprimento de onda da radiação da fonte de raios-X

**Equação 5-2** - Equação de Scherrer utilizada para cálculo dos parâmetros dos cristalitos.

A Figura 5-1 mostra uma representação da organização das estruturas carbonáceas em um grão de carvão amorfo e cristalino. Os carvões amorfos apresentam uma desorganização dos cristalitos (domínios/regiões coerentes), com um sistema de cristalitos fortemente reticulados e orientados aleatoriamente; resultando em grandes espaços, dando origem a uma grande porosidade, Figura 5-1a. A cristalização da estrutura amorfa, normalmente requer elevadas temperaturas provocando a quebra da reticulação e migração gradual dos cristalitos quase

paralelos para posições verdadeiramente paralelas. Essa movimentação contribui para o crescimento do cristalito e eliminação progressiva dos espaços entre os cristalitos, reduzindo a porosidade (Franklin, R. E., 1951), conforme a Figura 5-1 b.

Cada grão é formado por vários pequenos cristalitos/regiões coerentes, que podem ser caracterizados por  $L_a$  e  $L_c$  e o número de camadas empilhadas por cristalito/regiões coerentes (FRANKLIN, 1951; LILLO-RÓDENASA *et al.*, 2004). Para este trabalho o comprimento  $L_a$  não foi utilizado.



**Figura 5-1** - Representação esquemática da estrutura dentro de um grão de carvão (FRANKLIN, 1951 e LILLO-RÓDENASA *et al.*, 2004): (a) Estrutura desorganizada. (b) Estrutura gráfitica. (c) Cristalito/região coerente caracterizada por  $L_a$ ,  $L_c$  e  $d_{002}$ .

Os espectros Raman foram coletados em um espectrômetro Raman da Jasco NRS-5100. As micrografias foram coletadas utilizando um equipamento MEV - Hitachi S-3400N, sem metalização das amostras. O teor de potássio das cinzas foi medido num espectrômetro Shimadzu EDX-720, utilizando curvas de calibração.

As propriedades texturais foram medidas em um equipamento da Micromeritics - ASAP 2020, numa faixa de pressão de  $10^{-6} < P/P_0 < 0,99$ . Antes das análises, a superfície da amostra foi desgaseificada durante 10 horas a  $350^{\circ}\text{C}$  e  $4,0 \mu\text{mHg}$  de

vácuo. A área superficial BET foi avaliada pelo método multiponto de adsorção de nitrogênio na faixa de  $0,05 < P/P_0 < 0,2$  e a área superficial de microporos foi calculada utilizando a equação de Dubinin-Astakhov (DA). A distribuição de tamanho de poro (PSD) foi calculada usando a teoria do funcional de densidade com correção não local (NLDFT), para poros em forma de fenda.

### 2.2.1 Isotermas de adsorção de CO<sub>2</sub>

A capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> a baixa pressão foi medida utilizando o equipamento da Micromeritics ASAP 2020, usando CO<sub>2</sub> de alta pureza (AGA, 99,99%), na faixa de pressão de 0,01-1,0 bar. A metodologia utilizada foi proposta pela Micromeritics (Nota de Aplicação 136, Micromeritics Instrument Corporation, 2016), que consiste, resumidamente, na dosagem de 1,0 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> de adsorbato a baixa pressão absoluta (tolerância de 5%), com um tempo de equilíbrio de 45 segundos. Os resultados foram obtidos diretamente do software de controle do equipamento, a versão V4.03. As isotermas de adsorção foram obtidas a 0, 25, 50 e 75 °C, utilizando banho ultra-termostático (QUIMIS- Q214S2), para a temperatura de 0°C foi empregado uma solução arrefecimento de água/etanol. Antes dos ensaios de adsorção, as amostras foram desgaseificadas a uma taxa de 5 mmHg s<sup>-1</sup> até 10 µmHg, a 40 °C durante 20 minutos. Em seguida, a temperatura foi elevada para 350 °C a uma razão de aquecimento  $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , sob um vácuo de 3 µmHg e mantida a esta condição durante 10 horas. A quantidade adsorvida foi medida em mmol g<sup>-1</sup> e cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> STP, para facilitar a comparação dos resultados com a literatura. O calor liberado na adsorção foi calculado utilizando a equação de Clausius-Clapeyron (Equação 5-3). Os valores de pressão foram coletados em vários pontos da curva de adsorção com a mesma cobertura (quantidade adsorvida).

**Equação 5-3** - Equação de Clausius-Clapeyron.

$$\frac{(T2 - T1)Q_{st}}{RT1T2} = Ln \frac{P2}{P1}$$

Onde;

T1 – Temperatura de 0°C

T2 - Temperatura de 25°C

P1 e P2 - pressões de CO<sub>2</sub> nas temperaturas T1 e T2 respectivamente

R - Constante universal dos gases perfeitos (8,314 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>)

### **2.2.2 Ciclos de adsorção de CO<sub>2</sub>**

A regeneração de carvões ativados foi estudada durante 10 ciclos de adsorção de CO<sub>2</sub>, através da modulação da pressão de adsorção e a evacuação do leito para 0,01 bar após cada ciclo (LI e MA. *et al.*, 2015). Antes do primeiro ciclo, o adsorvente foi desgaseificada durante 10 horas a 350°C e 3 mmHg, utilizando o mesmo equipamento do ensaio de adsorção.

### **2.2.3 Influência da temperatura e concentração de CO<sub>2</sub> na capacidade e adsorção.**

A avaliação da capacidade de adsorção em função da temperatura e concentração de CO<sub>2</sub> foi realizada num equipamento de análise térmica simultânea - TG-DTA, DTG-60H Shimadzu. Antes da análise, a amostra (≈ 10 mg) foi aquecida a uma razão de β = 10°C min<sup>-1</sup> até 200°C sob um fluxo de nitrogênio (100 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) durante 30 minutos. Em seguida, a temperatura foi reduzida para 25°C e a composição do gás foi alterada para conter 50, 20 ou 10% de CO<sub>2</sub> em atmosfera de nitrogênio, com um fluxo total de 100 mL min<sup>-1</sup>. Após 30 min, a temperatura foi alterada para 40, 50, 75 e 100°C a uma razão de aquecimento β = 5°C min<sup>-1</sup>, mantendo-se durante 30 minutos em cada nível de patamar.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS CARVÕES ATIVADOS - ESTUDOS DRX E RAMAN

Os difratogramas de raios-X são apresentados na Figura 5-2a. A presença de dois halos, em torno  $2\theta = 23$  e  $42^\circ$ , é atribuída a estrutura gráfica nos planos de difração 002 e 100, respectivamente (CAI *et al.*, 2014), indicando que os carvões ativados são essencialmente amorfos. Usando a equação de Bragg-Scherrer, os espaçamentos interlamelar entre os planos aromáticos ( $d_{002}$ ) e a altura de empilhamento do cristalito ( $L_c$ ) foram calculados. O espaço esperado entre as lamelas ( $d_{002}$ ) para um carvão gráfico é  $3,35 \text{ \AA}$ , de modo que os valores mais elevados  $d_{002}$  foram interpretados como uma indicação de um menor grau de organização (LI *et al.*, 2014). O aumento da temperatura de pirólise dos carvões de  $500$  para  $700^\circ\text{C}$  afetou fortemente a organização das folhas de grafêno nos carvões ativados, causando um deslocamento do máximo da reflexão correspondente à difração (002) para posições angulares menores, com um alargamento simultâneo destes halos. Este deslocamento indicou um aumento da distância ( $d_{002}$ ) entre as camadas aromáticas, com uma redução na altura de empilhamento do cristalito ( $L_c$ ). A redução desses parâmetros favorece a desorganização da estrutura gráfica (LILLO-RÓDENASA *et al.*, 2004), indicando também, forte relação entre estes parâmetros com a temperatura, como mostrado adicionalmente por espectroscopia Raman.

Outra característica importante é o número de camadas empilhadas por cristalito. Observou-se que o número de camadas claramente reduziu com o aumento da temperatura no precursor carbonoso (de  $1,67$  para  $1,10$ ) e nos materiais ativados (de  $1,30$  para  $1,77$ ), quando a temperatura variou  $500$ - $700^\circ\text{C}$ , respectivamente. A redução do número de camadas empilhadas por cristalito/domínio favoreceu também o aumento da área superficial. A desordem estrutural foi mais evidente a  $700^\circ\text{C}$ , devido à redução mais intensa da altura de empilhamento do cristalito ( $L_c$ ) e a presença de cristalitos mal empilhados, como

relatado por Zhang *et al.*, 2013. Estas observações foram igualmente relacionadas com defeitos estruturais provocados pelas interações da superfície da biomassa com o potássio, o qual foi usado para a ativação em adição à quantidade originalmente presente na biomassa, tal como indicado pelos resultados de EDX, Tabela 5-1.

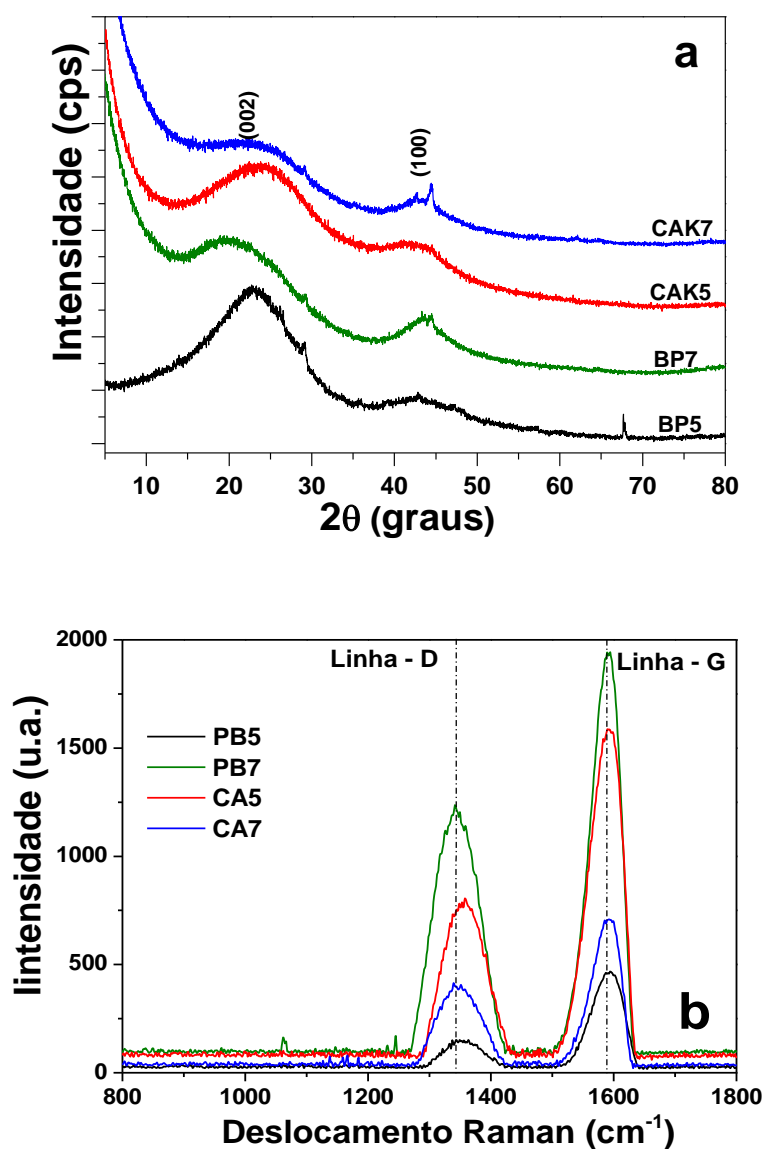
**Tabela 5-1** - Análise aproximada dos carvões e composição de potássio nas cinzas.

Elementos	Concentração (%)			
	BP5	BP7	CAK5	CAK7
C <sup>a</sup>	94,52	96,42	96,97	95,13
Cinzas <sup>a</sup>	5,48	3,58	3,03	4,87
K <sup>b</sup>	5,64	4,80	5,48	2,11

a – Carbono fixo e cinzas (% base seca). ASTM D3172 – 13 Prática padrão para a análise imediata de carvão e coque.

b – Análise quantitativa por EDX.

Os espectros Raman de primeira ordem dos carvões ativados são mostrados na Figura. 5-2b. A banda D é atribuída à presença de estruturas desordenadas, tais como a estrutura não cristalina e nanotubos de carbono defeituosos, sendo observada em torno de 1331 cm<sup>-1</sup>. A banda G de alta frequência é encontrada em 1587 cm<sup>-1</sup> sendo designada para uma composição perfeita de nanotubos altamente ordenados. A relação entre as intensidades das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ) indica o grau de grafitação do material, de tal modo que o grau de grafitação é maior quando  $I_D/I_G$  se aproxima de zero (BELIN e EPRON, 2005). Assim, as proporções  $I_D/I_G$  foram determinadas a partir da Figura 5-2b, e os valores correspondentes são apresentados na Tabela 5-2. Em geral, a grafitação dos carvões ativados diminuiu com o aumento da temperatura de pirólise de 500 para 700 °C, e os valores mais elevados de  $I_D/I_G$  a 700 °C confirmaram os pressupostos anteriormente observados pelos resultados de DRX.



**Figura 5-2** - (a) Espectros Raman (de primeira ordem) dos carvões ativados. (b) difratogramas dos carvões ativados, preparadas sob diferentes condições.

**Tabela 5-2** - Resultados das análises de XRD e Raman para os carvões ativados

Carvão	<sup>a</sup> Angulo (deg)	<sup>b</sup> $d_{002}$ (Å)	<sup>c</sup> Lc (Å)	<sup>d</sup> N	<sup>e</sup> $I_D/I_G$
PB5	23,02	3,86	6,45	1,67	0,32
PB7	17,76	4,49	4,92	1,10	0,63
CAK5	23,70	3,75	6,65	1,77	0,47
CAK7	20,08	4,42	4,54	1,03	0,60

a Ângulo C (002) (deg)

b Valores médios do espaçamento interlamelar ( $d_{002}$ ) calculado usando a equação de Bragg.

c Altura de empilhamento do cristalito (Lc) calculada utilizando a equação de Scherrer.

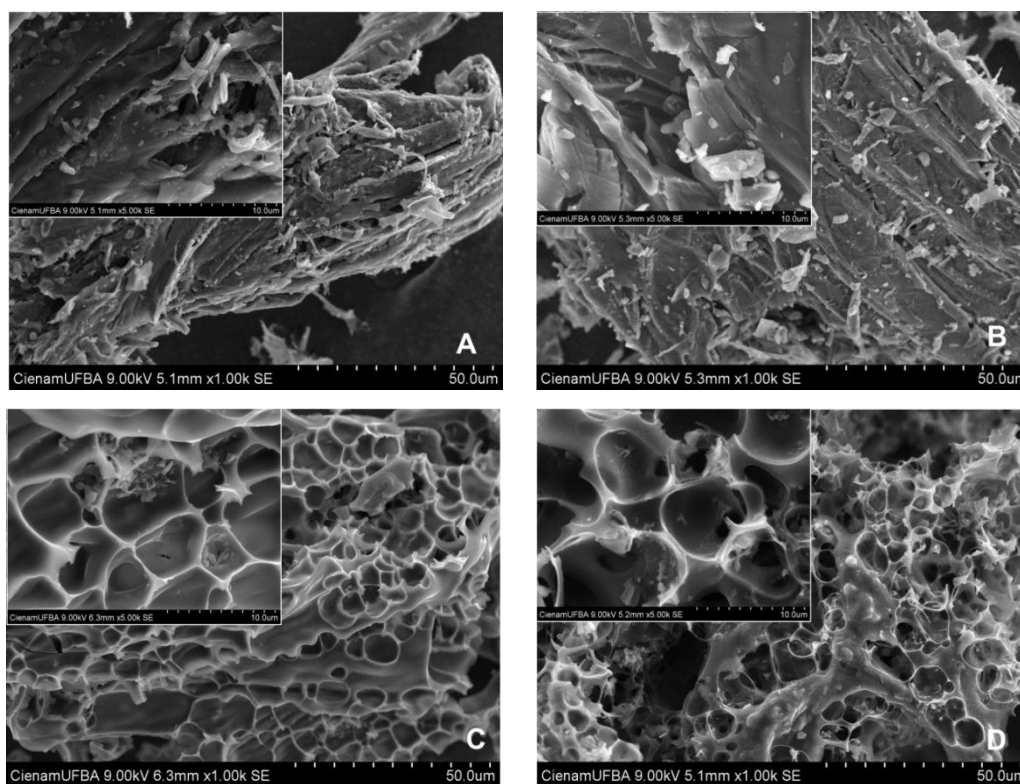
d Número de planos grafênicos por cristalito foi calculado utilizando a seguinte formula  $N = Lc/d_{002}$ .

e Parâmetro da análise de Raman de primeira ordem, razão  $I_D/I_G$ .



### 3.2 MICROGRAFIAS DOS CARVÕES

As micrografias dos carbonos são mostradas na Figura 5-3. A pirólise da biomassa produziu um carvão denso, BP, com grandes rugosidades e uma superfície lisa. Nenhuma alteração morfológica significativa foi observada com o aumento da temperatura de pirólise para 700 °C. A ativação com KOH a 500 ° C (CAK5) causou alterações significativas na morfologia do carvão, formando muitos pequenos poros com grande profundidade. A formação destes poros foi atribuída à oxidação de carbono a carbonato de potássio, que se degrada em dióxido de carbono e de potássio elementar (LI *et al.*, 2013). O aumento da temperatura de pirólise para 700 °C (CAK7) maximiza o processo de oxidação, formando poros largos e profundos e, finalmente, um material esponjoso.



**Figura 5-3** - Micrografias de MEV dos carvões ativados com magnificação de 1K (quadro interno) e 5K: (a) BP5, (b) BP7, (c) CAK5 e (d) CAK7.

### 3.3 ANÁLISE ESTRUTURAL

As isotermas de adsorção de nitrogênio dos precursores (BP) e carvões ativados (CAK) são mostradas na Figura 5-4a. Esses materiais exibiram isotermas do tipo I, característico de materiais essencialmente microporosos, de acordo com a classificação IUPAC. A ativação da biomassa pirolisada com KOH promoveu o desenvolvimento da estrutura microporosa e um grande aumento da área dos microporos, tal como indicado na Tabela 5-3. A isoterma coletada para a amostra CAK7 apresentou uma inflexão suave entre  $P/P_0 = 0,0-0,4$ , devido à presença de poros maiores que o diâmetro médio do adsorbato, retardando assim a formação da monocamada. Este aumento da largura dos poros foi atribuído ao progresso da oxidação da estrutura carbonácea causada pelo potássio, com o aumento da temperatura para 700°C. Desta forma, o aumento da temperatura de ativação, de 500 para 700°C conduziu a uma melhoria significativa da estrutura microporosa, aumentando a área BET da mostra CAK, de 1384 para 2290  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  e o volume de poro total de 0,6260 para 1,1873  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ .

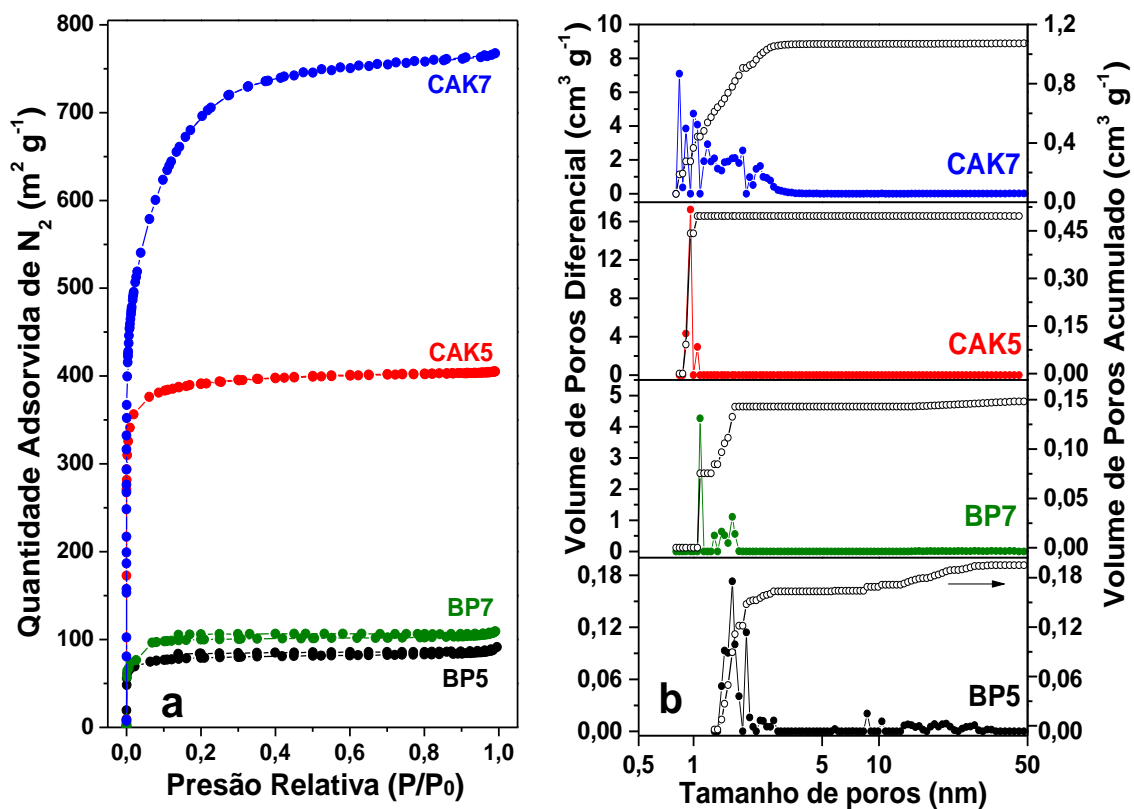
A distribuição do tamanho de poros foi calculada utilizando o método NLDFT para o modelo de poros de fenda, permitindo a avaliação da distribuição de microporos na faixa ( $<2 \text{ nm}$ ) e de mesoporos ( $2 \text{ nm} < x < 50 \text{ nm}$ ). Os microporos ainda podem ser divididos em ultra-microporos ( $<0,7 \text{ nm}$ ) e super-microporos ( $0,7$  para  $1,0 \text{ nm}$ ), de acordo com a classificação da IUPAC (LASTOSKIE *et al.*, 1993). Neste trabalho, para melhor caracterizar a distribuição dos poros, a faixa de microporos foi dividida em microporo1 (mic1 -  $1,0 - 1,5 \text{ nm}$ ) e microporo2 (mic2 -  $1,5 - 2 \text{ nm}$ ). Estes resultados são mostrados na Tabela 5-3 e na Figura. 5-4b.

A investigação sobre a organização da estrutura porosa foi realizada utilizando o expoente (n) da equação de Dubinin-Astakhov, que indica o grau de heterogeneidade de um sistema de microporos (BANSAL e GOYAL, 2005). O valor de (n) para os adsorventes carbonáceos é normalmente encontrado na faixa de  $1 - 4$ ,  $n > 2$  para peneiras carbônicas moleculares ou de sólidos carbonáceos com microporos homogêneos, de modo que quanto mais estreito o intervalo de tamanho de microporos, mais homogênea será a distribuição. Por outro lado,  $n < 2$  é atribuído a uma distribuição heterogênea de microporos (MATTSON e MARCK, 1971).

A biomassa pirolisada a 500 °C (BP5) mostrou a concentração de poros na faixa dos microporos (mic1), que corresponde a 0,0972 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> (87,4%) do volume de poros, enquanto que 0,0037 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> (3,3%) do volume de poro correspondeu aos mesoporos. Por outro lado, 0,1057 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> (71,4%) do volume de poro da amostra BP7, esta exclusivamente na faixa de microporos entre 1-1,5 nm (mic1), com uma largura de pico mais estreita (pico mais intenso) quando comprado com BP5. A heterogeneidade da estrutura porosa diminuiu com o aumento da temperatura de 500-700 °C, tal como observado pelo aumento do expoente Dubinin-Astakhov (1,24-1,75).

A ativação com hidróxido de potássio (CAK) produziu carvões com elevada área de microporos (CAK5 = 1523 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, CAK7 = 2731 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), devido à oxidação (LI *et al.*, 2013) e vaporização das espécies de potássio superficial, quebrando as estruturas gráficas (LEE e PARK, 2013) promovendo a formação de poros em fenda. Entre todas as amostras, o carvão ativado a 500 °C (CAK5) mostrou o maior volume de poro atribuído aos super-microporos (0,4418 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> - 89,0%), que corresponde a uma distribuição de tamanho de poro altamente homogênea, tal como indicado pelo expoente da equação de Dubinin-Astakhov,  $n = 2,20$ . Após a ativação a 700 °C (CAK7), o volume de poro designado para mic1 (0,85-1,0 nm) diminuiu para 0,3661 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> com a formação de pequenos mesoporos (2 - 4 nm), o que corresponde a 0,1484 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> (13,8%) do volume de poros. Este fato foi relacionado com a intensificação da oxidação de carbono a carbonato de potássio, resultando na diminuição da intensidade dos picos na distribuição de poros (LI *et al.*, 2013), que conduz ao alargamento dos poros e uma distribuição de tamanho de poro mais heterogênea, como seria de esperar pelo valor de  $n = 1,00$ .

As mudanças estruturais leves, observada por DRX, contrastam fortemente com o desenvolvimento da área de superfície e volume de poros, particularmente para CAK7. O acesso aos microporos bloqueados, que foram formados por camadas pequenas e distorcidas em estruturas amorfas ou desordenados (LILLO-RÓDENASA *et al.*, 2004), pode ter sido removido através da ativação com hidróxido de potássio em 700 °C, consumindo o carbono e reduzindo o estrangulamento dos poros (LILLO-RÓDENASA *et al.*, 2004; Li *et al.*, 2013).



**Figura 5-4** - (a) Isothermas de adsorção-dessorção de nitrogênio sobre os carvões ativados a -196 °C (b) Distribuição de tamanho de poros por NLDFT e volume de poros acumulado.

**Tabela 5-3 - Propriedade textural e calor isostérico.**

Carvão	<sup>a</sup> S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	<sup>b</sup> S <sub>mic</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	<sup>c</sup> S <sub>Langmuir</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	<sup>d</sup> V <sub>t</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	<sup>e</sup> Volume de poro cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> e (%)					<sup>f</sup> n	<sup>g</sup> Slope	<sup>h</sup> CO <sub>2</sub> ΔH <sub>ads</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> )
					V <sub>Smic</sub> (0,85-1,0 nm)	V <sub>mic1</sub> (1.0-1.5 nm)	V <sub>mic2</sub> (1.5-2 nm)	V <sub>total</sub> micro	V <sub>meso</sub> (2-50 nm)			
PB5	252	340	353	0,1362	—	0,0972 (87,4)	0,0104 (9,3)	0,1076 (97,7)	0,0037(3,3)	1,24	-6,03	38,38
PB7	358	349	444	0,1668	—	0,1057 (71,4)	0,0372 (25,1)	0,1429 (96,5)	0,0052(3,5)	1,75	-1,14	21,08
CAK5	1384	1523	1674	0,6260	0,4418 (89,0)	0,0545 (11,0)	—	0,4964 (100,0)	—	2,25	-1,11	26,84
CAK7	2290	2731	3336	1,1873	0,3661 (34,1)	0,3328 (31,0)	0,2255 (21,0)	0,9245 (86,2)	0,1484(13,8)	1,00	-1,42	23,14

a S<sub>BET</sub>, área superficial calculada pela equação de B.E.T. na pressão P/P0 = 0,05-0,2.

b S<sub>mic</sub>, área superficial de microporos calculada por pelo método DA.

c S<sub>Langmuir</sub>, área superficial de Langmuir.

d V<sub>total</sub>, volume total poros estimado pela quantidade adsorvida na pressão P/P0 = 0,99.

e Distribuição de volume de poros calculada pelo método NLDFT utilizando o modelo de poros em fenda.

f Expoente da equação de Dubinin - Astakhov.

g Slope da equação linearizada do calor isostérico.

h Em 0,2 mmol g<sup>-1</sup>.

### 3.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub>

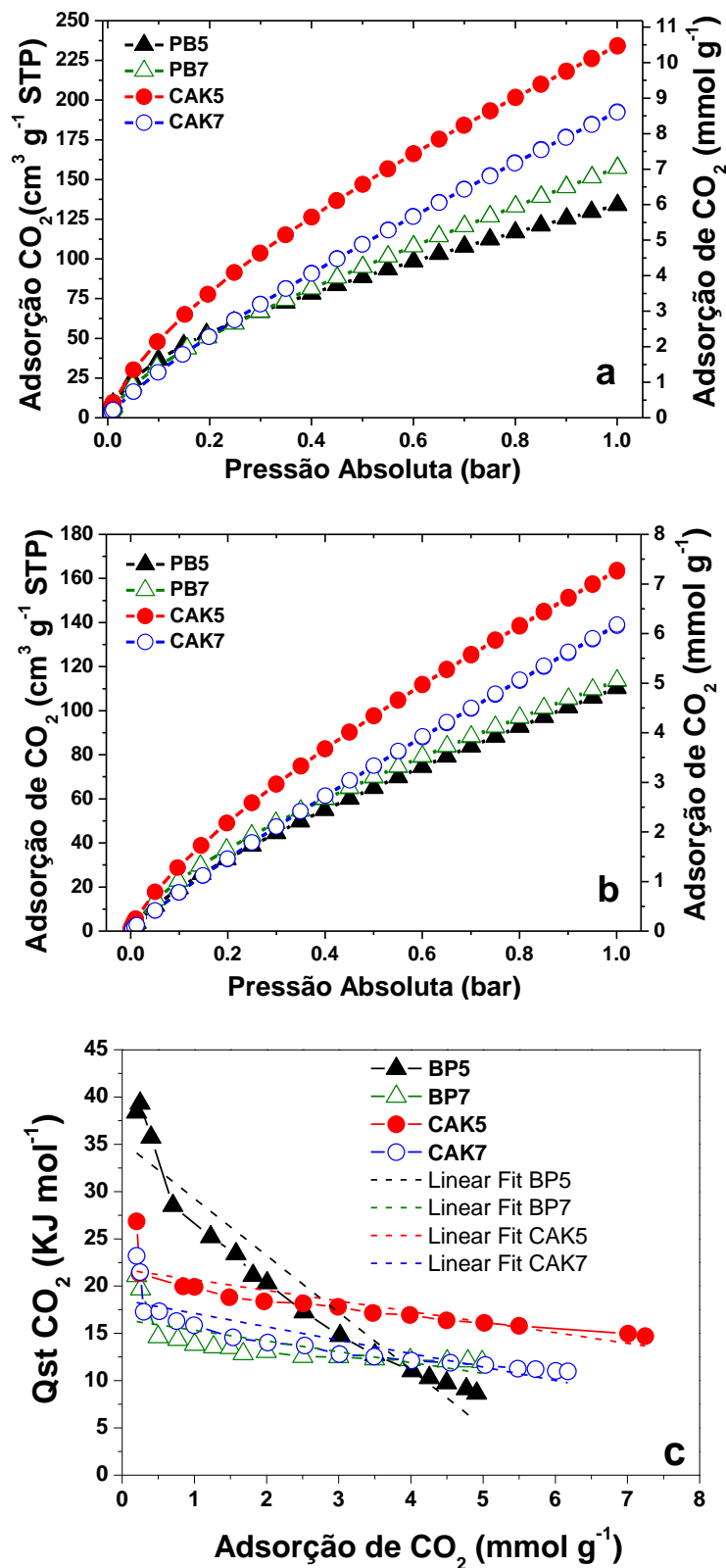
#### 3 4.1. Adsorção de CO<sub>2</sub>

As isotermas de adsorção de CO<sub>2</sub> foram coletadas a 0,01-1,0 bar, como mostrado na Figura 5-5a. A amostra CAK5 exibiu uma adsorção superior de CO<sub>2</sub> (10,5 mmol g<sup>-1</sup>) a 0 °C, devido à maior concentração de poros na faixa de 0,85-1,0 nm, correspondendo a 0,4418 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> ou 89,0% do volume total dos poros. Como mostrado em trabalho anterior (FIUZA Jr. *et al.*, 2015), os poros na faixa de tamanho de 0,85-1,0 nm têm sido considerados uma característica chave, que influencia a adsorção de CO<sub>2</sub> em baixas pressões.

O aumento da área superficial na amostra CAK7 não provocou um aumento na adsorção de CO<sub>2</sub> (8,6 mmol g<sup>-1</sup>), devido à mudança da distribuição de tamanho de poro para a faixa de mesoporos, diminuindo assim a quantidade de poros na faixa de 0,85-1,0 nm. O progresso da ativação com o aumento da temperatura produziu alguns grandes microporos e pequenos mesoporos na estrutura carbonácea, estes são menos adequados para a interação entre o adsorbato e as paredes dos poros, como relatado por CAI *et al.*, 2014.

Os precursores (PB) não apresentaram super-microporos, porém, poros um pouco maiores também contribuíram para a adsorção de CO<sub>2</sub>. Assim, 7,0 mmol g<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub> foi adsorvido pela amostra PB7 que apresentou (0,1057 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> na faixa de 1,0 - 1,5 microporos nm), enquanto PB5 (0,0972 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> na faixa de 1,0 - 1,5 microporos nm) adsorveu 5,8 mmol g<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub> a 1 bar. O aumento da temperatura de pirólise levou à abertura da estrutura, favorecendo a poros maiores ao invés dos super-microporos, como observado para as amostras ativadas.

Como esperado, o aumento da temperatura de equilíbrio de adsorção de 0 a 25°C (Figura 5-5a e b, respectivamente) diminuiu a capacidade de adsorção das amostras, isso porque a adsorção de CO<sub>2</sub> é um processo exotérmico. Apesar disso, a capacidade de adsorção diminuiu na mesma sequência, sugerindo que o sistema poroso atua de forma semelhante nas diferentes temperaturas.



**Figura 5-5** - Adsorção de CO<sub>2</sub> sobre os carvões ativados, a uma pressão máxima de 1 bar. (a) 0 °C, (b) 25 °C e (c) Calor isostérico calculado utilizando a equação de Clausius-Clapeyron para diferentes temperaturas de adsorção (0 e 25 °C) e a mesma cobertura e o ajuste linear das curvas de calor isostérico.

A Figura 5-5c mostra o calor isostérico de adsorção dos carvões, variando a cobertura/quantidade adsorvida entre 0,2 - 4,8 mmol g<sup>-1</sup>. O calor isostérico foi calculado usando a equação de Clapeyron-Clausius e os dados de adsorção a temperaturas diferentes para o mesmo grau de cobertura. O calor isostérico de adsorção é uma medida da interação entre o adsorvente e adsorbato, que podem ser relacionadas com a heterogeneidade energética de superfície e é um indicador da regenerabilidade de um adsorvente (CAI, *et al.*, 2014). Os calores de adsorção apresentados na Tabela 5-3 estão próximos dos valores reportados anteriormente para adsorção de CO<sub>2</sub> em carvões microporosos (NING *et al.*, 2012; SETHIA e SAYARI, 2015) e também indica uma fácil regeneração. Os resultados mostram que o calor de adsorção foi muito maior a uma baixa cobertura e diminuíram com o aumento de cobertura. Isto foi atribuído à adsorção em super-microporos seguido de preenchimento de poros com diâmetros maiores, representando, assim, a heterogeneidade da superfície do carvão (SETHIA e SAYARI, 2015), que pode ser avaliada utilizando o slope da equação do ajuste linear para os dados de Q<sub>ST</sub>. Quanto menor é a inclinação, mais homogênea é a superfície porosa. Estes dados (Tabela 5-3) indicam que BP5 tinha uma superfície porosa mais heterogênea que BP7 enquanto CAK7 foi mais heterogêneo do que o CAK5. Estes resultados foram confirmados pelo expoente da equação Dubinin - Astakhov, como discutido anteriormente.

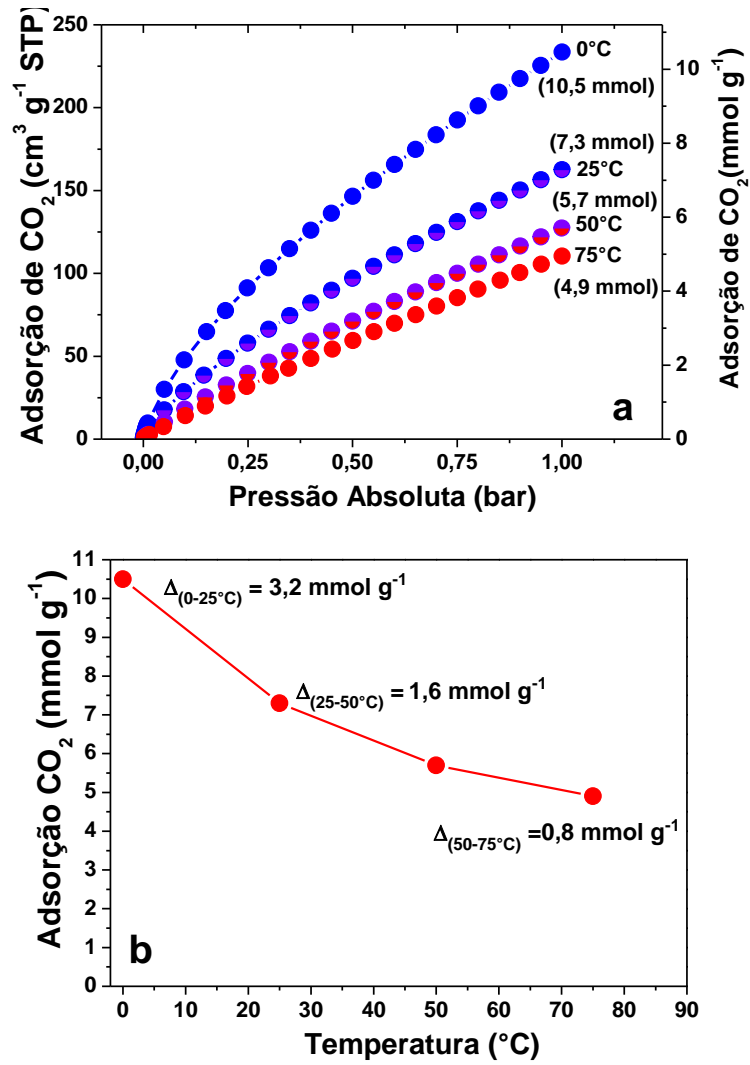
Amostra CAK5 apresentou a maior capacidade de armazenamento de CO<sub>2</sub>, ou seja, 10,5 mmol g<sup>-1</sup> a 0°C e 7,3 mmol g<sup>-1</sup> de 25°C, que são mais elevados do que os resultados recentemente publicados por Deng *et al.*, 2014 para a adsorção de CO<sub>2</sub> em carvões ativados derivada da casca da noz de pinho, como mostrado na Tabela 5-4.



**Tabela 5-4** - Adsorção de CO<sub>2</sub> em alguns carvões preparados a partir de biomassa e citados na literatura.

Precursor	Agente ativante	Adsorção de CO <sub>2</sub> em 1 bar (mmol g <sup>-1</sup> )	Referências
Casca de nozes	KOH	7,7 (0 °C) / 5,0 (25 °C)	DENG <i>et al.</i> 2014
Casa de semente de manga	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3,3 (0 °C) / 1,2(30 °C)	MUNUSAMYA, <i>et al.</i> 2015
Casca de Palma	KOH	6,3 (0 °C) / 4,4 (25 °C)	ELLO <i>et al.</i> , 2013
Serragem	KOH	6,1 (0 °C) / 4,8 (25 °C)	SEVILLA M. e FUERTES, 2011
Casca de arroz	KOH	6,2 (0 °C) / 3,71 (25 °C)	LI and MA. <i>et al.</i> , 2015
Resíduo de lignina	KOH	7,4 (0 °C) / 4,6 (25 °C)	SANGCHOOM e MOKAYA, 2015
Casca do fruto da Palma	KOH	5,2 (0 °C) 3,7 (25 °C) / 2,3 (50 °C)	PARSHETTI <i>et al.</i> , 2015
Gelatina	KOH	7,5 (0 °C) / 3,8 (25 °C)	ALABADI <i>et al.</i> , 2015
Casca de amendoim		6,8 (0 °C)	LI e LI. <i>et al.</i> , 2015
Caroços de cajá	KOH	10,5 (0 °C) / 7,3 (25 °C)	Este trabalho

A captura industrial de CO<sub>2</sub> em gases de pós-combustão requer temperaturas de operação, tais como 65-75°C e uma capacidade de adsorção mínima de 2,0 mmol g<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub> (SANGCHOOM E MOKAYA, 2015; GRAY *et al.*, 2008). Então, isotermas de adsorção sobre CAK5 foram coletadas entre 0-75°C, Figura 5-6a. A quantidade de CO<sub>2</sub> adsorvido foi reduzida com o aumento de temperatura de 0 para 75°C, correspondendo a uma diminuição da capacidade de adsorção de 10,5 para 4,9 mmol g<sup>-1</sup>, respectivamente. Apesar disso, a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> da CAK5, a 75°C foi maior do que o valor necessário para a utilização como um adsorvente de gás de pós-combustão. Além disso, como mostrado na Figura 6b, a diminuição de capacidade de adsorção foi mais significativa com o aumento da temperatura no intervalo de temperatura mais baixa, indicando que a adsorção de CO<sub>2</sub> ocorreu principalmente por adsorção física. Isto também foi evidenciado pela análise dos ciclos de adsorção realizados a 75°C, mostrado na Figura 5-7. Após 10 ciclos, a capacidade de adsorção não apresentou perdas significativas, cada ciclo consistiu de uma etapa de adsorção seguindo-se uma etapa de dessorção a 0,01 mbar. Resultados semelhantes foram relatados por PARSHETTI *et al.*, 2015 após 10 ciclos de adsorção de CO<sub>2</sub> em carvões ativados derivados da fruta da palma, porém a 25°C.



**Figura 5-6** - Capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> do carvão CAK5 entre 0-75°C a 1bar: (a) isothermas de adsorção (b) adsorção de CO<sub>2</sub> uma função da temperatura

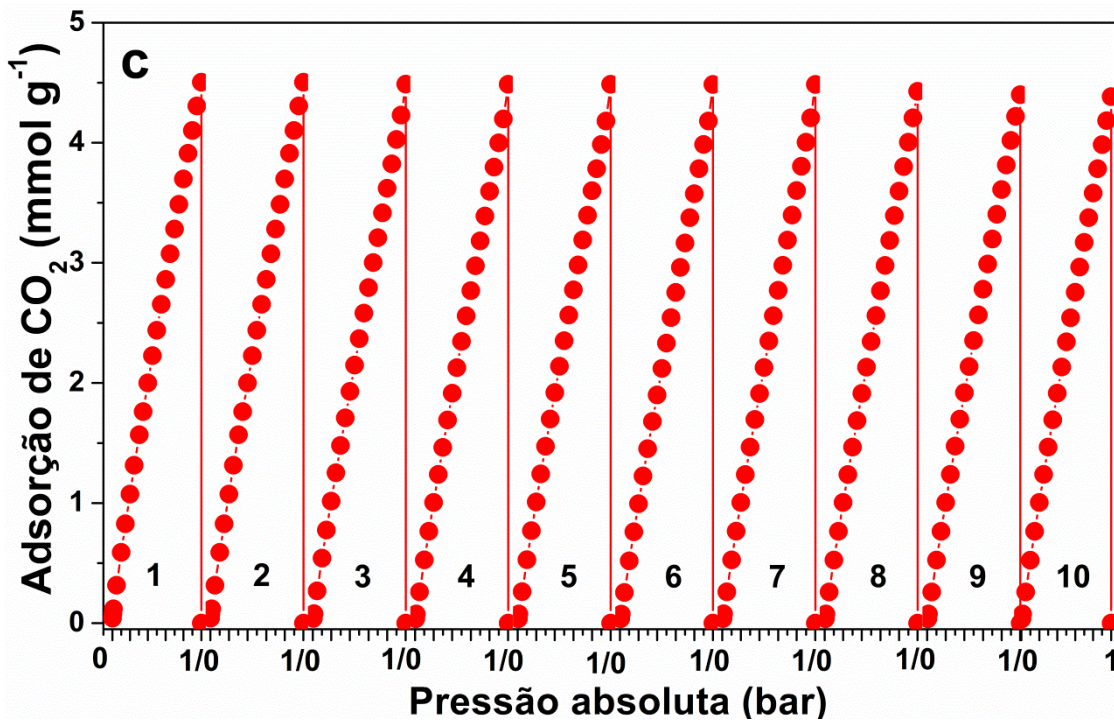


Figura 5-7 - Adsorção - dessorção de CO<sub>2</sub> sobre o carvão CAK5, em 75 °C e 1 bar.

A cinética de adsorção de CO<sub>2</sub> sobre os carvões derivados dos caroços de cajá foi avaliada utilizando as formas linearizadas da equação de Langmuir, Freundlich e Temkin e os parâmetros cinéticos foram apresentados na Tabela 5-5. A partir dos dados de regressão linear ( $r^2$ ), verificou-se que o modelo de Freundlich foi o melhor que se ajustou aos dados de adsorção de CO<sub>2</sub> em baixa pressão, com  $r^2 > 0.999$ , resultados semelhantes foram obtidos por PARSHETTI *et al.*, 2015. Estes resultados apontam ainda a heterogeneidade da superfície e a formação de multicamadas do adsorbato, tal como obtido por Munusamy *et al.*, 2015. Assim, apenas o ajuste linear do modelo cinético de Freundlich são mostrados, Figura 5-8. Os parâmetros do modelo de Freundlich "K" e "n" são apresentados na Tabela 5-5. A adsorção é geralmente considerada como favorável quando  $n > 1$  e não favorável quando  $n < 1$  (BANSAL e GOYAL, 2005, WEI *et al.*, 2012, MUNUSAMY *et al.*, 2015). Como,  $n > 1$  foi encontrado, podemos concluir que a adsorção é favorável e diminuiu com o aumento da temperatura, tal como confirmado pelo aumento do K com a diminuição da temperatura.

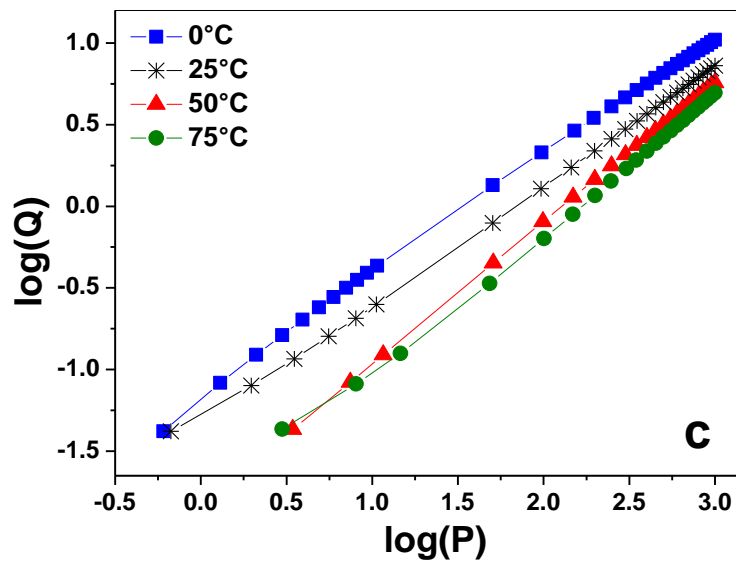
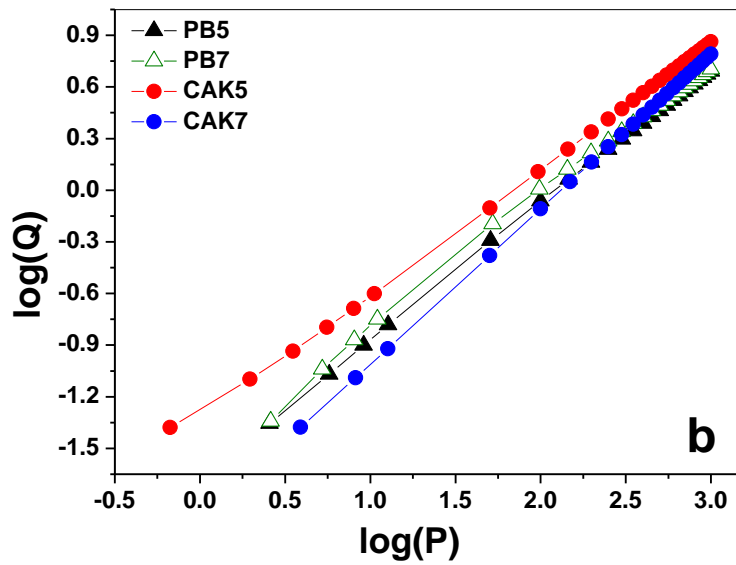
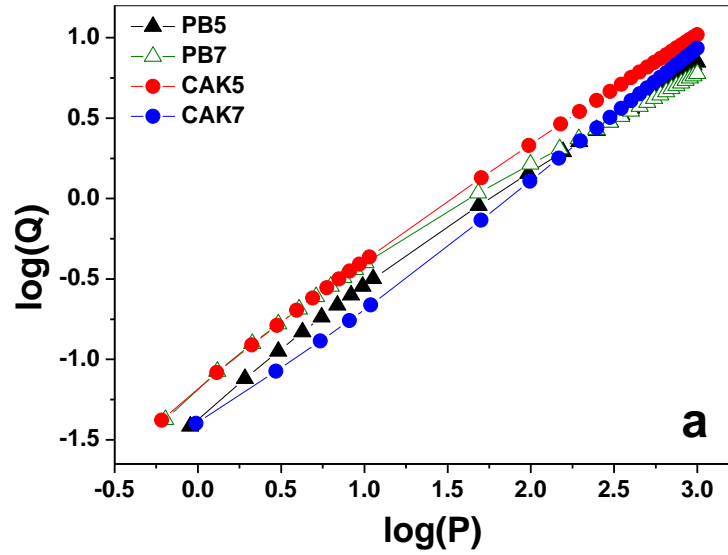


Figura 5-8 - Isoterma de adsorção de CO<sub>2</sub> sobre o carvão CAK5, linearizada pela equação do modelo Freundlich: (a) 0 °C, (c) 25 °C e (d) 0-75 °C.

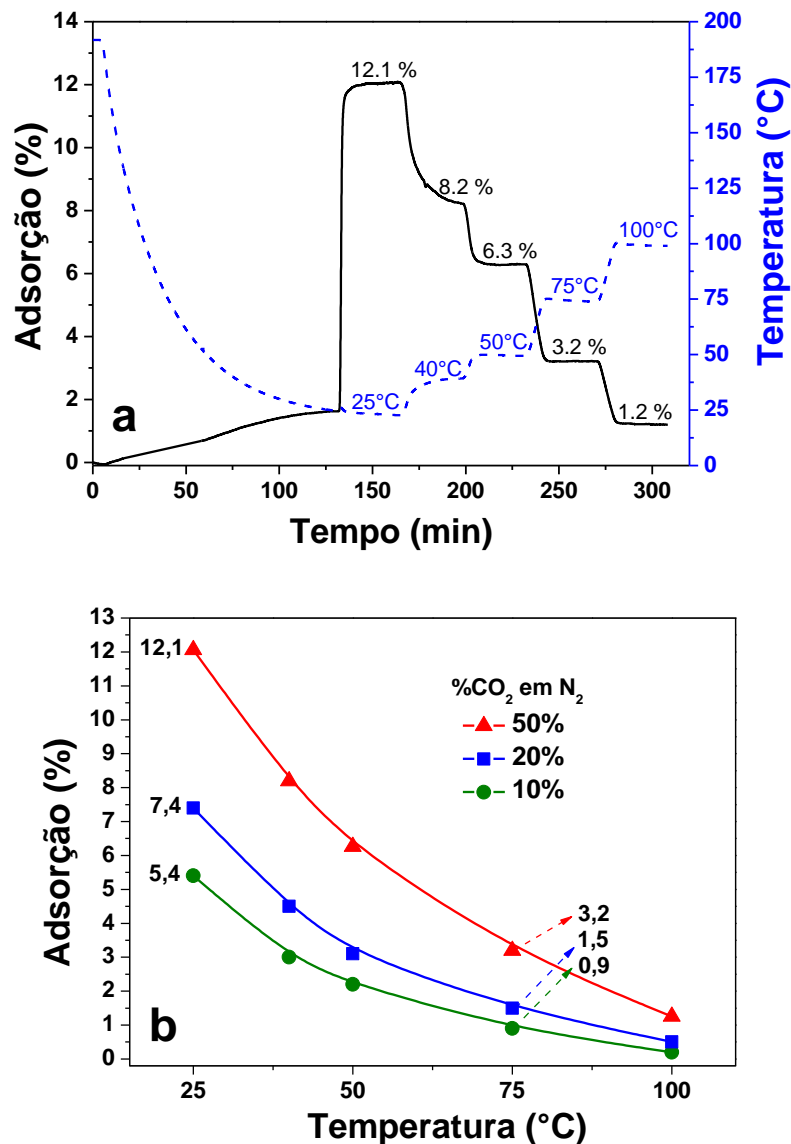
**Tabela 5-5** - Constantes de adsorção de CO<sub>2</sub> para os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin em diferentes temperaturas.

Amostra	T (°C)	Langmuir			Freundlich			Temkin		
		q <sub>m</sub> (mmol g <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (10 <sup>-3</sup> ) (mbar <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>	K <sub>F</sub> (10 <sup>-2</sup> ) (mmol g <sup>-1</sup> )	n	r <sup>2</sup>	K <sub>T</sub> (10 <sup>-1</sup> ) (mbar <sup>-1</sup> )	Q <sub>m</sub> kJ mol <sup>-1</sup>	r <sup>2</sup>
BP5	0	8,2537	2,812	0,942	5,17	1,403	0,999	2,073	2,3114	0,913
	25	7,6521	1,393	0,934	2,23	1,275	0,999	0,956	3,0321	0,894
BP7	0	6,3114	4,937	0,966	8,10	1,587	0,999	3,020	2,7571	0,936
	25	7,2458	1,744	0,956	2,67	1,304	0,999	1,077	2,9491	0,908
CAK5	0	12,2849	2,990	0,952	7,34	1,381	0,999	2,538	1,5950	0,917
	25	9,4836	2,089	0,914	4,83	1,275	0,999	2,107	2,4760	0,884
	50	12,7042	0,720	0,912	1,51	1,161	0,999	0,702	2,6930	0,873
	75	11,6207	0,644	0,808	1,42	1,188	0,999	0,667	3,3793	0,859
CAK7	0	13,8345	1,253	0,879	3,51	1,261	0,999	1,501	1,8364	0,868
	25	18,4855	0,462	0,889	1,23	1,109	0,999	0,616	2,2571	0,867

### 3.4.2 Efeitos da concentração e da temperatura sobre a adsorção de CO<sub>2</sub>

Os gases de pós-combustão, produzidos em caldeiras e centrais elétricas, contêm, geralmente, de CO<sub>2</sub> (10 - 20%); O<sub>2</sub> (5-9%); H<sub>2</sub>O, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, particulados e N<sub>2</sub> como diluente (PLAZA *et al.*, 2010; ZHAO *et al.*, 2011;.RASHIDI e YUSUP, 2016; FIUZA Jr *et al.*, 2015). SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub> são geralmente removidos por dessulfurização, de modo que apenas quantidades muito baixas estão presentes na corrente emitida (HORNBOSTEL *et al.*, 2013). Assim, a pressão parcial e a temperatura da isoterma de adsorção são parâmetros importantes, uma vez que são variáveis de processo. O equilíbrio de adsorção de CO<sub>2</sub>, em diferentes temperaturas e concentrações de CO<sub>2</sub> separadamente, foram estudados utilizando um equipamento de análise termogravimétrica, usando nitrogênio como gás diluente, Figura 5-9a. Depois de um tratamento isotérmico a 180 °C, durante 60 minutos, para remover a umidade e gases adsorvidos (não mostrado aqui), a massa inicial de amostra é adotada e utilizada para os cálculos. Observou-se um ganho de massa relacionada com a adsorção de nitrogênio pela amostra de carvão (1,6%), durante o arrefecimento da amostra a partir de 180 °C até 25 °C, quando o CO<sub>2</sub> foi introduzido no fluxo total a adsorção alcançou 12,1%. Em seguida, com o aumento progressivo e pausado da temperatura de adsorção, de 25 a 100 °C, a dessorção das moléculas adsorvidas levou a novos estados de equilíbrio no

momento isotérmico. Porém, ainda permaneceu uma grande quantidade de moléculas adsorvidas na faixa entre 75-100 °C. Essa é uma característica importante, sendo a condição operacional em muitas unidades industriais (SANGCHOOM e MOKAYA, 2015; GRAY *et al.*, 2008). Como mostrado na Figura 5-9b, o equilíbrio de adsorção foi afetado pelo aumento da temperatura de adsorção entre 25 e 100 °C, através da diminuição da concentração de CO<sub>2</sub> de 50, 20 e 10%, devido à natureza exotérmica do processo de adsorção e pela redução da pressão parcial de CO<sub>2</sub>, respectivamente (PLAZA *et al.*, 2012).



**Figura 5-9** - (a) Perfil termogravimétrico do equilíbrio de adsorção, entre 25-100°C, utilizando uma concentração de 50% de CO<sub>2</sub>. (b) Adsorção de CO<sub>2</sub> em função da temperatura e concentração do CO<sub>2</sub>.

#### 4. CONCLUSÃO

Os carvões preparados a partir dos caroços de cajá mostraram-se amorfos e desorganizados. A temperatura mais baixa de pirólise (500°C) favoreceu a produção de carvões ativados com elevados volumes de poros, na faixa de 0,85-1,0 mm ( $0,4418 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  - 89,0%), e uma distribuição de microporos altamente homogênea (expoente da equação de Dubinin-Astakhov,  $n = 2,20$ ), favorecendo também a redução do consumo de energia no preparo do carvão.

Estas características foram significativas para obter materiais adsorventes superiores, atingindo  $10,5 \text{ mmol CO}_2 \text{ g}^{-1}$ , a 0°C;  $7,3 \text{ mmol de CO}_2 \text{ g}^{-1}$ , a 25°C, e  $4,9 \text{ mmol de CO}_2 \text{ g}^{-1}$ , a 75°C, num processo de PSA. Além disso, nenhuma perda significativa da capacidade de adsorção foi observada após 10 ciclos de adsorção-dessorção a 75°C, indicando que o carvão CAK5 pode ser útil para a adsorção de  $\text{CO}_2$  em processos de pós-combustão.

A adsorção de  $\text{CO}_2$  a baixa pressão (até 1 bar) sobre os carbonos ativados derivados de cajá foi corretamente descrita pelo modelo cinético de Freundlich, indicando a heterogeneidade da superfície e a formação de múltiplas camadas, como esperado para um processo de fisissorção.

## REFERÊNCIAS

BANSAL, R.C., GOYAL, M. Activated Carbon Adsorption. **Taylor&Francis**, New York, 2005.

BELIN, T., EPRON, F. Characterization methods of carbon nanotubes: a review. **Materials Science and Engineering: B**, v. 119, p. 105-118, 2005.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2005.02.046>

CAI, J. *et al.*. Poly(vinylidene chloride) based carbon with ultrahigh microporosity and outstanding performance for  $\text{CH}_4$  and  $\text{H}_2$  storage and  $\text{CO}_2$  capture. **ACS Applied Material Interfaces**, v.6, n.5, p. 3703–3711, 2014.  
<http://dx.doi.org/10.1021/am500037b>

DENG, S. *et al.*. Superior  $\text{CO}_2$  adsorption on pine nut shell-derived activated carbons and the effective micropores at different temperatures. **Chemical Engineering Journal**, v. 253, p. 46–54, out. 2014  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.115>

ELLO, A.S. *et al.*. Development of microporous carbons for  $\text{CO}_2$  capture by KOH activation of African palm shells. **Journal of  $\text{CO}_2$  Utilization**, v. 2, p. 35–38, set. 2013.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2013.07.003>

FENG, B., BHATIA, S. K., BARRY J. C. Variation of the Crystalline Structure of Coal Char during Gasification. **Energy Fuels**, v. 17, p. 744–754, 2003.  
<http://dx.doi.org/10.1021/ef0202541>

FIUZA Jr, R. A. *et al.*. Preparation of granular activated carbons from yellow mombin fruit stones for  $\text{CO}_2$  adsorption. **Journal of Environmental Management**, v.161, p. 198-205, set. 2015.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.06.053>

Franklin, R. E. Crystallite growth in graphitizing and non- graphitizing Carbons. Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences, v. 209, p.196-218, out. 1951.  
<http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1951.0197>

GRAY, M. L. *et al.*. Performance of immobilized tertiary amine solid sorbents for the capture of carbon dioxide. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 2, p. 3 – 8, jan. 2008.  
[http://dx.doi.org/10.1016/S1750-5836\(07\)00088-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1750-5836(07)00088-6)

HORNBOSTEL M. D., *et al.*. Characteristics of an advanced carbon sorbent for  $\text{CO}_2$  capture. **Carbon**, v. 56, p. 77-85, mai. 2013.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2012.12.082>



JIMÉNEZ V. *et al.*. CO<sub>2</sub> Capture in Different Carbon Materials. **Environmental Science Technology**, v. 46, p. 7407–7414, 2012.

<http://dx.doi.org/10.1021/es2046553>

KACEM M., PELLERANO, M., DELEBARRE, A. Pressure swing adsorption for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation: Comparison between activated carbons and zeolites performances. **Fuel Processing Technology**, v. 138, p. 271–283, out. 2015.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.04.032>

KAMIMURA Y., Shimomura M., ENDO, A. CO<sub>2</sub> adsorption–desorption properties of zeolite beta prepared from OSDA-free synthesis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 219, p.125–133, jan. 2016.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.07.033>

Lastokie, C., Gubbins, K. E., Quirke, N. Pore size distribution analysis of microporous carbons: a density functional theory approach. *Journal of Physical Chemistry*, v. 97, p.4786–4796, 1993.

<http://dx.doi.org/10.1021/j100120a035>

LEE S., PARK, S. Determination of the optimal pore size for improved CO<sub>2</sub> adsorption in activated carbon fibers. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 389, p. 230–235, jan. 2013.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2012.09.018>

LI, D. *et al.*. Influences of impregnation ratio and activation time on ultramicropores of peanut shell active carbons. **Materials Letters**, v. 141, p. 340–343, fev. 2015.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2014.11.042>

LI, D. *et al.*. Preparation of porous carbons with high low-pressure CO<sub>2</sub> uptake by KOH activation of rice husk char. **Fuel**, v. 139, p.68-70, jan. 2015.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.08.027>

LI, P. *et al.*. Multiple Roles of SO<sub>2</sub> in Selective Catalytic Reduction of NO by NH<sub>3</sub> over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/AC Catalyst. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, p. 7910–7916, 2014.

<http://dx.doi.org/10.1021/ie4031488>

LI, Y.Q., *et al.*. Ultrahigh Gas Storage both at Low and High Pressures in KOH-Activated Carbonized Porous Aromatic Frameworks. **Scientific Reports**. v. 3, 2420, 2013

<http://dx.doi.org/10.1038/srep02420>

LILLO-RÓDENASA, M.A. *et al.*. HRTEM study of activated carbons prepared by alkali hydroxide activation of anthracite. **Carbon**, v. 42, p.1305-1310, 2004.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.031>

MATTSON, J.S., MARCK, H.B., Determining the Hydrogen Adsorption Capacity of Powders and Porous Materials. Activated Carbon. Marcel Dekker, New York, 1971.

Micromeritics Instrument Corporation, Application Note 136 - Using the ASAP 2020 for Determining the Hydrogen Adsorption Capacity of Powders and Porous Materials.

<http://www.micromeritics.com/Repository/Files/ap136.pdf>, 2016 (acessado em 10/03/16).

MUNUSAMYA, K., SOMANIA, R. S., BAJAJ H. C. Breakthrough adsorption studies of mixed gases on mango (*Mangifera indica* L.) seed shell derived activated carbon extrudes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 2750–2759, 2015.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.05.010>

NING, P. *et al.*. Adsorption equilibrium of methane and carbon dioxide on microwave-activated carbon. **Separation and Purification Technology**, v. 98, p. 321–326, 2012.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2012.07.001>

PARSHETTI, G. K., CHOWDHURY, S., BALASUBRAMANIAN, R. Biomass derived low-cost microporous adsorbents for efficient CO<sub>2</sub> capture. *Fuel*, v. 148, p. 246–254, mai. 2015.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.032>

PLAZA, M.G., *et al.*. Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with a commercial activated carbon: comparison of different regeneration strategies. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, p. 41-47, 2010.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.030>

PLAZA, M.G. *et al.*. Valorisation of spent coffee grounds as CO<sub>2</sub> adsorbents for postcombustion capture applications. **Applied Energy**, v. 99, p. 272 - 279, nov. 2012.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.05.028>.

RASHIDI, N. A., YUSUP, S. An overview of activated carbons utilization for the post-combustion carbon dioxide capture. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, 13, 1–16, mar. 2016.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2015.11.002>

RASHIDI, N.A., *et al.*. Experimental and modelling studies of carbon dioxide adsorption by porous biomass derived activated carbon. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 16, p. 1353 – 1361, 2014.

<http://dx.doi.org/10.1007/s10098-014-0788-6>

SANGCHOOM, W., MOKAYA R. Valorization of Lignin Waste: Carbons from Hydrothermal Carbonization of Renewable Lignin as Superior Sorbents for CO<sub>2</sub> and Hydrogen Storage. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 3, p.1658–1667, 2015.

<http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00351>

Sethia, G., Sayari A. Comprehensive study of ultra-microporous nitrogen-doped activated carbon for CO<sub>2</sub> capture. **Carbon**, v. 93, p. 68–80, nov. 2015.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2015.05.017>

SNEDDON, G., GREENAWAY A., YIU, H.H.P. The Potential Applications of Nanoporous Materials for the Adsorption, Separation, and Catalytic Conversion of Carbon Dioxide. **Advanced Energy Materials**, v. 4, p. 1-19, 2014.

<http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201301873>

TIBURSKI J. H. *et al.*. Nutritional properties of yellow mombin (*Spondias mombin* L.) pulp. **Food Research International**, v. 44, p.2326–2331, ago. 2011.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2011.03.037>

WEI, H. *et al.*. Granular Bamboo-Derived Activated Carbon for High CO<sub>2</sub> Adsorption: The Dominant Role of Narrow Micropores. **ChemSusChem**, v. 5, p. 2354 - 2360.

<http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201200570>

ZHANG, L. *et al.*. Porous 3D graphene-based bulk materials with exceptional high surface area and excellent conductivity for supercapacitors. **Scientific Reports**, v. 3, p. 1- 9, 2013

<http://dx.doi.org/10.1038/srep01408>

ZHAO, H.-Y. *et al.*. Evaluation of CO<sub>2</sub> adsorption capacity of solid sorbents. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 106, p. 199 – 205, 2011

<http://dx.doi.org/10.1007/s10973-011-1481-1>.

# Capítulo 6

## 1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As biomassas avaliadas inicialmente nesta pesquisa demonstraram potencialidade de aproveitamento para o uso na geração de energia e produção de carvão, valorizando estes materiais.

A biomassa cajá apresentou ótimos resultados como precursor na formação da estrutura carbonácea, tanto na ativação direta dos caroços como na impregnação/ativação após uma prévia carbonização. Sendo este segundo método mais promissor devido a ativação ser mais efetiva em partículas menores.

A baixa temperatura de 500°C utilizada para a ativação dos carvões por diferentes métodos demonstrou ser eficiente para ativação química com KOH e captura de CO<sub>2</sub>, quando comparados com os resultados da literatura, contribuindo para um produto final de baixo custo. Mesmo avaliando outro método de preparo mais eficiente, a temperatura de 500°C foi confirmada como sendo a melhor na ativação com KOH.

A distribuição de tamanho de poros avaliada pela teoria do funcional de densidade, juntamente com a avaliação da homogeneidade da distribuição de poros pelo coeficiente da equação de Dubinin-Astakhov e o caráter ácido base da superfície dos carvões, foi fundamental para o entendimento dos sistemas estudados.

Os resultados mostraram que elevados valores de adsorção de CO<sub>2</sub> sobre estruturas carbonáceas oriundas de biomassa lignocelulósicas são obtidos sobre estruturas amorfas, com um elevado volume de poros numa faixa de 0,65-0,85 nm e uma distribuição essencialmente homogênea de poros.

A adsorção por modulação da temperatura ou pressão, estudada nesse trabalho, mostraram-se muito eficientes para avaliar o potencial de captura de CO<sub>2</sub> nos carvões produzidos, sendo estas as metodologias utilizadas industrialmente. Porém, a facilidade e versatilidade do uso da análise térmica propiciou estudos mais profundos de adsorção, podendo avaliar a variação da concentração em diferentes temperaturas e seletividade de adsorção.

## 2.PESPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar os caroços de seriguela, umbu, tamarindo e acerola na produção de carvão ativado e adsorção de CO<sub>2</sub>.

Desenvolver/utilizar outras metodologias de ativação para maximizar a basicidade da superfície dos carvões mantendo as propriedades texturais já observadas.

Estudar a adsorção dos gases SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub> em separado e misturas gasosas destes com CO<sub>2</sub>. Num segundo momento avaliar também estas misturas variando a umidade da corrente gasosa.

Avaliar a capacidade destes materiais produzidos na adsorção de H<sub>2</sub>, com vias a aplicação na estocagem de hidrogênio, que é um dos grandes desafios para fortalecer a economia do hidrogênio. Neste caso o método mais indicado para os testes seria o PSA.

Avaliar também o potencial destes carvões na separação de CO<sub>2</sub> em correntes de gás natural, outro nicho tecnológico que necessita de redução dos custos de processo.

Utilizar a análise térmica para testar os melhores parâmetros na regeneração do carvão durante a captura de CO<sub>2</sub>, a fim minimizar o tempo entre um ciclo de adsorção/dessorção. Posteriormente, avaliar amostras de carvão durante n ciclos, até evidenciar a necessidade de reposição do material.

# Capítulo 7

## 1. PRODUÇÃO CIENTÍFICA DURANTE O DOUTORAMENTO

### 2.1 TRABALHOS REFERENTES AO DESENVOLVIMENTO DA TESE

#### 2.1.1 Artigos

Preparation of granular activated carbons from yellow mombin fruit stones for CO<sub>2</sub> adsorption. **Journal of Environmental Management**, v. 161, p. 198-205, 2015.

CO<sub>2</sub> capture on KOH-activated carbons derived from yellow mombin fruit stones **Journal of Environment al Chemical Engineering**. Submetido em 09/05/16.

#### 2.1.2 Trabalhos completos/resumos e apresentação em congressos

Captura de CO<sub>2</sub> utilizando adsorventes carbonáceos preparados a partir de caroços de cajá.

**18º CBCat - Congresso Brasileiro de Catálise**, Porto Seguro, 2015.

Caracterização da Combustão dos resíduos de biomassa empregada na indústria de polpa de frutas para geração de energia.

**8º Congresso Internacional de Bioenergia**, São Paulo, 2013.

### 3 TRABALHOS PUBLICADOS POR PARTICIPAÇÃO EM OUTROS PROJETOS

#### 3.1 ARTIGOS

Alkali-activation of spent fluid cracking catalysts for CO<sub>2</sub> capture.

**Microporous & Mesoporous Materials.**

<http://dx.doi.org/10.1021/10.1016/j.micromeso.2016.06.005>

Chemical degradation of cement pastes containing a waste aluminosilicate catalyst due to magnesium sulfate attack.

**Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.** Em revisão, 16/05/16.

CO<sub>2</sub> capture on activated carbons derived from Mango fruit (*Mangifera Indica* L.) seed shells- a TG study.

**Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.** Submetido em 11/05/16.

Study on the hydrated phases of cement pastes containing a residual FCC catalyst under seawater attack.

**Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.** Submetido em 11/05/16.

Oxidative dehydration of glycerol over a spent FCC catalyst.

**Waste and Biomass Valorization,** Submetido em 27/01/2016

Single step synthesis of magnetic materials derived from biomass residues.

**Materials Chemistry and Physics.** Submetido em 04/12/15.

Hydration of the equilibrium catalyst (Ecat) calcium hydroxide system.

**Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,** v. 120, p. 1089-1098, 2015.

Consumption of calcium hydroxide and formation of C-S-H in cement pastes.

**Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,** v. 116, p. 287-293, 2014.



### 3.1.1 Trabalhos completos/resumos e apresentação em congressos

Estudo das fases de pastas de cimento contendo catalisador de FCC residual submetida ao ataque da água do mar.

**X Congresso Brasileiro/ IV Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria**, São Paulo - SP, 2016.

Captura de CO<sub>2</sub> em carvões ativados derivados de caroços de manga: Um estudo por termogravimetria.

**X Congresso Brasileiro/ IV Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria**, São Paulo - SP, 2016.

Desidratação oxidativa do glicerol sobre catalisador residual de plantas de FCC (e-cat).

**18° Congresso Brasileiro de Catálise**, 2015, Arraial D'Ajuda. 2015.

Estudos exploratórios da oxidação do óxido nítrico

**Semente - Seminário integrado de ensino, pesquisa e extensão**, Salvador, 2015.

Produção de geopolímeros a partir do catalisador residual das plantas de craqueamento catalítico em leito fluidizado (Ecat).

**Semente - Seminário Integrado de ensino, pesquisa e extensão**, Salvador, 2015.

Síntese e caracterização de materiais magnéticos derivados de resíduos de biomassa.

**37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Natal, 2014,

Influência do Alumínio na atividade de catalisadores do tipo cromita de cobre na hidrogenólise do glicerol.

**XXIV Congresso Iberoamericano de Catálise**, 2014, Medelin. 2014.

Estudo cristalográfico por refinamento Rietvel de um catalisador de cobre e cromo preparados pelo método da combustão.

**10° Encontro de Catálise N/NE/DF**, Recife, 2014.

Lixiviação de metais pesados a partir de pastas de cimento contendo catalisador de equilíbrio de uma UFCC.

**10° Encontro de Catálise N/NE/DF**, Recife, 2014.

Condicionamento de resíduos de biomassa para a produção de biocombustível sólido.

**8° Congresso Internacional de Bioenergia**, 2013, São Paulo - SP.

# Apêndice A

21/05/2016

Gmail - Your recent submission to JECE



Raildo Fiuza <raildofiuza@gmail.com>

---

## Your recent submission to JECE

---

**Journal of Environmental Chemical Engineering** <jece@elsevier.com>  
Para: raildofiuza@gmail.com

9 de maio de 2016 15:40

Dear Dr. Raildo Fiuza-Jr.,

You have been listed as a Co-Author of the following submission:

Journal: Journal of Environmental Chemical Engineering  
Corresponding Author: Heloysa Andrade  
Co-Authors: Raildo Fiuza-Jr., PhD Student; Robson C Andrade, PhD Student;  
Title: CO2 capture on KOH-activated carbons derived from yellow mombin fruit stones.

If you did not co-author this submission, please contact the Corresponding Author of this submission at [handrade@ufba.br](mailto:handrade@ufba.br); [handrade@pq.cnpq.br](mailto:handrade@pq.cnpq.br); do not follow the link below.

An Open Researcher and Contributor ID (ORCID) is a unique digital identifier to which you can link your published articles and other professional activities, providing a single record of all your research.

We would like to invite you to link your ORCID ID to this submission. If the submission is accepted, your ORCID ID will be linked to the final published article and transferred to CrossRef. Your ORCID account will also be updated.

To do this, visit our dedicated page in EES. There you can link to an existing ORCID ID or register for one and link the submission to it:

<http://ees.elsevier.com/jece/l.asp?i=109899&l=KXO02D9A>

More information on ORCID can be found on the ORCID website, <http://www.ORCID.org>, or on our help page: [http://help.elsevier.com/app/answers/detail/a\\_id/2210/p/7923](http://help.elsevier.com/app/answers/detail/a_id/2210/p/7923)

Like other Publishers, Elsevier supports ORCID - an open, non-profit, community based effort - and has adapted its submission system to enable authors and co-authors to connect their submissions to their unique ORCID IDs.

Thank you,

Journal of Environmental Chemical Engineering