



CHRISTIANO BRUNELI PERES

**CAPTURE DE CO₂ EM CARVÕES ATIVADOS DERIVADOS DA BIOMASSA DE
BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR**

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em

*ciências
ambientais*



unesp
Sorocaba

Sorocaba
2020

CHRISTIANO BRUNELI PERES

**CAPTURA DE CO₂ EM CARVÕES ATIVADOS DERIVADOS DA BIOMASSA DE
BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR**

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" na Área de Tratamento de efluentes, preservação e recuperação ambiental.

Orientador: Prof. Dr. André Henrique Rosa

Coorientador: Prof. Dr. Leandro Cardoso de
Morais

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em

ciências
ambientais



Sorocaba
2020

P437c

Peres, Christiano Bruneli

Captura de CO₂ em carvões ativados derivados da biomassa de bagaço de cana de açúcar / Christiano Bruneli Peres. -- , 2020

121 p. : il., tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba

Orientador: Prof. Dr. André Henrique Rosa

1. Adsorção. 2. Carbono ativado. 3. Bagaço de cana. 4. Dióxido de carbono. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Captura de CO₂ em carvões ativados derivados da biomassa de bagaço de cana de açúcar

AUTOR: CHRISTIANO BRUNELI PERES
ORIENTADOR: ANDRÉ HENRIQUE ROSA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em CIÊNCIAS AMBIENTAIS, área: Diagnóstico, Tratamento e Recuperação Ambiental pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. ANDRÉ HENRIQUE ROSA

Departamento Engenharia Ambiental / Instituto de Ciência e Tecnologia, Câmpus de Sorocaba, Unesp



Profa. Dra. VALQUIRIA DE CAMPOS

Departamento Engenharia Ambiental / Instituto de Ciência e Tecnologia, Câmpus de Sorocaba, Unesp



Prof. Dr. FÁBIO MINORU YAMAJ

Ciências Ambientais / Universidade Federal de São Carlos - Campus Sorocaba

Sorocaba, 21 de agosto de 2020.

Dedico esse trabalho a minha família, e a todos meus amigos.

Obrigado!

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Deus primeiramente pela saúde durante esta jornada, pelos momentos de felicidade, esforços, dedicação e fé.

Agradecimentos à minha família, meus pais, Júlio e Rose, meu irmão Juliano, minha cunhada Katilayne, minhas sobrinhas Ana Júlia e Maria Fernanda, minha tia Rose e tio Édson, os quais sempre estiveram comigo em todos momentos, dando um suporte emocional muito importante.

Agradeço também a minha namorada Gisele por todo apoio emocional, por todos momentos de alegria, por todo suporte, por estar sempre ao meu lado me melhorando, também gostaria de agradecer ao meu amigo Lucas, por me acompanhar nessa jornada, pelos momentos de descontração, diversão, pelas conversas e apoio.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Leandro Cardoso de Moraes, pela oportunidade do desenvolvimento do trabalho, dos conselhos, dicas, e toda sua orientação e aprendizagem, obrigado por acreditar em mim, e ao meu orientador na segunda parte dessa dissertação, o Prof. Dr. André Henrique Rosa.

As técnicas de laboratório, Suzan e Letícia, ao Prof. Dr. Rennio Félix do laboratório de carvão ativado da UFPB pelas análises de adsorção de CO₂ e a todo seu pessoal (Wendell), A Priscila Breda, técnica responsável pelas análises FTIR pela PUC-Sorocaba, a Profa. Dra. Elidiane, Prof. Dr. Nilson, Larissa e Luan do LaPTeC pelas análises de MEV e DRX.

A FAPESP (processo n° 2018/03138-7) pela bolsa de mestrado concedida, pela oportunidade de usufruir de seus benefícios, principalmente em congressos científicos, e por todo aparato financeiro prestado ao decorrer da bolsa.

A Unesp-Sorocaba (ICTS) e a todos seus funcionários, pela oportunidade de desenvolvimento do trabalho, pelos momentos vividos durante minha graduação e pós-graduação, pelos ensinamentos gerados, pelos professores os quais tive o prazer de ser aluno e aos amigos conquistados e ao grupo de estudos BBCE.

“Death or glory becomes just another story.”

(The Clash)

PERES, C.B., **Captura de CO₂ em carvões ativados derivados da biomassa de bagaço de cana de açúcar**, 2020. 121 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Campus de Sorocaba, UNESP – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Sorocaba, 2020.

RESUMO

A elevada preocupação com as questões ambientais recorrentes, em especial pela redução das emissões de gases de efeito estufa na atmosfera, tem alavancado a pesquisa e desenvolvimento de tecnologias que visam a captura e armazenamento de CO₂. Materiais sólidos adsorventes estão sendo utilizados com o objetivo de adsorver gases poluentes. Um desses materiais é o carvão ativado advindo de biomassas. O objetivo do trabalho, foi a captura de CO₂ adotando carvões ativados de biomassas como adsorventes, além da caracterização desses produtos. Os carvões ativados foram preparados e caracterizados a partir da biomassa lignocelulósica do bagaço de cana de açúcar, que foi usado como adsorvente na captura de CO₂. Para isso, a pirólise da biomassa foi previamente realizada, e a ativação química dos carvões, foram feitas com o hidróxido de potássio (KOH). A captura do CO₂, foi realizada por termogravimetria, a amostra CA-4 foi a que obteve melhor desempenho (53,67 mg.g⁻¹). Foi obtido também a área superficial específica (método BET), volume de poros (método BJH). Para caracterização, foram feitas: Análise Térmica, (TG e DTG), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X (EDX) e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). As análises DRX mostraram que as fases cristalinas ocorreram em menores quantidades, evidenciando a presença dos elementos Potássio e Cloro majoritariamente nas amostras dos carvões ativados. As análises MEV, permitiram notar uma morfologia alongada, em formato fibroso, tubular para a maioria das amostras secas, já para as micrografias dos carvões ativados, notou-se o aumento e surgimento de novos poros. O EDX mostrou a presença em maioria de elementos orgânicos, nos carvões ativados, notaram-se a presença do elemento Potássio, além de carbono e oxigênio. Os espectros no infravermelho mostraram a presença dos grupos funcionais lignocelulósicos nas amostras do bagaço seco. No biocarvão e nos carvões ativados, apresentaram anéis aromáticos, alcenos, e partes da lignina e celulose. As análises térmicas, por meio das curvas TG e DTG, identificaram etapas de conversão referentes à perda de água e degradação de hemicelulose, celulose e lignina, além de materiais inorgânicos. O estudo cinético foi realizado de acordo com os modelos de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Ozawa-Flynn-Wall (OFW). O método de OFW apresentou valores da energia de ativação (Ea) superiores ao modelo KAS. Os menores valores do fator pré exponencial (A) correlacionaram-se com os menores valores de Ea, para ambos os métodos.

Palavras-chave: Captura de CO₂; Adsorção de gases; Carvão ativado; Biomassa.

PERES, C.B., **CO₂ capture in activated carbon derived from sugarcane bagasse biomass**, 2020. 121 p. Thesis (Master in Environmental Sciences) – Campus of Sorocaba, UNESP – São Paulo State University, Sorocaba, 2020.

ABSTRACT

The high concern about environmental issues, in particular for the reduction of greenhouse gas emissions in the atmosphere, has leveraged the research and development of technologies to capture and store CO₂. Solid adsorbent materials are being used with the aim of adsorbing polluting gases. One of these materials is activated carbon from biomass. Activated carbons were prepared and characterized from the lignocellulosic biomass of sugarcane bagasse that was used as an adsorbent in CO₂ capture. For this, the pyrolysis of the biomass was previously realized, and the chemical activation of the carbons were done with the potassium hydroxide (KOH). The objective of the work was to capture CO₂ using activated carbon of biomass as adsorbents, in addition, the characterization of these products was done too. The CO₂ capture was performed by thermogravimetry, obtaining the gas adsorption concentrations, the sample CA-4 was showed the best results (53,67 mg.g⁻¹). The specific surface area (BET method) and total pore volume (BJH method) were also obtained. For characterization, Thermal Analysis (TGA and DTGA), X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) with X-ray Dispersive Energy Spectroscopy (EDX) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) were done. The XRD analyzes showed that the crystalline phases occurred in smaller amounts, evidencing the presence of the Potassium and Chlorine elements in the samples of the activated carbons. The SEM analysis revealed an elongated morphology, in fibrous, tubular form for most of the dry samples, and for the figures of the activated carbon, it was noticed the increase and appearance of new pores. The EDX showed the presence in most of the organic elements, in the activated carbon, it was noticed the presence of the element Potassium, besides Carbon and Oxygen. Infrared spectra showed the presence of lignocellulosic functional groups in dry bagasse samples. In the biochar and activated carbons, they presented aromatic rings, alkenes, and parts of lignin and cellulose. Thermal analysis, through the TGA and DTGA curves, identified conversion steps related to water loss and degradation of hemicellulose, cellulose and lignin, as well as inorganic materials. The kinetic study was performed according to the Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) and Ozawa-Flynn-Wall (OFW) models. The OFW method presented activation energy values (Ae) higher than the KAS model. The lower values of the pre-exponential factor (A) correlated with the lower values of Ae, for both methods.

Keywords: CO₂ capture; Adsorption of gases; Activated carbons; Biomass.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da estrutura da biomassa lignocelulósica. ...	29
Figura 2 - Esquematização de preparação dos carvões ativados.	35
Figura 3 - Difratogramas de AS, B, CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4.	45
Figura 4 - Microscopia eletrônica de varredura da AS com aumentos de 250 (A), 500 (B) e 1000 (C) vezes.	48
Figura 5 - Microscopia eletrônica de varredura da B com aumentos de 250 (A), 500 (B) e 1000 (C) vezes.	49
Figura 6 - Microscopia eletrônica de varredura da CA-1 com aumentos de 250 (A), 500 (B) e 1000 (C) vezes.	49
Figura 7 - Microscopia eletrônica de varredura da CA-2 com aumentos de 250 (A), 500 (B) e 1000 (C) vezes.	50
Figura 8 - Microscopia eletrônica de varredura da CA-3 com aumentos de 250 (A), 500 (B) e 1000 (C) vezes.	50
Figura 9 - Microscopia eletrônica de varredura da CA-4 com aumentos de 250 (A), 500 (B) e 1000 (C) vezes.	51
Figura 10 - Espectroscopia de Infravermelho da AS, B, CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4 na faixa de 600-4000 cm^{-1}	52
Figura 11 - Curvas TG e DTG da AS, B, CA-1, CA-2, CA3 e CA-4 em atmosfera inerte e razão de aquecimento de 5°C.min ⁻¹	63
Figura 12 - Curvas TG e DTG do KOH em atmosfera inerte e razões de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹ (C).	66
Figura 13 - Energia de Ativação calculada considerando os modelos cinéticos de OFW e KAS em razões de aquecimento de 5; 7,5 e 10 °C.min ⁻¹ , atmosfera inerte de AS, B, CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4.	68

Figura 14 - Cinética de adsorção de CO ₂ na temperatura de 25°C para as amostras AS, B, CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4.....	81
Figura 15 – Comparação da capacidade de adsorção de CO ₂ e áreas superficiais para as amostras AS, B, CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4.	84
Figura 16 – Comparação da capacidade de adsorção de CO ₂ e volume total de poros para as amostras AS, B, CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4.	85
Figura 17 - Ajuste do modelo de pseudo segunda ordem a cinética de adsorção de CO ₂ para AS, B, CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4.....	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Teor de umidade (TU), cinzas (TC), voláteis (TV) e carbono fixo (TCF) para AS.	36
Tabela 2 - Teor de umidade (TU), cinzas (TC), voláteis (TV), e carbono fixo (TFC) para bagaço de cana de diversos autores.....	37
Tabela 3 - Elementos identificados pela Espectroscopia de Raios-X para as respectivas amostras, no aumento de 1000x.	47
Tabela 4 - Características texturais das amostras estudadas.	82
Tabela 5 – Valores encontrados na literatura para adsorção de CO ₂ em biomassas, biocarvão e carvões ativados.	87
Tabela 6 - Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo segunda ordem na adsorção de CO ₂ nas amostras AS, B, CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4.....	88

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Resumo das análises realizadas nesse estudo, e suas respectivas amostras e laboratórios.....	23
---	----

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

°C - Grau Celsius

°C.min⁻¹ - Grau Celsius por minuto

A - Fator pré-exponencial

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

AS - Amostra seca

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

B - Biocarvão a 350°C

BET - Brunauer, Emmett e Teller

BJH - Barrett, Joyner e Halenda

C - Carbono

Ca - Cálcio

CA-1 - Carvão ativado a 350°C

CA-2 - Carvão ativado a 350°C por 2h

CA-3 - Carvão ativado a 450°C

CA-4 - Carvão ativado diretamente na biomassa a 350°C

CCS - Captura e armazenamento de gases

CF - Carbono fixo

CO₂ - Dióxido de carbono

D_p - Diâmetro de poro

DRX - Difração de raios-X

DTG - Análise Termogravimétrica Derivada

E_a - Energia de Ativação

EDX - Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho

g - Grama

h - Hora

H₂S - Ácido sulfídrico

H₃PO₄ - Ácido fosfórico

HCl - Ácido clorídrico

ICDD - Centro Internacional de Dados de Difração 200

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada

K - Kelvin

K - Potássio

k₂ - Constante de pseudo segunda ordem

KAS - Kissinger-AkahiraSunose

kg/ha - Quilograma por hectare

KOH - Hidróxido de potássio

mg.L⁻¹ - Miligramas por litro

MOF - *Metal Organic Frameworks*

M_{tp} - Quantidade máxima do gás adsorvido

nm - Nanômetro

NO_x - Óxido de nitrogênio

O - Oxigênio

OFW - Ozawa-Flynn-Wall

pH - Potencial Hidrogeniônico

q_{ad} - Quantidade máxima de gás adsorvido

q_e - Capacidade de adsorção de equilíbrio

R - Constante universal dos gases

R² - Coeficiente de relação

S_{BET} - Área superficial específica BET

SO_x - Óxido de enxofre

T - Temperatura Absoluta

TC - Teor de cinzas

TCF - Teor de carbono fixo

TG - Termogravimetria

TU - Teor de umidade

TV - Teor de voláteis

V_{micro} - Volume microporos

V_{Total} - Volume total de poros

ZnCl₂ . Cloreto de zinco

α - Grau de Conversão

β - Razão de aquecimento

r – Coeficiente de correlação de Pearson

Sumário

APRESENTAÇÃO	20
OBJETIVOS	22
<i>Objetivos Gerais</i>	22
<i>Objetivos Específicos</i>	22
MATERIAL E MÉTODOS.....	23
CAPÍTULO I: BAGAÇO DA CANA PARA PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO E CARVÃO ATIVADO.....	24
<i>RESUMO</i>	24
CHAPTER I: SUGAR CANE BAGASSE AS SOURCE OF BIOCHAR AND ACTIVATED CARBON PRODUCTION	25
<i>ABSTRACT</i>	25
1 INTRODUÇÃO	26
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	26
2.1 BIOMASSA.....	26
2.1.1 <i>Biomassa do bagaço da cana</i>	27
2.2 COMPONENTES FÍSICOS.....	28
2.3 BIOCARVÃO.....	29
2.4 PIRÓLISE	29
3 MATERIAL E MÉTODOS	30
3.1 RESÍDUOS DO BAGAÇO DE CANA	30
3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	30
3.3 PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO	30
3.4 PORCENTAGEM DE PERDA DE MASSA.....	31
3.5 ANÁLISES IMEDIATAS	31
3.6 TEOR DE UMIDADE	31
3.7 TEOR DE CINZAS.....	32
3.8 TEOR DE VOLÁTEIS	33
3.9 TEOR DE CARBONO FIXO	33
3.10. SÍNTESE DE IMPREGNAÇÃO E ATIVAÇÃO	33

3.11. SÍNTESE DE IMPREGNAÇÃO.....	34
3.12. SÍNTESE DE ATIVAÇÃO.....	34
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1 PORCENTAGEM DE PERDA DE MASSA.....	36
4.2 ANÁLISES IMEDIATAS.....	36
5 CONCLUSÕES	37
CAPÍTULO II: CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA, BIOCARVÃO E CARVÕES	
ATIVADOS.....	39
RESUMO	39
CHAPTER II: BIOMASS, BIOCHAR AND ACTIVATED CARBONS	
CHARACTERIZATION	40
ABSTRACT.....	40
1. INTRODUÇÃO	41
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	41
2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	41
2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA POR RAIOS-X (EDX)	42
2.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) ..	42
3. MATERIAL E MÉTODOS	43
3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	43
3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA POR RAIOS-X (EDX)	44
3.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) ..	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	44
4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA POR RAIOS X (EDX)	46
4.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) ..	51
5. CONCLUSÕES	54

CAPÍTULO III: ANÁLISE TÉRMICA E ESTUDO CINÉTICO.....	55
RESUMO	55
CHAPTER III: THERMAL ANALYSIS AND KINETIC STUDY	56
ABSTRACT	56
1. INTRODUÇÃO	57
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	58
2.1 ANÁLISE TÉRMICA.....	58
2.2 ESTUDO CINÉTICO.....	58
2.3 ENERGIA DE ATIVAÇÃO	59
2.4 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS	60
3. MATERIAL E MÉTODOS	60
3.1 ANÁLISE TÉRMICA.....	60
3.2 ESTUDOS CINÉTICOS E PARÂMETROS TERMODINÂMICOS	60
3.2.1. <i>Ozawa-Flynn-Wall</i>	61
3.2.2. <i>Kissinger-Akahira-Sunose</i>	61
3.3 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS	62
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1. ANÁLISE TÉRMICA	62
4.2. ESTUDO CINÉTICO.....	66
4.2.1. <i>Energia de Ativação</i>	66
5. CONCLUSÕES	70
CAPÍTULO IV: ADSORÇÃO DE CO₂.....	72
RESUMO	72
CHAPTER IV: CO₂ ADSORPTION	73
ABSTRACT	73
1. INTRODUÇÃO	74
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	75
2.1. CARVÃO ATIVADO	75

2.1.1. <i>Propriedades Físico-Químicas do Carvão Ativado</i>	77
2.1.2. <i>Química de superfície</i>	78
2.2. ADSORÇÃO	78
2.2.1. <i>Modelo BET</i>	79
2.2.2. <i>Modelo BJH</i>	79
3. MATERIAL E MÉTODOS	80
3.1 ADSORÇÃO DE CO ₂	80
3.2 MODELO CINÉTICO DE PSEUDO SEGUNDA ORDEM.....	80
3.3 ANÁLISE SUPERFICIAL BET E BJH	80
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
5. CONCLUSÕES	89
ESTUDOS FUTUROS.....	91
CONSIDERAÇÕES FINAIS	92
REFERÊNCIAS.....	94
APÊNDICES	110
APÊNDICE A – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DAS AMOSTRAS ESTUDADAS EM RAZÕES DE AQUECIMENTO DE 7,5 °C.MIN ⁻¹ E 10 °C.MIN ⁻¹ E ESTUDO ESTATÍSTICO.	110
APÊNDICE B – TABELAS DOS MODELOS CINÉTICOS KAS E OFW PARA AS AMOSTRAS DE ESTUDO EM 3 RAZÕES DE AQUECIMENTO (5; 7,5 E 10°C.MIN ⁻¹) EM ATMOSFERAS INERTE PARA CÁLCULO DE EA E A.	119

Apresentação

As mudanças climáticas, alinhadas com o aquecimento global compreendem um dos grandes desafios científicos e tecnológico em tempos atuais a serem enfrentados, assim, o controle de emissões e a captura dos gases de efeito estufa, em especial o dióxido de carbono (CO_2), estão sendo intensivamente investigados (FIUZA, et al., 2015; PETRESCU et al., 2017).

Evidências científicas corroboram a existência de uma correlação entre o aquecimento global e a concentração de gases de efeito estufa na atmosfera (IPCC, 2007). De acordo com as políticas atuais de mitigação das mudanças climáticas e práticas de desenvolvimento sustentável, as emissões globais dos gases estufam vão continuar a se elevar ao longo das próximas décadas se não houver ações de mitigação (IPCC, 2007). Portanto, é necessário encontrar diferentes caminhos para reduzir a emissão dos gases de efeito estufa, especialmente o CO_2 , para reduzir o impacto negativo desses gases ao longo dos anos futuros.

Uma maneira de reduzir as emissões de CO_2 de forma eficiente é a conversão de combustíveis fósseis (ADAMS & BARTON, 2011; LANZI et al., 2011), o uso de combustíveis fósseis de baixo carbono, uso de energias renováveis (VAD MATHIESEN et al., 2011) e captura e armazenamento de carbono (CCS) (PENG et al., 2012). A CCS é uma rota de interesse para reduzir as emissões de CO_2 enquanto que outras tecnologias, mesmo as mais emergentes, estão sendo propriamente estudadas.

As tecnologias mais comuns de CCS são: absorção, separação por membranas, destilação criogênica, combustão por looping químico, e adsorção (CUELLAR-FRANCA E AZAPAGIC, 2015). Entre essas tecnologias citadas, a adsorção mostra-se bastante promissora em escala industrial, devido ao baixo consumo de energia requerido, equipamentos com custos mais acessíveis e baixos, além da fácil aplicabilidade (HEIDARI et al., 2014; LIU et al., 2011).

O procedimento da adsorção, caracteriza-se por apresentar moléculas contidas em misturas de fluídos, denominadas adsorvato, ou adsorbato, que aderem à superfície de um sólido adsorvente. Singh et al. (2017) e Wei et al. (2017) especificam algumas características que os materiais adsorventes devem possuir,

para terem uma eficiência máxima do processo e elevada empregabilidade, das características elencadas, destacam-se: a elevada seletividade e capacidade de adsorção de CO₂, o baixo custo, a facilidade de regeneração, a alta estabilidade a grande superfície da área e a estrutura de poros facilmente modificada.

Existem vários tipos de adsorventes que podem ser utilizados nesta técnica, como por exemplo, zeólitas, nanotubos de carbono (HE et al., 2019), óxido de grafeno (ZHOU et al., 2019), materiais híbridos como os *Metal Organic Frameworks* (MOFs) e os carvões ativados (SAWANT et al., 2017).

Carvões ativados são amplamente utilizados como adsorventes de gases (como o ácido sulfídrico (H₂S), óxidos de enxofre (SO_x), óxidos de nitrogênio (NO_x) e CO₂), vapores e metais pesados, por possuírem uma ampla variedade de aplicações industriais, devido a ser um material poroso, apresentar elevada área superficial, grande disponibilidade e ao baixo custo de síntese em relação a outros materiais é que os tornam ótimos candidatos aos processos de captura de CO₂. (FURTADO et al., 2013; NIAZI et al., 2018).

Resíduos agrícolas como biomassa arbórea, casca de coco, casca de nozes, caroços de manga, sementes de pitanga, bagaço de cana e outras biomassas, são utilizadas como matérias para produzir carvão ativado (LI et al., 2016a; YAHYA et al., 2015).

O resíduo de biomassa utilizada nesse trabalho como carvão ativado na captura de CO₂, foi o bagaço da cana de açúcar. A cana de açúcar é uma potente fonte de açúcar e etanol que foi cultivada inicialmente no sudoeste asiático e no oeste da Índia. No Brasil, a cana de açúcar é cultivada por quase 500 anos e é utilizada na produção de açúcar, etanol e outros combustíveis, sendo o Brasil o maior produtor do mundo dessa biomassa. A biomassa em questão apresenta uma série de benefícios ambientais, como a pegada do carbono, otimizando a produção agrícola em cadeia, pode servir como alimento para gado, ração animal, dentre outros (BODUNRIN et al., 2018).

Com isso, este trabalho teve como objetivo o estudo do bagaço da cana de açúcar para produção de carvão ativado para utilização como adsorvente de CO₂.

Objetivos

Objetivos Gerais

O objetivo principal desse trabalho foi avaliar a capacidade de adsorção de CO_2 em carvões ativados derivados do bagaço da cana de açúcar. Para isso foram produzidos quatro tipos de carvões ativados, variando-se temperatura e patamares de aquecimento, e estudados a partir de análises de caracterização.

Objetivos Específicos

- ✓ Avaliar o uso da biomassa, seu biocarvão e carvões ativados na adsorção de CO_2 ;
- ✓ Comparação entre as características físicas, químicas e térmicas da biomassa do bagaço de cana, tanto das amostras secas, quanto do biocarvão e seus carvões ativados;
- ✓ Realizar o estudo cinético das amostras através das análises termogravimétricas;
- ✓ Caracterizar as amostras de carvões ativados, biocarvão e amostra seca por meio do MEV, EDX, DRX e FTIR;
- ✓ Comparar as biomassas de estudo e da literatura na adsorção de CO_2 .

Material e Métodos

O trabalho apresentado foi realizado na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP, Instituto de Ciências e Tecnologia, campus de Sorocaba (ICTS), e algumas análises, contaram com o apoio da Pontifícia Universidade Católica de Sorocaba (PUC – Sorocaba) e da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

No Quadro 1, é possível ver as análises realizadas nesse estudo e os laboratórios onde foram realizadas.

Quadro 1 - Resumo das análises realizadas nesse estudo, e suas respectivas amostras e laboratórios.

Análises	Laboratórios
Análise Imediata	Água e Solos/Bioenergia - Unesp Sorocaba
Difração de Raio-X	Plasmas Tecnológicos – Unesp Sorocaba
Espectroscopia de Infravermelho	Laboratório de Biomateriais – Puc Sorocaba
Microscopia Eletrônica de Varredura	Plasmas Tecnológicos – Unesp Sorocaba
Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X	Plasmas Tecnológicos – Unesp Sorocaba
Análise Térmica e estudo Cinético	Bioenergia – UNESP Sorocaba
Adsorção de CO ₂	Laboratório de Carvão Ativado - UFPB
Parâmetros texturais	Laboratório de Carvão Ativado - UFPB

Fonte: Autoria própria.

CAPÍTULO I: BAGAÇO DA CANA PARA PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO E CARVÃO ATIVADO.

RESUMO

O setor da agroindústria desempenha um papel significativo no cenário atual, nesse cenário, a biomassa da cana de açúcar desperta uma função bastante requisitada. Dentre as principais empregabilidades do bagaço da cana de açúcar, pode-se citar sendo a matéria prima pra processos de adsorção e para produção de biocarvão. O objetivo deste capítulo foi a produção de biocarvão a partir do bagaço da cana de açúcar e carvão ativado, além das análises imediatas. O resíduo do bagaço foi obtido por meio de vendedores locais, garapeiros, dos quais não se utilizariam do resíduo do bagaço da cana. Inicialmente as amostras foram lavadas para retirada de impurezas, posteriormente o resíduo foi seco em estufa para ser pirolisado em forno mufla na temperatura de 350°C. A perda de massa foi de 59,83%, foram realizadas análises imediatas também, que identificaram um teor de umidade de 4,72%, o teor médio de voláteis foi de 96,66%, de carbono e carbono fixo foram de 0,51 e 2,82%, respectivamente. Os valores obtidos, mostraram que a biomassa seca do bagaço da cana apresentou um alto valor de voláteis, e baixos carbono e carbonos fixos, condizentes com valores da literatura para esse tipo de biomassa. Também foram preparados carvões ativados com o agente ativante KOH, em diferentes temperaturas e patamares.

Palavras-chave: Bagaço de cana; Biocarvão; Carvão Ativado; Pirólise.

CHAPTER I: SUGAR CANE BAGASSE AS SOURCE OF BIOCHAR AND ACTIVATED CARBON PRODUCTION

ABSTRACT

The agroindustry sector represents a significant role in the current world, in this case, the biomass of the sugar cane has a function quite desired. Among the main roles of sugarcane bagasse, it can be mentioned being the raw material for adsorption processes and for the production of bio-coal. The objective of this chapter was a biochar and activated carbon production, moreover the immediate analysis from sugarcane bagasse. The waste of sugar cane bagasse was obtained by local sellers, whose would not be used. First of all, the samples were washed to remove dirt, then the waste was set in an oven and dried to be pyrolyzed in a muffle furnace at 350°C. The mass loss was 59.83%, and immediate analyzes were also carried out, which identified a moisture content of 4.72%, the average volatile content was 96.66%, carbon and fixed carbon were 0.51 and 2.82%, respectively. The values obtained showed that the raw material of sugarcane bagasse presented a high value of volatiles, and low carbon and fixed carbons, consistent with values of the literature for this type of biomass. Activated carbons with the activating agent KOH were also prepared at different temperatures and reaction times.

Keywords: Sugarcane Bagasse; Biochar; Activated Carbon; Pyrolysis.

1 INTRODUÇÃO

A agroindústria sucroalcooleira possui grande importância no território nacional, detendo elevada influência na geração de energia e de resíduos agroindustriais (FURTADO et al., 2019).

Por sua vez, as agroindústrias sucroalcooleira produzem resíduos e materiais que não serão processados mais, esses materiais compreendem em partes as matérias primas lignocelulósicas, das quais são fontes renováveis de energia mais abundantes encontradas na natureza. Os resíduos agroindustriais se destacam pelo caráter do material, obtido após o processamento de matérias primas que apresentam maior valor agregado (HOFFMAN et al., 2012).

As biomassas lignocelulósicas, compreendem recursos naturais renováveis, possuindo estrutura rígida, fibrosa, com potencial na geração de calor, energia, produtos químicos, adsorventes dentre outros. Sua composição abrange basicamente três compostos principais: hemicelulose, celulose e lignina, que são unidas entre si por ligações covalentes, além de possuir uma pequena quantidade de extrativos e cinzas (WANG et al., 2017).

Dessa forma, biomassas lignocelulósicas provenientes dos resíduos da agroindústria sucroalcooleira, como o bagaço da cana de açúcar, elucidam uma fonte de energia renovável de baixo custo, e que também podem servir como materiais para outros processos químicos que favoreçam o meio ambiente, como o processo de adsorção (VAN DER POL et al., 2015).

Portanto, o objetivo deste capítulo foi a produção de biocarvão e carvão ativado advindos do bagaço de cana de açúcar, além da realização das análises imediatas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biomassa

O termo biomassa pode ser definido segundo a Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL, 2016), como todo recurso renovável de origem orgânica.

A biomassa se destaca pelo uso da matéria vegetal formada a partir do processo de fotossíntese, a partir de seus derivados, que podem abranger resíduos florestais e agrícolas, servindo como fonte energética, podendo ser categorizada em: biomassa tradicional (lenha, carvão vegetal, palha e casca de arroz, resíduos vegetais e animais) e biomassa moderna (resíduos da utilização industrial da madeira, culturas energéticas e o bagaço de cana de açúcar) (TOKLU, 2017).

Trata-se de um meio renovável e ambientalmente benéfico, pois todo o processo de crescimento e adoção como biocombustível, está próximo da neutralização do carbono envolvido, contribuindo minimamente para o aquecimento global (LYNAM et al., 2015).

2.1.1 Biomassa do bagaço da cana

A cana de açúcar pertence à família *Poaceae*, que abrange aproximadamente 700 gêneros e 10.000 espécies com distribuição cosmopolita, cuja presença em território nacional pode ser conferida desde meados do século XVI, com a colonização europeia (KAAB et al., 2019; SOUZA; LORENZI, 2012).

Tem origem no sudeste asiático, que foi introduzida no território nacional com a colonização portuguesa, possui fácil adaptação climática e ambiental, estendeu-se até o litoral nordestino. É atualmente uma das culturas mais utilizadas e adaptáveis em regiões de clima tropical (CARDOSO et al., 2019, CAVALETT et al., 2012).

De acordo com o CONAB (2019), produção de cana de açúcar atingiu cerca de 620,41 milhões de toneladas para a temporada de 2018/19. O estado com maior representatividade na produção de cana de açúcar é o estado de São Paulo, com 332,9 milhões de toneladas e rendimento de 75.207 kg/ha.

A cana de açúcar apresenta como um de seus resíduos seu bagaço, que muitas vezes é empregado por aproveitamento energético ou como material adsorvente. O bagaço da cana corresponde ao resíduo sólido orgânico remanescente da trituração da cana para obtenção de seu sumo, que será convertido em açúcar e etanol. Esse resíduo proveniente da produção do açúcar apresenta diversas aplicações, tais como na utilização de ração animal como forragem, utilização como material adsorvente e cogeração de eletricidade a (FURTADO et al., 2019).

2.2 Componentes Físicos

O bagaço da cana de açúcar, por ser uma biomassa de origem lignocelulósica, é constituída de três principais frações poliméricas: celulose (33 a 36%), hemicelulose (30%) e lignina (18 a 20%), que estão ligadas fortemente por forças não covalentes e ligações covalentes e uma pequena quantidade de cinzas (BON et al., 2010; MENG, 2014).

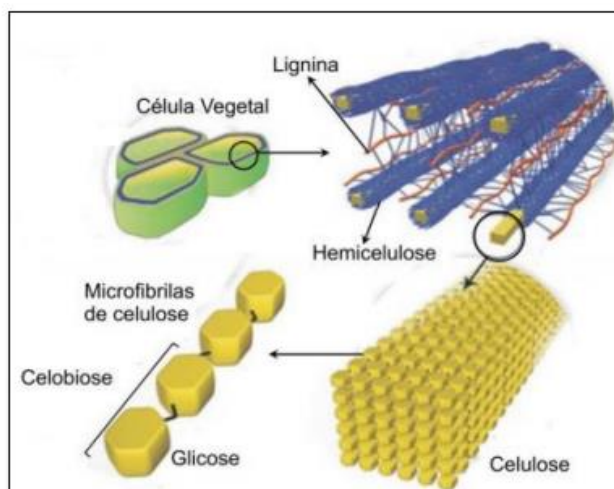
A celulose por sua vez, é um polímero linear formado por unidades de D-glicose, unidas por ligações glicosídicas β -1,4, formando cadeias longas e paralelas, insolúveis em água (LIU et al., 2016; QIAO et al., 2016). A celulose é o mais abundante componente de biomassa em plantas, encontrada principalmente na parede celular destas (AGUIAR E FERRAZ, 2011).

A hemicelulose é um hetero polímero formado por repetição de unidades de pentose (D-xilose e L-arabinose), hexoses (D-glicose, D-manose e D-galactose), ácidos urônicos e grupos acetila, compreende um grupo heterogêneo de polissacarídeos ramificados. Nos tecidos de plantas, normalmente, a hemicelulose está ligada à lignina e celulose, concentrando-se principalmente nas camadas primárias e secundárias da parede celular das plantas (RAMOS, 2003; SCHELLER E ULVSKOV, 2010).

A lignina está presente na parede celular dos vegetais vasculares, constitui uma macromolécula altamente complexa de alto peso molecular e de estrutura irregular formada de unidades de fenilpropano, e por componentes fenólicos (CARVALHO et al., 2009; VANHOLME et al., 2010).

A Figura 1 ilustra os componentes básicos gerais de uma biomassa de origem lignocelulósica.

Figura 1 - Representação esquemática da estrutura da biomassa lignocelulósica.



Fonte: Yarris (2009 apud Ferreira, 2013).

2.3 Biocarvão

O biocarvão compreende um material rico em carbono, obtido da decomposição térmica (pirólise ou carbonização) em baixa concentração ou ausência de oxigênio de vários tipos de biomassas. Que pode ser empregado como aditivo rico em matéria orgânica para adubar o solo ou como material sequestrante de carbono (LEMANN 2007).

A qualidade e quantidade de biocarvão produzida depende de uma série de variáveis, tais como: razão de aquecimento empregada, composição da biomassa e natureza, granulometria, tempo de pirólise, temperatura final, e outras. A temperatura final é um dos parâmetros mais relevantes, pois condiciona uma relação com a degradação da biomassa (GAUNT; RONDON, 2006; LEHMANN, 2007; MAIA et al., 2017; SHEN et al., 2015).

2.4 Pirólise

A pirólise pode ser compreendida como o processo de decomposição térmica na ausência total ou parcial de oxigênio, é um processo que adota o calor como meio de quebra e rompimento das ligações químicas das cadeias orgânicas do material precursor (ANDRADE et al., 2018; CASAZZA et al., 2016).

O processo de pirólise pode ser controlado pela taxa de aquecimento do material, e depende de uma gama de fatores, tais como: granulometria, velocidade do gás, tempo de pirólise e outros que podem determinar as condições químicas dos sólidos produzidos (ROLANDO et al., 2002).

A pirólise apresenta como produtos finais, o biocarvão, cinzas, e constituintes não degradados do material precursor (BRIDGWATER, 2012; YAMAN, 2004).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Resíduos do bagaço de cana

A biomassa do bagaço de cana foi obtida através de vendedores locais e garapeiros, dos quais não se utilizariam do bagaço, sendo um material que seria descartado pois já foi processado.

Após coletadas, as amostras foram levadas para o laboratório de água e solos da Unesp Sorocaba onde foram desenvolvidas as etapas seguintes. A coleta das amostras foi realizada em escala laboratorial.

3.2 Preparação das amostras

As amostras do bagaço da cana foram levados ao laboratório de águas e solos da Unesp Sorocaba e lavados com água corrente para remover impurezas e resíduos grosseiros, após lavagem, as amostras foram secas em uma estufa (Solab, SL-100/42) a 105°C até peso constante (MORAIS; DE FREITAS ROSA; MARCONCINI, 2010).

Após atingir peso constante, as amostras foram trituradas e moídas em um moinho de facas (Wiley, MA048 – Marconi) e peneiradas (Solotest, NBR#48 - 300 µm).

3.3 Produção de biocarvão

Em uma balança eletrônica analítica (Quimis – 0500B210C), cerca de 0,6 g da biomassa seca e peneirada (quantidade considerada ideal para a produção de

biocarvão, como elucidado em Maia et al. (2017)) foram dispostas em cadinhos de porcelana com tampa parcialmente aberta, na ausência parcial de oxigênio, para saída dos materiais mais voláteis e levadas em forno Mufla (Quimis – Q318S21).

A temperatura de pirólise foi de 350°C numa razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, pois em temperaturas maiores, foi observado a formação de cinzas, que não interessaria para o estudo em questão. Após o processo de pirólise os biocarvões foram resfriados em dessecador e acondicionados em recipientes previamente higienizados e fechados, a amostra de biocarvão foi identificada como B.

3.4 Porcentagem de perda de massa

Após o processo de pirólise, foi determinada a perda de massa das amostras dos biocarvões em relação à biomassa seca. Após retirar as amostras do forno mufla, estas permaneceram em um dessecador até atingir o equilíbrio com a temperatura para que fossem pesadas novamente, e assim por meio de um simples cálculo de porcentagem (ou regra de 3), foi determinada a porcentagem de perda de massa.

3.5 Análises Imediatas

As análises imediatas foram determinadas com base nas normas ASTM D 3175 – 07 (*American Society for Testing and Materials*, 2011) e adaptadas com base em estudos específicos do biocarvão em questão, como o estudo de Soares (2014). Amostras da biomassa foram submetidas às determinações dos teores de materiais voláteis e de cinzas, sendo os teores de carbono fixo determinados pela diferença entre eles, e também foi determinado o teor de umidade.

3.6 Teor de umidade

A porcentagem do teor de umidade (TU) foi determinada utilizando um determinador de umidade (Quimis, Q533M). A análise foi feita com dois tempos de aquecimento. Antes de tudo o equipamento foi devidamente calibrado e pré-

aquecido a 105°C com o prato de alumínio vazio dentro, para depois as amostras serem alocadas.

Cerca de 2 g da amostra de bagaço de cana seca e triturada, foram inseridas no prato de alumínio do equipamento, que foi devidamente fechado e ajustado a temperatura de 105°C no tempo de aquecimento de 60 minutos. Após decorrido o tempo, o valor em porcentagem do teor de umidade foi devidamente anotado.

O tempo de 60 minutos e a temperatura de 105°C foram escolhidos com base no banco de dados do próprio manual do equipamento, que recomendou para biomassas em forma de pó essa temperatura.

3.7 Teor de cinzas

A análise do teor de cinzas foi feita como descrito em Soares (2014), na qual 2 cadinhos de porcelana (foram feitos em duplicata) foram incinerados em mufla (Quimis - Q318S21) a 150°C por 1 hora, sendo identificados como LAS 9 e LAS 50, e tendo seus respectivos pesos anotados posteriormente. Após esse tempo, os cadinhos foram resfriados em dessecadores, até se atingirem a temperatura ambiente.

Cerca de 1g da amostra do bagaço da cana já seco, triturado e peneirado, foram transferidos para os dois cadinhos sem tampas, cada cadinho de porcelana dessa maneira contém 1g da amostra, e alocados na mesma mufla na temperatura de 600°C por um período de 4h. Após esse período, foram retirados da mufla e deixados em dessecadores até atingirem temperatura ambiente, sendo em seguida pesados em balança analítica (Quimis - 0500B210C). O percentual de cinzas foi determinado pela equação 1 de Soares (2014):

$$\% TC = \frac{P - C}{A} \times 100 \quad (1)$$

Onde TC é o teor de cinzas (%); P é o peso do cadinho contendo as cinzas (g); C é o peso do cadinho vazio (g), e A o valor do peso da amostra seca de bagaço de cana utilizado (g).

3.8 Teor de voláteis

O teor de voláteis foi calculado com embasamento na normativa ASTM D 3175 – 07 (*American Society for Testing and Materials*, 2011), na qual foram utilizados 2 cadinhos com tampa, também foram feitos em duplicata, identificados como os mesmos LAS 9 e LAS 50, e incinerados, tendo seus respectivos pesos anotados posteriormente.

Depois foram resfriados em dessecadores até atingirem a temperatura ambiente, para depois, cerca de 1g da amostra seca, triturada e peneirada serem depositadas nesses cadinhos e levadas a forno mufla a 850°C por cerca de 7 minutos. Após a remoção do material volátil, restou apenas na biomassa o teor de carbono fixo e as cinzas. O teor dos voláteis pode ser calculado através da equação 2 abaixo adaptada de (RENDEIRO et al., 2008):

$$\%TV = \frac{MA - MD}{MA} \times 100 \quad (2)$$

Onde %TV é a porcentagem do teor de voláteis; MA é a massa da biomassa antes de ir ao forno mufla (g) e MD a massa da biomassa pós forno mufla (g).

3.9 Teor de carbono fixo

Após obter os valores de umidade, cinzas (%TC) e voláteis (%TV), foi possível calcular o teor de carbono fixo (%TCF) por meio da equação 3 adaptada por (RENDEIRO et al., 2008):

$$\%TCF = 100 - (\%TV + \%TC) \quad (3)$$

3.10. Síntese de impregnação e ativação

A metodologia utilizada nas etapas de impregnação e ativação foi baseada nos estudos de Correia et al. (2018), porém, foram feitas adaptações para a biomassa em questão.

Foram preparados quatro carvões da biomassa de estudo, que foram ativados quimicamente através da impregnação por KOH (85% - Synth) em solução aquosa. O agente ativante KOH foi escolhido, devido a seu alto desempenho em melhorar as propriedades dos poros para aumentar a adsorção de CO₂ (LABUS et al., 2014; KRÓL et al., 2011; SINGH et al., 2019). A razão KOH/Biomassa de cana (massa/massa), foi adotada como 2 (equação 4), visto que conforme estudos de Correia et al. (2018), Elmouwahidi et al. (2017) e Deng et al. (2014), não há significância das proporções de ativações 1, 2 e 3, usadas pelo primeiro autor e 1 e 2 adotadas pelo segundo e terceiro autor, então decidiu-se adotar uma taxa de impregnação média de 2.

$$\text{Razão de impregnação} = \frac{\text{Massa de KOH em solução (g)}}{\text{Massa do bagaço de cana (g)}} = 2 \quad (4)$$

3.11. Síntese de impregnação

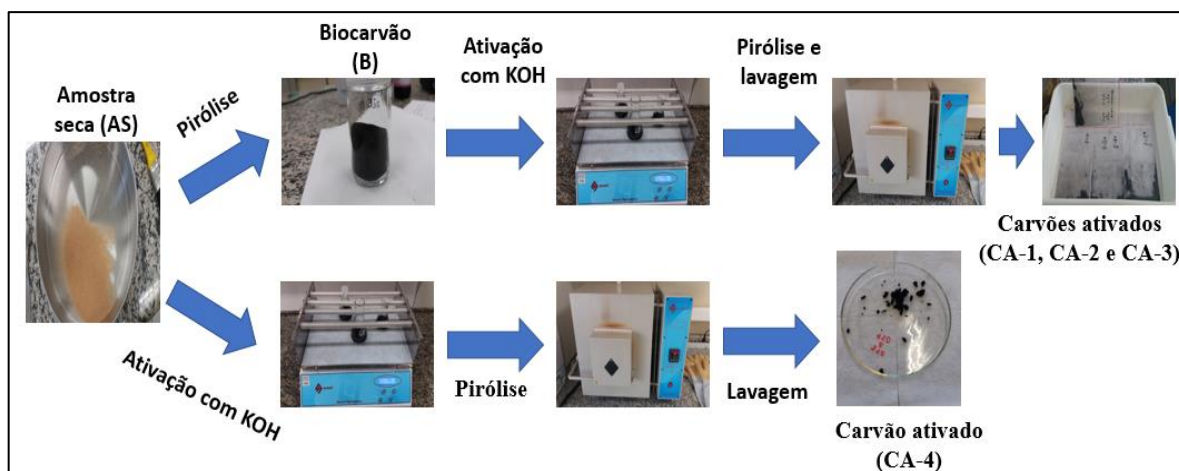
Os carvões passaram inicialmente pelo processo de impregnação com o agente ativante KOH (cerca de 1,1 g do reagente pesados em béqueres), depois foram levados a agitação em uma mesa agitadora (Micropr, Q225M) por 30 minutos, em temperatura e pressão ambiente, posteriormente foram filtrados a vácuo por meio de uma bomba a vácuo (Tecnal), para serem alocados em estufa para secagem a 105°C.

3.12. Síntese de ativação

O tempo de secagem foi elevado, cerca de 24h. Após tal processo, os carvões impregnados e secos foram levados a forno mufla para tratamento térmico em diferentes temperaturas: 350°C; 350°C com patamar de 2h, e 450°C, adotando o mesmo procedimentos e condições da pirólise anteriormente realizada. Foi também impregnado uma amostra diretamente na biomassa seca, e seguido o mesmo processo, adotando a temperatura de 350°C de ativação.

A Figura 2 esquematiza de forma mais ilustrativa os procedimentos realizados.

Figura 2 - Esquematização de preparação dos carvões ativados.



Fonte: Autoria própria.

Após serem pirolisados, as amostras foram lavadas em água destilada a 60-70°C para limpeza da superfície da área, e desobstrução de poros, para logo em seguida serem resfriadas a temperatura ambiente. Após tal procedimento, o pH das amostras foi corrigido e neutralizado utilizando uma solução de HCl 0,5M. Por fim as amostras foram filtradas a vácuo e levadas a estufa para secagem a 105°C.

Após todo procedimento, as amostras foram coletadas e armazenadas em sacos plásticos devidamente vedados. Foram identificadas como:

- AS: Amostra seca da biomassa de cana (in natura);
- B: Biocarvão pirolisado da biomassa da cana a 350°C, sem impregnação;
- CA-1: Carvão ativado a 350°C;
- CA-2: Carvão ativado a 350°C por um patamar de 2h;
- CA-3: Carvão ativado a 450°C;
- CA-4: Carvão ativado, impregnado diretamente na biomassa seca, e levado a tratamento térmico a 350°C.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Porcentagem de Perda de Massa

A porcentagem de perda de massa para os carvões a 350°C foi de 59,83%, valor que evidencia que boa parte da amostra se devolatilizou, e sobrou possivelmente os materiais carbonáceos e outros elementos.

4.2 Análises imediatas

Para a determinação do teor de umidade (TU) foi considerada a biomassa *in natura*, na base úmida, e para a determinação dos teores de cinzas (TC), voláteis (TV), e carbono fixo (TCF) foram utilizadas amostras secas da biomassa.

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos para a análise imediata realizada para a biomassa seca.

Tabela 1 - Teor de umidade (TU), cinzas (TC), voláteis (TV) e carbono fixo (TCF) para AS

Amostra	TU ^a (%)	TC (%)	TV (%)	TCF (%)
AS	4,72	0,51	96,66	2,82

Fonte: Autoria própria. ^a representa a base úmida. Os resultados apresentados referem-se à média obtida (%).

Para termos de comparação, a Tabela 2 traz valores da literatura para os parâmetros da análise imediata da biomassa do bagaço de cana de açúcar.

Tabela 2 - Teor de umidade (TU), cinzas (TC), voláteis (TV), e carbono fixo (TFC) para bagaço de cana de diversos autores

Referências	TU ^a (%)	TC (%)	TV (%)	TFC (%)
RESENDE, 2003	9,24	2,93	88,67	8,4
MANYÁ E ARAUZO, 2008	2,2	5,02	74,98	17,8
CHAVES, et al. 2014	2,95	2,76	96,26	0,98
LIRA, et al., 2014	9,17	5,98	83,10	11,00
THUAN et al., 2016	11,54	2,67	56,76	29,03

Fonte: Autoria própria. ^a representa a base úmida.

Analisando os dados, para o valor da umidade da biomassa de cana, foi encontrado o valor de 4,70%. O valor encontrado nesse trabalho, está de acordo com os valores da literatura, vide Tabela 2.

O valor para o teor de cinzas estudado foi de 0,51%, valor bem baixo conforme dados da literatura, vide Tabela 2. Muito provavelmente devido a forma de coleta das amostras, no caso, vide vendedores locais, que “desfiam” parte do bagaço, já retirando boa parte das cinzas presentes, e consequentemente, apresentando um valor reduzido para esse estudo.

O teor de voláteis na amostra foi bem elevado (conforme dados da literatura – Tabela 2) chegando a 96,66%. É comum esses teores serem elevados em biomassas e sugerem reatividade elevada (VIRMOND et al., 2012).

Por fim, o que restou da amostra, subtraindo os voláteis e as cinzas, correspondeu a porção de carbono fixo, cujo valor encontrado foi de 2,82%.

5 CONCLUSÕES

Por meio deste capítulo, foi possível evidenciar a produção de carvão ativado e biochar, por meio de duas rotas de preparação (ativado no biochar e ativado diretamente na biomassa), bem como o processamento das amostras. Por meio das

análises imediatas, foi possível obter valores de umidade, cinzas, voláteis e carbono fixo para a amostra do bagaço de cana.

CAPÍTULO II: CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA, BIOCARVÃO E CARVÕES ATIVADOS.

RESUMO

Resíduos agrícolas, como o bagaço da cana, tem sido produzido em grande escala nos tempos atuais. Diante desse cenário, a caracterização desse material torna-se muito importante para conhecer suas características e prováveis potencialidades para uso adequado. Esse capítulo tem como objetivo a caracterização da biomassa da cana, biocarvões e carvões ativados, através das técnicas DRX, FTIR, MEV e EDX. As análises permitiram a identificação de estrutura cristalinas, composição química, grupos funcionais, características morfológicas da biomassa, biocarvão e carvões ativados analisados. Os difratogramas mostraram um maior caráter cristalino para as amostras de carvão ativado, sendo identificados os elementos químicos Cloro e Potássio, já para o biocarvão, foi possível notar uma feição menos cristalina em comparação aos carvões ativados, já para a biomassa seca, foi observado um maior caráter amorfo, identificando a presença de compostos lignocelulósicos, como a celulose. As análises EDX, mostraram a presença maior dos elementos orgânicos carbono e oxigênio, e potássio para as amostras de carvão ativado. O FTIR, permitiu a identificação dos grupos funcionais das biomassas lignocelulósicas, como lignina, celulose e hemicelulose. As análises MEV permitiram observar uma morfologia alongada, em formato fibroso, tubular para a maioria das amostras, e um formato mais rugoso e irregular para as amostras que passaram por processos térmicos.

Palavras chaves: DRX; FTIR; MEV; EDX.

CHAPTER II: BIOMASS, BIOCHAR AND ACTIVATED CARBONS CHARACTERIZATION

ABSTRACT

Agricultural waste, such as sugar cane bagasse, has been produced on a large scale in the current times. In this case, the characterization of this material becomes very important to know its characteristics and likely potentialities for use. The objective of this chapter was the characterization of sugarcane biomass, biochars and activated carbons using XRD, FTIR, SEM and EDX techniques. The analyzes allowed the identification of crystalline structure, chemical composition, functional groups, morphological characteristics of biomass, biochar and activated carbons analyzed. The diffractograms showed a higher crystalline performance for activated carbons samples. Chlorine and Potassium were identified for the biochar, it was possible to notice a less crystalline feature in comparison with the activated carbon, for the raw biomass. Greater amorphous character, identifying the presence of lignocellulosic compounds, such as cellulose. The EDX analyzes showed the presence of the organic elements carbon, oxygen and potassium for the activated carbon samples. The FTIR allowed the identification of functional groups of lignocellulosic biomasses, such as lignin, cellulose and hemicellulose. The SEM analysis allowed to observe an elongated morphology, in fibrous, tubular format for most of the samples, and a more rough and irregular shape for the samples that underwent thermal processes.

Keywords: XRD; FTIR; SEM; EDX.

1. INTRODUÇÃO

Para se ter um maior conhecimento acerca das características da biomassa de estudo, são feitas análises de sua caracterização. A caracterização da biomassa deve ser baseada em sua provável empregabilidade, fornecendo uma gama de informações para possíveis aplicações, como propriedades químicas, térmicas (termogravimetria), morfológicas de cada material (VASSILEV et al. 2010).

Dentre os métodos de caracterização mais abordados, destacam-se a Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Microscopia eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios X (DRX) dentre outros. Portanto é de suma importância o conhecimento das características da biomassa de estudo para seu maior aproveitamento seja energético, seja como material adsorvente e outras aplicações.

Portanto, o objetivo deste capítulo foi caracterizar as amostras de estudos em termos de MEV-EDX (para verificar a presença de poros), DRX (cristalinidade), e FTIR (grupos funcionais presentes).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-x compreende um método de caracterização de estruturas cristalinas muito difundida e largamente utilizada. Essa técnica utiliza do princípio dos raios-x como meio de radiação principal. O princípio da difração ocorre quando uma onda atravessa uma região onde há obstáculos cujo tamanho se aproxima do comprimento de onda da radiação, sofrendo um espalhamento, que é denominado de difração. O resultado é a propagação da onda original em várias direções distintas da inicial. Na difração por DRX, os cristais das amostras funcionam como uma rede de espalhamento, essa rede é composta por átomos ou moléculas do material precursor, produzindo uma interferência construtiva em ângulos específicos de incidência como resultado, obtém-se um difratograma com picos característicos (FILHO E LOPES, 2013; PECHARSKY, 2009; SPEAKMAN, 2011).

2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X (EDX)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica utilizada para obtenção de imagens de alta resolução tanto de superfícies lisas quanto rugosas, permite a visualização superficial em grande aumento de estruturas biológicas, biomateriais, biomassas em formato de pó, e outros materiais (PORTELA; GLEISER; PRIMO, 2009; SARAFIANOU; SEIMENIS; PAPADOPOULOS, 2009; TANNURE; BARCELOS, 2009).

As imagens são formadas pela incidência de um feixe de elétrons na amostra a ser estudada, em condições de vácuos. A incidência do feixe de elétrons na amostra resulta na emissão de elétrons secundários, retro espalhados e absorvidos, assim como de raios X característicos. A imagem eletrônica de varredura, é representada em tons de cinzas, que elucida o mapeamento e contagem dos elétrons secundários e retro espalhados emitidos pela amostra. A imagem fornece detalhes da superfície do material. É comum acoplar ao MEV o sistema EDX, o qual possibilita a detecção da composição das amostras, a partir da emissão de raios X característicos, fornecendo quantitativamente e qualitativamente os elementos químicos encontrados nas amostras de estudos, principalmente em biomassas e biocarvões (LIU et al., 2017).

2.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho compreende um método de caracterização físico para análises qualitativas e determinações quantitativas de traços de elementos. Isso só é possível porque os átomos vibram em frequências específicas quando aquecidos, que variam de acordo com a estrutura, composição e o modo de vibração da amostra, com isso a técnica de FTIR consegue varrer uma gama dessas frequências, sendo muito utilizado como técnica de caracterização de amostras, detecção de traços de constituintes gasosos, identificação de estrutura e grupos funcionais em compostos, determinação da concentração de compostos e outros (WANG et al., 2019).

Todos os átomos, moléculas vibram a temperaturas maiores que o zero absoluto, sob vibração constante em relação uns aos outros. A técnica de FTIR permite obter informações sobre estas vibrações na faixa do Infravermelho. As vibrações desses átomos e moléculas podem ser de estiramento (deformação axial) ou de deformação angular (fora ou dentro do plano cartesiano), elas também podem ser simétricas ou assimétricas. A radiação infravermelha absorvida é convertida em um modo vibracional peculiar de cada molécula, podendo ser representada por gráficos na forma de espectros (SALA, 2008).

Sendo assim, a energia absorvida por uma molécula por meio da incidência da radiação IV é convertida em energia vibracional, o processo é quantizado, porém o espectro vibracional aparece como uma série de bandas, o modelo equacional da Transformada de Fourier, permite o cálculo da distância do comprimento óptico podendo ser convertida para o valor da frequência de radiação e vice-versa. Em um equipamento FTIR, o feixe emitido pela fonte radioativa, é separado em um divisor de feixes, uma parte desses feixes vão para os espelhos moveis, e outra parte para os espelhos fixos. Após a reflexão os dois feixes se encontram, e sofrem interferência, essa diferença de caminho percorrido, é chamada de atraso, e pode ser configurado um gráfico da intensidade em função do atraso (CHEN, et al., 2015).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Difração de Raios-X

As análises de difração de Raios-X (DRX) foram realizadas no equipamento X'Pert PRO da PANalytical. As seis amostras em formato de pó foram prensadas no porta amostra metálico para a análise. A radiação utilizada foi a K- α do cobre (0,1541874 nm), com ângulo θ até 2θ , sob condições de energia 40kV e corrente elétrica de 30mA, de 3°C até 65°C e fenda divergente fixa de $1/2^\circ$, com passo de $0,05^\circ$ por 3 segundos de fonte de radiação.

Os dados obtidos foram interpretados utilizando-se o software *X'Pert HighScore Plus 2.2^a*, as bases de dados utilizadas para comparação dos difratogramas foram *PANalytical Example Database* e PDF2 ICDD- Centro

Internacional de Dados de Difração 2000. Os difratogramas foram plotados através do programa Origin Pro 2018.

3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X (EDX)

As amostras foram analisadas utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV, JEOL - JSM-6010LA) do Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTeC) da Unesp Sorocaba.

As amostras em formato de pó, foram metalizadas (Metalizador Denton Vacuum V) para condução elétrica. Com isso, as mesmas foram colocadas sobre uma fita de carbono e observadas sob uma diferença de potencial que variou na faixa de 0 a 5 keV e aumentos de 250x, 500x, 1000x.

Para as análises de EDX, foi utilizado o equipamento In Touch Scope, acoplado ao mesmo microscópio eletrônico de varredura utilizado.

3.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

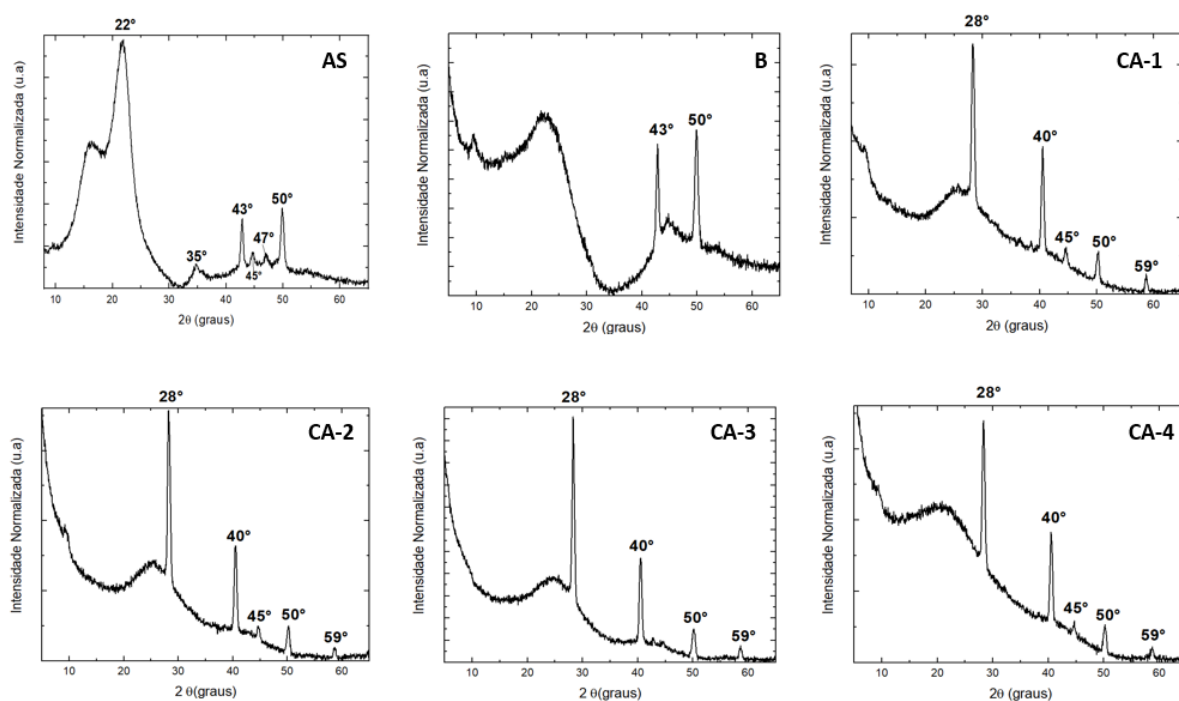
As análises de FTIR foram realizadas no equipamento PerkinElmer Spectrum 400 FT-IR (FTIR, Spectrum 400FT Mid-IR), no laboratório de biomateriais da Pontifícia Universidade Católica (PUC Sorocaba), onde as amostras foram analisadas para verificarem os grupos funcionais característicos das mesmas. A faixa de coleta do espectro foi de 4000 a 600 cm^{-1} com 4 cm^{-1} de resolução espectral e 32 varreduras para cada amostra. Os gráficos foram plotados através do programa Origin Pro 2018.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Difração de Raios-X

A Figura 3 traz os difratogramas das amostras da biomassa do bagaço de cana (AS), biocarvão (B) e os respectivos carvões ativados (CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4).

Figura 3 - Difrátogramas de AS, B, CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4.



Fonte: Autoria própria.

Foi possível observar um comportamento mais amorfo nas amostras AS e B, em relação aos carvões ativados, estes apresentaram uma natureza mais cristalina, visto que estão ativados quimicamente pela presença do agente ativante KOH, que apresenta natureza cristalina.

Para a amostra AS, foi possível identificar os picos próximos a $2\theta = 22^\circ$, 35° , 43° , 45° , 47° e 50° . Os picos em maioria não foram tão evidentes, caracterizando um material amorfo como um todo, tal feição se deve ao fato de ser uma amostra de material predominantemente orgânico e carbonoso, altamente desorganizada. Porém, os dois primeiros picos ($2\theta = 22^\circ$, 35°), evidenciam uma característica cristalina, isso possivelmente se deve a presença da celulose, que apresenta estrutura parcialmente cristalina. Conforme Soares (2014), a celulose apresenta picos característicos em $2\theta = 15,8^\circ$, $22,6^\circ$ e $34,3^\circ$.

A amostra B, foi possível notar a ausência dos picos característicos da celulose, mostrando que esta foi convertida durante o processo de pirólise. Foram identificados picos próximos a: $2\theta = 43^\circ$ e 50° . Esses picos evidenciaram a presença

de material inorgânico, como Cobre e Arsênio (vide resultados dos espectros da figura 3), e também apresentou material carbonoso.

Os carvões ativados apresentaram um caráter mais cristalino em comparação com as amostras AS e B, com picos mais intensos e evidentes. Os picos próximos a $2\theta = 28^\circ$; 40° ; 50° e 59° corresponderam ao elementos Cloro e Potássio, evidenciados em todas amostras de carvões ativados, por sua vez o pico próximo a $2\theta = 45^\circ$ é representativo ao pico do Carbono, como presentes nas amostras CA-1, CA-2 e CA-4. A amostra CA-3 não evidenciou o pico próximo a $2\theta = 45^\circ$, isso provavelmente se deve ao fato de que a amostra em questão teve uma temperatura maior de pirólise, degradando os compostos que evidenciaram o pico próximo a 45° , esses compostos vistos nas análises anteriores correspondem a materiais carbonosos, que possivelmente se degradaram a essa temperatura.

A presença de Potássio nas amostras de carvão ativado provavelmente se dá pela impregnação do agente ativante Hidróxido de Potássio, a presença do Cloro pode ser explicada pela neutralização de pH, na qual foi utilizado ácido clorídrico (HCl) 0,5M.

Notou-se que processo de pirólise causou a degradação da porção orgânica nas amostras, volatilização de compostos, resultando no acúmulo de minerais e cinzas, que correspondem a porção inorgânica das amostras. A identificação mais específica dos elementos químicos, pode ser conferida nas análises de EDX.

4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios X (EDX)

As análises de EDX foram feitas em vários pontos diferentes das superfícies das amostras, com o intuito de analisar cada micrografia como um todo, validando sua representatividade.

Com relação as análises de EDX, a Tabela 3, traz os respectivos elementos químicos identificados nas 6 amostras analisadas com o aumento de 1000x, pois é o maior aumento estudado para essas análises, além do fato de ser a porção mais interna da superfície e mais rica em detalhes.

Tabela 3 - Elementos identificados pela Espectroscopia de Raios-X para as respectivas amostras, no aumento de 1000x

Amostras*	Elementos
AS	C, O
B	C, O
CA-1	K, O, C, Ca
CA-2	K, O, C
CA-3	K, O, C
CA-4	K, O, C

Fonte: Autoria própria.

*As análises de EDX correspondem às análises de MEV presentes nas Figuras 4-9.

Por meio das análises EDX, foi possível notar para a biomassa seca, a presença maior de material orgânico, como carbono (cerca de 80% em massa para a maioria das análises de acordo com dados da mesma análise), condizente com a biomassa de estudo.

Para seu biocarvão, o mesmo comportamento da amostra anterior foi notado, mas como se tratou de um processo de pirólise.

Já para os carvões ativados, pode-se observar a presença da parte orgânica, constituída de Carbono (C), e também pode ser identificada a parte inorgânica, representada em maioria pelo elemento Potássio (K), muito provavelmente sua presença na superfície é corroborada com os picos de Cloreto de Potássio vistos nas análises de DRX, indicando que a possível presença do potássio se deve pela impregnação com KOH das amostras.

Com relação a micrografia da amostra AS (Figura 4), foi possível observar uma morfologia mais alongada, correspondentes ao formato fibroso, maciço e com uma forma tubular pouco definida, como visto também no estudo de Soares (2014). Foi evidenciado também que essa micrografia foi a única que apresentou a morfologia mais rígida e menos deformada, pois as outras passaram por procedimento térmico, tendo suas estruturas superficiais decompostas e deformadas em rugosidades.

Para a amostra B (Figura 5), como tratou-se do biocarvão da amostra anterior, sua micrografia pode trazer um aspecto ainda fibroso e alongado, só que com mais rugosidade em sua superfície, devido a ação do processo da pirólise, que

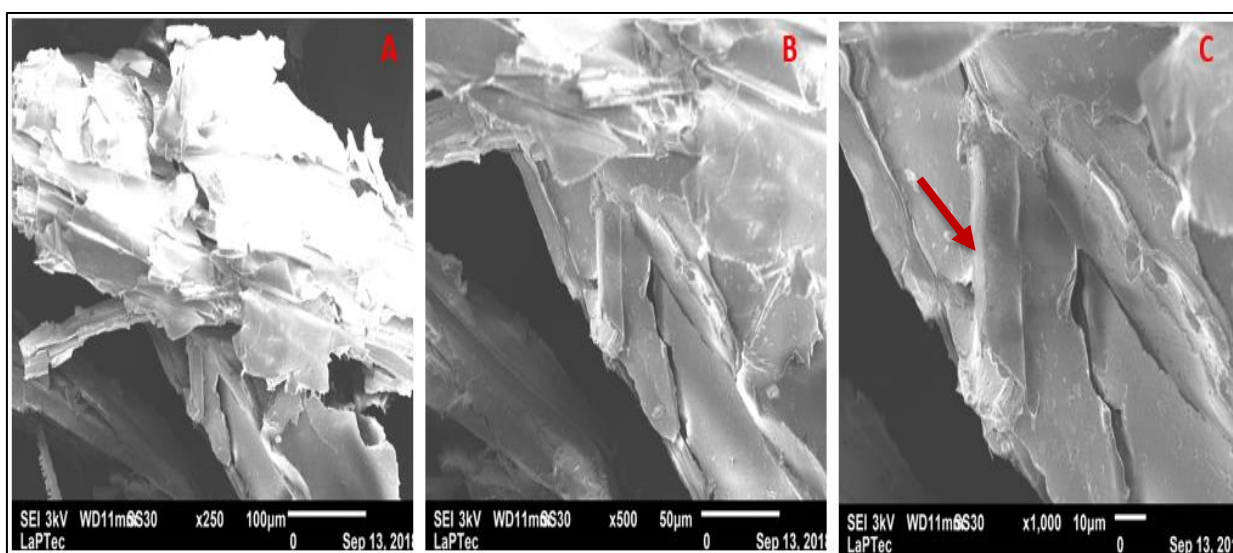
pode modificar a estrutura da lignina, presente no bagaço da cana (MAIA et al., 2017). Também foi possível evidenciar a presença de poros, principalmente na micrografia CA-1, esses poros ajudam no processo de adsorção.

As amostras dos carvões ativados (Figuras 6-9) mostraram uma grande presença de poros, isso provavelmente se deve ao fato de que o agente reforçar a presença de poros (oxidação de grupos de superfície) e produzir novos poros.

Foi possível também notar que mesmo com a elevação da temperatura, a estrutura tubular, alongada, das amostras estiveram mantidas, mas o aumento de desuniformidade em algumas partes também foi evidenciado com o aumento da temperatura, realçando que a elevação de temperatura implica no aumento de rugosidade e modificações na superfície das amostras, mas nesse caso, não houve uma descaracterização das mesmas.

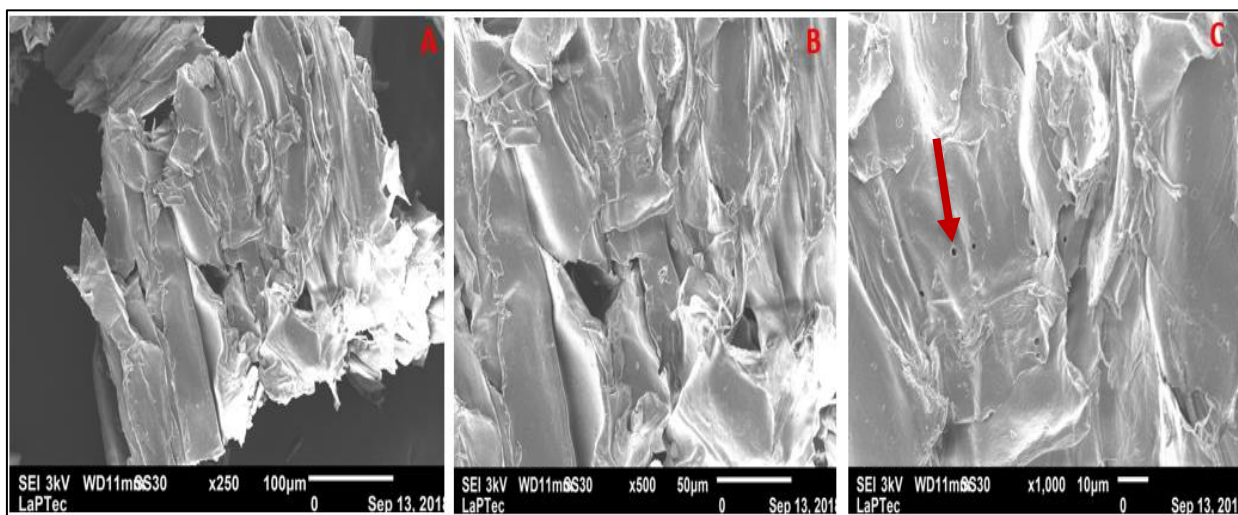
Nas Figuras 4-9 podem ser observadas as microscopias de varredura da AS, B, CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4.

Figura 4 - Microscopia eletrônica de varredura da AS com aumentos de 250 (A), 500 (B) e 1000 (C) vezes.



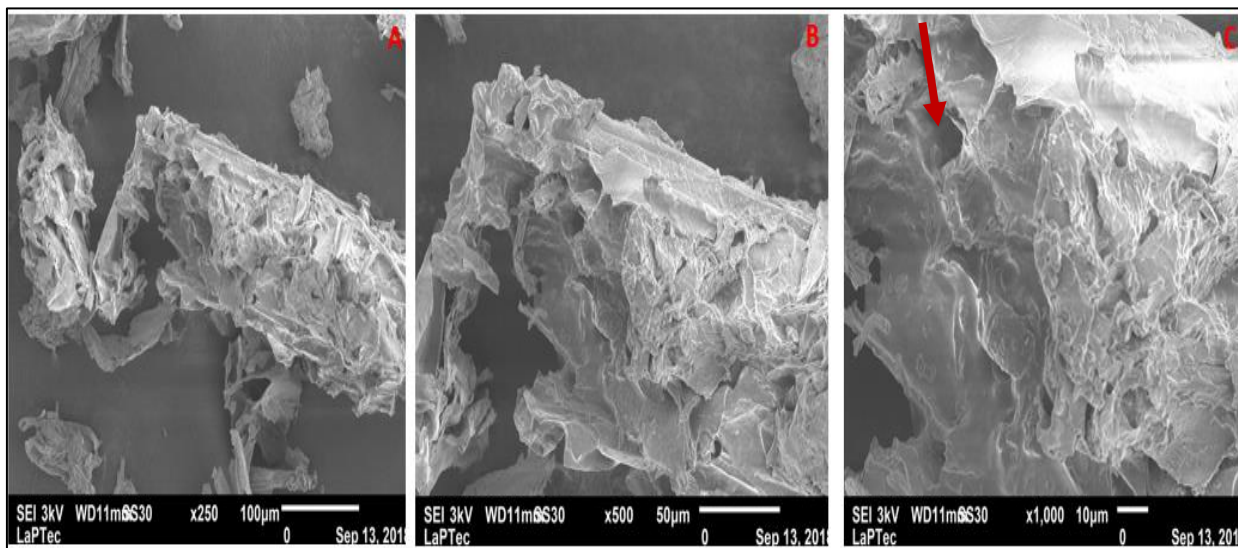
Fonte: Autoria própria.

Figura 5 - Microscopia eletrônica de varredura da B com aumentos de 250 (A), 500 (B) e 1000 (C) vezes.



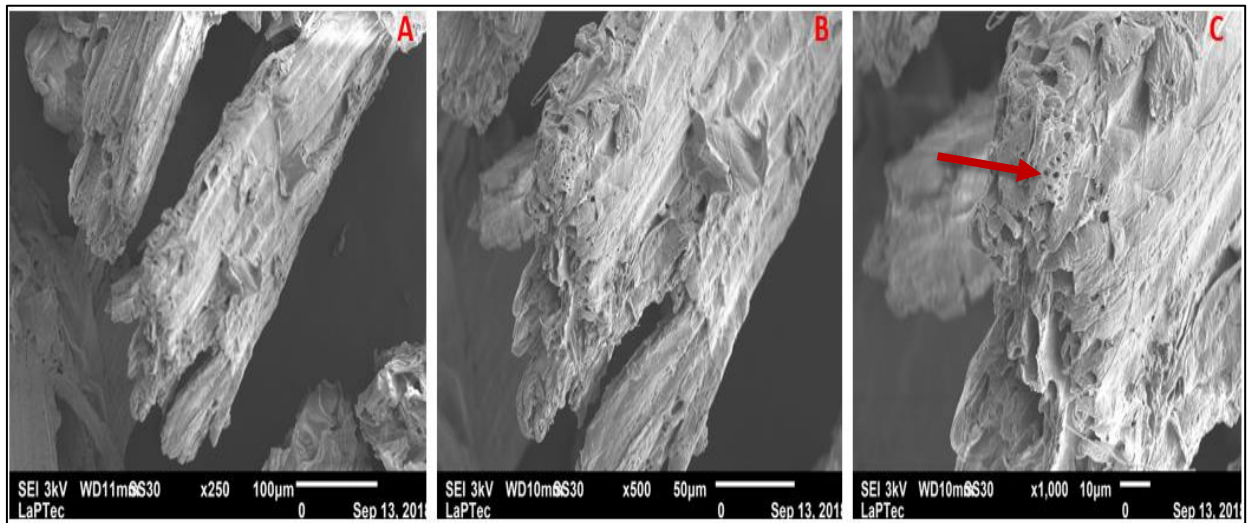
Fonte: Autoria própria.

Figura 6 - Microscopia eletrônica de varredura da CA-1 com aumentos de 250 (A), 500 (B) e 1000 (C) vezes.



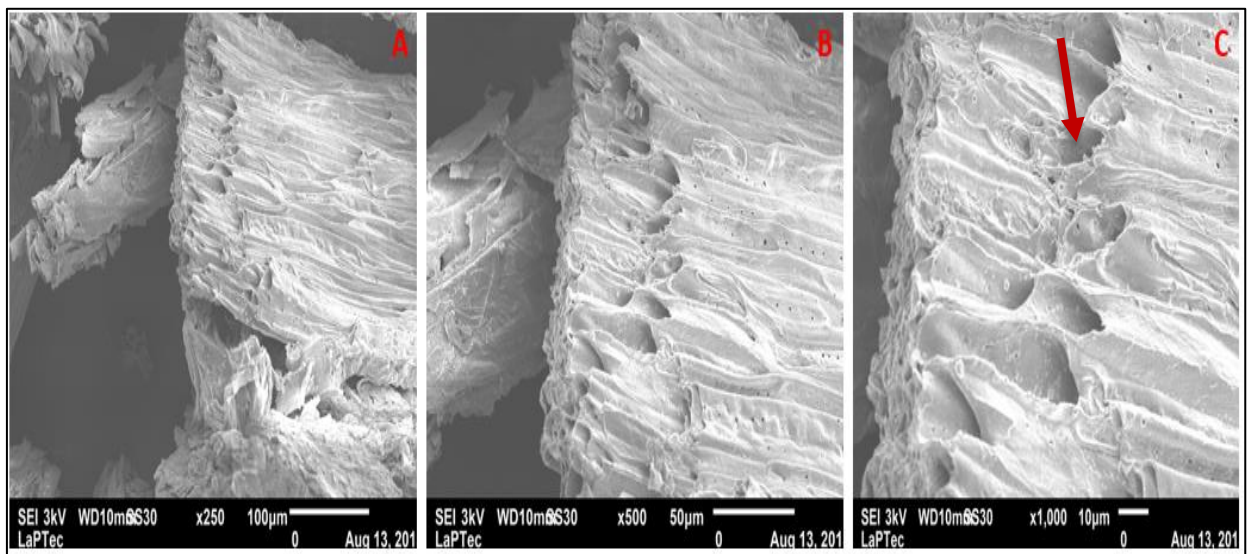
Fonte: Autoria própria.

Figura 7 - Microscopia eletrônica de varredura da CA-2 com aumentos de 250 (A), 500 (B) e 1000 (C) vezes.



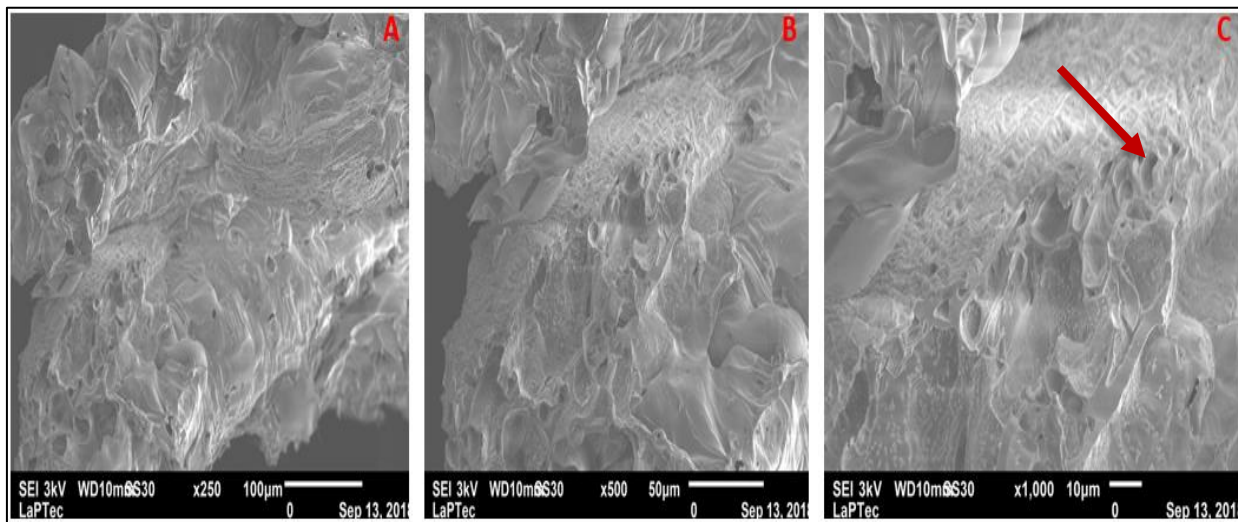
Fonte: Autoria própria.

Figura 8 - Microscopia eletrônica de varredura da CA-3 com aumentos de 250 (A), 500 (B) e 1000 (C) vezes.



Fonte: Autoria própria.

Figura 9 - Microscopia eletrônica de varredura da CA-4 com aumentos de 250 (A), 500 (B) e 1000 (C) vezes.



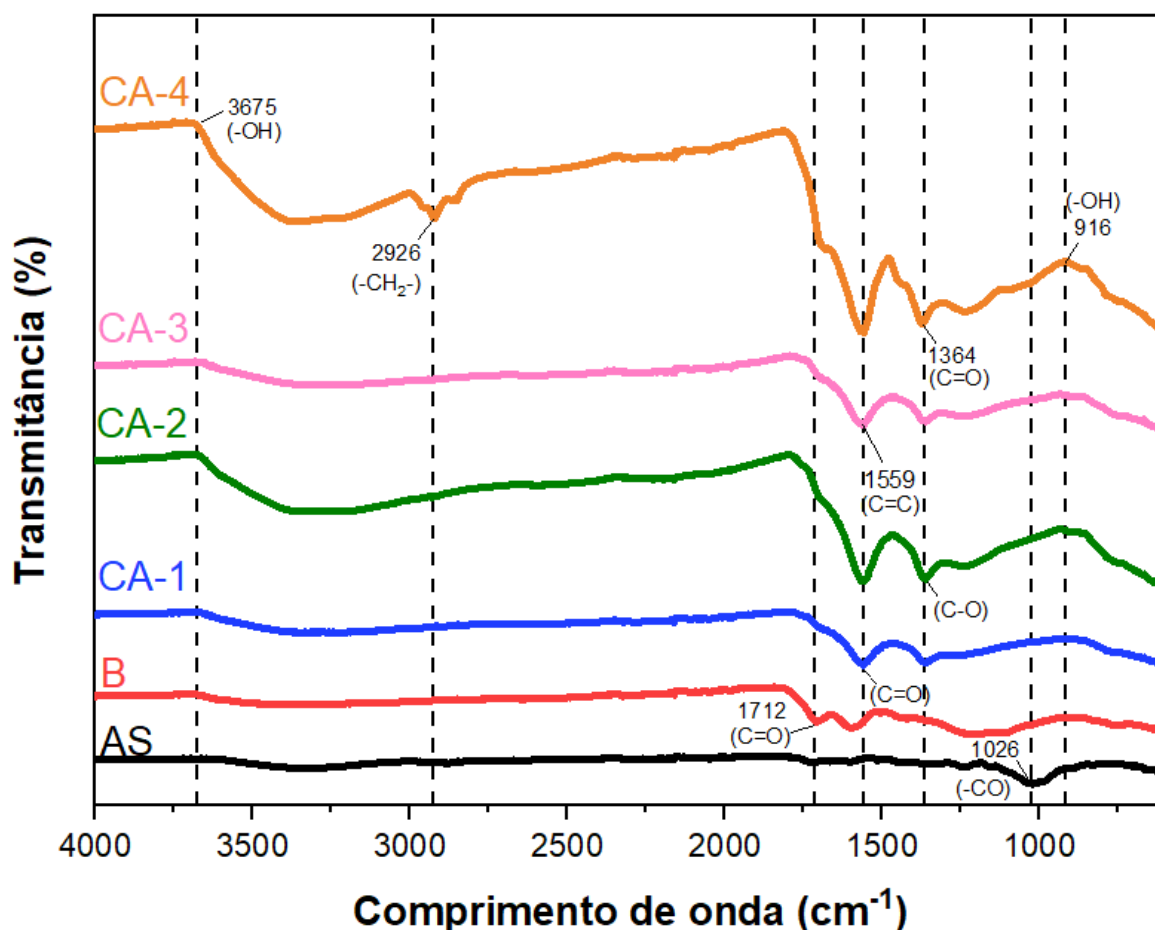
Fonte: Autoria própria.

A significância do aumento dos poros nas amostras, pode ser mais clara nas metodologias BET e BJH, para comparação das variações de temperatura e modo de ativação de cada amostra, abordadas no capítulo IV.

4.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O espectrômetro apresentou os resultados na forma de bandas de absorção, que podem ser visualizadas na Figura 10 para AS, B, CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4.

Figura 10 - Espectroscopia de Infravermelho da AS, B, CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4 na faixa de 600-4000 cm^{-1} .



Fonte: Autoria própria.

O espectro mostrou para as amostras de carvão ativado (CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4) e biocarvão (B) um pico de absorção na região entre 3675 cm^{-1} o qual é associado com o estiramento vibracional O-H em grupos carboxílicos e fenóis, presente na celulose e na lignina (MAIA et al., 2017; PEZOTI et al., 2016; XU et al., 2019).

Foi observado que nesse pico de absorção ($\sim 3675 \text{ cm}^{-1}$) as amostras de carvão ativado apresentaram uma maior intensidade, ressaltando a presença dos grupos carboxílicos, fenóis e hidroxilas, os quais possivelmente contribuíram significativamente na captura de CO_2 (LIU et al., 2018; MASOOMI et al., 2014).

O fraco pico de absorção na região 2926 cm^{-1} é referido a presença de vibrações dos grupos $-\text{CH}_2-$ principalmente de alifáticos e a deformação do grupo funcional alceno. Isso pode indicar que uma pequena quantidade saturada de

hidrocarbonetos estão presentes nas amostras, e a maioria dos grupos $-OCH_3$ que se ligam com o anel aromático foram dissociados durante o processo de ativação química. Também foi observado a presença de lignina devido ao estiramento simétrico do grupo metoxi (CH_3) (GUO et al., 2019; MAIA et al., 2017; TORRELLAS et al., 2015).

As bandas localizadas em 1712 e 1559 cm^{-1} são resultado do estiramento $C=O$ em cetonas alifáticas e/ou a vibração $C=C$ em alcenos dos grupos carboxílicos. Esses grupos funcionais também são característicos da lignina e celulose (GUO et al., 2019; HSU et al., 2014; ISLAM et al., 2015; MAIA et al., 2017; XU et al., 2019).

O pico de absorção em 1364 cm^{-1} representa o estiramento $C=O$ ou a vibração $C-O$, enquanto que o pico em 1026 cm^{-1} é associado ao estiramento $C-O$ ou a banda de vibração $O-H$, os quais estiveram presentes com maior evidencia na amostra AS, devidas a presença de lignina e celulose (GUO et al., 2019; MAIA et al., 2017; XU et al., 2019).

Por fim a banda localizada em 916 cm^{-1} é atribuída a vibração do grupo $O-H$ (GUO et al., 2019; HSU et al., 2014; ISLAM et al., 2015).

A formação de grupos funcionais oxigenados dos estiramentos $-C=O$ e $-OH$ indicam que as estruturas orgânicas foram oxidadas no processo de ativação o qual proporcionou ao adsorvente o aumento da área superficial específica e o enriquecimento dos sítios ativos para a captura de CO_2 (GUO et al., 2019; MA et al., 2013; ZHANG et al., 2015).

O processo de pré pirólise a qual as amostras B, CA-1, CA-2 e CA-3 passaram, evidenciaram principalmente uma diminuição dos grupos funcionais de oxigênio (comparadas a amostra CA-4), os quais estariam disponíveis para reagir com o agente ativante KOH , interferindo na captura de CO_2 , como discutido no Capítulo IV (DOBELE et al., 2012).

O agente ativante muito provavelmente resultou na maior intensidade dos picos na faixa 1364-1559 cm^{-1} , realçando a maior presença de grupos funcionais (cetonas alifáticas, alcenos, etc) nas amostras de carvão ativado, fato que muito possivelmente influenciou na adsorção de CO_2 (como vistos no Capítulo IV).

5.CONCLUSÕES

Este capítulo possibilitou análises de caracterização para as amostras AS, B, CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4. Pelo MEV, foi possível concluir a presença de poros nas amostras de carvão ativado (CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4). Pelas análises DRX, foi possível observar uma natureza cristalina dos carvões ativados em relação a amostra in natura do bagaço da cana. Por fim, as análises FTIR, evidenciaram a presença de grupos funcionais, principalmente carboxilas e hidroxilas nas amostras de carvão ativado, que no Capítulo IV, tiveram um papel fundamental na adsorção de CO₂.

CAPÍTULO III: ANÁLISE TÉRMICA E ESTUDO CINÉTICO

RESUMO

A análise térmica é uma importante ferramenta para conhecer o comportamento térmico das amostras estudadas, dentro da análise térmica, tem se a técnica destrutiva da termogravimetria, que podem ser dispostas em curvas TG e DTG. Em complementação as análises térmicas, encontram-se os estudos cinéticos, para avaliar alguns parâmetros térmicos, como energia de ativação e parâmetros termodinâmicos como o fator pré exponencial. Os modelos estudados foram os de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Ozawa-Flynn-Wall (OFW). O objetivo desse capítulo foi realizar o estudo térmico e cinético. As amostras foram aquecidas em uma faixa de temperatura de 25°C a 700°C com três diferentes razões de aquecimento de 5, 7,5, e 10°C.min⁻¹, em atmosfera oxidante e inerte. O estudo cinético relatou que as amostras apresentaram comportamentos complexos. O estudo térmico, permitiu notar duas etapas bem evidentes, a primeira, referente a perda de umidade e voláteis, variando na faixa de 100-150°C nas amostras, e a segunda etapa, compreendeu a degradação térmica das amostras, podendo ser dividida em duas etapas. A primeira etapa ocorrendo na faixa de 200-400°C, sendo provavelmente responsável pela decomposição da hemicelulose, e maior parte dos orgânicos voláteis, e a segunda etapa na faixa de 400-600°C, que pode corresponder a decomposição da celulose, pequena quantidade de lignina, hemicelulose, carboidratos e materiais biodegradáveis.

Palavras-chave: Ozawa-Flynn-Wall; Kissinger-Akahira-Sunose; Energia de Ativação; Parâmetros Termodinâmicos; Análise Térmica.

CHAPTER III: THERMAL ANALYSIS AND KINETIC STUDY

ABSTRACT

Thermal analysis is an important resource to know the thermal behavior of the studied samples, in thermal analysis, there is a destructive technique called thermogravimetry that can be represented by TG and DTG curves. In addition to the thermal analysis, it's found kinetic studies to evaluate some thermal parameters, such as activation energy and thermodynamic parameters such as the pre-exponential factor. The models studied were Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) and Ozawa-Flynn-Wall (OFW). The objective of this chapter was the study of thermal analysis and kinetic studies. The samples were heated in a temperature range of 25 °C to 700 °C with three different heating ratios of 5, 7.5, and 10°C.min⁻¹ in an oxidizing and inert atmosphere. The kinetic study reported that the samples presented complex behaviors. The thermal study allowed us to observe two very evident steps, the first one referring to moisture and volatile losses, varying in the range of 100-150°C in the samples, and the second stage comprised the thermal degradation of the samples, being able to be divided in two phases. The first step occurs in the range of 200-400°C and is probably responsible for the decomposition of hemicellulose, and most of the volatile organic matter, and the second step in the 400-600°C range, which may correspond to small cellulose decomposition amount of lignin, hemicellulose, carbohydrates and biodegradable materials.

Keywords: Ozawa-Flynn-Wall; Kissinger-Akahira-Sunose; Activation Energy; Thermodynamic Parameters; Thermal analysis.

1.INTRODUÇÃO

A Biomassa pode ser convertida em energia, utilizando-se reações termoquímicas que são mais dominantes devido a sua eficiência elevada de conversão para produtos térmicos em forma de gases, líquidos e sólidos (ZHANG et al., 2006).

A análise térmica fornece estudos sobre as características térmicas da biomassa ou material de estudo, auxiliando na compreensão do processo de pirólise na qual são submetidas na maioria das vezes, além de outros processos como combustão e gaseificação. Vários estudos encontrados na literatura sobre análise térmica de biomassa são encontrados, evidenciando uma técnica muito valiosa e difundida (ABOYADE et al., 2013; BAI et al., 2015; MUNIR, et al., 2009; ZABANIOTOU et al., 2008; ZHANG et al., 2006).

Há vários métodos de análise térmica, os mais utilizados são os métodos termogravimétrico (TG) e derivada da termogravimetria (DTG), dos quais se utilizam da variação de parâmetros térmicos em relação a variação da temperatura. A análise térmica mostrou-se importante na determinação dos parâmetros cinéticos, como energia de ativação, auxiliando na compreensão na eficiência do processo de termoconversão de biomassas (SAHU et al., 2010; MORTARI, 2010; HUANG et al., 2008).

A partir das curvas TG e DTG é possível inferir os estudos cinéticos e os parâmetros da análise cinética, representando um ponto crucial da análise térmica, principalmente para determinar os mecanismos de decomposição e calcular parâmetros termodinâmicos e energia de ativação (NOISONG et al., 2009).

Conforme Shen et al. (2009), o conhecimento acerca da decomposição térmica da biomassa por termogravimetria, tem sido extensivamente empregado para investigar as propriedades de combustão/pirólise dos combustíveis sólidos, em conjunto com a derivada termogravimétrica, pois são técnicas complementares.

Com isso, o objetivo deste capítulo foi a realização do estudo térmico (por meio de curvas TG e DTG) e estudo cinético (cálculo de energia de ativação e fator pré, exponencial).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Análise Térmica

A análise térmica compreende o conjunto de técnicas que visam o estudo da degradação térmica do material de estudo, podendo indicar uma relação do aumento/diminuição da temperatura com propriedades das amostras que se queiram estudar, como por exemplo sua massa. A análise térmica é amplamente difundida e empregada quando se quer estudar a conversão termoquímica de amostras, podendo ser utilizada em diferentes razões de aquecimentos, temperaturas e atmosferas (ALVAREZ et al., 2015; DAMARTZIS et al., 2011; KUMAR et al., 2008; MAIA et al., 2017; SADDAWI et al., 2010).

Um ramo da análise térmica é a termogravimetria, que compreende uma técnica termo analítica muito empregada para analisar a decomposição térmica da amostra ou biomassa (MISHRA et al., 2014). O funcionamento de uma TG está relacionado com a medida da elevação da perda de massa da amostra em função do tempo empregado ou da temperatura estabelecida, em atmosfera controlada (CAI et al., 2013). A TG pode ser dada em forma de curvas, que fornece dados relativos à perda de massa causada pelos processos térmicos envolvidos.

Por outro lado, em complementação a TG tem-se a curva Derivada Termogravimétrica (DTG), que fornece a máxima taxa de decomposição da amostra, também no formato de curvas, mas com picos mais evidentes, a curva DTG providencia um maior entendimento da relação perda de massa/elevação da temperatura na qual a curva TG não consegue ser tão detalhista, concedendo informações visualmente, mais acessíveis e com melhor resolução. Essas duas curvas em conjunto possibilitam a identificação do número de etapas que ocorrem nas reações pelo número de picos DTG observados (TAHMASEBI et al., 2013).

2.2 Estudo Cinético

A cinética de degradação térmica de biomassas é uma ferramenta de alta importância, de grande interesse no campo científico, devido ao fato de trazer informações sobre os mecanismos das reações termoquímicas e por meio delas

predizer o comportamento de reações que ainda não foram realizadas. O estudo cinético compreende a velocidade com que a composição termoquímica de um sistema muda ao longo do tempo. Esse tipo de estudo é comumente realizado para determinação dos mecanismos de reações mais prováveis e a obtenção dos parâmetros cinéticos (ALVARENGA, 2016).

Para a cinética térmica, estudam-se modelos matemáticos de modelagem, dos quais podem-se dividir em três principais modelos empregados na degradação térmica primária: reação global, isoconversionais e reações paralelas independentes. Os métodos isoconversionais, que foram empregados nesse trabalho, dizem respeito a obtenção da energia de ativação pela alteração da temperatura empregada devido à mudança da taxa de aquecimento (LEROY et al., 2010).

Dentre os métodos isoconversionais mais abrangentes e empregados, destacam-se os modelos de Ozawa (1965) Flynn & Wall (1966), e Kissinger-Akahira-Sunose (AKAHIRA; SUNOSE, 1971), empregados neste trabalho.

2.3 Energia de Ativação

A energia de ativação compreende a energia necessária para que as reações termoquímicas se iniciem, mais precisamente, pode ser entendida como a diferença de energia existente entre o estado de transição e os reagentes (ARRHENIUS, 1889). Através do conceito da energia de ativação proposto por Arrhenius, originou-se a energia de ativação aparente, que descreve sistemas complexos em que não se sabe exatamente que mecanismos são dominantes à medida que a temperatura varia.

Um dos fatores que a energia de ativação consegue apontar, diz respeito a estabilidade térmica da reação, quanto maior for a energia de ativação, maior a estabilidade térmica do composto, por outro lado, quanto menor a energia de ativação, maior difusividade de água no produto (IVANOVA, 2012; ROY et al., 2007; MAIA et al., 2017).

2.4 Parâmetros Termodinâmicos

Parâmetros termodinâmicos referem-se ao estudo da transformação de energia recorrentes aos efeitos térmicos submetidos, podendo servir de base para estudos do número de reações envolvidas nos processos, velocidades das reações, reversibilidade das mesmas, sendo de extrema importância para conhecer e entender a transformação termoquímica da matéria e seus parâmetros que convertem a biomassa em biocarvão (DAMARTZIS et al., 2011; MAIA et al., 2017; XU; CHEN, 2013).

Um dos parâmetros termodinâmicos mais usados é o fator de frequência denominado fator pré exponencial (A). O fator pré exponencial está ligado com a equação de Arrhenius, descreve uma constante de integração, relacionado com as frequências de colisões (WANG et al., 2018).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Análise Térmica

A biomassa seca, o biocarvão e os carvões ativados do bagaço da cana foram caracterizados em termos termogravimétricos (TG) e diferencial termogravimétrico (DTG) pelo equipamento TGA-DSC simultâneo (*TA Instruments* - SDT Q600), com razões de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, $7,5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ e $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ e temperatura de 25°C a 700°C , usando nitrogênio como gás de arraste com uma vazão de $100\text{ mL}.\text{min}^{-1}$. Para cada análise, cerca de 1,5 mg de cada amostra foram depositados em cadinhos de platina. O software *TA Instruments* forneceu as curvas de TG e DTG.

3.2 Estudos Cinéticos e Parâmetros Termodinâmicos

Os estudos cinéticos e os parâmetros termodinâmicos, visaram calcular a energia de ativação e o fator pré exponencial. A energia de ativação (E_a) foi calculada através de curvas TG/DTG não isotérmicas em três diferentes razões de

aquecimento, $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, $7,5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ e $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, calculada de acordo com os modelos de Ozawa-Flynn-Wall (OFW) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS).

3.2.1. Ozawa-Flynn-Wall

Para os cálculos dos parâmetros termodinâmicos, foi levado em consideração o modelo de OFW, na qual é um dos modelos mais utilizados para este cálculo, além de ser um dos mais aceitos na literatura (DAMARTZIS et al., 2011; MAIA et al., 2017). A equação 5 foi aplicada, tomando como base as curvas TG e DTG das amostras (CASTELLÓ; DWECK; ARANDA, 2011; KIM; KIM; KIM, 2010; MAIA et al., 2017; XU; CHEN, 2013).

$$\ln(\beta) = C\alpha - \left(\frac{Ea}{R.T}\right) \quad (5)$$

Em que β é a razão de aquecimento ($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$), $C\alpha$ é uma função do grau de conversão α , R é a constante dos gases ($8.31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta (K) que designa a taxa de aquecimento e a conversão da massa. A Ea é calculada via inclinação da reta, plotando-se um gráfico de $\ln(\beta)$ versus $1/T$, com $C\alpha$ conhecido.

Foram considerados três valores diferentes para razão de aquecimento (β) e utilizados os mesmos valores de grau de conversão (α) em diferentes temperaturas absolutas (T).

3.2.2. Kissinger-Akahira-Sunose

Foi adotado o modelo matemático KAS, pois compreende um modelo que é considerado um dos melhores métodos isoconversionais (MAIA et al., 2017; PĂCURARIU et al., 2009). Foi aplicado considerando a Equação 6 (LEROY et al., 2010; MAIA et al., 2017).

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{A.Ea}{g(\alpha)R}\right) - \left(\frac{Ea}{R.T}\right) \quad (6)$$

Onde E_a e A são respectivamente, energia de ativação aparente (KJ.mol^{-1}) e fator pré exponencial (s^{-1}) em um determinado grau de conversão (α). Um gráfico $\ln(\beta/T^2)$ versus $1/T$ permite o cálculo da energia de ativação através da inclinação da reta ($-E_a/R$).

3.3 Parâmetros Termodinâmicos

O parâmetro termodinâmico estudado foi o fator pré-exponencial (A), que foi calculado de acordo com a Equação 7 (CASTELLÓ; DWECK; ARANDA, 2011; KIM; KIM; KIM, 2010; XU; CHEN, 2013).

$$A = \frac{\beta \cdot E_a \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T_m}\right)}{R \cdot T_m^2} \quad (7)$$

Onde T_m é a temperatura do pico máximo da DTG (K).

4.RESULTADOS E DISCUSSÃO

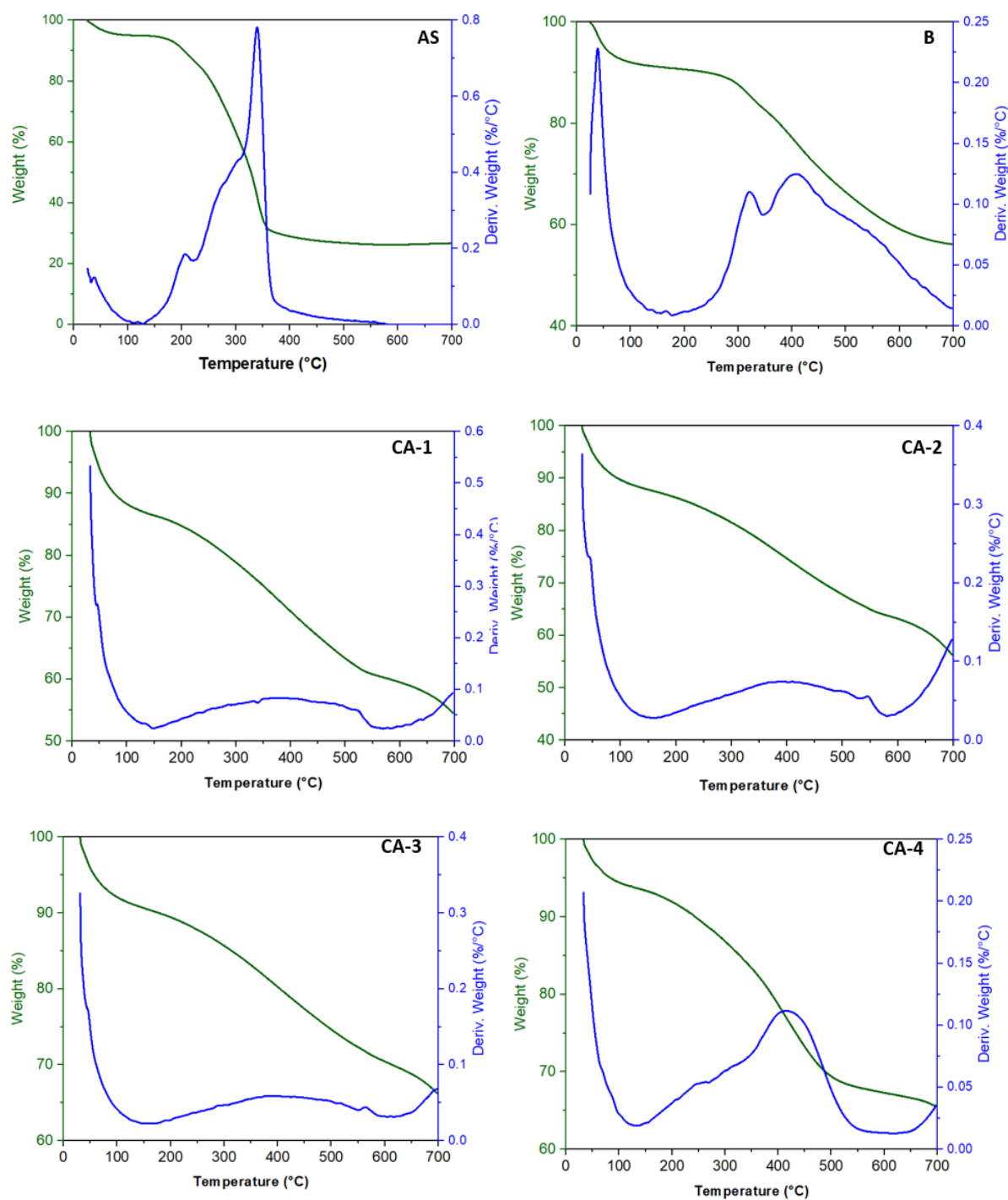
4.1. Análise térmica

As diferentes razões de aquecimento foram utilizadas para demonstrar os diferentes comportamentos que podem ser observados nas curvas TG e DTG, foram discutidos apenas as curvas termogravimétricas das amostras a 5°C.min^{-1} , pois essa taxa é a que apresentou um maior grau de detalhes para análise térmica, as outras razões foram apresentadas no apêndice A.

As curvas TG, apresentadas em coloração verde, indicaram a perda de massa, em porcentagem, no decorrer do aumento de temperatura, detalhando uma relação de perda de massa com a temperatura. Já as curvas DTG, apresentadas em coloração azul, serviram para indicar com maiores detalhes os picos referentes a perda de massa indicados na curva TG, verificando a taxa com que é perdida essa massa à medida que a temperatura se elevou.

Na Figura 11 foi possível verificar o comportamento térmico das amostras de biomassa seca, biocarvão e carvões ativados durante seu processo de degradação térmica em atmosfera inerte.

Figura 11 - Curvas TG e DTG da AS, B, CA-1, CA-2, CA3 e CA-4 em atmosfera inerte e razão de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.



Fonte: Autoria própria.

Ao analisar as curvas TG-DTG da biomassa seca (AS), observou-se que a mesma apresentou características do processo de degradação de componentes celulósicos, como a hemicelulose, celulose e lignina. Notou-se também a diminuição da massa com o aumento da temperatura, e curvas condizentes com as do bagaço seco da cana, conforme estudos de Bizzo et al. (2014), Ounas et al. (2011), Santos et al. (2011) e Mothé e Miranda (2009).

A porcentagem de massa residual foi de 26,82% para a razão de $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, conforme Maia et al. (2017), quanto maior for a perda de massa, ou seja, quanto menor for a massa residual, maior a quantidade de material volátil presente, e menor a quantidade de cinzas formadas, isso pode ser atribuído a presença de anéis aromáticos, tornando a biomassa mais estável, com uma perda de massa alta.

A análise térmica da AS, permitiu a identificação de duas fases distintas. A primeira fase compreendeu a etapa de perda de umidade, remoção de hidrocarbonetos de baixo peso molecular e matéria orgânica volátil a temperaturas próximas a 100°C , o qual correspondeu a uma perda de massa de 5,21%. A segunda fase, compreendeu a degradação térmica, neste intervalo há duas perdas de massa, a primeira entre $200\text{-}380^{\circ}\text{C}$, que provavelmente correspondeu à decomposição da hemicelulose, e maior parte dos orgânicos voláteis, elucidando um intenso pico na DTG em 338°C , representando a perda de 70% de toda a massa, caracterizando a elevada reatividade da amostra e a segunda entre $390\text{-}560^{\circ}\text{C}$, que pode corresponder a decomposição de celulose e pequena quantidade de lignina, (HADOON et al., 2013; MAIA et al., 2017; VARGAS et al., 2011). No caso da lignina, mais estável termicamente, é elucidado uma dificuldade em identificar o início de sua degradação térmica com exatidão, pois os eventos térmicos são sobrepostos, assim credita-se sua possível faixa de decomposição térmica ocorrendo em $280\text{-}500^{\circ}\text{C}$ (HAGEDORN et al., 2003; YANG et al., 2007). Depois a biomassa apresenta a formação de carbono elementar, carbonatos, compostos menos voláteis e inorgânicos a temperaturas superiores a 600°C .

Para a amostra B, pode ser visto a ausência de picos intensos na curva DTG, como os vistos na amostra AS, relatando uma decomposição mais lenta em atmosfera inerte, isso pode ser explicado pelo fato de que a amostra já ter passado pelo processo de pirólise em forno mufla, indicando que parte de seus constituintes já foram decompostos termicamente. Pode ser visto que em temperaturas próximas a 150°C ocorreu a perda de umidade e material volátil, essa temperatura foi mais

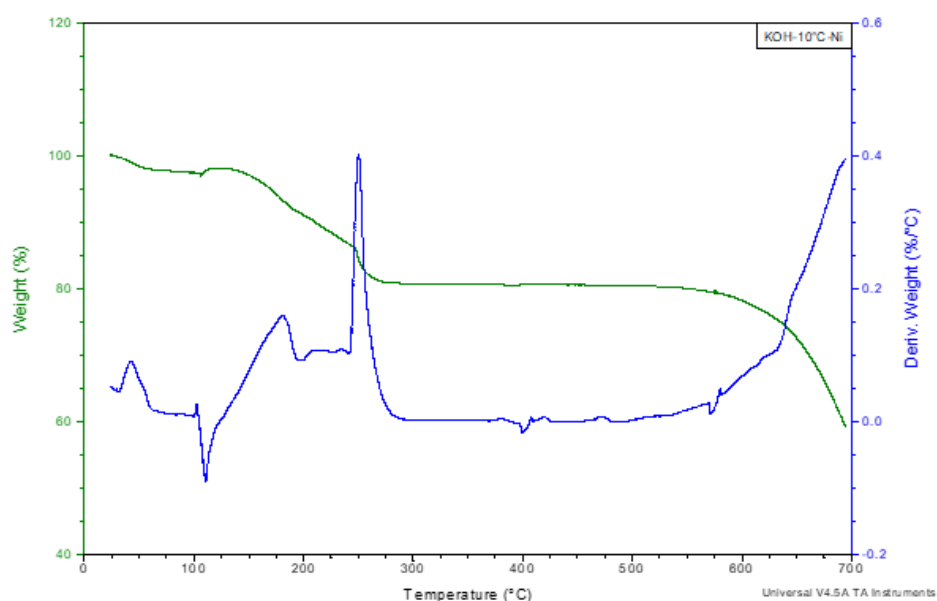
elevada do que a amostra AS, isso pode ser explicado pela tensão superficial nos capilares do biocarvão, necessitando de uma maior temperatura para romper essas ligações e tensões (JIANG et al., 2014; VIOTTO et al., 2017). A massa residual foi de 56,21%, sendo maior que a amostra anterior, muito provavelmente por já ter passado pelo processo de pirólise anteriormente. Pode ser visto que a degradação térmica ocorre na faixa dos 250-600°C, indicando a conversão térmica de compostos lignocelulósicos, polímeros orgânicos, como os carboidratos (partes da celulose) e entre 410°C-600°C a possível decomposição da lignina, dando origem a compostos fenólicos e possível presença do carbono elementar.

As etapas de desidratação, perda de orgânicos voláteis, formação de carbonatos e óxidos também foram observadas nos carvões ativados CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4. Os mesmos apresentaram massa residual de 54,50%, 56,33%, 66,26% e 65,63% respectivamente. O valor elevado de massa residual, pode ser explicado, como já dito anteriormente, por conta do processo de pirólise a qual os carvões foram submetidos anteriormente, além do fato de estarem impregnados pelo composto inorgânico KOH.

Foi possível identificar um processo de degradação em todas amostras dos carvões ativados na faixa dos 150-600°C, provavelmente atribuídos a decomposição de orgânicos, celulose e partes da lignina, a partir dos 600°C, foi possível elucidar provavelmente a presença de material inorgânico. Notou-se um comportamento térmico semelhante entre as amostras dos carvões ativados em análise, com uma ressalva ao pico mais evidente da curva DTG na amostra CA-4 em 421°C, isso pode ser explicado devido ao fato dessa amostra ter sido impregnada diretamente na biomassa precursora, não passando por todos processos pirolíticos, possuindo mais compostos para serem degradados.

Foi possível notar diretamente a presença do agente ativante KOH pelo processo térmico, pois o mesmo apresentou picos que provavelmente foram sobrepostos, principalmente na faixa de 260°C e 570°C, como ilustrado na Figura 12, referente as curvas TG e DTG do KOH em atmosfera inerte a 10°C.min⁻¹.

Figura 12 - Curvas TG e DTG do KOH em atmosfera inerte e razões de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ (C).



Fonte: Autoria própria.

4.2. Estudo Cinético

Foram empregados dois modelos cinéticos (OFW e KAS) com o propósito de se compreender melhor as etapas de conversão térmica, pois os processos ocorridos durante a conversão da biomassa são muitas vezes desconhecidos ou altamente complicados para serem caracterizados, nesse diapasão, o estudo cinético se mostrou bastante válido para tentar entender melhor esses processos.

O estudo cinético foi realizado para todas as seis amostras nas duas atmosferas, tanto em ar quanto em nitrogênio.

4.2.1. Energia de Ativação

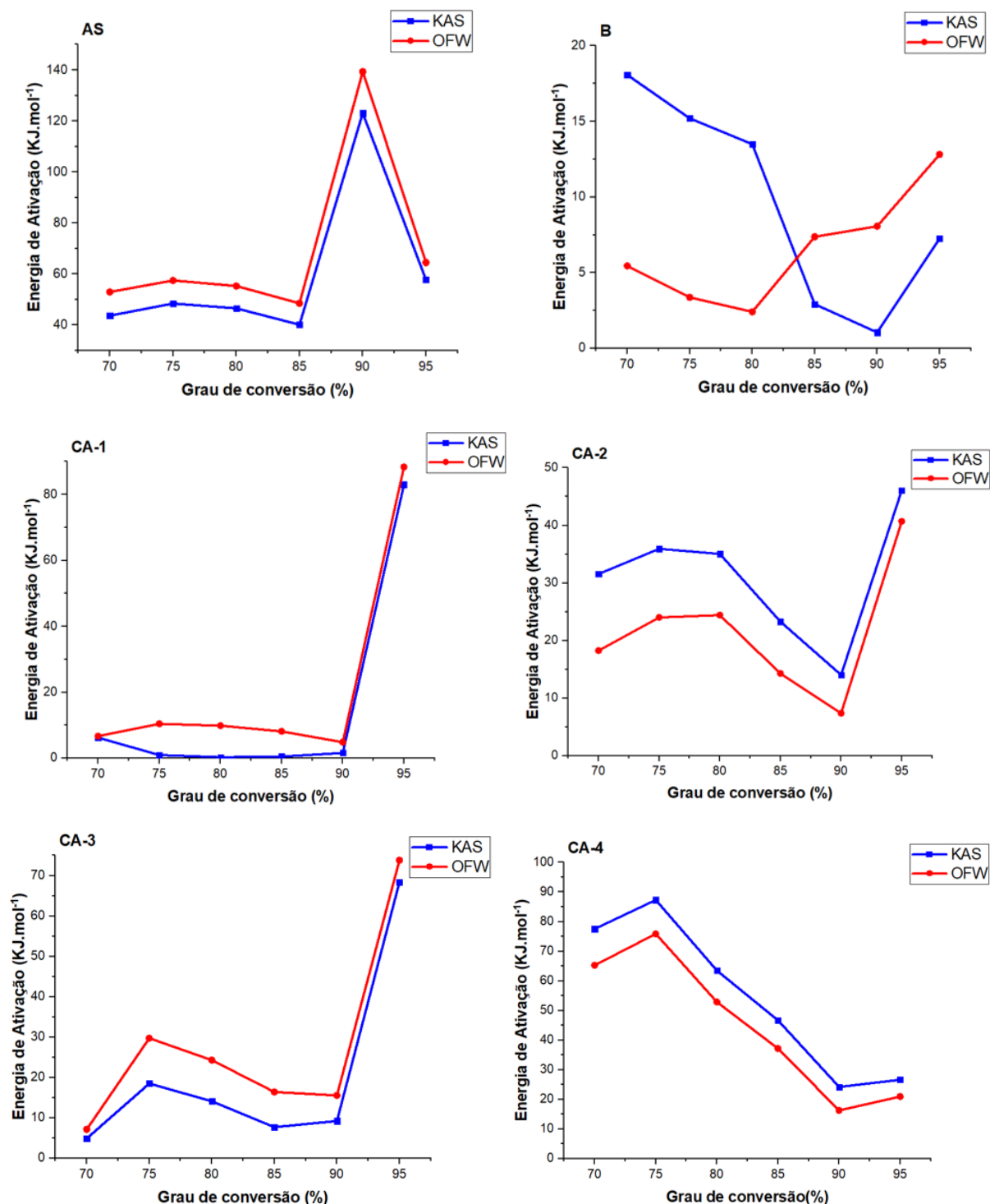
Para o cálculo da energia de ativação, os graus de conversões escolhidos variaram na faixa de 70% a 95%, pois nesta faixa ocorreu a maior perda de massa do material, ressalvando que para as amostras que passaram por processo de pirólise, houve uma grande redução na perda de massa, explicado pelo mesmo processo térmico, já que as mesas já passaram pelo processo de pirólise anteriormente.

A energia de ativação pode mostrar o limite na qual as reações térmicas se iniciassem, sendo assim, seu cálculo mostrou o limiar de energia que foi superado antes que as moléculas reagissem e formassem novos compostos.

Os valores encontrados pelos modelos de OFW e KAS para a energia de ativação aparente, em atmosfera inerte, podem ser observados no Apêndice B.

A Figura 13 apresenta uma comparação do modelo de OFW e KAS em diferentes razões de aquecimento, em atmosfera inerte.

Figura 13 - Energia de Ativação calculada considerando os modelos cinéticos de OFW e KAS em razões de aquecimento de 5; 7,5 e 10 °C.min⁻¹, atmosfera inerte de AS, B, CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4.



Fonte: Autoria própria.

*Para os cálculos, foram levados em consideração as razões de aquecimento de 7,5 e 10 °C.min⁻¹.

Devido a massa residual, o grau de conversão ficou entre 70-90%.

Os valores máximos e mínimos de E_a citados a seguir, são encontrados nas tabelas B1 e B2 do Apêndice B.

Para a amostra AS, os valores mais altos foram representados por α 90%, 123,07 e 139,35 KJ.mol^{-1} respectivamente, como visto nas tabelas B1 e B2.

Os valores da energia de ativação obtidos para B e seus carvões ativados, demonstraram-se serem inferiores, comparados a biomassa seca, em ambos os modelos. A amostra do carvão ativado CA-1 referente ao modelo cinético KAS, foi a que apresentou menor valor de E_a dentre as outras amostras, chegando a 0,29 KJ.mol^{-1} , como visto na tabela B1. Isso evidencia uma alta reatividade e baixa estabilidade térmica. Por outro lado, para o modelo de OFW, a amostra B apresentou os menores valores de E_a , podendo chegar até 2,41 KJ.mol^{-1} , como visto na tabela B2.

Não houve uma amostra que apresentou maiores valores de E_a em suma, tanto para os modelos de KAS quanto OFW, observando que as amostras de carvão ativado e biocarvão apresentaram comportamentos variados, não estabelecendo um padrão, isso mais uma vez corrobora pela complexidade das mesmas, e para os mais variados processos térmicos e químicos ocorridos, também notou-se que energia de ativação está diretamente relacionada com as características químicas de cada amostra.

Portanto, observou-se que os maiores valores de E_a significaram uma maior quantidade de energia necessária para iniciar as reações térmicas, dessa maneira, quanto maior o valor de E_a , maior a dificuldade para ocorrer a conversão térmica da biomassa em biocarvão, indicando que a formação de compostos mais estáveis termicamente promoveu o aumento da energia de ativação (MAIA et al., 2017).

Esse comportamento pode ser explicado pela presença de inorgânicos na AS, como minerais naturais da própria biomassa seca, esses compostos inorgânicos podem servir como barreiras térmicas, dificultando a liberação de calor e de voláteis, causando um aumento na E_a . Esse fato pode ser visto mais precisamente nas amostras de carvão ativado, das quais apresentaram teores elevados de Potássio, provavelmente advindos do agente ativante KOH.

Além do possível fato da E_a indicar a estabilidade química das amostras, pois maiores valores de energia de ativação possivelmente indicam maior estabilidade

química da amostra, outro aspecto a ser observado, é que a variação da E_a pode indicar também a natureza complexa das amostras estudadas.

Os valores de E_a tanto para KAS quanto para OFW mostraram-se similares entre si. Porém, para OFW, os valores encontrados foram mais elevados do que os mesmos valores para o método de KAS, por isso foi importante ter mais de um modelo cinético para ter uma gama maior de dados.

Em relação ao fator Pré Exponencial, conforme Maia et al., (2017), o fator Pré Exponencial está ligado com a reatividade das amostras, valores inferiores a 10^6 s^{-1} indicam que a conversão termoquímica da biomassa está em equilíbrio com a conversão na camada superficial das amostras, facilitando a formação de novos produtos depois de passar através do complexo ativado.

Os valores do fator Pré Exponencial podem ser encontrados nas tabelas B3-B4 do Apêndice B.

Esses baixos valores do fator Pré Exponencial ($\leq 10^9 \text{ s}^{-1}$), podem indicar que as reações ocorreram na superfície das amostras, não sofrendo alterações e interferências da área superficial, indicando uma reação complexa, como pode ser vista na maioria das amostras estudadas. Por outro lado, altos valores do fator pré-exponencial mostraram reações dispersas. Já valores que variaram entre 10^4 s^{-1} e 10^{18} s^{-1} , podem indicar reações de primeira ordem.

Ainda de acordo com os valores encontrados para A, observou-se uma variação significativa para os parâmetros estudados nas diferentes taxas de conversão, fato que indica a natureza complexa desse tipo de biomassa, bem como elucida também a complexidade das reações que ocorreram na conversão térmica.

Os menores valores de A correlacionaram-se com os menores valores de E_a , isso pode ser explicado pela degradação da hemicelulose, indicando que houve uma etapa mais rápida e fácil de degradação da biomassa para seus respectivos graus de conversão.

5. CONCLUSÕES

Por meio deste capítulo, foi possível evidenciar o processo de degradação térmica das amostras estudadas (AS, B, CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4) em duas principais etapas. A primeira compreendendo a perda de umidade e materiais

voláteis (~100/150 °C) e a segunda parte, a degradação térmica em si, atrelados a temperaturas entre 200-550°C, devido a degradação térmica da hemicelulose, celulose e partes da lignina.

Pode-se concluir que no geral as amostras apresentaram comportamentos complexos, não apresentando tendências de possuírem mais ou valores menores de E_a e A , corroborando com a natureza complexa da mesma.

CAPÍTULO IV: ADSORÇÃO DE CO₂

RESUMO

A elevada preocupação com as questões ambientais recorrentes, tem alavancado a pesquisa e desenvolvimento de tecnologias que visam a captura e armazenamento de CO₂. Materiais sólidos adsorventes estão sendo utilizados com o objetivo de adsorver gases poluentes. Um desses materiais é o carvão ativado advindo de biomassas, que possui uma acessibilidade econômica favorável, se comparada aos materiais adsorventes sintéticos e comerciais. O objetivo desse trabalho foi realizar a adsorção do CO₂, bem como obter análises texturais. Os carvões ativados foram preparados e caracterizados a partir da biomassa lignocelulósica do bagaço de cana de açúcar. O bagaço da cana será usado como adsorvente na captura de CO₂. Para a captura do dióxido de carbono, foi realizado por termogravimetria, em um analisador termogravimétrico, os dados obtidos foram trabalhados no modelo cinético de pseudo segunda ordem, obtendo as seguintes concentrações de adsorção do gás no adsorvente: 6,65; 35,49; 47,37; 39,34; 36,64 e 53,67 mg.g⁻¹ respectivamente para as amostras AS, B, CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4. Foi obtido também a área superficial específica (método BET), volume e tamanho de poros (método BJH), em analisador de adsorção e área superficial.

Palavras-chave: Adsorção; CO₂; Carvão ativado.

CHAPTER IV: CO₂ ADSORPTION

ABSTRACT

The high concern with nowadays environmental issues, has led to the research and development of technologies to capture and store CO₂. Solid adsorbent materials are being used with the aim of adsorbing polluting gases. One of these materials is activated carbon from biomass, which has a favorable economic accessibility, compared to synthetic and commercial adsorbent materials. The objective of this chapter was CO₂ adsorption, furthermore, obtain textural parameters. Activated carbons were prepared and characterized from the lignocellulosic biomass of sugarcane bagasse. The sugarcane bagasse will be used as adsorbent in the capture of CO₂. The data were obtained by thermogravimetry using a thermogravimetric analyzer to obtain the following adsorbent gas concentration: 6.65; 35.49; 47.37; 39.34; 36.64 and 53.67 mg.g⁻¹ respectively for samples AS, B, CA-1, CA-2, CA-3 and CA-4. The specific surface area (BET method), pore size and volume (BJH method), adsorption analyzer and surface area were also obtained.

Keywords: Adsorption; CO₂; Activated Carbon.

1. INTRODUÇÃO

A rápida elevação das emissões do gás estufa CO_2 tem contribuído densamente para as mudanças climáticas, das quais em suma adotam a queima de combustíveis fósseis e atividades industriais que emitam tal gás (CAI et al., 2014).

Diante desse contexto, a captura e armazenamento do CO_2 , são um dos maiores desafios tecnológicos e ambientais nos tempos atuais. Dessa maneira, tecnologias que visem capturar o CO_2 têm recebido muita atenção, como a adsorção, uma das tecnologias mais viáveis na separação de gases, devido a fácil regeneração do adsorvente usado, baixo preço comparado a adsorventes sintéticos e abundância (FIUZA, et al., 2015; PLAZA, et al., 2010; SAXENA, et al., 2014).

O CO_2 é fortemente adsorvido em temperatura ambiente pelos microporos dos adsorventes sólidos, como zeolitas e carvões ativados, este último apresenta uma série de vantagens, como insensibilidade a umidade, apresentam alta capacidade de adsorção em pressões atmosféricas, facilidade de regeneração, dentre outros (CAGLAYAN; AKSOYLU, 2013; FIUZA, et al., 2015; JUNG; KIM, 2014).

Os carvões ativados geralmente são preparados pela pirólise do biocarvão das mais diversas biomassas da natureza, com interesse maior nos chamados resíduos orgânicos, como restos de frutas, caroços, palhas e bagaços, pois apresentam um baixo custo de aquisição e serão reaproveitados ambientalmente (APAYDIN-VAROL E PÜTÜN, 2012; LIM E SRINIVASAKANNAN, 2010; ROSAS et al., 2010).

A utilização por carvões ativados como adsorventes se dá por ser um material carbonoso de alta porosidade, podendo ser utilizado também como um combustível sólido e outras aplicações ambientais (FIUZA et al., 2015; JUNG; KIM, 2014).

Várias as biomassas estudadas para serem convertidas em carvão ativado, como biocarvão de casca de alho (HUANG et al., 2019), caroço de cerejas (ÁLVAREZ-GUITIÉRREZ et al., 2016), biocarvão da casca do arroz (LI et al., 2019), dentre as que se destacam, pode-se citar o bagaço da cana de açúcar, proveniente de resíduos agroindustriais.

Com isso, o objetivo deste capítulo foi a realização da adsorção do CO_2 nas amostras de estudo e obtenção dos parâmetros texturais.

2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Carvão ativado

O carvão ativado é um material carbonoso, de estrutura porosa que apresenta em sua composição química alguns heteroátomos, como oxigênio ligados a átomos de carbono. É caracterizado por possuir elevada área superficial, conferindo a capacidade em adsorver moléculas e gases, além da ampla quantidade de grupos funcionais na superfície, responsáveis pelo alto grau de reatividade (GORGULHO et al., 2008; LI et al., 2016b).

A estrutura do carvão ativado é constituída principalmente de uma base grafítica, dos quais suas bordas e vértices podem abrigar moléculas, como a de CO₂. Os poros, responsáveis por abrigar a maioria dessas moléculas, é caracterizado por apresentar espaços vazios na estrutura do carvão ativado, que se assemelha a uma “raspa de madeira”, constituídas por uma faixa de composto aromáticos ligados entre si (WONG et al., 2018).

Conforme Srinivasakannan & Abu Bakar (2004), os carvões ativados podem ser classificados em três tipos: granular, fibroso e pó, de acordo com o tamanho e forma dos poros. Na atualidade, pesquisas que envolvam o emprego de carvão ativado com a finalidade sustentável, são cada vez mais incentivadas.

Para se produzir carvão ativado, dois processos são requeridos. O primeiro é a carbonização do material precursor, que pode ser a carbonização/pirólise da biomassa, seguido pelo processo de ativação, que pode ser química ou física (KWIATKOWSKI E BRONIEK, 2017).

O processo de carbonização ou pirólise, é responsável pela degradação térmica do material de origem, eliminando as espécies não carbonáceas, nesse procedimento é formado uma estrutura rude, com poros poucos desenvolvidos, podendo estarem obstruídos por alcatrão, o processo de ativação tem o intuito de melhorar a qualidade desses poros, aumentando o diâmetro e consequentemente a área superficial (SONG et al., 2018).

A etapa de ativação, pode compreender a ativação física e química. O processo de ativação física pode ser executado em duas etapas consecutivas: pirólise do material precursor em altas temperaturas (superiores a 300°C) em

atmosfera inerte e a ativação térmica, em mesma temperatura ou em temperaturas superiores à pirólise, na presença de um gás oxidante como vapor d'água, dióxido de carbono ou ambos (AL BAHRI et al., 2014; EL-HENDAWI et al., 2008; TAY et al., 2009). Esses gases promovem a oxidação do material carbonáceo no interior das partículas, promovendo a desobstrução de poros já existentes, e consequentemente, desenvolvendo sua estrutura porosa (LI et al., 2015).

Por outro lado, a ativação química, o material a ser ativado deve ser impregnado com substâncias químicas como o Ácido Fosfórico, Hidróxido de Potássio, Cloreto de Zinco, dentre outros, antes ou após a pirólise. O Hidróxido de Potássio (KOH), foi utilizado nesse estudo por ser um dos mais efetivos agentes ativantes para melhorar o desempenho dos poros na captura de CO₂ (KRÓL et al., 2011; LABUS et al., 2014; SINGH et al., 2019).

O processo de ativação química, pode alterar a estrutura do material precursor, resultando em uma mudança na formação dos mesoporos e macroporos, onde serão alocados os adsorventes, como moléculas de gases. Posterior a impregnação pela substância ativante, o agente químico e seus produtos de decomposição são removidos por meio da lavagem com água ou com uma solução ácido/básica, deixando livres os poros formados (YAHYA et al., 2015).

Esse tipo de ativação, apresenta certas vantagens em comparação a ativação física, como temperaturas de pirólises menores, apenas uma etapa de processamento, maior área superficial, dentre outras. Nisso, um dos agentes químicos mais empregados nesse tipo de ativação, é o Hidróxido de Potássio (CAO et al., 2017).

Como produto final, o carvão ativado possui inúmeras aplicações, sendo empregado amplamente como purificador de água, atuando como agente filtrante; no tratamento de esgoto industriais e domésticos para remediação ambiental; suporte de catalisadores; constituintes de supercapacitores como fibras de carvão ativado para o armazenamento de energia; fabricação de filtros/membranas filtrantes para tratar compostos orgânicos voláteis prejudiciais à saúde humana; e principalmente no armazenamento de gases, como a adsorção de CO₂ (HASSAN et al., 2020; LEI et al., 2013; MAKOWISKI et al., 2008; WANG et al., 2020).

2.1.1. Propriedades Físico-Químicas do Carvão Ativado

O carvão ativado apresenta uma estrutura muito complexa, com a presença de grupos funcionais em sua superfície e poros de diferentes formas e tamanhos (ABDULLAH et al., 2011). O carvão ativado apresenta uma estrutura microcristalina, oriunda do processo de pirólise ocorrido anteriormente. Durante esse processo de pirólise, os heteroátomos presentes no material precursor, são volatilizados, e os átomos de carbono remanescentes são agrupados em pilhas, formando camadas aromáticas de maneira aleatória. Essa disposição irregular forma espaços vazios, que podem ser ocupados por alcatrão e outros compostos oriundos da pirólise, daí a necessidade de se lavar o material após o processo. Esse material desorganizado, é o primeiro a reagir durante a ativação, sendo responsável pelo desenvolvimento da estrutura porosa e por originar novos poros (SINGH et al., 2019).

Com relação a suas propriedades físicas, o carvão ativado, apresenta algumas propriedades características, como a porosidade. A porosidade do carvão ativado apresenta três feições relevantes. A primeira diz respeito a sua estrutura celular do material de origem, a segunda é relativa à maneira como o carvão ativado foi preparado, e a última a composição do material precursor. Essas variáveis determinam poros de variados tamanhos, profundidades e formas (AN et al., 2019a; RAO et al., 2019). Os poros que determinam a adsorção de determinadas moléculas, por isso são de suma importância.

Para uma classificação mais detalhada, a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) classifica o carvão ativado quanto à forma e o tamanho de seus poros (THOMMES et al., 2015). Quanto à forma, os poros podem ser abertos, fechados, de transporte e do tipo gaiola. Quanto ao tamanho, os poros podem ser classificados em micro, meso e macroporos. Os microporos, devem apresentar diâmetro menor que 2 nm; o mesoporo entre 2-50 nm; e o macroporo maior que 50 nm. O desenvolvimento de microporos e mesoporos favorece a adsorção de moléculas de baixo peso molecular, como gases e líquidos.

Carbonos microporosos são geralmente aplicados em adsorção em fase gasosa enquanto os carbonos mesoporosos são usados em fase líquida, para a adsorção de moléculas grandes, tais como corantes, por sua vez, os macroporosos são usados como caminhos de condução, por apresentarem maiores espaços vazios, permitindo que moléculas do adsorvato passem rapidamente para os poros

menores situados mais profundamente dentro da partícula (LIU et al., 2019; ZHOU et al., 2016).

Conforme estudos de Chen et al. (2020), a capacidade de adsorção de moléculas pelo carvão ativado está diretamente ligada à sua área superficial específica, afetando diretamente a capacidade de adsorção de moléculas, critério para escolher o melhor carvão ativado. A área superficial específica de um carvão ativado determina a extensão do espaço interno disponível para a adsorção dos compostos e a distribuição do tamanho de poros determina as propriedades de adsorção (BJÖRKLUND E LI, 2017). A determinação experimental da área da superfície total dos sólidos porosos é realizada pelo método mais utilizado já elaborado, o método BET (BRUNAUER, EMMETT e TELLER).

2.1.2. Química de superfície

Outro fator muito importante que é considerado muito importante na avaliação de um carvão ativado, diz respeito aos grupos funcionais de sua superfície. Os grupos funcionais considerados os oxigenados, são os mais recorrentes encontrados em superfícies de carvões ativados, principalmente agrupados de oxigênio e hidrogênio, que se originam ou da natureza do material precursor, ou da forma da ativação ou pelo tratamento posterior a ativação (PATIÑO et al., 2015).

Os grupos funcionais de oxigênio presentes e formados na superfície do carvão ativado, como grupos carboxílicos, fenóis, lactonas, aldeídos, cetonas, quinina, hidroquinonas, anidridos e éteres, condicionam o caráter básico ou ácido a superfície do carvão ativado, e são considerados os mais importantes. Essa diversidade de grupos funcionais presentes, conferem a versatilidade de um carvão ativado, uma de suas principais vantagens (AN et al., 2019b; DABROWSKI, et al., 2005).

2.2. Adsorção

O processo de adsorção compreende o acúmulo ou deposição de moléculas de um fluido, denominado de adsorbato/adsorvato, à superfície de contato de um composto sólido, chamado de adsorvente (SHABIR et al., 2020).

O processo de adsorção pode ser dividido em adsorção física (fisissorção), onde ocorre em multicamadas, ou adsorção química (quimissorção) ocorrendo em monocamadas (KUZNIK et al., 2018).

Na adsorção física, as forças intermoleculares, Van der Waals, de atração entre as moléculas do adsorbato (fluido) e a superfície do sólido (adsorvente) são maiores do que as forças de atração entre as próprias moléculas do fluido, que se aderem à superfície do sólido e o equilíbrio é estabelecido (VERHAVERBEKE, 2007). Esse tipo de adsorção gera um fenômeno reversível, de longo alcance, multicamadas e fraco.

Por outro lado, a adsorção química, também denominada de quimissorção, é caracterizada pela troca efetiva de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, formando ligações químicas do tipo covalente entre o adsorbato e a superfície do sólido. É caracterizada pela formação de uma monocamada sobre a superfície sólida, é um fenômeno irreversível, e libera uma quantidade de energia considerável (MEZZARI, 2008; SIMS et al., 2019).

2.2.1. Modelo BET

Brunauer, Emmett e Teller estenderam o conceito da adsorção em multicamadas com a formulação que é conhecida como teoria BET. O modelo BET considera que os postulados de Langmuir podem ser aplicados a cada camada de adsorção, além da primeira camada, a adsorção é aproximadamente igual à condensação, no caso da adsorção em fase gasosa, ou precipitação, no caso da adsorção em fase líquida, ou seja, todas as camadas com exceção da primeira são tratadas de modo equivalente. Esta teoria é muito empregada como método padrão de determinação de áreas superficiais de sólidos, utilizando N_2 como adsorbato (MAHMOUD et al., 2020; KIM et al., 2016).

2.2.2. Modelo BJH

O modelo de Barrett, Joyner e Halenda, mais conhecido como BJH, é empregado para calcular o tamanho dos poros e suas áreas superficiais dos carvões ativados, através da histerese. Esse método assume que todos os poros possuem um formato cilíndrico, e para obtenção dos dados, emprega-se a região da

dessorção da curva da isoterma para realização dos cálculos. A base do modelo fundamenta-se na ideia de que a condensação e evaporação do adsorvato ocorrem inicialmente no centro do poro, com uma formação de uma camada de adsorvato sobre as paredes do poro. Esse modelo é baseado na equação de Kelvin (LIU E KONG, 2018).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Adsorção de CO₂

A avaliação da capacidade de adsorção de CO₂ através dos adsorventes estudados foi feita utilizando-se de um analisador termogravimétrico (TGA, TA Instruments - Q50). Cerca de 30 mg de cada amostra foram colocados no recipiente de amostras do TGA. O gás nitrogênio que entra no forno da câmara da balança flui direto através da amostra, que foi aquecida a 120°C, por uma hora. Ao final do experimento a amostra foi resfriada a 25°C, quando foi exposta a um fluxo de CO₂ de 50 mL.min⁻¹ durante 150 min.

3.2 Modelo cinético de Pseudo Segunda Ordem

O modelo da cinética de Pseudo-Segundo Ordem poder ser expressado linearizado da seguinte forma (RASHID et al., 2013):

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

Onde k é a constante de taxa de adsorção (g.mg⁻¹.min⁻¹); q_e é a capacidade de adsorção de equilíbrio (mg.g⁻¹) e q_t é a capacidade de adsorção em um tempo t (mg.g⁻¹).

3.3 Análise superficial BET e BJH

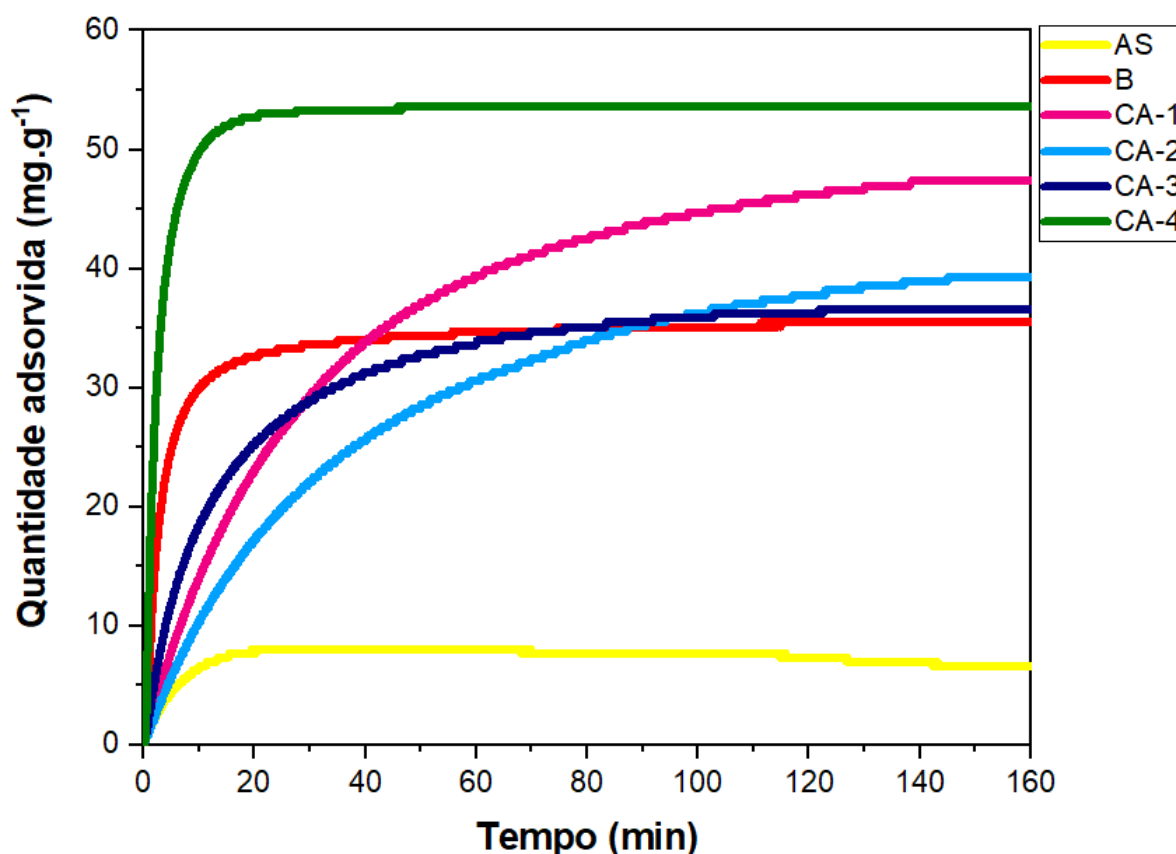
Os dados texturais de adsorção na fase gasosa foram obtidos por um porosímetro (Micromeritics - ASAP 2020), calculados a partir da adsorção em N₂,

interfocado a um microcomputador. Foi utilizado uma amostra de aproximadamente 0,25 g do material em estudo. Pesado em balança analítica, que foi aquecido a 300°C e desgaseificado a vácuo para perder umidade e outros contaminantes, e em seguida foram feitas as análises.

4.RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas cinéticas de adsorção de CO₂ das amostras AS, B, CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4 em temperaturas ambiente são apresentadas, na Figura 14.

Figura 14 - Cinética de adsorção de CO₂ na temperatura de 25°C para as amostras AS, B, CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4.



Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 4 são apresentados os resultados referentes aos parâmetros texturais das amostras estudadas.

Tabela 4 - Características texturais das amostras estudadas

Amostra	S_{BET}^a	V_{total}^b	V_{micro}^c	D_p^d	q_{ad}^e
AS	4,58	0,04	<0,01	52,94	6,65
B	1,32	0,01	<0,01	32,48	35,49
CA-1	1,81	0,06	<0,01	138,09	47,37
CA-2	0,18	0,04	<0,01	949,07	39,34
CA-3	11,83	0,07	<0,01	25,48	36,64
CA-4	5,47	0,08	<0,01	79,18	53,67

Fonte: Autoria própria.

^a S_{BET}: Área superficial BET (m².g⁻¹).

^b V_{Total}: Volume total de poros (cm³.g⁻¹).

^c V_{micro}: Volume microporos pelo método t-plot (cm³.g⁻¹).

^d D_p: Diâmetro de poro (nm).

^e q_{ad}: Quantidade máxima de CO₂ adsorvido (mg.g⁻¹).

Com relação ao tempo de adsorção, para a maioria das amostras, o tempo de 150 minutos foi suficiente para que atingissem o equilíbrio.

Como observado na Figura 14 e na Tabela 4, a amostra que apresentou a maior captura de CO₂ foi a CA-4 (53,67 mg.g⁻¹). Isso pode ser explicado pela hipótese de que a captura de CO₂ deu-se em principalmente devido a afinidade dos grupos funcionais presentes nos carvões ativados com o CO₂ (quimissorção) e também devido a interação intermolecular do adsorvato com o adsorvente, atrelados a área superficial específica BET e com o volume total de poros (CREAMER et al., 2014; FIUZA et al., 2015; ZHOU et al., 2011).

Isso pode ser explicado pelo caráter apolar da molécula de CO₂, apresentando afinidade por certos grupos funcionais, como hidroxilas, grupos oxigenados, bastante comuns em materiais lignocelulósicos, como os encontrados nas amostras de carvões ativados, abordados nas análises FTIR do capítulo II (YOUNAS et al., 2016; YU et al., 2018).

Por outro lado, a amostra AS apresentou o menor valor pra adsorção (6,65 mg.g⁻¹), valor esperado, pois tratou-se da amostra seca, sem nenhum tratamento térmico, físico ou químico. O carvão sem ativação (B), apresentou um valor de adsorção de 35,49 mg.g⁻¹ enquanto que os carvões ativados CA-1, CA-2, e CA-3

apresentaram respectivamente valores de adsorção de CO₂ de 47,37; 39,34 e 36,64 mg.g⁻¹.

Com relação ao volume total de poro, a amostra CA-4 apresentou maior valor (0,08 cm³.g⁻¹), enquanto que as amostras AS, B, CA-1, CA-2 e CA-3 apresentaram 0,04; 0,01; 0,06; 0,04 e 0,07 cm³.g⁻¹ respectivamente. Comparando com a amostra controle B, as amostras CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4 apresentaram um aumento de 600%, 400%, 700% e 800% respectivamente nos seus volumes de poros.

Notou-se que antes da ativação química, o volume total de poros na amostra controle (B) apresentou um valor baixo (0,01 cm³.g⁻¹). Após a ativação com KOH, houve um aumento do volume total de poros nas amostras CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4 (0,06; 0,04; 0,07 e 0,08 cm³.g⁻¹ respectivamente), fato que propiciou a criação intensificada de poros, como foram evidenciadas nas análises morfológicas MEV do capítulo II, e que ajudou na elevação da captura de CO₂ (LIU & HUANG, 2018).

Com relação a área superficial específica (BET), foi observado que o aumento na amostra CA-3 (11,83 m².g⁻¹) se comparada a amostra CA-1 (1,81 m².g⁻¹), essa elevação está diretamente relacionada com o aumento de temperatura a qual ela foi submetida, uma vez que a amostra CA-3 esteve sob a temperatura de 450°C enquanto que a CA-1 esteve sob 350°C. Notou-se que elevando-se a temperatura, a área superficial BET é aumentada e a captura de CO₂ é reduzida. A possível explicação para isso, pode ser devido à elevação de temperatura, a estrutura do carbono nessas condições pode formar grandes quantidades de poros, aumentando a área superficial. Por outro lado, esse aumento de temperatura pode destruir os sítios ativos para os grupos funcionais. Esse processo é típico de adsorção física, relatando uma natureza exotérmica (RASHID et al., 2013; SINGH et al., 2019).

Porém a adsorção química também esteve presente, ocorrendo devido as interações químicas entre o adsorvato e os grupos funcionais de superfície do adsorvente, devido a oxidação dos grupos de superfície na presença do agente ativante, resultando em grupos funcionais com maior afinidade com o CO₂ (SU et al., 2009).

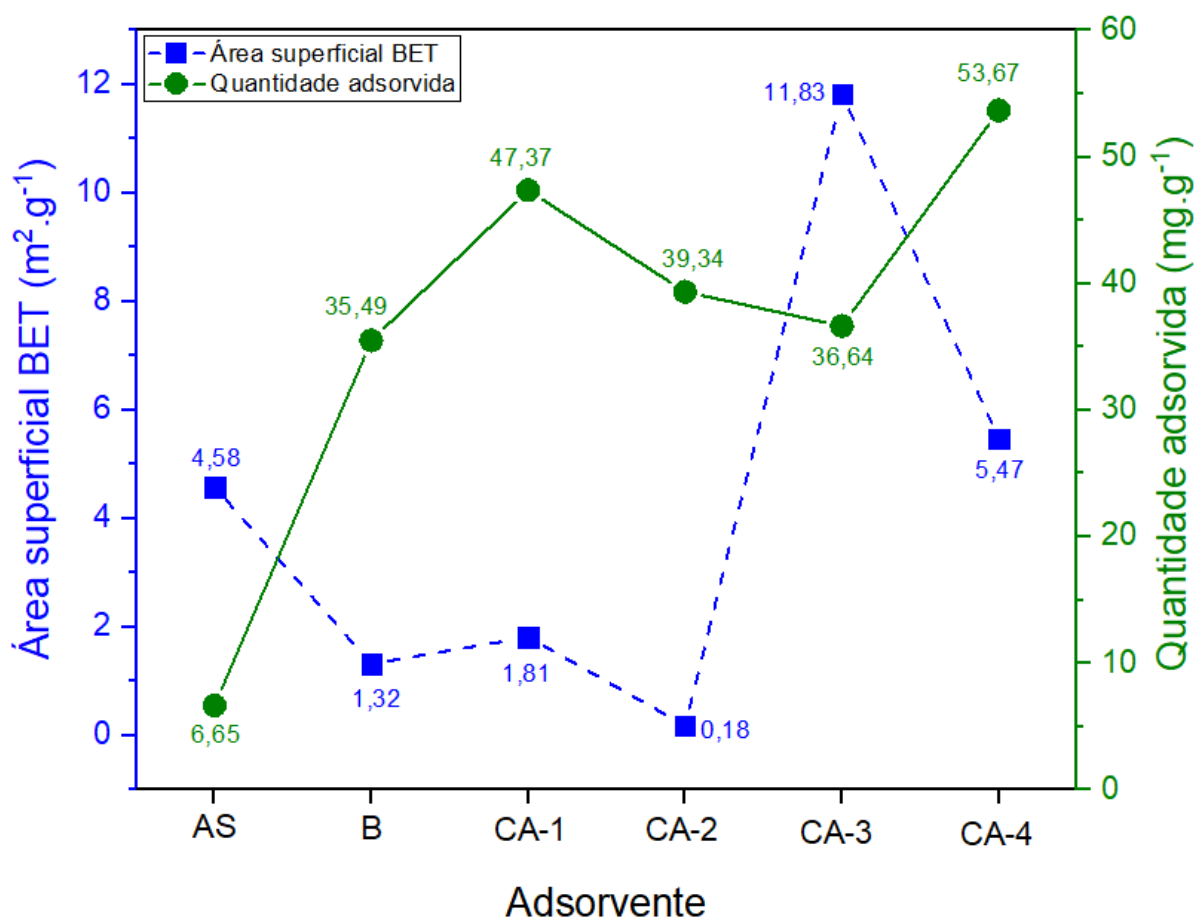
A amostra CA-4, possui área superficial específica BET de 5,47 m².g⁻¹, menor que o valor da amostra CA-3 (11,83 m².g⁻¹), enquanto que a captura de CO₂ da amostra CA-4, é 53,67 mg.g⁻¹, valor maior que 36,64 mg.g⁻¹ da amostra CA-3. A menor captura de CO₂ pela amostra CA-3, indicou que a captura de CO₂ não é

determinada somente pela área superficial específica BET (HUANG et al., 2019; READDY et al., 2015).

No geral, uma elevada área superficial e um alto volume de microporo são requisitos básicos para captura de CO₂ em carbonos, em combinação com as forças atrativas Van Der Waals e a afinidade dos grupos funcionais com o CO₂ (BORCHARDT et al., 2017; CREAMER et al., 2014; HUANG et al., 2019).

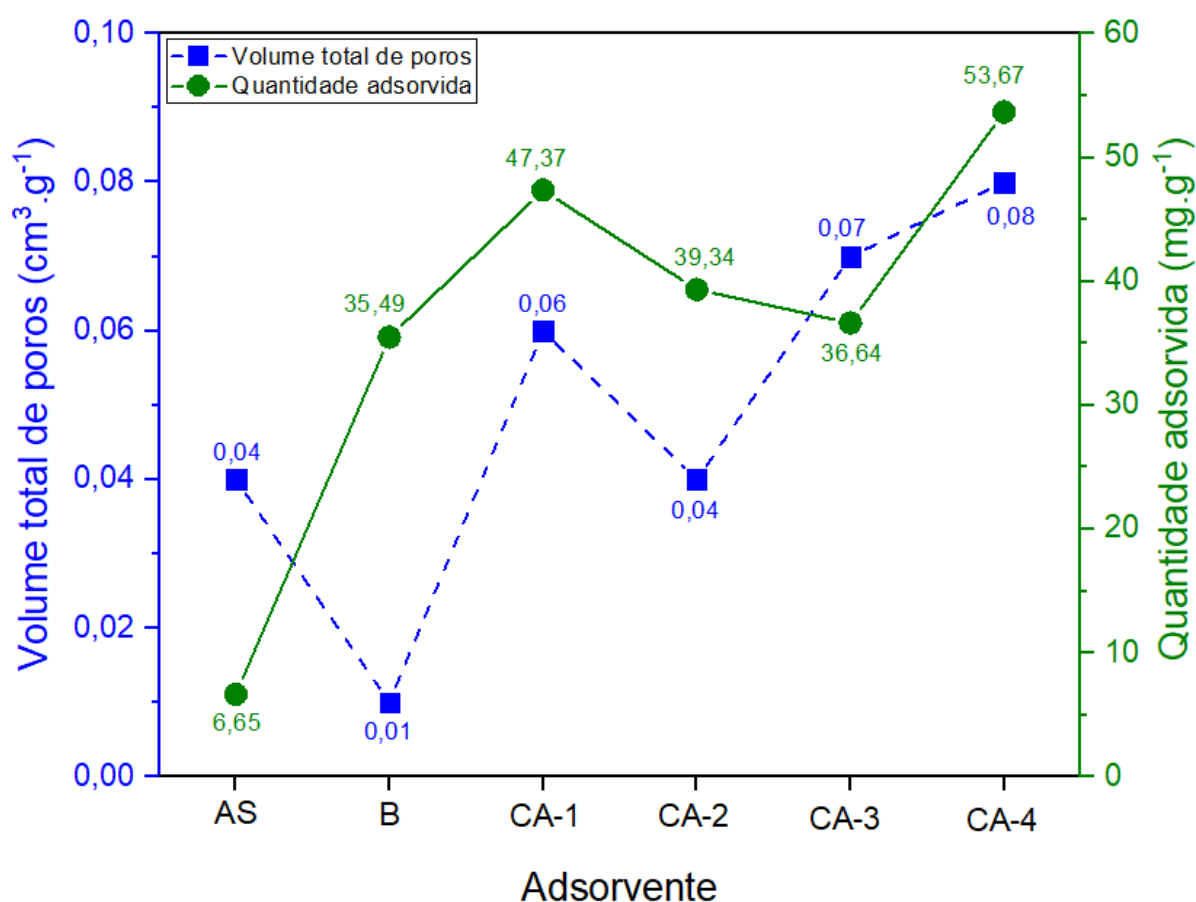
A Figura 15 apresenta um gráfico da relação de adsorção de CO₂ com a área superficial específica BET, enquanto que a Figura 16 apresenta a relação da captura de CO₂ com o volume total de poros.

Figura 15 – Comparação da capacidade de adsorção de CO₂ e áreas superficiais para as amostras AS, B, CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4.



Fonte: Autoria própria.

Figura 16 – Comparação da capacidade de adsorção de CO₂ e volume total de poros para as amostras AS, B, CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4.



Fonte: Autoria própria.

Também foi aplicado (Minitab 2019) o método estatístico de correlação de Pearson, para analisar se havia correlação linear entre os parâmetros texturais: área superficial BET e volume total de poros com a captura de CO₂. As figuras A7 e A8 do Apêndice A trazem o resultado estatístico encontrado.

Um coeficiente de correlação de Pearson (r) menor (em módulo) que 0,09, indica a ausência de correlação, ou correlação nula. Já para $0,10 < |r| < 0,39$ indica uma correlação fraca, para $0,40 < |r| < 0,69$, uma correlação moderada, e $|r| > 0,70$, indica uma correlação forte (FU et al., 2020; MOMBER et al., 2017; TAYLOR, 1990).

Segundo o método estatístico de correlação de Pearson, há uma relação nula, ou não correlação linear, entre a área superficial BET e a captura de CO₂ ($r = -0,067$), e uma correlação linear moderada entre o volume de poro com a captura de CO₂ ($r = 0,457$).

Sendo assim, o volume de poro não possui uma correlação linear forte com a captura de CO₂ (HUANG et al., 2019; LEE & PARK, 2013). O mesmo foi evidenciado para a área superficial BET.

David e Kopac (2014) estudaram a adsorção de CO₂ em carvão ativado derivado da casca de noz e não encontraram uma relação clara entre a área superficial específica BET e a captura de CO₂. O mesmo pode ser evidenciado com os outros parâmetros, como o volume de poro.

O diâmetro de poro (D_p) permitiu a classificação dos poros das amostras estudadas. De acordo com a IUPAC, as amostras B e CA-3 (32,48 e 25,48 nm) são classificadas como mesoporosas, enquanto que as demais amostras foram classificadas como macroporosas. É importante para adsorção de molécula gasosas, existirem microporos, porém, nesse caso, os microporos desempenharam um papel pouco relevante, destacando que o principal mecanismo de captura de CO₂ deu-se pela interação dos grupos funcionais de superfície com o CO₂.

Notou-se também, que a amostra CA-4, a qual foi ativada diretamente na biomassa, sem passar por processo de pirólise, como visto na análise FTIR do Capítulo II, apresentou maiores grupos funcionais que as amostras que passaram por pirólise antes de serem impregnadas (CA-1, CA-2 e CA-3). Esses grupos funcionais provavelmente reagiram com o adsorvato que poderiam implicar na diminuição ou elevação da captura de CO₂, a qual foi observado uma elevação da adsorção do dióxido de carbono (DOBELE et al., 2012).

Sendo assim, a capacidade de adsorção em carvões ativados pode ser determinada pelas características físicas/texturais e influenciada fortemente pela estrutura química da superfície e afinidade de grupos funcionais, nesse caso, não houve uma relação direta entre a área superficial específica BET e volume de poro com a captura de CO₂.

A relação que propiciou a maior adsorção de CO₂ foi a quimissorção, devido a interação dos grupos funcionais (principalmente hidroxilas e carboxílicos, evidenciados nas análises FTIR do capítulo II) do adsorvato com o adsorvente, relatando a afinidade desses grupos com o dióxido de carbono, uma vez que o aumento de grupos funcionais que possuem afinidade com o CO₂ propiciam a melhora na capacidade de adsorção (PLAZA et al., 2009).

As capacidades de adsorção de CO₂ encontradas são condizentes aos dados da literatura para outros materiais, particularmente adsorventes a base de carbono, como podem ser vistas na Tabela 5.

Tabela 5 – Valores encontrados na literatura para adsorção de CO₂ em biomassas, biocarvão e carvões ativados

Amostras	Captura de CO ₂ (mg.g ⁻¹)	Referencias
Carvão ativado do bagaço de cana	53,67	Este trabalho
Biochar de torta de mamona	40	Fiuza et al. (2015)
Carvão ativado de casca de palma	48	Shafeeyan et al. (2010)
Carvão ativado de casca de noz	53,11	David e Kopac (2014)
Carvão ativado do bagaço de cana de açúcar	48,50	Alhassan et al. (2017)

Fonte: Autoria própria. *Todos os dados são referentes a temperatura ambiente.

Fiuza et al. (2015) encontrou capacidade de captura de CO₂ de 40 mg.g⁻¹ para biochar produzido a partir de torta de mamona, já Shafeeyan et al. (2010), estudou a adsorção do carvão ativado a base de casca de palma e encontrou uma captura de 48 mg.g⁻¹ de CO₂. Por sua vez, David e Kopac. (2014), estudou a adsorção de CO₂ em carvões ativados de mistura de casca de noz, encontrando um valor máximo de 53,11 mg.g⁻¹. Já Alhassan et al. (2017) estudou a adsorção de CO₂ em carvão ativado do bagaço de cana de açúcar, obtendo o valor de captura de 48,50 mg.g⁻¹.

A Tabela 6 apresenta os resultados dos parâmetros cinéticos ajustados conforme modelo de pseudo segunda ordem, e na Figura 17 o gráfico do ajuste.

Tabela 6 - Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo segunda ordem na adsorção de CO₂ nas amostras AS, B, CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4

Parâmetros	Amostras					
	AS	B	CA-1	CA-2	CA-3	CA-4
q_e^a	6,65	35,49	47,37	39,34	36,64	53,67
k_2^b	*	0,0109	0,0009	0,0009	0,0026	0,0236
R^2	*	0,9990	0,9987	0,9987	0,9994	0,9993

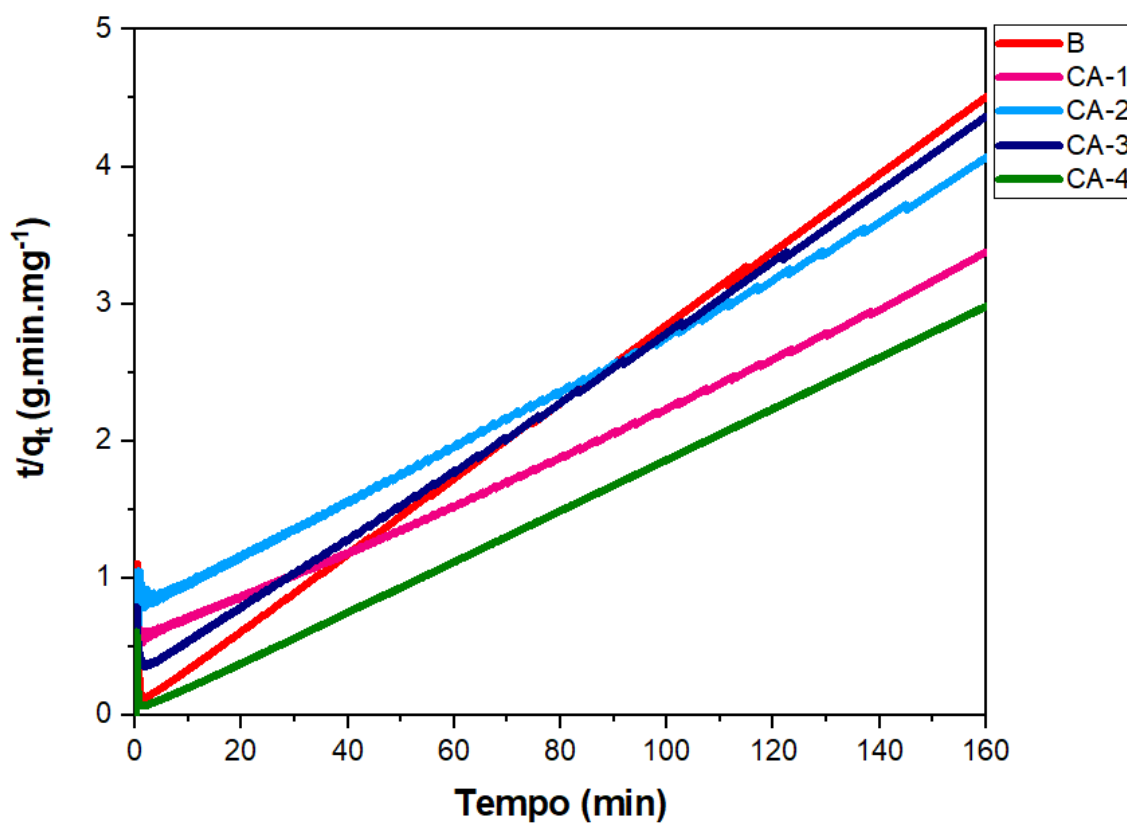
Fonte: Autoria própria. *Foi relatado um valor para k_2 negativo, não condizente com a literatura.

^a q_e : Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g⁻¹).

^b k_2 : Constante de pseudo segunda ordem (g.mg⁻¹.min.⁻¹).

R^2 : Coeficiente de determinação.

Figura 17 - Ajuste do modelo de pseudo segunda ordem a cinética de adsorção de CO₂ para AS, B, CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 17 mostra um aumento progressivo de t/q_t com o passar do tempo. Com este modelo foram encontrados coeficientes de determinação superiores ou equivalentes a 0,9987, se ajustando adequadamente ao modelo de pseudo segunda ordem. A constante de segunda ordem de adsorção diminui com o aumento de temperatura (amostra CA-4) e patamar (amostra CA-3) se comparada a amostra sem ativação (B). A amostra CA-4 foi a que apresentou maior valor de k_2 .

Com relação a viabilidade em larga escala da produção de carvões ativados, seria necessário realizar estudos mais aprofundados de rentabilidade, análise de ciclo de vida e complementares, como ensaios de dessorção e regeneração, esta última é uma importante parte na adsorção de CO_2 , pois a energia necessária para o adsorvente se regenerar é a chave para a viabilidade econômica do processo (YOUNAS et al., 2016).

Com isso, os carvões ativados estudados, mostraram desempenho satisfatório (vide Tabela 5) com relação a captura de CO_2 , demonstrando o promissor potencial de biomassas como o bagaço da cana como materiais adsorventes.

5. CONCLUSÕES

A captura de CO_2 nesse trabalho, ocorreu principalmente devido a interação dos grupos funcionais, como oxigenados e hidroxilas, com a molécula de CO_2 alinhados com a influência dos parâmetros texturais como área superficial BET e volume de poro. Uma vez que nesse estudo, os microporos foram evidenciados em menor escala, não tendo papel crucial na captura de CO_2 para este estudo.

O processo de ativação químico causou a abertura de novos poros ou alongamento dos já existentes, visto que o volume total de poros se elevou com a presença do KOH nas amostras CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4, se comparado com a amostra controle B.

Para a área superficial BET, observou-se que o aumento da área superficial causa um efeito deletério na adsorção de CO_2 com aumento de temperatura, como ocorrido na amostra CA-3, se comparada com as outras amostras de carvões ativados. Uma explicação plausível é de que com o aumento da temperatura, há um aumento da formação de poros, elevando a área superficial, que por sua vez, em

altas temperaturas pode romper e destruir os microporos existentes, fazendo com que a captura do CO₂ seja reduzida.

Em linhas gerais, não houve uma forte relação linear entre a área superficial específica BET e o volume total de poro com a captura de CO₂, corroborados pelo teste de correlação de Pearson realizado.

O diâmetro de poro serviu para classificar as amostras como mesoporosas (B e CA-3) e macroporosas.

Portanto, as amostras de estudo, apresentaram resultados bastante satisfatórios e promissores na captura de CO₂, visto que partiram de biomassas que seriam descartadas, apresentando baixo custo de aquisição, se comparados a materiais sintéticos, como MOF's.

ESTUDOS FUTUROS

Esse trabalho teve como escopo avaliar a capacidade de adsorção de CO₂ em carvões ativados advindos do bagaço da cana de açúcar. Foram produzidos quatro tipos de carvões ativados, variando alguns parâmetros, como temperatura e patamar.

Para estudos futuros, seria de bom agrado, complementações de ensaios, como testes de adsorção/dessorção, visando a viabilidade econômica, e outros estudos como a análise de ciclo de vida, e principalmente, ensaios e testes, seja com temperatura mais elevada, seja com outro agente ativante, visando intensificar a obtenção de microporos nos materiais carbonosos e potencializar o processo de adsorção.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho contribuiu para o desenvolvimento do estudo de uma fonte de adsorção do gás estufa CO_2 oriunda de biomassa lignocelulósica do bagaço da cana de açúcar, que seria descartado, promovendo o reaproveitamento desse resíduo e o desenvolvimento de estudos de captura de gases estufa através de seu bagaço.

A contribuição da caracterização da biomassa, biocarvão e carvões ativados em diferentes parâmetros foi muito significativa para validar os estudos, para um melhor entendimento do processo, e principalmente para compreender a natureza da biomassa e de seus carvões ativados.

Com isso, os Capítulos I, II, III serviram como suportes para caracterização e corroboração das hipóteses apresentadas no Capítulo IV.

O Capítulo I trouxe um entendimento da biomassa de estudo, trazendo informações de análises imediatas que ajudaram no processo de adsorção, como o baixo teor de umidade e cinzas apresentados.

Por sua vez, o Capítulo II abordou as análises de DRX, que permitiu notar a natureza cristalina das amostras de carvão ativado, se comparado com a amostra controle. As análises MEV permitiram ver a formação de poros nas amostras de carvão ativado, importantes na captura de CO_2 . As análises FTIR permitiram a identificação de grupos funcionais, principalmente os grupos oxigenados e hidroxilas, os quais apresentaram maiores afinidades com a molécula de CO_2 contribuindo significativamente na adsorção do mesmo.

Já o Capítulo III, abordou análise térmica e estudo cinético, para as amostras de estudo, foi possível identificar duas etapas bem evidentes, a primeira referente a perda de umidade e voláteis, variando na faixa de $100\text{-}150^\circ\text{C}$, e a segunda etapa, que relatou a degradação térmica propriamente dita, podendo ser dividida em duas etapas. A primeira ocorrendo entre $200\text{-}400^\circ\text{C}$, sendo provavelmente responsável pela decomposição da hemicelulose, e maior parte dos orgânicos voláteis, e a segunda etapa na faixa de $400\text{-}600^\circ\text{C}$. E quanto ao estudo cinético, os menores valores de E_a encontrados, indicaram uma maior reatividade dos compostos, e menor estabilidade das reações. Já os menores valores de A correlacionaram-se com os menores valores de E_a .

Por fim, o Capítulo IV afincou-se no cerne do trabalho, a captura de CO₂. A amostra CA-4, ativada diretamente na biomassa seca foi a que apresentou melhor resultado na adsorção do CO₂, a provável explicação é baseada no fato de que essa amostra apresentou mais grupos funcionais com maior afinidade com a molécula do CO₂ como vistas nas análises FTIR do Capítulo II, aliadas com os parâmetros texturais, como área superficial BET e volume total de poros. Para esse trabalho, o volume de microporo apresentou-se pouco relevante na captura do CO₂, uma vez que não foram intensificados. E em relação aos mesmos parâmetros texturais, a área superficial BET e o volume de poro não apresentaram uma forte correlação com a adsorção de CO₂.

Portanto, com este trabalho foi possível concluir que o carvão ativado do bagaço da cana de açúcar em determinadas condições pode ser um ótimo adsorvente de CO₂, e seu biocarvão sem ativação também apresentou resultados satisfatórios, podendo ser empregado em filtros, e outros materiais, apresentando características economicamente rentáveis e ambientalmente viáveis, se comparada a materiais sintéticos.

REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, M. O.; TANA, I. A. W.; LIMB, L. S. Automobile adsorption air conditioning system using oil palm biomass-based activated carbon: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 2061-2072, 2011.
- ABOYADE, A. O.; GÖRGENS, J. F.; CARRIER, M.; MEYER, E. L.; KNOETZE, J. H. Thermogravimetric study of the pyrolysis characteristics and kinetics of coal blends with corn and sugarcane residues. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 310-320, 2015.
- ADAMS, T. A.; BARTON, P. I. Combining coal gasification and natural gas reforming for efficient polygeneration. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 639-655, 2011.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. Biomassa. **Atlas de energia Elétrica**. 2 Ed., p. 77-92. Brasília: ANEEL, 2016.
- AGUIAR, A., FERRAZ, A. Revisão: Mecanismos envolvidos na biodegradação de materiais lignocelulósicos e aplicações tecnológicas correlatas. **Química Nova**, v. 34, p. 1729-1738, 2011.
- AKAHIRA, T.; SUNOSE, T. Joint convention of four electrical institutes. **Research Report, Chiba Institute of Technology**, v. 16, p. 22-31, 1971.
- AL BAHRI, M.; CALVO, L.; GILARRANZ, M. A.; RODRIGUEZ, J. J. Diuron Multilayer Adsorption on Activated Carbon from CO₂ Activation of Grape Seeds. **Chemical Engineering Communications**, v. 203(1), p. 103-113, 2014.
- ALHASSAN, M.; ANDREW, I.; AUTA, M.; UMARU, M.; GARBA, M. U.; ISAH, A. G.; ALHASSAN, B. Comparative studies of CO₂ capture using acid and base modified activated carbon from sugarcane bagasse. **Biofuels**, p. 1-10, 2017.
- ALVARENGA, L. M.; XAVIER, T. P.; BARROZO, M. A. S.; BACELOS, M. S.; LIRA, T. S. Determination of activation energy of pyrolysis of carton packaging wastes and its pure components using thermogravimetry. **Waste Management**, v. 53, p. 68-75, 2016.
- ALVAREZ, J.; AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; BARBARIAS, I.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Sewage sludge valorization by flash pyrolysis in a conical spouted bed reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 273, p. 173-183, 2015.
- ÁLVAREZ-GUTIÉRREZ, N.; GIL, M. V.; RUBIERA, F.; PEVIDA, C. Adsorption performance indicators for the CO₂/CH₄ separation: Application to biomass-based activated carbons. **Fuel Processing Technology**, v. 142, p. 361-369, 2016.
- AN, L.; LIU, S.; WANG, L.; WU, J.; WU, Z.; MA, C.; HU, X. A novel nitrogen-doped porous carbons derived from graphene for effective CO₂ capture. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, p. 3349-3358, 2019a.

AN, Y.; FU, Q.; ZHANG, D.; WANG, Y.; TANG, Z. Performance evaluation of activated carbon with different pore sizes and functional groups for VOC adsorption by molecular simulation. **Chemosphere**, 2019b.

ANDRADE, L. A.; BATISTA, F. R. X.; LIRA, T. S.; BARROZO, M. A. S.; VIEIRA, L. G. M. Characterization and product formation during the catalytic and non-catalytic pyrolysis of the green microalgae *Chlamydomonas reinhardtii*. **Renewable Energy**, v. 119, p. 731-740, 2018.

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.

ARRHENIUS, S. Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 4, p. 226-248, 1889.

ASTM, A. S. FOR T. AND MA. **ASTM D3175-11: Standard test method for volatile matter in the analysis sample of coal and coke**. ASTM International West Conshohocken, PA, 2011.

BAI, F.; GUO, W.; LÜ, X.; LIU, Y.; GUO, M.; LI, Q.; SUN, Y. Kinetic study on the pyrolysis behavior of Huadian oil shale via non-isothermal thermogravimetric data. **Fuel**, v. 146, 2015.

BAI, J.; SHAO, J.; ZHANG, H. TG-FTIR research of alkaline lignin and oil shale co-pyrolysis synergy action. **Acta Energiæ Solaris Sinica**, v. 38(6), p. 1533-1538, 2017.

BIZZO, A.; LENÇO, P. C.; CARVALHO, D. J.; VEIGA, J. P. S. The generation of residual biomass during the production of bio-ethanol from sugarcane, its characterization and its use in energy production. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 29, p. 589-603, 2014.

BJÖRKLUND, K.; LI, L. Y. Adsorption of organic stormwater pollutants onto activated carbon from sewage sludge. **Journal of Environmental Management**, v. 197, p. 490-497, 2017.

BODUNRIN; M. O.; BURMAN, N. W.; CROFT, J.; ENGELBRECHT, S.; GOGA, T.; LADENIKA, A. O.; MACGREGOR, O. S.; MAEPA, M.; HARDING, K. G. The availability of life-cycle assessment, water footprinting, and carbon footprinting studies in Brazil. **International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 23 (8), p. 1701–1707, 2018.

BON, E. P. S.; FERREIRA-LEITÃO, V.; GOTTSCHALK, L. M. F.; FERRARA, M. A.; NEPOMUCENO, A. L.; MOLINARI, H. B. C. Biomass residues in Brazil: availability and potential uses. **Waste and Biomass Valorization**, v. 1, n. 1, p. 65-76, 2010.

BORCHARDT, L.; ZHU, Q. L.; CASCO, M. E.; BERGER, R.; ZHUANG, X.; KASKEL, S.; XU, Q. Toward a molecular design of porous carbon materials. **Materials Today**, v. 20(10), p. 592-610, 2017.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Energy**, v. 38, p. 68-94, 2012.

CAGLAYAN, B. S.; AKSOYLU, A. E. CO₂ adsorption on chemically modified activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 252-252, p. 19-28, 2013.

CAI, J.; QI, J.; YANG, C.; ZHAO, X. Poly (vinylidene chloride) - based carbon with ultrahigh microporosity and outstanding performance for CH₄ and H₂ storage and CO₂ capture [J]. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6 (5), p. 3703-3711, 2014.

CAI, J.; WU, W.; LIU, R.; HUBERT, G. W. A distributed activation energy model for the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Green Chemistry**, v. 15, p. 1331-1340, 2013.

CAO, Y.; WANG, K.; WANG, X.; GU, Z.; AMBRICO, T.; GIBBONS, W.; TALUKDER, A. A. Preparation of active carbons from corn stalk for butanol vapor adsorption. **Journal of Energy Chemistry**, v. 26(1), p. 35-41, 2017.

CARDOSO, T. F.; WATANABE, M. D. B.; SOUZA, A.; CHAGAS, M. F.; CAVALETT, O.; MORAIS, E. R.; BONOMI, A. A regional approach to determine economic, environmental and social impacts of different sugarcane production systems in Brazil. **Biomass and Bioenergy**, v. 120, p. 9-20, 2019.

CARVALHO, W.; CANILHA, L.; FERRAZ, A.; MILAGRES, A. M. F. Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira. **Química Nova**, v. 32, p. 2191-2195, 2009.

CASAZZA, A. A.; ALIAKBARIAN, B.; LAGAZZO, A.; GARBARINO, G.; CARNASCIALI, M. M.; PEREGO, P.; BUSCA, G. Pyrolysis of grape marc before and after the recovery of polyphenol fraction, **Fuel Processing Technology**, v. 153, p. 121-128, 2016.

CASTELLÓ, M. L.; DWECK, J.; ARANDA, D. A G. Kinetic study of thermal processing of glycerol by thermogravimetry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 105, p. 737-746, 2011.

CAVALETT, O.; JUNQUEIRA, T. L.; DIAS, M. O. S.; JESUS, C. D. F.; MANTELATTO, P. E.; CUNHA, M. P.; FRANCO, H. C. J.; CARDOSO, T. F.; MACIEL FILHO, R.; ROSSELL, C. E.; BONOMI, A. Clean technologies and environmental policy, **Environmental and Economic Assessment of Sugarcane First Generation Biorefineries in Brazil**, v. 14, p. 339-410, 2012.

CHEN, L.; BATCHELOR-MCAULEY, C.; RASCHE, B.; JOHNSTON, C.; HINDLE, N.; COMPTON, R. G. Surface area measurements of graphene and graphene oxide samples: Dopamine adsorption as a complement or alternative to methylene blue? **Applied Materials Today**, v. 18, 100506, 2020.

CHEN, Y.; ZOU, C.; MASTALERZ, M.; HU, S.; GASAWAY, C.; TAO, X. Applications of Micro-Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) in the Geological Sciences- A Review. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 16(12), p. 30223-30250, 2015.

CONAB. **Companhia Nacional de Abastecimento**. Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar. Safra 2018/19. Quarto levantamento. Brasília, DF: Conab, 2019. 75 p. v.5.

CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20., 2014, Florianópolis. **Estudo das características de combustão de resíduos sólidos da região nordeste utilizando análise termogravimétrica**. Florianópolis: LIRA, J. O. B.; da SILVA, K. C. G.; ANDERSEN, S. L. F. 9 p, 2014.

CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20., 2014, Florianópolis. **Caracterização física do bagaço de cana de açúcar**. Florianópolis: CHAVES, C. V. L.; NETO, J. I. H. T. T.; CARVALHO, S. H. V.; SOLETTI, J. I.; RAMOS, A. P.; VILLAR, S. B. B. L. 8 p, 2014.

CORREIA, L. B.; FIUZA JR, R. A.; ANDRADE, R. DE C.; ANDRADE, H. M. C. CO₂ capture on activated carbons derived from mango fruit (*Mangifera indica* L.) seed shells. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 131, p. 579-586, 2018.

CREAMER, A. E.; GAO, B.; ZHANG, M. Carbon dioxide capture using biochar produced from sugarcane bagasse and hickory wood. **Chemical Engineering Journal**, v. 249, p. 174-179, 2014.

CUELLAR-FRANCA, R. M.; AZAPAGIC, A. Carbon capture, storage and utilisation technologies: a critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 9, p. 82e102, 2015.

DABROWSKI, A. et al. Adsorption of Phenolic Compounds by Activated Carbon – a Critical Review. **Chemosphere**, v. 25, p. 1049-1070, 2005.

DAMARTZIS, T.; VAMVUKA, D.; SFAKIOTAKIS, S.; ZABANIOTOU, A. Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA). **Bioresource Technology**, v. 102, n. 10, p. 6230-6238, 2011.

DAVID, E; KOPAC, J. Activated carbons derived from residual biomass pyrolysis and their CO₂ adsorption capacity. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 110, p. 322-332, 2014.

DENG, S.; WEI, H.; CHEN, T.; WANG, B.; HUANG, J.; YU, G. Superior CO₂ adsorption on pine nut shell-derived activated carbons and the effective micropores at different temperatures. **Chemical Engineering Journal**, v. 253, p. 46-54, 2014.

- DOBELE, G.; DIZHBITE, T.; GIL, M. V.; VOLPERTS, A.; CENTENO, T.
A. Production of nanoporous carbons from wood processing wastes and their use in supercapacitors and CO₂ capture. **Biomass and Bioenergy**, v. 46, p. 145-154, 2012.
- EL-HENDAWY, A.N. A.; ALEXANDER, A. J.; ANDREWS, R. J.; FORREST, G.
Effects of activation schemes on porous, surface and thermal properties of activated carbons prepared from cotton stalks. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 82, p. 272- 285, 2008.
- ELMOUWAHIDI, A.; GARCÍA, B. E.; CADENAS, F. P.; HÓDAR, J. M.; MARÍN, F. C.
Activated carbons from KOH and H₃PO₄-activation of olive residues and its application as supercapacitorelectrodes. **Electrochimica Acta**, v. 229, p. 219-228, 2017.
- FERREIRA, S. D. **Estudo da viabilidade da conversão térmica de resíduos de fibra de média densidade (MDF)**. 2013. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2013.
- FILHO, H. D. F.; LOPES, G. A. C. Avanços em caracterização de amostras sólidas cristalinas através de Difractometria de Raios-X. **Estação Científica (UNIFAP)**. Macapá, v.3 n. 1, p. 31-45, 2013.
- FIUZA, J. R. A.; NETO, R. M. J.; CORREIA, L. B.; ANDRADE, H. M. C. Preparation of granular activated carbons from yellow mombin fruit stones for CO₂ adsorption. **Journal of Environmental Economics and Management**, v. 161, p. 198-205, 2015.
- FLYNN, J. H.; WALL, L. A. A quick direct method for determination of activation energy from thermogravimetric data. **Journal of Polymer Science Polymer Letters**, v. 4, n. 19, p. 323-330, 1966.
- FU, T.; TANG, X.; CAI, Z.; ZUO, Y.; TANG, Y.; ZHAO, X. Correlation research of phase angle variation and coating performance by means of Pearson's correlation coefficient. **Progress in Organic Coatings**, v. 139, 105459, 2020.
- FURTADO, A. M. B.; WANG, Y.; LEVAN, M. D. Carbon silica composites for sulfur dioxide and ammonia adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 165, p. 48-54, 2013.
- FURTADO, J. J. C.; PALACIO, J. C. E.; LEME, R. C.; LORA, E. E. S.; DA COSTA, J. E. L.; REYES, A. M. M.; & DEL OLMO, O. A. Biorefineries productive alternatives optimization in the brazilian sugar and alcohol industry. **Applied Energy**, 2019.
- GORGULHO, H. F.; MESQUITA, J. P.; GONÇALVES, F.; PEREIRA, M. F. R.; FIGUEIREDO, J. L. Characterization of the surface chemistry of carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption. **Carbon Oxford**, v. 46, n. 12, p. 1544-1555, 2008.
- GUO, Y.; TAN, C.; SUN, J.; LI, W.; ZHANG, J.; ZHAO, C. Porous activated carbons derived from waste sugarcane bagasse for CO₂ adsorption. **Chemical Engineering Journal**, p. 122736, 2019.

HADOUN, H., SADAOU, Z., SOUAMI, N., SAHEL, D. & TOUMERT, I. Characterization of mesoporous carbon prepared from date stems by H_3PO_4 chemical activation. **Applied Surface Science**, v. 280, p 1-7, 2013.

HAGEDORN, M. M.; BOCKHORN, H.; KREBS, L.; MULLER, U. A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 68-69, p. 231-249, 2003.

HASSAN, M. F.; SABRI, M. A.; FAZAL, H.; HAFEEZ, A.; SHAHZAD, N.; HUSSAIN, M. Recent trends in Activated Carbon Fibers production from various precursors and applications - A comparative review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 145, 104715. doi:10.1016/j.jaap.2019.104715, 2020.

HE, X.; LIU, J.; JIANG, Y.W.; YASEEN, M.; GUAN, H. Y., SUN, J. H.; CUI, X. M.; LIAO, D. K.; TONG, Z. F. Useful template synthesis of N-doped acicular hollow porous carbon/carbonnanotubes for enhanced capture and selectivity of CO_2 . **Chemical Engineering Journal**, v. 361, p. 278-285, 2019.

HEIDARI, A.; YOUNESI, H.; RASHIDI, A., GHOREYSHI, A. Adsorptive removal of CO_2 on highly microporous activated carbons prepared from Eucalyptus camaldulensis wood: effect of chemical activation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, p. 579e588, 2014.

HOFFMAN, B. S.; SZKLKO, A.; SCHAEFFER, R. An evaluation of the techno-economic potential of cofiring coal with woody biomass in thermal power plants in the South of Brazil. **Biom. Bioener**, v. 45, p. 295-302, 2012.

HSU, S. H.; HUANG, C. S.; CHUNG, T. W.; GAO, S. Adsorption of chlorinated volatile organic compounds using activated carbon made from Jatropha curcas seeds. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45(5), p. 2526-2530, 2014.

HUANG, G.; LIU, Y.; WU, X.; CAI, J. Activated carbons prepared by the KOH activation of a hydrochar from garlic peel and their CO_2 adsorption performance. **New Carbon Materials**, v. 34(3), p. 247-257, 2019.

HUANG, X.; JIANG, X.; HAN, X.; WANG, H. Combustion Characteristics of Fine – a and Micro – pulverizes Coal in the Mixture of O_2/CO_2 . **Energy and Fuels**, v. 22, p. 3756-3762, 2008.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. Climate Change 2007: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (Core Writing Team, R.K. Pachauri and A. Reisinger, eds.). Geneva: **Intergovernmental Panel on Climate Change**, 2007.

ISLAM, M. A.; TAN, I. A. W.; BENHOURIA, A.; ASIF, M.; HAMEED, B. H. Mesoporous and adsorptive properties of palm date seed activated carbon prepared via sequential hydrothermal carbonization and sodium hydroxide activation. **Chemical Engineering Journal**, v. 270, p. 187-195, 2015.

IVANOVA, E. D. Non-Isothermal Degradation Kinetics of Hybrid Copolymers Containing Thermosensitive and Polypeptide Blocks. **Open Journal of Polymer Chemistry**, v. 2, n. 3, p. 91–98, 2012.

JIANG, H.; CHENG, Z.; ZHAO, T.; LIU, M.; ZHANG, M.; LI, J.; HU, M.; ZHANG, L.; LI, J. Pyrolysis kinetics of spent lark mushroom substrate and characterization of bio oil obtained from the substrate. **Energy Conversion and Management**, v. 88, p. 259-266, 2014.

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.

KAAB, A.; SHARIFI, M.; MOBLI, H.; NABAVI-PELESARAEI, A.; CHAU, K. Use of optimization techniques for energy use efficiency and environmental life cycle assessment modification in sugarcane production. **Energy**, v. 181, p. 1298-1320, 2019.

KIM, K. C.; YOON, T.U.; BAE, Y.S. Applicability of using CO₂ adsorption isotherms to determine BET surface areas of microporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 224, p. 294-301, 2016.

KIM, Y. S.; KIM, Y. S.; KIM, S. H. Investigation of thermodynamic parameters in the thermal decomposition of plastic waste-waste lube oil compounds. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 13, p. 5313-5317, 2010.

KRÓL, M.; GRYGLEWICZ, G.; MACHNIKOWSKI, J. KOH activation of pitch-derived carbonaceous materials—Effect of carbonization degree. **Fuel Processing Technology**, v. 92(1), p. 158–165, 2011.

KUMAR, A.; WANG, L.; YURIS, D. A.; JONES, D. D.; HANNA, A. M. Thermogravimetric characterization of corn stover as gasification and pyrolysis feedstock. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, n. 5, p. 460-467, 2008.

KUZNIK, F.; JOHANNES, K.; OBRECHT, C.; DAVID, D. A review on recent developments in physisorption thermal energy storage for building applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 94, p. 576-586, 2018.

KWIATKOWSKI, M.; BRONIEK, E. An analysis of the porous structure of activated carbons obtained from hazelnut shells by various physical and chemical methods of activation, Colloid. Surf. Physicochem. **Engineering Aspects**. v. 529, p. 443, 2017.

LABUS, K.; GRYGLEWICZ, S.; MACHNIKOWSKI, J. Granular KOH-activated carbons from coal-based cokes and their CO₂ adsorption capacity. **Fuel**, v. 118, p. 9-15, 2014.

LANZI, E.; VERDOLINI, E.; HASCIC, I. Efficiency-improving fossil fuel technologies for electricity generation. **Energy Policy**, v. 39, p. 7000-7014, 2011.

LEE, S. Y.; PARK, S. J. Determination of the optimal pore size for improved CO₂ adsorption in activated carbon fibers. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 389(1), p. 230-235, 2013.

LEHMANN, J. A handful of carbon. **Nature**, v. 447, n. 7141, p. 143-144, 2007.
LEHMANN, J.; GAUNT, J.; RONDON, M. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems - A review. **Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change**, v. 11, n. x, p. 403-427, 2006.

LEI, C.; AMINI, N.; MARKOULIDIS, F.; WILSON, P.; TENNISON, S.; LEKAKOU, C. Activated carbon from phenolic resin with controlled mesoporosity for an electric double-layer capacitor (EDLC). **Journal of Materials Chemistry**, p. 6037-6042, 2013.

LEROY, V.; CANCELLIERI, D.; LEONI, E.; ROSSI, J. Kinetic study of forest fuels by TGA: model-free kinetic approach for the prediction of phenomena. **Thermochim Acta**. v. 497, p. 1-6, 2010.

LI, G.; TIAN, F.; ZHANG, Y.; DING, J.; FU, Y.; WANG, Y.; ZHANG, G. Bamboo/lignite-based activated carbons produced by steam activation with and without ammonia for SO₂ adsorption. **Carbon**, v. 85, p. 448, 2015.

LI, K.; TIAN S.; JIANG J.; et al. Pine cone shell-based activated carbon used for CO₂ adsorption. **Journal of Materials Chemistry**, v. 4 (14), p. 5223-5234, 2016a.

LI, H.; AN, N.; LIU, G.; LI, J.; LIU, N.; JIA, M.; ZHANG, W.; YUAN, X. Adsorption behaviors of methyl orange dye on nitrogen-doped mesoporous carbon materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 466, p. 343-351, 2016b.

LI, M.; XIAO, R. Preparation of a dual Pore Structure Activated Carbon from Rice Husk Char as an Adsorbent for CO₂ Capture. **Fuel Processing Technology**, v. 186, p. 35-39, 2019.

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.

LIU, B.; LI, H.; MA, X.; CHEN, R.; WANG, S.; LI, L. The synergistic effect of oxygen-containing functional groups on CO₂ adsorption by the glucose–potassium citrate-derived activated carbon. **RSC Advances**, v. 8(68), p. 38965-38973, 2018.

LIU, H.; SUN, J.; LEU, S. Y.; CHEN, S. Toward a fundamental understanding of cellulaselignin interactions in the whole slurry enzymatic saccharification process. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 10(5), p. 648-663, 2016.

LIU, J.; WEI, X.; XUE, J.; SU, H. Preparation and adsorption properties of mesoporous material PS-MCM-41 with low-silicon content peanut shell ash as silicon source. **Materials Chemistry and Physics**, 2019.

LIU, K.; OSTADHASSAN, M.; KONG, L. Multifractal characteristics of Longmaxi Shale pore structures by N₂ adsorption: A model comparison. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 168, p. 330-341, 2018.

LIU, S. H.; HUANG, Y. Y. Valorization of coffee grounds to biochar-derived adsorbents for CO₂ adsorption. **Journal of Cleaner Production**, v. 175, p. 354-360, 2018.

LIU, S. H.; LIN, Y. C.; CHIEN, Y. C.; HYU, H. R. Adsorption of CO₂ from flue gas streams by a highly efficient and stable aminosilica adsorbent. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 61(2), p. 226-233, 2011.

LIU, S.; SANG, S.; WANG, G.; MA, J.; WANG, X.; WANG, W.; DU, Y.; WANG, T. FIB-SEM and X-ray CT characterization of interconnected pores in high-rank coal formed from regional metamorphism. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 148, p. 21-31, 2017.

LYNAM, J. G.; REZA, M. T.; YAN, W.; VÁSQUEZ, V. R.; CORONELLA, C. J. Hydrothermal carbonization of various lignocellulosic biomass. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 5, p. 173-181, 2015.

MA, C.; MAO, Y.; XU, P.; LIU, J.; SONG, X. Preparation and characterization of high specific area activated carbon by KOH/NaOH activation from abandoned capsicum straw. **Journal of Functional Materials**, v. 44, p. 704–708, 2013.

MAHMOUD, M.; HAMZA, A.; HUSSEIN, I.; ELIEBID, M.; KAMAL, M. S.; ABOULRESH, M.; AL-MARRI, M. J. Carbon dioxide EGR and sequestration in mature and immature shale: Adsorption study. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 106923, 2020.

MAIA, A. A. D, MORAIS, L. C., GUANDIQUE, M. E. G., ROSA, A. H. Pyrolysis and combustion of sugarcane bagasse. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 129, p. 1813-1822, 2017.

MAIA, A. A. D. A. **biomassa Capsicum spp. como fonte de bioenergia e adsorção de metais**, 2017. 140 f. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais) - Campus de Sorocaba, UNESP - Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2016.

MAKOWSKI, P.; DEMIR CAKAN, R.; ANTONIETTI, M; GOETTMANN, F.; TITIRICI, M. M. Selective partial hydrogenation of hydroxy aromatic derivatives with palladium nanoparticles supported on hydrophilic carbon, **Chemical Communications**, no. 8, p. 999-1001, 2008.

MANYÀ, J. J.; ARAUZO, J. An alternative kinetic approach to describe the isothermal pyrolysis of micro-particles of sugar cane bagasse. **Chemical Engineering Journal**, v. 139, p. 549-561, 2008.

MASOOMI, M. Y.; STYLIANOU, K. C.; MORSALI, A.; RETAILLEAU, P.; MASPOCH, D. Selective CO₂ Capture in Metal–Organic Frameworks with Azine-Functionalized

Pores Generated by Mechanochemistry. **Crystal Growth & Design**, v. 14(5), p. 2092-2096, 2014.

MENG, X., & RAGAUSKAS, A. J. Recent advances in understanding the role of cellulose accessibility in enzymatic hydrolysis of lignocellulosic substrates. **Current opinion in biotechnology**, v. 27, p. 150-158, 2014.

MISHRA, G.; KUMAR, J.; BHASKAR, T. Kinetic studies on the pyrolysis of pinewood. **Bioresource Technology**, v. 182, p. 282-288, 2015.

MOMBER, A. W.; BUCHBACH, S.; PLAGEMANN, P.; MARQUARDT, T. Edge coverage of organic coatings and corrosion protection over edges under simulated ballast water tank conditions. **Progress in Organic Coatings**, v. 108, p. 90-92, 2017.

MORAIS, J. P. S.; DE FREITAS ROSA, M.; MARCONCINI, J. M. Procedimentos para análise lignocelulósica. In: **Embrapa algodão** (Ed.). EMBRAPA Algodão. 1. ed. Campina Grande: [s.n.]. p. 54, 2010.

MORTARI, D. A.; ÁVILA, I.; SANTOS, A. M.; CRNKOVIC, P. M. Study of thermal decomposition of ignition temperature of bagasse, coal and their blends. **Thermal Engineering**, v. 9, n. 01, p. 81-88, 2010.

MOTHÉ, C. G.; MIRANDA, I. C. DE. Characterization of Sugarcane and Coconut Fibers by Thermal Analysis and FTIR. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, p. 661-665, 2009.

MUNIR, S.; DAOOD, S. S.; NIMMO, W.; CUNLIFFE, A. M.; GIBBS, B. M. Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 1413-1418, 2009.

NIAZI, L.; LASHANIZADEGAN, A.; SHARIFIFARD, H. Chestnut oak shells activated carbon: Preparation, characterization and application for Cr (VI) removal from dilute aqueous solutions. **Journal of Cleaner Production**, v. 185, p. 554-561, 2018.

NOISONG, P.; DANVIRUTAI, C.; BOONCHOM, B. Thermodynamic and kinetic properties of the formation of $Mn_2P_2O_7$ by thermal decomposition of $Mn(H_2PO_2)_2 \cdot 2H_2O$. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 54, p. 871-875, 2009.

OUNAS, A.; ABOULKAS A.; EI HARFI K.; BACAOUI A.; YAACOUBI A. Pyrolysis of live residue and sugar cane bagasse: non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis. **Bioresource Technology**, v.102, p. 11234-11238, 2011.

OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. **Bulletin of the chemical society of Japan**, v. 38, n. 11, p. 1881-1886, 1965.

PĂCURARIU, C. et al. Non-isothermal crystallization kinetics of some basaltic glass ceramics containing CaF_2 as nucleation agent. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 2, p. 507-513, 2009.

PATÍÑO, Y.; DÍAZ, E.; ORDÓÑEZ, S.; GALLEGOS-SUAREZ, E.; GUERRERO-RUIZ, A.; RODRÍGUEZ-RAMOS, I. Adsorption of emerging pollutants on functionalized multiwall carbon nanotubes. **Chemosphere**, v. 136, p. 174-180, 2015.

PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. **Springer Science+Business Media**, 2009.

PENG, Y.; ZHAO, B.; LI, L. Advance in post-combustion CO₂ capture with alkaline solution: A brief review. **Energy Procedia**, v. 14, p. 1515-1522, 2012.

PETRESCU, L.; BONALUMI, D.; VALENTI, G.; CORMOS, A. M.; CORMOS, C. C. Life Cycle Assessment for supercritical pulverized coal power plants with postcombustion carbon capture and storage. **Journal of Cleaner Production**, v. 157, p. 10e21, 2017.

PEZOTI, O.; CAZETTA, A. L.; BEDIN, K. C.; SOUZA, L. S.; MARTINS, A. C.; SILVA, T. L.; ALMEIDA, V. C. NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 288, p. 778-788, 2016.

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

PLAZA, M. G.; PEVIDA, C.; ARIAS, B.; FERMOSO, J.; CASAL, M. D.; MARTÍN, C. F.; PIS, J. J. Development of low-cost biomass-based adsorbents for postcombustion CO₂ capture. **Fuel**, v. 88(12), p. 2442-2447, 2009.

QIAO, C.; CHEN, G.; ZHANG, J.; YAO, J. Structure and rheological properties of cellulose nanocrystals suspension. **Food Hydrocolloids**, v. 55, p. 19–25, 2016.

RAMOS, L. P.; The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. **Química Nova**, v. 26, p. 863-871, 2003.

RAO, L.; MA, R.; LIU, S.; WANG, L.; WU, Z.; YANG, J.; HU, X. Nitrogen enriched porous carbons from D-glucose with excellent CO₂ capture performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 362, p. 794-801, 2019.

RASHIDI, N. A.; YUSUP, S.; LAM, H. L. Kinetic studies on carbon dioxide capture using activated carbon. **Chemical Engineering Transactions**, v. 35, p. 361-366, 2013.

REDDY, P. M. K.; KRUSHNAMURTY, K.; MAHAMMADUNNISA, S. K.; DAYAMANI, A.; SUBRAHMANYAM, C. Preparation of activated carbons from bio-waste: effect of surface functional groups on methylene blue adsorption. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v.12, p. 1363-1372, 2015.

RENDEIRO, G. et al. **Combustão e gaseificação de biomassa sólida: soluções energéticas para a Amazônia**. 1. ed. Brasília-DF: [s.n.], 2008.

RESENDE, F. L. P. **Comparação entre as técnicas de análise termogravimétrica e leito fluidizado para pirólise de biomassa**, 2003. 135 f. Dissertação (Mestrado) - Engenharia Mecânica, Unicamp, 2003.

ROLANDO, Z.; KRISTER, S.; EMILIA, B. Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature. **Biomass Bioenergy**, v. 23, p. 57-66, 2002.

ROSAS, J. M.; BEDIA, J.; RODRIGUEZ-MIRASOL, J.; CORDERO, T. On the preparation and characterization of chars and activated carbons from Orange skin. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 1345-1354, 2015.

ROY, P. K.; SUREKHA, P.; RAJAGOPAL, C.; CHOUDHARY, V. Thermal degradation studies of LDPE containing cobalt stearate as pro-oxidant. **Express Polymer Letters**, v. 1, n. 4, p. 208-216, 2007.

SADDAWI, A.; JONES, J. M.; WILLIAMS, A.; WÓJTOWICZ, M. A. Kinetics of the Thermal Decomposition of Biomass. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 2, p. 1274-1282, 2010.

SAHU, S. G.; SARKAR, P.; CHAKRABORTY, N.; ADAK, A. K. Thermogravimetric Assessment of Combustion Characteristics of Blends of a Coal with Different Biomass Chars. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 369-378, 2010.

SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2ª ed. Ed UNESP. São Paulo. Brasil. 2008.

SANTOS, K. G.; LIRA, T. S.; GIANESELLA, M.; LOBATO, F. S.; MURATA, V. V.; BARROZO, M. A. S. Bagasse pyrolysis: A comparative study of kinetic models. **Chemical Engineering Communications**, v. 199-1, p. 109-121, 2011.

SARAFIANOU, A.; SEIMENIS, I.; PAPADOPOULOS, T. Effectiveness of different adhesive primers on the bond strength between an indirect composite resin and a base metal alloy. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 99, p.377-87, 2009.

SAWANT, S. Y.; MUNUSAMY, K.; SOMANI, R. S.; JOHN, M.; NEWALKAR, B. L.; BAJAJ, H. C. Precursor suitability and pilot scale production of super activated carbon for greenhouse gas adsorption and fuel gas storage. **Chemical Engineering Journal**, v. 315, p. 415-425, 2017.

SAXENA, R.; SINGH, V. K.; KUMAR, E. A. Carbon dioxide capture and sequestration by adsorption on activated carbon. **Energy Procedia**, v. 54, p. 320-329, 2014.

SHELLER, H. V.; ULVSKOV, P. Hemicelluloses. **Annual Review of Plant Biology**, v. 61, p. 263-289, 2010.

SHABIR, F.; SULTAN, M.; MIYAZAKI, T.; SAHA, B. B.; ASKALANY, A.; ALI, I. SHAMSHIRI, R. R. Recent updates on the adsorption capacities of adsorbent-adsorbate pairs for heat transformation applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 119, 109630, 2020.

SHAFEEYAN, M. S.; DAUD, W. M. A. W.; HOUSHMAND, A.; ARAMI-NIYA, A. Ammonia modification of activated carbon to enhance carbon dioxide adsorption: effect of pre-oxidation. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 3936–3942, 2010.

SHEN, J.; IGATHINATHANE, C.; YU, M.; POTHULA, A. K. Biomass pyrolysis and combustion integral and differential reaction heats with temperatures using thermogravimetric analysis/differential scanning calorimetry. **Bioresource Technology**, v. 185, p. 89-98, 2015.

SIMS, R.; HARMER, S.; QUINTON, J. The Role of Physisorption and Chemisorption in the Oscillatory Adsorption of Organosilanes on Aluminium Oxide. **Polymers**, v. 11(3), p. 410, 2019.

SINGH, G.; ISMAIL, I. S.; BILEN, C.; SHANBHAG, D.; SATHISH, C. I.; RAMADASS, K.; VINU, A. A facile synthesis of activated porous carbon spheres from d-glucose using a non-corrosive activating agent for efficient carbon dioxide capture. **Applied Energy**, v. 255, p. 113831, 2019.

SINGH, G.; KIM, I. Y.; LAKHI, K. S.; et al. Heteroatom functionalized activated porous biocarbons and their excellent performance for CO₂ capture at high pressure. **Journal of Materials Chemistry**, v. 5 (40), p. 21196-21204, 2017.

SKOOG, D. A.; HOLLER, J. F.; NIEMAN, A. T. **Princípios de análises instrumental**. 5 ed. Bookman: Por Alegre, 2002.

SOARES, L. A. **Síntese, Ativação e caracterização de carvão obtido a partir do bagaço de cana de açúcar e avaliação da capacidade de adsorção**, 2014. 71 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – UFRN, Programa de pósgraduação em Engenharia Química, Natal, Rio Grande do Norte, 2014.

SONG, Y.; LIU, T.; QIAN, F.; ZHU, C.; YAO, B.; DUOSS, E.; LI, Y. Three-dimensional carbon architectures for electrochemical capacitors. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 509, p. 529-545, 2018.

SOUZA, V. C.; LORENZI, H. Botânica sistemática: guia ilustrado para identificação das famílias de fanerógamas nativas e exóticas no Brasil. Editora Nova Odessa: **Instituto Plantarum**, 3. ed. p. 230, 2012.

SPEAKMAN, S. A. Basics of X-Ray Powder **Diffraction**. Massachusetts-USA, 2011. SRINIVASAKANNAN, C.; ABU, M. Z. B. Production of activated carbon from rubber wood sawdust. **Biomass and Bioenergy, Oxford**, v. 27, n. 1, p. 89-96, 2004.

SU, F.; LU, C.; CNEN, W.; BAI, H.; HWANG, J. F. Capture of CO₂ from flue gas via multiwalled carbon nanotubes. **Science of The Total Environment**, v. 407(8), p. 3017-3023, 2009.

TAHMASEBI, A.; KASSIM, M. A.; YU, J.; BHATTACHARYA, S. Thermogravimetric study of the combustion of Tetraselmis suecica microalgae and its blend with a

Victorian brown coal in O₂/N₂ and O₂/CO₂ atmospheres. **Bioresource Technology**, v. 150, p. 15-27, 2013.

TANNURE, P. N.; BARCELOS, R.; PORTELA, M. B.; GLEISER, R.; PRIMO, L. G. Histopathologic and SEM analysis of primary teeth with pulpectomy failure. **Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology, Oral Radiology**, v. 108, p.29-33, 2009.

TAY, T.; SUAT, U.; KARAGÖZ, S. Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, p. 481-485, 2009.

TAYLOR, R. Interpretation of the Correlation Coefficient: A Basic Review. **Journal of Diagnostic Medical Sonography**, v. 6(1), p. 35-39, 1990.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87(9-10), 2015.

THUAN, T. V.; THIN, P. V.; QUYNH, B. T. P.; CONG, H. T.; TAM, D. T. T.; THUAN, V. N.; BACH, L. G. Production of Activated Carbon from Sugarcane Bagasse Activation with ZnCl₂: Preparation and Characterization Study. **Research Journal of Chemical Sciences**, v. 6, p.42-47, 2016.

TOKLU, E. Biomass energy potential and utilization in Turkey. **Renewable Energy**, v. 107, p. 235-244, 2017.

TORRELLAS, S. Á.; GARCÍA LOVERA, R.; ESCALONA, N.; SEPÚLVEDA, C.; SOTELO, J. L.; GARCÍA, J. Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of emerging contaminants in aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p. 788-798, 2015.

VAD MATHIESSEN, B.; LUND, H.; KARLSSON, K. 100% Renewable energy systems, climate mitigation and economic growth. **Applied Energy**, v. 88, p. 488-501, 2011.

VAN DER POL, E.; BAKKER, R.; VAN ZEELAND, A.; SANCHEZ GARCIA, D.; PUNT, A.; EGGINK, G. Analysis of by-product formation and sugar monomerization in sugarcane bagasse pretreated at pilot plant scale: differences between autohydrolysis, alkaline and acid pretreatment, **Bioresource Technology**, v. 181, p. 114-123, 2015.

VANHOLME, R.; DEMEDTS, B.; MORREEL, K.; RALPH, J.; BOERJAN, W. Lignin biosynthesis and structure. **Plant Physiology**, v. 153(3), p. 895-905, 2010.

VARGAS, A. M. M., CAZETTA, A. L., GARCIA, C. A., MORAES, J. C. G., NOGAMI, E. M., LENZI, E., COSTA, W. F. & ALMEIDA, V. C. Preparation and characterization of activated carbon from a new raw lignocellulosic material: flamboyant (*Delonix regia*) pods. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 178-184, 2011.

VASSILEV, V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L.; VASSILEVA, C. An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**, v. 89, p. 913-933, 2010.

VERHAVERBEKE, S. Cleaning of Trace Metallic Impurities from Solid Substrates Using Liquid Media. **Handbook for Cleaning/Decontamination of Surfaces**, 485–538, 2007.

VIOTTO, R. S.; MAIA, A. A. D.; YAMAJI, F. M.; DE MORAIS, L. C. Thermogravimetric investigation of spent shiitake substrate to solid biofuel. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 96(4), p. 845–854, 2017.

VIRMOND, E.; DE SENA, R. F.; ALBRECHT, W.; ALTHOFF, C. A.; MOREIRA, R. F. P. M.; JOSÉ, H. J. Characterisation of agroindustrial solid residues as biofuels and potential application in thermochemical processes. **Waste Management**, v.32, p. 1952-1961, 2012.

WANG, S.; NAM, H.; NAM, H. Preparation of activated carbon from peanut shell with KOH activation and its application in H₂S adsorption: isotherm and kinetic studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, 103683, 2020.

WANG, Y. T.; LI, B.; XU, X. J.; REN, H. B.; YIN, J. Y.; ZHU, H.; ZHANG, Y. H. FTIR spectroscopy coupled with machine learning approaches as a rapid tool for identification and quantification of artificial sweeteners. **Food Chemistry**, v. 303, 125404, 2019.

WANG, Y.; CAO, S. C.; YUAN, C.; SHI, J.; YANG, B.; DAI, Y. Distinguishing the combustion stage using the pre-exponential factor and preparation of low-sulfur biomass fuels. **Catalysis Today**, 2018.

WEI, H.; CHEN, H.; FU, N.; et al. Excellent electro- chemical properties and large CO₂ capture of nitrogen-doped activated porous carbon synthesised from waste longan shells. **Electrochimica**, v. 231, p. 403-411, 2017.

WONG, S.; NGADI, N.; INUWA, I. M.; HASSAN, O. Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: A short review. **Journal of Cleaner Production**, v. 175, p. 361-375, 2018.

XU, Y.; CHEN, B. Investigation of thermodynamic parameters in the pyrolysis conversion of biomass and manure to biochars using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 146, p. 485-493, 2013.

XU, Z.; GUO, Z.; XIAO, X.; ZENG, P.; XUE, Q. Effect of inorganic potassium compounds on the hydrothermal carbonization of Cd-contaminated rice straw for experimental-scale hydrochar. **Biomass and Bioenergy**, v. 130, p. 105357, 2019.

YAHYA; M. A.; AL-QODAH, Z.; NGAH, C. W. Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 46, p. 218-35, 2015.

YAMAN, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. **Energy Conversion and Management**, v. 45, p. 651-671, 2004.

YANG, H., YAN, R., CHEN, H., LEE, D. H., ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, p. 1781-1788, 2007.

YOUNAS, M.; SOHAIL, M.; LEONG, L. K.; BASHIR, M. J.; SUMATHI, S. Feasibility of CO₂ adsorption by solid adsorbents: a review on low-temperature systems. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 13(7), p. 1839-1860, 2016.

YU, L.; KANEZASHI, M.; NAGASAWA, H.; TSURU, T. Role of Amine Type in CO₂ Separation Performance within Amine Functionalized Silica/Organosilica Membranes: A Review. **Applied Sciences**, v. 8(7), p. 1032, 2018.

ZABANIOTOU, A. A.; KANTARELIS, E. K.; THEODOROPOULOS, D. C. Sunflower shell utilization for energetic purposes in an integrated approach of energy crops: laboratory study pyrolysis and kinetics. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 31743181, 2008.

ZHANG, B.; XU, P.; QIU, Y.; YU, Q.; MA, J.; WU, H.; YAO, H. Increasing oxygen functional groups of activated carbon with non-thermal plasma to enhance mercury removal efficiency for flue gases. **Chemical Engineering Journal**, v. 263, p. 1-8, 2015.

ZHANG, X.; Xu, M.; SUN, R.; SUN, L. Study on biomass pyrolysis kinetics. **Journal of Engineering for Gas Turbines and Power**, v. 128, p. 493-496, 2006.

ZHANG, Z.; O'HARA, I. M.; KENT, G. A.; DOHERTY, W. O. S. Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 41-49, 2013.

ZHOU, F. L.; TIEN, H. N.; DONG, Q. B.; XU, W. W. L.; LI, H. Z.; LI, S. G.; YU, M. Ultrathin, ethylenediamine-functionalized graphene oxide membranes on hollow fibers for CO₂ capture. **Journal of Membrane Science**, v. 573, p. 184-191, 2019.

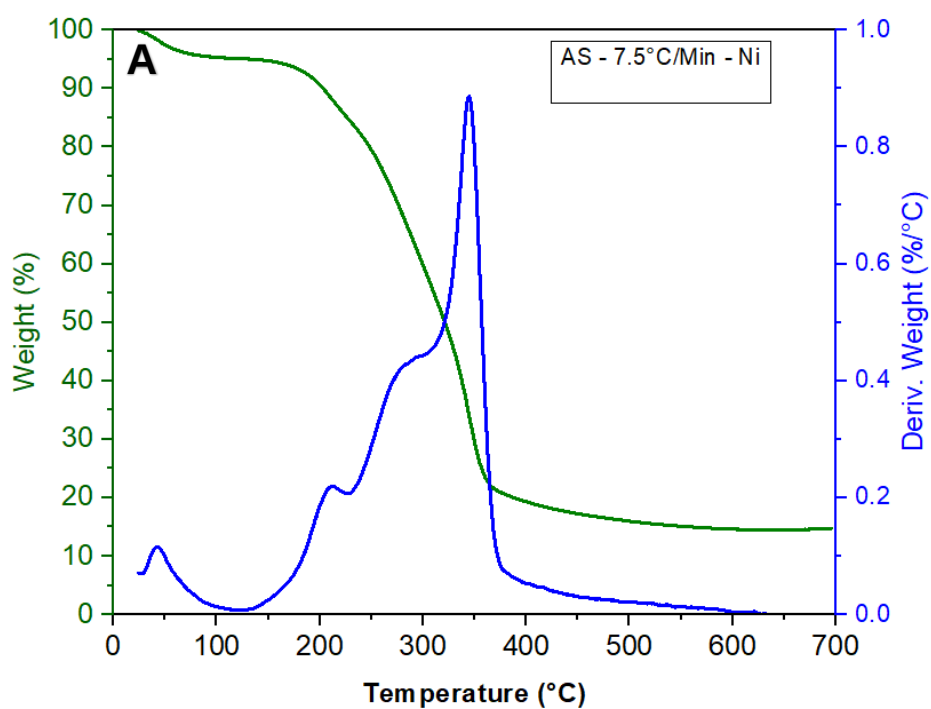
ZHOU, J.; LI, Z.; XING, W.; SHEN, H.; BI, X.; ZHU, T.; ZHUO, S. A New Approach to Tuning Carbon Ultramicropore Size at Sub-Angstrom Level for Maximizing Specific Capacitance and CO₂ Uptake. **Advanced Functional Materials**, v. 26(44), p. 7955-7964, 2016.

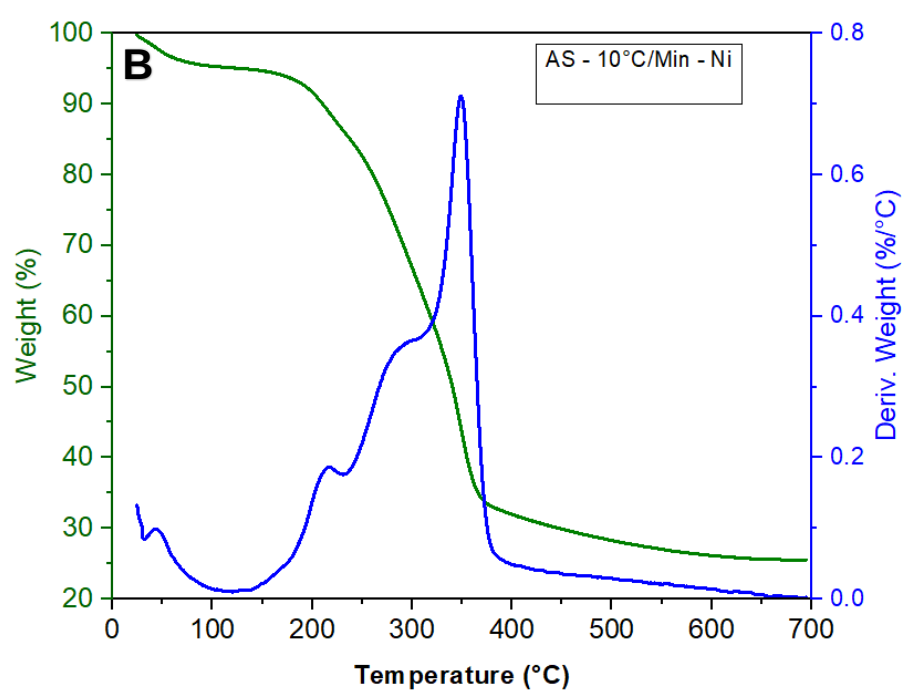
ZHOU, L.; FENG, Q. Y.; QIN, Y. Thermodynamic analysis of competitive adsorption of CO₂ and CH₄ on coal matrix, **Journal China Coal Society**, v. 36, p. 1307-1311, 2011.

APÊNDICES

Apêndice A – Curvas Termogravimétricas das amostras estudadas em razões de aquecimento de $7,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e estudo estatístico.

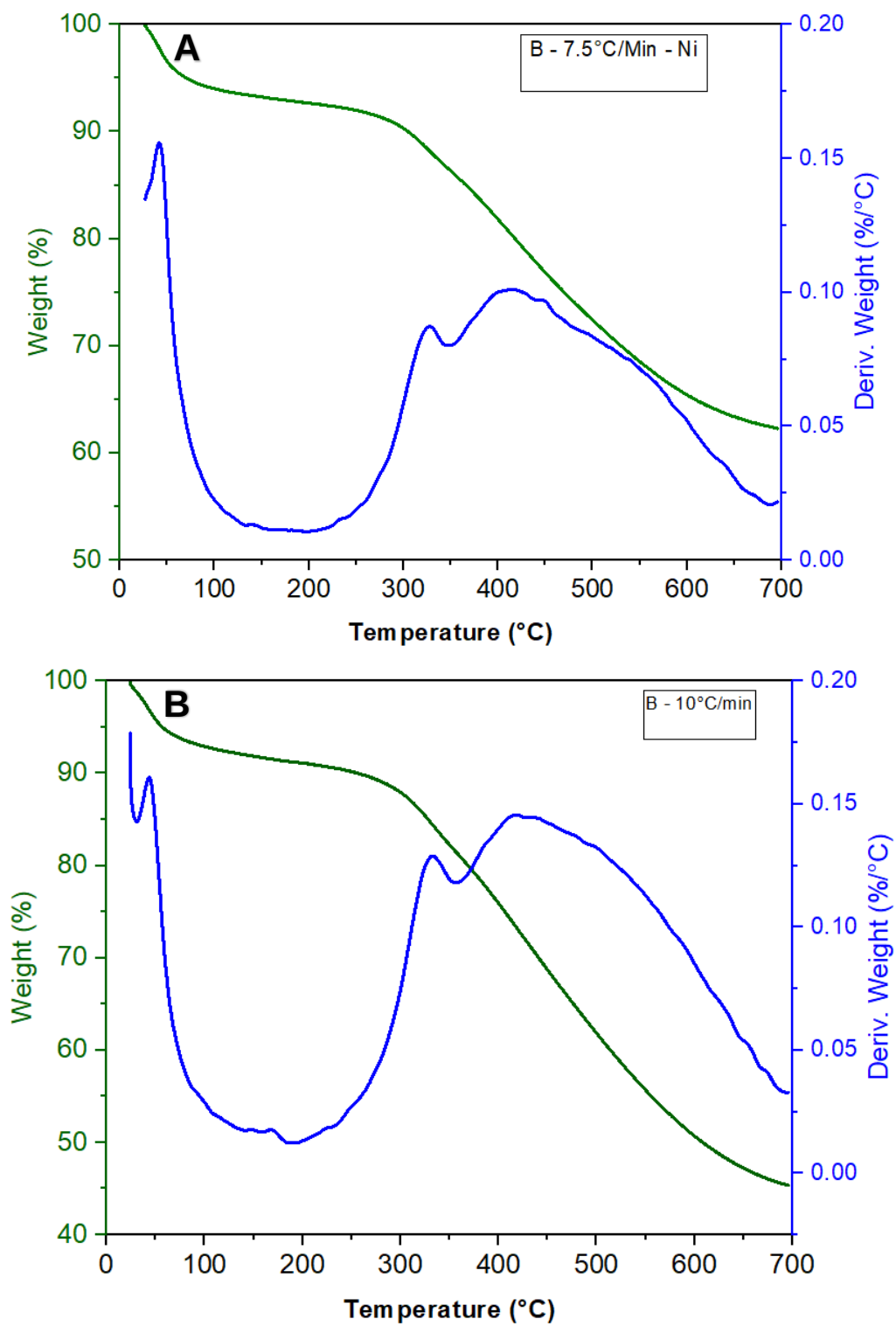
Figura A1 - Curvas TG e DTG da AS em atmosfera inerte e razões de aquecimento de $7,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (A) e $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (B).





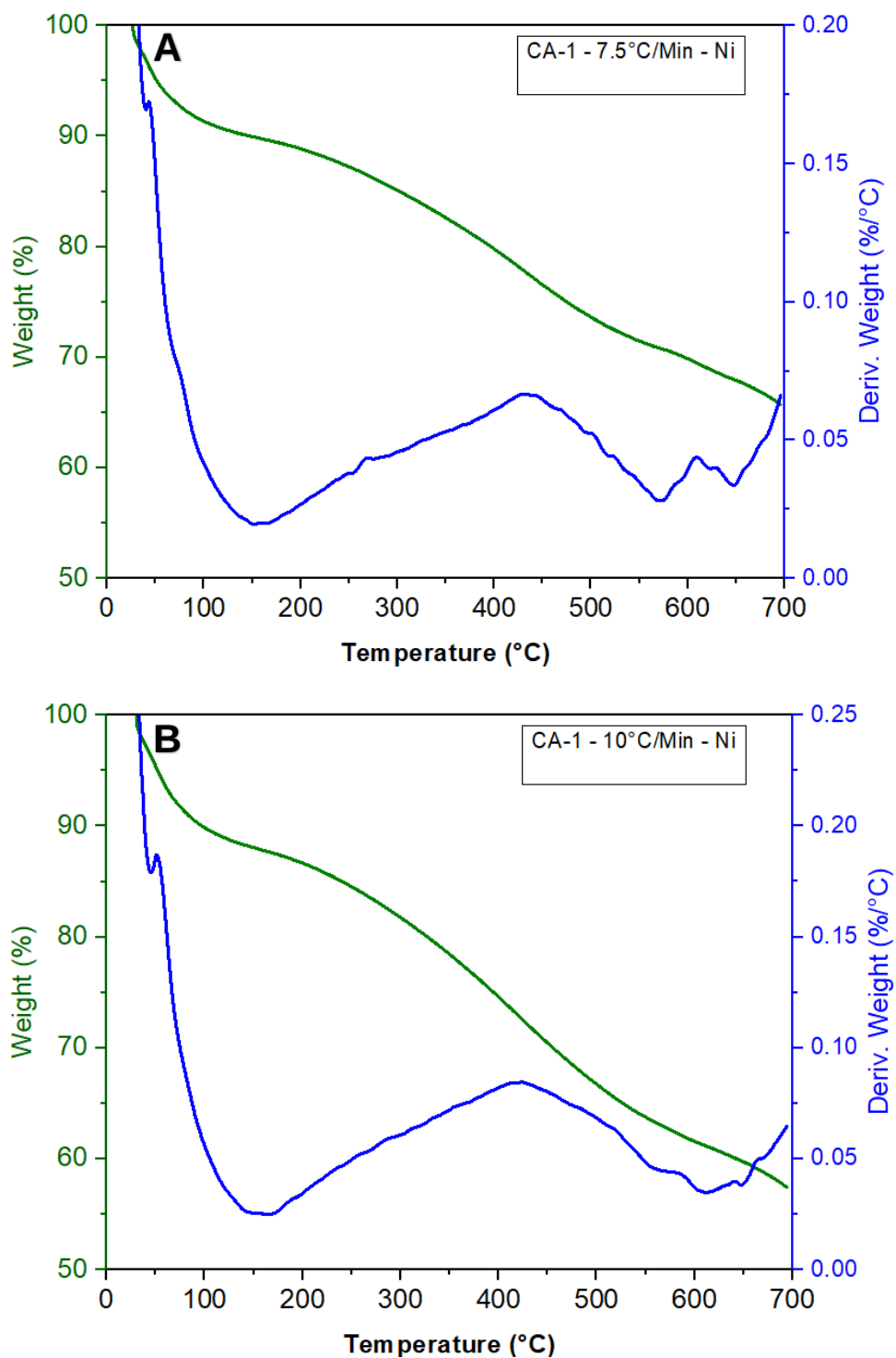
Fonte: Autoria própria.

Figura A2 - Curvas TG e DTG da B em atmosfera inerte e razões de aquecimento de 7,5 °C.min⁻¹ (A) e 10 °C.min⁻¹ (B).



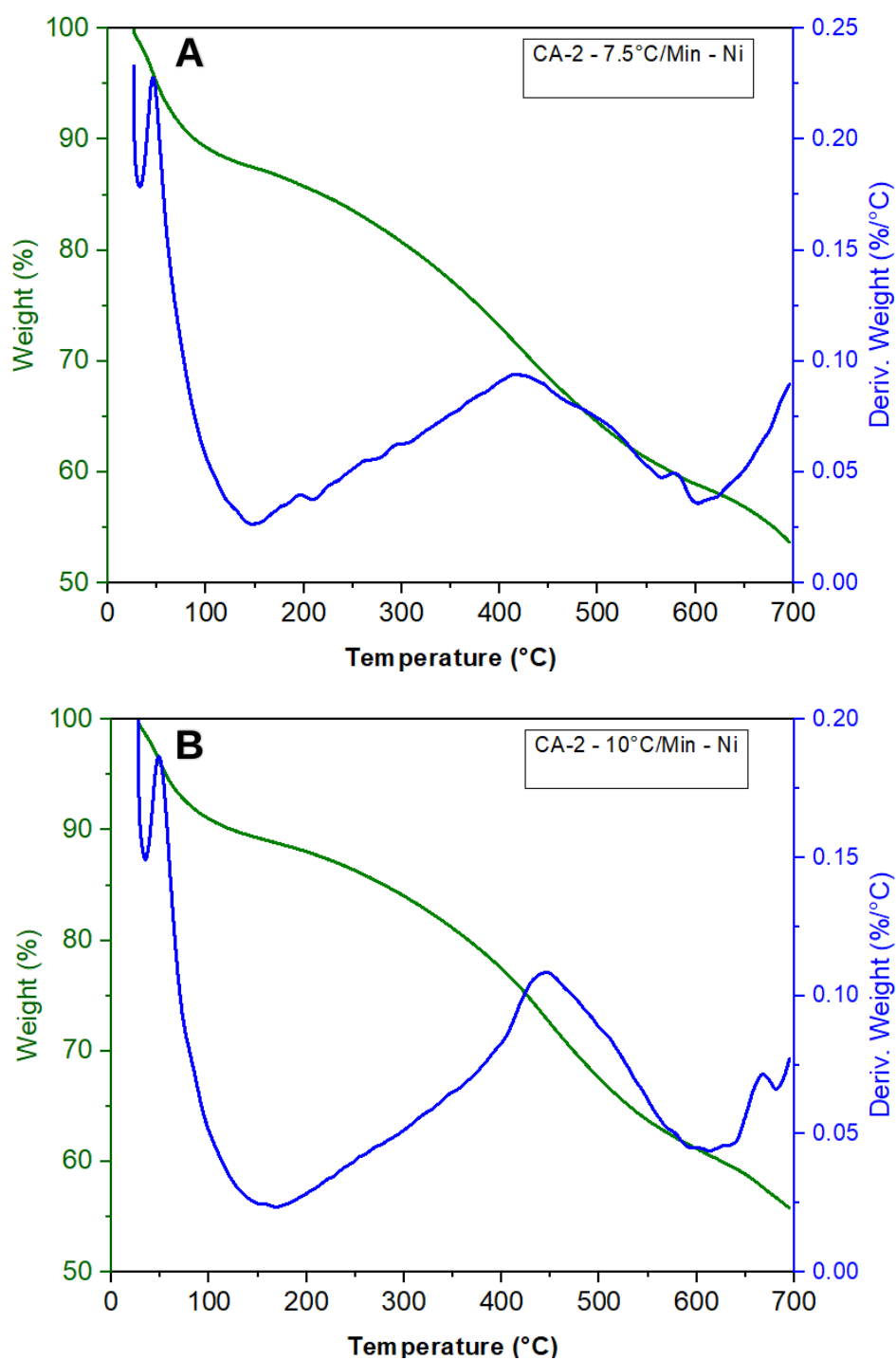
Fonte: Autoria própria.

Figura A3 - Curvas TG e DTG da CA-1 em atmosfera inerte e razões de aquecimento de $7,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (A) e $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (B).



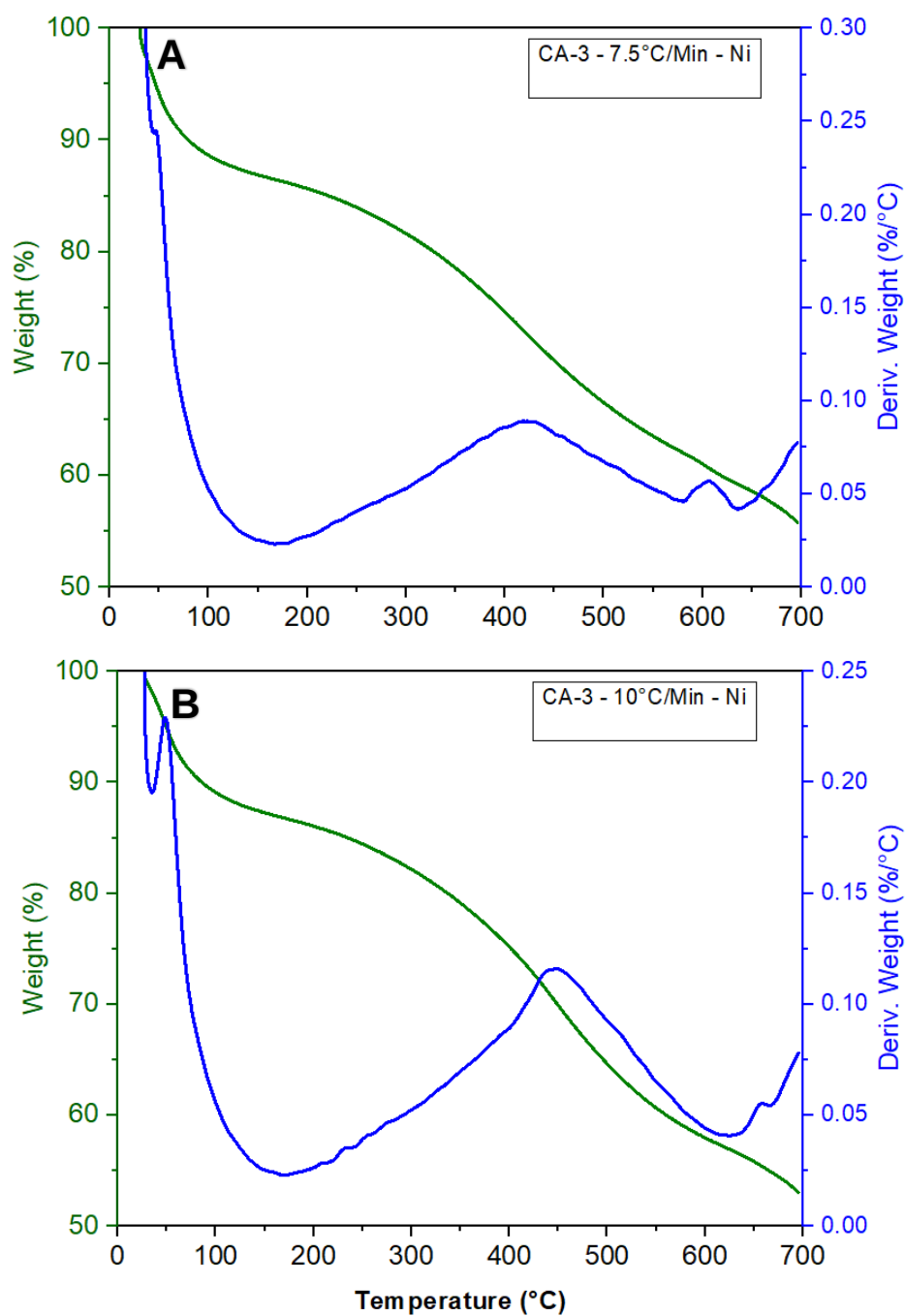
Fonte: Autoria própria.

Figura A4 - Curvas TG e DTG da CA-2 em atmosfera inerte e razões de aquecimento de $7,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (A) e $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (B).



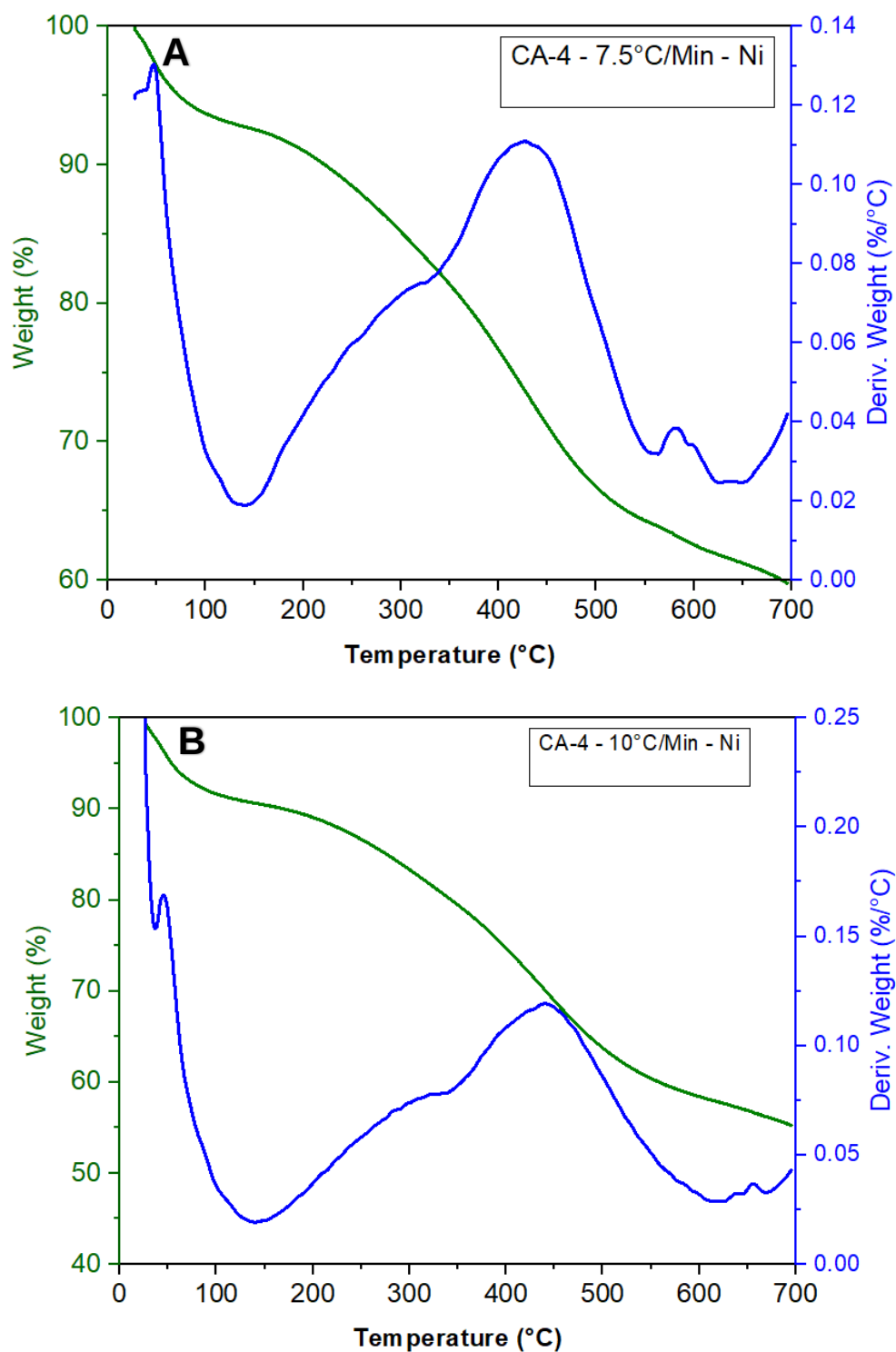
Fonte: Autoria própria.

Figura A5 - Curvas TG e DTG da CA-3 em atmosfera inerte e razões de aquecimento de $7,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (A) e $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (B).



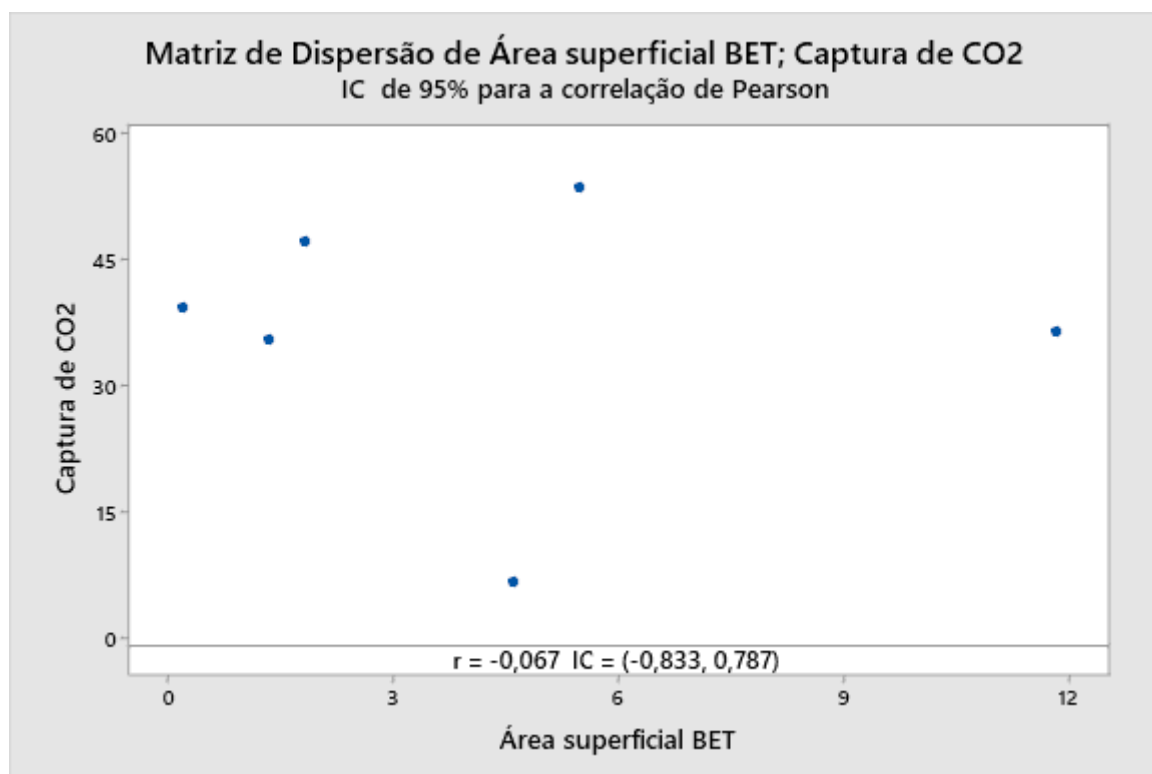
Fonte: Autoria própria.

Figura A6 - Curvas TG e DTG da CA-4 em atmosfera inerte e razões de aquecimento de $7,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (A) e $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (B).



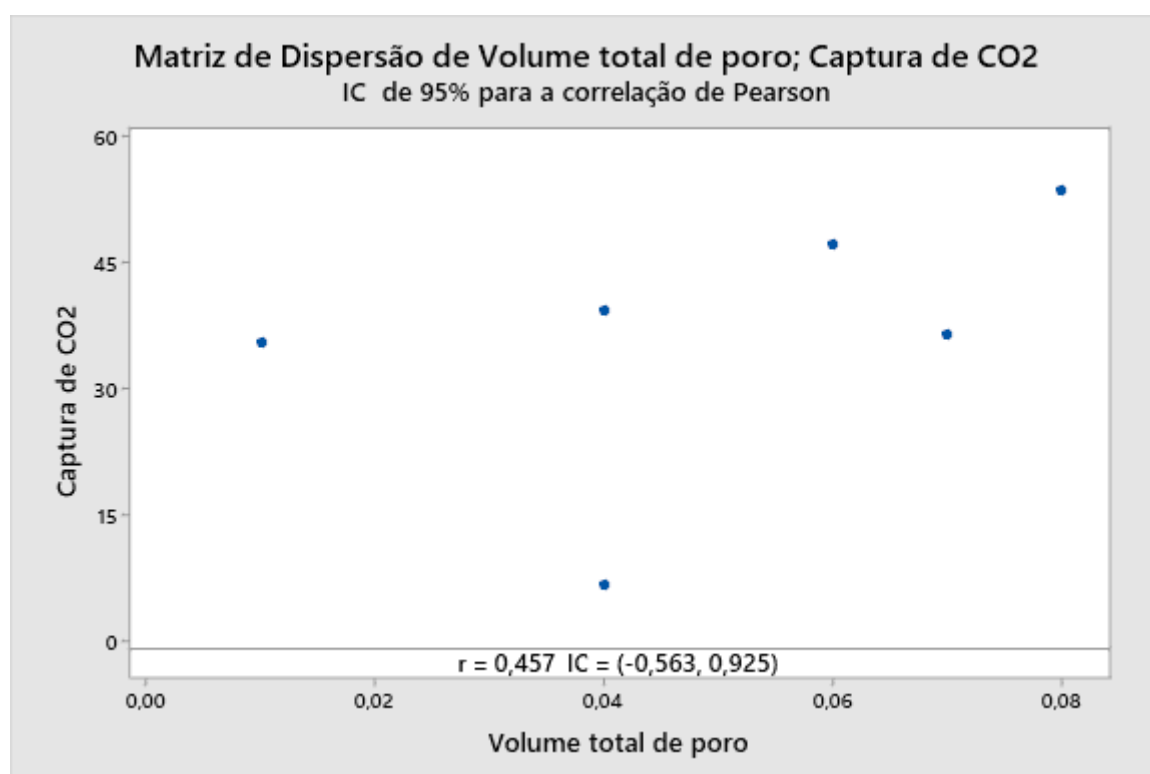
Fonte: Autoria própria.

Figura A7 – Modelo estatístico de correlação de Pearson aplicado nas amostras B, CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4 para área superficial BET e captura de CO₂.



Fonte: Autoria própria.

Figura A8 - Modelo estatístico de correlação de Pearson aplicado nas amostras B, CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4 para volume total de poros e captura de CO₂.



Fonte: Autoria própria.

Apêndice B – Tabelas dos modelos cinéticos KAS e OFW para as amostras de estudo em 3 razões de aquecimento (5; 7,5 e 10°C.min⁻¹) em atmosferas inerte para cálculo de Ea e A.

Tabela B1 - Energia de Ativação calculada considerando razões de aquecimento de 5; 7,5; e 10°C.min⁻¹, em atmosfera inerte para AS, B, CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4 nos modelos de KAS

Grau de Conversão (α)	Ea (KJ.mol ⁻¹)					
	KAS					
	AS	B	CA-1	CA-2	CA-3	CA-4
70	43,7	18,07	6,21	31,57	4,9	77,55
75	48,43	15,2	0,95	35,93	18,51	87,32
80	46,53	13,5	0,29	35,05	14,11	63,51
85	40,12	2,92	0,49	23,29	7,71	46,73
90	123,07	1,05	1,57	14,03	9,24	24,22
95	57,77	7,26	83	46,1	68,41	26,64

Fonte: Autoria própria.

Tabela B2 - Energia de Ativação calculada considerando razões de aquecimento de 5; 7,5; e 10°C.min⁻¹, em atmosfera inerte para AS, B, CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4 nos modelos de OFW

Grau de Conversão (α)	Ea (KJ.mol ⁻¹)					
	OFW					
	AS	B	CA-1	CA-2	CA-3	CA-4
70	52,96	5,45	6,66	18,27	7,16	65,28
75	57,46	3,37	10,42	24,02	29,74	75,88
80	55,29	2,41	9,86	24,42	24,3	52,9
85	48,52	7,37	8,12	14,29	16,41	37,18
90	139,35	8,07	4,84	7,39	15,56	16,31
95	64,5	12,82	88,36	40,7	73,82	20,97

Fonte: Autoria própria.

Tabela B3 – Fator Pré Exponencial calculado considerando razões de aquecimento de 5; 7,5; e 10°C.min⁻¹, em atmosfera inerte para AS, B, CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4 nos modelos de KAS

Grau de Conversão (α)	A (s ⁻¹)					
	KAS					
	AS	B	CA-1	CA-2	CA-3	CA-4
70	2,05E+02	8,45E+01	2,91E+01	2,29E+01	1,48E+02	3,63E+02
75	2,27E+02	7,11E+01	4,46E+00	8,66E+01	1,68E+02	4,11E+01
80	2,18E+02	6,31E+01	1,36E+00	6,60E+01	1,64E+02	2,97E+02
85	1,88E+02	1,37E+01	2,30E+00	3,60E+01	1,09E+02	2,19E+02
90	5,77E+02	4,89E+00	7,35E+00	4,32E+01	6,56E+01	1,13E+02
95	2,70E+02	3,39E+01	3,89E+02	3,20E+02	2,16E+02	1,25E+02

Fonte: Autoria própria.

Tabela B4 – Fator Pré Exponencial calculado considerando razões de aquecimento de 5; 7,5; e 10°C.min⁻¹, em atmosfera inerte para AS, B, CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4 nos modelos de OFW

Grau de Conversão (α)	A (s ⁻¹)					
	OFW					
	AS	B	CA-1	CA-2	CA-3	CA-4
70	1,07E+04	1,07E-02	1,25E-02	2,73E-02	4,02E-01	3,02E+03
75	4,41E+04	5,92E-03	5,60E-02	9,56E+00	2,27E+00	5,22E+04
80	3,99E+04	4,31E-03	7,28E-02	5,93E+00	5,02E+00	1,55E+03
85	1,29E+04	4,06E-02	7,55E-02	2,09E+00	1,06E+00	1,51E+02
90	6,69E+14	7,29E-02	6,09E-02	1,17E+01	4,15E-01	1,96E+00
95	3,65E+07	5,46E+00	7,84E+13	3,41E+11	1,02E+06	1,45E+02

Fonte: Autoria própria.