

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

**ANÁLISE DA EFICÁCIA DO SEQUESTRO DE CO₂ PELO MÉTODO DE
ADSORÇÃO UTILIZANDO BIOMASSAS RESIDUAIS**

GIOVANNA CANDIDO

SÃO CARLOS
2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

**ANÁLISE DA EFICÁCIA DO SEQUESTRO DE CO₂ PELO MÉTODO DE
ADSORÇÃO UTILIZANDO BIOMASSAS RESIDUAIS**

GIOVANNA CANDIDO

Trabalho de Graduação apresentado ao
Departamento de Engenharia Química da
Universidade Federal de São Carlos

Orientador(a): Prof^a. Adriana Paula Ferreira

SÃO CARLOS
2024

BANCA EXAMINADORA

Trabalho de Graduação apresentado no dia 10 de Setembro de 2024
perante a seguinte banca examinadora:

Orientador(a): Adriana Paula Ferreira

Convidado: Patrícia Moreira Lima

Professor da Disciplina: Ruy de Sousa Júnior

AGRADECIMENTO

Agradeço primeiramente a Deus que me permitiu trilhar todo esse caminho e agora permite a finalização dessa etapa tão importante na minha vida. Em segundo lugar agradeço a meus pais, Carlos e Elizabete, que tornaram possível o sonho de estudar em uma Universidade Federal, sem eles eu jamais estaria aqui. Por fim agradeço a todos aqueles que direta ou indiretamente caminharam ao meu lado nessa trajetória.

RESUMO

Inseridos no contexto atual do aquecimento global, marchando para algo conhecido por especialistas como fase de “Ebulição Global”, a situação ambiental atual e os efeitos nocivos desenfreados de poluidores atmosféricos vem tornando a pauta sobre Gases de Efeito Estufa (GEE) e suas consequências cada vez mais pertinentes. Sendo os maiores responsáveis pelo aquecimento global, os chamados GEE são frutos de processos naturais, mas têm suas emissões alarmantemente aumentadas por atividades humanas. Esses gases têm a capacidade de absorver e reemitir radiação infravermelha, o que leva ao aquecimento do planeta. O CO₂ é considerado o principal gás causador do efeito estufa devido à sua abundância na atmosfera, maior concentração e persistência no meio. Nesse contexto, o presente trabalho fez um levantamento de métodos capazes de frear os impactos do CO₂ no meio ambiente. É possível capturar o gás carbônico através dos processos de Absorção, utilizando um líquido solvente, e Adsorção, utilizando uma superfície sólida. Procedeu-se uma análise crítica da literatura disponível sobre o método de Adsorção utilizando biomassa residual como material sólido para realizar o sequestro do gás carbônico. A utilização de biomassa residual é influenciada principalmente pelo fator econômico, mas também por impactos ambientais. Através de uma análise crítica da literatura, alguns tipos de biomassa remanescentes de frutos abundantes no Brasil foram abordados, a forma de prepará-las para se tornarem carvão ativado, como caracterizá-las a fim de comparar a influência de suas propriedades na adsorção do gás carbônico e como utilizá-las corretamente para este fim. O presente trabalho confrontou os resultados obtidos através da revisão bibliográfica de estudos realizados no Brasil para concluir que apesar das diferenças entre as biomassas, os métodos de preparação são similares e levam essas matérias primas, antes resíduos, a apresentarem propriedades desejáveis para a adsorção do CO₂ atmosférico, principalmente em condições de operações controladas. O compilado de resultados desses estudos foi capaz de comprovar a funcionalidade do método e a oportunidade em reutilizar resíduos como matéria prima de processos de alto valor agregado, esses que seriam descartados ou utilizados para um fim de menos nobre. A viabilidade de aplicar essa metodologia, entretanto, deve levar em consideração o custo, os desafios e os benefícios.

Palavras-chave: Gases de Efeito Estufa; CO₂; Adsorção; Carvão ativado; Biomassa.

ABSTRACT

In the current context of global warming, which experts increasingly refer to as entering a phase of “Global Boiling,” the present environmental situation and the unchecked effects of atmospheric pollutants have heightened the relevance of discussing Greenhouse Gases (GHGs) and their consequences. GHGs, the primary contributors to global warming, are naturally occurring but are emitted at alarmingly increased rates due to human activities. These gases can absorb and re-emit infrared radiation, leading to planetary warming. Among them, CO₂ is considered the principal greenhouse gas due to its abundance, high concentration, and persistence in the atmosphere. In this context, the present study surveyed methods capable of mitigating CO₂'s environmental impact. Carbon dioxide can be captured through Absorption, using a liquid solvent, and Adsorption, utilizing a solid surface. This study undertook a critical analysis of available literature on the Adsorption method, using residual biomass as a solid material for CO₂ sequestration. The choice of residual biomass is primarily driven by economic considerations, as well as by environmental impacts. Through a literature review, various types of biomass from abundant fruits in Brazil were examined, detailing preparation processes to transform these materials into activated carbon, methods for characterizing them to compare how their properties influence CO₂ adsorption, and best practices for their application in this context. This work synthesized the findings from Brazilian studies to conclude that, despite differences among biomass types, preparation methods are similar and enhance these raw materials—previously considered waste—by giving them desirable properties for atmospheric CO₂ adsorption, particularly under controlled operating conditions. The consolidated results from these studies demonstrate the functionality of the method and the potential of reusing waste materials as valuable inputs in high-added-value processes that would otherwise involve less noble purposes or disposal. However, implementing this methodology must consider costs, challenges, and benefits to ensure its feasibility.

Keywords: Greenhouse Gases; CO₂; Adsorption; Activated Carbon; Biomass.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	9
2. OBJETIVO.....	11
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
3.1 Gases de efeito estufa.....	12
3.3 Cenário Brasileiro: GEE e o aquecimento do país.....	16
3.4 Descarbonizar: o pós emissão.....	18
3.5 Métodos de captura de CO ₂	20
3.6 Captura do CO ₂ pós combustão.....	21
3.7 Método de Adsorção.....	22
3.8 Materiais adsorventes.....	24
3.9 Carvão ativado: preparação do material.....	25
3.10 Biomassa residual.....	27
3.11 Caracterização do material adsorvente.....	29
3.12 Regeneração do Material Adsorvente.....	34
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
5. RESULTADOS.....	38
5.1 Casca de Cupuaçu.....	39
5.2 Bagaço de Cana de Açúcar e Casca de Coco.....	43
5.3 Carço de Cajá.....	45
5.4 Casca de Ovo.....	52
5.5 Carço de manga.....	56
6. DISCUSSÃO DE RESULTADOS.....	60
6.1 Eficiência do Método de Adsorção com Biomassas Residuais.....	63
6.2 Eficácia do Método de Ativação do Carvão.....	65
6.3 Impactos econômicos, sociais e ambientais.....	66
7. CONCLUSÃO.....	68
8. Sugestão para pesquisas futuras.....	69
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Tecnologia de captura de CO ₂ pós combustão.....	10
Figura 2 - Redução de emissões.....	13
Figura 3 - Contribuição dos GEE para o aquecimento global.....	15
Figura 4 - Crescimento anual de CO ₂ na atmosfera.....	18
Figura 5 - Emissões de gases de efeito estufa no Brasil de 1990 a 2021 (Mt CO ₂ e).....	19
Figura 6 - Emissões per capita por Estado, 2021 (tCO ₂ e/habitante).....	20
Figura 7 - Técnicas de captura de CO ₂	23
Figura 8 - Etapas da adsorção em sólidos porosos.....	24
Figura 9 - Produtos a partir de biomassa agrícola.....	30
Figura 10 - Resíduos agrícolas e emissões globais no ano de 2017.....	31
Figura 11 - Classificação das isotermas de gás segundo a classe da IUPAC.....	32
Figura 12 - Ciclos de adsorção e dessorção.....	38
Figura 14 - Quantidade de CO ₂ adsorvida.....	43
Figura 15 - Carvão ativado em contato com o gelo seco.....	46
Figura 16 - Caroços utilizados nesse trabalho e suas respectivas frutas.....	49
Figura 17 - Microscopia dos carvões preparados a partir dos caroços de cajá.....	50
Figura 18 - Adsorção de CO ₂ sobre os carvões ativados, determinados por termogravimetria.....	53
Figura 19 - Adsorção de CO ₂ em diferentes temperaturas utilizando diferentes carvões preparados a partir dos caroços de cajá.....	53
Figura 20 - Casca de ovo in natura e material absorvente obtido após sua calcinação.....	54
Figura 21 - Local onde a captura direta de CO ₂ foi realizada.....	56
Figura 22 - Sequência de preparação do ECM.....	59
Figura 23 - Adsorção de CO ₂ sobre os carvões ativados a 40°C.....	61
Figura 24 - a) Equilíbrio de adsorção de CO ₂ e b) Capacidade de adsorção de CO ₂ em função da concentração e temperatura.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Modelos não lineares de Isotermas de adsorção.....	33
Tabela 2 - Adsorção de CO ₂ por carvões ativados à pressão ambiente, utilizando N ₂ como gás de diluição.....	34
Figura 13 - Fluxograma do processo de transformação de Biomassa em Carvão Ativado.....	38
Tabela 3 - Propriedades texturais das amostras de carvão ativado à base de casca de cupuaçu.....	41
Tabela 4 - Comparação da adsorção de CO ₂ para carvão ativado obtido a partir de diferentes matérias-primas.....	42
Tabela 5 - Comparação das adsorções das amostras de bagaço de cana carbonizada.....	45
Tabela 6 - Comparação das adsorções das amostras de casca de coco carbonizada.....	45
Tabela 7 - Propriedades texturais: quantidade de sítios ácidos / básicos e capacidade de adsorção de CO ₂ para os carvões ativados.....	49
Tabela 8 - Dados dos ensaios de absorção direta de CO ₂	55
Tabela 9 - Dados de massa para as amostras.....	56
Tabela 10 - Dados calculados de água livre, água combinada, CO ₂ , CA(OH) ₂ , CaCO ₃ e captura direta.....	56
Tabela 11 - Capacidade de adsorção de CO ₂ nos carvões ativados a 40°C.....	59
Tabela 12 - Comparação entre potenciais biomassas como adsorventes de CO ₂ segundo a literatura.....	61
Tabela 13 - Comparação entre outros materiais adsorventes (alumina, zeólita, Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL), dolomita e óxidos metálicos).....	63

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Etapas da pesquisa.....	31
------------------------------------	----

1. INTRODUÇÃO

Os gases de efeito estufa (GEE) desempenham um papel vital na regulação térmica do planeta, mantendo a temperatura da Terra em níveis propícios à vida. O efeito estufa se forma devido à interação dos raios solares com a atmosfera e a superfície terrestre. Quando a luz solar atinge a Terra, uma parte é refletida de volta para o espaço, mas a maioria é absorvida pela superfície do planeta, aquecendo-a. Parte desse calor absorvido é reemitido na forma de radiação infravermelha (calor) de volta para a atmosfera, entretanto certos gases presentes na atmosfera absorvem essa radiação, os chamados gases de efeito estufa. (GEOINOVA, 2024).

Embora esses gases sejam essenciais para a vida terrestre, desde a Revolução Industrial no século XVIII, período que marcou o crescente uso de combustíveis fósseis, a preocupação com a acelerada emissão dos GEE a partir da queima desses combustíveis fósseis tornou-se uma pauta discutida no mundo todo (Cetesb). As consequências do uso desenfreado de meios de transporte poluentes, uso de energia advinda de usinas termelétricas e ampliação da atividade industrial resultaram em consequências preocupantes para o clima global.

Além da fonte primária, como a citada queima de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural), são amplamente reconhecidas como causadoras do aquecimento global e de fenômenos climáticos extremos o desmatamento e práticas inadequadas de uso do solo que contribuem para a liberação de gás carbônico (CO_2) — o GEE mais proeminente e duradouro (AHMED, 2016) — armazenado na vegetação e no solo, intensificando o problema.

O agravamento do Efeito Estufa teve seu olhar voltado principalmente para as emissões do Dióxido de Carbono (CO_2). Apesar dos outros gases citados como causadores desse revés climático, a maior problemática se vê em torno do CO_2 por diversos motivos, desde sua emissão até sua permanência na atmosfera. (Cetesb).

A crescente concentração de CO_2 na atmosfera não apenas exacerba o efeito estufa, mas também contribui significativamente para mudanças climáticas globais, como o aumento das temperaturas médias, derretimento das calotas polares, elevação do nível do mar e eventos climáticos extremos. Essas mudanças afetam a biodiversidade, comprometem os ecossistemas e impactam negativamente a agricultura, a disponibilidade de água e a saúde humana (WWF Brasil).

A necessidade de reverter os resultados alarmantes causados pelo CO₂ fez com que iniciativas como redução das emissões, incentivos para energias renováveis, mudanças no padrão de consumo e preservação de florestas parecessem não ser mais suficientes. O momento atual tem impulsionado pesquisas e inovações tecnológicas voltadas não só para reduzir as emissões, mas sim para descarbonizar, ou seja, remover o gás já emitido da atmosfera. A técnica explorada neste trabalho é a de captura e armazenamento de carbono (*Carbon Capture Storage* - CCS) capaz reduzir níveis em até 19% de CO₂ da atmosfera até 2050 (TAPIA, 2018). As técnicas de CCS se dividem em oxidação (oxy fuel), pré combustão e pós combustão, sendo a última a mais comum no processo de descarbonizar.

Como mostrado na figura 1, há diversas maneiras de capturar CO₂ da atmosfera após a combustão, porém os processos de Absorção e Adsorção são os mais conhecidos e empregados.

Figura 1 - Tecnologia de captura de CO₂ pós combustão



Fonte: (GOUVEIA, 2020)

Apesar do grande uso comercial da absorção em meio líquido, o processo necessita de solventes específicos, em sua maioria à base de amônia, que podem interagir com a superfície dos equipamentos, demandam maior custo energético e podem acarretar problemas ambientais, especialmente relacionados ao descarte inadequado de resíduos químicos gerados durante o processo (GOUVEIA, 2020).

Enquanto a absorção envolve a captura de moléculas por um material ou substância líquida, onde o gás se dissolve, a adsorção ocorre quando as moléculas de CO₂ aderem à superfície de um sólido, formando uma fina camada. Essa distinção é crucial para entender mais vantagens do processo de adsorção em relação ao da absorção.

O processo com adsorvente sólido apresenta maior seletividade, sendo capaz de capturar apenas CO₂ mesmo em uma mistura complexa de gases, maior flexibilidade com materiais adsorventes, podendo utilizar até resíduos, como as biomassas que serão exploradas neste trabalho, e demanda menos energia por ocorrer em temperaturas mais baixas. Assim, a escolha da adsorção como método para o sequestro de CO₂ é baseada em sua eficiência, custo-benefício e potencial para utilizar materiais sustentáveis, alinhando-se às demandas globais por soluções mais verdes e economicamente viáveis.

2. OBJETIVO

Neste trabalho, busca-se realizar uma análise comparativa do sequestro de CO₂ pelo método de adsorção utilizando biomassas residuais, uma abordagem sustentável e de baixo custo. As biomassas residuais, por serem materiais abundantes e renováveis, apresentam um grande potencial para a captura de CO₂, além de promoverem a valorização de resíduos que, de outra forma, poderiam ser descartados de maneira inadequada. A investigação se concentrará na eficiência, capacidade de adsorção dessas biomassas e análise dos impactos econômicos, sociais e ambientais da utilização do método, contribuindo para o desenvolvimento de soluções eficazes no combate às emissões de gases de efeito estufa e à mitigação das mudanças climáticas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na revisão bibliográfica apresentada, são abordados diversos aspectos críticos relacionados à problemática dos gases de efeito estufa (GEE) e dados concisos para um entendimento de todo o histórico do trabalho. O foco particular é no dióxido de carbono (CO₂) com dados sobre o cenário brasileiro e mundial e métodos de mitigar os efeitos dos GEE. Também é apresentado o método de adsorção e suas caracterizações.

3.1 Gases de efeito estufa

Como citado anteriormente, os gases de efeito estufa (GEE) desempenham papel muito importante para a vida terrestre, porém em quantidades exageradas podem ser muito nocivos. O metano (CH_4), originado principalmente de atividades agrícolas e extração de combustíveis fósseis, e o dióxido de nitrogênio (NO_2), proveniente

do uso de fertilizantes e processos industriais, juntamente com o hexafluoreto de enxofre (SF_6), e as famílias de gases Hidrofluorcarbonos (HFC) e Perfluorcarbonos (PFC), apesar de menos abundantes, são considerados extremamente potentes em termos de efeito estufa. (IPCC, 2023).

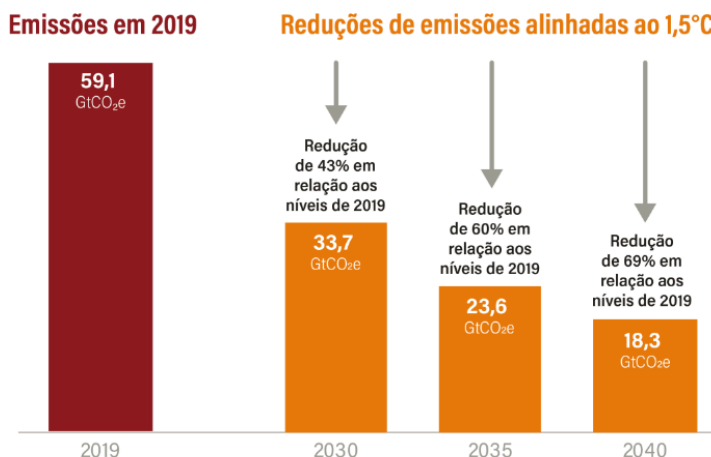
O IPCC (Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas) , uma organização científica de renome global, tem como propósito reunir pesquisadores e especialistas para realizar uma avaliação abrangente e atualizada sobre as mudanças climáticas. Entre os focos primordiais de investigação do IPCC está a análise dos gases de efeito estufa e seu impacto no sistema climático global. O relatório 'Sexto Relatório de Avaliação (AR6) do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC, 2023) lançado em março de 2023 revela um espectro da consequência dos GEE no clima mundial.

Segundo o último relatório do IPCC, o aumento de $1,1^\circ\text{C}$ na temperatura terrestre já corrobora para mudanças no sistema climático no mundo todo sem precedentes, desde o aumento do nível dos oceanos até o gelo marinho diminuindo dia após dia, além da severidade do calor, tempestades e seca. O aumento acima de 2°C ou 3°C ajudaria a derreter as camadas de gelo da Antártida Ocidental e da Groenlândia quase completamente de forma irreversível. Além dos impactos nas pessoas e ecossistemas.

O relatório aponta $1,5^\circ\text{C}$ o extremo ainda seguro para aumento da temperatura terrestre. Mas para não ultrapassar esse número é exigida uma redução profunda das emissões de GEE em curto prazo, havendo diversas soluções propostas pelo relatório do IPCC. As principais ideias para desenfrear a crise climática incluem a interrupção do uso de combustíveis fósseis por meios que são reforçados há anos, como aumento do uso de transportes públicos, investimento em energia limpa e combate ao desmatamento. Mas segundo o próprio IPCC, como apresentado na Figura 1 para que o aquecimento não ultrapasse a marca do $1,5^\circ\text{C}$,

é necessária a remoção do CO₂. “Essas técnicas envolvem tanto soluções naturais, como sequestrar e armazenar carbono nas árvores e no solo, quanto tecnologias emergentes que capturam o dióxido de carbono diretamente do ar.

Figura 2 - Redução de emissões necessárias para manter o 1,5°C ao alcance



Nota: Análise dos caminhos que mantém o aquecimento dentro do limite de 1,5°C ou com uma margem pequena de ultrapassagem

Fonte: (IPCC, 2023)

3.2 Problemática do Dióxido de Carbono

Tendo início na ponta da cadeia, o CO₂ é o gás de efeito estufa mais abundante na atmosfera terrestre. Resultante de várias atividades humanas e processos naturais, como a queima de combustíveis fósseis (carvão, petróleo, gás natural) nos transportes, usinas termelétricas e indústrias, desmatamento e também por efeito direto de queimadas. Conta-se ainda com a liberação do gás durante a respiração, decomposição e erupções vulcânicas.

Além de ser um gás que é facilmente liberado no ambiente, a segunda problemática envolvendo-o é a da permanência na atmosfera terrestre. Embora outros gases de efeito estufa, como o metano (CH₄) e o óxido nitroso (N₂O), sejam mais potentes em reter calor, o CO₂ é altamente persistente na atmosfera, permanecendo lá por séculos após a emissão. Isso significa que mesmo pequenas emissões contínuas de CO₂ têm um impacto cumulativo significativo no aquecimento global.

A permanência prolongada do CO₂ na atmosfera, somada ao aumento contínuo de suas emissões, supera a capacidade de absorção natural, resultando no

agravamento dos problemas ambientais, sendo o responsável por aproximadamente 60% do efeito estufa, como mostrado na Figura 2 retirada do site da Cetesb.

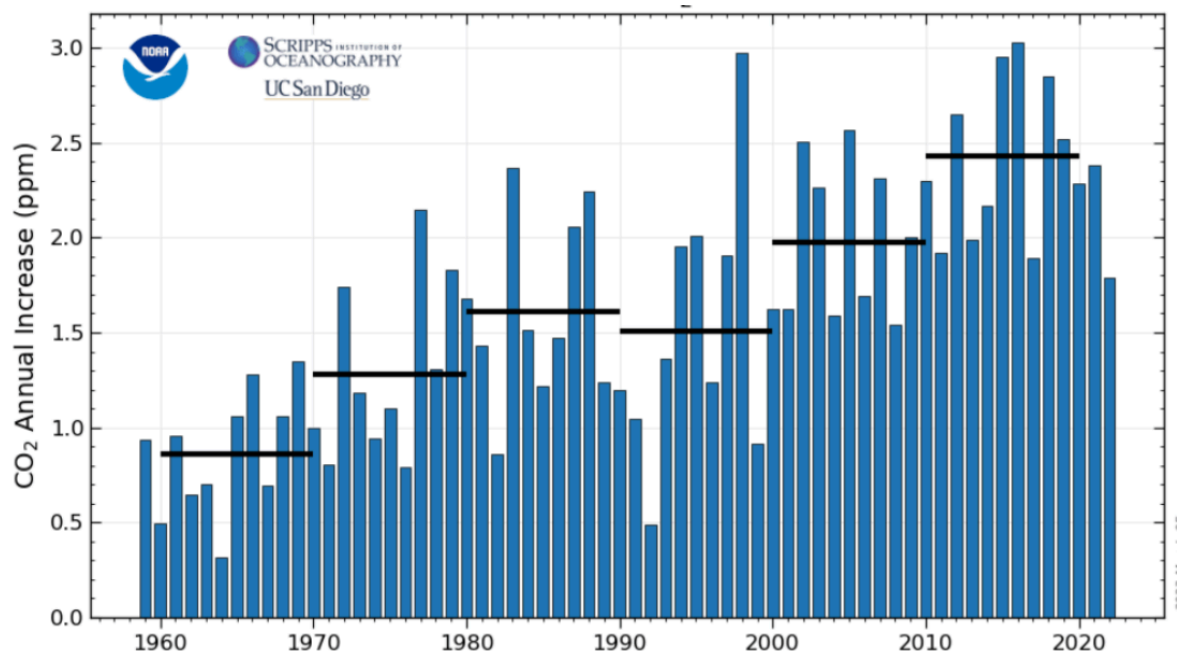
Figura 3 - Contribuição dos GEE para o aquecimento global

	Aumento da concentração desde 1750	Contribuição para o aquecimento global (%)	Principais fontes de emissão
CO ₂	31%	60%	Uso de combustíveis fósseis, deflorestação e alteração dos usos do solo
CH ₄	151%	20%	Produção e consumo de energia (incluindo biomassa), atividades agrícolas, aterros sanitários e águas residuais
N ₂ O	17%	6%	Uso de fertilizantes, produção de ácidos e queima de biomassa e combustíveis fósseis
Halogenados (HFC, PFC e SF ₆)	-	14%	Indústria, refrigeração, aerossóis, propulsores, espumas expandidas e solventes

Fonte: (Cetesb)

O gráfico em seguida fornecido pela Administração Nacional Oceânica e Atmosférica (NOAA), ilustra a taxa anual de crescimento de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera e sua média a cada década. A nível de comparação, observa-se na Figura 3 que na década de 1960 (1960-1969), a média anual era de 0,86 partes por milhão (ppm), aumentando para 1,29 ppm na década de 1970 e seguindo consecutivos aumentos chegando à marca de 2,43 ppm entre 2010 e 2019, com o ano de 2016 registrando o recorde de aumento, com 3,03 ppm. (ECODEBATE, 2022).

Figura 4 - Crescimento anual de CO₂ na atmosfera



Fonte: (NOAA - Global Monitoring Laboratory, 2023)

Em março de 2022, a Agência Internacional de Energia (AIE) reportou um aumento recorde de 36,8 bilhões de toneladas na emissão de CO₂ proveniente de energias fósseis, evidenciando a urgência de enfrentar essa questão. Reduzir a emissão de CO₂ e buscar alternativas para a mitigação se tornam prioridades inquestionáveis para a sustentabilidade ambiental e a preservação do equilíbrio climático global.

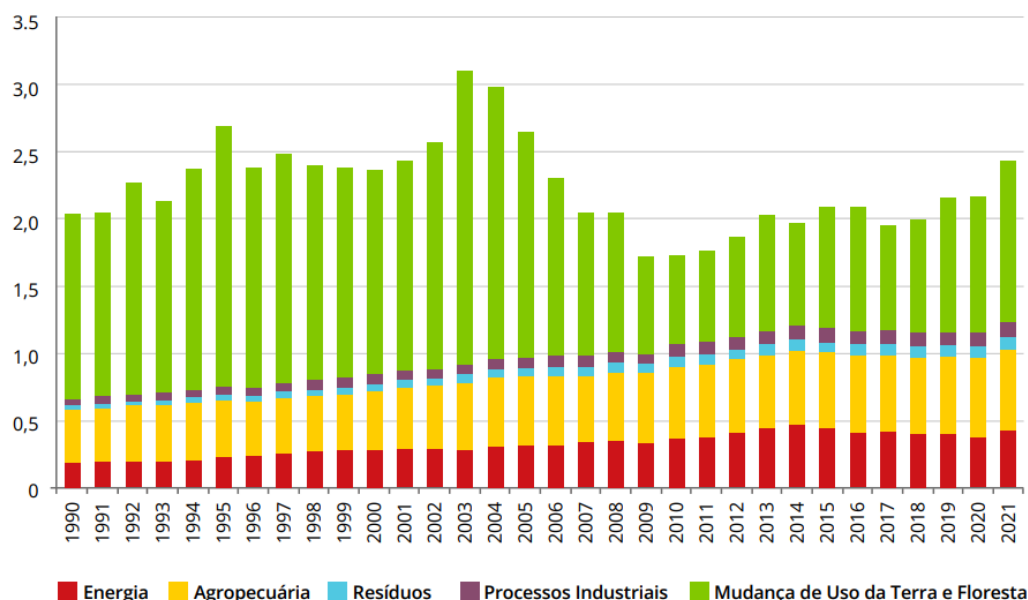
3.3 Cenário Brasileiro: GEE e o aquecimento do país

A alta do desmatamento no país, sobretudo na Amazônia, e o aumento desenfreado de certos setores da economia tornaram o Brasil um dos países que mais emite gás de efeito estufa do mundo. Atingindo a marca de emissão de 2,4 bilhões de toneladas brutas de gases de efeito estufa em 2021, 12,20% acima de 2020, a aceleração das emissões em solo nacional é mais que o dobro da média mundial estimada para o mesmo ano.

A edição do SEEG (Sistema de Estimativas de Emissões de Gases de Efeito Estufa), que marca os dez anos da iniciativa do Observatório do Clima, conclui que o Brasil falhou no que diz respeito à sua trajetória de emissões. Como maior ofensor do número de emissões tem-se o desmatamento acelerado que, por sinal, não tem nenhuma influência positiva no PIB do país. Mas além dele teve o setor de energia,

com sua maior alta em suas emissões desde 1973, e a agropecuária que contribui direta e indiretamente para os números altos. Os dados do relatório concluem que o Brasil gera mais poluição do que riqueza em comparação à média mundial.

Figura 5 - Emissões de gases de efeito estufa no Brasil de 1990 a 2021(Mt CO₂e)

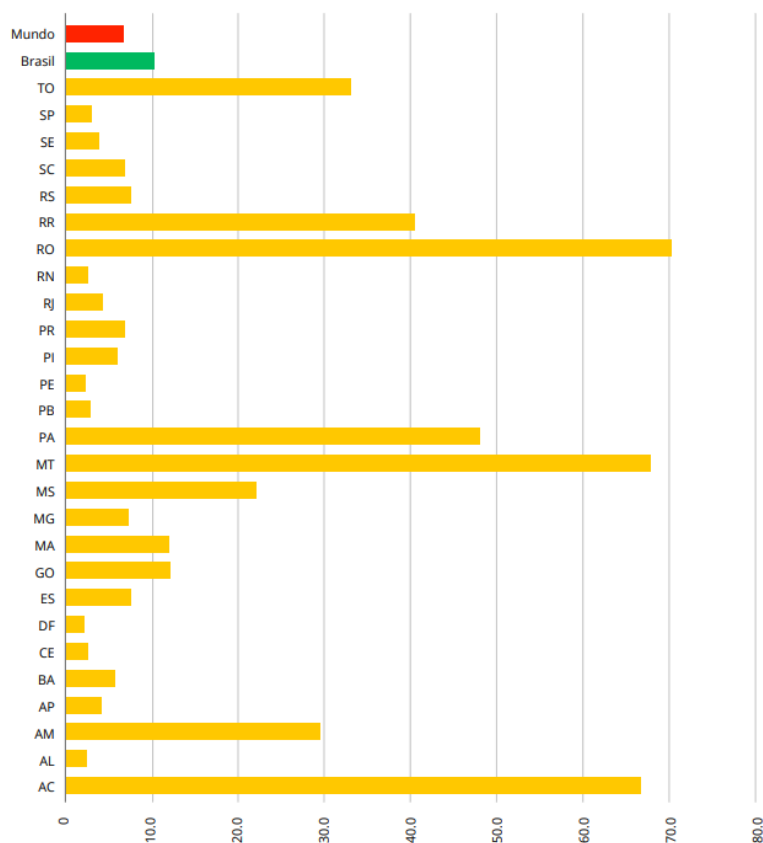


Fonte: (Observatório do Clima, 2023)

Outra tendência analisada durante os anos foi que a intensidade de carbono da economia brasileira, medida pela quantidade de CO₂ produzida por dólar gerado no PIB, vem aumentando gradualmente desde 2011, quando atingiu seu valor mais baixo de 0,99 kg/dólar. Em 2021 a marca brasileira chegou a 1,32 kg/dólar enquanto a média mundial segue uma trajetória inversa e foi de 0,65 kg/dólar em 2011 para 0,57 kg/dólar em 2019.

Geograficamente, os estados com maior índice de desmatamento de florestas têm números mais graves no que diz respeito à emissão de GEEs, apontando mais uma vez o desflorestamento como um grave ofensor para este problema.

Figura 6 - Emissões per capita por Estado, 2021 (tCO₂e/habitante)



Fonte: (Observatório do Clima, 2023)

O Brasil, assim como diversos países do mundo, devem se comprometer não apenas em mitigar a emissão desses gases poluentes, mas de encontrar formas e planos eficazes de capturar o carbono já emitido na atmosfera. Com o aumento de setores econômicos, indústrias, construções, agricultura e agropecuária, a questão climática acaba ficando em segundo plano. Por isso, jornadas claras desde a emissão até a retirada dos gases da atmosfera devem ser estudadas.

3.4 Descarbonizar: o pós emissão

Como foi mencionado anteriormente, para que a Terra mantenha o aumento seguro de no máximo 1,5°C ao ano e freie os efeitos nocivos das emissões, é necessária a extração do CO₂ da atmosfera. Essa remoção pode ser chamada de descarbonização, ou seja, a retirada desse gás carbônico, já emitido, do meio. Há diversas técnicas conhecidas para a remoção desse gás tanto em terra como nos oceanos.

As metodologias também se dividem em naturais (bióticas) e tecnológicas (abióticas) (IPCC, 2023). As estratégias para a remoção do gás em oceanos podem ser a de cultivo de algas marinhas, sequestradoras de carbono através da fotossíntese, ressurgência ou convergência artificial, movimento da água rica em nutrientes, e até mesmo remoção eletroquímica, utilizando eletricidade para remover CO_2 do mar. Para remoção do CO_2 em terra, sendo o principal foco dos grandes emissores, as alternativas apresentadas na literatura foram a de restauração e reflorestamento, indo justamente contra a principal causa das emissões no Brasil, sequestro de carbono do solo através de técnicas agrícolas, captura direta do ar através de máquinas contendo produtos químicos capazes de remover o gás e por fim, o que dá palco para o presente estudo, a captura do CO_2 .

As tecnologias que envolvem o método de Captura e Armazenagem de Carbono (CCS - Carbon Capture and Storage) são ótimas redutoras dos efeitos nocivos do CO_2 no meio ambiente. As tecnologias envolvem estrutura para sequestro, transporte e armazenagem do CO_2 em locais onde ele pode ser rigorosamente isolado do ambiente.

Por motivos de praticidade e viabilidade econômica, é crucial incorporar a técnica de captura e sequestro de carbono (CCS) nos procedimentos associados às consideráveis fontes de emissão de CO_2 . Isso inclui, sobretudo, instalações de geração de eletricidade proveniente de combustíveis fósseis, indústria de refino de petróleo, siderúrgicas e unidades de produção de alumínio. Em fontes menos potentes de CO_2 , apesar de teoricamente possível, o alto custo energético do transporte e armazenagem torna o processo impraticável.

Além dos métodos de CCS, ainda há o método de Bioenergia com Captura e Armazenamento de Carbono (BECCS) e a Mineralização de CO_2 , onde o CO_2 reage com minerais para formar carbonatos estáveis, que podem ser armazenados de forma segura e duradoura. Este processo pode ocorrer naturalmente ou ser acelerado artificialmente em ambientes controlados. O método de BECCS combina a geração de energia a partir de fontes renováveis com a captura do CO_2 gerado no processo. Diferentemente dos métodos de CCS que normalmente estão ligados à queima dos combustíveis fósseis, essa alternativa contribui para emissões negativas de gases de efeito estufa, ou seja, minimizando a liberação desses gases e reabsorvendo as emissões remanescentes (PRPG, 2023).

3.5 Métodos de captura de CO₂

A metodologia de sequestro é dividida em três grupos distintos dependentes da sua localização física em relação à combustão. A primeira é a captura Pós Combustão que consiste em separar o CO₂ dos gases de combustão após a queima de combustíveis fósseis, geralmente através de solventes químicos, sólidos ou líquidos. Os solventes líquidos mais comuns empregados são aminas, como por exemplo, monoetanolamina, dietanolamina e metil-dietanolamina. E o adsorvente, ou melhor chamado, o material de superfície sólida mais comumente utilizado é o carvão ativado, podendo ser preparado através de diversas matérias primas.

A segunda metodologia é a de captura Pré Combustão, em que o combustível fóssil reage com vapor e oxigênio em um sistema com altas temperaturas e pressões, podendo utilizar carvão ou hidrocarbonetos leves como matéria prima em processos chamados de gaseificação e reforma, respectivamente. O CO₂ é removido antes da combustão convertendo os combustíveis fósseis em uma mistura de hidrogênio e dióxido de carbono, onde o hidrogênio então queimado, produz água e libera energia.

Por último, o terceiro grupo é o da captura Oxi Combustão, esta envolve a queima do combustível em uma atmosfera enriquecida com oxigênio puro, gerando uma corrente concentrada de CO₂ pronto para captura, simplificando o processo de separação. Embora não exija um dispositivo de captura pós-combustão, esse processo demanda o tratamento dos gases de combustão visando à remoção de impurezas e poluentes. Essa fase é indispensável para atender aos padrões ambientais e garantir a pureza do CO₂ antes de seu encaminhamento para o armazenamento. Comparando os três métodos apresentados anteriormente, é possível afirmar que a de pós combustão possui a maior parcela de processos de captura de CO₂ existentes nas usinas de energia e um processo muito similar nas indústrias de processamento de gás natural. Ela é considerada a mais promissora porque pode ser adaptada facilmente a unidades industriais já existentes sem grandes modificações no projeto original (FIGUEROA, 2008).

3.6 Captura do CO₂ pós combustão

A figura 6 exibe de forma resumida alguns métodos conhecidos de captura de CO₂ que serão discutidos em seguida.

Figura 7 - Técnicas de captura de CO₂

Técnicas de Captura de CO ₂	Membranas	-	
	Adsorção	PSA	
		TSA	
		ESA	
	Absorção	Física	
		Química	Aminas
			Outros Solventes
Destilação Criogênica	-		

Fonte: (criação do autor com referência de Licks, 2008)

As tecnologias apresentadas são capazes de separar o CO₂ da mistura de gases através de dois principais mecanismos, o da absorção e o da adsorção. No primeiro, a mistura gasosa é conduzida através de um solvente líquido capaz de interagir seletivamente com o CO₂ em condições de elevada pressão e baixa temperatura. Em seguida, a mistura resultante é conduzida a um regenerador operando em baixa pressão e altas temperaturas, com o objetivo de regenerar o solvente. Esse solvente, então, retorna ao tanque de absorção para capturar mais CO₂, estabelecendo assim um processo contínuo. A escolha do solvente depende de dois fatores: a solubilidade do componente gasoso no solvente líquido e a reação química entre eles (YANG, 2008).

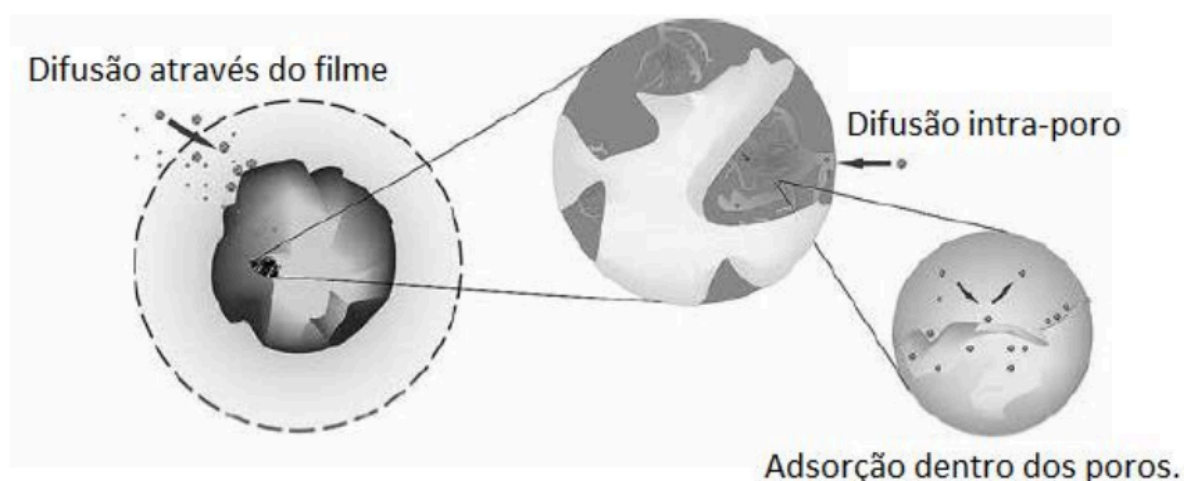
Os gases de combustão precisam passar por pré-tratamento removendo suas impurezas, como materiais particulados e outros gases, pois o método de absorção é menos seletivo e esses outros materiais podem ser também absorvidos pelo mesmo solvente.

Posteriormente, esses gases tratados são levados para uma coluna de regeneração, onde são aquecidos para recuperação do solvente e captação do CO₂ concentrado. Apesar da tecnologia ser mais madura e concreta, existem considerações que podem tornar o processo mais custoso e menos eficiente, como o tamanho dos equipamentos e os solventes específicos utilizados na operação.

3.7 Método de Adsorção

Ao contrário do mecanismo convencional por absorção que utiliza um solvente líquido, o processo de adsorção utiliza um adsorvente sólido para fixar o CO_2 em sua superfície. A adsorção é um processo de transferência de massa que examina a capacidade de certos sólidos em concentrar substâncias específicas da fase líquida ou gasosa em sua superfície. Isso facilita a separação dos componentes dessas fases. Como ocorre em partículas sólidas, a quantidade de adsorção aumenta proporcionalmente à superfície disponível (NASCIMENTO, 2014). A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorvato e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, de adsorvente (RUTHVEN, 1984).

Figura 8 - Etapas da adsorção em sólidos porosos



Fonte: (GOUVEIA, 2020)

O adsorvente deve seguir algumas especificidades para ser considerado efetivo como alta capacidade de adsorção de CO_2 , grande área superficial, certa seletividade pelo gás em questão, boas condições de regeneração (adsorção e recuperação do adsorvente) e ter baixo custo afinal o material será degradado ao longo dos ciclos (WANGEN, 2012).

No processo de adsorção, os gases devem passar por uma etapa de pré tratamento para reduzir impurezas como NO_x , SO_x e H_2O que competem com as moléculas de CO_2 reduzindo a capacidade dele ser adsorvido (VANRELL, 2016). O início do ciclo se dá pelo resfriamento do gás de combustão, adsorção do mesmo

até a saturação do adsorvente e posterior regeneração para obter o CO₂ puro e o adsorvente iniciar um novo ciclo (SPIGARELLI, 2013). O processo de regeneração pode ser por redução de pressão (*Pressure swing Adsorption* - PSA), por aumento de temperatura (*Temperature swing adsorption* - TSA) ou por um processo utilizando corrente elétrica que gera calor (*Electrical swing adsorption* - ESA).

O mecanismo da adsorção se dá por um processo químico ou físico, dependendo das propriedades do adsorvato e do adsorvente. Na Fisissorção (adsorção física) há a influência de forças de Van der Waals e interações dipolo-dipolo, não há formação de ligações químicas significativas entre o adsorvato (CO₂) e o adsorvente, portanto o gás de combustão é adsorvido por interações físicas, como forças de atração. Na quimissorção (adsorção química) envolve a formação de ligações químicas entre o adsorvato e o adsorvente através de reações específicas entre o CO₂ e certos grupos funcionais do solvente sólido, podendo ocorrer alteração química de um ou outro durante o processo (NASCIMENTO, 2014).

As velocidades de adsorção não são bons critérios para distinguir os tipos de adsorção (químicas e físicas). A adsorção química pode ser rápida se o calor de adsorção for nulo ou pequeno, e pode ser lenta se esse calor for elevado. A adsorção física é, em geral, rápida, mas pode ser lenta se estiver envolvida com a ocupação de um meio poroso (NASCIMENTO, 2014). A escolha do material adsorvente é crucial para determinar, portanto, a velocidade e capacidade de adsorção.

3.8 Materiais adsorventes

Os materiais sólidos adsorventes de CO₂ podem ser divididos em duas categorias: materiais não-carbonáceos e carbonáceos. Os materiais não carbonáceos mais utilizados são: sílicas (sílicas modificadas com PEI - polietilenoimina), peneiras moleculares (zeólitas), redes metal-orgânicas (MOFs), redes orgânicas covalentes (COFs); metais alcalinos, como o sódio e potássio suportados em materiais inorgânicos, e carbonatos metálicos formados a partir dos óxidos de cálcio e magnésio. A principal desvantagem dos zeólitos, sílicas e peneiras moleculares estão na redução da capacidade de adsorção com a umidade (FIUZA JUNIOR, 2016). Além disso, uma característica comum entre os solventes não carbonáceos é o custo elevado da produção, seja pelo elevado uso de energia,

seja pelo complexo processo de síntese do material ou seja pela operação em si ser complicada (LEE e PARK, 2015).

Falando agora sobre os carbonáceos, os mais utilizados são carbonos porosos ordenados, fibras de carbono ativado, grafenos e carvões ativados. Eles são bons para a adsorção de CO₂ devido, principalmente, a suas propriedades texturais (elevadas áreas superficiais e de volume de poros). Demais propriedades para tornarem esse tipo de material o mais competitivo para adsorção são: elevada estabilidade térmica e química, condutividade elétrica e de calor, peso leve, insensíveis à umidade, baixo custo de produção e resistência mecânica que capacita o uso da adsorção utilizando pressão e menor temperatura, minimizando o consumo de energia no processo de regeneração (NEZ, 2012; HORNBOSTEL, 2013; RASHIDI e YUSUP, 2016).

A escolha do solvente sólido ideal, seja ele carbonáceo ou não, normalmente se dá por uma união de vantagens para o processo final. O adsorvente ideal leva em consideração desempenho e capacidade de operação, que exigem alta eficiência na remoção sob baixas pressões e temperaturas, reduzindo o material necessário, alta área superficial porosa, alta seletividade e tolerância a impurezas. Além disso, aspectos como custo, energia de regeneração e estabilidade cíclica também são considerados (BHATTA, 2014).

Considerando esses fatores, materiais como zeólitas, óxidos metálicos, aluminas mesoporosas, hidrotalcitas e carvão ativado têm demonstrado eficácia na adsorção de CO₂. Eles apresentam estabilidade térmica, porosidade adequada, grande área superficial e variadas interações físicas e químicas com o CO₂ (GOUVEIA, 2020). Neste trabalho focaremos em carvão ativado.

3.9 Carvão ativado: preparação do material

O carvão ativado é uma forma de carbono tratada, geralmente de origem vegetal, com uma estrutura interna altamente desenvolvida, composta por uma grande quantidade de micro e mesoporos. Essa estrutura porosa confere ao carvão ativado uma área superficial extremamente elevada em comparação com outros materiais, proporcionando-lhe uma capacidade única de adsorção de substâncias. Devido sua característica como bom adsorvente, o carvão ativado tem papel fundamental em diversos setores como alimentício, utilizado na purificação de óleos,

na filtração de bebidas, aumentando o grau de pureza, purificação da água para fins potáveis e industriais e para adsorção de gases para eliminar efeitos nocivos no ar.

Existem dois tipos de carvão ativado, o pulverizado e o granulado e a principal diferença entre os dois está na forma física e tamanho das partículas. O primeiro é moído em pó fino, com partículas pequenas e uma textura semelhante à farinha, tornando a área superficial muito grande e sendo ideal para tratamentos de água ou adsorção em fase líquida. Já o carvão ativado granulado consiste em pequenos grânulos, conferindo mais resistência mecânica, facilidade de manuseio e regeneração, ideal para operar em leitos industriais, indicado para adsorção tanto líquida quanto gasosa.

O material carbonáceo pode ser ativado química ou fisicamente. No processo de ativação física, a matéria-prima é inicialmente submetida à carbonização, processo onde a umidade e materiais voláteis são removidos através da elevação da temperatura sob condições atmosféricas controladas, e, subsequentemente, ativada por meio de um gás oxidante, tal como o dióxido de carbono ou vapor d'água. Já na ativação química, a matéria-prima é impregnada com um agente de ativação, como H_3PO_4 , NaOH, KOH, $ZnCl_2$, $CaCl_2$, sendo então submetida a um tratamento térmico em uma atmosfera inerte, em uma faixa de temperatura compreendida entre 450 e 1000 °C. A temperatura exata varia em função do agente de impregnação empregado (PRAUCHNER; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2012).

É fundamental destacar que a expressão "carvão ativado" abrange uma variedade de substâncias, sendo que nenhum dos elementos dessa família é definido por uma fórmula estrutural específica ou pode ser individualmente identificado por meio de análise química. Para diferenciá-los, recorre-se às propriedades adsorventes e catalíticas (LECHEVALLIER; MCFETERS, 1990).

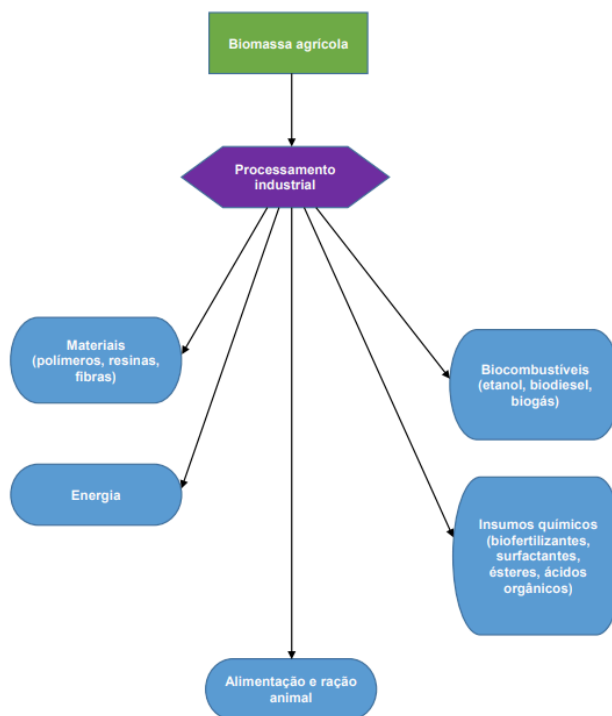
O tipo de ativação pode determinar o desempenho dos materiais carbonados, podendo eles ser mais ou menos adsorventes de acordo com suas propriedades, áreas superficiais e volumes de microporos. A remoção de contaminantes por materiais porosos acontece devido à variação no tamanho molecular, formato ou polaridade entre o adsorvato e o adsorvente, o que possibilita a criação de ligações fortes com a superfície interna do material. Se o tamanho dos poros do adsorvente for reduzido, isso pode impedir a entrada de moléculas maiores, favorecendo sua seletividade (NASCIMENTO, 2014). Além disso, é importante a escolha do material

a ser utilizado para se tornar carvão ativado. Qualquer matéria prima carbonácea poderia ser usada nessa fabricação, mas nem todos são economicamente viáveis.

3.10 Biomassa residual

Biomassa é uma fonte de energia renovável que provém de materiais orgânicos ou substâncias biológicas. Esses materiais podem ser derivados de plantas, animais ou microorganismos. A matéria que forma a biomassa pode vir de resíduos agrícolas como sobras de colheitas e restos de cultura, resíduos florestais como galhos, folhas e restos de madeira, resíduos urbanos como restos de alimentos, resíduos industriais como resíduos de madeira de serrarias e resíduos de produção de papel, entre outros.

A função mais conhecida da biomassa é a de fonte energética, podendo ser convertida em diferentes formas de energia, como biogás, bioetanol, biodiesel e eletricidade, por meio de processos como a combustão, a gaseificação e a fermentação. Além disso, a biomassa, principalmente a vegetal, pode ter diversas outras finalidades, sendo possível produzir materiais, biocombustíveis e até ração animal, como mostrado na figura abaixo (VAZ, 2022).

Figura 9 - Produtos a partir de biomassa agrícola

Fonte: (VAZ, 2022)

A produção de resíduos a partir dessas utilizações adversas da biomassa, sejam eles líquidos, sólidos ou gasosos, tem sido motivo de preocupação. Como o CO₂ emitido na combustão, líquidos poluentes utilizados na produção de insumos químicos e sólidos micropoluentes gerados na produção de materiais (VAZ, 2022).

Estima-se que a produção anual global de resíduos da produção de biomassa vegetal e do seu processamento chegue a 140 Gt podendo ter grande prejuízo ambiental (Tripathi *et al.*, 2019). Os países com maior produção desse resíduo são China, Estados Unidos, Índia e Brasil. Brasil chegando a 451 Mt de produção anual (Bentsen e Felby, 2010). Esses números alarmantes apontam a importância de reaproveitar esse resíduo de uma maneira correta que seja capaz de atenuar os efeitos negativos da produção agrícola no país.

Dados da FAO (Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura) demonstram as emissões de gases (CO₂ e N₂O) geradas pelo cultivo agrícola, como demonstra a figura 8 retirada do relatório da Embrapa.

Figura 10 - Resíduos agrícolas e emissões globais no ano de 2017

Classe	Cultura	Unidade	Valor
Emissões (CO ₂ eq)	Aveia	Gg	1.740,3
Resíduos de nutrientes	Batata	kg	801.639.371,3
Emissões (N ₂ O)	Batata	Gg	15,4
Emissões (CO ₂ eq)	Batata	Gg	4.783,8
Resíduos de nutrientes	Arrozal	kg	9.155.085.230,1
Emissões (N ₂ O)	Arrozal	Gg	176,2
Emissões (CO ₂ eq)	Arrozal	Gg	54.631
Resíduos de nutrientes	Centeio	kg	149.673.281,4
Emissões (N ₂ O)	Centeio	Gg	2,9
Emissões (CO ₂ eq)	Centeio	Gg	893,2
Resíduos de nutrientes	Sorgo	kg	821.650.763,1
Emissões (N ₂ O)	Sorgo	Gg	15,8
Emissões (CO ₂ eq)	Sorgo	Gg	4.903,2
Resíduos de nutrientes	Soja	kg	4.523.479.877,7
Emissões (N ₂ O)	Soja	Gg	87,1
Emissões (CO ₂ eq)	Soja	Gg	26.993,9
Resíduos de nutrientes	Trigo	kg	9.895.078.429,6
Emissões (N ₂ O)	Trigo	Gg	190,5
Emissões (CO ₂ eq)	Trigo	Gg	59.048,9

Fonte: (VAZ, 2022)

Diante de dados tão alarmantes, a alternativa de utilização de biomassas vegetais para adsorção de CO₂ se mostra um processo sustentável e de ciclo de carbono zero, pois aquilo que elas emitem elas podem voltar a absorver. A escolha da biomassa como matéria prima adsorvente é além de sustentável, economicamente viável, tendo pouco gasto para seu preparo, sendo extremamente abundante no país e correspondendo a bons resultados.

Para a biomassa contribuir para adsorção de poluentes, sejam gasosos ou líquidos, ela precisa estar na forma de carvão ativado, propriedade já apresentada anteriormente para essa finalidade. O processo de transformação da biomassa em carvão ativado (material produzido a partir de carbonáceos) envolve a carbonização do material, seguida de ativação.

3.11 Caracterização do material adsorvente

Entendidos os conceitos que trouxeram o presente estudo ao seu método final, a adsorção de CO₂ por meio de biomassa residual consegue ser comprovada, comparada e analisada através de equações que parametrizam os resultados.

A etapa de caracterização do material pode ser feita durante sua preparação e após a adsorção, observando como o adsorvente e o adsorvato interagem.

Na etapa de preparação, a caracterização tem como objetivo destacar o caráter do material no quesito de área superficial, tamanho e densidade dos poros, estabilidade, entre outros. A etapa pós reação serve para definir se o processo foi ou não bem sucedido.

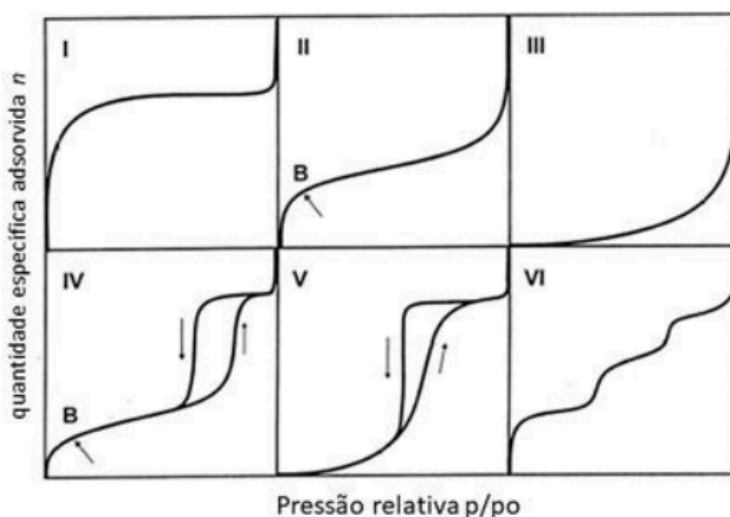
Adsorção de Gases

A análise consiste em medir a quantidade de gás que o sólido adsorve a determinadas temperaturas e pressões. É uma técnica comumente utilizada para determinar características superficiais e texturais de vários materiais, incluindo o carvão ativado.

As isotermas de adsorção, equações matemáticas usadas para descrever quantitativamente a adsorção de solutos por sólidos, descrevem como a quantidade de substância adsorvida por unidade de massa do sólido varia com a pressão de equilíbrio, em relação à pressão relativa, a uma temperatura específica (constante).

As isotermas representam formas distintas de acordo com o adsorvente e são divididas em 6 tipos segundo a IUPAC em 1985.

Figura 11 - Classificação das isotermas de gás segundo a classe da IUPAC



Fonte: (THOMMES, 2014)

A isoterma do tipo I refere-se a sólidos com microporosidade (poros com menos de 2 nanômetros), ideais para a estocagem de gases como CO₂, CH₄, NH₄ e H₂ (DING; WANG, 2012). A curva tem um aumento acentuado no início (a baixas pressões relativas), seguido por uma estabilização. Isso indica que a maioria dos sítios de adsorção são preenchidos rapidamente a baixas pressões, devido à alta afinidade do adsorbato (neste caso, o CO₂) com a superfície do adsorvente. Depois de um certo ponto, a quantidade adsorvida atinge um platô, indicando que os poros microporosos estão saturados e não há mais locais disponíveis para a adsorção.

As do tipo II e IV são típicas de materiais não porosos e mesoporosos (2 a 50 nanômetros), sendo a tipo II frequentemente modelada usando a equação BET, que é adequada para descrever a formação de multicamadas em superfícies heterogêneas. As isotermas III e V são atributos de sistemas nos quais as moléculas do adsorbato demonstram uma afinidade maior entre si do que com o sólido. A isoterma do tipo VI é obtida através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície mais uniforme.

Área superficial

A partir das análises das isotermas é possível identificar diversos parâmetros que caracterizam um sólido. Para calcular a área superficial, os cientistas desenvolveram a equação de Brunauer, Emmet e Teller (BET), que estabelece uma relação entre os dados obtidos das isotermas de adsorção e a área específica do material sólido. Nesse caso a adsorção ocorre em camadas, obtendo o equilíbrio em cada uma delas. A Equação 3.1 (BET) é dada por

$$\frac{P/P_0}{n(1-P/P_0)} = \frac{1}{nmC} + \frac{(C-1)}{nmC} * \frac{P}{P_0} \quad (3.1)$$

Em que,

P é a pressão do gás;

P₀ é a pressão de saturação do gás;

n é o número de moles adsorvidos por grama de adsorvente a uma pressão relativa P/P₀;

nm quantidade de moles adsorvidos na monocamada por grama de adsorvente;

C se trata de um parâmetro relacionado com o calor de adsorção (ROUQUEROL, 1994).

Ao traçar o primeiro termo da equação em relação a P/P_0 é possível obter uma linha reta. A inclinação da linha permite calcular C e nm. Com nm é possível utilizar a Equação 3.2.

$$S = nm * am * NA * 10^{-18} \quad (m^2/g) \quad (3.2)$$

em que am é a área ocupada por uma única molécula de adsorbato, encontrado na literatura para cada tipo específico, e NA é número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$ moléculas/mol). Tendendo o número de camadas ao infinito é possível chegar a uma faixa de pressão relativa, entre $0,05 < P / P_0 < 0,3$ (ROUQUEROL, 1994).

Modelos de Isotermas

Há diversos isotermas de adsorção estudados e aplicados em diferentes casos. Dentre essas, podemos citar as equações de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin–Radushkevich (NASCIMENTO, 2014).

Tabela 1 - Modelos não lineares de Isotermas de adsorção

Modelo	Equação	Parâmetros
Sips	$q_e = \frac{q_m \cdot K_s \cdot C_e^{\frac{1}{n_s}}}{1 + K_s \cdot C_e^{\frac{1}{n_s}}}$	q _m : Quantidade máxima adsorvida (mg g ⁻¹) K _s : Constante de Sips (L mg ⁻¹) n _s : Coeficiente de Sips
Liu	$q_e = \frac{(q_m \cdot (K_{liu} \cdot C_e)^{nL})}{1 + (K_{liu} \cdot C_e)^{nL}}$	q _m : Quantidade máxima adsorvida (mg g ⁻¹) K _{liu} : Constante de Liu (L mg ⁻¹) nL: Coeficiente de Liu
Langmuir	$q_e = \frac{q_{m\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$	q _m : Quantidade máxima adsorvida (mg g ⁻¹) K _L : Constante de Langmuir (L mg ⁻¹)
Freundlich	$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$	K _f : Constante de Freundlich n: Grau de Heterogeneidade da superfície
Dubinin-Radushkevich	$q_e = Q_m - k \varepsilon^2$	Q _m : capacidade máxima de adsorção (mol g ⁻¹) k: constante de energia de ativação
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{A_{RP} K_{RP} C_e}{1 + K_{RP} C_e^\beta}$	A _{RP} , K _{RP} e β são parâmetros específicos da isoterma de Redlich-Peterson

Fonte: (Nascimento, 2014)

A teoria de Dubinin (DR) se baseia na de Polanyi, que ressalta a existência de superfícies com diferentes volumes de adsorção. O potencial de adsorção (A) é o trabalho para transferir uma molécula do adsorvato até uma certa distância. É o trabalho molar diferencial de adsorção, dado por $A = RT \ln (P_0 / P)$. O volume de adsorvato (V) está relacionado a A. Dubinin notou que diferentes vapores sobre o mesmo adsorvente têm curvas características semelhantes, sugerindo uma relação constante entre A e V, expressa como $\beta = A/At$. Para carvões ativados, a curva se assemelha a uma distribuição gaussiana, indicando que os espaços de adsorção podem ser expressos como uma fração gaussiana dos potenciais de adsorção, levando à equação 3.3 de DR.

$$\log V = \log V_0 - D * \log^2(P/P_0) \quad (3.3)$$

Onde D está relacionado com o tamanho do poro e a energia de interação, V é o volume de adsorvato (cm³ /g) preenchendo os microporos à pressão relativa P/P₀ e a temperatura T (K).

Caracterizações das amostras

Há outros métodos para caracterizar os materiais adsorventes a fim de entender outras propriedades, como Análise Termogravimétrica dos carvões ativados. Método utilizado variando a temperatura de adsorção e a concentração de CO₂ (FIUZA JUNIOR, 2016).

Tabela 2 - Adsorção de CO₂ por carvões ativados à pressão ambiente, utilizando N₂ como gás de diluição

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

Nota: Resultados obtidos por termogravimetria

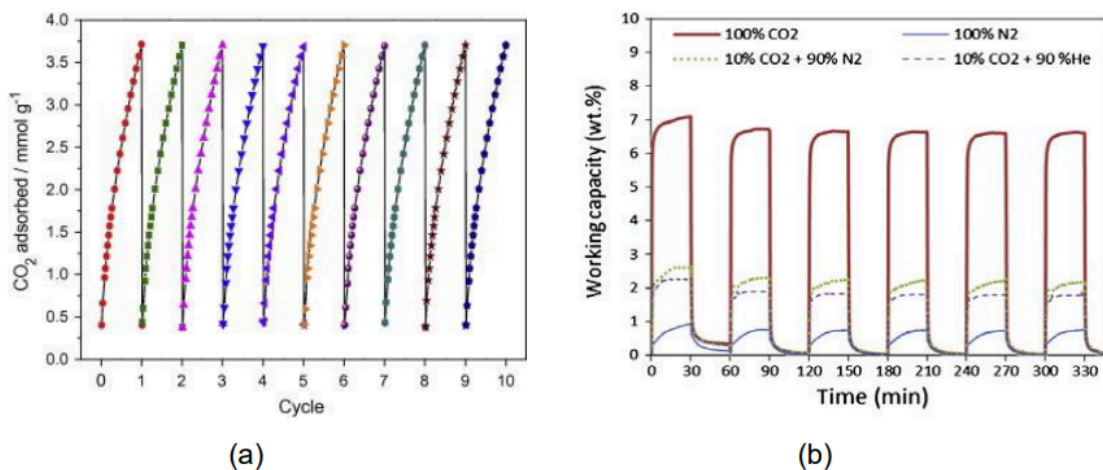
Fonte: (Fiuza Junior, 2016)

3.12 Regeneração do Material Adsorvente

Existem dois métodos conhecidos na literatura para regeneração do material adsorvente. A proposta é que ao promover esse processo de regeneração você reduza os custos da captura de CO₂. Quanto menor for o consumo de energia e maior a quantidade de ciclos de adsorção/dessorção sem precisar substituir ou adicionar adsorvente, mais eficiente e viável será o processo (FIUZA JUNIOR, 2016).

Os métodos indicados neste processo são o de TSA (temperature-swing adsorption - adsorção por oscilação de temperatura) e PSA (pressure-swing adsorption - adsorção por oscilação de pressão). Eles consistem na variação de temperatura ou pressão sendo uma delas com maior afinidade com o gás a ser adsorvido. Indo de extremos entre aumentar e abaixar a temperatura ou a pressão cria-se o processo de adsorção e dessorção.

Figura 12 - Ciclos de adsorção e dessorção



Fonte: (a) Método PSA (PARSHETTI, 2015), (b) Método TSA (PLAZA, 2012)

Estudos de Parshetti realizando o método PSA a 25°C utilizando carvão de cachos de fruta de dendê ativados com KOH demonstra alta capacidade de adsorção da biomassa mesmo após 10 ciclos (figura 10-a). Na figura 10-b é mostrado o método TSA com resíduos de café ativado com KOH a 50°C em 6 ciclos e também mostrou ser um processo eficiente.

O processo de adsorção de CO₂ com a utilização de adsorventes sólidos carbonáceos, como é o caso das biomassas, apresentam a vantagem de minimizar

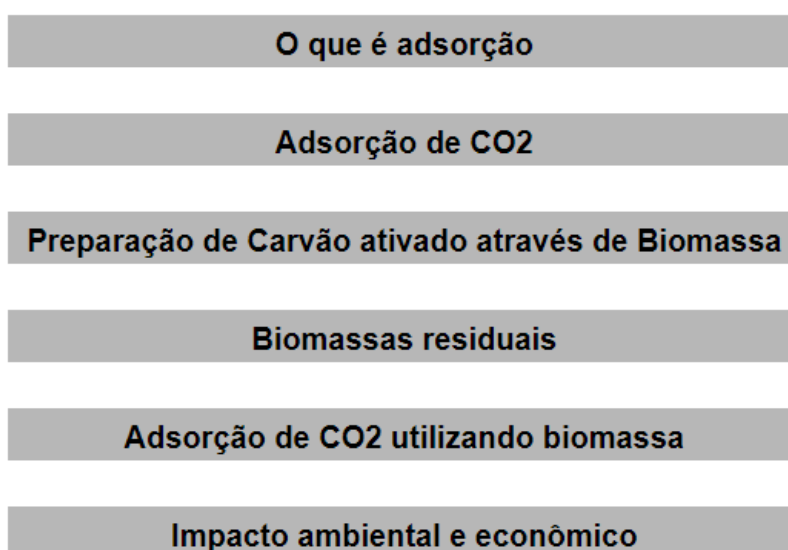
os gastos energéticos no processo de regeneração, tornando o processo ainda mais economicamente viável. São materiais produzidos com baixo custo e baixa manutenção (FIUZA JUNIOR, 2016).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este estudo foi realizado por meio de uma revisão bibliográfica com caráter exploratório, conforme os princípios estabelecidos na Metodologia da Pesquisa Científica (Thesaurus, 2016). Nesse contexto, o trabalho se caracteriza pela agregação de dados provenientes da literatura, visando contribuir para a compreensão aprofundada do problema em questão. Foram selecionados estudos de casos reais, oriundos da literatura, que conduziram análises rigorosas e testes seguros, confirmando, na prática, as teorias relacionadas à adsorção de CO₂ utilizando biomassa residual.

Os dados utilizados nesta pesquisa foram publicados nos últimos 10 anos, sendo extraídos de Repositórios Universitários, Scielo, Google Acadêmico e revistas científicas especializadas. A escolha por dados mais recentes fundamenta-se na aplicação de tecnologias mais avançadas e na obtenção de informações mais precisas e concisas.

Quadro 1 - Etapas da pesquisa



Fonte: elaborado pelo autor.

Como informado no quadro 1, o processo de pesquisa iniciou com temas básicos de contextualização geral do caso e foram sendo aprofundados. Por último, as pesquisas se voltaram para os impactos ambientais e econômicos do processo, para dar sentido a toda metodologia.

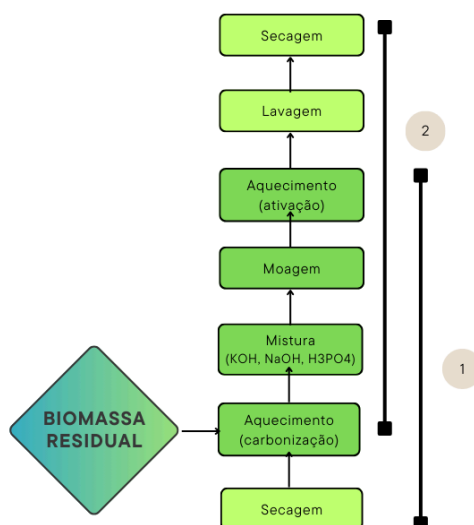
As referências analisadas trouxeram dados sobre a importância da adsorção de CO₂ e os melhores métodos para realizar o processo. A partir da escolha pela utilização de biomassa residual, as pesquisas se concentraram nessa temática e foram afinando para obtenção de resultados mais próximos à realidade em que vivemos.

Os esforços foram voltados principalmente para fontes publicadas recentemente e que abordaram o cenário nacional. O objetivo era encontrar relevância para as biomassas residuais encontradas no Brasil a fim de sanar o problema ambiental e também econômico do descarte desses resíduos. As referências bibliográficas foram analisadas e comparadas de forma qualitativa e quantitativa, tanto para obtenção de dados já experimentados sobre o desempenho de cada biomassa estudada quanto para uma análise crítica da viabilidade de uso de cada uma delas. Os estudos utilizados para apresentação dos resultados foram escolhidos pela biomassa utilizada no processo de adsorção, pelos resultados obtidos e pelas metodologias aplicadas, tanto de preparo do carvão ativado quanto de caracterização.

5. RESULTADOS

Na figura 13 é apresentado o fluxograma do processo mais comum de transformação da biomassa em carvão ativado. O processo pode se iniciar com a secagem do resíduo ou ir direto para uma etapa de hidro carbonização, ou seja, na presença de água. As etapas convencionais são as de carbonização (aquecimento a altas temperaturas) seguida de mistura com agentes químicos para iniciar a ativação. Posteriormente a isso vem a etapa de moagem ou trituração, para aumentar a área superficial, caminha para mais uma etapa de aquecimento, agora para ativação e por fim pode ser feita uma etapa extra de lavagem e secagem do material.

Figura 13 - Fluxograma do processo de transformação de Biomassa em Carvão Ativado



Fonte: (elaborado pelo autor)

É possível começar a identificar os possíveis gastos com o processo, que apesar de utilizar um resíduo como adsorvente, necessita de preparação com equipamentos e tratamento térmico, aumentando o custo do processo e gasto de energia. Porém, em comparação a outros adsorventes, ainda é um processo menos custoso.

Os resultados serão apresentados através da biomassa utilizada em cada fonte de estudo, onde o resíduo é encontrado, sua preparação, seus dados de caracterização, aplicação na captura do CO₂, isotermas e viabilidade econômica.

5.1 Casca de Cupuaçu

O cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) é um fruto amplamente admirado no Brasil, ganhando cada vez mais destaque tanto no mercado nacional quanto internacional devido à comercialização de sua polpa (COHEN; JACKIX, 2005). É originário de florestas tropicais e seu destaque se dá uma vez que sua polpa não apenas é extensivamente consumida como alimento, mas também pode ser empregada para propósitos farmacêuticos e cosméticos.

A casca do cupuaçu que antes era vista como resíduo passou a ganhar protagonismo como farinha, geração de energia e até mesmo um insumo barato para indústria de polímeros. Nesse estudo a casca de cupuaçu será utilizada para captura de CO₂.

O estudo “Carvões ativados a partir de resíduos de biomassa de espécies amazônicas utilizando diferentes processos de carbonização para armazenamento de gases” teve como objetivo produzir carvão ativado através do método de carbonização hidrotérmica de biomassa residual utilizando frutos amazônicos para armazenamento de metano e, por fim, adsorção de CH₄ e CO₂.

A amostra de Cupuaçu foi encontrada como um descarte em feiras públicas em Manaus. Para sua preparação, foram separadas as cascas entre as que apresentavam ou não fungo na superfície e as contaminadas foram então descartadas. A biomassa foi lavada e após secagem foi moída em moinho de faca e passadas em peneira de 1 mm e 0,5 mm. Para o método, a matéria prima foi carbonizada de forma convencional em um forno tubular horizontal com tubo de quartzo a 500°C por 4 h em forno horizontal sob atmosfera de nitrogênio e um aquecimento de 15°C/min. O subproduto foi misturado fisicamente com KOH em proporções 1:1, 2:1 e 3:1 (% em peso/peso) e moído em moinho de bolas a 300 rpm durante 30 min. O processo de ativação foi realizado em forno horizontal a 600 e 700 °C por 2h com taxa de aquecimento de 3°C/min (CRUZ JUNIOR, 2019).

O material resultante passou pela etapa de retirada de íons cloreto com lavagem em solução de HCL e depois água destilada. Por fim, as amostras foram secadas por 12h a 110 °C.

As características de superfície dos carvões ativados produzidos foram examinadas por meio de adsorção de nitrogênio a 77 K e dióxido de carbono a 273 K. Os dados obtidos da adsorção de nitrogênio foram empregados para calcular o volume total de poros (V_t) a uma pressão relativa (P / P₀) em torno de 0,95, a área superficial específica (determinada após a aplicação da equação BET (5.4), demonstrada abaixo) e o volume total de microporos (V₀).

$$\frac{P/P_0}{n(1-P/P_0)} = \frac{1}{nmC} + \frac{(C-1)}{nmC} * \frac{P}{P_0} \quad (5.4)$$

Utilizou-se a Equação de Dubinin-Radushkevich abaixo, sendo essa diferença entre o V_t e o V₀ o volume de mesoporos (V_{meso})

$$\log V = \log V_0 - D \cdot \log 2 (P/P_0) \quad (5.5)$$

$$V_{meso} = V_t 0,95 - V_{N2,DR} \quad (5.6)$$

Os dados referentes à adsorção de CO₂ a 0 °C foram empregados na determinação do volume específico de microporos (V_n), utilizando a equação de Dubinin-Radushkevich (DR).

Para compreender os resultados do experimento, a tabela 3 demonstrou o efeito do KOH na área de superfície BET (SBET) e no volume total de poros. Ambos aumentaram com o aumento da razão de precursores de KOH.

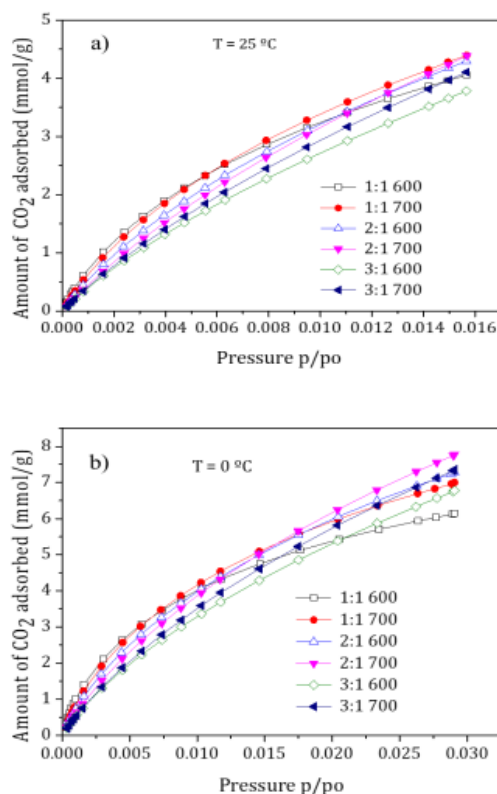
Tabela 3 - Propriedades texturais das amostras de carvão ativado à base de casca de cupuaçu

KOH:precursor (%massa)	Temperatura (°C)	S _{BET} (m ² /g)	V _t (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)
1:1	600	1132	0.46	0.43	0.02
1:1	700	1470	0.58	0.56	0.02
2:1	600	1805	0.73	0.70	0.03
2:1	700	2221	0.88	0.87	0.02
3:1	600	2402	1.02	0.91	0.11
3:1	700	2486	1.01	0.94	0.07

Fonte: (Cruz Junior, 2019)

A figura 11 mostrou a adsorção de CO₂ em diferentes proporções do reagente KOH e temperaturas a 25 °C e 0 °C.

Figura 14 - Quantidade de CO₂ adsorvida



Fonte: (Cruz Junior, 2019)

Dentre os resultados a partir das diferentes combinações de carvões ativados investigados, aqueles fabricados com a proporção precursora de KOH de 2:1 e sujeitos a um tratamento térmico a 700 °C demonstraram a mais elevada capacidade de adsorção de CO₂, apresentando um maior volume de microporos, sugerindo a existência de microporos com dimensões inferiores a 1 nm, e maior área de superfície. Os resultados de 3,8 a 4,4 mmol/g a 25 °C e 6,1 a 7,8 mmol/g a 0 °C se mostraram extremamente satisfatórios.

O resultado obtido a 0 °C foi um dos maiores já relatados na literatura. O próprio estudo compara com outros resultados utilizando Bambu (WEI *et al.*, 2012) que teve 7,0 mmol/g nessa temperatura e Casca de romã (SERAFIN *et al.*, 2017) com 6,0 mmol/g, entre outros com adsorção menor que esses citados, demonstrando o sucesso do experimento.

Tabela 4 - Comparação da adsorção de CO₂ para carvão ativado obtido a partir de diferentes matérias-primas

Precursor de C	Ativação	T (°C)	Absorção CO ₂ (mmol/g)		Ref.
			a 25 °C	a 0 °C	
Casca de coco	CO ₂	800	3.9	5.6	(ELLO et al., 2013a)
Bambu	KOH	700	4.5	7.0	(WEI et al., 2012)
Casca de romã	KOH	700	4.0	6.0	(SERAFIN et al., 2017)
Pedaços de cenoura	KOH	700	4.2	5.6	(SERAFIN et al., 2017)
Folha de samambaia	KOH	700	4.1	4.5	(SERAFIN et al., 2017)
Resíduos de palma	CaCl ₂	800	---	5.7	(VARGAS; GIRALDO; MORENO-PIRAJÁN, 2012)
Casca de cupuaçu	KOH	700	4.4	<u>7.8</u>	Este trabalho

Fonte: (Cruz Junior, 2019)

5.2 Bagaço de Cana de Açúcar e Casca de Coco

O bagaço de cana de açúcar é o maior resíduo da agroindústria brasileira, sobrando de 5 a 12 milhões de toneladas por ano, aproximadamente 30% da cana moída (REVISTA PESQUISA, 1998) Esse resíduo antigamente era descartado, mas veio ganhando muita força como fonte de energia renovável nas próprias usinas e atraindo muitos investidores do mercado sucroenergético.

Além da utilização da biomassa como fonte de energia, o bagaço da cana pode ser utilizado como matéria prima na indústria de papel e papelão, ração animal ou material eletivo na construção civil.

A casca do coco não apenas é uma fonte natural de fibra e pó, mas também possui outras utilidades como condicionador de solo, retendo umidade, e como uma fonte alternativa de combustível, substituindo outras fontes vegetais tradicionais (EMPRAPA, 2021).

O estudo “Produção de carvão ativado a partir de bagaço de cana-de-açúcar e casca de coco” tinha como objetivo analisar biomassas consideradas promissoras para a adsorção de CO₂, sendo elas bagaço de cana-de-açúcar e casca de coco,

porém sem a necessidade de uma atmosfera inerte (N_2). Isso seria realizado em um recipiente projetado para minimizar a entrada de oxigênio e outras partículas, ao mesmo tempo em que permite reutilização, tornando o processo mais econômico.

A preparação do bagaço da cana de açúcar foi feita com uma secagem por 12h a 105 °C em uma estufa logo após separá-lo de todo o caldo. Em seguida o bagaço foi triturado, em um moinho de facas, em pedaços de até 1 cm e depositado dentro de uma panela de ferro com capacidade de 2,5 litros e colocada na mufla para passar por um processo de carbonização durante 1 hora, a uma temperatura de 750 °C, seguido de uma ativação do carvão por 2 horas a 850 °C.

Para a casca do coco, as amostras foram secas na mesma estufa já mencionada, por 24 horas a 110 °C e posteriormente trituradas. O processo de carbonização e ativação semelhante ao do bagaço ocorreu em 3h a 800 °C utilizando a panela de ferro e a mufla.

O rendimento das produções foi determinado gravimetricamente a partir de medições das massas antes e depois do processo de fabricação do carvão ativado utilizando uma balança semi-analítica. Ambas as amostras foram submetidas aos mesmos procedimentos após essa preparação.

Para testar o processo de adsorção foram utilizadas garrafas PET de 2L preenchendo 10% de seus volumes com o carvão ativado (primeiro do bagaço e depois da casca) e adicionando gelo seco como fonte de CO_2 . A pressão interna da garrafa manteve-se controlada através de uma válvula de alívio de pressão (3 bar) e um manômetro, garantindo a segurança do processo, e todo procedimento aconteceu em temperatura ambiente, considerando-se 25 °C.

Foram considerados os fins dos experimentos quando as garrafas não apresentassem mais condensação de água, resultado determinado pela temperatura do gelo seco de -78 °C, e nenhuma pedra de gelo aparente.

Figura 15 - Carvão ativado em contato com o gelo seco



Fonte: (ZAGNI ABI CHEDID e ZANONE, 2022)

Partindo para os resultados, o carvão ativado a partir do bagaço da cana de açúcar teve um rendimento de 13% enquanto o da casca do coco rendeu 29%. Na amostra da cana de açúcar foi possível observar uma superfície branca, sendo um indicativo de combustão com o O₂, que apesar de não prejudicarem muito o processo, demonstraram a preferência pela atmosfera inerte.

Nos testes de adsorção da cana-de-açúcar, observa-se que, quando o bagaço de cana está devidamente triturado, o carvão resultante é capaz de adsorver 3,29 mmol de CO₂ por grama de carvão ativado. Por outro lado, o carvão ativado proveniente da casca de coco demonstrou uma adsorção de 1,28 mmol de CO₂ por grama de carvão.

Tabela 5 - Comparação das adsorções das amostras de bagaço de cana carbonizada

	Carvão triturado	Carvão em pedaços
Massa de carvão (g)	9,87	3,13
Massa de CO ₂ adsorvido (g)	1,43	0,35
mmols de CO ₂	32,50	7,95
Razão mmol de CO ₂ /g de carvão ativado	3,29	2,54

Fonte: (ZAGNI ABI CHEDID e ZANONE, 2022)

Tabela 6 - Comparação das adsorções das amostras de casca de coco carbonizada

	Carvão triturado	Carvão em pedaços
Massa de carvão (g)	36,67	35,21
Massa de CO ₂ adsorvido (g)	2,06	0,42
mmols de CO ₂	46,8	9,55
Razão mmol de CO ₂ /g de carvão ativado	1,28	0,27

Fonte: (ZAGNI ABI CHEDID e ZANONE, 2022)

Os valores da cana de açúcar mostraram-se bem compatíveis com os da literatura, que diziam ter resultados entre 1,10 mmol a 4,80 mmol de CO₂ adsorvido por grama de carvão ativado (Guo, 2020), mas a casca do coco ficou abaixo do esperado, considerando uma adsorção ideal de 3,9 mmol/g (Jaroniec, 2013).

É possível identificar a importância de utilizar a biomassa bem triturada, ao invés de estar apenas em pedaços, além de ser nítida a influência da atmosfera não inerte no resultado final do experimento.

5.3 Carvão de Cajá

Esse estudo teve como objetivo encontrar uma finalidade para restos de frutas da região do Recôncavo Baiano, após ser averiguado uma tese sobre a geração de resíduos (cascas, fibras, talos e caroços) a partir de frutas processadas.

Nesse em específico, foram recolhidos em uma indústria de polpa de frutas 5 caroços para o experimento: tamarindo, umbu, seriguela, acerola e cajá. As frutas enquanto resíduo eram descartadas e não tinham uma aplicação prática e rentável.

As biomassas foram caracterizadas de acordo com o potencial energético de cada uma e a sua produção de carvão e foi avaliada a decomposição térmica a partir da pirólise de cada amostra. Posterior a isso, foi testada a adsorção de CO₂ em carvão de Cajá que se mostrou uma fruta em abundância nas Américas tropicais, África e Ásia.

Figura 16 - Caroços utilizados nesse trabalho e suas respectivas frutas



Fonte: (FIUZA JUNIOR, 2021)

Os caroços de Cajá (YM) foram secados a 105°C por 12h e em seguida foram pirolisados (aquecidos a altas temperaturas na ausência de oxigênio) a 500°C por 2 horas, sob 50 mL min⁻¹ de N₂ (YM₅₀₀). Por fim os carvões foram ativados química e fisicamente e separados de acordo com cada ativação, processo importante para posterior comparação.

YM_{HNO3}: amostra tratada com ácido nítrico (10%) em proporção 1:5 durante 4h. O material resultante foi pirolisado com N₂.

YM_{H3PO4}: amostra tratada com ácido fosfórico (10%) em proporção 1:5 durante 4h. O material resultante foi pirolisado com N₂.

YM_{KOH}: a amostra foi misturada com uma solução aquosa de KOH, numa proporção

de massa 1:1 (5 cm³ de água deionizada por grama de KOH), seguindo para um tratamento sob refluxo a 85 °C durante 4 horas e posterior pirólise. A amostra resfriada foi lavada com HCl (0,1 molL⁻¹) e lavada novamente com água deionizada até atingir o pH 7,0 (ATANES, 2012).

YM_{CO2}: parte da amostra YM₅₀₀ foi ativada fisicamente por gaseificação utilizando CO₂.

As amostras foram então caracterizadas em relação ao poder calorífico, elementos das cinzas, espectros de Raman e propriedades texturais das amostras.

A determinação da área superficial BET foi realizada através da análise das isotermas de N₂ obtidas dentro da faixa de 0,05 < P/Po < 0,3. As áreas correspondentes aos microporos foram calculadas mediante a equação de Dubinin-Astakhov (DA). A distribuição do tamanho de poro (PSD) foi então calculada utilizando a teoria do funcional de densidade (DFT) para poros em formato de fenda.

Para finalizar o experimento, a etapa de adsorção foi realizada de acordo com a literatura (ATANES, 2012, ZHAO, 2011).

1- As amostras foram moídas e peneiradas e, posteriormente, aquecidas a 200°C por 60 minutos em corrente de N₂ (100 mL min⁻¹) para retirar a umidade e gases adsorvidos;

2- As amostras foram resfriadas a 40°C em uma corrente de N₂;

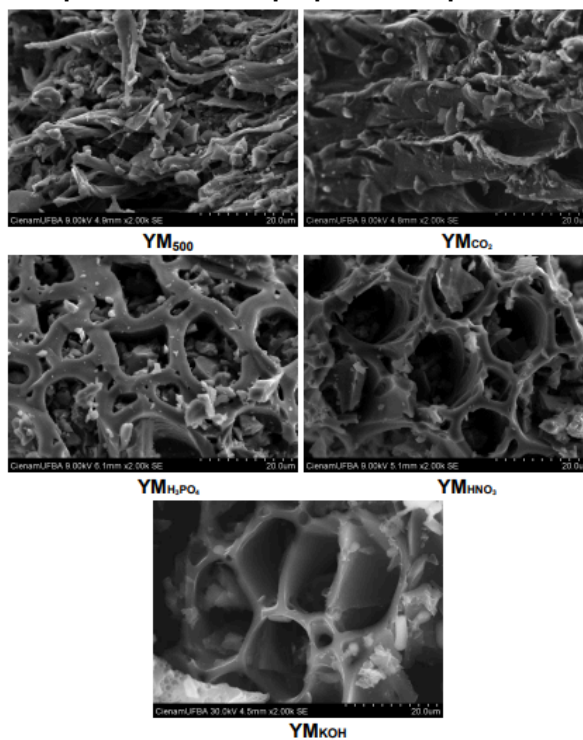
3- Uma mistura de gases CO₂:N₂ (1:1) foi introduzido em um fluxo de 100 mL min⁻¹ por 1 hora;

4- O gás voltou para N₂, 100 mL min⁻¹, e a amostra foi aquecida a 150°C durante 60 min para dessorção;

A sequência se repetiu e foi utilizado um equipamento de análise termogravimétrica (TG) Shimadzu DTG-60H para os estudos.

Referente aos resultados deste estudo, as análises sobre a porosidade dos carvões ativados mostraram que os carvões ativados química e fisicamente apresentaram estruturas microporosas (isotermas tipo I, segundo a IUPAC), exceto o carvão ativado com H₃PO₄ que apresentou uma estrutura mesoporosa (isoterma tipo IV) (Fiuza Junior, 2021).

Figura 17 - Microscopia dos carvões preparados a partir dos caroços de cajá



Fonte: (FIUZA JUNIOR, 2021)

A avaliação da heterogeneidade dos microporos pode ser realizada por meio do expoente (n) presente na equação de Dubinin-Astakhov. Esse parâmetro indica o grau de heterogeneidade em um sistema microporoso (BANSAL e GOYAL, 2005). Os valores de n compuseram a equação D-A e resultaram nas análises da Tabela 7.

$$\log(V) = \log(V_0) - \left[\frac{RT}{\beta E_0} \right]^N * \left[\log \frac{P_0}{P} \right]^N \quad (5.7)$$

Onde;

V - o volume adsorvido a pressão de equilíbrio (cm³/g STP)

V₀ – volume de microporos (cm³g⁻¹ STP)

P₀ – pressão de vapor de saturação do gás à temperatura T (mmHg)

P - pressão de equilíbrio (mmHg)

T - temperatura do banho de análise (K)

R - constante dos gases (0,0083144 kJ mol⁻¹)

E₀ - energia característica (kJ/mol)

N - Astakhov expoente - o coeficiente de afinidade do gás de análise em relação ao gás P₀.

Tabela 7 - Propriedades texturais: quantidade de sítios ácidos / básicos e capacidade de adsorção de CO₂ para os carvões ativados

Carvão ^a	S _{BET} ^b (m ² g ⁻¹)	S _{mic} ^c (m ² g ⁻¹)	V _t ^d (cm ³ g ⁻¹)	n ^e	Volume de poros (%) ^f			Sítio (mmol g ⁻¹)		Capacidade (% CO ₂ g ⁻¹)
					V _{1mic} (0.65- 1.5)	V _{2mic} (1.5- 2nm)	V _{meso} (2- 50nm)	Básico	Ácido	
YM ₅₀₀	165	130	0,0874	9,2	49,7	37,2	13,6	0,11	0,03	4,1
YM _{CO₂}	278	235	0,1758	10,0	57,4	0,0	42,6	0,21	0,04	4,5
YM _{KOH}	246	274	0,1295	1,9	71,0	7,0	22,0	0,48	0,05	6,3
YM _{H₃PO₄}	510	309	0,3210	10,0	13,9	7,5	78,6	0,00	0,50	2,3
YM _{HNO₃}	392	332	0,1560	3,4	89,8	10,2	0,0	0,03	0,12	3,4

a Pirolisado a 500°C, for 2h.

b S_{BET}, área superficial calculado pela equação BET em P/P₀ = 0.05-0.3.

c S_{mic}, área superficial calculada pelo método DA.

d V_{total}, volume de poro total estimado pela quantidade adsorvida em P/P₀ = 0.98.

e Expoente da equação de Dubinin - Astakhov.

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

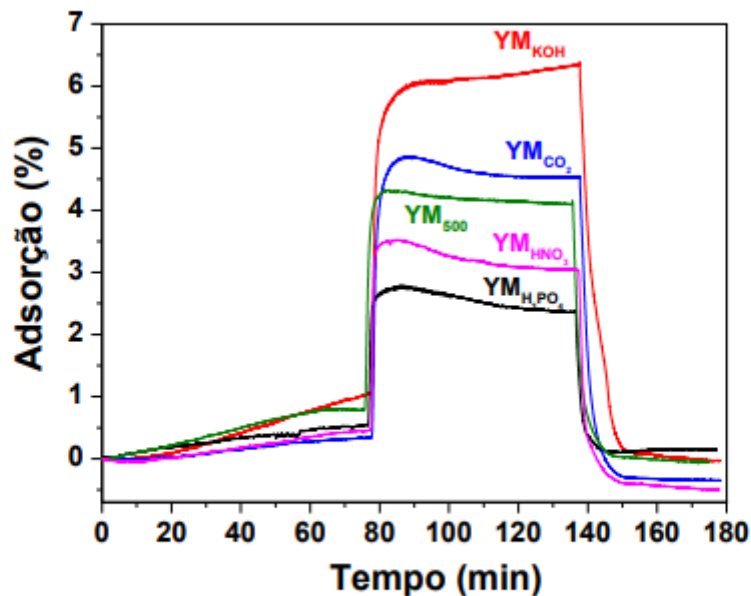
g Capacidade de adsorção de CO₂ (%) em pressão atmosférica a 40 °C, 50% CO₂ + 50% N₂.

Fonte: (FIUZA JUNIOR, 2021)

O estudo termogravimétrico indicou uma maior quantidade de CO₂ adsorvida pela amostra YM_{KOH} e a menor pela YM_{H₃PO₄}, podendo então concluir que o aumento

do fator K está associado ao aumento dos sítios básicos, conforme a Tabela 7, favorecendo a adsorção de gases ácidos, como o CO_2 .

Figura 18 - Adsorção de CO_2 sobre os carvões ativados, determinados por termogravimetria

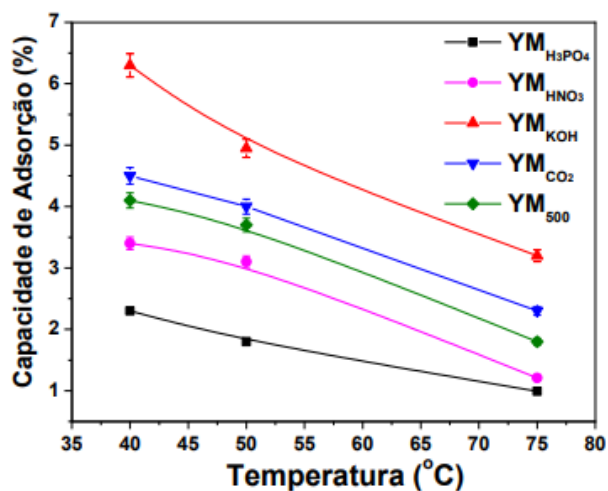


Nota: Utilização de nitrogênio como gás diluente na temperatura de 40°C

Fonte: (FIUZA JUNIOR, 2021)

Em relação à temperatura, a análise demonstrou que o aumento da temperatura levava a uma diminuição da adsorção de CO_2 , efeito já esperado por conta do caráter exotérmico da adsorção e já informado na literatura (ZHAO, 2011).

Figura 19 - Adsorção de CO_2 em diferentes temperaturas utilizando diferentes carvões preparados a partir dos caroços de cajá



Fonte: (FIUZA JUNIOR, 2021)

Por fim, o estudo se mostrou muito promissor, apresentando um resultado de 6,3% de adsorção por grama de CO₂ na melhor amostra (YM_{KOH}) com uma estrutura homogênea e microporosa.

Vale ressaltar que esse estudo concluiu também que, de acordo com os ciclos de adsorção e dessorção, é capaz de reutilizar o carvão ativado com KOH para esse fim, sendo útil para adsorção de CO₂ em temperaturas moderadas e pressão ambiente (FIUZA JUNIOR, 2021).

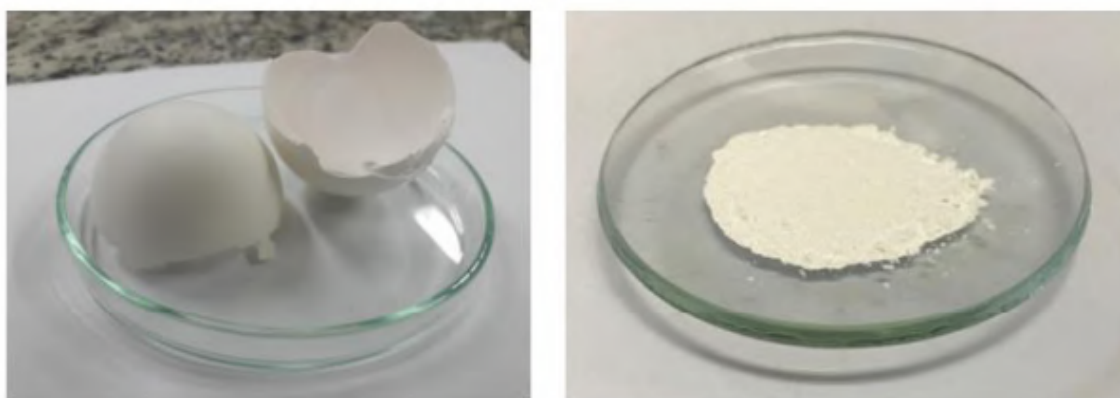
5.4 Casca de Ovo

A casca de ovo é um resíduo extremamente conhecido e produzido diariamente. Estima-se que sejam produzidas quase 6 milhões de toneladas de cascas de ovos no mundo por ano (OVO SITE, 2024). Seu uso alternativo acaba se restringindo a adubo caseiro, sendo uma finalidade com pouco valor agregado.

Esse estudo tem como objetivo encontrar uma finalidade para a casca de ovo e determinar a capacidade de adsorção de CO₂ emitido por veículos a partir de um composto produzido pelo resíduo buscando entender como a biomassa se comporta através de análise termogravimétrica.

O material coletado de uso doméstico foi preparada inicialmente sendo triturada em pulverizador Cuisinart seguida por um peneiramento e uma calcinação a 20°C/min até 900°C, com isoterma de 30 minutos a fim de eliminar impurezas, produzindo então o material adsorvente.

Figura 20 - Casca de ovo in natura e material adsorvente obtido após sua calcinação



Fonte: (RIBEIRO, 2020)

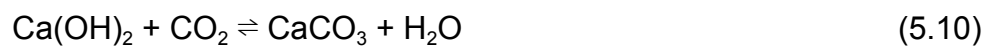
O uso da casca de ovo, rica em óxido de cálcio, foi pensada para reagir com CO₂ baseando-se na equação 5.8.



Além disso, o material adsorvente pode reagir com a umidade do ar formando Hidróxido de Cálcio segundo a equação 5.9.



O hidróxido de cálcio formado também pode sofrer carbonatação de acordo com a equação 5.10.



A partir dessas equações químicas, foram realizados ensaios em vias movimentadas para analisar o potencial de captura de CO_2 .

Figura 21 - Local onde a captura direta de CO_2 foi realizada



Fonte: (RIBEIRO, 2020)

Foram realizados três ensaios em dias e horários diferentes para comparar a adsorção baseado no fluxo de emissão do gás carbônico. Sendo o ensaio 1 em uma sexta-feira com congestionamento e horário de pico, o ensaio 2 em um sábado com a via mais tranquila e o ensaio 3 com duração de 7 dias.

Tabela 8 - Dados dos ensaios de absorção direta de CO₂

	Massa de adsorvente (mg)	Tempo de exposição (h)	Início	Final
Ensaio 1	500	3	24/05/2019 às 17h	24/05/2019 às 20h
Ensaio 2	500	3	25/05/2019 às 17h	25/05/2019 às 20h
Ensaio 3	500	168	27/05/2019 às 17h	03/06/2019 às 17h

Fonte: (RIBEIRO, 2020)

A caracterização das amostras de ovo preparadas, do material adsorvente e do material recarbonatado (após o experimento) foram analisadas utilizando um equipamento da TA Instruments, modelo SDT Q600. Os parâmetros de análise utilizados foram uma razão de aquecimento de 20 °C/min até 1000 °C, 100 mL/min de ar como gás de arraste, massa de aproximadamente 50 mg de amostra e cadinhos de alumina (RIBEIRO, 2020).

Para calcular a quantidade de CO₂ adsorvido foi pensada a seguinte equação
 CO₂ capturado (%) = CO₂ do material recarbonatado - CO₂ do adsorvente

Para calcular os valores de CO₂ dos materiais adsorvente e recarbonatado foi utilizada análise térmica a qual irá mostrar na faixa de temperatura entre 600 °C e 900°C a decomposição do CaCO₃ em CaO e CO₂, sendo a determinação direta pela curva TG e DTG.

Para utilizar as curvas TG e DTG é necessário levar em consideração a massa inicial de cada amostra. As massas foram consideradas na mesma base a 1000 °C, ou seja, apresentando a mesma composição (CaO e algumas impurezas). Assim sendo, seguindo a lógica desenvolvida por Dweck *et al.* (2009), a comparação dos dados será realizada utilizando a equação TG, DTG ou DTA na base do adsorvente (%) = TG, DTG ou DTA do recarbonatado × mc adsorvente / mc recarbonatado. Com auxílio das curvas TG, DTG e DTA em análises dentro do laboratório e na rua, nos 3 cenários, foi possível chegar às tabelas 9 e 10 de resultado.

Tabela 9 - Dados de massa para as amostras

Amostra	Massa seca (%)	Massa após decomposição do Ca(OH)_2 (%)	Massa após decomposição do CaCO_3 (%)	Massa calcinada (%)
Casca de ovo	175,35	160,15	88,65	88,65
Absorvente	99,60	92,71	88,65	88,65
17-20h - Ponte do Saber sexta-feira	109,30	101,81	88,65	88,65
17-20h - Ponte do Saber sábado	100,47	93,60	88,65	88,65
168h - Ponte do Saber	131,48	122,59	88,65	88,65

*a casca de ovo não possui hidróxido de cálcio, neste caso são outros componentes como a película orgânica que se queima na faixa de 200 a 600°C.

Tabela 10 - Dados calculados de água livre, água combinada, CO_2 , Ca(OH)_2 , CaCO_3 e captura direta

Amostra	Água livre (%)	Água combinada (%)	CO_2 (%)	Ca(OH)_2 (%)	CaCO_3 total (%)	Captura direta (%)
Casca de ovo	3,31	-	71,50	-	162,50	-
Absorvente	0,40	6,89	4,06	28,33	9,23	-
17-20h - Ponte do Saber sexta-feira	1,50	7,49	13,16	30,79	29,92	9,10
17-20h - Ponte do Saber sábado	0,70	6,87	4,95	28,24	11,24	0,89
168h - Ponte do Saber	1,21	8,89	33,94	36,55	77,14	29,88

Fonte: (RIBEIRO, 2020)

O método utilizando casca de ovo, portanto, mostrou-se eficaz na captura de CO_2 de forma direta. O valor do cenário da sexta-feira capturou cerca de 10 vezes mais que o cenário tentado no sábado (9,10% de massa de CO_2), pela diferença de movimentação, congestionamento e tráfego da via, demonstrando dados coerentes. É válido ressaltar que a casca de ovo é um resíduo que dificilmente é reaproveitado para outros fins, reforçando mais um sucesso para este trabalho.

5.5 Caroço de manga

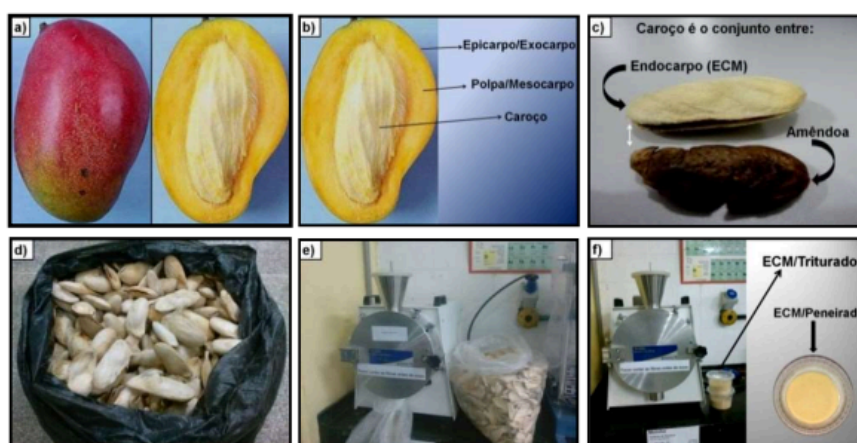
Estima-se que a produção anual de caroços de manga no Brasil chega a 1 milhão de toneladas (GAZETA DO POVO, 2021) que são pouquíssimo reutilizadas. A EMBRAPA, Universidade Federal do Rio de Janeiro e Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) se uniram para desenvolver um plástico com o caroço utilizando nanotecnologia, com o objetivo de agregar valor a esse resíduo de grandes volumes e alto impacto ambiental (EMBRAPA, 2017).

Neste estudo “Carvões ativados derivados de caroços de manga (Mangífera Indica L) para a captura de CO_2 e compostos orgânicos voláteis” o caroço de manga foi estudado para adsorção de CO_2 , também com o propósito de encontrar valor para o resíduo de grande volume no Brasil. O objetivo foi estudar a capacidade do endocarpo do caroço de manga (ECM) de adsorver gás carbônico (CO_2) e

compostos orgânicos voláteis (COVs), além de fazer uma caracterização sobre organização da estrutura carbonácea, textura, o efeito da concentração e da temperatura na adsorção e parâmetros cinéticos na adsorção.

Os caroços de manga foram obtidos em uma indústria de polpa de frutas situada no estado da Bahia. Os caroços foram lavados com água destilada e secos a alta temperatura por 24h. Em seguida os endocarpos foram separados das amêndoas do caroço e triturados em um moinho de facas (Tecnal - TE-680). Por fim foram peneirados em uma faixa entre 80 a 100 mesh.

Figura 22 - Sequência de preparação do ECM



Nota: a) Fruta, b) Partes que compõem a fruta, c) Partes que compõem o caroço, d) ECM sem as amêndoas, e) Moinho de facas (triturador) e f) ECM peneirado

Fonte: (ANDRADE, 2020)

A amostra da biomassa foi decomposta através de pirólise em um forno tubular EDG - FT- HI em atmosfera inerte, com vazão volumétrica de 150 mL min⁻¹ e taxa de aquecimento 3 °C min⁻¹ até 400 °C por aproximadamente 4 horas.

As amostras pirolisadas (BP) foram impregnadas por via úmida com uma solução de KS e outras de KOH em três razões mássicas KOH/BP (1/1, 1/2 e 1/3). Todas as amostras repetiram o mesmo processo anterior de pirólise mas chegando a 600°C de aquecimento, permanecendo nesta temperatura por 3 h. Também foi preparado um carvão sem agente ativante para controle.

Por fim as amostras passaram por uma lavagem com água deionizada para remover sais e excesso de KOH e depois foram secas a 105 °C. As amostras foram nomeadas de CA-K1, CA-K2, CA-K3 e CA-KS.

As amostras foram submetidas a diversas caracterizações em análise termogravimétrica, espectrometria, caracterização textural, espectroscopia e dessorção termoprogramada.

Os testes de adsorção foram realizados por análise termogravimétrica (*Shimadzu® DTG-60H*). As amostras de carvão ativado foram aquecidas com razão de 3 °C min⁻¹ até 200 °C sob um fluxo constante de nitrogênio (100 mL min⁻¹) para remover umidade e gases adsorvidos. Em seguida, o sistema foi resfriado e a vazão de N₂ foi reduzida a 50 mL min⁻¹ e inserida 50 mL min⁻¹ do CO₂. Por fim o gás foi modificado de volta aos 100 mL min⁻¹ de N₂ e a amostra foi novamente aquecida até 150°C para promover a dessorção do CO₂.

Para analisar a influência da temperatura e da concentração na adsorção de CO₂ foram feitos testes nas mesmas condições descritas anteriormente, mas variando a razão de CO₂:N₂ obtendo 10, 20 e 50% de CO₂. Em cada concentração o experimento variou a temperatura em 25, 40, 50, 75, 100 e 150 °C, permanecendo 30min em cada temperatura para garantir o equilíbrio térmico.

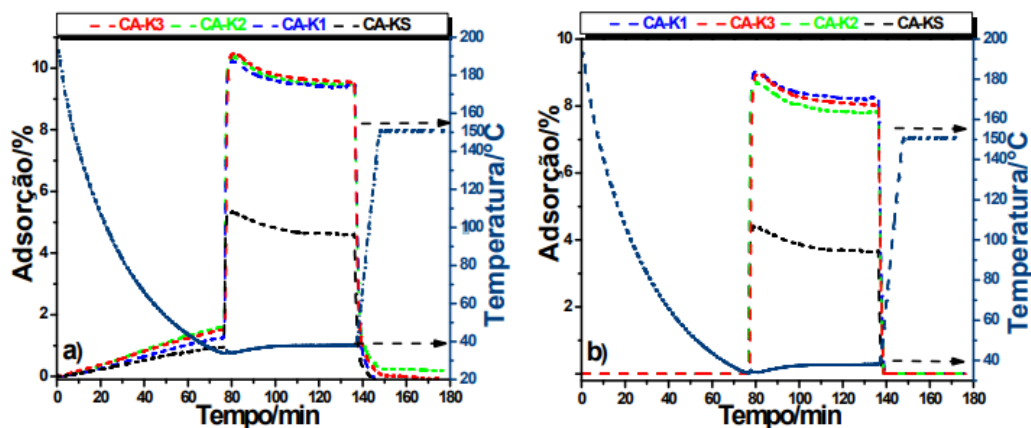
O cálculo de porcentagem de captura de CO₂ foi realizado segundo a equação 5.11.

$$\text{Captura de CO}_2 (\%) = \left(\frac{m \cdot 100}{m_{i(200^\circ\text{C})}} \right) * 100 \quad (5.11)$$

sendo $m_{i200^\circ\text{C}}$ a massa a 200°C e m a massa após o equilíbrio em cada patamar de temperatura. Testes em branco foram realizados para evitar grandes flutuações de massa, ou por resíduos do equipamento ou pela variação na vazão dos gases utilizados.

A capacidade de adsorção de CO₂ dos carvões ativados a partir do ECM foi determinada por TG a 40 °C. Houve um aumento de massa relacionado a uma adsorção de nitrogênio durante o resfriamento até 40 °C, momento em que foi introduzido o CO₂. Nesse caso a amostra CA-KS teve a menor capacidade de adsorção. Como não houve grandes variações entre as outras amostras é possível concluir que a variação da razão mássica KOH/BP não influenciou muito o resultado.

Figura 23 - Adsorção de CO₂ sobre os carvões ativados a 40°C



Nota: Condições: massa = 10mg, razão de aquecimento = 3°C/min, vazão de gás de arraste (50% CO₂ + 50% N₂) = 100 mL/min

Fonte: (ANDRADE, 2020)

Tabela 11 - Capacidade de adsorção de CO₂ nos carvões ativados a 40°C

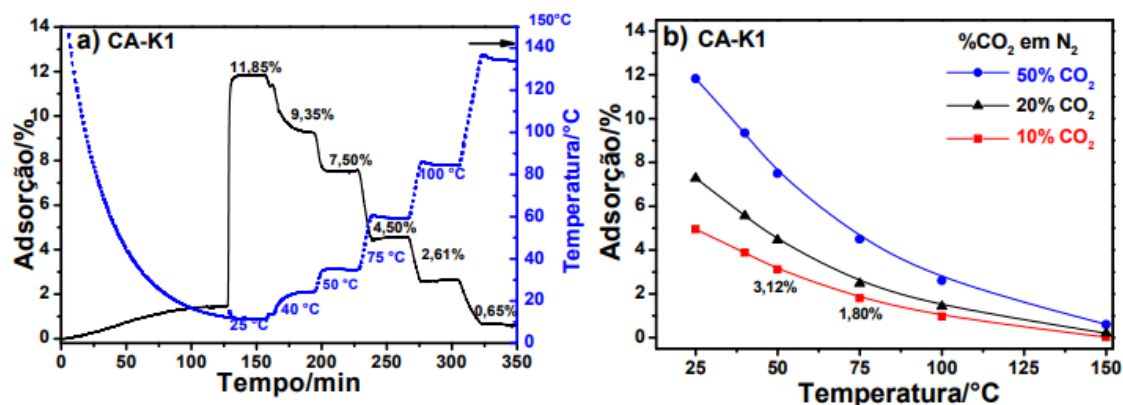
Carvões	N ₂ (%)	N ₂ +CO ₂ (%)	CO ₂ (%)
CA-K1	1,19	9,42	8,23
CA-K2	1,64	9,47	7,86
CA-K3	1,52	9,53	8,01
CA-KS	0,94	4,59	3,65

Fonte: (ANDRADE, 2020)

A amostra CA-K1, que obteve o melhor resultado, apresentou estreitos microporos na faixa de (0,7-1,0 nm) em alto volume segundo demais testes e, por isso, foi utilizado para outras investigações sobre a capacidade de adsorção variando a temperatura.

No primeiro teste foi observada uma menor adsorção com o aumento da temperatura, por ser uma reação de caráter exotérmico, coerente com outros estudos. Outro teste constatou que o aumento da concentração de CO₂ no fluxo também diminuiu a capacidade de adsorção devido a um aumento da pressão parcial do sistema.

Figura 24 - a) Equilíbrio de adsorção de CO₂ e b) Capacidade de adsorção de CO₂ em função da concentração e temperatura



Fonte: (ANDRADE, 2020)

Por fim, o estudo conseguiu desenvolver um adsorvente para CO₂ com estrutura microporosa heterogênea, com predominância de poro <1 nm com ativação química utilizando KOH. Foi constatado que uma pequena quantidade de KOH já é capaz de ativar quimicamente o carvão. Para finalizar o experimento entendendo a resistência do material foi feito um teste de adsorção-dessorção utilizando 10 ciclos a temperaturas moderadas (50 e 75 °C) e à pressão ambiente.

6. DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Os resultados apresentados a seguir consistem em uma compilação de dados referentes ao sequestro de CO₂ por meio de adsorção utilizando diversas biomassas residuais. A Tabela 12 sintetiza informações essenciais sobre diferentes tipos de biomassa, incluindo as condições específicas de pressão e temperatura sob as quais os experimentos foram realizados, bem como os valores de adsorção de CO₂ obtidos. Além disso, são fornecidas as respectivas referências, possibilitando uma análise comparativa e fundamentada dos resultados, contribuindo assim para o aprofundamento do estudo proposto.

A tabela 13 traz uma comparação de capacidade de adsorção de outros materiais adsorventes, como óxidos e minerais, para ser feita uma análise ainda mais precisa da eficiência do método.

Tabela 12 - Comparação entre potenciais biomassas como adsorventes de CO₂ segundo a literatura

Biomassa	Ativação	Condições (Pressão e Temperatura)	Adsorção CO₂	Referência
Bambu	KOH	0,3 P/P0 e 25°C	4,5 mmol/g	WEI et al., 2012
		0,3 P/P0 e 0°C	7 mmol/g	
Casca de romã	KOH	0,3 P/P0 e 25°C	4 mmol/g	SERAFIN et. al., 2017
		0,3 P/P0 e 0°C	6 mmol/g	
Pedaços de cenoura	KOH	0,3 P/P0 e 25°C	4,2 mmol/g	SERAFIN et. al., 2017
		0,3 P/P0 e 0°C	5,6 mmol/g	
Folha de samambaia	KOH	0,3 P/P0 e 25°C	4,1 mmol/g	SERAFIN et. al., 2017
		0,3 P/P0 e 0°C	4,5 mmol/g	
Resíduos palma	CaCl ₂	0,3 P/P0 e 0°C	5,7 mmol/g	VARGAS; GIRALDO; MORENO; PIRAJÁN, 2012
Casca de nozes	KOH	1 bar e 0°C	7,7 mmol/g	DENG et. al., 2014
		1 bar e 25°C	5 mmol/g	
		1 bar e 75°C	2,1 mmol/g	
Casca de semente de manga	H ₃ PO ₄	1 bar e 0°C	3,3 mmol/g	MUNUSAMYA et. al., 2015
		1 bar e 30°C	1,2 mmol/g	
Casca de Palma	KOH	1 bar e 0°C	6,3 mmol/g	ELLO et. al., 2013
		1 bar e 25°C	4,4 mmol/g	
Serragem	KOH	1 bar e 0°C	6,1 mmol/g	SEVILLA M. e FUERTES, 2011
		1 bar e 25°C	4,8 mmol/g	
Casca de arroz	KOH	1 bar e 0°C	6,2 mmol/g	LI e MA et. al., 2015
		1 bar e 25°C	3,7 mmol/g	
Resíduo de lignina	KOH	1 bar e 0°C	7,4 mmol/g	SANGCHOOM e MOKAYA, 2015
		1 bar e 25°C	4,6 mmol/g	
Casca do fruto da palma	KOH	1 bar e 0°C	5,2 mmol/g	PARSHETTI et. al., 2015
		1 bar e 25°C	3,7 mmol/g	
		1 bar e 50°C	2,3 mmol/g	
Gelatina	KOH	1 bar e 0°C	7,5 mmol/g	ALABADI et. al., 2015
		1 bar e 25°C	3,8 mmol/g	
Casca de amendoim	KOH	1 bar e 0°C	6,8 mmol/g	LI AND LI et. al., 2015
Casca de coco	CO ₂	1 bar e 0°C	5,6 mmol/g	ELLO et. al., 2013
		1 bar e 25°C	3,9 mmol/g	

Caroço de azeitona	CO ₂	1 bar e 25°C	2,4 mmol/g	PLAZA et. al., 2009
Algas	KOH	1 bar e 0°C	2,4 mmol/g	ZHANG et. al., 2012
		1 bar e 25°C	1,4 mmol/g	
Bambu granular	KOH	1 bar e 0°C	7 mmol/g	WEI et. al., 2012
		1 bar e 25°C	4,5 mmol/g	
Casca de madeira	NaOH	1 bar e 25°C	3,6 mmol/g	DOBELE et. al., 2012
Casca cupuaçu	KOH	0,3 P/P0 e 25°C	4,4 mmol/g	CRUZ JUNIOR et. al., 2019
		0,3 P/P0 e 0°C	7,8 mmol/g	
Casca de coco	KOH	3 bar e 25°C / atmosfera não inerte	1,28 mmol/g	ZAGNI ABI CHEDID e ZANONE et. al., 2022
Caroço de Cajá	KOH	Patm e 40°C	6,3% de massa de CO ₂	FIUZA JUNIOR et. al., 2021
Casca de ovo	-	Patm e 25°C	2,1 mmol/g / 9,10% de massa de CO ₂	RIBEIRO et. al., 2020
Caroço de manga	KOH	Patm e 40°C	8,23% de massa de CO ₂	ANDRADE et. al., 2020

Fonte: elaborado pelo autor

Tabela 13 - Comparação entre outros materiais adsorventes (alumina, zeólita, Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL), dolomita e óxidos metálicos)

Amostra	Condições	Capacidade de adsorção		Referência
		de CO ₂		
		(mg g ⁻¹)	(mmol g ⁻¹)	
Alumina Pura	35 °C, 8 bar	97.74	-	(Mohammad <i>et al.</i> , 2019)
30NaOH-AA	20 °C, 6 bar	146.70	-	(Mohammad <i>et al.</i> , 2019)
30KOH-AA	20 °C, 6 bar	130.84	-	(Mohammad <i>et al.</i> , 2019)
Alumina	25 °C, 1 atm	108.6	2.47	Este trabalho
Alusyn	25 °C, 1 atm	130.0	2.95	Este trabalho
MgO–Al ₂ O ₃	120 °C, 1 atm	-	1.47	(F. Wang <i>et al.</i> , 2016)
Zeólita Y	25 °C, 1 atm	96.0	2.18	Este trabalho
Zeolite 13X	35 °C, 1 bar	-	3.5	(Minelli <i>et al.</i> , 2018)
HDL	25 °C, 1 atm	124.1	2.82	Este trabalho
HDL-C	25 °C, 1 atm	159.1	3.61	Este trabalho
MgAl-LDH	25 °C, 1 atm	-	0.97	(Sakr <i>et al.</i> , 2018)
MgZn(75:25)Al-HDL	25 °C, 1 atm	-	2.89	(Sakr <i>et al.</i> , 2018)
ZnO	25 °C, 1 atm	67.6	1.54	Este trabalho
Dolomita	25 °C, 1 atm	108.1	2.46	Este trabalho
Dolomita-C	25 °C, 1 atm	112.3	2.55	Este trabalho

Fonte: (GOUVEIA, 2020)

6.1 Eficiência do Método de Adsorção com Biomassas Residuais

Atualmente não existe um modelo único e padronizado globalmente para a adsorção de CO₂, uma vez que essa tecnologia pode variar conforme a aplicação, o tipo de adsorvente utilizado (zeólitas, carvão ativado, alumina, sílicas), e as condições operacionais como temperatura, pressão, fluxo de gás, entre outros. Como não há um modelo padrão, a comparação será feita com outros modelos de referência. Na Tabela 12 há a exibição de diversos resultados encontrados na literatura que utilizaram biomassas como o adsorvente para capturar CO₂ e na Tabela 13 tem resultados utilizando outros tipos de adsorventes (alumina, zeólita, Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL), dolomita e óxidos metálicos).

Os resultados obtidos neste estudo demonstram que o método de adsorção utilizando biomassas residuais é sim eficaz na captura de CO₂. Diversas biomassas apresentaram altas capacidades de adsorção de CO₂, variando conforme suas propriedades físicas e os métodos de ativação utilizados. Por exemplo, a casca de

cupuaçu mostrou uma capacidade de adsorção variando entre 3,8 a 4,4 mmol/g a 25 °C e 6,1 a 7,8 mmol/g a 0 °C, o que é comparável ou até superior a outras biomassas amplamente estudadas na literatura, como a casca de coco e o bagaço de cana e superior a demais amostras de adsorventes. Outro material promissor foi o bagaço de cana de açúcar que apresentou uma capacidade de adsorção de 3,29 mmol de CO₂ por grama de carvão ativado. Esses resultados, junto com os demais estudos apresentados na Tabela 12, indicam a viabilidade de utilizar resíduos agrícolas como adsorventes de CO₂, promovendo uma solução sustentável para a captura de gases de efeito estufa.

É observado pelos resultados da Tabela 12 que condições especiais de temperatura e pressão corroboram para um aumento na eficiência do processo. Utilizando a casca de cupuaçu como exemplo, o resultado em 0 °C é quase duas vezes maior que em condições de temperatura ambiente. Outro estudo interessante, o de bagaço de cana e casca de coco mostra que a atmosfera não inerte pode prejudicar a seletividade do material adsorvente e apresentar menor capacidade para sequestro do CO₂. Esses dados revelam mais uma característica desse processo, que funciona mesmo em condições pouco controladas, como a casca de ovo que não tinha aparatos sofisticados e nem atmosfera controlada, porém para conseguir resultados mais satisfatórios, o ideal seria apresentar controle térmico e atmosférico da operação.

Quando compara-se a utilização de biomassas residuais em relação a outros tipos de adsorventes, deve ser levado em consideração as vantagens e desvantagens de cada um. A biomassa requer processo de carbonização e ativação para aumentar sua eficiência de adsorção, o que pode aumentar o custo operacional, porém sua aquisição é muito menos custosa que outros exemplos. Zeólitas, aluminas e óxidos metálicos podem ter um custo significativamente maior por tonelada em comparação com a biomassa, especialmente se for necessária alta pureza, porém podem ser mais eficazes em larga escala dependendo da quantidade de material necessário para o processo. Deve ser avaliado caso a caso.

A escolha dos artigos para comparação foi baseada na confiabilidade dos dados, na escolha dos métodos de preparação e no detalhamento dos resultados. Quando comparamos os estudos apresentados neste trabalho com outros da

literatura é possível notar que dentro da faixa de temperatura ambiente todos apresentam em média o mesmo resultado, destacando-se um ou outro. Porém os melhores resultados são apresentados diante de condições controladas de temperatura e pressão, fatores que demandam mais energia, encarecem o processo, porém conferem resultados extremamente vantajosos no ponto de vista ambiental, pela quantidade de CO₂ retirada e pela geração de valor de resíduos sólidos orgânicos que costumam ser utilizados para produtos de pouco valor agregado.

6.2 Eficácia do Método de Ativação do Carvão

O método de ativação do carvão é um fator determinante para a eficácia da adsorção de CO₂. O uso de agentes ativantes como KOH, H₃PO₄ e CO₂ demonstrou influenciar significativamente as propriedades texturais dos carvões ativados. A ativação química com KOH, por exemplo, resultou em uma área de superfície específica significativamente maior e um volume de microporos otimizado, aumentando assim a capacidade de adsorção de CO₂. Estudos indicam que a ativação com KOH pode aumentar a área de superfície específica para valores superiores a 2000 m²/g, com um volume de microporos considerável.

Segundo os estudos apresentados acima, a ativação com H₃PO₄, apesar de criar uma estrutura mesoporosa, mostrou-se menos eficaz para a adsorção de CO₂ quando comparada com a ativação com KOH. No entanto, a ativação com H₃PO₄ pode ser vantajosa para outros tipos de adsorção que beneficiam de maiores diâmetros de poros. A ativação com CO₂, por outro lado, oferece uma alternativa mais ecológica, embora os resultados de adsorção de CO₂ sejam inferiores em comparação com a ativação química.

Também é possível fazer uma correlação com a temperatura durante o processo de ativação do carvão. A ativação química com KOH, realizada a altas temperaturas, resultou em carvões com estruturas altamente microporosas, ideais para a captura eficiente de CO₂. Esses resultados são consistentes com a literatura, que aponta que a temperatura de ativação promove a remoção de voláteis, aumentando a área de superfície e expondo mais sítios ativos para a adsorção de CO₂.

A relação entre temperatura e ativação também é crítica na escolha da biomassa residual a ser utilizada. Biomassas que, quando ativadas a altas temperaturas, demonstram maior eficiência na adsorção de CO₂, são preferíveis, pois oferecem uma estrutura microporosa robusta capaz de capturar maiores quantidades de CO₂. Esse comportamento foi observado na casca de cupuaçu e no bagaço de cana, que, quando ativados adequadamente, apresentaram desempenhos superiores comparados a outras biomassas.

Além disso, é importante considerar o impacto ambiental e econômico das condições de ativação. A utilização de temperaturas elevadas e agentes ativantes como o KOH, embora eficaz, deve ser equilibrada com a viabilidade prática e os custos envolvidos, bem como os possíveis efeitos ambientais associados ao uso de produtos químicos durante a ativação.

6.3 Impactos econômicos, sociais e ambientais

Os resultados deste estudo apresentam importantes implicações práticas, sugerindo que resíduos agrícolas, anteriormente descartados ou utilizados para a produção de ração animal, podem ser convertidos em materiais de alto valor agregado, voltados para a captura de CO₂. Essa conversão não só contribui para a mitigação das mudanças climáticas, como também promove a valorização econômica desses resíduos, reforçando práticas sustentáveis.

Do ponto de vista econômico, a utilização de biomassa residual como adsorvente destaca-se por seu baixo custo, uma vez que é mais acessível do que investir em materiais adsorventes especializados. A biomassa residual é comumente encontrada em grande quantidade e a um custo relativamente baixo, tornando-se uma solução viável. Além disso, o desenvolvimento de tecnologias e processos que utilizam essa biomassa tem o potencial de impulsionar a economia local, especialmente em áreas rurais e industriais, gerando empregos nas etapas de coleta, processamento e conversão desses materiais. Outro aspecto relevante são os incentivos econômicos, como os créditos de carbono e subsídios governamentais, que podem promover o uso dessa tecnologia, tornando o processo de captura de CO₂ ainda mais favorável financeiramente. No entanto, é importante considerar que o custo do processo em larga escala ainda pode ser elevado, devido

à necessidade de equipamentos especializados e ao consumo energético exigido nas fases de carbonização e ativação da biomassa.

Sob a ótica social, o uso de biomassa residual apresenta benefícios significativos. Em primeiro lugar, não interfere diretamente na produção de alimentos, diferentemente de outras fontes de biomassa, como o milho utilizado para a produção de etanol, o que contribui para a segurança alimentar. Em segundo lugar, a aplicação dessa tecnologia pode gerar impactos positivos em termos de equidade social, beneficiando comunidades economicamente desfavorecidas, especialmente em regiões onde a biomassa residual é abundante, criando novas oportunidades econômicas e reduzindo a dependência de combustíveis fósseis.

No âmbito ambiental, os impactos também são expressivos. O principal benefício é a redução do CO₂ da atmosfera, contribuindo diretamente para a mitigação das mudanças climáticas. Segundo relatório do do Conselho Consultivo de Crise Climática (CCAG), mesmo que os países alcancem a meta de zero emissões de gases de efeito estufa até meados do século, isso não mitigará os efeitos dos gases já presentes na atmosfera, onde as concentrações de CO₂ podem atingir 540 partes por milhão (O GLOBO, 2021). Portanto qualquer ação que retire carbono da atmosfera e não apenas reduza sua emissão é a saída para que o planeta sobreviva a essa emergência global.

A biomassa pode ser considerada uma fonte de carbono neutra, dado que o CO₂ capturado pode ser naturalmente reciclado. Além disso, o uso de resíduos agrícolas, florestais ou industriais como matéria-prima para captura de CO₂ ajuda a minimizar o descarte inadequado de resíduos, reduzindo o impacto ambiental associado. Embora a conversão de biomassa em ração animal ou adubo, outras alternativas para reutilização do resíduo, sejam alternativas menos custosas, essas práticas não geram tanto valor quanto o uso para captura de CO₂. Contudo, deve-se atentar para o alto consumo energético requerido nos processos de carbonização e ativação, que pode ser um fator limitante para a adoção dessa tecnologia em larga escala.

Dessa forma, a transformação de resíduos agrícolas em materiais capazes de capturar CO₂ emerge como uma solução promissora, tanto do ponto de vista econômico quanto social e ambiental, ainda que o desafio dos custos energéticos precise ser cuidadosamente analisado em cada caso, antes de sua implementação.

7. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos confirmam a viabilidade do uso de biomassas residuais para a captura de CO₂, com algumas biomassas apresentando desempenhos bem satisfatórios quando comparadas a outras da literatura, como a Casca de Cupuaçu, mencionada acima, apresentando um grau de adsorção de e 6,1 a 7,8 mmol/g a 0°C, sendo superior a todas as demais biomassas comparadas. A própria variedade de resultados, biomassas e modos de preparo do carvão ativado demonstram que o método já é conhecido, muito explorado e adaptável a diversos parâmetros.

A eficiência do método de ativação do carvão, especialmente com KOH, destaca-se como um fator crucial para a maximização da capacidade de adsorção. Responsável por aumentar a área superficial (aumento da quantidade de microporos e mesoporos na estrutura do carvão), introduzir grupos funcionais superficiais, como oxigênio e potássio que interagem quimicamente com o CO₂ e criar uma estrutura química estável capaz de passar por diversos ciclos de adsorção e dessorção.

Os resultados da pesquisa fornecem uma confirmação detalhada da influência dos parâmetros de ativação sobre as propriedades do carvão ativado, concordando com o fato de que o carvão após seu preparo torna-se muito mais eficiente para adsorver CO₂.

O uso de biomassa residual para a captura de CO₂ atmosférico mostrou-se, portanto, vantajoso e eficaz. Apresenta benefícios econômicos, sociais e ambientais significativos, mas deve ser levado em consideração seus desafios. A viabilidade e os impactos dependem do contexto local, da disponibilidade de biomassa, do desenvolvimento tecnológico e das políticas de incentivo. A implementação bem sucedida requer uma abordagem integrada, que considere todos esses fatores para maximizar os benefícios, minimizando os riscos e o custo.

8. Sugestão para pesquisas futuras

Pesquisas futuras podem explorar a otimização dos processos de ativação, buscando métodos mais ecológicos e economicamente viáveis. Além disso, estudos sobre a durabilidade e regenerabilidade dos carvões ativados são essenciais para avaliar a viabilidade a longo prazo desses materiais e ser feita uma correlação entre a quantidade de biomassa residual utilizada e a quantidade de CO₂ adsorvido durante um período de tempo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, José Eustáquio Diniz. **A humanidade nunca viu tanta concentração de CO₂ na atmosfera.** Ecodebate, 15 mar. 2023. Disponível em: <https://www.ecodebate.com.br/2023/03/15/a-humanidade-nunca-viu-tanta-concentracao-de-co2-na-atmosfera/>. Acesso em: 22 out. 2024

ANDRADE, Robson Carlos de. **Carvões ativados derivados de caroços de manga (Mangífera Indica L) para a captura de CO₂ e compostos orgânicos voláteis (COVs).** 2020. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2020. Disponível em: <https://repositorio.ufba.br/handle/ri/27503>. Acesso em: 22 out. 2024

ATANES, E. **Adsorption of SO₂ onto waste cork powder-derived activated carbons.** *Chemical Engineering Journal*, v. 211-212, p. 60-67, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.043>. Acesso em: 25 abr. 2024.

BENTSEN, N. S.; FELBY, C. **Technical potentials of biomass for energy services from current agriculture and forestry in selected countries in Europe.** The Americas and Asia. *Forest & Landscape*, University of Copenhagen, 2010. 31 p. (Working Papers / Forest & Landscape; n. 55). Acesso em: 22 out. 2024

BOEHM, Sophie; SCHUMER, Clea. **10 conclusões do Relatório do IPCC sobre Mudanças Climáticas de 2023.** *WRI Brasil*, 24 mar. 2023. Disponível em: <https://www.wribrasil.org.br/noticias/10-conclusoes-do-relatorio-do-ipcc-sobre-mudancas-climaticas-de-2023>. Acesso em: 12 jan. 2024.

CETESB. **Gases do efeito estufa.** Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/proclima/gases-do-efeito-estufa/>. Acesso em: 30 set. 2023

CRUZ JUNIOR, Orlando Ferreira. **Carvões ativados a partir de resíduos de biomassa de espécies amazônicas utilizando diferentes processos de carbonização para armazenamento de gases.** 2019. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019. Disponível em: https://bdtd.ibict.br/vufind/Record/UFSC_e04e88796dda1d224e70e233ade96147. Acesso em: 03 nov. 2024

DAL MOLIN, Giorgio. **Brasileiros dão um jeito de transformar caroço de manga em plástico.** Gazeta do Povo, 27 jun. 2021. Disponível em: <https://www.gazetadopovo.com.br/agronegocio/agricultura/fruticultura/brasileiros-dao-um-jeito-de-transformar-caroco-de-manga-em-plastico-delez0mvj6a3qickkshba492f/>. Acesso em: 16 mar. 2024

EMBRAPA. **Outras utilidades da casca de coco.** Disponível em: <https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/cultivos/coco/pos-producao/coprodutos/casca-fibras-e-po-/outras-utilidades-da-casca-de-coco>. Acesso em: 16 mar. 2024

EMBRAPA. **Cientistas desenvolvem plástico do caroço de manga por meio de nanotecnologia.** Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/29754556/cientistas-desenvolvem-plastico-do-caroco-de-manga-por-meio-de-nanotecnologia>. Acesso em: 16 mar. 2024

FECHE, Sarah. **Qual a relação do CO₂ com o aquecimento global?** Ecodebate, 20 maio 2022. Disponível em: <https://www.ecodebate.com.br/2022/05/20/qual-a-relacao-do-co2-com-o-aquecimento-global/#:~:text=%C3%80%20medida%20que%20o%20CO2,para%20o%20efeito%20estufa>. Acesso em: 03 nov. 2023

FIUZA JUNIOR, R. A. **Estudo de adsorção de poluentes em biomassa residual.** Salvador: Universidade Federal da Bahia, 2021. Disponível em: https://repositorio.ufba.br/bitstream/ri/26187/1/Tese_Raildo%20Alves%20Fiuza-Junior.pdf. Acesso em: 12 jan. 2024

GEONOVA. **Entendendo as causas do efeito estufa.** Disponível em: <https://geoinova.com.br/entendendo-as-causas-do-efeito-estufa/>. Acesso em: 13 abr. 2024

IHU. **A humanidade nunca viu tanta concentração de CO₂ na atmosfera.** Disponível em: <https://www.ihu.unisinos.br/categorias/627015-a-humanidade-nunca-viu-tanta-conce>

ntracao-de-co2-na-atmosfera-artigo-de-jose-eustaquio-diniz-alves. Acesso em: 03 nov. 2023

INPE. **Perguntas e respostas: A Terra está esquentando?** Disponível em: <http://www.inpe.br/faq/index.php?pai=9#:~:text=A%20partir%20do%20final%20do,cli ma%20est%C3%A1%20de%20fato%20mudando>. Acesso em: 3 nov. 2023.

JARONIEC, M. **Coconut shell-based microporous carbons for CO₂ capture**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 379, p. 306-313, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181113003442>. Acesso em: 13 abr. 2024.

LEE, Seul-Yi; PARK, Soo-Jin. Determination of the optimal pore size for improved CO₂ adsorption in activated carbon fibers. **Journal of Catalysis**, v. 292, p. 167-174, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021979712010272?via%3Dihub>. Acesso em: 12 jan. 2024

LICKS, Letícia Azambuja dos Santos. **Avaliação do processo de captura de dióxido de carbono por absorção química visando a aplicação em termelétricas a carvão no Brasil**. 2020. 135 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020. Disponível em: <https://tede2.pucrs.br/tede2/bitstream/tede/3116/1/401642.pdf>. Acesso em: 12 jan. 2024

LUO, X.; WANG, Z.; DENG, J.; DENG, C.; WANG, X.; WANG, C.; WEI, Z. **Porous activated carbons derived from waste sugarcane bagasse for CO₂ adsorption**. *Chemical Engineering Journal*, v. 389, p. 124403, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894719321461>. Acesso em: 13 abr. 2024.

MARASCA, N. **Estudo de adsorção de poluentes em biomassa**. Palmas: Universidade Federal do Tocantins, 2020. Disponível em: <https://repositorio.uft.edu.br/bitstream/11612/3577/1/Nicole%20Marasca%20-%20Disser ta%c3%a7%c3%a3o.pdf>. Acesso em: 11 nov. 2023

NASCIMENTO, R. F. D. A aplicação de biochar para adsorção de poluentes em sistemas aquáticos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 623-641, 2013. Disponível em: <https://rvq-sub.s bq.org.br/index.php/rvq/article/view/4442/960>. Acesso em: 13 nov. 2023

NASCIMENTO, R. F. D. A aplicação de biochar para adsorção de poluentes em sistemas aquáticos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 623-641, 2013. Disponível em: <https://rvq-sub.s bq.org.br/index.php/rvq/article/view/4442/960>. Acesso em: 14 jan. 2024

NASCIMENTO, R. F. D. **Adsorção de poluentes em biochar: análise do potencial de aplicação**. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2014. Disponível em: https://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014_liv_rfdnascimento.pdf. Acesso em: 14 jan. 2024

NASCIMENTO, R. F. D. **Tese de mestrado sobre adsorção de poluentes**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2019. Disponível em: <https://www.google.com/url?q=https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/206057/PCEM0483-T.pdf?sequence%3D-1%26isAllowed%3Dy&sa=D&source=docs&ust=1713399842570792&usg=AOvVaw2KMkAM72tiHmSQw7UIPx2p>. Acesso em: 14 jan. 2024

NATURALTEC. **Propriedades e especificações do carvão ativado em sua ficha técnica**. Disponível em: <https://naturaltec.com.br/carvao-ativado-ficha-tecnica/>. Acesso em: 28 jan. 2024

OBSERVATÓRIO DO CLIMA. **Análise das emissões de gases de efeito estufa e suas implicações para as metas climáticas do Brasil**. Disponível em: <https://energiaeambiente.org.br/wp-content/uploads/2023/04/SEEG-10-anos-v5.pdf>. Acesso em: 29 jan. 2024

OVO SITE. **Casca de ovo como fertilizante ecológico**. Disponível em: <https://ovosite.com.br/casca-de-ovo-e-base-para-fertilizante-ecologico-mais-eficiente-que-convencionais-2/>. Acesso em: 22 jun. 2024

PRPG. **Tecnologia une biomassa de cana com captura e armazenamento de carbono**. Disponível em:

<https://prpg.unicamp.br/noticias/tecnologia-une-biomassa-de-cana-com-captura-e-ar-mazenamento-de-carbono/>. Acesso em: 30 mai. 2024

PUCRIO. **Estudo sobre adsorção em biomassa residual**. Disponível em: https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/12309/12309_2.PDF. Acesso em: 04 fev. 2024

REVISTA PESQUISA. **Propriedades do bagaço da cana-de-açúcar**. Disponível em: <https://revistapesquisa.fapesp.br/propriedades-do-bagaco-da-cana-de-acucar/>. Acesso em: 04 fev. 2024

RIBEIRO, Isabela da Costa. **Avaliação do potencial de captura de CO₂ por absorvente alternativo derivado da casca de ovo**. 2020. 85 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020. Disponível em: <https://pantheon.ufrj.br/bitstream/11422/13219/1/ICRibeiro.pdf>. Acesso em: 05 fev. 2024

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. 1. ed. New York: John Wiley & Sons, 1984. Capítulos 2 e 3.

SANTOS, Sueli de Fátima de Oliveira Miranda; HATAKEYAMA, Kazuo. **Processo sustentável de produção de carvão vegetal quanto aos aspectos: ambiental, econômico, social e cultural**. Produção, [S.l.], v. 30, n. 2, p. 168-182, 2020. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/prod/a/gcrKw6mY3TfDRxSZ9kKHDp/?lang=pt>. Acesso em: 30 nov. 2023

STANHAM VANRELL, Enrique H. **Aquecimento Global: Estudo Bibliográfico das Tecnologias de Captura de CO₂**. 2017. 114 f. Trabalho de Diplomação (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/150696/001009373.pdf?sequence=1#:~:text=As%20principais%20tecnologias%20de%20captura,por%20membranas%20e%20a%20criogenia>. Acesso em: 30 nov. 2023

THOMMES, Matthias *et al.* **Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution**. Pure and Applied

Chemistry, v. 86, n. 5, p. 1051-1069, 2014. Disponível em:
<https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/pac-2014-1117/html>. D

TRIPATHI, N.; HILLS, C. D.; SINGH, R. S.; ATKINSON, C. J. **Biomass waste utilization in low-carbon products: harnessing a major potential resource.** Nature NPJ / Climate and Atmospheric Science, n. 35, 2019.

UNIT. **Entenda o que são créditos de carbono.** Disponível em:
<https://pe.unit.br/blog/noticias/entenda-o-que-sao-creditos-de-carbono/#:~:text=De%20acordo%20com%20a%20Ag%C3%Aancia,o%20mais%20quente%20da%20hist%C3%B3ria>. Acesso em: 13 nov. 2023.

VAZ, R. G. M. **Aproveitamento de Resíduos Agroindustriais.** Embrapa Agroindústria Tropical, 2022. Disponível em:
<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/1126255/1/S-VAZ-Aproveitamento-de-residuos-agroindustriais.pdf>. Acesso em: 29 jan. 2024

WWF Brasil. **Mudanças Climáticas.** Disponível em:
https://www.wwf.org.br/natureza_brasileira/reducao_de_impactos2/clima/mudancas_climaticas2/. Acesso em: 29 ago. 2024. Acesso em: 14 dez. 2023.

ZAGNI ABI CHEDID, Gabriel Tanios Fanganiello; ZANONE, Armando. **Produção de carvão ativado a partir de bagaço de cana-de-açúcar e casca de coco.** [S.l.], [s.d.]. Disponível em: <https://maua.br/files/chedid-zanone-1670869486.pdf>. Acesso em: 14 nov. 2023

ZHAO , Y. **Superior Capture of CO₂ Achieved by Introducing Extra-framework Cations into N-doped Microporous Carbon.** *Chemistry of Materials*, v. 24, p. 4725–4734, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/cm303072n>. Acesso em: 25 abr. 2024.

BHATTA, L. K. G. **A review of recent developments in the mesoporous activated carbon for its application in adsorption of pollutants.** *Journal of Cleaner Production*, v. 70, p. 1-14, 2014. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652614013560?via%3Dihub>. Acesso em: 03 set. 2024.

GOUVEIA, L. G. T.. **Avaliação de materiais adsorventes com diferentes propriedades para a captura de CO₂**. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020. Acesso em: 03 set 2024.

O GLOBO. **Zerar emissões de gases de efeito estufa até 2050 é tarde demais para evitar desastre global, diz relatório**. O Globo, 18 ago. 2021. Disponível em: <https://oglobo.globo.com/um-so-planeta/zerar-emissoes-de-gases-de-efeito-estufa-at-e-2050-tarde-demais-para-evitar-desastre-global-diz-relatorio-25172000>. Acesso em: 24 out. 2024.