

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Avaliação de materiais adsorventes com diferentes
propriedades para a captura de CO₂**

Dissertação de Mestrado

Lucas Gabriel Teixeira Gouveia

Porto Alegre – RS

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Avaliação de materiais adsorventes com diferentes
propriedades para a captura de CO₂**

Lucas Gabriel Teixeira Gouveia

Dissertação de mestrado apresentada
como requisito parcial para obtenção do
título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Prof. Dr^a. Mariliz Gutterres

Prof. Dr. Oscar William Perez-
Lopez

Coorientadora: Prof. Dr^a. Caroline Borges
Agustini

Porto Alegre – RS

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação
“*Avaliação de materiais adsorventes com diferentes propriedades
para a captura de CO₂*” elaborada por Lucas Gabriel Teixeira
Gouveia, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre
em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr^a Carla Sirtori

Dr^a Dirléia dos Santos Lima

Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto

Prof. Dr. Marcio Schwaab

À surpreendente Porto Alegre

*Viver é acalentar sonhos e esperanças,
fazendo da fé a nossa inspiração maior.*

*É buscar nas pequenas coisas,
um grande motivo para ser feliz!*

Mário Quintana

Resumo

Devido aos problemas ambientais decorrentes dos gases do efeito estufa, reduzir as emissões de CO₂ tornou-se mundialmente o objetivo e foco em pesquisa comum. As alternativas abordadas atualmente baseiam-se na substituição por fontes energéticas renováveis em lugar da queima de combustíveis fósseis e a captura e armazenamento de carbono dos gases de exaustão na pós-combustão antes de sua emissão a atmosfera. Neste trabalho, foi avaliado o desempenho de materiais com diferentes propriedades superficiais obtidos comercialmente e sintetizados em laboratório como adsorventes para a remoção de CO₂ em sistema de leito fixo. As amostras foram caracterizadas por técnicas de TGA, DRX, TPD-CO₂, TPD-NH₃, e adsorção-dessorção de N₂. Os ensaios de adsorção foram realizados utilizando mistura gasosa de CO₂ e um gás de arraste (He ou N₂) à temperatura ambiente (25 °C) e pressão atmosférica (1 atm). Os melhores resultados foram encontrados para o hidróxido duplo lamelar calcinado com capacidade de 159 mg de CO₂/g de adsorvente devido à combinação de elevada área superficial específica e sítios básicos. Para as aluminas preparadas com diferentes níveis de lavagem, o melhor resultado foi obtido para a amostra não lavada (116 mg/g) em função da presença de sítios básicos fortes em sua superfície. Portanto, possível utilização dos materiais adsorventes como alternativa para a captura de CO₂ e conseqüentemente mitigação do efeito estufa.

Palavras chaves: CO₂, adsorção, captura e armazenamento de carbono (CCS)

Abstract

Due to the environmental problems arising from greenhouse gases, the reduction of CO₂ emissions has become the global goal and focus on common research. The alternatives currently addressed are based on changes by renewable energy sources rather than the burning of fossil fuels and the capture and storage of carbon from exhaust gases in post-combustion before their emission to the atmosphere. In this work, the performance of several materials with different surface properties obtained commercially or synthesized was evaluated as adsorbents for CO₂ removal in a fixed bed system. The samples were characterized by TGA, XRD, TPD-CO₂, TPD-NH₃, and N₂ adsorption-desorption techniques. Adsorption tests were performed using a gas mixture of CO₂ and carrier gas (N₂ or He) at room temperature and atmospheric pressure (25 °C and 1 atm). The best results were found for the calcined layered double hydroxide with capacity of 159 mg of CO₂/g of adsorbent due to combination between high specific surface area and basic sites. For alumina samples prepared with different wash levels, the best result was obtained for the unwashed sample (116 mg/g) due to the presence of strong basic sites in its surface. Therefore, it is possible to use adsorbent materials as an alternative to capture CO₂ and consequently mitigate the greenhouse effect.

Keywords: CO₂, adsorption, carbon capture and storage (CCS)

Lista de Figuras

Figura 1: Tecnologia de captura de CO ₂ pós-combustão.	21
Figura 2: Etapas da adsorção em sólidos porosos.	24
Figura 3: Isotermas de adsorção.	27
Figura 4: Tipos de Isotermas de adsorção.	28
Figura 5: Transferência de massa em Leito fixo.	30
Figura 6: Saturação do leito fixo e curva de ruptura.	32
Figura 7: Estrutura das zeólita faujasita (FAU).	35
Figura 8: Representação das camadas dos HDL e seus componentes.	38
Figura 9: Fluxograma da preparação por coprecipitação.	41
Figura 10: Aparato instrumental utilizado para a síntese das amostras de alumina.	42
Figura 11: Equipamento Multipropósito (SAMP3) e componentes. (1 e 3) controladores eletrônicos do gás inerte e de referência (He), (2) controlador eletrônico do CO ₂ , (4) reator em U, (5) Forno de aquecimento, (6) Trapp, (7) chave do TCD.	45
Figura 12: Rampas do ensaio de adsorção.	46
Figura 13: Diferença nas áreas de adsorção. A curva preta: o sinal de CO ₂ durante a adsorção, curva vermelha: o sinal de CO ₂ no material já saturado.	47
Figura 14: Sistema de adsorção pelo cromatógrafo gasoso. (1) válvulas dos cilindros, (2) medidores de vazão, (3) reator tubular, (4) forno elétrico aquecimento, (5) cromatógrafo gasoso.	48
Figura 15: Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ das amostras.	52
Figura 16: Análises termogravimétricas das amostras.	53
Figura 17: Difrátogramas de raios-X das amostras (A) zeólita Y e (B) ZnO.	55
Figura 18: Difrátogramas de raios-X da dolomita calcinada e sem calcinar.	56
Figura 19: Difrátogramas de raios-X do HDL calcinado e sem calcinar.	56
Figura 20: Difrátogramas de raios-X das aluminas comercial e sintetizada calcinadas.	57
Figura 21: Perfis de TPD-CO ₂ para o HDL e Dolomitas calcinada e sem calcinar.	58
Figura 22: Perfis de TPD-NH ₃ para a Zeólita Y, HDL-C e Alumina.	61

Figura 23: DRX das amostras não calcinadas. (A) todas as amostras, (B) amostras lavadas, (C) amostra não lavada.	62
Figura 24: DRX das amostras calcinadas. (A) todas as amostras, (B) apenas as lavadas, (C) AOL.....	63
Figura 25: TPD-NH ₃ das aluminas sintetizadas com diferentes lavagens.	64
Figura 26: TPD-CO ₂ das aluminas sintetizadas com diferentes lavagens.	66
Figura 27: Curva de ruptura para as amostras adotadas. Em (A) os materiais comerciais e (B) os materiais sintetizados.	70
Figura 28: Ensaio de adsorção de CO ₂ em AluSyn em diferentes temperaturas.....	74
Figura 29: Avaliação da ZTM e estabilidade de operação.	75

Lista de Tabelas

Tabela 1: Principais diferenças entre adsorção física e química.....	26
Tabela 2: Relação de Reagente e gases utilizados.	40
Tabela 3: Relação de amostras prontas.	40
Tabela 4: Propriedades superficiais das amostras.....	50
Tabela 5: Análises quantitativas das TPD-CO ₂	59
Tabela 6: Análises quantitativas das TPD-NH ₃	60
Tabela 7: Resultados de áreas superficiais e condutividades das aluminas com diferentes volumes de lavagem.....	61
Tabela 8: Resultados das deconvoluções de TPD-NH ₃ para as aluminas sintetizadas.....	65
Tabela 9: Resultados das deconvoluções de TPD-CO ₂ para as aluminas sintetizadas.....	67
Tabela 10: Resultados dos ensaios de adsorção no SAMP3.....	68
Tabela 11: Ensaios de adsorção para a zeólita Y.....	69
Tabela 12: capacidade de adsorção, área superficial e total de sítios básicos e ácidos de todas as amostras.....	71
Tabela 13: Comparativo entre o trabalho desenvolvido com encontrados na literatura.....	73
Tabela 14: Valores de adsorção a diferentes temperaturas.....	74
Tabela 15: Resultados das adsorções de CO ₂ pelas aluminas sintetizadas. ...	76

LISTA DE SÍMBOLOS

H_{sat}	Altura até saturação, eV
Å	Angstrom
C_{ads}	Capacidade de adsorção, mg g ⁻¹
C_a	Concentração de alimentação
C_d	Concentração no ponto de exaustão ou saturação
C_c	Concentração no ponto de ruptura
R	Constante dos gases, atm L (mol K) ⁻¹
y_o	Fração de entrada
y_s	Fração de saída
GT	Giga Toneladas
m	Massa, g
MWe	Mega Watt Ellectrical
µS	MicroSiemens
n	Número de mol, mol
P	Pressão, atm
T	Temperatura, K
t_{sat}	Tempo até saturação, s
t	Tempo de operação, min
Θ	Theta
ΔS	Varição da entropia, J mol ⁻¹ K ⁻¹
Q	Vazão de alimentação, mL min ⁻¹
V_{ads}	Volume de adsorvato removido, mL
V_{CO_2}	Volume de CO ₂ , mL
V_{in}	Volume total de CO ₂ alimentado

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AluSyn	Alumina Sintetizada
TGA	Análise Termogravimétrica
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BJH	Barrett, Joyner e Halenda
CCUS	Capture, Utilization and Storage of Carbon
CCS	Carbono Capture Storage
CSTR	Continuous Stirred-Tank Reactor
GC	Cromatógrafo Gasoso
TPD	Dessorção à Temperatura Programada
TCD	Detector de Condutividade Térmica
DEA	Dietanolamia
DRX	Difração de Raios-X
SAMP3	Equipamento Multipropósito
FAU	Faujasite
Syngas	Gás de Síntese
GHG	Greenhouse Gas
HDL	Hidróxidos Duplos Lamelares
IEA	International Energy Agency
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LACOURO	Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente
PROCAT	Laboratório de Processos Catalíticos
MEA	Monoetanolamina
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
pH	potencial Hidro
US	Ultra-Stable
ZTM	Zona de Transferência de Massa

Sumário

Resumo	5
Abstract	6
Lista de Figuras	7
Lista de Tabelas	9
LISTA DE SÍMBOLOS	10
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	11
1. Introdução	14
2.1 Objetivos específicos	16
3. Revisão Bibliográfica	17
3.1 Problemática ambiental	17
3.2 Tecnologias de captura de CO₂	18
3.2.1 <i>Pré-Combustão</i>	18
3.2.2 <i>Oxi-Combustão</i>	19
3.2.3 <i>Pós-Combustão</i>	19
3.3 Adsorção	23
3.3.1 <i>Quimissorção e Fisissorção</i>	25
3.3.2 <i>Isotermas de adsorção</i>	27
3.3.3 <i>Adsorção em leito fixo</i>	29
3.4 Materiais Adsorventes	34
3.4.1 <i>Zeólita Y</i>	35
3.4.2 <i>Alumina</i>	36
3.4.3 <i>Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL)</i>	37
3.4.4 <i>Óxidos Metálicos</i>	39
4. Materiais e Métodos	40
4.1 Reagentes	40
4.2 Preparação dos adsorventes sintetizados	41

4.3 Caracterizações dos materiais	43
4.3.1 <i>Análise Termogravimétrica (TGA/DTA)</i>	43
4.3.2 <i>Difração de raios-X (DRX)</i>	43
4.3.4 <i>Dessorção à Temperatura Programada (TPD)</i>	44
4.4 Ensaio de Adsorção de CO₂	44
4.4.1 <i>Adsorção com monitoramento contínuo de CO₂ por TCD</i>	44
4.4.2 <i>Adsorção de CO₂ com análise em linha por cromatografia a gás.</i> ...	48
5. Resultados e discussão	50
5.1 Caracterizações dos sólidos adsorventes	50
5.1.1 <i>Caracterização dos materiais adsorventes.</i>	50
5.1.2 <i>Caracterização das aluminas com diferentes lavagens</i>	61
5.2 Adsorção com monitoramento contínuo de CO₂ por TCD	67
5.3 Adsorção de CO₂ em linha por cromatografia a gás	69
5.3.1 <i>Resultados para as aluminas com diferentes lavagens</i>	69
5.3.2 <i>Resultados para as aluminas com diferentes lavagens</i>	76
6. Conclusões	78
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80

1. Introdução

As ações antropogênicas são responsáveis pela alta concentração de gases de efeito estufa (GHG) na atmosfera e seu crescimento nos últimos 200 anos (Aroonwilas e Veawab, 2004). Este aumento está associado à utilização de combustíveis fósseis (exemplo de carvão, óleos e gás natural) para produção de energia. Cerca de 86 % de toda a energia produzida mundialmente tem por base este recurso energético. Em 2016, aproximadamente 32,6 GT de CO₂ foram emitidos na atmosfera, proveniente apenas desse tipo de recurso energético. Dos gases formados na combustão, 75 % equivale a CO₂ e, devido à quantidade emitida, o dióxido de carbono é o principal gás responsável pelo efeito estufa, ou seja, pelo aquecimento global e mudanças climáticas (Ahmed *et al.*, 2016).

Para a geração de 500 MWe, uma planta de combustão de carvão em uma termoelétrica gera de 8.000 a 10.000 toneladas de CO₂ por dia enquanto uma de gás natural combinado com sistema de ciclos produz cerca de 4.000 toneladas de CO₂ por dia. A tendência é que estas fontes permaneçam como principais recursos energéticos no futuro próximo devido às questões econômicas e sociais que impedem o uso generalizado de energias nuclear e renováveis, de forma que permanecerá com fonte de emissão (N.Borhani e Wang, 2019; Tapia *et al.*, 2018). Como estratégia para redução, países europeus em acordos internacionais se comprometeram em reduzir até 2030, 40 % das emissões de carbono e alterar pelo menos 27 % de seus recursos energéticos para fontes de energia renováveis com melhor eficiência energética (Koytsoumpa *et al.*, 2018).

Segundo Williams *et al.* (2012), as principais medidas para reduzir as emissões de CO₂ incluem: melhorar a eficiência energética tanto por parte da oferta (geração eficiente de eletricidade) quanto pela demanda (uso eficiente e consciente de energia), utilização de fontes energéticas com baixa emissão de carbono (exemplo de eólica, nuclear e solar) como alternativa aos combustíveis fósseis e, por último, a captura do CO₂ proveniente da queima de combustíveis fósseis.

A captura e armazenamento de carbono (CCS, *carbono capture and storage*), e mais recentemente a sua utilização têm sido métodos práticos e atraentes para a redução da emissão de CO₂ à atmosfera, podendo contribuir com a redução de níveis em até 19 % até 2050 (Tapia *et al.*, 2018). Consideradas técnicas emergentes, as tecnologias de captura de carbono envolvem a remoção do CO₂ de gases industriais, transporte e injeção segura em reservatórios geológicos, podendo ocorrer em três categorias: pré-combustão, pós-combustão e oxi-combustão (Steven *et al.*, 2010).

Várias operações têm sido utilizados na etapa pós-combustão, entre eles separação por membrana, criogenia, biofixação, adsorção e, comercialmente mais utilizado, a absorção em meio líquido (Ben-Mansour *et al.*, 2016; Manyà *et al.*, 2018; Zhao *et al.*, 2014). Apesar dos bons rendimentos associados, a absorção utiliza em sua maioria compostos à base de amônia (monoetanolamina e dietanolamina) que apresentam desvantagens operacionais causadas pela interação da amônia com a superfície dos equipamentos, custos energéticos ou problemas ambientais. Como alternativa a esses problemas, a adsorção gás-sólido vem apresentando maior destaque nos últimos anos (Ahmed *et al.*, 2016; Gómez-Pozuelo *et al.*, 2019; Mohammad *et al.*, 2019; Mutyala *et al.*, 2019).

Com base no exposto, o presente trabalho de dissertação teve por objetivo estudar e avaliar materiais adsorventes obtidos na forma comercial e sintetizados em laboratório, com diferentes propriedades físicas ou químicas e avaliar o potencial destes materiais adsorventes para a captura de CO₂ em leito fixo.

2. Objetivos

Este trabalho tem por objetivo geral avaliar a capacidade de remoção do principal gás de efeito estufa, CO₂, em sistema contínuo a partir de materiais adsorventes obtidos de forma comercial e sintetizados em laboratório.

2.1 Objetivos específicos

Como objetivo específico deste trabalho:

- ✓ Avaliar a capacidade de remoção de cada material adsorvente utilizado;
- ✓ Compreender as características de cada material e a relação adsorvato/adsorvente a partir das interações superficiais, físico-químicas e avaliar sua relação de dependência;
- ✓ Avaliar eficiência das metodologias de adsorção de CO₂ adotadas: Adsorção com monitoramento contínuo de CO₂ por TCD e adsorção de CO₂ em linha por cromatografia a gás;
- ✓ Sintetizar e avaliar eficiência da alumina sintetizada com diferentes quantidades de água de filtração quanto a remoção de dióxido de carbono e influência nos resultados.

3. Revisão Bibliográfica

Este capítulo aborda os temas relacionados ao trabalho para uma boa compreensão e entendimento do material como um todo. Conceitos sobre as problemáticas ambientais, medidas para contorná-las e a discussão sobre sua remoção por processos convencionais são apresentados. Será também apresentada a fundamentação teórica e as características do processo de adsorção, uma abordagem sobre os materiais adsorventes utilizados na literatura e fixando principalmente na técnica de remoção por adsorção em leito fixo.

3.1 Problemática ambiental

O CO₂ é considerado o maior contribuinte antropogênico dos gases de efeito estufa (GHG, *greenhouse gas*) emitido na atmosfera, atingindo níveis alarmantes de 400 ppm em 2013 (Ben-Mansour *et al.*, 2016). Crescimento de 30 % com relação aos níveis encontrados no período pré-industrial e projeções apontam valores próximos a 550 ppm em 2050, mesmo que as emissões de CO₂ se estabilizem nas próximas quatro décadas (Wang *et al.*, 2011). Dentre as atividades humanas, a que mais contribui com os GHG é o setor de produção e o consumo energético resultante da oxidação do carbono na combustão de combustíveis fósseis (Wang *et al.*, 2017).

As emissões de CO₂ relacionadas à produção de energia diminuíram em 2019 em aproximadamente 33 GT, após dois anos consecutivos de aumento. Isto foi resultado das ações de investimento dos países desenvolvidos para troca do combustível fóssil por fontes renováveis (principalmente eólica e solar), do carvão por gás natural e maior produção de energia nuclear (IEA 2020).

Por causa da abundância em recursos hidroelétricos no Brasil, apenas 25 % da produção energética no país são oriundos da queima de combustíveis fósseis. Com menores emissões de GHG, conseqüentemente, há um menor foco em desenvolver pesquisas voltadas para tecnologias de captura e

armazenamento de carbono (CCS, *carbono capture storage*) (OECD e IEA, 2008). A CCS envolve um grupo de tecnologias com o objetivo principal de capturar o CO₂ proveniente de indústrias e recursos energéticos antes de entrarem na atmosfera, comprimindo e injetando este CO₂ com segurança em formações geológicas para armazenamento a longo prazo com o propósito de mitigar ou desacelerar o aquecimento global (Scibioh and Viswanathan, 2018).

De acordo com Hussin and Aroua (2020), a CCS poderá ser responsável pela remoção de 19 % de CO₂ produzido até 2050. Segundo estes autores, existem em todo mundo apenas 51 projetos que utilizam tal tecnologia: 19 em plena operação, 4 em construção e os demais em desenvolvimento. Em âmbito nacional, há apenas uma unidade existente pertencente à Petrobrás em Santos-SP (CCS, 2019). Como desvantagens, o uso da CCS necessita de elevado investimento de operação devido ao aumento em gastos energéticos na compressão do dióxido de carbono e troca dos materiais adsorventes. Uma alternativa encontrada tem sido a reutilização do gás capturado em novos processos industriais ou em etapas destes não apenas o armazenando. Esta estratégia é conhecida como captura, armazenamento e utilização de carbono (CCUS, *Capture, Utilization and Storage of Carbon*), reduzindo os custos recorrentes das estruturas de operação CCS (Li *et al.*, 2016; Tapia *et al.*, 2018).

3.2 Tecnologias de captura de CO₂

A captura de carbono pode ser realizada por três métodos diferentes (Pré-Combustão, Pós-Combustão e Oxi-Combustão) que se distinguem entre si com base no momento e forma em que é realizada a remoção.

3.2.1 Pré-Combustão

A captura de CO₂ na pré-combustão refere-se à separação do CO₂ do gás de síntese (syngas), o qual contém CO e H₂, antes da combustão em processos de produção de energia (Aghaie *et al.*, 2018). A pré-combustão está associada a reações de deslocamento gás-água para conversão de monóxido de carbono e água para dióxido de carbono e hidrogênio, na reforma ou

gaseificação do gás natural, Equação (1). O CO é então convertido em CO₂ criando uma mistura gasosa CO₂/H₂ da qual o CO₂ é então separado, Equação (2) (Koytsoumpa *et al.*, 2018; Modak e Jana, 2019). O H₂ remanescente é utilizado como recurso na produção de energia. O sistema de pré-combustão apresenta como desvantagem a baixa pressão parcial de CO₂ na vazão de saída dificultando a sua remoção, levando a um elevado custo e aplicação industrial limitada (Ben-Mansour *et al.*, 2016; Scibioh e Viswanathan, 2018).



3.2.2 Oxi-Combustão

Considerada uma tecnologia relativamente nova para a redução de emissões de CO₂, a oxi-combustão foi desenvolvida para produzir CO₂ com elevado grau de pureza (> 99%) a partir da recuperação de óleos. Ainda, devido às preocupações ambientais passou a ser utilizada em demais processos industriais (Scibioh e Viswanathan, 2018). A oxi-combustão convencional é utilizada na queima de combustíveis fósseis sobre atmosfera de O₂ praticamente pura a fim de evitar a geração de compostos NO_x (Modak e Jana, 2019).

Os produtos gasosos de exaustão são compostos principalmente de CO₂ (55 %-65 %) e H₂O (25 %-35 %). A água é facilmente removida por completo tornando mais fácil a separação do CO₂ com alto grau de pureza e sua reutilização em outros sistemas de processamento (Modak e Jana, 2019). Contudo, essa tecnologia apresenta alguns desafios quanto ao alto consumo de energia para suprimento de oxigênio puro e necessidade de melhoria para utilização em escala comercial (Ben-Mansour *et al.*, 2016).

3.2.3 Pós-Combustão

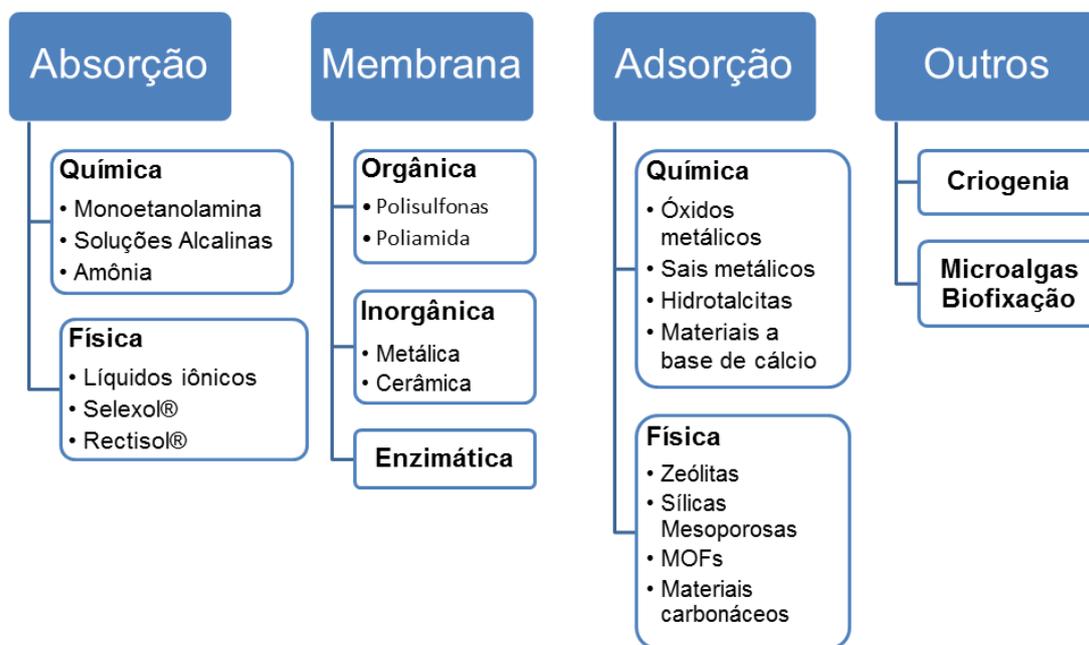
Em processos de captura pós-combustão, é necessário separar o CO₂ principalmente do N₂ após a combustão de combustíveis fósseis antes da

exaustão e emissão na atmosfera (Aghaie *et al.*, 2018; Modak e Jana, 2019). Esta tecnologia tem sido utilizada como opção para plantas de energia de pequena escala com taxa de produção de CO₂ inferior a 800 tons/dia (Scibioh e Viswanathan, 2018). A mistura gasosa de exaustão é constituída principalmente por 15 % de CO₂, 70 % de N₂ e menores proporções de H₂O, CO, NO_x e SO_x. Esses menores constituintes sulfurados e nitrogenados proporcionam desvantagens quanto ao aumento de escala e difusão das técnicas pós-combustão devido à redução da seletividade e da capacidade de adsorção (Wang *et al.*, 2017).

Geralmente, a captura de CO₂ na pós-combustão é aplicada a baixas pressões (1 bar) e baixas concentrações de CO₂ (3 %–20 %) em altas temperaturas (40–180 °C) (Scibioh e Viswanathan, 2018). Esta aplicação industrial apresenta como vantagem a facilidade de integração sem a necessidade de grandes alterações na planta industrial, maior sustentabilidade quando comparada a outras tecnologias de captura, tais como encontradas em oxi-combustão e pré-combustão, fácil manutenção e controle, não necessitando de uma nova planta industrial para operação. No entanto, apresenta como desvantagem a necessidade de energia adicional para compressão do gás capturado, necessidade de grandes volumes de gás devido à baixa pressão parcial do CO₂ nas misturas e ainda requer de grandes quantidades de energia para a regeneração do adsorvente, principalmente para o caso em que é utilizada solução de amônia (Ben-Mansour *et al.*, 2016; Hussin e Aroua, 2020).

Como há uma facilidade no emprego da pós-combustão em plantas industriais frente às outras técnicas, muitos materiais adsorventes e técnicas de captura têm sido desenvolvidas. Atualmente são utilizados adsorventes secos ou molhados em técnicas que envolvem absorção, separação por membranas, criogenia, microalgas e adsorção (Lee e Park, 2015). A classificação das tecnologias na pós-combustão é apresentada na Figura 1.

Figura 1: Tecnologia de captura de CO₂ pós-combustão.



Fonte: Adaptado (Aghaie *et al.*, 2018; Ben-Mansour *et al.*, 2016; Hussin and Aroua, 2020; Lee and Park, 2015).

2.2.3.1 Absorção

Considerada a primeira tecnologia a ser utilizada para remoção de CO₂ pós-combustão em escala industrial, a absorção refere-se ao processo de separação em que um componente gasoso é removido da fase gasosa quando em contato com um líquido, este chamado de solvente ou absorvente (Hussin e Aroua, 2020). Para eficiência de remoção, dois fatores são considerados de extrema relevância: (i) a solubilidade específica do componente gasoso no absorvente e (ii) as propriedades reativas do gás a ser removido com o solvente. O CO₂ é considerado um gás ácido, portanto, é de interesse a utilização de soluções alcalinas para melhor interação (Scibioh and Viswanathan, 2018).

Monoetanolamina (MEA) é o solvente químico mais utilizado e o que apresenta maior eficiência de remoção de CO₂ (> 90 %), seguido pelo dietanolamina (DEA) e carbonato de potássio (Aroonwilas e Veawab, 2004). Apesar das elevadas taxas de remoção, a utilização industrial da absorção química tem apresentado queda, devido à corrosão de equipamentos,

degradação da amina e alto consumo energético durante a etapa de regeneração (Zhao *et al.*, 2014).

3.2.3.2 Separação por Membranas

Comparado com o processo de absorção química, a separação por membranas é consideravelmente mais simples e exige menos recursos em equipamentos. De forma geral, as membranas podem ser divididas em três grupos: membranas cerâmicas (inorgânicas), membranas poliméricas (orgânica) e membranas híbridas, todas apresentando como características fundamentais a permeabilidade e a seletividade para um dos componentes que se deseja remover ou permitir a passagem (Wang *et al.*, 2017). Apesar da facilidade de implementação, o sistema de separação por membrana não é recomendável para grandes volumes de gás, em fluxos de baixa pressão parcial de CO₂, pois há necessidade da utilização de bomba e sopradores pra concentrá-lo a fim de manter a eficiência na transferência de massa e consequentemente aumentando o consumo energético (Hussin e Aroua, 2020).

3.2.3.3 Criogenia

Considerado um processo de destilação, a criogenia realiza a separação gasosa em temperaturas muito baixas (-100 a -135 °C), altas pressões (100 a 200 atm) e alta concentração de CO₂ (60 % a 95 %) na corrente gasosa (Ben-Mansour *et al.*, 2016; Scibioh e Viswanathan, 2018). Baseado no princípio da mudança de fase por base a temperatura no estado líquido e a diferença de pressão dos gases, o CO₂ é resfriado e condensado, e então removido do fluxo gasoso (Zhang *et al.*, 2018). A principal vantagem na separação por criogenia está em dispensar da utilização de solventes químicos. Contudo, é necessário um elevado consumo energético tornando-se uma tecnologia inviável em escala industrial especificamente para CCS (Hussin e Aroua, 2020).

3.2.3.4 Microalgas

A utilização de biomassa para a remoção de contaminantes tem sido bastante utilizada como alternativa ou complemento em técnicas de tratamento de água residual, materiais biológicos e remoção de íons dissolvidos (Lodeiro *et al.*, 2006). Como alternativa para a remoção de CO₂ atmosférico, a biofixação tem apresentado destaque devido ao procedimento natural de fotossíntese e conseqüentemente captura pelos microrganismos. As microalgas, apesar de apresentarem cultivo relativamente caro, têm apresentado destaque quanto à captura do CO₂ antropogênico por possuírem taxas de fixação de carbono superiores às de plantas terrestres, além de produzirem outros componentes com valor agregado e poderem ser utilizadas na produção de biodiesel e biogás (Ben-Mansour *et al.*, 2016; Lodeiro *et al.*, 2006).

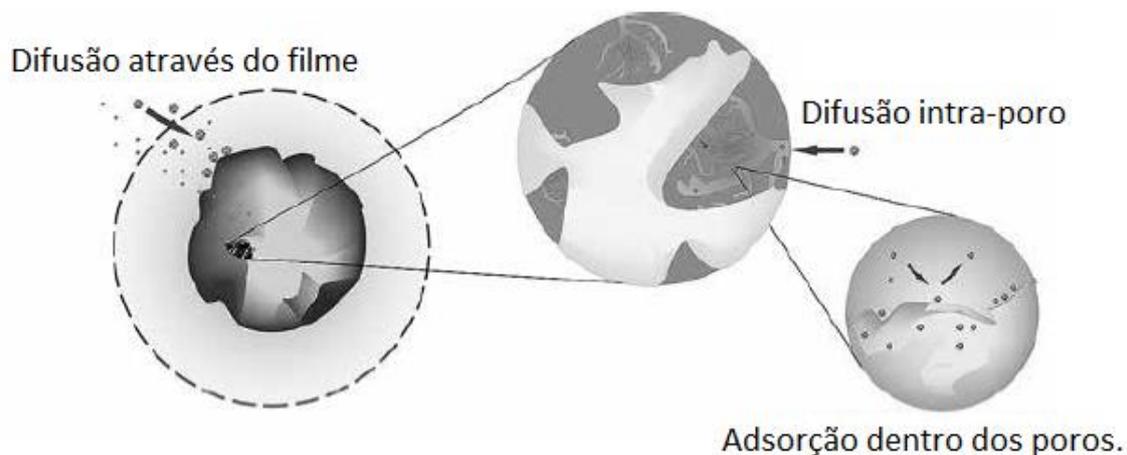
Frente às vantagens e desvantagens de todas as tecnologias pós-combustão, a adsorção tem apresentado destaque quanto à captura de CO₂ e é uma tecnologia empregada a fim de mitigar a quantidade do poluente emitido à atmosfera.

3.3 Adsorção

A adsorção é um fenômeno conhecido há muito tempo e cada vez mais utilizado com o objetivo de separação e purificação. Trata-se de uma operação unitária de transferência de massa em que se avalia a capacidade de sólidos em remover um componente, ou conjunto deles, de fluidos líquidos ou gasosos e concentrá-los em sua superfície, permitindo a separação (Nascimento *et al.*, 2014). O componente a ser removido é conhecido como adsorvato, enquanto que o sólido e sua superfície é chamada de adsorvente (Rouquerol *et al.*, 2014).

De forma geral, a adsorção pode ser conduzida por diferentes etapas relacionadas à transferência de massa de um ou mais componentes do fluido até a superfície e interior da partícula adsorvente. A Figura 2 apresenta de forma simplificada as etapas que envolvem o processo de adsorção.

Figura 2: Etapas da adsorção em sólidos porosos.



Fonte: Adaptado (Nascimento *et al.*, 2014).

A primeira etapa consiste na transferência de massa externa das moléculas da fase fluida até a superfície externa da partícula por intermédio da camada do fluido (filme) que envolve o material adsorvente. Na segunda etapa ocorre a difusão do adsorvato no interior dos poros. Por fim, ocorre a adsorção das moléculas na superfície dos poros. A primeira etapa é afetada principalmente pela concentração e agitação na fase fluida, de forma que para maiores concentrações, mais rápida é a difusão pelo filme até a superfície do sólido. No entanto, a segunda etapa é considerada na maioria das vezes como a etapa mais lenta, portanto determinante no estudo cinético do adsorvente, principalmente para adsorventes microporosos.

Em processos comerciais, os adsorventes geralmente são formados por partículas que preenchem o leito fixo através do qual o fluido irá passar e as moléculas a serem removidas se transferem para a superfície do material adsorvente. Quando o leito está saturado, inicia-se a etapa de regeneração, por dessorção, onde cessa o fluxo de alimentação e o recheio da coluna é regenerado por métodos térmicos, lavagens químicas ou outros (Geankoplis, 1993). A adsorção em fase líquida é geralmente aplicada para a remoção de componentes orgânicos de água ou soluções orgânicas, remoção de cor, impurezas, entre outros (Santos *et al.*, 2019). Já a adsorção em fase gasosa está associada à remoção de contaminantes do ar ou outros gases,

componentes sulfurados e odores do ar e gás natural e, mais recentemente, para a remoção e armazenamento de CO₂ (Nie *et al.*, 2018; Y. Zhang *et al.*, 2019).

De forma geral, a adsorção ocorre principalmente nas paredes dos poros ou dentro dos sítios ativos específicos das partículas, por isso são utilizados materiais porosos como adsorventes. Uma elevada área superficial e um elevado volume de poros contribuem para um aumento e melhoria na capacidade de adsorção. Como geralmente os poros são muito pequenos e em escala nanométrica, a área da superfície interna é muito maior que a área da superfície externa, alcançando valores de até 2000 m² g⁻¹. A remoção de contaminantes por materiais porosos pode ocorrer por diferença do tamanho molecular, forma ou polaridade entre o adsorvato/adsorvente, permitindo a formação de fortes ligações com a parede do material. O tamanho do poro do adsorvente pode ser pequeno de forma que não possibilite a entrada de componentes de tamanho maiores, contribuindo para sua seletividade (Geankoplis, 1993; McCabe *et al.*, 1993; Nascimento *et al.*, 2014; Thommes *et al.*, 2015; Treybal, 2005).

De acordo com Do (1998), a remoção por adsorção é baseada em três mecanismos: estérico, equilíbrio e cinético. No mecanismo estérico, a separação nos sólidos adsorventes ocorre devido às dimensões dos seus poros só permitirem a entrada de moléculas pequenas, excluindo a possibilidade de moléculas maiores penetrarem. O mecanismo de equilíbrio tem como fundamento a característica do sólido em acomodar diferentes espécies, ligando-se fortemente aquele que possui maior afinidade e a removendo preferencialmente. Por último, baseado nas diferentes taxas de difusão das espécies dentro dos poros, o mecanismo cinético é regido pelo tempo de exposição em que as espécies com difusões mais rápidas são removidas primeiro pelo sólido.

3.3.1 Quimissorção e Fisissorção

Existem dois tipos de fenômenos de adsorção, física (fisissorção) e química (quimissorção), que estão diretamente atrelados à natureza da força envolvida em suas ligações.

A adsorção física ou forças de Van der Waals é um fenômeno reversível, resultante da interação de forças intermoleculares entre as moléculas dos sólidos e as substâncias adsorvidas. Quando a força de atração entre o gás e o sólido for maior que a força entre as moléculas do próprio gás ocorrerá a adsorção deste sobre a superfície do adsorvente, de forma que as moléculas adsorvidas mantenham suas características uma vez que nenhuma ligação foi feita ou quebrada. Portanto, essa é uma adsorção não específica, podendo ocorrer à formação de multicamadas (Adamson, 1997; Ruthven, 1984; Treybal, 2005).

Na quimissorção ocorre interação química, portanto há a formação de novas ligações (iônica ou covalente) mais fortes entre o sólido e o adsorvato. Este tipo de adsorção caracteriza-se por ser uma interação específica, não ocorrendo em qualquer conjunto adsorvato/adsorvente e é de ordem muito pouca reversível (Nascimento *et al.*, 2014; Treybal, 2005). A formação de um tipo de adsorção não necessariamente impedirá a formação de outro. Há casos em que ambos os processos ocorrem simultaneamente. De maneira geral, a adsorção física e a adsorção química podem ser caracterizadas de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1: Principais diferenças entre adsorção física e química.

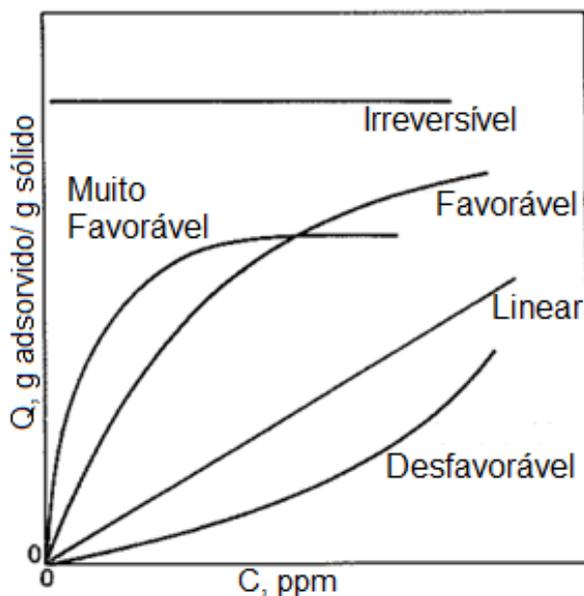
Adsorção	
Física (Fisissorção)	Química (Quimissorção)
Ligação de Van der Waals	Forças eletrostáticas e ligações covalentes
Ocorre em todos os sólidos (não específico)	Depende do fluido utilizado (específico)
Próximo à temperatura de ebulição do gás	Muito acima da temperatura de ebulição
Geralmente multicamadas	Monocamada
Reversível	Pode ser lenta e irreversível
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície
Calor de adsorção: 2-6 Kcal/mol	Calor de adsorção: 10-200 Kcal/mol

Fonte: Adaptado (Adamson, 1997; Nascimento *et al.*, 2014; Ruthven, 1984).

3.3.2 Isotermas de adsorção

Uma isoterma de adsorção representa a relação de equilíbrio entre diferentes concentrações das partículas adsorventes e da fase fluida a uma dada temperatura. Para líquidos, a concentração normalmente é expressa em unidades de massa, como partes por milhão. Para gases, frequentemente a concentração está representada em porcentagem molar ou pressão parcial. Na Figura 3 são apresentadas as formas mais comuns encontradas para isotermas de adsorção.

Figura 3: Isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado (McCabe *et al.*, 1993).

Isotermas do tipo linear apresentam proporcionalidade entre a quantidade adsorvida e a concentração no fluido. As curvas com concavidades voltadas para o eixo das abscissas são chamadas de favoráveis devido sua alta capacidade de adsorção para pequenas concentrações do soluto no fluido (McCabe *et al.*, 1993; Nascimento *et al.*, 2014).

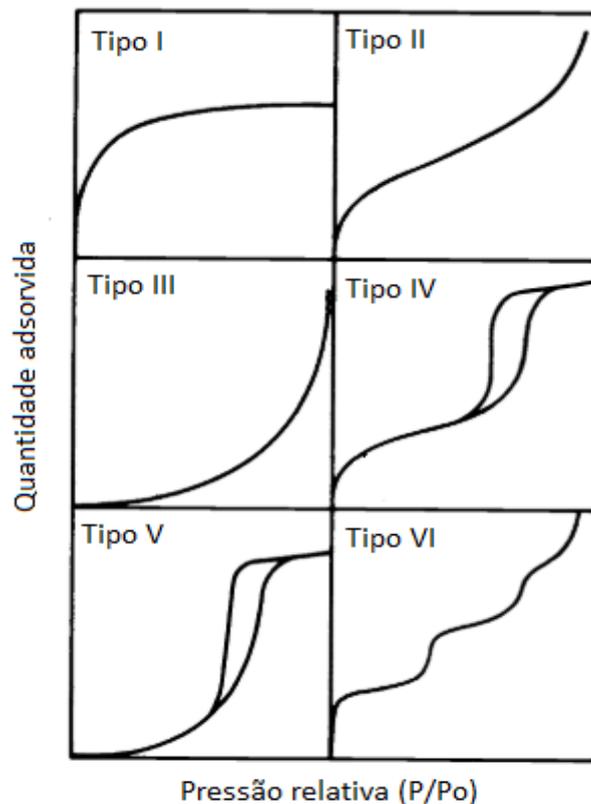
O limite para uma adsorção muito favorável está na curva irreversível, que se apresenta praticamente perpendicular ao eixo das ordenadas. Neste tipo de adsorção, a quantidade adsorvida é independente da concentração do soluto no fluido. Em todos os casos de adsorção, o aumento da temperatura diminui a capacidade de remoção, portanto o aumento da temperatura é

normalmente utilizado em etapas de dessorção e ciclos de regeneração dos adsorventes. Para sistemas muito favoráveis e irreversíveis, esse aumento de temperatura é muito maior quando comparado a isothermas lineares, chegando ao ponto de sua dessorção não ser uma tecnologia viável devido ao alto gasto energético, caso das adsorções irreversíveis (McCabe *et al.*, 1993; Nascimento *et al.*, 2014).

As isothermas que apresentam concavidades voltadas para cima são chamadas de irreversíveis, devido à baixa capacidade de remoção em maiores concentrações de soluto no fluido causado pelo aumento da zona de transferência de massa. Isothermas desse tipo são raras e bastante utilizadas em estudos de dessorção (McCabe *et al.*, 1993; Nascimento *et al.*, 2014).

As isothermas ainda podem aparecer sobre diversas formas, como apresentadas na Figura 4. No eixo das ordenadas é quantidade adsorvida e no eixo das abscissas é a pressão relativa (p/p_0) do adsorvato.

Figura 4: Tipos de Isothermas de adsorção.



Fonte: Adaptado (IUPAC, 1985).

As isotermas do tipo I, representa uma adsorção química e são características de sólidos microporosos, como carvão ativado, zeólitas e alguns óxidos porosos (Thommes *et al.*, 2015).

A isoterma do tipo II é típica de materiais não porosos ou de macroporosos e não apresenta restrição quanto à adsorção em monocamada, não apresentando limite de saturação (IUPAC, 1985). As do tipo III apresentam uma baixa adsorção decorrente de fracas forças de ligação de adsorção. Nesse tipo de isotermas, o adsorvente tem maior afinidade com ele mesmo do que com o sólido e não há formação de monocamada identificável (Nascimento *et al.*, 2014; Thommes *et al.*, 2015).

Isotermas do tipo IV são típicas de materiais mesoporosos. Para regiões de baixa pressão, assemelham-se às do tipo II, mas em elevadas pressões apresentam formação de condensação capilar que é a histerese associada ao enchimento e esvaziamento dos mesoporos (Thommes *et al.*, 2015). Em baixas pressões relativas, a isoterma do tipo V aproxima-se da isoterma do tipo III devido à baixa interação adsorvente/adsorvato. Mas em pressões relativas (p/p_0) mais elevadas há formação de histerese. Comumente encontrado em materiais mesoporosos (Thommes *et al.*, 2015).

Por fim, a isoterma do tipo VI é característica de materiais com superfície não-porosa e uniforme, representado por adsorção camada por camada. Cada patamar representa a formação de uma camada e é dependente das condições do sistema e da temperatura (Rouquerol *et al.*, 2014).

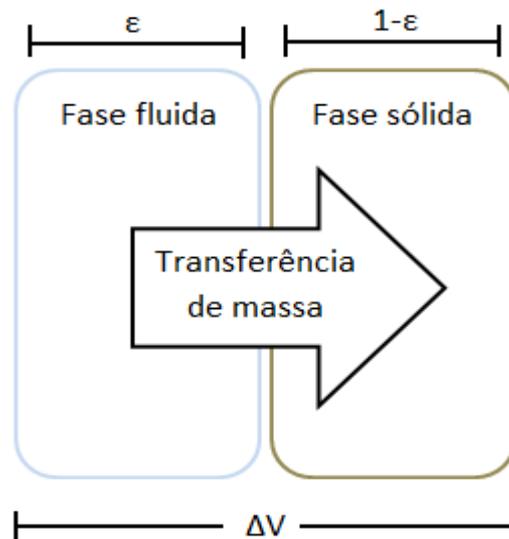
A histerese é um fenômeno que ocorre em materiais cuja isoterma de fisissorção está associada com condensação capilar principalmente em estruturas mesoporosas. De acordo com a IUPAC o tamanho dos poros pode ser classificado como microporos (<2 nm), mesoporos (2–50 nm) e macroporos (> 50 nm) (IUPAC, 1985; McCabe *et al.*, 1993; Thommes *et al.*, 2015).

3.3.3 Adsorção em leito fixo

O processo de separação é largamente utilizado para a separação de líquidos e gases, aplicado como adsorção em leito fixo de partículas granulares. Caracteriza-se pela passagem descendente de um fluido a ser tratado por uma coluna de recheio, a uma taxa de alimentação praticamente

constante (Geankoplis, 1993). O leito fixo é representado por duas fases: (i) a fase fluida, constituída por um gás ou um líquido que contém o adsorvato a ser separado e (ii) uma segunda fase estacionária, representada pelo adsorvente poroso, Figura 5. Entre essas duas fases ocorrerá a transferência de massa devido à diferença de concentração entre elas.

Figura 5: Transferência de massa em Leito fixo.



Sistemas operacionais em leito fixo são geralmente mais econômicos e amplamente aplicados em diversas áreas industriais, tais como recuperação de compostos, remoção de agrotóxicos e poluentes orgânicos em efluentes líquidos, purificação gasosa e purificação de óleos vegetais (Santos *et al.*, 2019; Treybal, 2005). Sua grande aplicabilidade deve-se ao fato de apresentar alta eficiência em processos que exigem fluxo contínuo, tratamento de grandes volumes de efluentes a serem tratados e eficientes e numerosos ciclos de adsorção/dessorção, possibilitando melhor aproveitamento do material adsorvente utilizado (Lodeiro *et al.*, 2006; Sousa *et al.*, 2010).

As concentrações do soluto da fase fluida e sólida variam ao longo do tempo e também com a posição no leito fixo na medida em que processo de adsorção ocorre. No início da operação, assume-se que o adsorvente está puro, sem a presença do componente a ser removido, e apresenta certa seletividade para um dos componentes da mistura. Inicialmente, a transferência de massa ocorre unicamente na superfície próxima à entrada do leito; na

medida em que o fluido atravessa o leito fixo, há um gradiente de concentração com a diminuição do soluto da fase fluida para um aumento do mesmo na fase sólida. Essa distribuição da concentração e saturação do leito ao longo do tempo e do seu comprimento denomina-se zona de transferência de massa (ZTM).

Com o decorrer do processo, a camada próxima à entrada do leito fixo torna-se saturada e com a saturação desta camada, a transferência de massa e o processo de adsorção se deslocam para a camada seguinte, o que é chamado de deslocamento da ZTM, até o momento em que todo o recheio do leito esteja saturado. Conseqüentemente, não ocorre mais o processo de adsorção, de forma que o componente a ser removido apresenta a mesma concentração na entrada e na saída do reator (Geankoplis, 1993; Lessa, 2012). A Figura 6 apresenta a ZTM e seu deslocamento com o tempo de operação.

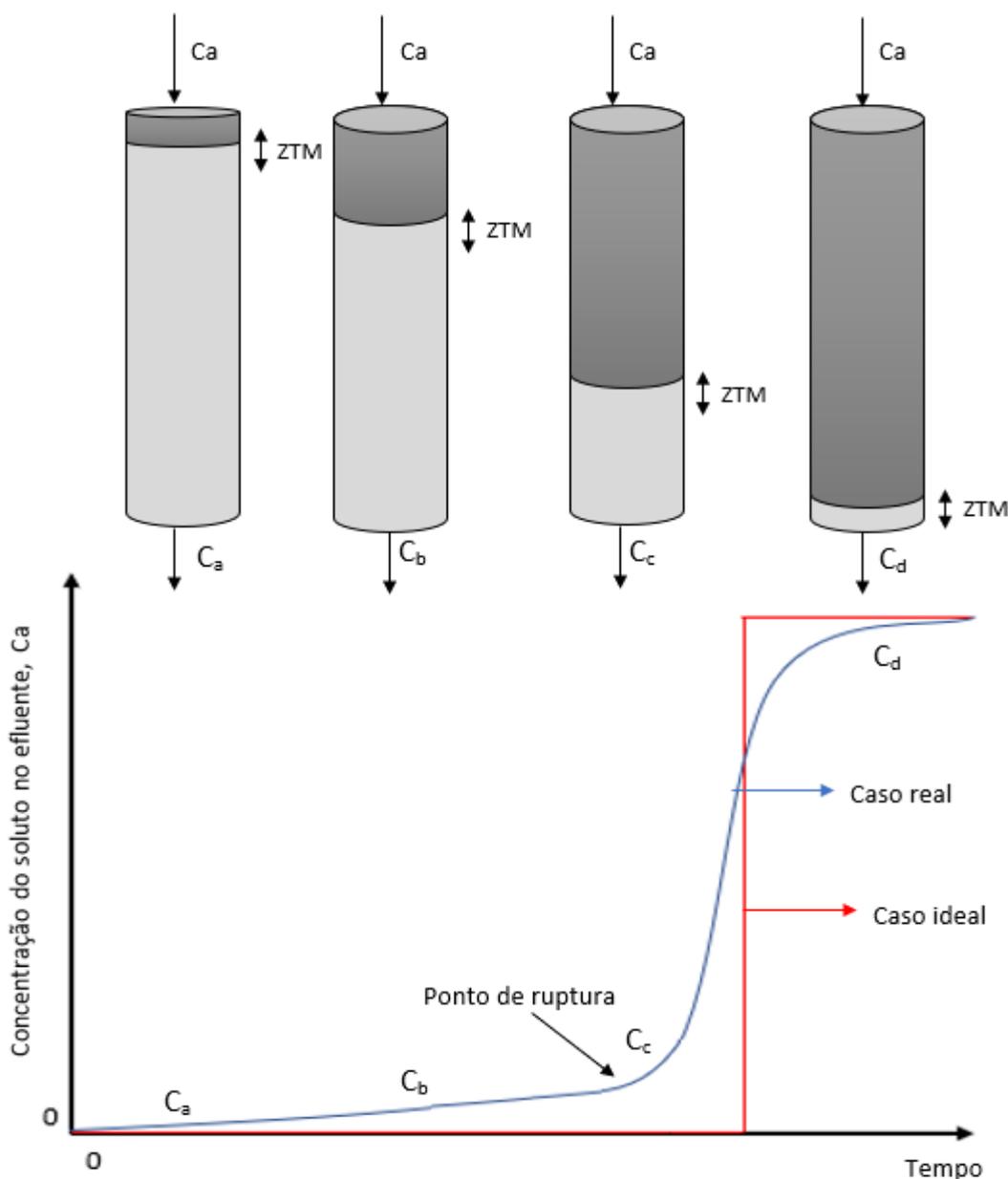
Curva de Ruptura

O processo de deslocamento da zona de adsorção pode ser representado pelo gráfico denominado curva de ruptura ou mesmo curva “breakthrough” (Figura 6). No eixo das ordenadas é encontrada a concentração de adsorvato ou a fração das concentrações de saída pela de entrada, enquanto que no eixo das abscissas é encontrado o tempo do processo. No início, praticamente todo gás a ser removido é adsorvido pelo recheio do leito; à medida que o leito satura, pequenas frações do adsorvato atravessam o sistema, sendo então percebidas na saída do reator.

O ponto de ruptura (C_c) (Figura 6) caracteriza-se pelo momento em que a concentração na saída do leito fixo do componente a ser removido apresenta 5 % da concentração de alimentação (C_a). Da mesma forma, é escolhido como ponto de exaustão ou saturação (C_d) a concentração em torno de 95 % da C_a (Geankoplis, 1993; Valdés-Solís *et al.*, 2004). O tempo de avanço e o formato da curva de ruptura são parâmetros necessários para determinar a dinâmica do processo e dimensionar a coluna de adsorção. Estes, por sua vez, são dependentes diretamente do mecanismo do processo de adsorção, natureza do equilíbrio de adsorção, concentração do soluto, massa do adsorvente

utilizado no recheio e velocidade do fluido de alimentação (Aksu e Gönen, 2006; Gupta *et al.*, 1998; Treybal, 2005).

Figura 6: Saturação do leito fixo e curva de ruptura.



Fonte: Adaptado (Lessa, 2012).

Em um sistema ideal de adsorção, pressupõe-se que a curva de ruptura ocorra em um único estágio, apresentando saturação extremamente rápida devido ao preenchimento de todos os sítios ativos do adsorvente. Contudo, em processos reais, a curva de ruptura apresenta formato de "S" e se desenvolve de forma lenta até o ponto de ruptura e só então apresentará rápida adsorção

até atingir o equilíbrio. Quanto mais aberto o formato da curva de ruptura, maior a resistência à transferência de massa. Curvas mais fechadas são resultantes de menores resistências à transferência de massa e, portanto, mais próximas do ideal (Nascimento *et al.*, 2014).

Na prática, a separação de misturas gasosas por adsorção em leito fixo ocorre em condições transientes causadas pela dinâmica do processo devido à não-uniformidade da superfície porosa. Diferentes superfícies de contato podem ser observadas a partir heterogeneidade do leito, esferas e cristais, cada um apresentando diferentes tipos de resistência à transferência de massa. Outro parâmetro que pode influenciar na análise do sistema é o fato da adsorção ser um fenômeno geralmente exotérmico, portanto, efeitos como temperatura são importantes e conseqüentemente é necessária a introdução de um balanço de energia (Silva *et al.*, 2015).

A melhor maneira de determinar a eficiência de um material adsorvente em meio transiente é através do estudo da curva de ruptura em leito fixo, onde é possível separar compostos ou um único componente. Contudo algumas considerações adicionais são necessárias para essa abordagem (Nascimento *et al.*, 2014; Silva *et al.*, 2015):

1. Os fluidos comportam-se como gases ideais;
2. Não há queda de pressão e gradiente de temperatura na coluna;
3. O fluxo é descrito como axial;
4. O sistema segue o modelo de reator em fluxo pistonado;
5. Não há efeito de competição entre os solutos nem variação na velocidade axial, bem como variação de velocidade intersticial negligenciável.

Como a curva de ruptura pode ser expressa em termos de fração molar em função do tempo, pode-se determinar o volume de adsorvato removido (V_{ads}) pela integral do gráfico obtido até o tempo total de operação conforme indicado na Equação (3).

$$V_{ads} = Q \cdot \int_0^t (1 - y_s/y_0) dt \quad (3)$$

Em que Q representa a vazão de alimentação (mL min^{-1}), t o tempo de operação (min) e y_s e y_0 as frações de saída e entrada no leito respectivamente. O volume total de CO_2 alimentado (V_{in}) é determinado pela multiplicação da vazão volumétrica (Q) pelo tempo total de operação (t), Equação (4).

$$V_{in} = Q \cdot t \quad (4)$$

Portanto a porcentagem e rendimento de remoção de CO_2 pelo leito fixo podem ser obtidos pela razão entre as Equações (3) e (4).

$$\% \text{Remoção} = \frac{V_{ads}}{V_{in}} \cdot 100 = \frac{\int_0^t (1 - y_s/y_0) dt}{t} \cdot 100 \quad (5)$$

3.4 Materiais Adsorventes

Materiais adsorventes para aplicação industrial são desenvolvidos levando em consideração os seguintes parâmetros (Bhatta *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2009):

- Desempenho e capacidade de operação: um adsorvente adequado deve apresentar alta capacidade de remoção em baixa pressão parcial do adsorvato no intervalo de temperatura e pressão requeridos, diminuindo assim a quantidade de material e tamanho de equipamento necessário;
- Alta seletividade: necessária para a alta eficiência dos ciclos de adsorção/dessorção e determinação da pureza do gás removido;
- Cinética e tempo de ruptura: relacionados à dinâmica do sistema, regeneração, taxa de adsorção e capacidade de equilíbrio;
- Tolerância a impurezas: impurezas podem significar redução na capacidade de remoção por afetar a seletividade, além de degradar a estrutura do adsorvente, prejudicando suas propriedades;
- Outros, tais como custo, energia de regeneração, estabilidade cíclica, entre outros.

Com base nesses aspectos, zeólitas, óxidos metálicos, aluminas mesoporosas, hidrotalcitas, carvão ativado têm se mostrado apropriados para a

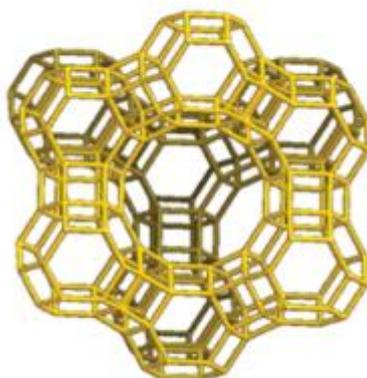
adsorção de CO₂, devido à alta estabilidade térmica, tamanho dos poros, elevada área superficial e diferentes interações químicas e físicas com o CO₂.

3.4.1 Zeólita Y

Zeólitas são minerais aluminosilicatos ordenados e com estrutura nanoporosa, podendo ser encontradas naturalmente ou preparadas industrialmente ou em laboratório. Devido à elevada área superficial, estrutura específica dos poros e disponibilidade, as zeólitas são bastante empregadas como materiais adsorventes ou catalisadores (Sneddon *et al.*, 2014).

O tamanho do poro das zeólitas pode variar entre 3 e 12 Å, dependendo da classificação do mineral e da família do aluminosilicato (Sneddon *et al.*, 2014). O tamanho, a densidade e a distribuição de cátions nos poros estão diretamente ligados à adsorção e remoção do gás. O CO₂ apresenta distribuição linear e diâmetro equivalente a 3,1 Å, portanto, zeólitas com tamanho de poro de 4 a 5 Å possuem características adequadas para remoção (Wang *et al.*, 2011). A Figura 7 apresenta a estrutura da zeólita faujasita.

Figura 7: Estrutura das zeólita faujasita (FAU).



Fonte: Adaptado (Sneddon *et al.*, 2014).

Por apresentar capacidade de adsorção limitada da zeólita pura, alguns estudos com impregnação das zeólitas tem apresentado destaque. Estudo realizado por Walton *et al.*, (2006) sobre adsorção de CO₂ e comportamento

das zeólitas Y e X quanto à troca com cátions alcalinos (Li, Na, K, Rb e Cs), demonstrou que os melhores resultados foram obtidos para as amostras contendo Li. Este estudo sugere que a melhora na remoção ocorre devido à ligação mais forte entre o CO₂ e cátions menores (Li). Dois outros parâmetros estudados que contribuem de forma negativa ao processo são o aumento da temperatura e presença de umidade. Por ser um processo exotérmico, o aumento da temperatura e a presença de umidade diminuem a capacidade de remoção. Contudo, Díaz *et al.* (2008), a partir de troca de íons Na por Cs, conseguiram manter a eficiência do adsorvente mesmo em elevadas temperaturas. No mesmo estudo, os materiais foram tratados com solução básica aumentando a capacidade de remoção devido a diminuição da acidez de Bronsted.

Em outro estudo desenvolvido por Kumar *et al.* (2020), foi avaliada a capacidade de adsorção das zeólitas Y, ZSM-5 e as formas com amina. Os resultados mostraram que a maior basicidade da zeólita funcionalizada com amina apresentou maior capacidade de adsorção comparada a zeólita Y pura, mesmo esta apresentando maior área superficial. A basicidade nas zeólitas está associada a quantidade de átomos de oxigênio em sua estrutura, o qual depende das propriedades dos cátions e da razão Si/Al. De acordo com Prats *et al.* (2017), a capacidade de remoção de CO₂ aumenta com o aumento do componente Al, indicando a força de interação entre as moléculas adsorventes e a zeólita. Contudo, para elevadas pressões, a máxima adsorção foi obtida para estruturas com quantidades intermediárias de Al porque o volume de poros disponível para adsorção de CO₂ diminui com o aumento no teor de Al.

3.4.2 Alumina

Devido ao seu baixo custo, alta área superficial específica e boa estabilidade mecânica e térmica, a alumina (Al₂O₃) é bastante utilizada como adsorvente para a remoção de CO₂ (Plaza *et al.*, 2008), e, também, como suporte em catálise (Yuan *et al.*, 2019). Geralmente é utilizado como suporte para óxidos metálicos (Bhatta *et al.*, 2015). A alumina é obtida a partir da bauxita (Al₂O₃.H₂O) ou a partir da recristalização em altas temperaturas. A alumina pode apresentar fases diferentes dependendo da temperatura de

calcinação: até 600 °C apresenta-se como γ -alumina, em 950 ° C a δ -alumina e em 1200 °C a α -alumina (Bararpour *et al.*, 2019).

Recentes estudos obtidos para adsorção de CO₂ em leito fixo mostraram uma melhor remoção obtida para temperatura próxima à ambiente e pressão de 8 bar para alumina pura (97,74 mg g⁻¹). Com a redução de temperatura e pressão para 20 °C e 6 bar houve um aumento de remoção (146,70 mg g⁻¹) para alumina funcionalizada com NaOH (Mohammad *et al.*, 2019). Em outro trabalho que avaliou o efeito do metal impregnado, realizado por Bali *et al.* (2015), foi demonstrada a importância da presença de potássio sobre a alumina. Foram obtidos valores de 1,28 mmol g⁻¹ para o adsorvente que passou por impregnação úmida e 0,25 mmol g⁻¹ para a γ -alumina pura.

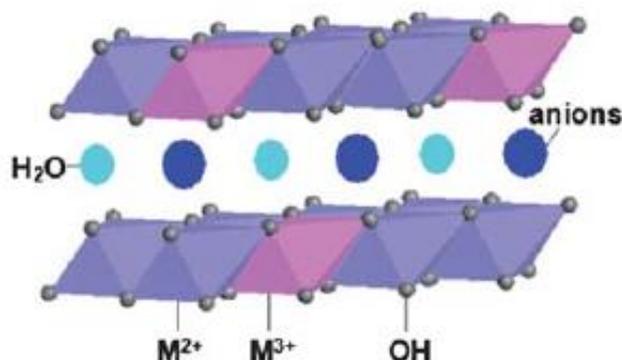
Alumina mesoporosa ativada com dietanolamina foi utilizada por Auta e Hameed (2014) para a remoção de CO₂. Foi investigado o efeito da vazão de alimentação do gás de mistura (N₂), temperatura de adsorção, massa de adsorvente utilizada e concentração de CO₂ bem como a condição de reuso do material adsorvente. Segundo os autores, a capacidade ótima de adsorção (55,94 mg g⁻¹) foi obtido para as condições de 90 mL min⁻¹, 35 °C, 3 g e 10 % de CO₂, permitindo 13 ciclos de regeneração até ser descartado. Um segundo estudo concluiu que aminas suportadas em aluminas por impregnação úmida apresentam maior estabilidade que aminas suportadas em sílicas quando empregadas em vapor presente em gases de combustão na remoção de CO₂ sob condições atmosféricas por causa da cristalinidade e ser pouco hidrofílico (Chaikittisilp *et al.*, 2011).

3.4.3 Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL)

Os HDLs, também conhecidos como hidrotalcitas ou argilas aniônicas são compostos que apresentam fórmula geral $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+} \cdot [A_{x/n}^{n-} m\text{H}_2\text{O}]^{x-}$, em que M^{2+} e M^{3+} são cátions divalentes (Mg²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, etc) e trivalentes (Al³⁺, Ga³⁺, Fe³⁺, Mn³⁺, etc), respectivamente, e A um ânion interlamelar de compensação (CO₃²⁻, Cl⁻, SO₄²⁻) e X geralmente um número entre 0,1-0,5, conforme mostrado na Figura 8. São materiais que apresentam elevada área superficial, estabilidade em ciclos hidrotermais, simples preparação e

abundantes sítios básicos em sua superfície, o que favorece a adsorção de CO_2 (Bhatta *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2011; Yang *et al.*, 2019).

Figura 8: Representação das camadas dos HDL e seus componentes.



Fonte: Adaptado (Wang *et al.*, 2011).

Os HDL não apresentam sítios básicos naturalmente. Somente após um tratamento térmico de calcinação que é possível obtê-los, a partir da remoção da água presente entre as camadas, e só então ocorre a formação de óxidos mistos (Lu *et al.*, 2018). Sakr *et al.* (2018) avaliaram a influência do íon Zn em HDL à base de Mg-Zn-Al na remoção de CO_2 presente no gás natural. Os autores concluíram que a presença do Zn melhorou o desempenho do adsorvente quanto à estabilidade térmica, porém foi também responsável pela diminuição da área específica. Zhu *et al.* (2019), avaliaram a influência da remoção da água intralamelar, responsável pela formação dos sítios básicos, utilizando solvente orgânico miscível e impregnação com K_2CO_3 . Houve um aumento da remoção de CO_2 a $400\text{ }^\circ\text{C}$, sendo 22 % maior que o mesmo HDL comercial.

Em estudo realizado por Zhang *et al.* (2019), foram utilizados HDL-MgFeAl na forma não calcinada, diferindo entre si por uma segunda lavagem utilizando acetona para apenas uma das amostras. A metodologia foi empregada para avaliar a influência da lavagem nas propriedades superficiais e a relação com a adsorção de CO_2 . A amostra que recebeu uma segunda lavagem apresentou aumento de 77 % em sua área superficial específica indicando um aumento da capacidade máxima de remoção de $35,5\text{ mg g}^{-1}$ para $70,2\text{ mg g}^{-1}$.

Hutson e Attwood (2008) avaliaram a relação existente entre adsorvente-adsorvato e a capacidade de adsorção de CO₂ em HDL-MgAl alterando o ânion interlamelar de compensação (CO₃, Fe(CN)₆, Cl e ClO₄). Os autores concluíram que a capacidade de adsorção está diretamente relacionada com o tipo de ânion constituinte em sua estrutura e o tipo de adsorção, física ou química.

3.4.4 Óxidos Metálicos

Dentre os óxidos metálicos, os mais empregados na adsorção de CO₂ devido às suas características básicas, são os das famílias dos alcalinos e alcalinos terrosos, apresentando destaques para CaO e MgO. O ZnO é ainda pouco explorado. De forma geral, os adsorventes óxidos são aplicados na forma suportada ou impregnada, sendo pouco utilizados na forma pura.

O CaO tem sido bastante utilizado para adsorção de CO₂ devido a sua alta reatividade, alta capacidade de adsorção, baixo custo e principalmente pela estabilidade térmica. Contudo, a principal desvantagem está relacionada à reversibilidade devido à carbonatação, mostrada na Equação (6), ser um processo altamente exotérmico, o que acaba sinterizando as partículas (Wang *et al.*, 2011). Em contrapartida, o MgO, apesar de apresentar menor capacidade de adsorção em temperaturas mais baixas, requer menor quantidade de energia para regeneração (Equação (7)) e exibe boa seletividade do CO₂ em presença de N₂ (Bhatta *et al.*, 2015).



Han *et al.* (2012) utilizando MgO puro e MgO- γ -Al₂O₃ obtiveram uma melhoria, combinando as propriedades de área superficial específica da alumina com a alcalinidade do óxido de magnésio, na captura de 77 mg g⁻¹ de CO₂ a 200 °C. Mais recentemente, Wang *et al.* (2016) conseguiram a partir da dolomita (mistura de carbonatos de cálcio e magnésio) em leito fixo obter uma remoção de 0,45 g g⁻¹ de CO₂ após 20 ciclos de adsorção e dessorção.

4. Materiais e Métodos

Neste capítulo é apresentada a descrição dos materiais comerciais utilizados, sua procedência e pureza, além da metodologia adotada para a síntese de alguns materiais adsorventes utilizados bem como a metodologia seguida nos processos de remoção de CO₂. São também descritos os sistemas operacionais, equipamentos e ainda as metodologias adotadas nas análises dos ensaios de adsorção.

4.1 Reagentes

Os reagentes empregados na preparação dos materiais adsorventes e os gases utilizados nos ensaios estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Relação de Reagente e gases utilizados.

Reagente/Gases	Pureza (%)	Fornecedor
Nitrato de Alumínio P.A.	98,0	Synth
Hidróxido de Potássio P.A.	> 85,0	Vetec
Carbonato de Sódio P.A.	99,5	Synth
Nitrato de Magnésio P.A.	99,0	Merck
Nitrogênio	99,999	White Martins
Hélio	99,999	White Martins
Dióxido de Carbono	99,0	White Martins
Amônia	99,5	White Martins
Ar Sintético	99,997	White Martins

Os materiais comerciais ou previamente preparados foram utilizados nos ensaios de adsorção estão relacionados na Tabela 3.

Tabela 3: Relação de amostras prontas.

Amostras	Fornecedor
Alumina	Degussa
Zeólita Y	Petrobrás
Dolomita	Itaplana minérios LTDA
Óxido de Zinco	Grupo ParanaPanema
HDL de Mg-Al	Procat
Alusyn (alumina)	Procat

4.2 Preparação dos adsorventes sintetizados

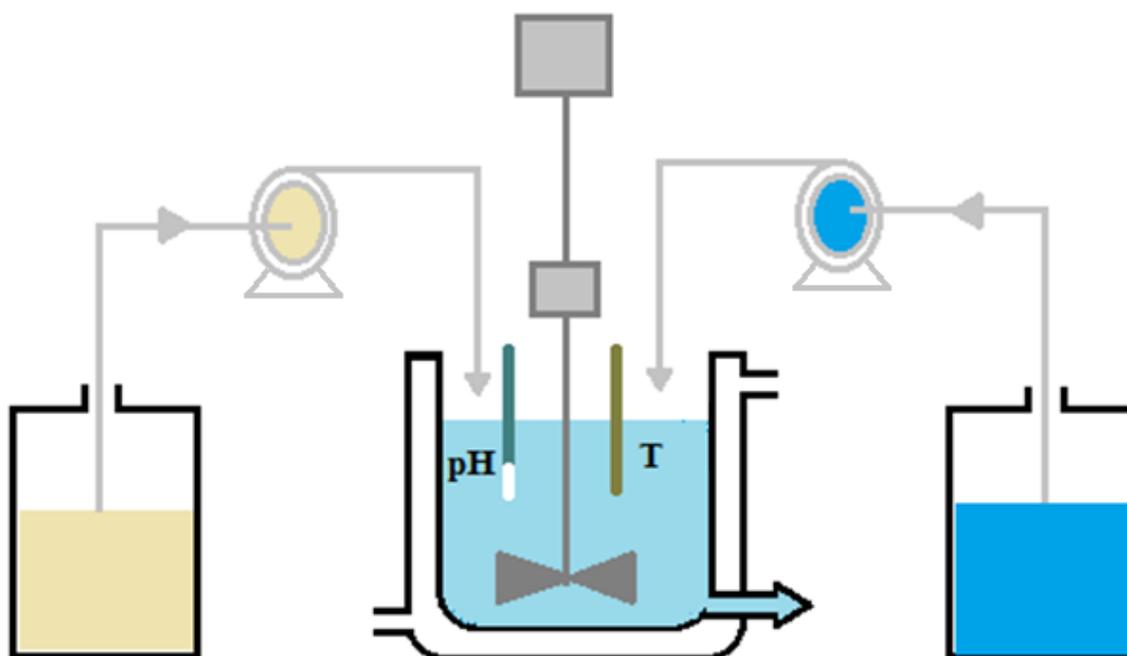
A síntese da alumina foi realizada por coprecipitação contínua utilizando KOH como agente precipitante. As diferentes etapas da preparação são apresentadas em forma de fluxograma na Figura 9.

Figura 9: Fluxograma da preparação por coprecipitação.



A coprecipitação foi realizada em reator agitado continuamente (CSTR) com camisa de aquecimento a partir da alimentação de soluções de nitrato de alumínio (Al_2NO_3) a 0,5 M e hidróxido de potássio (KOH) a 1 M. A precipitação ocorreu sob agitação constante, temperatura fixa de 60 °C e pH controlado em $7 \pm 0,5$ por meio do ajuste das vazões das soluções de alimentação através de bombas dosadoras tipo peristáltica. O precipitado foi então coletado quando a estabilização dos parâmetros de controle do processo se estabeleceu. Um esquema ilustrativo do aparato utilizado na precipitação está representado na Figura 10.

Figura 10: Aparato instrumental utilizado para a síntese das amostras de alumina.



A etapa de cristalização foi realizada visando a estabilização do precipitado e recristalização das partículas menores. O precipitado foi submetido a cristalização em agitador magnético a 60 °C por 4 h.

A filtração dos materiais foi realizada em funil de Büchner acoplado a uma bomba a vácuo e foram utilizadas diferentes quantidades de água destilada na etapa de lavagem, dividindo o precipitado em 5 frações. A primeira fração não foi lavada, recebendo a nomenclatura A0L. A segunda fração foi lavada com 250 mL, recebendo a nomenclatura de A025L. Assim sucessivamente, foram obtidas as amostras A05L, A1L e A2L para lavagens com 0,5 L, 1 L e 2 L, respectivamente. Após cada lavagem foi medida a condutividade da água de lavagem por condutivímetro digital Digimed, modelo DM-32. O material foi seco em estufa por um período de 12 horas a 80 °C, moído e peneirado entre 32 e 42 mesh Tyler.

Finalmente, as amostras foram calcinadas a 600 °C por 2 h em reator de quartzo acoplado a um forno com programação de aquecimento e rampa de 10 °C min⁻¹ sob fluxo de ar sintético de 50 mL min⁻¹.

4.3 Caracterizações dos materiais

Foram realizadas caracterizações nas formas calcinadas e não calcinadas dos materiais para obtenção de informações sobre as suas propriedades morfológicas. As técnicas de caracterização utilizadas foram: análise Termogravimétrica (TG), dessorção à temperatura programada de CO₂ e NH₃ (TPD–CO₂ e TPD–NH₃), difração de raios-X (DRX), e análise da área superficial específica (S_{BET}), detalhadas a seguir.

4.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA/DTA)

A termogravimetria (TG) e a análise térmica diferencial (DTA) permitem avaliar as perdas de massa relacionadas a decomposição ou mudança de fase em função do aumento da temperatura sob atmosfera oxidante ou inerte. Foi utilizada uma termobalança TA Instruments, modelo SDT Q600. Os ensaios foram realizados sob fluxo de 100 mL min⁻¹ de ar sintético e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ desde a temperatura ambiente (25 °C) até 800 °C.

4.3.2 Difração de raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X permite caracterizar os materiais quanto aos seus arranjos atômicos na rede cristalina, tanto qualitativa quanto quantitativa, pela comparação entre picos detectados e picos característicos conhecidos. As análises de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro Bruker, modelo D2 Phaser de potência 30 KV e radiação Cu-K α com passo de 0,02 ° e velocidade de varredura de 1,2 ° min⁻¹, no intervalo de 5 a 80 °.

4.3.3 Área superficial específica (S_{BET})

A área específica dos materiais foi determinada por adsorção de nitrogênio utilizando analisador de área superficial da marca Quantachrome, modelo NOVA 4200e. As amostras foram pré-tratadas com aquecimento até 300 °C e desgaseificadas por 3 horas a vácuo. Os valores de área específica

foram determinados pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) enquanto o diâmetro e o volume de poros foram determinados pelo método BJH (Barrett, Joyner e Halenda).

4.3.4 Dessorção à Temperatura Programada (TPD)

Para os ensaios, foram utilizadas massas de 100 mg de amostra. Para a TPD-NH₃, primeiramente a amostra foi desgaseificada a 100 °C sob fluxo de He (30 mL min⁻¹) durante 30 min. A etapa seguinte consistiu na saturação do material com alimentação de NH₃ (30 mL min⁻¹) por 30 min. Depois de saturado, foi feita a purga novamente com He(30 mL min⁻¹) para remoção das espécies fracamente adsorvidas e, por fim, foi realizado a etapa de dessorção com aquecimento até a temperatura estabelecida, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A TPD-CO₂ segue o mesmo procedimento da TPD-NH₃, diferindo apenas na troca de NH₃ por CO₂. As curvas de dessorção foram registradas com auxílio de um detector de condutividade térmica (TCD).

De acordo com estudos realizados por Oliveira *et al.*, (2018), dessorções que ocorrem em temperaturas inferiores a 300 °C são consideradas de fracas interações, entre 300 °C e 400 °C são moderadas e superiores a 400 °C são entendidas como fortes.

4.4 Ensaios de Adsorção de CO₂

A seguir serão apresentadas as duas metodologias utilizadas nos ensaios de adsorção de CO₂. Na primeira parte foi utilizado um equipamento multipropósito (SAMP3) com monitoramento contínuo de CO₂ por detector TCD, enquanto que na segunda parte foi utilizado um reator de leito fixo com análise em linha por cromatografia a gás.

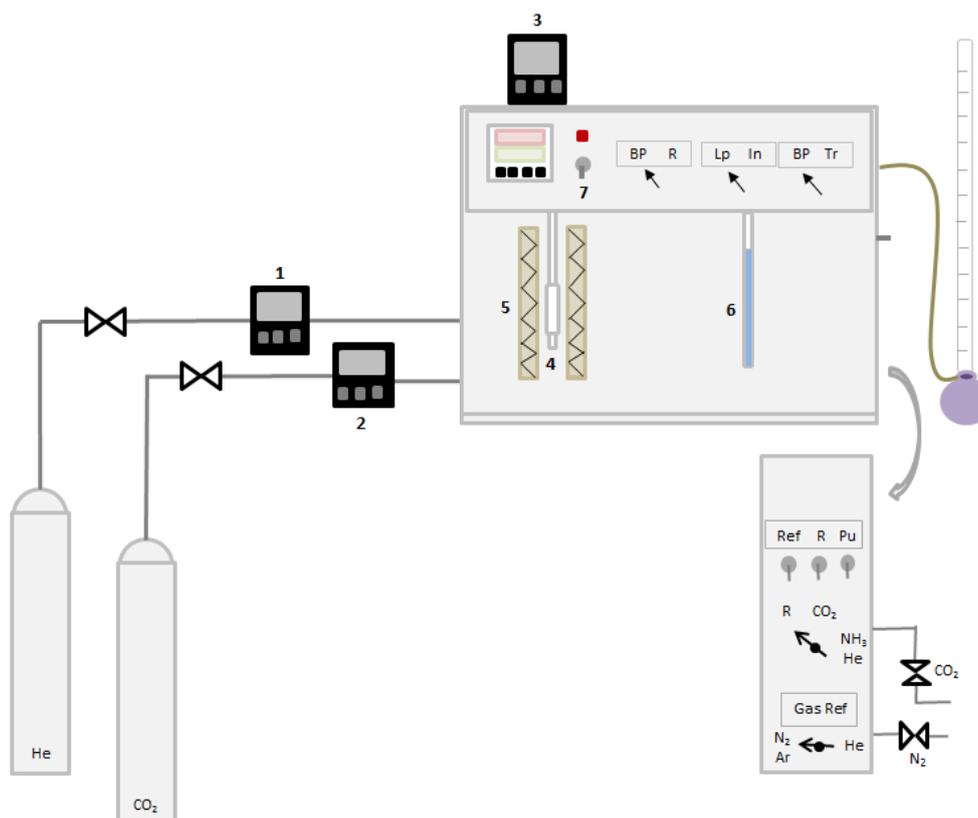
4.4.1 Adsorção com monitoramento contínuo de CO₂ por TCD

Os ensaios de adsorção foram realizados em equipamento multipropósito (SAMP3) acoplado a um detector de condutividade térmica (TCD). Foram utilizados dois valores de massa (0,05 e 0,25 g) e duas vazões

de alimentação de CO_2 ($1,5$ e $3,0 \text{ mL min}^{-1}$) para todos os adsorventes avaliados.

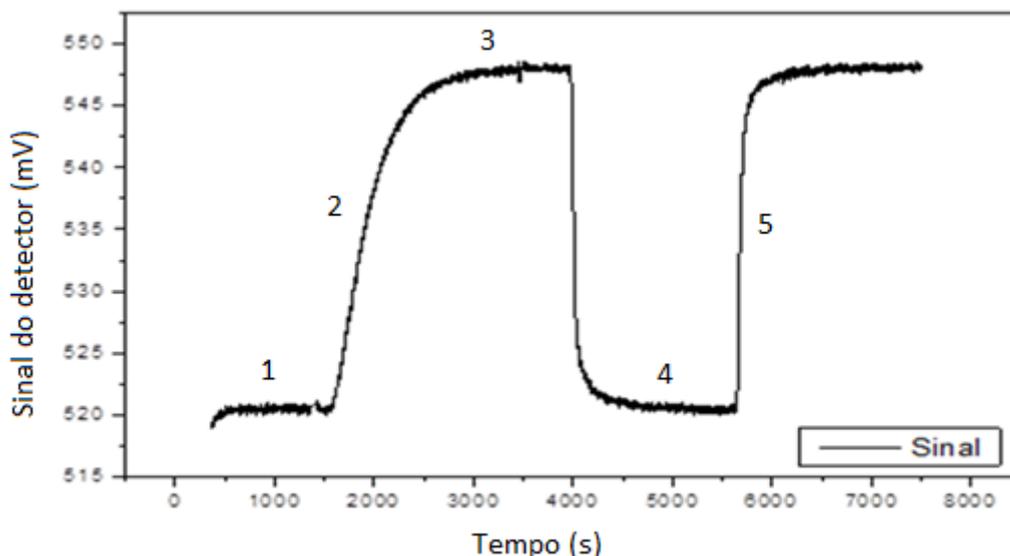
O sistema consiste em um reator de Quartzo em formato de U alimentado por dois cilindros de gás, hélio como gás de referência e arraste passando pelo controlador de fluxo 1, e o gás CO_2 a ser adsorvido que foi medido através do controlador de fluxo 2, resultando em 30 mL min^{-1} como a soma das vazões dos gases. O detector TCD do equipamento apresenta de forma contínua a diferença da condutividade térmica da mistura gasosa que passa pelo reator e do hélio puro usado como referência no controlador de fluxo 3. O aparato experimental está apresentado na Figura 11.

Figura 11: Equipamento Multipropósito (SAMP3) e componentes. (1 e 3) controladores eletrônicos do gás inerte e de referência (He), (2) controlador eletrônico do CO_2 , (4) reator em U, (5) Forno de aquecimento, (6) Trapp, (7) chave do TCD.



Primeiramente é realizada a purga das linhas através da passagem de CO_2 e do gás de referência (He) em suas respectivas linhas por 10 min, antes de iniciar a montagem do reator. O reator foi carregado com a massa do material adsorvente, utilizando lã de vidro ou de quartzo como suporte para o leito. Os testes foram realizados à temperatura de $50\text{ }^\circ\text{C}$, uma vez que a temperatura ambiente oscilava ao longo dos ensaios. Após o equilíbrio térmico, iniciava-se a passagem conjunta dos gases, CO_2 e He, e então iniciava o ensaio de adsorção. Ao fim do teste, era realizada a purga da linha com o gás inerte antes da montagem do reator para o próximo ensaio. A Figura 12 apresenta um resultado obtido pela leitura do detector TCD como o sinal de condutividade (mV) medida em relação à referência, em função do tempo (s).

Figura 12: Rampas do ensaio de adsorção.

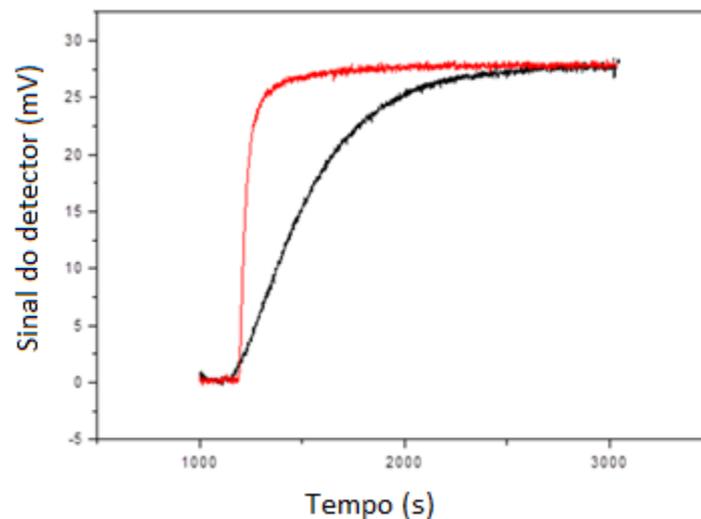


Na região 1 tem-se a passagem apenas no gás hélio como final da purga e estabilização do sinal antes de ser iniciada a alimentação da mistura gasosa contendo o dióxido de carbono. Na etapa 2 tem-se a leitura do sinal na saída do reator, referente a mistura CO_2 e He. A partir do momento em que o material começa a adsorver, observa-se a rampa de adsorção até que no ponto 3 o sinal estabiliza indicando uma concentração de CO_2 constante, isto é, todo o CO_2 alimentado está sendo medido na saída do reator e portanto foi atingido o equilíbrio e saturação completa da amostra. Depois que o material foi

saturado, o sistema é purgado com hélio puro por determinado período a fim de remover o dióxido de carbono residual (4). Na sequência o sistema é alimentado (5) com a mesma mistura gasosa utilizada na etapa 2 e medida a variação de sinal sem adsorção.

Para quantificar o CO₂ adsorvido, foi utilizado o software Origin 8.5. A área compreendida entre as curvas vermelha e preta, etapas 5 e 2 respectivamente, corresponde à quantidade de CO₂ removido. Esta diferença de área está apresentada na Figura 13.

Figura 13: Diferença nas áreas de adsorção. A curva preta: o sinal de CO₂ durante a adsorção, curva vermelha: o sinal de CO₂ no material já saturado.



O tempo necessário (t_{sat}) até a total saturação do material onde é atingido o equilíbrio é dado pela Equação (8).

$$t_{\text{sat}} = \frac{\Delta A}{H_{\text{sat}}} \quad (8)$$

O volume de CO₂ removido pode ser obtido pela Equação (9).

$$V_{\text{CO}_2} = t_{\text{sat}} \cdot Q_{\text{CO}_2} \quad (9)$$

Utilizando a equação para gases ideais de Clapeyron para as condições experimentais: pressão atmosférica (1 atm), temperatura de 50 °C (323 K),

tendo como base o valor de 1 mol e constante dos gases correspondente a 0,082 atm L (mol K)⁻¹, obtém-se o volume de 1 mol de CO₂ pela Equação (10).

$$V_{\text{mol de CO}_2} = \frac{nRT}{P} \quad (10)$$

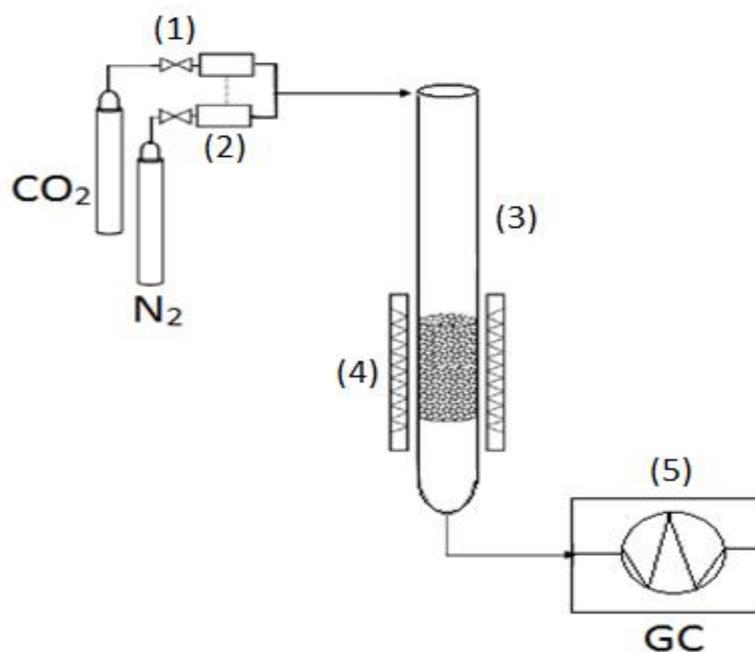
Portanto, o número de mol de CO₂ (n_{CO₂}) removido, multiplicado pela massa molar (44,01g mol⁻¹), fornece a massa do gás retido (m_{CO₂}). A relação entre a massa de CO₂ capturado e a de material adsorvente (m) utilizado é a capacidade de adsorção em mg de CO₂ por g de adsorvente, dada pela Equação (11).

$$C_{\text{ads}} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{m} \quad (11)$$

4.4.2 Adsorção de CO₂ com análise em linha por cromatografia a gás.

O segundo procedimento de adsorção foi realizado em reator tubular acoplado em linha a um cromatógrafo gasoso para a determinação da concentração de CO₂ na saída. A Figura 14 apresenta o equipamento utilizado.

Figura 14: Sistema de adsorção pelo cromatógrafo gasoso. (1) válvulas dos cilindros, (2) medidores de vazão, (3) reator tubular, (4) forno elétrico aquecimento, (5) cromatógrafo gasoso.



O procedimento experimental consistiu na montagem do leito com 0,5 g de massa da amostra suportada por lã de vidro. O reator apresentava alimentação descendente dos gases N₂ e CO₂. O N₂ foi utilizado com vazão fixa de 90 mL min⁻¹ como gás inerte e de arraste, enquanto a vazão do gás CO₂ foi avaliada entre 1,5 a 6 mL min⁻¹. O equipamento apresentava aquecimento por resistência. Conectado em linha à saída do reator, havia um cromatógrafo gasoso para a análise de CO₂. As análises foram realizadas em intervalos de um minuto, com temperatura da coluna em 100 °C e temperatura do detector de condutividade térmica em 180 °C. Por fim, todos os ensaios foram realizados em pressão ambiente e foram conduzidos até que a concentração de CO₂ na saída constante.

A quantidade de CO₂ retida foi calculada através da área sobre a curva de ruptura (fração de alimentação em função do tempo) até ser atingido o equilíbrio de adsorção (A_{sat}), utilizando o software Origin 8.5. O volume do gás removido é dado pela Equação (12).

$$V_{CO_2} = A_{sat} \cdot Q_{CO_2} \quad (12)$$

Para o cálculo do número de mols foi utilizada a equação de Clapeyron (10) e todo o procedimento já apresentado no item 3.4.1. A capacidade molar é dada pela Equação (13).

$$C_{ads} = \frac{n_{CO_2}}{m} \quad (13)$$

5. Resultados e discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados de caracterização obtidos de todos os materiais adsorventes estudados. Foram feitas caracterizações dos materiais encontrados comercialmente e os sintetizados em laboratório sob as formas calcinadas e não calcinadas. A primeira parte apresenta as caracterizações referentes aos materiais utilizados prontos e a segunda parte trata das amostras obtidas a partir das diferentes lavagens empregadas na síntese da alumina.

5.1 Caracterizações dos sólidos adsorventes

5.1.1 Caracterização dos materiais adsorventes.

Os dados de área superficial específica, volume e diâmetro de poros obtidos por ensaios da adsorção e dessorção de N₂ estão apresentados na Tabela 4.

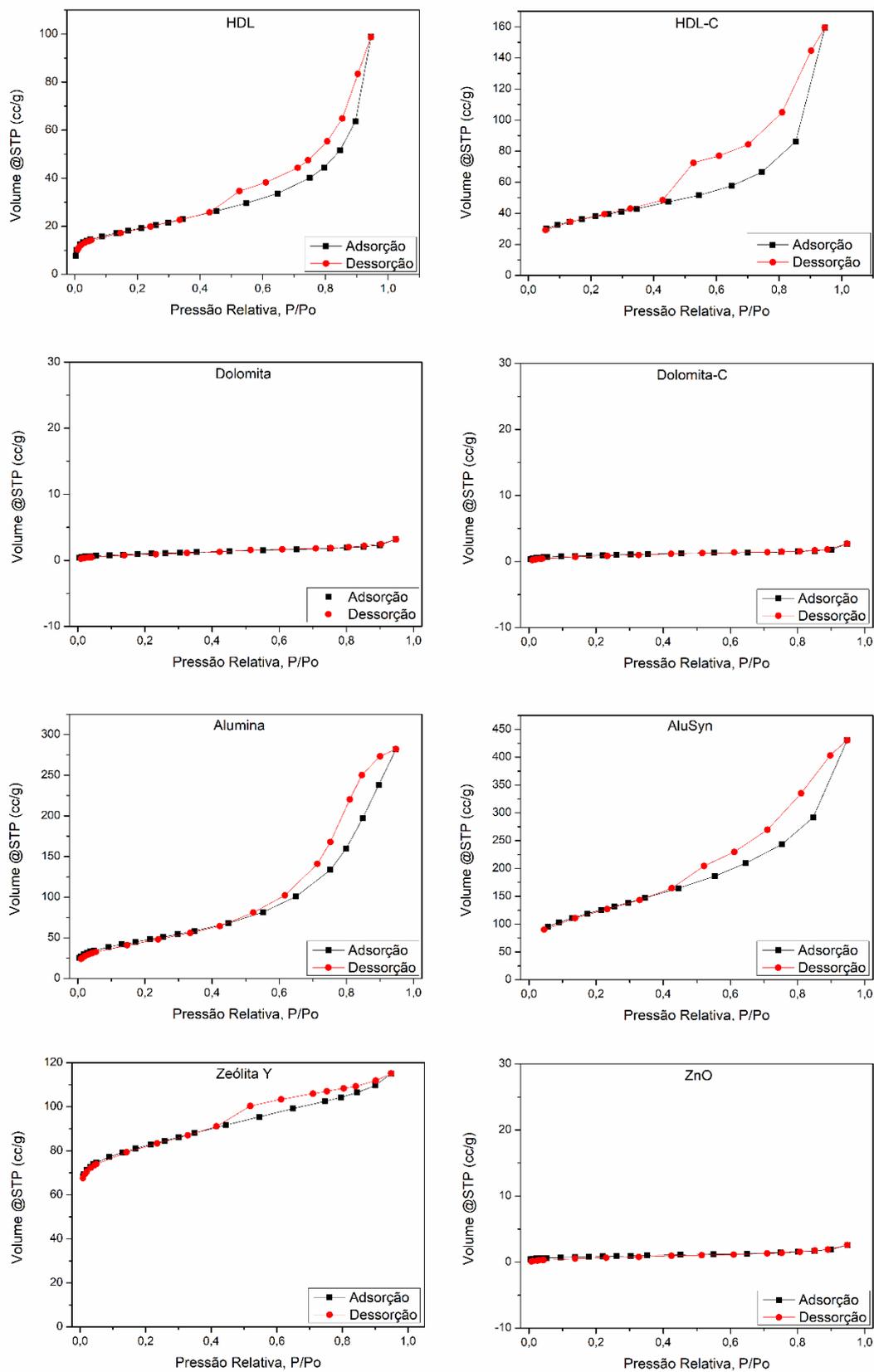
Tabela 4: Propriedades superficiais das amostras.

Amostra	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro de Poros (nm)
ZnO	2,9	0,005	1,234
Dolomita	3,6	0,006	3,789
Dolomita-C	14,6	0,034	1,099
HDL	66,8	0,160	3,875
HDL-C	127,2	0,268	3,878
Alumina	168,3	0,460	9,886
Zeólita Y	269,4	0,111	3,787
AluSyn	432,0	0,574	3,837

Com base na Tabela 4, verifica-se que as amostras de Dolomita calcinada, Dolomita não calcinada e o ZnO, apresentam as menores áreas superficiais específicas dentre os materiais estudados, indicando materiais com baixa porosidade. A Dolomita calcinada apresentou um pequeno aumento de seu valor, comparada à forma não calcinada, devido à presença das estruturas

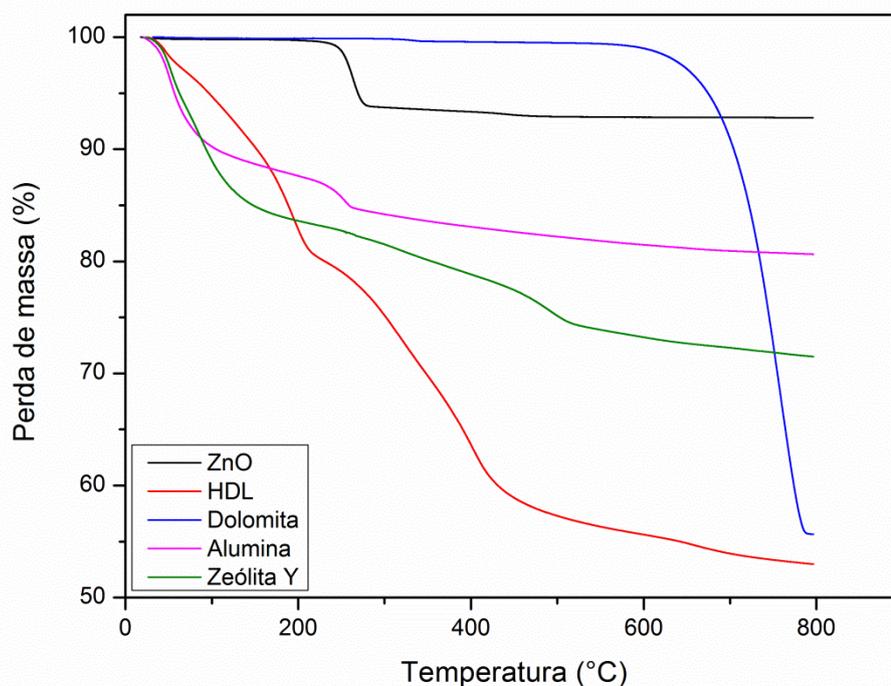
na forma óxida (CaO e MgO), enquanto a amostra não tratada termicamente apresentou-se principalmente na forma carbonatada ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Os hidróxidos duplos lamelares apresentaram resultados intermediários de S_{BET} , sendo que a amostra calcinada (HDL-C) apresentou praticamente o dobro de área específica quando comparada a forma não calcinada (HDL), devido à remoção da água intralamelar e à formação das estruturas de óxidos mistos. Quanto às aluminas, a sintetizada (AluSyn) apresentou a maior área superficial dentre todos os materiais utilizados, sendo superior até a zeólita Y que possui elevada área microporosa. Este resultado pode ser atribuído à distribuição dos poros na faixa de mesoporos obtidos a partir da influência de parâmetros essenciais durante a sua síntese (Lima and Perez-Lopez, 2020a).

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 são apresentadas na Figura 15. Os materiais com baixa área superficial, típico de materiais macroporosos, como as dolomitas e o ZnO, apresentaram isotermas do tipo III, com baixos volumes de N_2 adsorvido, indicando pouca interação gás-sólido. A amostra classificada como microporosa de Zeólita Y apresentou isoterma de adsorção do tipo I com presença de histerese H4 relacionada a mesoporos intercristais. Já as amostras de HDLs apresentaram isotermas do tipo IV com distintas intensidades de histerese típicas de materiais mesoporosos. As amostras de HDL, HDL-C, Alumina e AluSyn apresentaram histerese do tipo H3, em que não existe limitação de adsorção em elevadas pressões relativas (P/P_0), observado em partículas com poros em forma de fendas (IUPAC, 1985). Formas semelhantes de isotermas de adsorção-dessorção sugerem que a natureza de sua porosidade é semelhante, mas pode haver variações em seus parâmetros texturais (Ismail *et al.*, 2020).

Figura 15: Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ das amostras.

As análises termogravimétricas dos materiais adsorventes apresentadas na Figura 16, foram necessárias para a obtenção das condições estáveis das estruturas nas fases óxidas, para remoção de qualquer tipo de impureza que possa estar presente na superfície, sítios e poros, além de avaliar a estabilidade do material adsorvente, relacionando a perda de massa com a elevação da temperatura.

Figura 16: Análises termogravimétricas das amostras.



O ZnO apresentou apenas uma perda de massa de aproximadamente 5 %, relacionado à perda de água e evaporação de compostos orgânicos, mantendo-se estável até próximo a 1000 °C, quando então inicia-se a decomposição do material inorgânico (Chen *et al.*, 2008; Mohamed *et al.*, 2019).

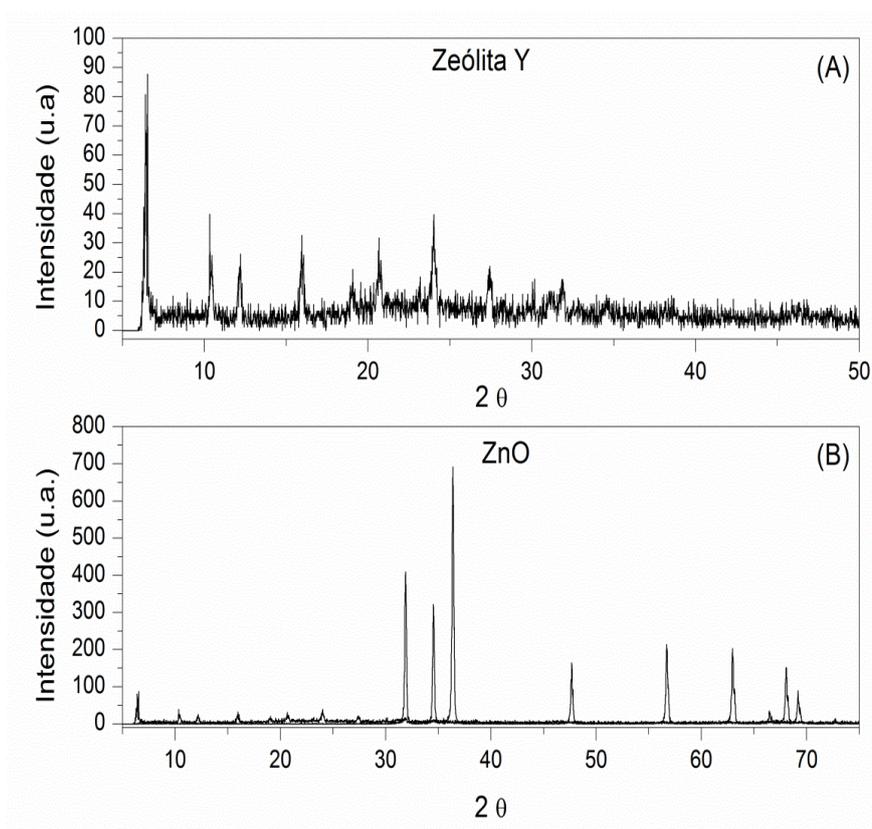
Para a Dolomita, há também apenas uma perda de massa que ocorreu rapidamente e equivalente a 45 % da massa inicial quando atingida a temperatura de 630 °C até 780 °C, atribuída à pré-calcinação e decomposição da calcita, CaCO_3 (Djayaprabha *et al.*, 2017).

A alumina apresentou somente uma perda da massa, equivalente a 15 % da massa inicial concluída ao atingir a temperatura de 250 °C, correspondente à remoção de água e desidratação de grupos hidroxil presentes na sua superfície (Amirilargani *et al.*, 2019; Mert and Mert, 2019).

Duas perdas de massas foram observadas para a zeólita Y. A primeira com aproximadamente 15 % devido à perda de água intrínseca na faixa de temperatura 50-150 °C. A segunda equivalente a 10 % entre 200-800 °C referente a desidroxilação de grupos –OH (Nakrani *et al.*, 2017; Y. S. Zhang *et al.*, 2019).

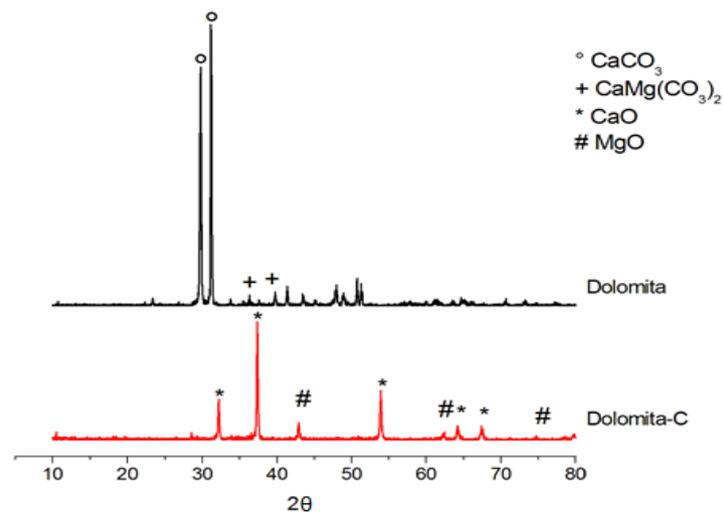
A partir da Figura 16, percebe-se duas grandes perdas de massa para o HDL. A primeira entre 50-200 °C, referente à perda de água intralamelar equivalente a 20 %, resultado da dessorção de íons OH⁻ e uma segunda perda de massa equivalente a 25 % atribuída à decomposição de aníons CO₃²⁻, produzindo os óxidos mistos abaixo de 400 °C (Rosset *et al.*, 2019).

A Figura 17 apresenta os padrões de DRX para as amostras comerciais calcinadas de zeólita Y e ZnO. A Figura 17(A) apresenta os picos característicos relativos à cristalinidade da SiO₂/Al₂O₃, que são específicos a estruturas pertencentes a família FAU e USY (Yin *et al.*, 2019). É possível observar a baixa cristalinidade e a presença de material amorfo na estrutura da zeólita (Díaz *et al.*, 2008), enquanto o ZnO (Figura17(B)) apresenta picos intensos e cristalinos. Esse material apresenta os picos em 2θ igual a 31,4 °, 34,1 °, 35,9 ° correspondente a seus índices (1 0 0), (0 0 2) e (1 0 1), respectivamente, relativos ao padrão de ZnO wurtzite hexagonal (Perez-Lopez *et al.*, 2005; Sun *et al.*, 2014).

Figura 17: Difratogramas de raios-X das amostras (A) zeólita Y e (B) ZnO.

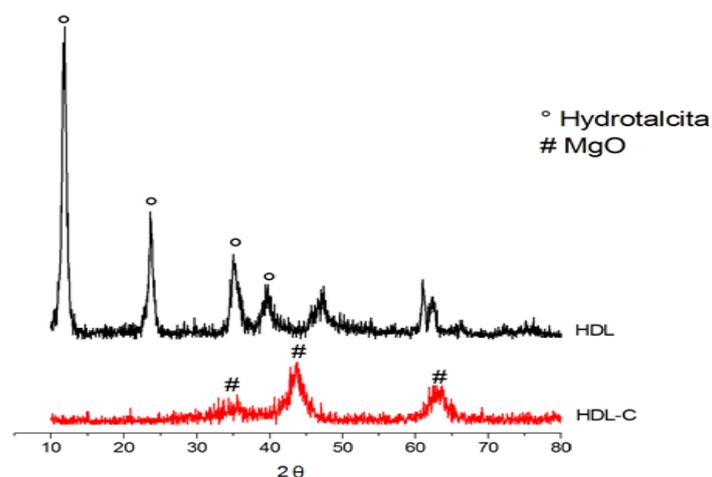
As análises de DRX indicadas na Figura 18 apresentam as principais diferenças encontradas entre as estruturas da Dolomita calcinada e sem calcinar. A dolomita sem calcinar apresenta compostos carbonatados em sua estrutura devido à alta reatividade com ar atmosférico, além de pequenas frações dos óxidos de cálcio e magnésio, encontrados também para a forma calcinada. A partir dos padrões de reflexões para a amostra não calcinada, pode-se perceber a presença de picos em ângulos correspondentes a $29,6^\circ$ e $31,1^\circ$, pertencentes a estruturas CaCO_3 e picos menores em 35° e 40° , correspondentes ao $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (Djayaprabha *et al.*, 2017). Após tratamento térmico, todos os picos referentes a compostos carbonatados são convertidos para óxidos (CaO e MgO), em que a fase do CaO é mais cristalina, apresentando picos intensos em ângulos de $32,3^\circ$, $37,4^\circ$ e $53,9^\circ$ (Xu *et al.*, 2019).

Figura 18: Difrátogramas de raios-X da dolomita calcinada e sem calcinar.



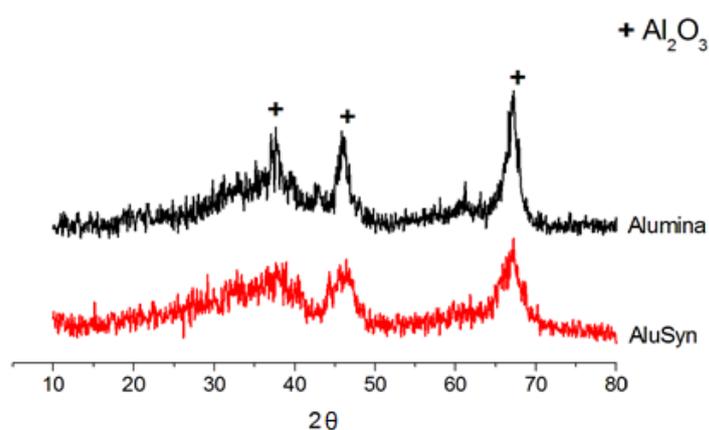
Como pode ser observado na Figura 19, o DRX do HDL não calcinado apresentou picos de alta intensidade indicando elevada cristalinidade com reflexões nos ângulos de $11,8^\circ$, $23,6^\circ$ e $34,9^\circ$, equivalente a estruturas da hidrotalcitas. Após calcinação da amostra (HDL-C), estes mesmos picos desaparecem e surgem novos picos pertencentes à periclase (MgO), em 2θ igual a 34° , 43° e 62° . A formação do MgO de menor cristalinidade ocorre devido à perda interlamelar de água e CO_3^{2-} para originar os óxidos mistos. É possível observar também a ausência de reflexões referentes aos íons Al^{3+} , indicando que esses íons estão dispersos sobre a superfície do MgO (Hong *et al.*, 2019; Isaacs-Paez *et al.*, 2014; Mészáros *et al.*, 2013).

Figura 19: Difrátogramas de raios-X do HDL calcinado e sem calcinar.



A Figura 20 apresenta os difratogramas das amostras de aluminas obtida comercialmente e em laboratório (AluSyn), ambas calcinadas. De acordo com a literatura, as γ -aluminas apresentam três picos característicos correspondentes a $37,6^\circ$, $45,9^\circ$ e $67,1^\circ$ (JCPDS número 10-0425) (El-Amir *et al.*, 2016). Estes mesmos picos são encontrados nas duas amostras de aluminas utilizadas nos testes de adsorção. Para a alumina comercial, foi observada uma estrutura e formação mais cristalina com picos maiores, mais estreitos e cristais com tamanhos maiores, enquanto para a alumina sintetizada foi observada uma estrutura mais amorfa com picos menores, mais largos e consequentemente menor tamanho de cristais e maior área superficial.

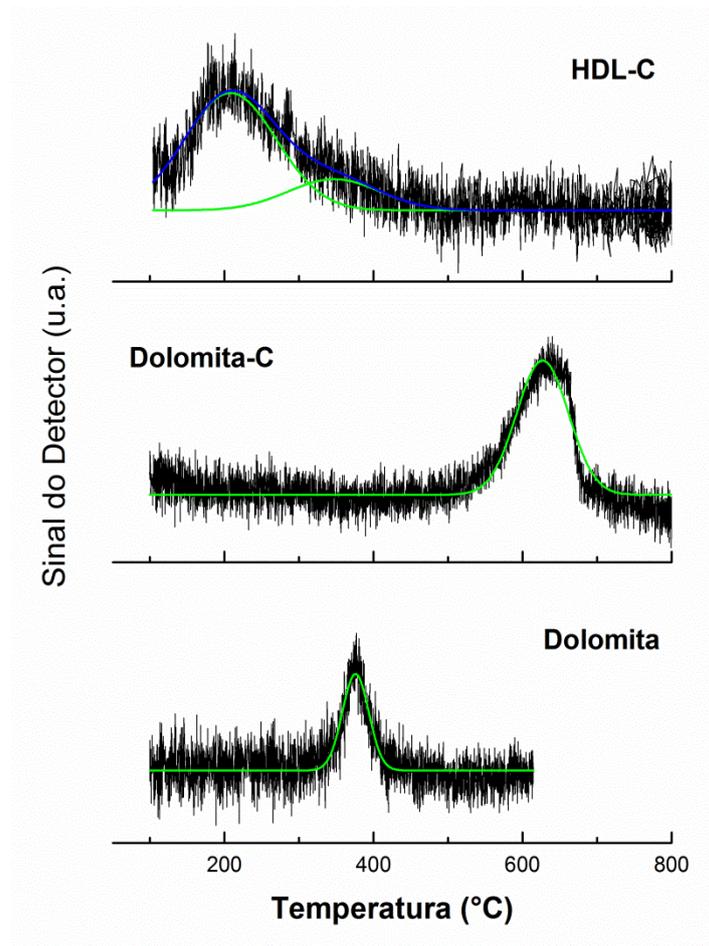
Figura 20: Difratogramas de raios-X das aluminas comercial e sintetizada calcinadas.



Foram realizadas análises de dessorção de CO_2 e NH_3 à temperatura programada para todos os materiais com o objetivo de determinar e quantificar a força dos sítios básicos e ácidos, respectivamente. A Figura 21 e a Figura 22 apresentam os resultados obtidos a partir da deconvolução dos picos utilizando função gaussiana. As quantidades e intensidades dos sítios determinados encontram-se na Tabela 5 e na Tabela 6. Todos os materiais foram testados após tratamento térmico ou nas mesmas condições dos ensaios de adsorção, com exceção do HDL, que foi avaliado apenas na forma calcinada, uma vez que não foi possível diferenciar pelo sinal do detector o que seria um sítio básico ou ácido da mudança de fase carbonatada para a fase óxida que ocorre em temperaturas próximas a 400°C .

As curvas de dessorção de CO₂ apresentadas na Figura 21 em diferentes temperaturas informam quanto à força dos sítios básicos presentes. As únicas amostras que apresentaram sinal indicativo de sítios básicos foram a Dolomita-C, Dolomita e HDL-C, seguindo padrão decrescente das forças dos sítios, respectivamente. A Dolomita-C apresentou sítios básicos fortes com dessorção de CO₂ na temperatura de 626 °C e 93 μmol/gcat de total de sítios enquanto a sua forma não calcinada (Dolomita) apresentou um único pico na temperatura de 375 °C e um total de sítios básicos moderados de 28 μmol/gcat. A Dolomita-C apresentou maior força de sítios básicos devido à presença concentrada de CaO e MgO em sua composição, que são mais alcalinos que CaCO₃ e CaMg(CO₃)₂, encontrados na Dolomita natural (Constantinou *et al.*, 2010).

Figura 21: Perfis de TPD-CO₂ para o HDL e Dolomitas calcinada e sem calcinar.



O HDL-C, depois de realizada as deconvoluções, apresentou dois picos de dessorção do CO₂ adsorvido. Um de força fraca em temperatura equivalente a 208 °C e outro de força moderada na temperatura de 347 °C, com um total de sítios básicos igual a 142 μmol/gcat. A formação dos sítios básicos fracos é associada a basicidade de Bronsted e prováveis grupos OH ligados à rede, enquanto a formação dos sítios básicos moderados são possivelmente devido à basicidade de Lewis e aos íons O₂⁻ coordenados (Mi *et al.*, 2017). O ensaio da TPD-CO₂ para a dolomita em sua forma natural foi conduzida somente até 600 °C porque a partir desta temperatura ocorre a descarbonatação com a formação dos óxidos.

Tabela 5: Análises quantitativas das TPD-CO₂.

Amostra	TPD-CO ₂						Total de sítios básicos (μmol/gcat)
	Temperatura (°C)			Fração relativa de sítios (%)			
	1º pico	2º pico	3º pico	Fraco	Moderado	Forte	
Dolomita-C	-	-	627	-	-	100	93
Dolomita	-	375	-	-	100	-	28
HDL-C	208	347	-	79	21	-	142
Zeólita Y	-	-	-	-	-	-	n/a
Alumina	-	-	-	-	-	-	n/a
AluSyn	-	-	-	-	-	-	n/a
ZnO	-	-	-	-	-	-	n/a

n/a: sem resposta.

Quanto a TPD-NH₃, somente a zeólita Y, as Aluminas e a HDL-C apresentaram sítios ácidos, sendo todos de intensidades fracas e moderadas. As curvas obtidas estão apresentadas na Figura 22. O HDL-C apresentou dois picos de dessorção de amônia, o primeiro ocorreu a 243 °C, caracterizando um sítio ácido fraco, o segundo pico em torno de 355 °C, considerado moderado (Oliveira *et al.*, 2018), e um total de sítios ácidos de 476 μmol/gcat. A formação destes sítios ácidos nos hidróxidos duplos lamelares com cátions trivalentes de alumínio está relacionada com a acidez de Lewis devido ao Al³⁺ das espécies Al³⁺ – O²⁻ – Mg²⁺ (Di Cosimo *et al.*, 1998; Ma *et al.*, 2018).

Tabela 6: Análises quantitativas das TPD-NH₃.

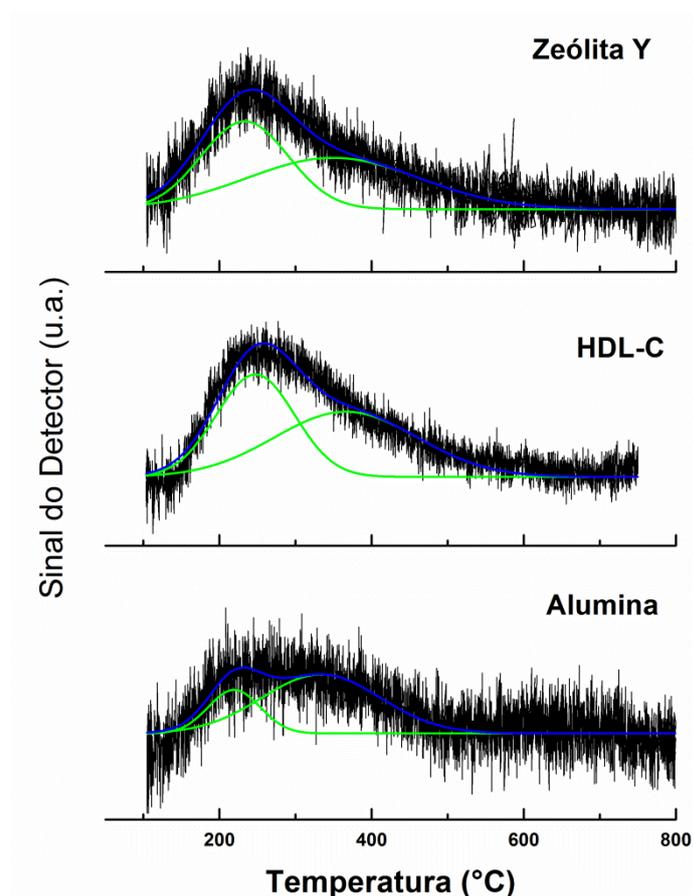
Amostra	TPD-NH ₃					Total de sítios ácidos (μmol/gcat)
	Temperatura (°C)		Fração relativa de sítios (%)			
	1º pico	2º pico	Fraco	Moderado	Forte	
Zeólita Y	232	362	52	48	-	306
Alumina	217	331	23	77	-	144
AluSyn*	213	300	41	59	-	720
HDL-C	243	355	42	58	-	476
Dolomita-C	-	-	-	-	-	n/a
Dolomita	-	-	-	-	-	n/a
ZnO	-	-	-	-	-	n/a

*Obtidos de (Lima and Perez-Lopez, 2020b).

n/a: sem sinal de resposta.

A zeólita Y apresentou dois picos, um fraco em 232 °C e outro moderado em 362 °C, totalizando 306 μmol/gcat de sítios ácidos. As aluminas também apresentaram dois pontos de dessorção de NH₃. No caso da Alumina, os picos equivalentes às temperaturas de 217 °C e 331 °C são correspondentes a sítios ácidos fracos e moderados, respectivamente, e um total de 144 μmol/gcat. Para a AluSyn, as temperaturas de dessorção foram 213 °C e 300 °C, com acidez total igual a 720 μmol/gcat. A totalidade de sítios ácidos presentes nos adsorventes, Zeólita Y e Alumina, estão relacionadas com a acidez de Bronsted e a quantidade de Al³⁺ em seus sítios e nos grupos hidroxil (Al – OH – Si) (Berteau and Delmon, 1989; Ketzer *et al.*, 2020; Y. S. Zhang *et al.*, 2019). Comparando os dois compostos, pode-se concluir que a zeólita Y apresentou maior força dos sítios ácidos comparada com a alumina comercial e sintetizada já que apresentou maiores temperaturas de dessorção.

Figura 22: Perfis de TPD-NH₃ para a Zeólita Y, HDL-C e Alumina.



4.1.2 Caracterização das aluminas com diferentes lavagens

A Tabela 7 apresenta os resultados de área superficial específica obtida para as amostras de alumina calcinadas, bem como a condutividade elétrica para as diferentes lavagens.

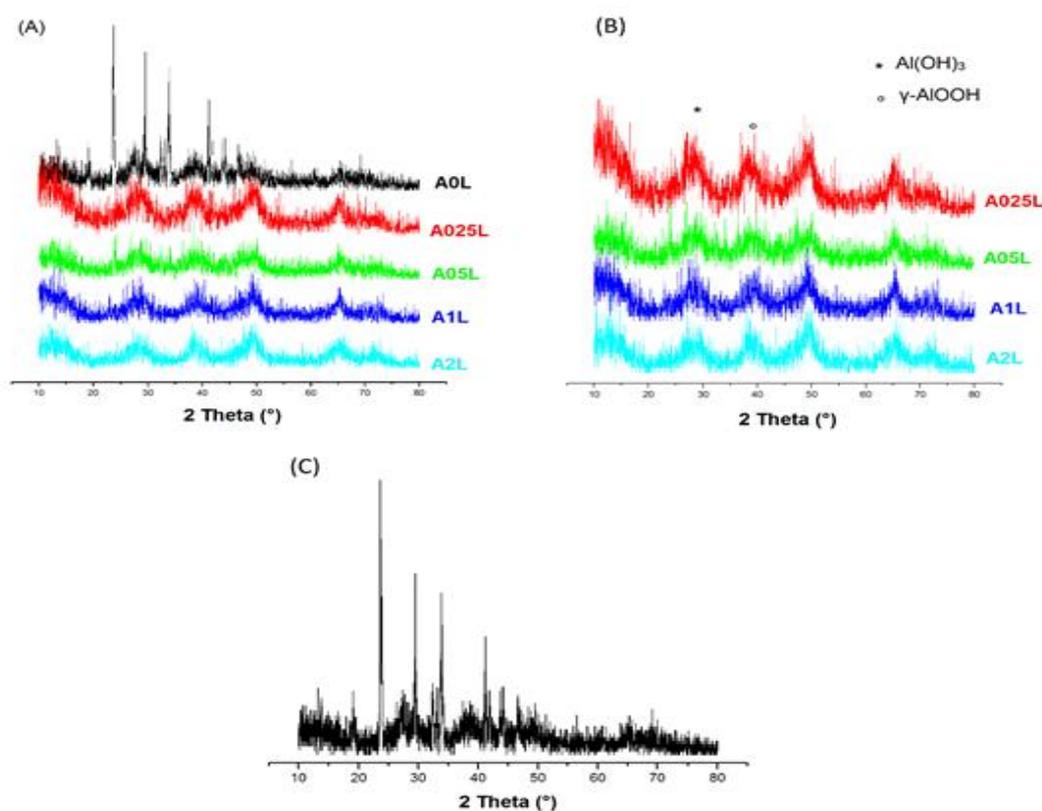
Tabela 7: Resultados de áreas superficiais e condutividades das aluminas com diferentes volumes de lavagem.

Amostra	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	Condutividade (μS)
A0L	13,9	22070
A025L	235,0	1919
A05L	167,6	10800
A1L	230,5	6600
A2L	237,2	1955

A amostra A0L apenas filtrada apresentou menor a área superficial específica, indicando uma diferente estrutura devido à presença de íons K^+ , como mostra o valor de condutividade elétrica, que é consequência da ausência de lavagem no material. Com o aumento da água de lavagem, maior foi a área superficial ($A0L < A05L < A1L < A025L < A2L$) e menor a condutividade elétrica ($A025L < A2L < A1L < A05L < A0L$) em função da diluição da solução filtrante. Durante a lavagem da amostra A025L, parte do precipitado não ficou retido no filtro sendo necessário repetir o processo até não ser observada mais presença de material sólido. Isto pode ter alterado o material final e por isso os valores de área específica e condutividade não seguem a tendência das outras amostras.

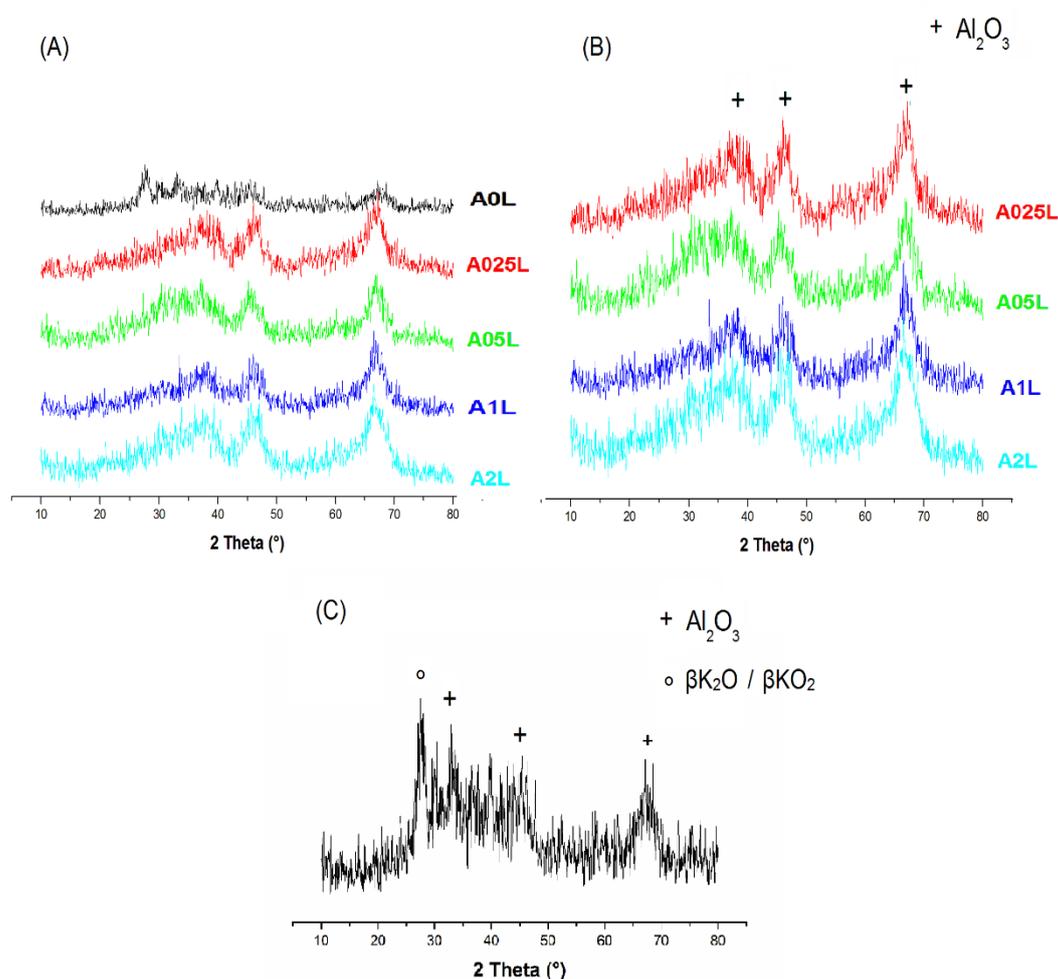
As análises de difração de raios-X foram realizadas com amostras antes e após tratamento térmico, a fim de verificar a influência dos diferentes volumes de lavagem na estrutura dos materiais.

Figura 23: DRX das amostras não calcinadas. (A) todas as amostras, (B) amostras lavadas, (C) amostra não lavada.



Os difratogramas de raios-X da Figura 23(A) das amostras antes da calcinação, apresentaram um padrão similar, exceto para a amostra não lavada (A0L). Observa-se (Figura 23(B)) que a cristalinidade dos materiais lavados aumentou ligeiramente à medida que o volume de água utilizado na lavagem foi aumentado. A amostra A025L não acompanhou a tendência, em função da repetição da etapa de lavagem, apresentando uma cristalinidade superior às demais, confirmada pela condutividade elétrica semelhante à A2L (Tabela 7). Os picos em 2θ de 28° , 38° e 49° são referentes às estruturas $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\gamma\text{-AlOOH}$ (Yatoo e Saravanamurugan, 2019). Na amostra apenas filtrada, Figura 23(C) (A0L), outros picos adicionais foram encontrados, devido à presença do agente precipitante KOH na superfície durante a síntese, que correspondem à fase $\text{K}_2(\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6)$, ICSD34026.

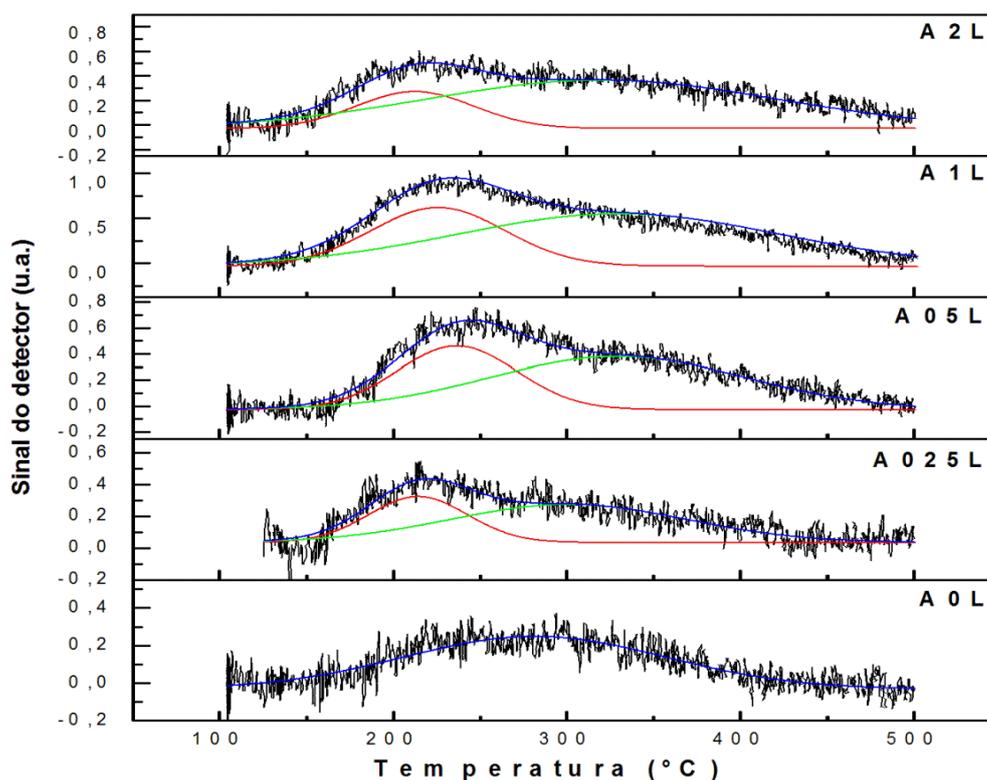
Figura 24: DRX das amostras calcinadas. (A) todas as amostras, (B) apenas as lavadas, (C) A0L.



A estrutura da alumina é obtida após a etapa de calcinação. A Figura 24(A) apresenta as amostras após tratamento térmico e observa-se que em todas houve a formação da γ -alumina. A partir da Figura 24(B), percebe-se uma diferença quanto à cristalinidade e conseqüentemente nos valores de área superficial. As amostras menos lavadas possuem regiões amorfas maiores, caracterizada por picos mais largos e menos intensos. Com o aumento do volume de lavagem utilizado, as aluminas apresentam maior cristalinidade. Os picos característicos da γ - Al_2O_3 ($37,6^\circ$, $45,9^\circ$ e $67,1^\circ$) estão presentes em todas as amostras. A amostra não lavada (A0L) apresenta picos referentes às estruturas intermediárias óxidas de potássio ($\beta\text{K}_2\text{O}$ e βKO_2), como é possível observar na Figura 24(C). Nota-se que na A05L (Figura 24(B)) o difratograma mostra ainda reflexões das formas óxidas intermediárias de potássio presentes em sua superfície.

A fim de determinar a influência dos íons de potássio sobre o caráter ácido-base da superfície dos sólidos, foram realizadas análises de TPD- NH_3 e TPD- CO_2 para todos os materiais calcinados.

Figura 25: TPD- NH_3 das aluminas sintetizadas com diferentes lavagens.

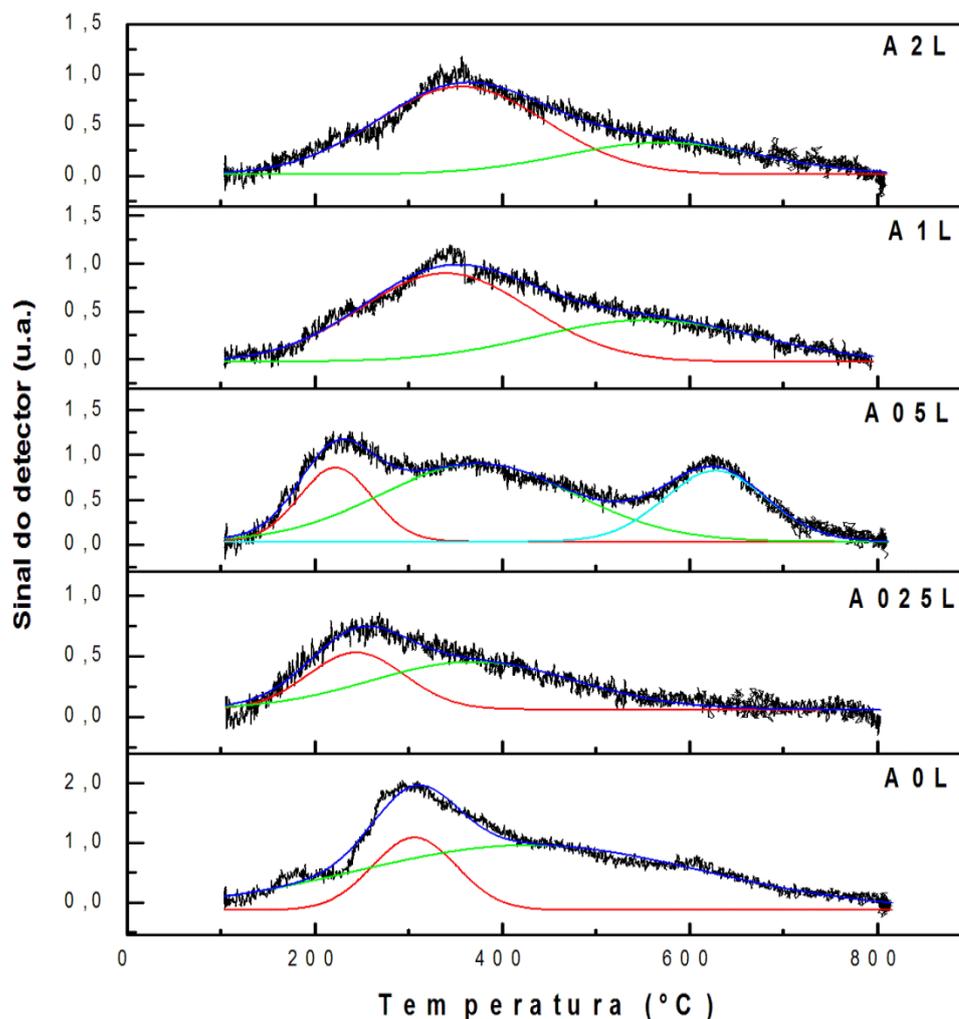


A Figura 25, mostra os perfis de TPD-NH₃ de das diferentes aluminas sintetizadas. Os sítios ácidos das aluminas estão associados à presença de íons Al³⁺, distribuídos pela superfície. É notável a influência que o processo de lavagem exerceu sobre as características do material. A intensidade dos sítios ácidos decresce com o aumento do volume de água destilada utilizada, com predominância de formação de sítios ácidos mais fracos deslocando-se para sítios ácidos de força moderada.

Tabela 8: Resultados das deconvoluções de TPD-NH₃ para as aluminas sintetizadas.

Amostra	TPD-NH ₃					Total de sítios ácidos (μmol/gcat)
	Temperatura (°C)		Fração relativa de sítios (%)			
	1º pico	2º pico	Fraco	Moderado	Forte	
A0L	281	-	100	-	-	53
A025L	214	301	34	66	-	62
A05L	237	329	36	64	-	117
A1L	222	311	34	66	-	163
A2L	212	320	20	80	-	126

A Tabela 8 mostra os resultados das deconvoluções obtidas com funções de Gauss. Nota-se uma diferença clara de deslocamento das forças dos sítios ácidos do material não lavado para o lavado com 2 L. Contudo, as amostras intermediárias apresentam forças semelhantes com leve aumento da acidez. A amostra A0L foi a única que não apresentou sítios de acidez moderada, possuindo apenas sítios de força fraca. As amostras seguem a seguinte ordem crescente de acidez: A0L < A025L ≈ A05L ≈ A1L < A2L. A partir do total de sítios ácidos, observa-se a seguinte sequência: A0L < A025L < A05L < A2L < A1L, em que há uma pequena inversão entre os totais de sítios ácidos obtidos entre as amostras A1L e A2L. No entanto, avaliando a força desses sítios, conclui-se que apesar de possuir uma quantidade de sítios ácidos menor, a amostra A2L, apresenta 80 % destes como sítios de intensidade moderada, enquanto a amostra A1L apresenta maior quantidade total sítios ácidos, porém com 66 % de acidez moderada, e 34 % de acidez fraca.

Figura 26: TPD-CO₂ das aluminas sintetizadas com diferentes lavagens.

A Figura 26 mostra os resultados de TPD-CO₂ e observa-se que todas as amostras apresentam sítios básicos devido à presença dos íons de potássio. As curvas mostram diferenças de intensidade e da posição dos picos indicando diferenças na quantidade e na força básica. Os materiais apresentaram em comum a formação de dois picos de dessorção de CO₂ em diferentes temperaturas, indicando diferentes tipos de sítios básicos e alteração de suas propriedades, relacionados ao volume de água utilizado na etapa da lavagem.

Tabela 9: Resultados das deconvoluções de TPD-CO₂ para as aluminas sintetizadas.

Amostra	TPD-CO ₂						Total de sítios básicos (μmol/gcat)
	Temperatura (°C)			Fração relativa de sítios (%)			
	1º pico	2º pico	3º pico	Fraco	Moderado	Forte	
A0L	-	306	429	-	22	78	638
A025L	244	369	-	36	64	-	168
A05L	222	374	628	19	54	26	419
A1L	-	338	551	-	61	39	342
A2L	-	356	571	-	71	29	281

A amostra A0L apresentou a maior quantidade de total de sítios básicos e a maior força destes sítios, em função da quantidade excessiva de íons K⁺ e óxidos βK₂O e βKO₂ em sua superfície, como identificado pela análise de DRX. As amostras apresentaram picos de dessorção em elevadas temperaturas (> 400 °C), exceto a amostra A025L, caracterizando a presença de sítios básicos fortes. Observa-se também que todas apresentaram sítios básicos moderados. A quantidade total de sítios básicos apresentou o seguinte comportamento: A0L > A05L > A1L > A2L > A025L. Nota-se que a amostra A025L apresentou a menor quantidade de sítios básicos. Uma possível razão para este comportamento pode ser devido à refiltração que foi realizada nesta amostra, que resultou na menor condutividade dentre todas as amostras após a lavagem. A amostra A05L foi a única que apresentou três picos de dessorção de CO₂, provavelmente causado pela existência dos compostos intermediários, identificados na Figura 24(B).

5.2 Adsorção com monitoramento contínuo de CO₂ por TCD

Os testes iniciais de adsorção foram conduzidos no equipamento multipropósito (SAMP3) e a capacidade de remoção de CO₂ para todos os materiais comerciais analisados foram avaliadas com dois parâmetros: vazão

de alimentação de CO₂ e massa de adsorvente. Os resultados obtidos encontram-se apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Resultados dos ensaios de adsorção no SAMP3.

Massa de adsorvente (g)	Vazão de CO ₂ (mL min ⁻¹)	Capacidade de adsorção (mg CO ₂ /gcat)				
		Zeólita Y	Dolomita	Dolomita-C	Alumina	ZnO
0,25	1,5	5,47	4,65	4,32	3,53	3,76
0,25	3,0	3,13	6,00	5,50	3,82	4,03
0,05	1,5	25,14	6,50	9,17	25,28	31,51
0,05	3,0	6,68	22,72	13,55	23,50	19,92

Os valores obtidos exibiram grande discrepância quanto às capacidades de remoção, não apresentando concordância entre os valores obtidos e os parâmetros de estudo adotados (massa de adsorvente e vazão de alimentação do gás a ser removido). Espera-se que quanto maior a massa de adsorvente, maior a quantidade de CO₂ removido, ou quanto maior a concentração de CO₂ na alimentação, mais rápido seria o processo de adsorção até a saturação. Contudo, tal comportamento não foi observado.

Devido à elevada sensibilidade do equipamento, qualquer perturbação externa ao sistema, como alterações nas condições climáticas (umidade e amplitude térmica diária), influenciam o sinal do TCD e conseqüentemente um erro maior associado ao experimento. Por limitação instrumental, a variação de temperatura alterou as propriedades físicas do CO₂ na saída do cilindro e, conseqüentemente, o sistema de controle, como válvulas e medidores de vazão.

Para tentar contornar as influências externas, foi utilizado planejamento experimental de Análise de Variância (ANOVA) com dois fatores em duplicatas para a Zeólita Y a temperatura fixa de 50 °C. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Ensaios de adsorção para a zeólita Y.

Massa (g)	Vazão (%)	V _{CO2} (mL)	n _{CO2} (mol)	m _{CO2} (g)	Capacidade de adsorção (mg CO ₂ /gcat)
0,2527	1,5	0,832	3,14E-05	1,38E-03	5,47
0,2549	1,5	0,860	3,24E-05	1,43E-03	5,60
0,2551	3,0	0,481	1,81E-05	7,98E-04	3,13
0,2560	3,0	0,431	1,63E-05	7,16E-04	2,80
0,0584	1,5	0,884	3,33E-05	1,47E-03	25,14
0,0583	1,5	0,824	3,11E-05	1,37E-03	23,50
0,0583	3,0	0,235	8,85E-06	3,90E-04	6,68
0,0572	3,0	0,256	9,68E-06	4,26E-04	7,45

Os resultados obtidos a partir do planejamento experimental apresentaram-se inconclusivos e com valores de erros elevados, não apresentando distribuição normal e possível análise de correlação de dependência ou não entre os parâmetros admitidos. Baseado na discrepância entre resultados, a metodologia de estudo utilizando o equipamento multipropósito (SAMP3) foi considerada inviável para a análise de adsorção de CO₂.

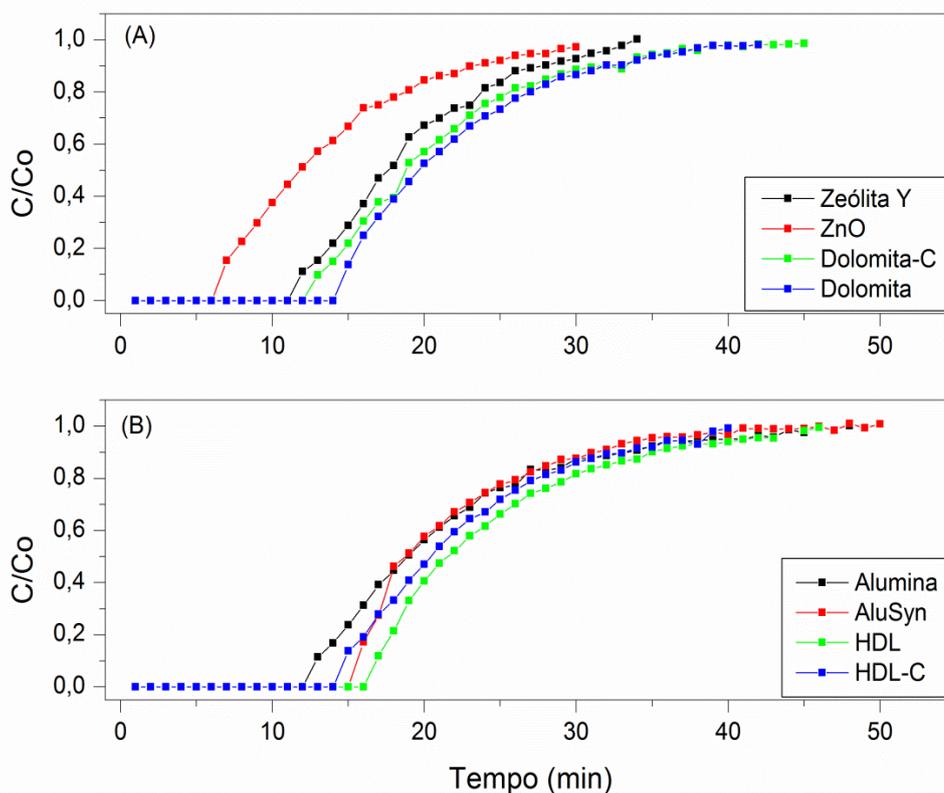
5.3 Adsorção de CO₂ em linha por cromatografia a gás

5.3.1 Resultados para as aluminas com diferentes lavagens

As curvas típicas de adsorção são apresentadas na Figura 27. A Figura 27(A) apresenta os materiais comerciais, enquanto a Figura 27(B) apresenta a alumina comercial e os outros materiais obtidos previamente em laboratório, a fim de comparação. A Tabela 12 apresenta os resultados obtidos na adsorção a partir da integral da área sobre a curva. De forma geral, a curva de ruptura ou de saturação inicia-se quando a concentração na saída do gás a ser analisado apresenta 5 % da concentração do mesmo na entrada e atinge equilíbrio de adsorção quando alcançado 95 % de concentração na saída (Valdés-Solís *et al.*, 2004).

Avaliando apenas os materiais comercialmente obtidos, Figura 27(A), conclui-se que a Dolomita calcinada apresentou melhor resultado de remoção de CO_2 , seguido pela alumina comercial e a dolomita sem tratamento térmico. Apesar da diferença entre os adsorventes não ser tão grande, as suas características física e química são. Tanto a Dolomita-C quanto a Dolomita apresentaram áreas superficiais específicas pequenas (Tabela 4), de 14,6 e 3,6 m^2g^{-1} , respectivamente. Contudo, a Dolomita-C e a Dolomita foram os adsorventes que apresentaram as melhores adsorções de CO_2 (Tabela 12), de 112,3 e 108,1 mg de CO_2/g de catalisador, respectivamente, resultado da interação química superficial entre seus sítios básicos e o CO_2 , de natureza ácida. A Dolomita-C proporcionou melhor remoção comparada à forma não calcinada, devido aos fortes sítios básicos e maior área, enquanto a sem tratamento térmico possui apenas sítios básicos de intensidade moderada e menor área superficial.

Figura 27: Curva de ruptura para as amostras adotadas. Em (A) os materiais comerciais e (B) os materiais sintetizados.



Outro indicador da influência da alcalinidade do material adsorvente pode ser observado comparando os resultados obtidos na dolomita em seu estado natural e o ZnO. Ambos possuem áreas superficiais pequenas, no entanto, o ZnO também não apresentou estruturas com sítios básicos, obtendo o pior resultado de remoção entre todos os materiais, equivalente a $67,6 \text{ mgg}^{-1}$, e o menor tempo de operação, iniciando a curva de ruptura em 12 min e saturando com 30 min após o início do ensaio. Entre os materiais com propriedades ácidas, a capacidade de adsorção apresentou a seguinte ordem decrescente: AluSyn > Alumina > Zeólita Y. Estas diferenças não podem ser relacionadas apenas com a área superficial BET dos materiais, pois a AluSyn apresentou a maior capacidade de adsorção, seguido pela Alumina que apresentou a menor área entre as amostras ácidas. Os resultados indicam que a natureza ácida da superfície deve influenciar a adsorção, uma vez que o CO_2 é um gás ácido e, portanto, a afinidade entre o gás e a superfície com propriedades ácidas deve ser baixa. A ordem de quantidade total de sítios ácidos dos adsorventes foi: AluSyn > Zeólita Y > Alumina. Contudo, quando considerada a força dos sítios, a seguinte relação é observada: Zeólita Y > Alumina \approx AluSyn. Portanto, a força dos sítios ácidos deve ser levada em consideração, explicando a baixa capacidade de adsorção da Zeólita Y comparado a Alumina e AluSyn.

Tabela 12: capacidade de adsorção, área superficial e total de sítios básicos e ácidos de todas as amostras.

Amostra	Massa (g)	CO_2 adsorvido		S_{BET} (m^2g^{-1})	Total de sítios	
		mg/g	mmol/g		Básicos	Ácidos
ZnO	0,5064	67,6	1,54	2,9	-	-
Zeólita Y	0,5082	96,0	2,18	269,4	-	306
Dolomita	0,5025	108,1	2,46	3,6	28	-
Alumina	0,5082	108,6	2,47	168,3	-	144
Dolomita-C	0,5053	112,3	2,55	14,6	93	-
HDL	0,5088	124,1	2,82	66,8	-	-
AluSyn	0,4301	130,0	2,95	432,0	-	720
HDL-C	0,3357	159,1	3,61	127,2	142	476

Comparando as duas amostras de aluminas, dada a força da acidez moderada ser similar, a quantidade total de sítios ácidos também apresenta influência sobre a capacidade de remoção. A AluSyn apresenta área superficial 2,5 vezes maior que a Alumina, contudo, o aumento na captura de CO₂ foi de apenas 20 %. Portanto, a maior quantidade de sítios ácidos deve inibir a adsorção de CO₂.

Em contrapartida, os materiais sintetizados previamente, com propriedades alcalinas, apresentaram os maiores valores de remoção de CO₂. O HDL-C apresentou uma remoção de 3,61 mmol de CO₂/g de adsorvente e o HDL apresentou uma remoção de 2,82 mmol de CO₂/g de adsorvente, justificado pela combinação dos parâmetros área superficial considerável e presença e força dos sítios básicos. Comparando todos os materiais alcalinos utilizados, é notável que as amostras calcinadas apresentaram maiores capacidades de adsorção que as amostras não calcinadas, o que pode ser atribuído, a princípio, aos valores de área superficial BET. Entretanto, apesar das amostras calcinadas apresentarem maior área que as amostras não calcinadas, as diferenças dos resultados não podem ser atribuídas somente a esse parâmetro já que o HDL-C e o HDL apresentaram valores muito maiores que as dolomitas. De acordo com a força dos sítios básicos tem-se: Dolomita-C > Dolomita > HDL-C. Entretanto, a tendência de adsorção obtida também não apresentou essa ordem, indicando que somente a força dos sítios básicos não é suficiente para obtenção de uma boa capacidade de remoção. Contudo, observando as quantidades totais de sítios básicos com a capacidade de adsorção de CO₂ na Tabela 12 de adsorção percebe-se que há uma dependência direta entre elas.

A Tabela 13 mostra os valores da capacidade de adsorção de CO₂ obtidos na literatura e comparados com os obtidos neste trabalho.

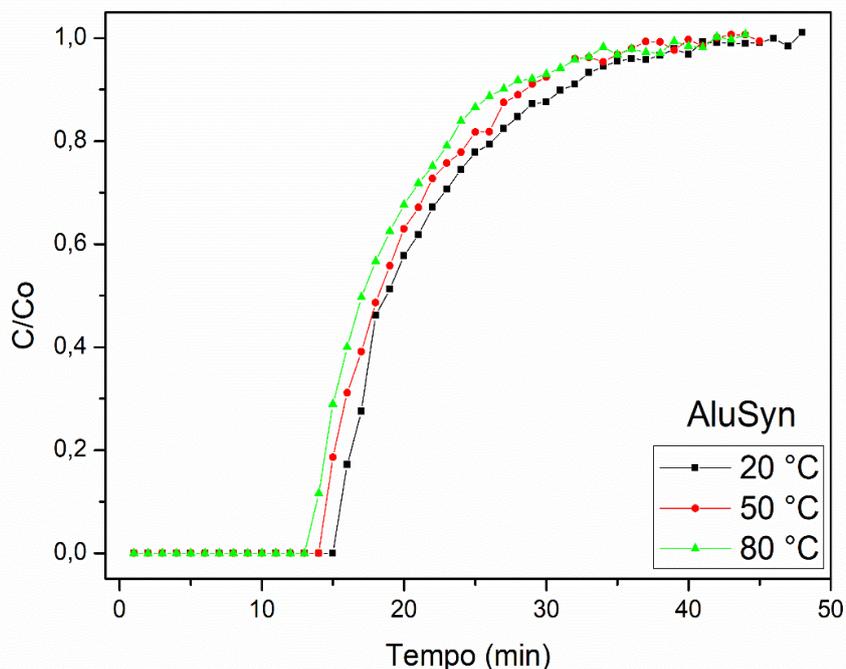
Tabela 13: Comparativo entre o trabalho desenvolvido com encontrados na literatura.

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

Os melhores resultados foram obtidos para materiais de hidróxido duplo lamelares devido à combinação entre sua considerável área superficial específica e a presença de sítios básicos, favorecendo a captura de CO₂, que é um gás com propriedades ácidas. Outra característica importante dessas estruturas lamelares está relacionada à capacidade de retenção das moléculas CO₂ dentro de suas lamelas, favorecendo a adsorção.

O estudo preliminar com a AluSyn quanto à capacidade de adsorção a diferentes temperaturas, realizado nas mesmas condições de massa de adsorvente em vazão de alimentação, é apresentado Figura 28.

Figura 28: Ensaio de adsorção de CO₂ em AluSyn em diferentes temperaturas.



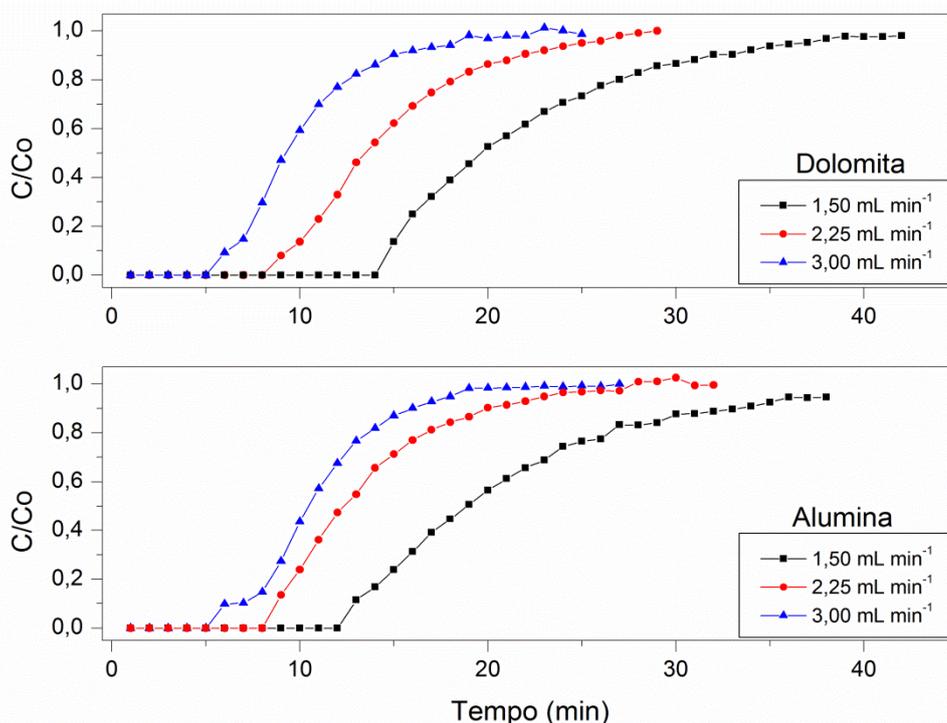
A Tabela 14 apresenta os valores de adsorção a diferentes temperaturas. O aumento da temperatura de operação diminuiu a capacidade de adsorção de CO₂ do material, devido ao processo de adsorção gás-sólido ser exotérmico (Liu *et al.*, 2012). As capacidades de adsorção obedeceram a seguinte ordem de temperatura: 20 °C > 50 °C > 80 °C. O aumento da temperatura favorece a desordem das moléculas (ΔS°) de CO₂ durante a adsorção, causada pelo baixo grau de liberdade (Mohammad *et al.*, 2019). Um ensaio realizado à 80 °C apresentou um tempo de adsorção mais rápido e, conseqüentemente, menor capacidade de remoção, de aproximadamente 27 %, menor que a remoção obtida a 20 °C.

Tabela 14: Valores de adsorção a diferentes temperaturas.

Amostra	Temperatura (°C)	Massa (g)	CO ₂ adsorvido	
			mg/g	mmol/g
AluSyn	20	0,4301	129,76	2,95
	50	0,4328	109,87	2,50
	80	0,4341	94,97	2,16

A zona da transferência de massa (ZTM) é um fator de operação importante a ser considerado no desenvolvimento de um projeto. Baseado na Figura 29, é possível observar que para os ensaios com diferentes vazões de alimentação de CO_2 , realizados para a Alumina e a Dolomita comerciais, houve uma diminuição do tempo de operação, reduzindo consideravelmente a ZTM. Para a Dolomita, o aumento gradativo da vazão possibilitou a redução do tempo entre o ponto de ruptura e equilíbrio de adsorção em 21 min, 17 min e 10 min, enquanto para a Alumina foram obtidos valores 23 min, 16 min e 7 min para a maior vazão alimentada, proporcionado pelo aumento da cinética de adsorção característico do favorecimento da transferência de massa com o aumento da diferença de concentrações.

Figura 29: Avaliação da ZTM e estabilidade de operação.



Os resultados obtidos a partir das áreas sobre as curvas de rupturas da Figura 29 mostram a confiabilidade da metodologia adotada. Nos ensaios foram utilizadas aproximadamente as mesmas massas a diferentes vazões de alimentação e obtidos valores de remoção próximos, com um erro inferior a 5%. Desde que utilizada a mesma massa de adsorvente, os resultados de

remoção não devem apresentar variâncias significativas, apenas tempos de operações distintas.

5.3.2 Resultados para as aluminas com diferentes lavagens

Os testes de adsorção de CO₂ com as amostras preparadas de alumina com diferentes lavagens encontram-se na Tabela 15.

Tabela 15: Resultados das adsorções de CO₂ pelas aluminas sintetizadas.

Amostra	CO ₂ adsorvido	
	mg/g	mmol/g
A0L	116,0	2,64
A025L	109,6	2,49
A05L	100,3	2,28
A1L	98,0	2,23
A2L	98,6	2,24

A A0L apresentou o melhor resultado de remoção, de 116,0 mg/g, mesmo com menor área superficial, sendo este influenciado principalmente pela alcalinidade do material, que apresentou grande quantidade de sítios básicos (638 $\mu\text{mol/gcat}$) com uma fração considerável (78 %) de sítios alcalinos fortes. De maneira quase linear, o aumento do volume de lavagem implicou em uma menor quantidade de CO₂ removido, apresentando seguinte sequência de adsorção: A0L > A025L > A05L > A2L \approx A1L. Os testes A2L e A1L apresentaram praticamente o mesmo valor. Na amostra A0L, a adsorção ocorreu principalmente devido às propriedades básicas do material e não devido à área superficial específica, que foi a menor entre todas as amostras. Comparando as amostras A1L e A2L, esta última apresentou resultado de adsorção ligeiramente superior, apesar de possuir pouco menos de sítios básicos, possivelmente devido à menor quantidade de sítios ácidos combinada com uma área específica ligeiramente superior.

O estudo da área superficial e da natureza ácido-base apresentou complexidade quanto à existência dos dois na mesma amostra e a sua influência na captura de CO₂, pois as amostras apresentaram valores de área superficial específica considerável e sítios básicos e ácidos. Sendo necessário

incluir novos materiais que não apresentassem uma das características de estudo.

6. Conclusões

Os materiais foram caracterizados com êxito e a partir de resultados possível obter relação entre suas propriedades físico-químicas e a capacidade de adsorção. De maneira geral, materiais com maiores propriedades superficiais apresentaram melhor desempenho. Entretanto, outros fatores como alcalinidade e presença de sítios básicos também são considerados relevantes no estudo de remoção de CO₂.

Os ensaios de adsorção aplicando a metodologia de monitoramento contínuo de CO₂ pelo TCD não apresentou resultados satisfatórios quando comparado a análises em linha por CG devido à grande sensibilidade instrumental, a fatores externos e conseqüentemente aumento no desvio dos valores obtidos, diferentemente dos ensaios de captura de CO₂ conduzidos em coluna de leito fixo com análise em linha por cromatografia a gás.

Os materiais comerciais avaliados para adsorção de CO₂ apresentaram diferentes capacidades de captura de CO₂. A capacidade de adsorção foi fortemente influenciada pela natureza da superfície sólida e, em menor grau, pela área superficial específica do material. A combinação entre alta área superficial e sítios básicos resultou na maior capacidade de adsorção de CO₂ para HDL calcinada, com um valor de 159,1 mg/g. A área superficial específica teve maior influência para os materiais com propriedades ácidas, porque a afinidade por um gás ácido, como o CO₂, é menor do que para materiais com características alcalinas. Além disso, a força e a quantidade de sítios ácidos influenciam negativamente a adsorção de CO₂ em sólidos com propriedades ácidas, diferentemente dos materiais alcalinos.

Com relação à adsorção de CO₂ para as Aluminas sintetizadas, a amostra não lavada apresentou o melhor resultado de remoção, equivalente a 116,0 mg/g devido à maior quantidade e força de sítios básicos. As amostras com maior quantidade total de sítios básicos apresentaram melhor desempenho, contudo os valores obtidos foram similares.

Os resultados mostraram que alguns dos adsorventes utilizados foram promissores na captura de CO₂ em leito fixo, no entanto, existe a necessidade

de um estudo mais profundo para o ajuste das propriedades destes materiais, em termos de área superficial e natureza ácido-base.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adamson, A.R., 1997. Physical chemistry of surfaces.
- Aghaie, M., Rezaei, N., Zendehboudi, S., 2018. A systematic review on CO₂ capture with ionic liquids: Current status and future prospects. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 96, 502–525.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.004>
- Ahmed, S., Ramli, A., Yusup, S., 2016. CO₂ adsorption study on primary, secondary and tertiary amine functionalized Si-MCM-41. *Int. J. Greenh. Gas Control* 51, 230–238. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.05.021>
- Aksu, Z., Gönen, F., 2006. Binary biosorption of phenol and chromium(VI) onto immobilized activated sludge in a packed bed: Prediction of kinetic parameters and breakthrough curves. *Sep. Purif. Technol.* 49, 205–216.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.09.014>
- Amirilargani, M., Merlet, R.B., Chu, L., Nijmeijer, A., Winnubst, L., de Smet, L.C.P.M., Sudhölter, E.J.R., 2019. Molecular separation using poly (styrene-co-maleic anhydride) grafted to Γ -alumina: Surface versus pore modification. *J. Memb. Sci.* 582, 298–306.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.04.013>
- Aroonwilas, A., Veawab, A., 2004. Characterization and comparison of the CO₂ absorption Performance into single and Blended alkanolamines in a Packed column. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 2228–2237.
<https://doi.org/10.1021/ie0306067>
- Auta, M., Hameed, B.H., 2014. Adsorption of carbon dioxide by diethanolamine activated alumina beads in a fixed bed. *Chem. Eng. J.* 253, 350–355.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.018>
- Bali, S., Sakwa-Novak, M.A., Jones, C.W., 2015. Potassium incorporated alumina based CO₂ capture sorbents: Comparison with supported amine sorbents under ultra-dilute capture conditions. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 486, 78–85.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.09.020>

- Bararpour, S.T., Karami, D., Mahinpey, N., 2019. Investigation of the effect of alumina-aerogel support on the CO₂ capture performance of K₂CO₃. *Fuel* 242, 124–132. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.12.123>
- Ben-Mansour, R., Habib, M.A., Bamidele, O.E., Basha, M., Qasem, N.A.A., Peedikakkal, A., Laoui, T., Ali, M., 2016. Carbon capture by physical adsorption: Materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations - A review. *Appl. Energy* 161, 225–255. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.10.011>
- Berteau, P., Delmon, B., 1989. Modified Aluminas : Relationship between activity in 1-butanol dehydration and acidity measured by NH₃ TPD. *Catal. Today* 5, 121–137. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(89\)80020-3](https://doi.org/10.1016/0920-5861(89)80020-3)
- Bhatta, L.K.G., Subramanyam, S., Chengala, M.D., Olivera, S., Venkatesh, K., 2015. Progress in hydrotalcite like compounds and metal-based oxides for CO₂ capture: A review. *J. Clean. Prod.* 103, 171–196. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.12.059>
- CCS, 2019. Global Status of CCS 2019. Glob. CCS Inst. https://doi.org/10.1007/springerreference_15392
- Chaikittisilp, W., Kim, H.J., Jones, C.W., 2011. Mesoporous alumina-supported amines as potential steam-stable adsorbents for capturing CO₂ from simulated flue gas and ambient air. *Energy and Fuels* 25, 5528–5537. <https://doi.org/10.1021/ef201224v>
- Chen, K.J., Fang, T.H., Hung, F.Y., Ji, L.W., Chang, S.J., Young, S.J., Hsiao, Y.J., 2008. The crystallization and physical properties of Al-doped ZnO nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* 254, 5791–5795. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.03.080>
- Constantinou, D.A., Fierro, J.L.G., Efstathiou, A.M., 2010. A comparative study of the steam reforming of phenol towards H₂ production over natural calcite, dolomite and olivine materials. *Appl. Catal. B Environ.* 95, 255–269. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.01.003>
- Di Cosimo, J.I., Díez, V.K., Xu, M., Iglesia, E., Apesteguía, C.R., 1998. Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides. *J.*

- Catal. 178, 499–510. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2161>
- Díaz-Terán, J., Nevskaja, D.M., Fierro, J.L.G., López-Peinado, A.J., Jerez, A., 2003. Study of chemical activation process of a lignocellulosic material with KOH by XPS and XRD. *Microporous Mesoporous Mater.* 60, 173–181. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00338-X](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00338-X)
- Díaz, E., Muñoz, E., Vega, A., Ordóñez, S., 2008. Enhancement of the CO₂ retention capacity of X zeolites by Na- and Cs-treatments. *Chemosphere* 70, 1375–1382. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.09.034>
- Djayaprabha, H.S., Chang, T.P., Shih, J.Y., Chen, C.T., 2017. Mechanical properties and microstructural analysis of slag based cementitious binder with calcined dolomite as an activator. *Constr. Build. Mater.* 150, 345–354. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.221>
- Do, D.D., 1998. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics, Chemical Engineering. <https://doi.org/10.1142/9781860943829>
- El-Amir, A.A.M., Ewais, E.M.M., Abdel-Aziem, A.R., Ahmed, A., El-Anadouli, B.E.H., 2016. Nano-alumina powders/ceramics derived from aluminum foil waste at low temperature for various industrial applications. *J. Environ. Manage.* 183, 121–125. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.08.072>
- Geankoplis C.J., 1993. Transport processes and unit operations.
- Gómez-Pozuelo, G., Sanz-Pérez, E.S., Arencibia, A., Pizarro, P., Sanz, R., Serrano, D.P., 2019. CO₂ adsorption on amine-functionalized clays. *Microporous Mesoporous Mater.* 282, 38–47. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.03.012>
- Gupta, V.K., Srivastava, S.K., Mohan, D., Sharma, S., 1998. Design parameters for fixed bed reactors of activated carbon developed from fertilizer waste for the removal of some heavy metal ions. *Waste Manag.* 17, 517–522. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(97\)10062-9](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(97)10062-9)
- Han, K.K., Zhou, Y., Chun, Y., Zhu, J.H., 2012. Efficient MgO-based mesoporous CO₂ trapper and its performance at high temperature. *J. Hazard. Mater.* 203–204, 341–347.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.12.036>

Hong, X., Zhu, E., Ye, Z., Hui, K.S., Hui, K.N., 2019. Enhanced phosphate removal under an electric field via multiple mechanisms on MgAl-LDHs/AC composite electrode. *J. Electroanal. Chem.* 836, 16–23.

<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.01.046>

Hussin, F., Aroua, M.K., 2020. Recent trends in the development of adsorption technologies for carbon dioxide capture: A brief literature and patent reviews (2014–2018). *J. Clean. Prod.* 253.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119707>

Hutson, N.D., Attwood, B.C., 2008. High temperature adsorption of CO₂ on various hydrotalcite-like compounds. *Adsorption* 14, 781–789.

<https://doi.org/10.1007/s10450-007-9085-6>

IEA - International Energy Agency. 2020. Disponível em:

<<https://www.iea.org/articles/global-co2-emissions-in-2019>> acesso em 15 de fevereiro de 2020 às 14:35.

Isaacs-Paez, E.D., Leyva-Ramos, R., Jacobo-Azuara, A., Martinez-Rosales, J.M., Flores-Cano, J. V., 2014. Adsorption of boron on calcined AlMg layered double hydroxide from aqueous solutions. Mechanism and effect of operating conditions. *Chem. Eng. J.* 245, 248–257.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.031>

Ismail, I.S., Singh, G., Smith, P., Kim, S., Yang, J.H., Joseph, S., Yusup, S., Singh, M., Bansal, V., Talapaneni, S.N., Vinu, A., 2020. Oxygen functionalized porous activated biocarbons with high surface area derived from grape marc for enhanced capture of CO₂ at elevated-pressure.

Carbon N. Y. 160, 113–124. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.01.008>

IUPAC, 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* 57, 603–619.

Ketzer, F., Celante, D., de Castilhos, F., 2020. Catalytic performance and ultrasonic-assisted impregnation effects on WO₃/USY zeolites in esterification of oleic acid with methyl acetate. *Microporous Mesoporous*

- Mater. 291, 109704. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109704>
- Koytsoumpa, E.I., Bergins, C., Kakaras, E., 2018. The CO₂ economy: Review of CO₂ capture and reuse technologies. *J. Supercrit. Fluids* 132, 3–16. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.07.029>
- Kumar, S., Bera, R., Das, N., Koh, J., 2020. Chitosan-based zeolite-Y and ZSM-5 porous biocomposites for H₂ and CO₂ storage 232.
- Lee, S., Park, S., 2015. A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture. *J. Ind. Eng. Chem.* 23, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.001>
- Lessa, M.D.O., 2012. Avaliação da capacidade de adsorção do CO₂ em zeólita 13X com gases sintéticos.
- Li, J.R., Kuppler, R.J., Zhou, H.C., 2009. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* 38, 1477–1504. <https://doi.org/10.1039/b802426j>
- Li, Q., Song, R., Liu, X., Liu, G., Sun, Y., 2016. Monitoring of Carbon Dioxide Geological Utilization and Storage in China: A Review. *Acid Gas Extr. Dispos. Relat. Top.* 331–358. <https://doi.org/10.1002/9781118938652.ch22>
- Lima, D.S., Perez-Lopez, O.W., 2020a. Preparation of alumina with different precipitants for the gas phase dehydration of glycerol and their characterization by thermal analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.* <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09308-4>
- Lima, D.S., Perez-Lopez, O.W., 2020b. Preparation of alumina with different precipitants for the gas phase dehydration of glycerol and their characterization by thermal analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.* <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09308-4>
- Liu, Jian, Thallapally, P.K., McGrail, B.P., Brown, D.R., Liu, Jun, 2012. Progress in adsorption-based CO₂ capture by metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* 41, 2308–2322. <https://doi.org/10.1039/c1cs15221a>
- Lodeiro, P., Herrero, R., Sastre de Vicente, M.E., 2006. Batch desorption studies and multiple sorption-regeneration cycles in a fixed-bed column for

- Cd(II) elimination by protonated *Sargassum muticum*. *J. Hazard. Mater.* 137, 1649–1655. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.003>
- Lu, P., Liu, Y., Zhou, T., Wang, Q., Li, Y., 2018. Recent advances in layered double hydroxides (LDHs) as two-dimensional membrane materials for gas and liquid separations. *J. Memb. Sci.* 567, 89–103. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.09.041>
- Ma, R., Li, Y., Wu, G., He, Y., Feng, J., Zhao, Y., Li, D., 2018. Fabrication of Pd-based metal-acid-alkali multifunctional catalysts for one-pot synthesis of MIBK. *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* 39, 1384–1394. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(18\)63092-X](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(18)63092-X)
- Manyà, J.J., González, B., Azuara, M., Arner, G., 2018. Ultra-microporous adsorbents prepared from vine shoots-derived biochar with high CO₂ uptake and CO₂/N₂ selectivity. *Chem. Eng. J.* 345, 631–639. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.092>
- McCabe, W.L., Smith, J.C., Harriott, P., 1993. *Unit Operations of Chemical Engineering*, McGraw-Hill International Editions.
- Mert, H.H., Mert, M.S., 2019. Preparation and characterization of encapsulated phase change materials in presence of gamma alumina for thermal energy storage applications. *Thermochim. Acta* 681, 178382. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178382>
- Mészáros, S., Halász, J., Kónya, Z., Sipos, P., Pálkó, I., 2013. Reconstruction of calcined MgAl- and NiMgAl-layered double hydroxides during glycerol dehydration and their recycling characteristics. *Appl. Clay Sci.* 80–81, 245–248. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.04.010>
- Mi, J., Zhang, J., Cao, Y., Chen, C., Lin, X., Chen, J., Jiang, L., 2017. Sulfur resistant WGS catalyst for hydrogen production based on CoMo supported by Nb modified MgAl mixed oxide. *Int. J. Hydrogen Energy* 42, 29935–29943. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.115>
- Minelli, M., Papa, E., Medri, V., Miccio, F., Benito, P., Doghieri, F., Landi, E., 2018. Characterization of novel geopolymer – Zeolite composites as solid adsorbents for CO₂ capture. *Chem. Eng. J.* 341, 505–515.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.02.050>

- Modak, A., Jana, S., 2019. Microporous and Mesoporous Materials Advancement in porous adsorbents for post-combustion CO₂ capture. *Microporous Mesoporous Mater.* 276, 107–132. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.09.018>
- Mohamed, H.H., Hammami, I., Akhtar, S., Youssef, T.E., 2019. Highly efficient Cu-phthalocyanine-sensitized ZnO hollow spheres for photocatalytic and antimicrobial applications. *Compos. Part B Eng.* 176, 107314. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107314>
- Mohammad, N.K., Ghaemi, A., Tahvildari, K., 2019. Hydroxide modified activated alumina as an adsorbent for CO₂ adsorption: Experimental and modeling. *Int. J. Greenh. Gas Control* 88, 24–37. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.05.029>
- Mutyala, S., Jonnalagadda, M., Mitta, H., 2019. CO₂ capture and adsorption kinetic study of amine-modified MIL-101 (Cr). *Chem. Eng. Res. Des.* 143, 241–248. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.01.020>
- N.Borhani, T., Wang, M., 2019. Role of solvents in CO₂ capture processes: The review of selection and design methods. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 114. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109299>
- Nakrani, D., Belani, M., Bajaj, H.C., Somani, R.S., Singh, P.S., 2017. Concentrated colloidal solution system for preparation of uniform Zeolite-Y nanocrystals and their gas adsorption properties. *Microporous Mesoporous Mater.* 241, 274–284. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.12.039>
- Nascimento, R.F., Lima, A.C.A., Vidal, C.B., Melo, D.Q., Raulino, G.S.C., 2014. ADSORÇÃO: Aspectos teóricos e aplicações ambientais.
- Nie, L., Mu, Y., Jin, J., Chen, J., Mi, J., 2018. Recent developments and consideration issues in solid adsorbents for CO₂ capture from flue gas. *Chinese J. Chem. Eng.* 2303–2317. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.07.012>
- OECD, IEA, 2008. CO₂ Capture and Storage - A key carbon abatement option.

- Oliveira, T.K.R., Rosset, M., Perez-Lopez, O.W., 2018. Ethanol dehydration to diethyl ether over Cu-Fe/ZSM-5 catalysts. *Catal. Commun.* 104, 32–36. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.10.013>
- Perez-Lopez, O.W., Farias, A.C., Marcilio, N.R., Bueno, J.M.C., 2005. The catalytic behavior of zinc oxide prepared from various precursors and by different methods. *Mater. Res. Bull.* 40, 2089–2099. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.07.001>
- Plaza, M.G., Pevida, C., Arias, B., Feroso, J., Arenillas, A., Rubiera, F., Pis, J.J., 2008. Application of thermogravimetric analysis to the evaluation of aminated solid sorbents for CO₂ capture. *J. Therm. Anal. Calorim.* 92, 601–606. <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8493-x>
- Prats, H., Bahamon, D., Alonso, G., Giménez, X., Gamallo, P., Sayós, R., 2017. Optimal Faujasite structures for post combustion CO₂ capture and separation in different swing adsorption processes. *J. CO₂ Util.* 19, 100–111. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.03.007>
- Rosset, M., Sfreddo, L.W., Hidalgo, G.E.N., Perez-Lopez, O.W., Féris, L.A., 2019. Adsorbents derived from hydrotalcites for the removal of diclofenac in wastewater. *Appl. Clay Sci.* 175, 150–158. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.04.014>
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., Llewellyn, P., Maurin, G., 2014. Adsorption by powders and porous Solids. Principles, methodology and applications, Second edition.
- Ruthven, D.M., 1984. Principles of adsorption and adsorption processes.
- Sakr, A.A.E., Zaki, T., Elgabry, O., Ebiad, M.A., El-Sabagh, S.M., Emara, M.M., 2018. Mg-Zn-Al LDH: Influence of intercalated anions on CO₂ removal from natural gas. *Appl. Clay Sci.* 160, 263–269. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.02.043>
- Santos, L.F.S., de Jesus, R.A., Costa, J.A.S., Gouveia, L.G.T., de Mesquita, M.E., Navickiene, S., 2019. Evaluation of MCM-41 and MCM-48 mesoporous materials as sorbents in matrix solid phase dispersion method for the determination of pesticides in soursop fruit (*Annona muricata*).

- Inorg. Chem. Commun. 101, 45–51.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.01.013>
- Scibioh, M.A., Viswanathan, B., 2018. CO₂-Capture and Storage, Carbon Dioxide to Chemicals and Fuels. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63996-7.00003-1>
- Silva, J.A.C., Ferreira, A., Mendes, P.A.P., Cunha, A.F., Gleichmann, K., Rodrigues, A.E., 2015. Adsorption Equilibrium and Dynamics of Fixed Bed Adsorption of CH₄/N₂ in Binderless Beads of 5A Zeolite. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54, 6390–6399. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b01608>
- Sneddon, G., Greenaway, A., Yiu, H.H.P., 2014. The potential applications of nanoporous materials for the adsorption, separation, and catalytic conversion of carbon dioxide. *Adv. Energy Mater.* 4, 1–19.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201301873>
- Sousa, F.W., Oliveira, A.G., Ribeiro, J.P., Rosa, M.F., Keukeleire, D., Nascimento, R.F., 2010. Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology. *J. Environ. Manage.* 91, 1634–1640. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.02.011>
- Steven, M.D., Smith, K.L., Colls, J.J., 2010. *Developments and Innovation in Carbon Dioxide (CO₂) Capture and Storage Technology 2.*
- Sun, C., Wu, X., Meng, H., Xu, X., Xu, J., Zhang, X., 2014. Surface modification with EDTA molecule: A feasible method to enhance the adsorption property of ZnO. *J. Phys. Chem. Solids* 75, 726–731.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2014.01.016>
- Tapia, J.F.D., Lee, J.Y., Ooi, R.E.H., Foo, D.C.Y., Tan, R.R., 2018. A review of optimization and decision-making models for the planning of CO₂ capture, utilization and storage (CCUS) systems. *Sustain. Prod. Consum.* 13, 1–15.
<https://doi.org/10.1016/j.spc.2017.10.001>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 87, 1051–1069.

<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

- Treybal R.E., 2005. Mass-Transfer Operations, Cancer Biology and Therapy.
<https://doi.org/10.4161/cbt.4.3.1637>
- Valdés-Solís, T., Linders, M.J.G., Kapteijn, F., Marbán, G., Fuertes, A.B., 2004. Adsorption and breakthrough performance of carbon-coated ceramic monoliths at low concentration of n-butane. *Chem. Eng. Sci.* 59, 2791–2800. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.03.025>
- Walton, K.S., Abney, M.B., LeVan, M.D., 2006. CO₂ adsorption in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange. *Microporous Mesoporous Mater.* 91, 78–84.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.11.023>
- Wang, F., Gunathilake, C., Jaroniec, M., 2016. Development of mesoporous magnesium oxide-alumina composites for CO₂ capture. *J. CO₂ Util.* 13, 114–118. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2015.11.001>
- Wang, K., Hu, X., Zhao, P., Yin, Z., 2016. Natural dolomite modified with carbon coating for cyclic high-temperature CO₂ capture. *Appl. Energy* 165, 14–21.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.12.071>
- Wang, Q., Luo, J., Zhong, Z., Borgna, A., 2011. CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: Current status and new trends. *Energy Environ. Sci.* 4, 42–55. <https://doi.org/10.1039/c0ee00064g>
- Wang, Y., Zhao, L., Otto, A., Robinius, M., Stolten, D., 2017. A Review of Post-combustion CO₂ Capture Technologies from Coal-fired Power Plants. *Energy Procedia* 114, 650–665.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1209>
- Williams, A.J.H.D., Rebecca Ghanadan, A.M., Moore, J., Morrow, W.R., Price, S., Torn, M.S., 2012. The Technology Path to Deep Greenhouse Gas Emissions Cuts by 2050: The Pivotal Role of Electricity. *Science (80-.)*. 53, 53–59.
- Xu, Y., Hong, H., Yang, F., Zhang, L., Xu, J., Dou, L., Hao, Y., Qian, G., Zhou, J., 2019. Removal behaviors and mechanisms of orthophosphate and

- pyrophosphate by calcined dolomite with ferric chloride assistance. *Chemosphere* 235, 1015–1021.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.07.018>
- Yang, Z. zhu, Wei, J. jing, Zeng, G. ming, Zhang, H. qing, Tan, X. fei, Ma, C., Li, X. cheng, Li, Z. hao, Zhang, C., 2019. A review on strategies to LDH-based materials to improve adsorption capacity and photoreduction efficiency for CO₂. *Coord. Chem. Rev.* 386, 154–182.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.01.018>
- Yatoo, M.A., Saravanamurugan, S., 2019. Tin Grafted on Modified Alumina-Catalyzed Isomerisation of Glucose to Fructose. *Appl. Catal. A Gen.* 582, 117094. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.05.028>
- Yin, Y.C., Sang, X., Xu, X.F., Ma, L.R., Tian, Y., Wen, S.Z., Luo, J.B., 2019. Glycerol molecules in nano channels of NaY and USY zeolites. *Microporous Mesoporous Mater.* 294.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109919>
- Yuan, D., Zhu, X., Chen, L., Hu, J., Xie, G., Yin, D., Au, C.-T., Yin, S.-F., 2019. Layer-by-layer self-assembly of sodium tripolyphosphate/chitosan composites on mesoporous alumina for CO₂ adsorption. *Mater. Chem. Phys.* 230, 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.03.040>
- Zhang, S., Wang, Q., Puthiaraj, P., Ahn, W.S., 2019. MgFeAl layered double hydroxide prepared from recycled industrial solid wastes for CO₂ fixation by cycloaddition to epoxides. *J. CO₂ Util.* 34, 395–403.
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.07.035>
- Zhang, Y., Gao, Y., Louis, B., Wang, Q., Lin, W., 2019. Fabrication of lithium silicates from zeolite for CO₂ capture at high temperatures. *J. Energy Chem.* 0, 81–89. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.08.014>
- Zhang, Y.S., Owen, R.E., Shearing, P.R., Maskell, W.C., Brett, D.J.L., Manos, G., 2019. A study of coke formed by heavy oil volatilization/decomposition on Y-zeolite. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 141, 104630.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104630>
- Zhang, Z., Ibrahim, M.H., El-naas, M.H., Cai, J., 2018. Zeolites Nanocomposite

Membrane Applications in CO₂ Capture, Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813351-4.00052-3>

Zhao, L., Primabudi, E., Stolten, D., 2014. Investigation of a Hybrid System for Post-Combustion Capture. *Energy Procedia* 63, 1756–1772. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.183>

Zhu, X., Chen, C., Suo, H., Wang, Q., Shi, Y., Hare, D.O., Cai, N., 2019. Synthesis of elevated temperature CO₂ adsorbents from aqueous miscible organic-layered double hydroxides. *Energy* 167, 960–969. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.11.009>