



Captura de CO₂ utilizando *biochar* produzido a partir de torta de mamona

J. L. F. Alves ¹, S. M. Amorim ¹, T. R. Pacioni ¹, M. D. Domenico ², H. J. José ¹

¹ Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (zeluiz_alves@hotmail.com)

² Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Departamento Acadêmico de Engenharia Química (micheled@utfpr.edu.br)

Resumo

Materiais alternativos e sustentáveis têm sido estudados com o intuito de melhorar as tecnologias atuais de adsorção, contornando algumas desvantagens associadas ao processo. Neste contexto, a torta da mamona, uma biomassa residual da produção do biodiesel, surge como uma boa opção para estudos de adsorção. Neste trabalho, a torta de mamona bruta foi primeiramente pirolisada em um reator tubular de quartzo com fluxo de N₂ de 400 mL/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min e tempo de residência de 60 min em duas temperaturas finais, de 500 °C e 900 °C. Os ensaios cinéticos de adsorção de CO₂ pelos *biochars* foram realizados em um analisador termogravimétrico, na temperatura de 25 °C e em pressão atmosférica. Os modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais foram os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula. De acordo com os resultados encontrados, o *biochar* preparado a 500 °C obteve maior capacidade de adsorção (próximo de 40 mg_{CO₂}/g_{biochar}) em comparação ao *biochar* preparado a 900 °C. Ainda, verificou-se que o modelo de pseudosegunda se ajustou bem aos dados cinéticos de ambas as amostras, com coeficientes de determinação (R²) próximos a 0,99.

Palavras-chave: Torta da mamona. *Biochar*. Captura de CO₂.

Área Temática: Poluição atmosférica.

CO₂ capture using biochar produced from castor bean cake

Abstract

Alternative and sustainable materials have been studied in order to improve the current adsorption technologies, circumventing some disadvantages associated to the process. In this context, the castor bean cake, a residual biomass from biodiesel production, emerges as a good option for adsorption studies. In this work, the castor bean cake was first pyrolyzed in a quartz tubular reactor under a N₂ flow of 400 ml/min, heating rate of 10 °C/min and residence time of 60 min at the two final temperatures, 500 °C and 900 °C. The kinetic tests of CO₂ adsorption by the biochars were performed in a thermogravimetric analyzer, at atmospheric pressure and temperature of 25 °C. The kinetic models fitted to the experimental data were the models of pseudo first-order, pseudo second-order, Elovich and intraparticle diffusion. According to the results, the biochar prepared at 500 °C had a higher adsorption capacity (close to 40 mg_{CO₂}/g_{biochar}) in comparison to the biochar prepared at 900 °C. Moreover, it was found that the pseudo-second order model was well-fitted to the kinetic data of both samples, with determination coefficients (R²) close to 0.99.

Key words: Castor bean cake. Biochar. CO₂ capture.

Theme Area: Atmospheric pollution



1 Introdução

Desde a revolução industrial a utilização desenfreada de combustíveis fósseis vem ocasionando o agravamento do efeito estufa devido à emissão de gases como o dióxido de carbono (CO_2), o metano (CH_4), o óxido nitroso (N_2O) e os clorofluorcarbonetos (CFC's). O CO_2 é tido como o principal responsável por esse agravamento.

Inúmeros processos podem ser utilizados para separar e capturar CO_2 de sua fonte de emissão, podendo-se citar os processos de absorção, destilação a baixas temperaturas, separação por membranas, adsorção e também a carbonatação de sólidos inorgânicos (AMORIM, 2013). Industrialmente, o processo de absorção química com solventes aquosos a base de amina têm sido aplicados (RASHIDI; YUSUP; HAMEED, 2013). Contudo, a tecnologia apresenta algumas desvantagens, incluindo problemas de corrosão e a necessidade de uso de materiais especiais, a penalidade energética devido ao processo de regeneração além da degradação da amina na atmosfera oxidante do gás gerado nas plantas de energia (YANG et al., 2008). Assim, se faz necessário o desenvolvimento de novas técnicas para transpor estas limitações.

A adsorção surge como uma alternativa que possui aplicabilidade bastante eficiente na captura de CO_2 de fontes de emissão. Neste processo, o sólido adsorvente adequado deve possuir alta capacidade de adsorção, alta seletividade, boas propriedades mecânicas e facilidade de regeneração (YONG et al., 2002). Até agora, vários materiais, tais como carvões ativados, zeólitas e hidrotalcitas têm sido propostos. Mais recentemente, materiais alternativos e sustentáveis vêm sendo estudados. Neste contexto, a utilização de um resíduo sólido como adsorvente, além de ambientalmente correto, é uma forma de reaproveitar e agregar valor ao mesmo.

Durante a produção de biodiesel a partir da mamona (*Ricinus communis L.*) geram-se aproximadamente 1,1 toneladas de torta de mamona para cada tonelada de biodiesel produzido (SANTOS et al., 2015). Com o intuito de diminuir problemas com a disposição inadequada desse resíduo, esse trabalho teve por objetivo utilizar essa biomassa como precursor na produção de *biochar* através do processo de pirólise lenta para ser utilizado na captura de CO_2 . Além do potencial de captura, a cinética de adsorção deste sólido também foi avaliada por meio do ajuste de quatro diferentes modelos, modelos de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula.

2 Materiais e métodos

2.1 Produção e caracterização dos *biochars*

Os *chars* de biomassa (*biochars*) foram produzidos a partir da torta de mamona oriunda da OLVEQ - INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE ÓLEOS VEGETAIS LTDA, por um processo de pirólise lenta, no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA/UFSC). Para tanto, utilizou-se um reator de leito fixo de quartzo aquecido, inserido em um forno elétrico tubular modelo MOD DI-600RP (DIST) com potência de 2300 W. Foi utilizado em cada experimento cerca de 1 g de torta de mamona previamente seca em balança de umidade (*Moisture Analyser*, modelo MX-50), com tamanho de partícula menor de 300 μm . O sistema de pirólise foi mantido a pressão atmosférica, com um fluxo de N_2 de 400 mL/min. Os ensaios foram feitos com taxa média de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e tempo de residência de 60 min nas temperaturas finais de 500 e 900 $^{\circ}\text{C}$. Os *biochars* produzidos foram denominados de TM 500 e TM 900. É importante observar que a pirólise lenta tem por objetivo maximizar a produção de *biochar* em detrimento aos produtos líquidos e gasosos.

A análise imediata das amostras de torta de mamona bruta (TM) e *biochars* (TM 500 e TM 900) foram feitas no LEMA/UFSC segundo a metodologia ASTM E-1131, em um



analisador termogravimétrico modelo DTG-60 da marca Shimadzu. Os testes foram feitos em duplicata, com massa de amostra de aproximadamente 40 mg (diâmetro de partícula menor que 106 µm) e vazão de gás (N₂ e ar sintético) de 100 mL/min. Diferentes patamares de temperatura foram usados para determinar as frações de umidade (até 110 °C), matéria volátil (950 °C) e carbono fixo (800 °C) e cinzas.

2.2 Captura de CO₂

A cinética de adsorção de CO₂ também foi realizada no analisador termogravimétrico DTG-60 da Shimadzu, a uma vazão de 50 mL/min. Para tanto, foi utilizado o procedimento de Shafeeyan et al. (2011) adaptado por Creamer et al. (2014), no qual foram pesados cerca de 22 mg de *biochar* no cadinho do TGA. Em cada ensaio foi feito um procedimento de purga com N₂ do equipamento com a finalidade de eliminar o ar presente na câmara de reação. Inicialmente, as amostras foram pré-tratadas a 120 °C durante 60 min em atmosfera de N₂, com o propósito de remover compostos voláteis. Na sequência, a adsorção de CO₂ foi feita a 25 °C, e as variações de massa foram registradas ao longo do tempo até a massa ficar constante.

2.3 Ajuste dos modelos

Os dados experimentais de variação da massa em função do tempo foram utilizados para calcular a capacidade de adsorção de CO₂ de cada *biochar*. A partir desses resultados construíram-se as isotermas de adsorção. Quatro modelos foram ajustados à cinética de adsorção dos *biochars* TM 500 e TM 900 (RASHIDI; YUSUP; HAMEED, 2013; DEMIRBAS et al., 2004): pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula. Os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem são geralmente utilizados para sistemas gás-líquido. Já o modelo de Elovich é frequentemente aplicado para reações gás-sólido. O modelo de difusão intrapartícula, por sua vez, fornece o mecanismo de difusão do processo de adsorção. Os modelos cinéticos utilizados e suas equações linearizadas encontram-se na Tabela 1. A partir dos ajustes, foram calculados os parâmetros cinéticos específicos de cada modelo.

Tabela 1 – Modelos cinéticos

Modelos	Expressão cinética para a velocidade de adsorção	Expressão cinética linearizada
Pseudoprimeira ordem	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} \cdot t$
Pseudosegunda ordem	$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t$
Elovich	$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \cdot e^{(-\beta \cdot q_t)}$	$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \cdot \ln(t)$
Difusão intrapartícula	$q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + C$	-

Legenda: q_t (capacidade de adsorção em um tempo t); q_e (capacidade de adsorção de equilíbrio); k_1 (constante de pseudoprimeira ordem, 1/min); k_2 (constante de pseudosegunda ordem, g/mg/min); α (taxa inicial de adsorção, mg/g/min); β (constante de desorção, g/mg); k_{id} (constante da taxa de difusão intrapartícula, mg/min^{1/2}); C (espessura da camada de contato, mg/g).

A conformidade entre os dados experimentais e os valores calculados pelos modelos são expressos pelo coeficiente de determinação (R^2) onde $0 < R^2 < 1$. Ainda, o desvio entre os



dados pode ser determinado por meio do cálculo do erro relativo (ε). Este erro é definido pela expressão dada pela Equação (1).

$$\varepsilon(\%) = [q_{e,cal} - q_{e,exp}] / q_{e,exp} * 100 \quad (1)$$

onde $q_{e,cal}$ é o valor medido obtido da análise cinética, $q_{e,exp}$ é o valor experimental ou real da capacidade de adsorção.

3 Resultados e discussões

3.1 Caracterização

A análise imediata constitui um procedimento fundamental de caracterização, permitindo a aproximação do comportamento do sólido durante a sua conversão térmica. Os resultados da análise imediata das amostras de torta de mamona bruta e dos *biochars* TM 500 e TM 900 são apresentados na Tabela 2. Verificou-se que após a pirólise ocorreu uma redução na quantidade de matéria volátil e um aumento do carbono fixo da amostra. Ainda, o *biochar* TM 500 apresentou menor teor de cinzas e de carbono fixo em comparação ao TM 900.

Tabela 2 – Análise imediata da amostra bruta e dos biochars sintetizados

Amostra	TM	TM 500	TM 900
U (%)	3,9	1,3	3,6
MV (%), b.s. ^{a)}	78,7	25,7	15,7
CF (%), b.s. ^{a)}	12,3	48,4	53,6
CZ (%), b.s. ^{a)}	9,0	26,0	30,7

^a Base seca.

3.2 Cinética e ajuste dos modelos

As curvas de cinética de adsorção de CO₂ pelos *biochars* TM 500 e TM 900 são mostradas na Figura 1. Os resultados mostram que a adsorção de CO₂ é mais pronunciada para o *biochar* TM 500 do que para o TM 900. Com aproximadamente 55 min de contato, o *biochar* TM 500 atinge sua capacidade de adsorção máxima de 40 mg de CO₂ por 1 g de *biochar* enquanto que o TM 900 atinge 24 mg de CO₂ por 1 g de *biochar* com 220 min de contato. Recari et al. (2014) avaliaram a influência da temperatura no rendimento e propriedades do *char* formado. Eles concluíram que temperaturas mais elevadas, o mecanismo secundário de formação do *char*, onde ocorrem reações de repolimerização do alcatrão é mais pronunciado. Este fenômeno provoca uma diminuição na área superficial do *char*, provavelmente diminuindo sua capacidade de captura de CO₂.

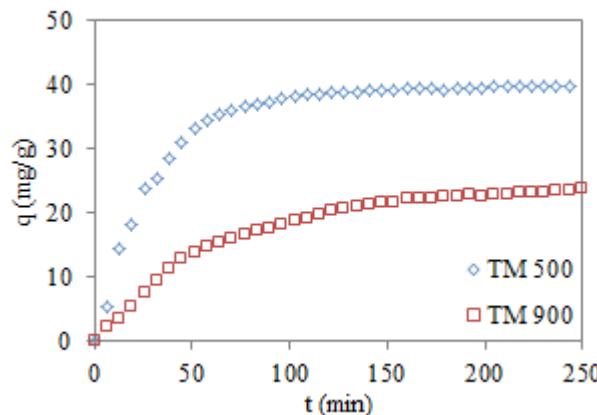
As capacidades de captura encontradas são comparáveis aos dados de literatura para outros materiais, particularmente adsorventes a base de carbono. Por exemplo, Shafeeyan et al. (2010) mostraram que o carvão ativado a base de casca de palma captura em torno de 48 mg de CO₂ por g de biomassa em condições similares as usadas neste trabalho. Rashidi et al. (2013), por sua vez, encontraram para o carvão ativado preparado a partir da fibra de coco, apresenta capacidades de captura de 20 e 80 mg/g a 100 e 25 °C, respectivamente. Vale destacar que a biomassa utilizada neste trabalho é um resíduo gerado na extração do óleo de mamona e seu aproveitamento é grande interesse.



5º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 5 a 7 de Abril de 2016

Figura 1 – Cinética de adsorção de CO₂ para os biochars TM 500 e TM 900 a 25 °C



Os parâmetros cinéticos calculados a partir dos quatro modelos e os valores do coeficiente de determinação são apresentados na Tabela 3. O modelo de pseudoprimeira ordem não apresentou bons resultados, conforme também verificado por Rashidi, Yusup e Hameed (2013) para diferentes tipos de resíduos agroindustriais. Por outro lado, o modelo de pseudosegunda ordem foi o que melhor se ajustou aos resultados dos dois *biochars* estudados. Com este modelo, foram encontrados coeficientes de determinação próximos a 0,99, mesmo apresentando erros relativos de 9,952% para o *biochar* TM 500 e 32,131% para o *biochar* TM 900. O ajuste do modelo de pseudosegunda ordem aos dados experimentais é mostrado na Figura 2. Os modelos de Elovich e de difusão intrapartícula também não se ajustaram adequadamente aos dados experimentais de captura de CO₂ para os *biochars* de torta de mamona, com coeficientes de determinação inferiores a 0,99.

Tabela 3 – Parâmetros cinéticos da adsorção de CO₂ utilizando os *biochars* TM500 e TM900

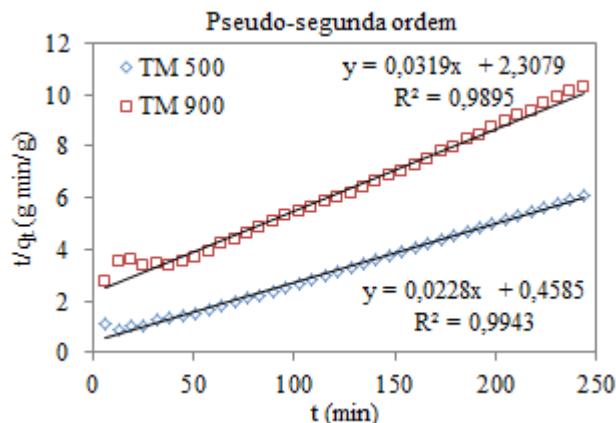
Modelo cinéticos	Parâmetros	Biochar	
		TM 500	TM 900
Pseudoprimeira ordem	q _{e,exp} (mg/g)	39,890	23,725
	k ₁ (1/min)	0,022	0,018
	q _{e,cal} (mg/g)	22,877	27,346
	R ²	0,9686	0,9703
Pseudosegunda ordem	Erro relativo (%)	42,650	15,262
	q _{e,exp} (mg/g)	43,860	31,348
	k ₂ (g/mg/min)	1,13E-03	4,41E-04
	R ²	0,9943	0,9895
Elovich	Erro relativo (%)	9,952	32,131
	β (g/mg)	0,1169	0,1479
	α (mg/g/min)	5,431	1,014
Difusão intrapartícula	R ²	0,8952	0,9842
	k _{id} (mg/g/min ^{1/2})	1,8427	1,5852
	C (mg/g)	15,675	1,2516
	R ²	0,7148	0,9322



5º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 5 a 7 de Abril de 2016

Figura 2 – Ajuste do modelo de pseudosegunda ordem a cinética de adsorção de CO₂ para os biochars TM 500 e TM 900 a 25 °C



Os resultados apresentados constituem um estudo inicial para o aproveitamento da torta de mamona no processo de captura de CO₂. As condições operacionais do preparo do *biochar* (pirólise) ainda podem ser otimizadas de forma a elevar a capacidade de captura desta biomassa.

4 Conclusões

Neste trabalho foi investigada a capacidade de captura e cinética de adsorção CO₂ para dois *biochars* produzidos a partir de torta de mamona. Os resultados revelaram que o *biochar* preparado a 500 °C adsorveu uma quantidade muito superior de CO₂ em comparação ao preparado a 900 °C. Logo, o aumento da temperatura de pirólise exerceu um papel negativo na capacidade de adsorção. Além disso, entre os modelos cinéticos testados, o modelo de pseudosegunda ordem representou bem os dados experimentais, com coeficientes de determinação próximos a 0,99.

5 Agradecimentos

Agradecimentos ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC, a CAPES pela concessão da bolsa de mestrado e aos membros do Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) pelo apoio durante a execução do trabalho. Ainda, agradecimentos a Antonio Silvio do Egito Vasconcelos da Embrapa Caprinos e Ovinos – CNPC pelo fornecimento da biomassa utilizada no presente estudo.

Referências

AMORIM, S. M. **Captura de CO₂ em altas temperaturas por meio da reação de carbonatação do ortossilicato de lítio (Li₄SiO₄)**, Dissertação de mestrado em Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013, 107p.

ASTM. E 1131. Standard test method for compositional analysis by thermogravimetry. 2003.

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



5º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 5 a 7 de Abril de 2016

DEMIRBAS, E.; KOBYA, M.; SENTURK, E.; OZKANA, T. Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes. **Water SA**, v. 30, p. 533-540, 2004.

RASHIDI, N. A.; YUSUP, S.; HAMEED, B. H. Kinetic studies on carbon dioxide capture using lignocellulosic based activated carbon. **Energy**, v. 61, p. 440-446, 2013.

RECARI, J. et al. Effect of temperature and pressure on characteristics and reactivity of biomass-derived chars. **Bioresource Technology**, v. 170, p. 204–210, 2014.

SANTOS, N. A. V.; MAGRIOTIS, Z. M.; SACZK A. A.; FÁSSIO, G. T. A.; VIEIRA, S. S. Kinetic Study of Pyrolysis of Castor Beans (*Ricinus communis L.*) Presscake: An Alternative use for Solid Waste Arising from the Biodiesel Production. **Energy Fuels**, v. 29, p. 2351–2357, 2015.

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

YANG, H.; XU, Z.; FAN, M.; GUPTA, R.; SLIMANE, R.B.; BLAND, A.E.; WRIGHT, I. Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, pg. 14–27, 2008.

YONG, Z.; MATA, V.; RODRIGUES, A. E. Adsorption of carbon dioxide at high temperature—a review. **Separation and Purification Technology**, v. 26, p. 195-205, 2002.