

MICHAEL FEROLDI

ARMAZENAMENTO DE BIOGÁS PURIFICADO (BIOMETANO) NA
FORMA ADSORVIDA UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO

CASCVEL
PARANÁ – BRASIL
MARÇO – 2017

MICHAEL FEROLDI

**ARMAZENAMENTO DE BIOGÁS PURIFICADO (BIOMETANO)
NA FORMA ADSORVIDA UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO**

Dissertação apresentada à
Universidade Estadual do Oeste do
Paraná, como parte das exigências
do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Energia na
Agricultura, para obtenção do título
de Mestre.

Orientador: Helton José Alves
Coorientador: Carlos Eduardo Borba

CASCAVEL
PARANÁ – BRASIL
MARÇO – 2017

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

F416a Feroldi, Michael
Armazenamento de biogás purificado (BIOMETANO) na forma adsorvida utilizando carvão ativado. / Michael Feroldi. — Cascavel – PR: UNIOESTE, 2017. — 55f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Helton José Alves
Coorientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Borba

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Cascavel, 2017
Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia de Energia na Agricultura - PPGEA
Bibliografia.

1. Veículos movidos a combustíveis alternativos. 2. Adsorção. 3. Sólidos porosos. I. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. II. Título.

CDD 20.ed. 621.47

MICHAEL FEROLDI

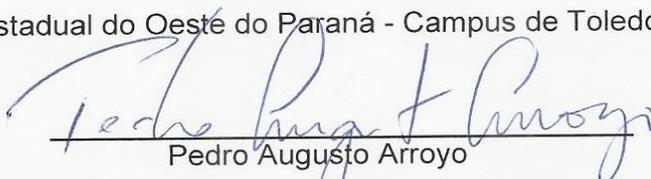
Armazenamento de biogás purificado (biometano) na forma adsorvida utilizando carvão ativado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia na Agricultura em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Energia na Agricultura, área de concentração Agroenergia, linha de pesquisa Biocombustíveis, APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora:



Edson Antonio da Silva

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Toledo (UNIOESTE)



Pedro Augusto Arroyo

Universidade Estadual de Maringá (UEM)



Orientador(a) - Helton José Alves

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)

Cascavel, 3 de março de 2017

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Helton José Alves, pela oportunidade de realizar este trabalho, pela orientação, dedicação e inúmeros ensinamentos;

Ao professor Dr. Carlos Eduardo Borba, pela coorientação e contribuições ao presente trabalho;

À família e amigos, que de todas as formas trouxeram companheirismo, objetivo e inspiração, em especial à Andressa Neves, que contribuiu direta e ativamente em diversas etapas do trabalho;

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná, pela oportunidade de ampliar meus conhecimentos e para que este trabalho pudesse ser conduzido com êxito;

À Universidade Federal do Paraná pela oportunidade e pelo espaço para o desenvolvimento da pesquisa;

Ao CIBiogás pela parceria realizada em conjunto com o projeto BiogásFert, essencialmente necessária ao trabalho;

À FUNARBE pelos recursos financeiros necessários ao desenvolvimento do presente trabalho;

À CAPES pela bolsa de estudos, essenciais no financiamento da dedicação ao trabalho.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração esquemática do processo de adsorção. A: adsorvato; B: superfície externa ou do poro do adsorvente. Adaptado de Adamson e Gast (1997).	10
Figura 2. Estrutura a) microporosa e b) micro-mesoporosa de carvão ativado. Fonte: Adaptado de Diez et al. (2014).....	15
Figura 3. Fluxograma de condução do presente trabalho.	16
Figura 4. Esquema dos componentes do sistema de armazenamento.	18
Figura 5. Sistema de armazenamento de gases.	19
Figura 6. Carvões ativados (A) 3-5 mm, (B) 2 mm e (C) 1-1,5 mm.	21
Figura 7. Isotermas de adsorção/dessorção do carvão ativado nas granulometrias (A), (B) e (C) e com aumento.....	22
Figura 8. Gráficos de distribuição do volume de poros na dessorção ($dV(\log D)cm^3 g^{-1}$) dos carvões A, B e C.	24
Figura 9. Imagens de MEV do carvão ativado em aumento de (A) 2.000, (B) 5.000, (C) 10.000 e (D) 12.000 vezes.	26
Figura 10. Espectros de infravermelho dos carvões ativados.	27
Figura 11. Gráfico de Pareto para o planejamento com carvão ativado A.....	29
Figura 12. Superfície de resposta do planejamento com carvão ativado A.	30
Figura 13. Gráfico de Pareto para o planejamento com carvão ativado B.....	31
Figura 14. Superfície de resposta do planejamento com carvão ativado B.	31
Figura 15. Gráfico de Pareto para o planejamento com carvão ativado C.	32
Figura 16. Superfície de resposta do planejamento com carvão ativado C.....	32
Figura 17. Perfis de adsorção de CH_4 acumulado por grama de carvão nas condições de maior capacidade de armazenamento.	33
Figura 18. Massa de CH_4 adsorvido por volume de microporos nos carvões ativados.	34
Figura 19. Estudo da dessorção de CH_4 para recuperação dos carvões ativados (A), (B) e (C).....	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição média do biogás em percentual de volume	3
Tabela 2. Propriedades físicas do metano	7
Tabela 3. Pesquisas envolvendo a tecnologia GNA	8
Tabela 4. Propriedades de diversos tipos de materiais sólidos adsorventes e suas capacidades de adsorção de metano	12
Tabela 5. Planejamento fatorial 2 ² para os ensaios de adsorção	20
Tabela 6. Propriedades texturais dos carvões	21
Tabela 7. Densidade absoluta dos carvões ativados por picnometria de gás Hélio	25
Tabela 8. Capacidade de armazenamento de CH ₄ nos carvões ativados A, B e C por grama de adsorvente (L g ⁻¹) e por volume do cilindro preenchido (V V ⁻¹)	28

FEROLDI, Michael – Me. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, março, 2017. **Armazenamento de biogás purificado (biometano) na forma adsorvida utilizando carvão ativado.** Dr. Helton José Alves.

RESUMO

A transição das fontes fósseis de energia para as renováveis no setor veicular tem sido realidade nos últimos anos e, neste sentido o biogás e o biometano apresentam potencial expressivo para utilização em veículos automotores. Devido a diversas questões técnicas inerentes ao armazenamento do metano, atualmente são empregadas as tecnologias GNL (gás natural liquefeito) e GNC (gás natural comprimido), que despendem altas quantidades de energia, cilindros e equipamentos resistentes, por questões de segurança, o que torna estas tecnologias com custos elevados. Por outro lado, nos últimos anos a tecnologia de adsorção com materiais porosos (GNA) vem sendo estudada, pois emprega menores quantidades de energia e também cilindros construídos com materiais mais leves e baratos. Neste sentido, o presente trabalho tem por objetivo avaliar o desempenho de carvões ativados em três granulometrias (A=3-5 mm, B=2 mm e C= 1-1,5 mm) no armazenamento de metano a 10 bar, utilizando planejamento fatorial 2^2 , avaliando também parâmetros de entrada de um sistema de armazenamento protótipo (vazão e temperatura), construído para condução do presente trabalho. As amostras de carvão ativado nas três granulometrias foram caracterizadas pelas técnicas de fisissorção de N_2 , para determinação das características texturais, picnometria de gás Hélio, para quantificação da densidade das partículas e, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de infravermelho para observação da estrutura morfológica e indicação de grupos funcionais de superfície. Nas condições empregadas neste estudo, foi observado o aumento da capacidade de adsorção dos carvões com a diminuição da temperatura em todas as granulometrias do carvão e com a variação da vazão de entrada para os carvões A e B no intervalo avaliado. Com o presente estudo foi possível triplicar a capacidade de armazenamento do cilindro preenchido (carvão A = $39,41 \text{ V V}^{-1}$) quando comparado com o cilindro vazio ($13,14 \text{ V V}^{-1}$) e, ainda, apresentarem dessorção próxima a 100% ($60 \text{ }^\circ\text{C}$ e 30 min), comprovando o reuso dos adsorventes em ensaios cíclicos.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção, sólidos porosos, combustível veicular.

FEROLDI, Michael – M.Sc. State University of West Parana, march, 2017.
Storage of purified biogas (biomethane) in adsorbed form using activated carbon. Dr. Helton José Alves.

ABSTRACT

The transition from fossil sources of energy for renewables in the vehicular sector has been reality in recent years and in this sense the biogas and biomethane present significant potential for use in motor vehicles. Due to several technical issues inherent in methane storage are currently employed LNG (liquefied natural gas) and CNG (compressed natural gas) technologies, which spend high amounts of energy, cylinders and heavy duty equipment for safety reasons, which makes these more expensive technologies. On the other hand, in recent years the adsorption technology with porous materials (GNA) has been studied because it employs smaller amounts of energy and also cylinders built with lighter and cheap materials. In this sense, the present work aims to evaluate the performance of activated carbon in different granulometries (A=3-5 mm, B=2 mm and C= 1-1,5 mm) in storage of methane at 10 bar using factorial planning 2^2 , evaluating also the input parameters of a storage system prototype (flow and temperature), built for the present work. The activated carbon samples in the three granulometries were characterized by N_2 fisisorption technique for the determination of texture characteristics, Helium gas pycnometry for quantification of particle density and, scanning electron microscopy and infrared spectroscopy for observation of the morphological and indication of functional surface groups. Under the conditions employed in this study, it was observed the increased ability of adsorption of carbons with a decrease in temperature in all granulometries of carbon with the variation of the input flow to the coals A and B in the range evaluated. With the present study it was possible to triple the storage capacity filled cylinder (activated carbon A = $V V^{-1}$ 39.41) when compared with the empty cylinder ($13.14 V V^{-1}$), and still submit desorption near 100% (60 °C and 30 min), proving the efficacy of reuse of adsorbents in cyclic tests.

KEY-WORDS: adsorption, porous solids, vehicular fuel.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Biogás	3
2.2. Utilização veicular de gás natural/biometano	5
2.3. Adsorção gás-sólido	9
2.3.1. Carvão ativado	13
3. MATERIAL E MÉTODOS	16
3.1. Carvões ativados	16
3.2. Caracterização	16
3.3. Construção do sistema de armazenamento de gases na forma adsorvida	18
3.4. Ensaios de armazenamento de metano	19
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
4.1. Caracterização	21
4.1.1. Fisissorção de N ₂	21
4.1.2. Densidade absoluta por picnometria de gás Hélio	25
4.1.3. Microscopia eletrônica de varredura	25
4.1.4. Espectroscopia de raios infravermelhos FT-IR	26
4.2. Ensaios de armazenamento de metano	27
4.3. Dessorção	34
5. CONCLUSÕES	37
6. REFERÊNCIAS	38

1. INTRODUÇÃO

A alta dependência das fontes fósseis de energia, sobretudo do petróleo e seus derivados, tem despertado a inquietude de pesquisadores do mundo todo no intuito de desenvolver tecnologias que visem cada vez mais o planejamento da utilização da biomassa moderna. Tais tecnologias geralmente são criadas levando em conta a segurança energética, o custo de geração de energia e o impacto associado, além da possibilidade de gerar benefícios sociais.

Outra vertente a ser analisada é o aumento da população mundial, da industrialização e das atividades agrícolas, uma vez que contribuem para a geração excessiva de resíduos orgânicos e inorgânicos, os quais vem sendo utilizados para fins energéticos no mundo todo, evitando o agravamento ambiental e criando soluções energéticas locais (SILVA et al., 2014; ZABANIOTOU et al., 2010; COIMBRA-ARAÚJO et al., 2014).

A biodigestão anaeróbia tem sido relatada na tentativa de solucionar um passivo ambiental concomitantemente à geração de um biocombustível, o biogás. Assim, o biogás, que pode ser obtido de diversas matérias-primas, é utilizado principalmente na queima direta ou em motogeradores para geração de energia elétrica, sendo que seu uso no setor de transportes tem sido estudado nos últimos anos (COIMBRA-ARAÚJO et al., 2014).

A utilização veicular de biogás purificado (biometano), mesmo que caminhando a passos lentos, apresenta grande potencial e perspectivas de alavancar uma transição das tecnologias atualmente utilizadas com o gás natural (GNV – Gás natural veicular) para o biometano (BORDELANNE et al., 2011; MURPHY et al., 2013; ÅHMAN, 2010).

Neste cenário, o estudo e aprimoramento das tecnologias envolvidas no transporte e armazenamento de combustíveis gasosos, sobretudo gás natural ou metano propriamente dito é extremamente importante para o desenvolvimento do setor. Para tal, dentre as tecnologias utilizadas para o armazenamento e transporte de gás natural/metano, a que emprega a adsorção em sólidos porosos (GNA – Gás Natural Adsorvido) tem despertado grande interesse por ser de menor custo, uma vez que emprega baixas pressões e temperatura ambiente.

Em virtude da necessidade de desenvolvimento do setor veicular, no que tange a utilização de combustíveis gasosos, com vistas ao biometano, o presente

trabalho tem por objetivo construir um sistema de armazenamento de metano à pressão de 10 bar e avaliar o potencial de confinamento deste combustível em carvões ativados comerciais, avaliando seus parâmetros estruturais e morfológicos e os parâmetros operacionais de carga/descarga do sistema.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Biogás

Dentre as diferentes formas de utilização dos resíduos orgânicos, a biodigestão anaeróbia tem gerado bastante interesse por ser empregada no tratamento dos mais variados resíduos orgânicos, podendo gerar biofertilizante e biogás, o produto de maior interesse (BARROS et al., 2014).

Durante muitos anos, o biogás foi considerado apenas um subproduto da decomposição de resíduos orgânicos em anaerobiose (ausência de oxigênio), porém, com a ocorrência de períodos de crise energética, principalmente ligadas à instabilidade de fornecimento do petróleo, e com a preocupação ambiental dos últimos anos, passou a ser o foco de inúmeras pesquisas e, conseqüentemente, investimentos em sua cadeia produtiva com o intuito de preservar os recursos naturais sem perder o foco na segurança energética (SALOMON & LORA, 2009).

A partir da preocupação com os recursos naturais e com a segurança energética, o biogás passou da anonimidade a ser considerado um biocombustível de alto apelo ambiental, por ser produzido a partir da biomassa renovável e concentrar gases de efeito estufa que seriam lançados à atmosfera, sendo constituídos principalmente de metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂). O biogás é composto, minoritariamente, por alguns elementos como gás sulfídrico (H₂S), gás nitrogênio (N₂) e gás hidrogênio (H₂) (BALAT E BALAT, 2009), conforme exposto na Tabela 1.

O metano é o composto de maior interesse, pois confere o poder calorífico do biogás, podendo variar de 5000 e 7000 kcal m⁻³, dependendo da concentração presente, que está diretamente relacionada com a matéria-prima utilizada no processo de biodigestão e com a eficiência do processo (ČEPANKO & BALTRÉNAS, 2011; OKUDOH et al., 2014).

Tabela 1. Composição média do biogás em percentual de volume

Composição	Biogás		Gás Natural
	NOGUEIRA (1986)	CETESB (2014)	KAKAEE et al. (2014)
Metano (CH ₄)	55-75%	50-70%	88,1%
Dióxido de Carbono (CO ₂)	25-45%	25-50%	0,78%
Etano (C ₂ H ₆)	-	-	4,2%
Nitrogênio (N ₂)	0-3%	0-7%	5,2%
Hidrogênio (H ₂)	0-2%	0-1%	-
Gás Sulfídrico (H ₂ S)	0-1%	0-3%	-

O biogás pode ser obtido de diversas matérias-primas orgânicas, sendo geralmente produzido a partir de esterco animal, resíduos agrícolas, domésticos e agroindustriais (PORPATHAM et al., 2008).

No Brasil, a região Oeste do Estado do Paraná é vista, neste contexto, como detentora de enorme potencial, destacando-se das demais pela alta geração de efluentes agroindustriais orgânicos e de resíduos do confinamento de bovinos, suínos e aves que, segundo Coimbra-Araújo et al. (2014), possuem alto potencial para a produção de biogás, que pode ser utilizado diretamente para a geração de energia elétrica e térmica.

Dado os inúmeros processos nos quais o biogás pode ser aplicado, tem-se a enorme necessidade de conhecer as dificuldades de tornar sua utilização viável. O poder calorífico do biogás, por exemplo, é o fator chave para utilização deste na conversão em energia e, devido a isto, diversas técnicas de purificação são empregadas para o enriquecimento do metano, utilizadas principalmente para a remoção de CO₂ e H₂S (CHMIELEWSKI et al., 2013).

A remoção do CO₂ é essencial para melhorar a qualidade do biogás, pois a presença deste diminui consideravelmente seu poder calorífico (TONGPRAWHAN et al., 2014). As principais técnicas de remoção de CO₂ envolvem principalmente processos microbiológicos (KAO et al., 2012; TONGPRAWHAN et al., 2014), separação criogênica (TUINIER E VAN SINT Annaland, 2012), adsorção (MONTANARI et al., 2011; IOVANE et al., 2014) e absorção (TYNELL et al., 2007; XIAO et al., 2014).

O ácido sulfídrico (H₂S) é extremamente corrosivo, mesmo em baixas concentrações, e sua remoção é fundamental para as diversas aplicações do biogás (TAGLIABUE et al., 2012). Devido à enorme utilização do biogás em processos de conversão energética, torna-se essencial a remoção de tal composto para evitar a diminuição da vida útil de equipamentos e tubulações (ALVES et al., 2013). As diversas técnicas de remoção de H₂S envolvem principalmente processos químicos (BARBA et al., 2013; LIN et al., 2014), físicos (YUAN E BANDOSZ, 2007; ARESPACOCCHAGA et al., 2014) e microbiológicos (RAMÍREZ et al., 2011; RAMOS et al., 2013).

Uma vez que a versatilidade do biogás pode ser aumentada quando este for submetido a processos de purificação e enriquecimento, sua utilização torna-se mais desejada nos diversos setores econômicos. Conforme comentado

anteriormente, o biogás em sua forma *in natura* possui potencial para produção de energia elétrica e térmica, porém, seu potencial não se resume a tais aplicações, podendo também ser utilizado após purificado ou enriquecido em CH₄ (ALVES et al., 2013).

Dentre as aplicações “secundárias” tem-se a produção de H₂ e gás de síntese a partir de tecnologias de reforma, contudo, o biogás deve estar livre de H₂S para evitar a perda da atividade catalítica do processo, podendo ser utilizado sem enriquecimento em metano sob condições mais severas de oxidação. Outra linha de aplicação consiste na utilização direta de biogás em células a combustível (CAC) para produção de H₂, no entanto, é necessário a utilização de altas temperaturas a fim de promover a reforma interna e posterior fornecimento a centrais elétricas, geradores de distribuição de energia e veículos (ALVES et al., 2013).

O enriquecimento do biogás se baseia na concentração do composto de maior interesse, o metano. Assim, geralmente quando o biogás enriquecido apresenta teor de metano próximo a 96%, suas propriedades tornam-se semelhantes às do gás natural, um combustível de origem fóssil. Portanto, o biogás purificado também pode ser facilmente aplicado como substituinte ou juntamente ao gás natural em veículos automotores (XIAO et al., 2014), o que no Brasil tornou-se realidade a partir da Resolução ANP 8/2015 (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), a qual regulamenta o uso e comercialização do biometano, bem como sua integração do à rede de gás natural.

A Resolução ANP 8/2015, agregada de seu respectivo Regulamento Técnico 1/2015 especifica o biometano como biocombustível gasoso derivado da purificação do biogás, constituído essencialmente de metano, e que este conteúdo seja acima de 96,5% (mol) com exceção de localidades da Região Norte do Brasil, onde este conteúdo deve ser entre 90 e 94% (mol) para miscibilidade com o gás natural de Urucu, destas localidades.

2.2. Utilização veicular de gás natural/biometano

Atualmente, a utilização veicular de biogás ainda é praticamente inexpressiva, porém, desde os anos 80 utiliza-se um combustível semelhante ao biogás purificado, o gás natural, no setor de transportes. O gás natural é

composto por uma mistura de hidrocarbonetos fósseis de baixa massa molar. Pode ser extraído de rochas porosas que se encontram no subsolo terrestre e marinho e muitas vezes está próximo ou juntamente com reservas de petróleo (DOS SANTOS, 2002).

Uma questão a ser levantada acerca da exploração do gás natural é o sistema de transporte da unidade exploradora até a região de demanda, pois o custo do transporte ainda faz com que inúmeras reservas de gás fiquem em estagnação, o que pode ser uma característica positiva na cadeia do biogás, já que a demanda do biocombustível é criada no próprio local de produção (ODUMUGBO, 2010). Estas informações reforçam ainda mais a necessidade de utilizar um combustível que permite seu aproveitamento *in loco*, como é o caso do biogás purificado, que além de solucionar o problema de perdas no transporte, é renovável e vem do tratamento de efluentes.

Apesar de o gás natural ainda possuir alta demanda mundial no setor de transportes, a preocupação ambiental acerca do uso desenfreado de fontes fósseis de energia tem contribuído no desenvolvimento da cadeia do biogás, especialmente na sua inserção no setor de transportes com o processo *biogas-to-biomethane*, que consiste na purificação e concentração do gás metano presente no biogás para utilização veicular (KUMAR et al., 2011; WOLDEYOHANNES E MAJID, 2011).

Com a transição das tecnologias de uso do gás natural veicular para seu semelhante renovável, que se dará em futuro próximo, o setor de transportes, sobretudo os governos, poderão cumprir metas ambientais com desenvolvimento. Como prova disto, diversos países como Alemanha, Áustria, Espanha, França, Itália, Japão e, principalmente, a Suécia já se adiantaram criando metas ambiciosas de redução da participação do gás natural veicular utilizando biogás purificado. Tais medidas tem mostrado resultados muito positivos, uma vez que desde 2008 a utilização de biogás purificado é superior à de gás natural na frota veicular da Suécia (PEREIRA et al., 2015; PETERSSON e WELLINGER 2009).

O uso veicular de gás natural ou biometano só é executado quando benefícios econômicos são alcançados, mesmo se benefícios ambientais e de segurança de energia também estão presentes. O fator econômico está principalmente ligado ao composto central destes combustíveis, o metano, que

consequentemente reflete no custo da tecnologia utilizada no armazenamento e transporte do gás (LOZANO-CASTELLÓ et al., 2002).

Para exemplificar, o metano, principal componente do gás natural e do biogás purificado, em condições normais de temperatura e pressão (CNTP) está no estado gasoso (Tabela 2) e, portanto, sua densidade de energia (calor de combustão por unidade de volume) é de apenas 0,11% da gasolina. Considera-se que o metano tem uma densidade de energia muito baixa, cerca de 0,038 MJ L⁻¹, e isso se reflete no custo do transporte e armazenamento deste combustível (LOZANO-CASTELLÓ et al., 2002).

Devido ao fator densidade energética, atualmente as tecnologias mais utilizadas para o armazenamento e transporte de gás natural (ou metano) empregam altas pressões ou temperaturas criogênicas a fim de aumentar a densidade energética do metano. GNL (Gás Natural Liquefeito) e a GNC (Gás Natural Comprimido) são exemplo disto, uma vez que possuem altos custos de investimento físico e energético, que podem facilmente inviabilizar um empreendimento.

Tabela 2. Propriedades físicas do metano

Massa Molar (g mol⁻¹)	Ponto de Ebulição (K)	Temperatura Crítica (K)	Pressão Crítica (MPa)	Densidade Crítica (g cm⁻³)
16,04	112	191	4,6	0,16

Fonte: LOZANO-CASTELLÓ et al. (2002).

A baixa temperatura crítica de metano significa que ele não é liquefeito com apenas o uso de pressão. Assim, na maioria dos processos industriais utilizam-se tanques que operam em temperaturas criogênicas a fim de aumentar a densidade de energia, o que aumenta drasticamente o custo energético (KUMAR et al., 2011).

Desta forma, devido ao alto custo associado às tecnologias GNL e GNC, uma tecnologia bastante promissora tem ganhado espaço nos últimos anos, a GNA (gás natural adsorvido), que consiste no emprego de materiais adsorventes para armazenar gás natural (ou biometano) a pressões baixas (3,5-4 MPa) e temperatura ambiente (BILOE et al., 2001).

Diversos estudos tem sido realizados no intuito de desenvolver e otimizar a tecnologia GNA, dentre estes, estudos computacionais preliminares com

diferentes adsorventes, interações superficiais (adsorvato-adsorvente), taxa de carga/descarga entre outras (Tabela 3).

Tabela 3. Pesquisas envolvendo a tecnologia GNA

Assunto	Resultados	Comentários	Referência
Uso de carvão ativado	166 V V ⁻¹	A natureza e tipo da ativação influencia na capacidade de adsorção e dessorção	(LOZANO-CASTELLÓ et al., 2002)
Estudo da interação adsorvato-adsorvente	Decréscimo na Δ_{ads} em função da quantidade adsorvida não é desejável	Microporosidade deve ser acompanhada pela energia de adsorção compatível com o metano	(BLANCO et al., 2016)
Estudo das eficiências de descarga	Eficiência de descarga: 88,7 para 92,8%	Aumento de 15% na eficiência empregando o calor de combustão e menores taxas de dessorção	(SAHOO et al., 2014)
Simulação computacional e validação experimental	Área específica experimental: 7140 m ² g ⁻¹	Os autores elevaram a área específica máxima teórica para ~14600 m ² g ⁻¹ utilizando simulação computacional	(EL-HENDAWY et al., 2001)

Fonte: Feroldi et al. (2016).

Devido às menores pressões utilizadas com a tecnologia GNA, os sistemas de confinamento apresentam baixa autonomia quando confrontados com as tecnologias GNL e GNC, sendo necessários cilindros de armazenamento maiores para equiparar as autonomies.

Por outro lado, GNA é uma tecnologia que apresenta menores custos na fabricação dos cilindros que podem ser de materiais leves como o alumínio, diferentemente das tecnologias GNL e GNC, que empregam altas pressões, demandando maior segurança (BILOE et al., 2001; SANTOS et al., 2014; SHEN et al., 2015). É importante salientar que o uso de cilindros construídos com ligas leves também refletirá no consumo de combustível veicular que será inferior aos veículos que utilizam cilindros mais robustos oriundos das tecnologias GNL e GNC, necessários à segurança.

Neste balanço, a tecnologia GNA mostra-se bastante favorável à aplicação em veículos e sistemas estacionários por apresentar maior segurança aos manipuladores e usuários além de baixo custo (se empregado cilindros e adsorventes acessíveis).

2.3. Adsorção gás-sólido

O gás natural ou metano em si não podem ser liquefeitos com apenas aumento da pressão, sendo também necessário fornecer temperaturas subcríticas, e estas duas exigências encarecem o transporte e armazenamento de metano. Assim, a adsorção em sólidos adsorventes permitem expandir a capacidade de armazenamento, em comparação com o gás natural comprimido ou metano puro às mesmas condições de temperatura e pressão (BECKNER e DAILLY, 2016).

Na tentativa de favorecer o uso de tecnologia GNA, o Departamento de Energia dos Estados Unidos (*DOE - Department of Energy*) estabeleceu que a capacidade de armazenamento de gás natural ou metano em materiais adsorventes atingisse 150 V V^{-1} (volume de gás nas CNTP - $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1,01 \text{ bar}$ – por volume do cilindro de armazenamento) de metano armazenado a 35 bar e temperatura ambiente até 2015, mas esta meta foi revista mais tarde e aumentada para 180 V V^{-1} no intuito de incentivar o desenvolvimento do transporte destes combustíveis (BURCHELL e ROGERS, 2000).

Diversos autores tem desenvolvido métodos e adsorventes capazes de atender as normas estabelecidas pelo DOE. Assim, o estudo dos fenômenos de adsorção é essencial para o entendimento e desenvolvimento da tecnologia GNA. De acordo com Menon e Komarneni (1998), adsorção de gases é um processo exotérmico, ou seja, libera energia para o ambiente (vizinhança) e o processo inverso, chamado dessorção, é endotérmico. O processo de adsorção é regido pela natureza dos sólidos adsorventes e pelas forças distribuídas ao longo da superfície ativa e poros, então, as interações envolvidas são dependentes das estruturas do adsorvente e do adsorvato como tamanho de cristal e poro, pureza do adsorvente e adsorvato e tamanho do adsorvato (PERA-TITUS, 2014).

O processo de dessorção requer o fornecimento de quantidade específica de energia, que varia de acordo com cada material adsorvente, sendo preferidos pela indústria, os materiais que necessitam das menores quantidades.

O armazenamento de metano é comumente realizado pelo emprego de materiais adsorventes microporosos dependendo das condições de temperatura e pressão empregadas. Para o processo de adsorção em pressões baixas (próxima a ambiente), materiais microporosos com diâmetro de poros acima de

7,6 Å (diâmetro superior a duas moléculas de metano) são os mais recomendados (MENON E KOMARNENI, 1998; ZHENG et al., 2015).

A adsorção gás-sólido (Figura 1) ocorre de duas maneiras, dependendo da atividade química do gás empregado e do material sólido: por adsorção física ou fisissorção (forças de van der Waals); e por adsorção química ou quimissorção (ligações químicas) (HO et al., 2014). A primeira envolve as mesmas forças responsáveis pela condensação dos vapores gasosos, enquanto que a segunda envolve as interações químicas capazes de formar um composto químico intermediário, por exemplo (ROUQUEROL et al., 1999).

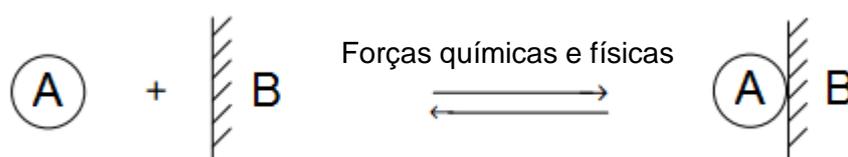


Figura 1. Ilustração esquemática do processo de adsorção. A: adsorvato; B: superfície externa ou do poro do adsorvente. Adaptado de Adamson e Gast (1997).

Na adsorção física de moléculas gasosas em materiais sólidos, diversas forças de atração são exercidas pelo material adsorvente (ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo, eletrostáticas e van der Waals) (GADIPELLI e GUO, 2015) e, apesar destas serem consideradas forças de interação fraca, são suficientes para aumentar a quantidade de gás armazenado em câmaras ou cilindros, sendo um processo reversível (MARCO-LOZAR et al., 2014). Em contrapartida, a energia liberada na adsorção química é muito superior à adsorção física, favorecendo a troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato, necessitando de quantidade de energia ainda maior para o processo de dessorção (HO et al., 2014).

Com relação à adsorção de metano, uma vez que ligações de hidrogênio para as moléculas do composto são muito raras, a menos em presença de átomos extremamente eletronegativos como o oxigênio e o flúor, a fisissorção torna-se quase exclusivamente consequência das demais forças atrativas, e a quimissorção por sua vez também é resultante de cargas negativas e condições mais severas de temperatura e pressão do sistema de adsorção (BABA et al., 2002; TUROV et al., 2008).

A escolha do material adsorvente deve considerar três importantes parâmetros: seletividade; reversibilidade; e área específica. A seletividade permite o emprego de um determinado adsorvente para cada caso, sendo ajustada conforme a geometria molecular e a taxa de difusão do adsorvato. A reversibilidade garante ao adsorvente a capacidade de liberar com facilidade o adsorvato pelo processo de dessorção, permitindo também a regeneração do material para novo ciclo. Alta área específica também é recomendada, uma vez que está diretamente ligada à capacidade de adsorção. Quanto maior for a área específica e o volume de poros seletivos ao adsorvato, maior será a capacidade de armazenamento (MADEIRA, 2008).

Na Tabela 4 estão listados diversos materiais adsorventes de gás natural e suas respectivas capacidades de adsorção. É importante ressaltar que não foram encontrados dados de adsorção de biometano/biogás na literatura consultada.

Apesar de inúmeros autores sintetizarem materiais sólidos capazes de adsorver metano em proporções superiores a 160 V V^{-1} na temperatura ambiente e baixas ou moderadas pressões, a dessorção ou descarga destes materiais ainda é problemática pela ocorrência da desativação destes materiais e, principalmente, pela necessidade energética no processo de dessorção que pode variar de acordo com o material adsorvente (PUPIER et al., 2005; SAHOO et al. 2014). Como exemplo, Al-Asheh et al. (2010) alcançaram descargas de 92,3% do metano adsorvido em filipsita (46 V V^{-1}), enquanto Yaping et al. (2004) somente alcançaram descargas próximas a 50% do total adsorvido, empregando carvão ativado úmido.

Tabela 4. Propriedades de diversos tipos de materiais sólidos adsorventes e suas capacidades de adsorção de metano

Adsorvente	Área Específica (m ² g ⁻¹)	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	V V ⁻¹	Autor
Carvão ativado (casca de côco)	1587	2	35	>75	PERRIN et al. (2004)
Carvão ativado (celulose microcristalina)	1784	25	35	146,4	POLICICCHIO et al. (2013)
Carvão ativado (carvão mineral)	3290	25	40	166	LOZANO-CASTELLÓ et al. (2002)
Carvão ativado ¹	-	25	35	89	PUPIER et al. (2005)
Carvão ativado (casca de côco)	-	25	35	95	PRAUCHNER E RODRÍGUEZ-REINOSO (2008)
Carbono-zeólita	1127	0	35	67,93	ANTONIOU et al. (2014)
Carbono-zeólita	932	25	35	127	GUAN et al. (2011)
Nanotubos de carbono	2804	25	35	160,79	DÜREN et al. (2004)
Nanoestrutura de Grafeno (MGN) ²	-	25	35	310	CHEN et al. (2012)
Estrutura organometálica (PCN-14) ³	2176	-3	50	~140	MA et al. (2008)
Estrutura organometálica (IRMOF-993)	1892	25	35	181	DÜREN et al. (2004)
Estrutura organometálica (HKUST-1) ⁴	-	25	35	227	SUN et al. (2014)
Estrutura organometálica (HKUST-1) ⁴	-	-73	35	~350	SUN et al. (2014)
Estrutura organometálica (MOF-519) ⁵	2400	25	35	200	GÁNDARA et al. (2014)
Estrutura organometálica (Ni-MOF-74) ⁶	-	25	35	230	MASON et al. (2014)
MCM-41	754	25	35	41,57	DÜREN et al. (2004)

¹com polímero termoplástico e grafite;

²multicamadas nanoestruturadas de grafeno;

³Cu₂(H₂O)₂(adip)₂DMF;

⁴1,3,5-tricarboxilato de cobre benzeno, Cu-BTC;

⁵Al₈(OH)₈(BTB)₄(H₂BTB)₄;

⁶Ni₂(2,5-dióxido de 1,4-benzenodicarboxilato);

Fonte: Feroldi et al. (2016).

A problemática da capacidade de dessorção dos materiais adsorventes não se limita apenas à composição ou conformação física em que se encontra, mas envolve também o sistema de trabalho. Uma vez que o processo de dessorção é endotérmico, à medida que o gás é liberado dos sistemas de armazenamento há o aumento da necessidade energética. Para fins práticos, Santos et al. (2014) idealizaram um sistema que aumenta a capacidade de dessorção de gás natural sendo parte do gás armazenado circulado em um

trocador de calor (alimentado pelos gases de exaustão do escape) e reinjetado forçadamente no sistema a fim de promover a transferência de calor para o leito adsorvente.

Em adição, a eficácia do emprego de sistemas de transferência de calor na dessorção gás-sólido também pode ser aumentada com auxílio de baixas taxas de descarga nos sistemas de armazenamento de gás natural ou metano, uma vez que Sahoo et al. (2014) alcançaram eficiências de 92,8 e 88,7% para taxas de descarga de 1 L min⁻¹ e 5 L min⁻¹, respectivamente, com o fornecimento de 80 °C dos gases de escape.

2.3.1. Carvão ativado

Dentre os inúmeros materiais sólidos adsorventes utilizados no armazenamento de gás natural ou mesmo biometano, o carvão ativado é o mais utilizado no setor, devido à facilidade de sintetizá-los e a infinidade de precursores, também muitas vezes de fácil acesso (POLICICCHIO et al., 2013). A proposta de desenvolver novos materiais adsorventes também abre ainda mais os caminhos para a consolidação da tecnologia, uma vez que é fundamental sua viabilidade e acessibilidade às diversas regiões do mundo (FEROLDI et al., 2016; SUN et al., 2014).

Carvões ativados são materiais sólidos que possuem estrutura bastante porosa e alta variabilidade no diâmetro destes poros, sendo estes microporosos (< 2 nm), mesoporosos (2-50 nm) e macroporosos (> 50 nm). Sua área específica também é uma característica bastante variável que depende do processo de ativação (física ou química), podendo alcançar de 500 a 3000 m² g⁻¹ (OUBAGARANADINN E MURTHY, 2011). Podem ser obtidos mediante diversas matérias-primas, tais como serragem de madeiras (NOWICKI E PIETRZAK, 2010) e resíduos agroindustriais principalmente (GHOUMA et al., 2015; KAZMIERCZAK-RAZNA et al., 2015).

A ativação física de carvões é realizada por meio de 2 passos: a carbonização; e a ativação, separadamente. Nos diversos estudos observa-se que a temperatura de carbonização é geralmente abaixo dos 700 °C, dependendo da natureza do precursor e a ativação propriamente dita utiliza temperaturas mais altas, superiores à 700 °C, podendo chegar aos 900 °C em presença de atmosfera oxidante, que geralmente é composta por ar, CO₂ ou

vapor de água. Alguns autores trabalham justamente com as condições utilizadas na carbonização e ativação, modificando estas na tentativa de alcançar carvões com propriedades distintas (JUNG e KIM, 2014; EL-HENDAWY et al., 2001; DEMIRAL et al., 2011; LAGINHAS et al., 2016).

A produção de carvão ativado via ativação física tem sido amplamente realizada em escala comercial por apresentar alta capacidade de obtenção de carvões com estruturas porosas variáveis e resistência mecânica, além de ser considerado um método barato com geração de resíduos secundários praticamente ausente, tendo como pontos negativos o tempo de produção e o alto consumo de energia (RASHIDI e YUSUP, 2017).

Em contrapartida, a ativação química trata-se de um processo de carbonização e ativação simultânea que utiliza produtos químicos como H_2SO_4 , H_3PO_4 , KOH, $ZnCl_2$, $CaCO_3$ e K_2CO_3 para fornecer carvões com elevada área específica e produção de poros de acordo com cada método e aplicação (JUNG e KIM, 2014; YAGMUR et al., 2008; LAGINHAS et al., 2016). Neste método, utilizam-se temperaturas mais baixas (450-750 °C) do que as utilizadas na ativação física, que podem chegar a 900 °C e, mesmo assim, os rendimentos são superiores e o tempo requerido é mais curto devido ao efeito dos produtos químicos (SUDARYANTO et al., 2006; AHMED e THEYDAN, 2012).

A utilização de compostos químicos na ativação de carvões ativados tem seu preço ambiental, uma vez que na maioria dos casos são altamente perigosos e nocivos ao meio ambiente, principalmente pela necessidade de lavagens meticulosas dos carvões para remoção destes agentes químicos, gerando conseqüentemente resíduos secundários (água e resíduos contaminados pelos agentes químicos) que devem ser devidamente tratados (RASHIDI e YUSUP, 2017).

Para a adsorção de metano, o carvão ativado deve apresentar elevada microporosidade (Figura 2), pois o tamanho da molécula de metano equivale aproximadamente ao tamanho de microporos, o que facilita sua adsorção. Além disso, elevada taxa de empacotamento do carvão ativado dentro de cilindros pode ser utilizada na tentativa de aumentar a capacidade de armazenamento por unidade volumétrica de cilindro (PRAUCHNER e RODRÍGUEZ-REINOSO, 2008).



Figura 2. Estrutura a) microporosa e b) micro-mesoporosa de carvão ativado.
Fonte: Adaptado de Diez et al. (2014).

Uma vez que existem inúmeras matérias-primas, condições de carbonização, métodos e agentes de ativação, uma gama de materiais porosos pode ser produzida, com diferentes estruturas físicas e grupamentos químicos, sendo que estes últimos podem apresentar caráter ácido ou básico dependendo não somente do precursor, mas também do método, do agente e das condições de ativação (KAZMIERCZAK-RAZNA et al., 2015). Deste modo, a ativação de carvões deve ser metodicamente controlada no intuito de evitar a variabilidade química para determinado uso, uma vez que diferenças químicas entre partículas de carvão ativado podem inviabilizar sua utilização.

Devido à heterogeneidade da estrutura porosa de carvões ativados, o emprego destes na adsorção de diversas moléculas é restrito, pois se o tamanho destas for equivalentes aos tamanhos de meso ou macroporos há grandes possibilidades de algumas ficarem presas nos canais porosos, dificultando a dessorção e reutilização do adsorvente (HO et al., 2014).

Baseado no estado da arte do armazenamento de CH_4 na forma adsorvida a pressões reduzidas (~ 35 bar) e a escassez de estudos empregando diferentes vazões de CH_4 em faixas de pressão ainda inferiores (~ 10 bar), o presente estudo tem o intuito de promover também uma alternativa para empreendimentos industriais-rurais que consomem e/ou produzam CH_4 , a partir de biogás purificado principalmente. O desenvolvimento do presente estudo também tem a importância de ser inovador por adotar um conjunto de condições experimentais de escala do sistema de armazenamento e estudo de condições físicas do carvão e operacionais do sistema, não observados anteriormente.

3. MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho seguiu uma organização estratégica para condução dos ensaios de armazenamento de CH₄ de modo a desenvolver o estudo em uma sequência lógica, para melhor compreensão. Desta forma, um fluxograma do desenvolvimento do trabalho está exposto na Figura 5.

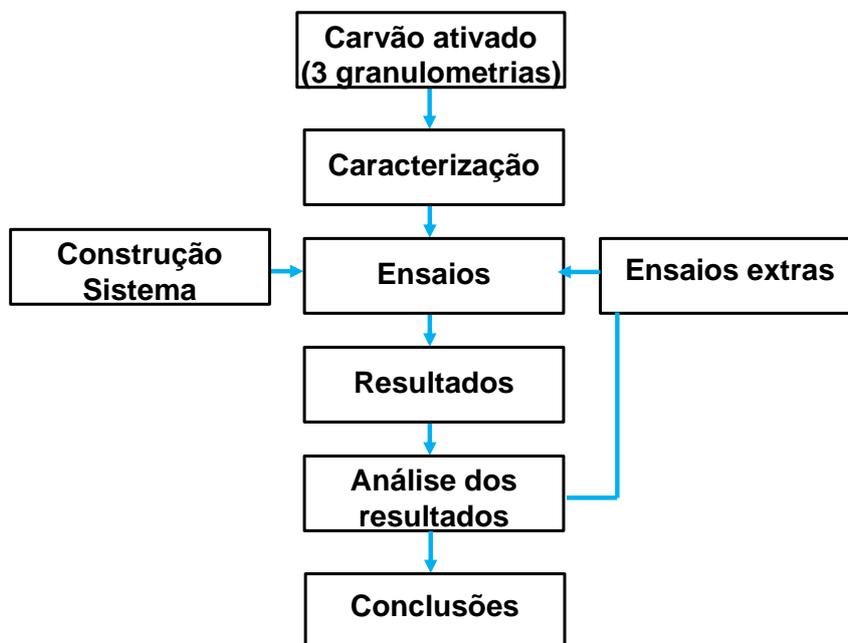


Figura 3. Fluxograma de condução do presente trabalho.

3.1. Carvões ativados

Os carvões ativados comerciais foram obtidos em 3 granulometrias diferentes, com diâmetros também comerciais de 3-5 mm (A), 2 mm (B) e de 1-1,5 mm (C) provenientes de cascas de babaçu, um resíduo orgânico das indústrias do setor de beneficiamento do babaçu, e fornecidas pela empresa Brascarbo Agroindustrial Ltda. Antes de serem utilizados, foram secos em estufa a 60 °C, por 24 h, para evitar interferências a partir da umidade.

3.2. Caracterização

Fisissorção de N₂

Foram obtidas isotermas de adsorção/dessorção na temperatura do nitrogênio líquido com auxílio do equipamento Nova 2000e da Quantachrome, tendo as amostras de carvão ativado submetidas a pré-tratamento a 200 °C, por 4 h, sob vácuo, a fim de retirar toda umidade e espécies orgânicas eventualmente adsorvidas na superfície do material. As áreas específicas foram calculadas a partir dos parâmetros das isotermas de Brunauer-Emmet-Teller

(BET) ($p/p_0 = 0,05-0,30$), os volumes de poros calculados à pressão relativa de 0,99 e os volumes de microporos foram estimados de acordo com o método de Dubinin-Radushkevich (DR) (ROUQUEROL et al., 1999; ARAMI-NIYA et al., 2011). O diâmetro médio de poros foi determinado a partir do método BJH (Barret-Joyer-Halenda) (ROUQUEROL et al., 1999; ARAMI-NIYA et al., 2011).

Picnometria de gás Hélio

Por meio do equipamento Quantachrome Ultrapycnometer 1000, a picnometria de gás Hélio foi realizada nos carvões ativados a fim de possibilitar a determinação do volume verdadeiro dos adsorventes, descontando os espaços vazios dos poros, mediante variação da pressão de gás numa câmara de volume conhecido, conforme descrito na seguinte equação:

$$V_s = V_a - \frac{V_e}{\frac{P_1}{P_2} - 1}$$

na qual P_1 é a pressão inicial e P_2 a final ($P_1 > P_2$), V_a o volume da câmara da amostra, V_e o volume da câmara de expansão e V_s o volume do sólido.

Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada com o intuito de determinar a morfologia e o tamanho médio das partículas. Nesta análise foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (VEGA3 TESCAN), no qual as amostras, em forma de pó, foram espalhadas no porta amostra sobre uma fita de carbono dupla face, sendo posteriormente secas e metalizadas com uma fina camada de ouro na superfície (“*sputtering*”). As micrografias foram obtidas em diversos aumentos em módulo BSE (*backscattering*) com detectores de elétrons retroespalhados e módulo SE com detectores de elétrons retroespalhados e secundários.

Espectroscopia de raios infravermelhos com transformada de Fourier FT-IR

Os espectros na região de raios infravermelhos foram obtidos na faixa do infravermelho médio compreendida entre 450 e 4000 cm^{-1} , com uma resolução de 1 cm^{-1} e 64 acumulações por amostra. As leituras foram realizadas a partir de pastilhas das amostras com brometo de potássio obtidas pela mistura de 0,1 g de KBr e 0,001 g de amostra, previamente secos em estufa a 105 °C, em cadinho e macerando-se a mistura até obter um pó extremamente fino, sendo

posteriormente prensadas à pressão de 5 ton. As pastilhas foram então analisadas no espectrofotômetro no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), modelo Frontier (Perkin Elmer).

3.3. Construção do sistema de armazenamento de gases na forma adsorvida

Para a condução do presente trabalho, foi necessário um sistema de armazenamento de gases o qual foi construído com aço inox 316 L no intuito de evitar possíveis processos de corrosão. O aparato experimental é composto de uma bomba compressora e de um cilindro de armazenamento com volume útil de 465 cm³, que é carregado com o material adsorvente e, em seguida, preenchido com o gás. O sistema também conta com forno de aquecimento, termopares e manômetros para controle e registro de temperatura e pressão.

Além destes componentes, foi construído também um reservatório denominado tanque “pulmão” para evitar quaisquer oscilações de entrada do sistema de armazenamento (esquematizado na Figura 4). Todo o sistema de armazenamento de gases foi montado sob plataforma móvel para facilitar seu transporte, como pode ser observado em seu formato real na Figura 5.

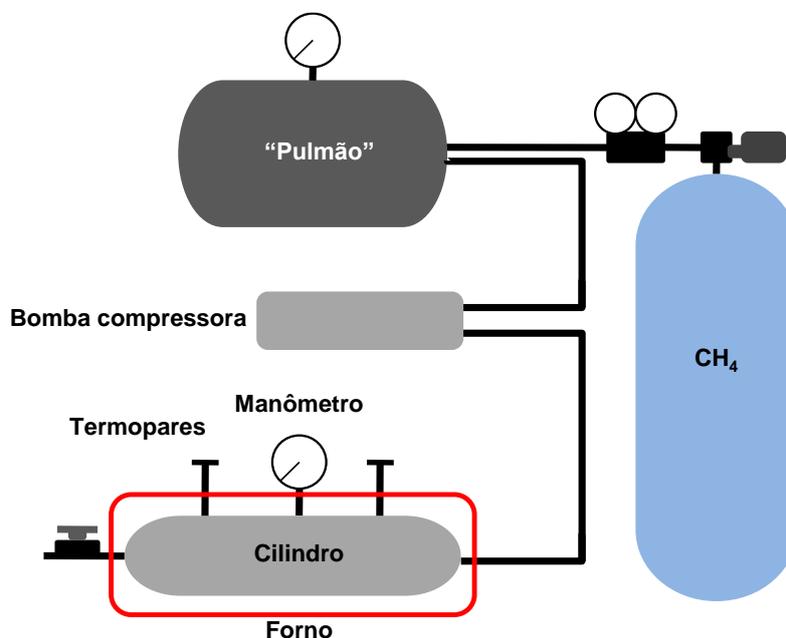


Figura 4. Esquema dos componentes do sistema de armazenamento.



Figura 5. Sistema de armazenamento de gases.

3.4. Ensaios de armazenamento de metano

Para realização dos ensaios de armazenamento de metano, utilizou-se metano (CH_4) (White Martins, pureza = 99,5%), o qual foi injetado no sistema a pressão máxima de 10 bar, conduzidos no Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis (LabCatProBio) da Universidade Federal do Paraná, Setor Palotina. A pressão e a temperatura foram controladas e medidas ao longo do tempo por meio do manômetro e dos termopares, respectivamente, ambos conectados ao cilindro de armazenamento, do sistema de adsorção, preenchido por material adsorvente.

Os ensaios foram realizados respeitando planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central, variando a temperatura de armazenamento na qual o sistema foi submetido e a velocidade de injeção de CH_4 para cada material adsorvente, conforme descrito na Tabela 5.

Tabela 5. Planejamento fatorial 2² para os ensaios de adsorção

Ensaio	Temperatura		Vazão	
	Codificado	°C	Codificado	mL s ⁻¹
1	-1	20	-1	3,65
2	+1	40	-1	3,65
3	-1	20	+1	7,30
4	+1	40	+1	7,30
5	0	30	0	5,54
6	0	30	0	5,54
7	0	30	0	5,54

Após atingida a pressão de interesse (10 bar) no cilindro preenchido com a carga de carvão ativado, a quantidade de gás armazenado foi obtida por pesagem do sistema e em seguida foi esvaziado. Os resultados mássicos foram transformados em base volumétrica nas condições padrão (25 °C e 1 atm) de acordo com a equação:

$$V = \frac{n * R * T_0}{P_0}$$

na qual V é o volume de CH₄, n é o número de mols de CH₄, R é a constante universal dos gases reais, T é a temperatura e P a pressão do sistema.

Finalmente, o sistema foi submetido ao processo de dessorção para total remoção das moléculas de CH₄ adsorvidas nos poros dos adsorventes, regenerando os materiais adsorventes para cada ciclo de adsorção subsequente.

3.5. Cinética de dessorção de CH₄

A fim de verificar a melhor condição de dessorção do CH₄ adsorvido no sistema de armazenamento, foram conduzidos ensaios utilizando diferentes temperaturas de descarga. Desta forma, foram utilizadas as temperaturas de 40, 50 e 60 °C, com amostragens aos 10, 20 e 30 min, sendo escolhida a condição mais favorável à total remoção das moléculas de CH₄ do sistema gás-sólido.

3.6. Análise estatística

A partir dos resultados obtidos foram realizadas análise de variância (ANOVA) ao nível de 5% de probabilidade e gerados gráficos de Pareto e superfície de resposta com auxílio do “software” Statistica, para avaliação da significância das variáveis testadas para as massas de CH₄ armazenadas por grama de carvão ativado.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização

4.1.1. Fisissorção de N₂

Na Figura 6 estão representados os carvões ativados em suas granulometrias e na Tabela 6 estão dispostas suas características texturais.

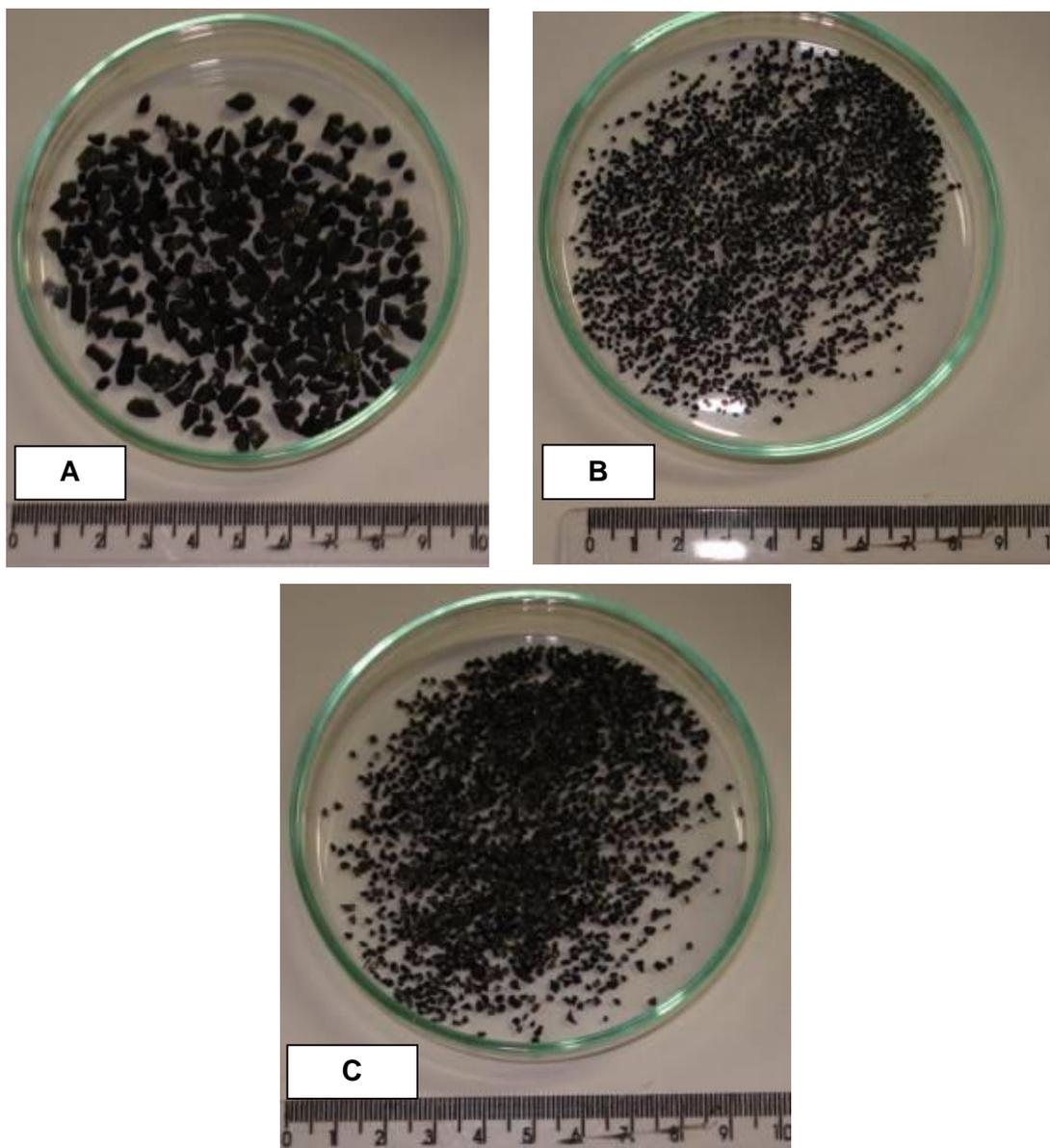


Figura 6. Carvões ativados (A) 3-5 mm, (B) 2 mm e (C) 1-1,5 mm.

Tabela 6. Propriedades texturais dos carvões

Granulometria do carvão	S BET (m ² g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)	Volume de microporos (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro de poros (Å) (BJH)
A	775	0,4532	0,4060	35,62
B	603	0,3278	0,3152	35,40
C	524	0,2945	0,2840	35,60

A partir da Tabela 6, é possível observar que houve diminuição das áreas específicas com a diminuição da granulometria das amostras de carvão, ou seja, em virtude da alta heterogeneidade do material sólido, a desagregação das partículas afetou as conexões estruturais porosas, evidenciada em virtude do carvão A (maior granulometria) apresentar as melhores características texturais. Em estudo desenvolvido por Arami-Niya et al. (2012) com cascas de palma, foram obtidos resultados de área específica ($615 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) semelhantes ao obtido no presente estudo com o carvão B, e volume total e de microporos ($0,28$ e $0,26 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente) muito próximos ao carvão C.

Outra característica interessante é a alta contribuição dos microporos, apresentando uma faixa de aproximadamente 90-96% do volume total de poros das três granulometrias do carvão ativado, valor semelhante aos 94% de contribuição obtidos por Arami-Niya et al., (2012).

Na Figura 7 são apresentadas as isotermas do carvão ativado nas três granulometrias, com os respectivos aumentos de escala para observação das histereses.

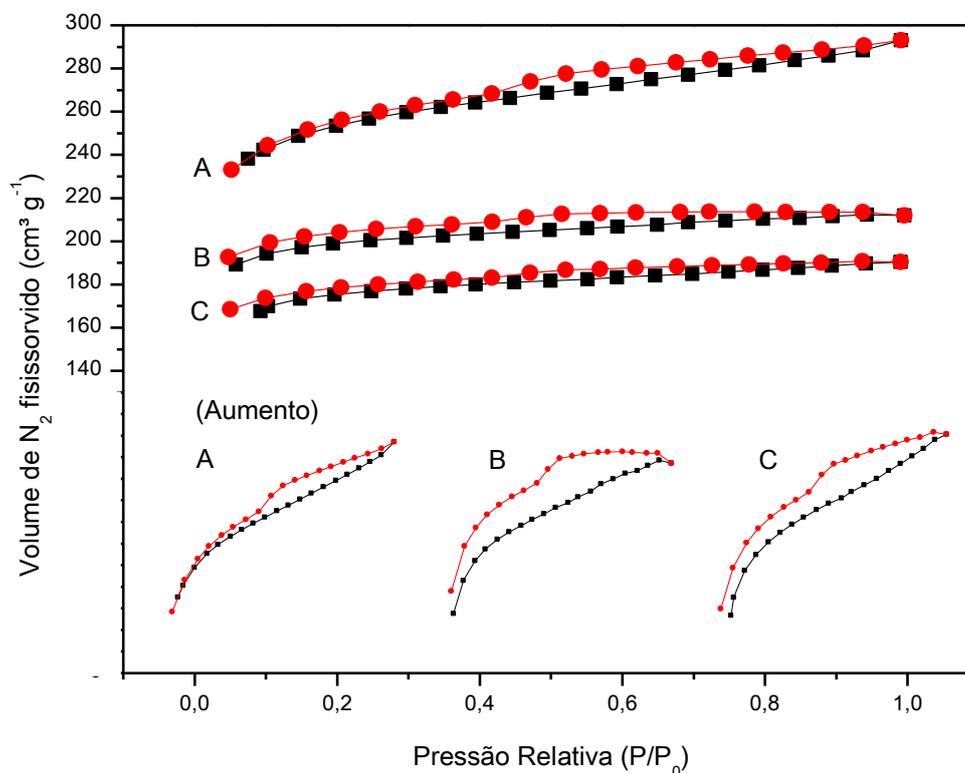


Figura 7. Isotermas de adsorção/dessorção do carvão ativado nas granulometrias (A), (B) e (C) e com aumento.

As isotermas expostas na parte superior do gráfico (obedecendo a escala) podem ser classificadas como do tipo Ib, característica de sólidos microporosos largos com possível presença de mesoporos estreitos, conforme classificação IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) (THOMMES et al., 2015). A partir das isotermas aumentadas (parte inferior do gráfico), é possível observar a presença de histereses provenientes do processo de condensação capilar, possivelmente devido à grande variação no tamanho e morfologia dos poros como consequência da falta de controle das matérias-primas utilizadas na fabricação dos carvões, bem como do tratamento realizado durante sua ativação e do tipo de grânulos formados. As histereses observadas são do tipo H4, indicando também a presença de mesoporos.

Observa-se na Figura 8 que as distribuições do volume de poros são monomodais, com valores de dimensões de poros nos máximos das distribuições bem definidas. Percebe-se também que os diâmetros de poros para os carvões A, B e C estão distribuídos acima dos 32 Å e concentrados principalmente entre 32 e 40 Å.

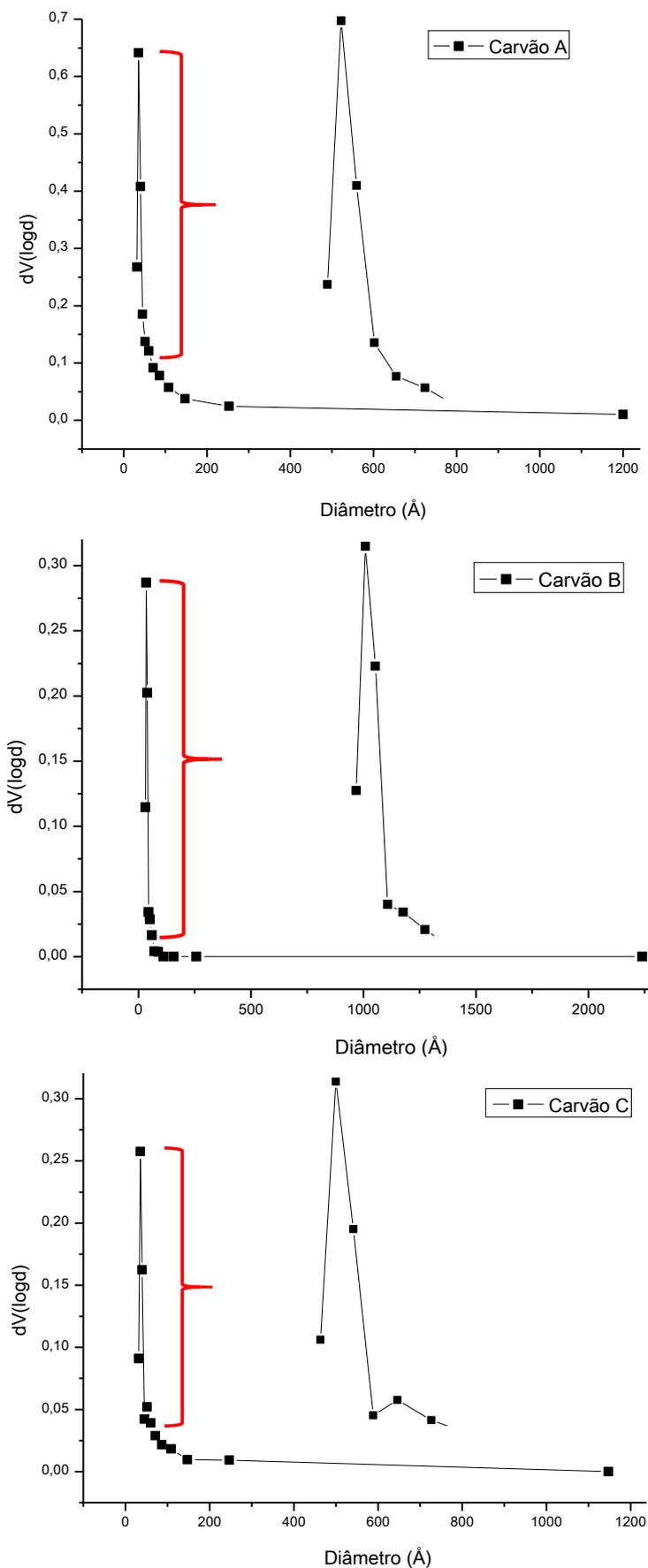


Figura 8. Gráficos de distribuição do volume de poros na dessorção ($dV(\log D) \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) dos carvões A, B e C.

Desta forma, os carvões ativados utilizados no presente estudo possuem potencial elevado no armazenamento de CH₄, em especial o carvão A, por apresentar elevada área específica e volume de microporos, que ficam evidenciados também no respectivo gráfico presente na Figura 10, indispensáveis a tal fim.

4.1.2. Densidade absoluta por picnometria de gás Hélio

A densidade absoluta dos materiais utilizados na presente pesquisa é um parâmetro de fundamental importância, uma vez que tal caracterização permite a determinação do volume absoluto das partículas levando em consideração somente a partícula sólida, livre da porosidade presente (OLIVEIRA JR et al., 2010). Na Tabela 7 é possível observar a densidade real dos carvões ativados utilizados no presente estudo.

Tabela 7. Densidade absoluta dos carvões ativados por picnometria de gás Hélio

Material	Densidade Absoluta (g cm⁻³)
Carvão ativado	2,704 ±0,001

A indicação real da densidade dos materiais permite a determinação exata da quantidade de adsorvente inserido nos ensaios de armazenamento de biometano e, conseqüentemente, a capacidade volumétrica de adsorção de cada material ao biometano.

Com base nos resultados de densidade absoluta foi possível obter a porosidade do leito para cada carvão ativado empregado e estes valores representaram porosidade de 84,9%, 84,9% e 83,3% para os carvões A, B e C, respectivamente, muito próximos aos obtidos por Rios et al. (2011).

4.1.3. Microscopia eletrônica de varredura

A fim de auxiliar na observação da morfologia do carvão ativado comercial utilizado, foram obtidas micrografias em diferentes aumentos para melhor visualização (Figura 9).

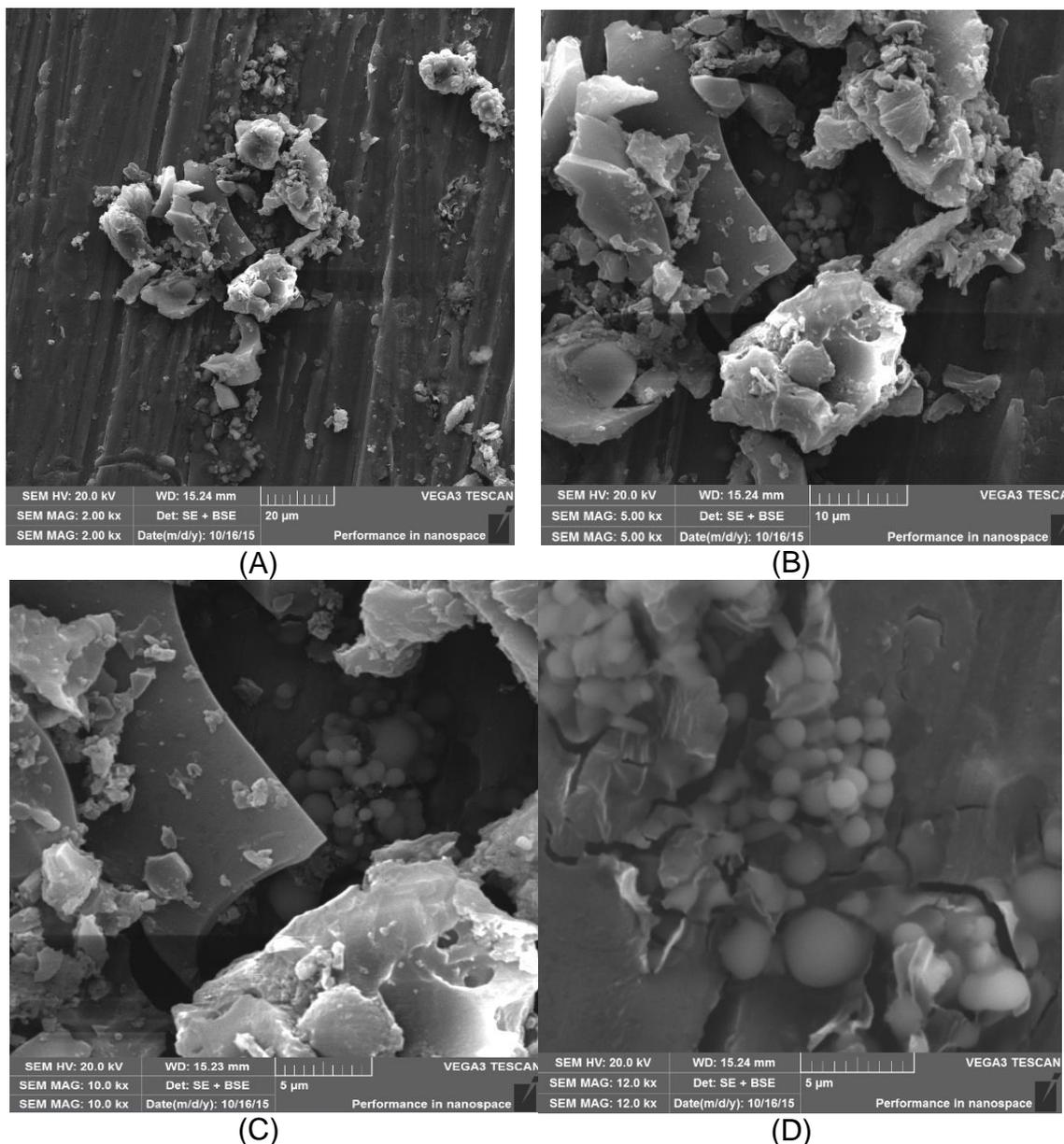


Figura 9. Imagens de MEV do carvão ativado em aumento de (A) 2.000, (B) 5.000, (C) 10.000 e (D) 12.000 vezes.

Na Figura 9 é possível observar que o carvão ativado apresenta alta heterogeneidade morfológica com partículas de tamanhos e formatos irregulares variando de 1 μ m a 20 μ m.

4.1.4. Espectroscopia de raios infravermelhos FT-IR

A partir da Figura 10 é possível observar os espectros de infravermelho que permitem identificar qualitativamente a presença de grupos funcionais de superfície, presentes nos carvões ativados.

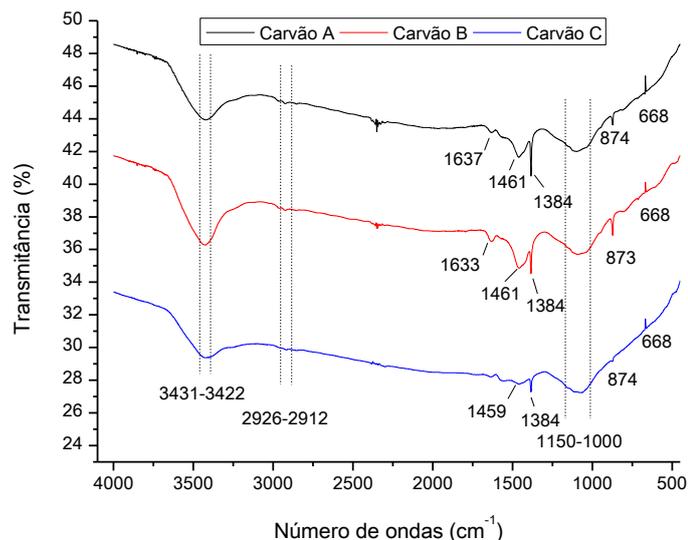


Figura 10. Espectros de infravermelho dos carvões ativados.

Analisando os espectros acima (Figura 10) é possível verificar a existência de uma banda larga na região entre 3431 e 3422 cm^{-1} , correspondente a vibrações de deformação axial características de grupamentos O-H e N-H, e outra banda alargada na região 2926-2912 cm^{-1} equivalente a vibrações de deformação axial C-H, deformação axial assimétrica do grupamento CH_2 e vibrações correspondentes ao grupamento C=C, proveniente de anéis aromáticos (AHMAD e KUMAR, 2010; FABIAN et al., 1995; DOVBESHKO et al., 1997; MÓDENES et al., 2015). As bandas identificadas em 1633-1637 cm^{-1} , 1459-1461 cm^{-1} e em 1384 cm^{-1} podem estar relacionadas principalmente a vibrações de deformação axial simétrica e assimétrica do grupo C-O (ácidos carboxílicos) (MÓDENES et al., 2015) e a deformações axiais C-H e N-H, de acordo com Dovbeshko et al. (1997).

De acordo com Módenes et al. (2015), a banda alargada da região 1000-1150 cm^{-1} geralmente está relacionada a vibrações C-O e as bandas em 873-4 e 668 cm^{-1} equivalentes a deformações C-H fora do plano de anéis aromáticos.

De maneira geral, as bandas observadas apresentaram semelhança nos carvões A e B e menores intensidades no carvão C, que podem configurar pequenas alterações químicas entre as amostras.

4.2. Ensaios de armazenamento de metano

A partir do planejamento fatorial 2^2 proposto para cada granulometria de carvão ativado, obtiveram-se capacidades mássicas de armazenamento de CH_4

na forma adsorvida, as quais foram convertidos para volume de CH₄ adsorvido por grama de adsorvente (L g⁻¹) e por volume do cilindro (V V⁻¹), e expressos na Tabela 8. Além dos ensaios mencionados, na Tabela 8 também consta o resultado do ensaio com o cilindro vazio (V V⁻¹), a fim de evidenciar a real contribuição do leito dos sólidos adsorventes.

Tabela 8. Capacidade de armazenamento de CH₄ nos carvões ativados A, B e C por grama de adsorvente (L g⁻¹) e por volume do cilindro preenchido (V V⁻¹)

Cilindro Vazio		13,14 V V ⁻¹					
Ensaio	Condições T : V	Adsorvente					
		Carvão A		Carvão B		Carvão C	
		L g ⁻¹	V V ⁻¹	L g ⁻¹	V V ⁻¹	L g ⁻¹	V V ⁻¹
1	-1: -1	0,0804	32,84	0,0846	34,56	0,0800	36,12
2	+1: -1	0,0563	22,99	0,0723	29,57	0,0582	26,28
3	-1: +1	0,0965	39,41	0,0804	32,84	0,0843	38,06
4	+1: +1	0,0643	26,28	0,0643	26,28	0,0645	29,12
5	0: 0	0,0759	31,04	0,0747	30,52	0,0613	27,68
6	0: 0	0,0723	29,56	0,0776	31,70	0,0682	29,79
7	0: 0	0,0726	29,66	0,0743	30,34	0,0632	28,54

Conforme observado na Tabela 8, os ensaios 3 (carvão A e C) e o ensaio 1 (carvão B) foram responsáveis pelas maiores capacidades de armazenamento alcançadas, 0,0965 L g⁻¹, 0,0843 L g⁻¹ e 0,0846 L g⁻¹, respectivamente. Estes valores podem representar resultados promissores considerando o desenvolvimento e aplicação de sistemas em escala, da ordem de 96,5 L kg⁻¹, 84,3 L kg⁻¹ e 84,6 L kg⁻¹ ou superior, considerando a manutenção das condições e do comportamento de um sistema em maior escala.

Uma vez que o volume do cilindro de armazenamento construído é de aproximadamente 0,465 L, os ensaios utilizando carvão ativado A, B e C possibilitaram alcançar os volumes finais de 18,3, 16,1 e 17,7 L de CH₄, respectivamente, comprovando, assim, que a utilização de sólidos adsorventes aumenta a capacidade de armazenamento de CH₄, neste caso em até 3 vezes com a utilização de carvão A a 10 bar, frente aos 6,1 L de CH₄ (13,14 V V⁻¹) alcançados com o cilindro sem carvão ativado.

No panorama do presente trabalho, fica evidente que a contribuição da granulometria dos carvões empregados é dependente também da morfologia dos poros, uma vez que a área específica não é suficiente para comprovar

maiores capacidades de armazenamento de CH_4 (ANTONIOU et al., 2014). Este fato é observado quando são comparadas as áreas específicas, em conjunto com suas respectivas isotermas de fisissorção de N_2 , às capacidades de armazenamento, de acordo com cada granulometria, visto que as áreas específicas aumentaram conforme aumentou a granulometria do carvão ativado, porém, a capacidade de armazenamento acompanha o perfil das isotermas de de fisissorção de N_2 , o que reflete na morfologia destes carvões.

A fim de analisar o real desempenho do estudo de adsorção e ainda verificar os efeitos a partir das variáveis testadas (temperatura e vazão), foram gerados gráficos de Pareto e de superfície de resposta para as capacidades de armazenamento por unidade mássica de adsorvente (L g^{-1}) dos ensaios utilizando carvão A, conforme podem ser visualizados nas Figuras 11 e 12.

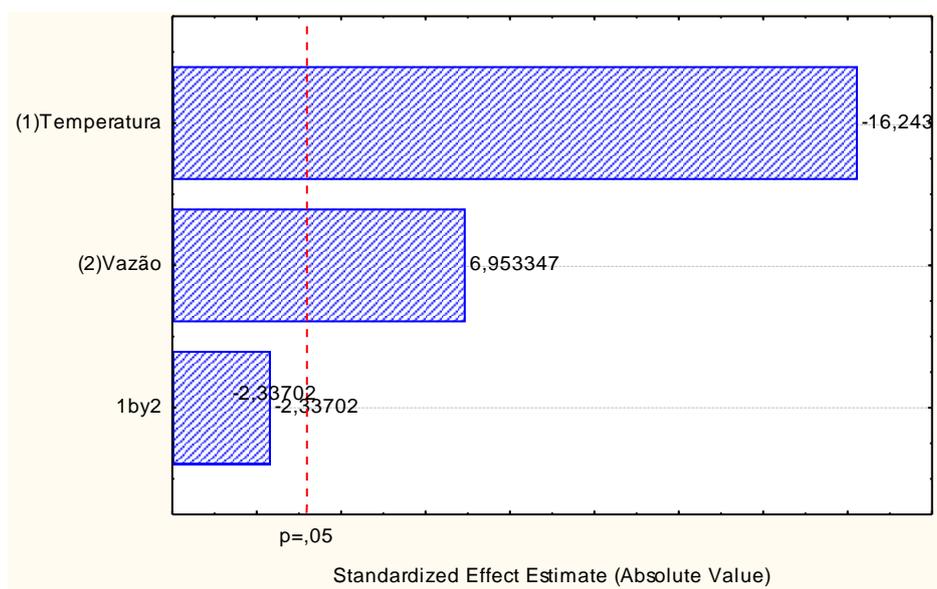


Figura 11. Gráfico de Pareto para o planejamento com carvão ativado A.

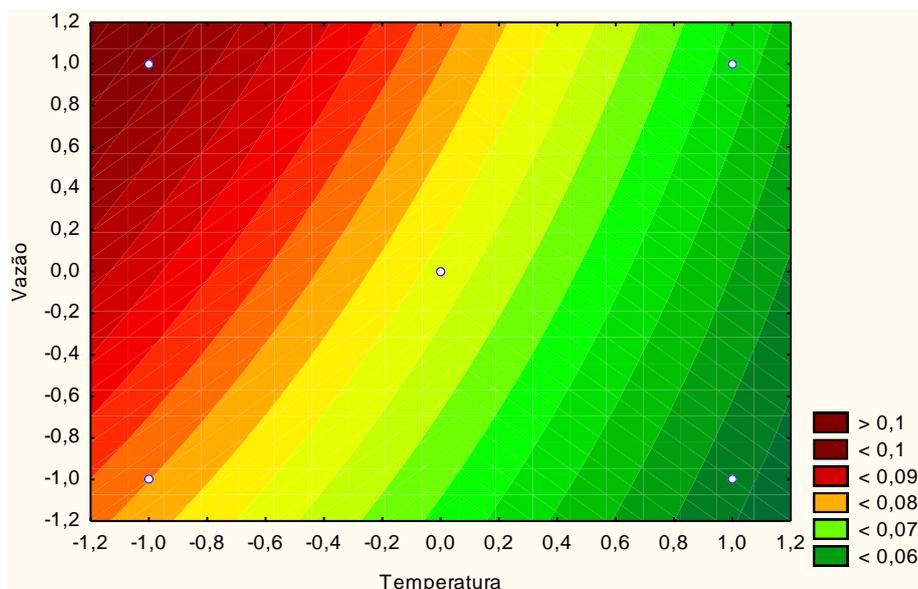


Figura 12. Superfície de resposta do planejamento com carvão ativado A.

As análises estatísticas permitiram a identificação da significância de ambas as variáveis testadas, conforme o gráfico de Pareto (Figura 11), porém, a interação das variáveis não proporcionou resultados positivos aos ensaios de armazenamento de CH_4 .

Com relação aos efeitos das variáveis testadas, nota-se que os melhores resultados foram alcançados nas maiores vazões utilizadas, mas principalmente nas menores temperaturas, sobretudo pela característica do processo de adsorção de CH_4 ser exotérmico, ou seja, a diminuição da temperatura do sistema de adsorção favoreceu a adsorção.

Da mesma forma, foram gerados gráficos de Pareto e de superfície de resposta para as capacidades de armazenamento por unidade mássica de adsorvente (L g^{-1}) dos ensaios utilizando carvão B, conforme podem ser visualizados nas Figuras 13 e 14.

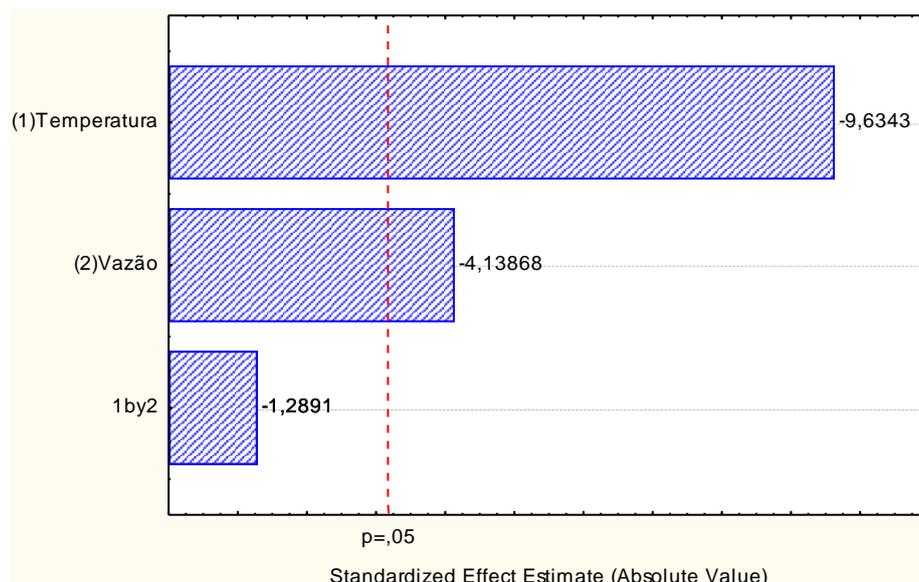


Figura 13. Gráfico de Pareto para o planejamento com carvão ativado B.

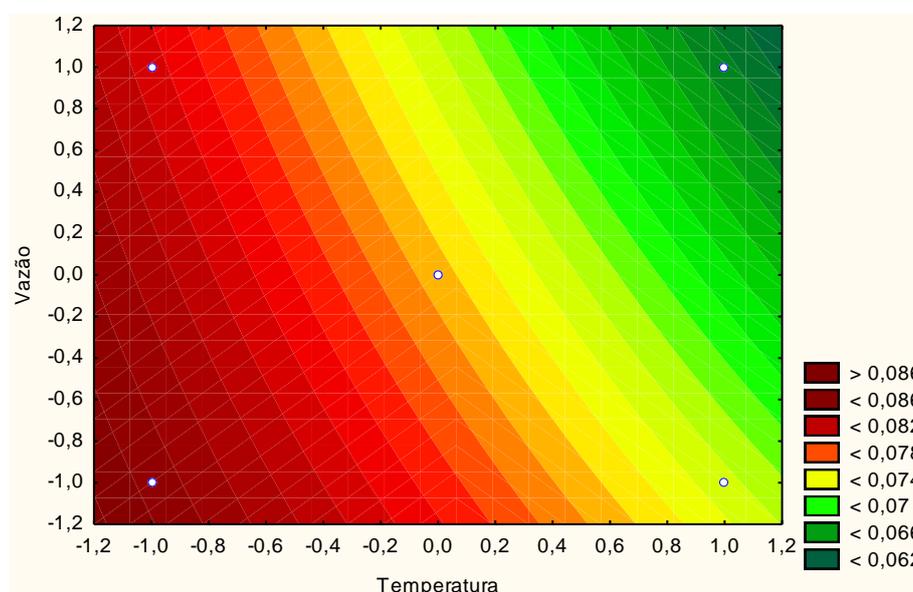


Figura 14. Superfície de resposta do planejamento com carvão ativado B.

Assim como observado nos resultados do carvão A, a significância de ambas as variáveis operacionais de adsorção foram consideradas significativas, conforme ilustrado no gráfico de Pareto (Figura 13). Além disso, a granulometria encontrada no carvão B possibilitou aplicabilidade diferente da variável vazão, em relação aos demais carvões, nomeando o melhor resultados ao ensaio 1, ou seja, na menor vazão em associação com a menor temperatura.

Ainda analisando os efeitos das variáveis testadas, foram gerados gráficos de Pareto e de superfície de resposta (Figuras 15 e 16) para o carvão C respeitando as mesmas condições experimentais adotadas para os carvões anteriores.

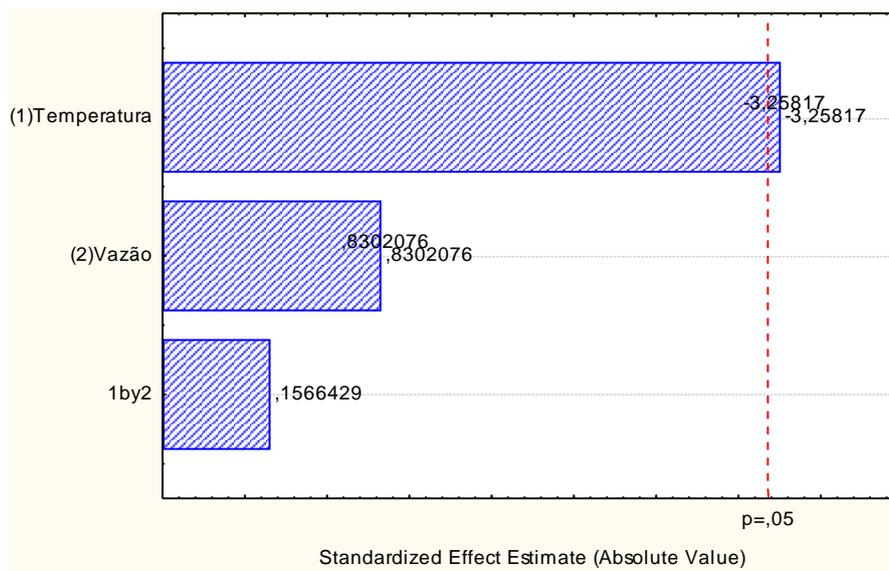


Figura 15. Gráfico de Pareto para o planejamento com carvão ativado C.

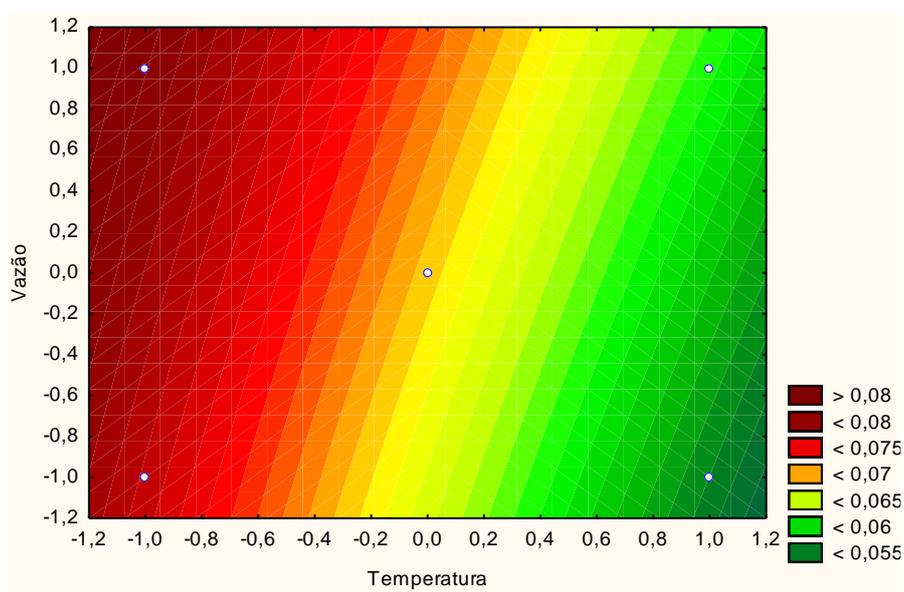


Figura 16. Superfície de resposta do planejamento com carvão ativado C.

De maneira geral, observa-se melhor tendência ao ensaio 3 para os carvões A e C e ao ensaio 1 para o carvão B. No entanto, é possível observar que a variável vazão não apresentou significância nos resultados obtidos com o carvão C (Figura 15), contrariamente ao ocorrido nos ensaios utilizando os carvões A e B, conforme as Figuras 11 e 13 (gráficos de Pareto).

A fim de observar o comportamento dos carvões ativados nos ensaios de adsorção de CH_4 , estão ilustrados a seguir os perfis de adsorção (em acúmulo de massa de CH_4 por massa de carvão) advindos dos ensaios das condições de

temperatura e vazão responsáveis pelas maiores capacidades de armazenamento (Figura 17).

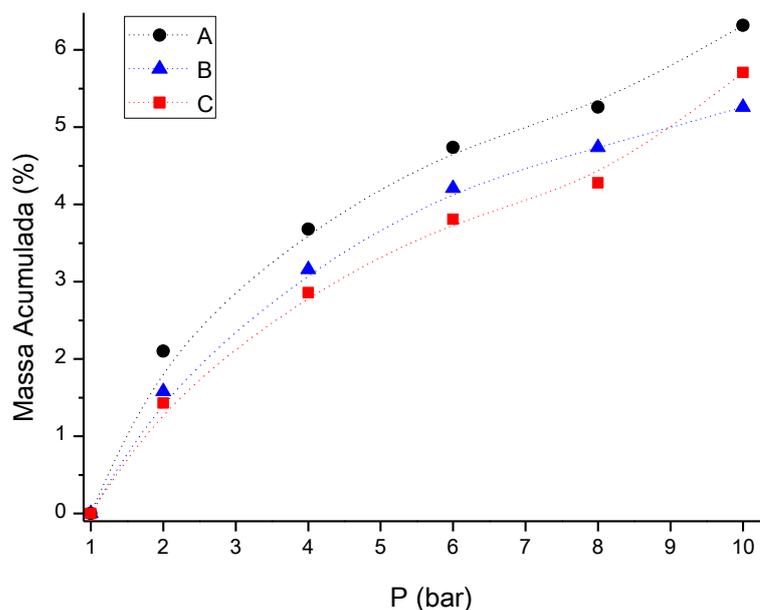


Figura 17. Perfis de adsorção de CH₄ acumulado por grama de carvão nas condições de maior capacidade de armazenamento.

Como observado, os perfis dos carvões ativados em suas melhores condições de armazenamento de CH₄ apresentaram valores diferentes entre si em tendências semelhantes ao longo dos ensaios. Assim, o efeito da granulometria fica evidenciado no armazenamento de CH₄, utilizando como base a massa acumulada de gás por grama de adsorvente, sendo que na etapa final dos perfis dos carvões B e C também houve a ocorrência de sobreposição das curvas de adsorção, considerado dentro do erro da técnica.

Uma vez que a adsorção em sólidos porosos é alcançada por interações entre o adsorvato e a parede dos poros do adsorvente, o volume de poros e neste caso, de microporos (preferenciais à adsorção de CH₄), afetam diretamente a quantidade da fase adsorvida. Assim, de acordo com Antoniou et al. (2014), a quantidade da fase adsorvida também é aumentada devido à sobreposição de forças de paredes opostas que estão mais próximas em canais microporosos. Na Figura 18 é demonstrada a massa de CH₄, por volume de microporos, adsorvido ao longo da faixa de pressão utilizada nos ensaios de maior capacidade de armazenamento.

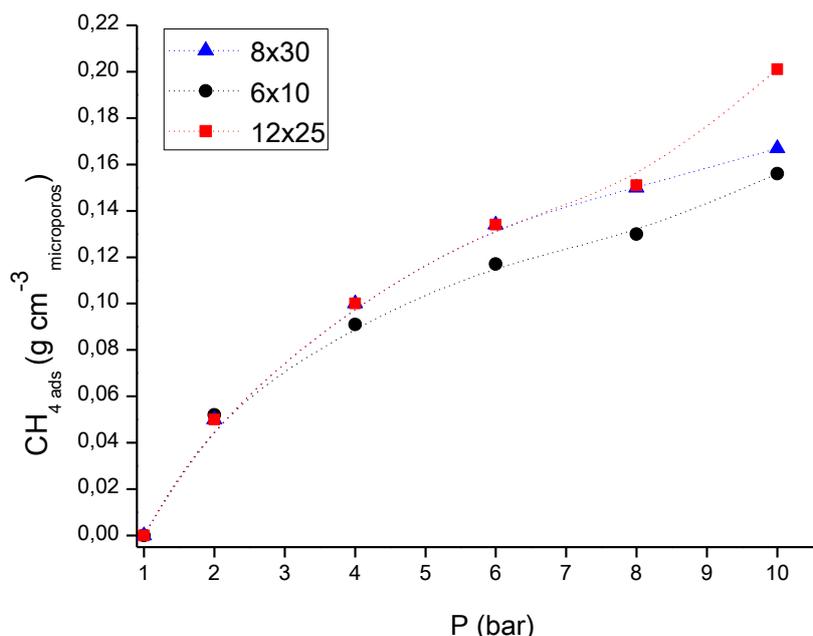


Figura 18. Massa de CH₄ adsorvido por volume de microporos nos carvões ativados.

A partir da figura anterior, as densidades dos carvões ativados foram comparados com o trabalho executado por Antoniou et al. (2014), que utilizaram a zeólita Beta, e apresentaram resultados semelhantes mesmo com áreas superficiais específicas superiores (faixa 757-1127 m² g⁻¹) e diâmetro de poros inferiores e favoráveis ao CH₄ (9-10 Å) frente aos carvões utilizados no presente estudo.

4.3. Dessorção

A investigação do processo de dessorção de CH₄ é essencial para o presente trabalho que tem o enfoque no armazenamento de CH₄ na forma adsorvida, devido à necessidade de planejar um sistema que permita o máximo reuso de sólidos adsorventes. Portanto, tal procedimento foi realizado a fim de identificar a condição térmica de menor demanda energética necessária à total dessorção do CH₄ dos carvões ativados empregados no presente estudo, conforme pode ser observado na Figura 19.

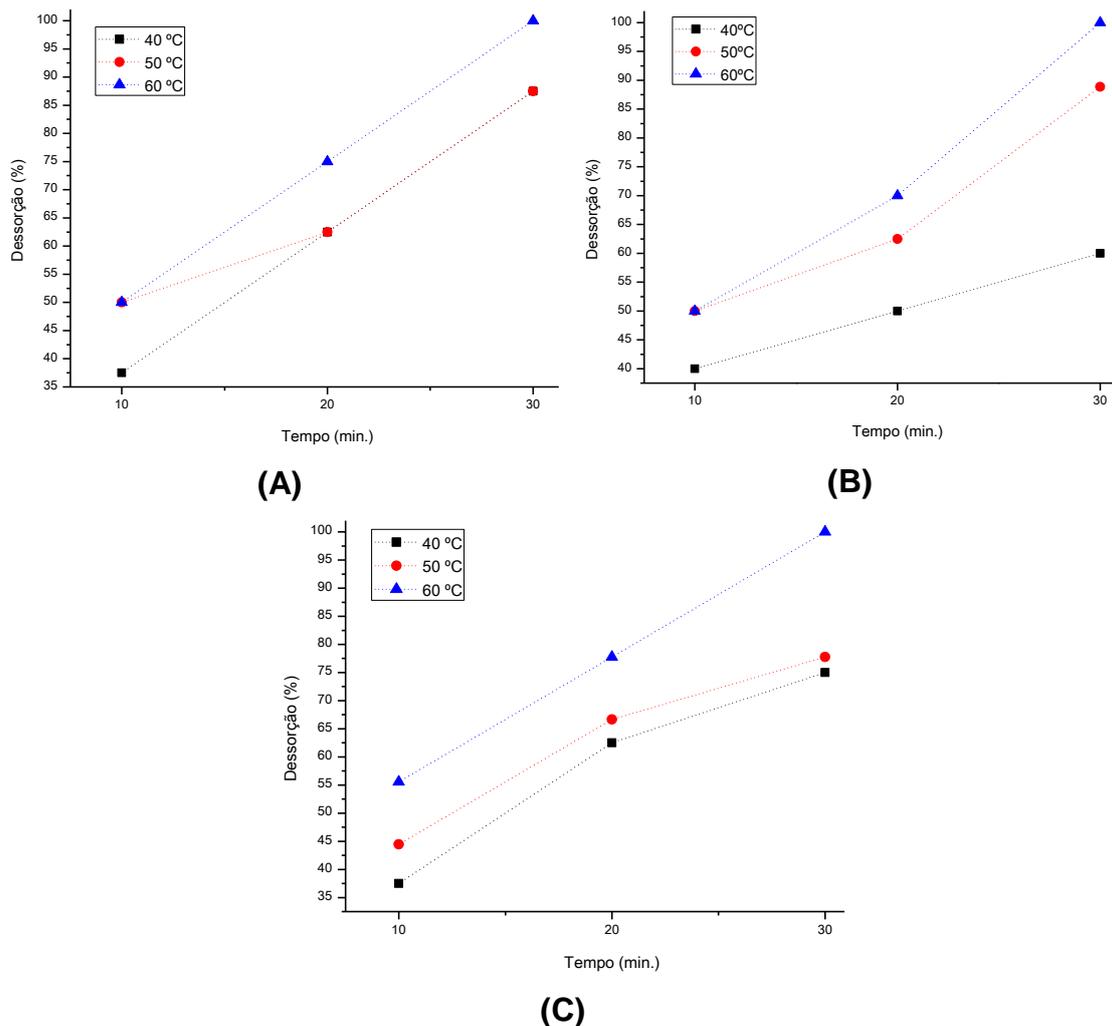


Figura 19. Estudo da dessorção de CH_4 para recuperação dos carvões ativados (A), (B) e (C).

A partir dos gráficos ilustrados acima, é possível observar que a condição de 60 °C e 30 min melhor configurou o processo de máxima dessorção dentre as utilizadas no presente estudo, sendo unânime a todos os carvões ativados. Desta forma, durante a condução do presente trabalho, a condição acima foi utilizada entre os ensaios de armazenamento de CH_4 a fim de garantir a máxima dessorção dos carvões e reuso prolongado.

Ao término dos ensaios de armazenamento de CH_4 foi escolhido o carvão de maior área específica e volume de microporos (carvão A) para investigar o comportamento do adsorvente frente as condições dos ensaios de adsorção/dessorção, determinar a ocorrência de variações em suas características texturais e a magnitude destas. Notou-se que as variações das características texturais foram abaixo de 2,5%, e que portanto foram

consideradas nulas ou insignificantes, uma vez que estão inseridas dentro do erro do conjunto analítico (amostragem, manuseio, reagentes e técnica).

Foram realizados, também, ensaios seguidos de adsorção/dessorção de CH_4 com o carvão A na melhor condição observada no planejamento fatorial de armazenamento e na melhor condição de dessorção para comprovar a facilidade de reuso e observar o nível de variação na adsorção após os ciclos. Estes referidos ensaios mostraram que a variação da quantidade de CH_4 adsorvido após ciclos (sete), na condição responsável pela maior capacidade de armazenamento, foi de apenas 9,5%, evidenciando que a capacidade e a facilidade de reuso do adsorvente se manteve em altos rendimentos mesmo após estes ciclos.

5. CONCLUSÕES

A realização do presente trabalho proporcionou o conhecimento de diversas características da tecnologia de armazenamento de gases na forma adsorvida (ANG), neste caso, do gás CH₄. Com a construção do sistema de armazenamento de gases foi possível testar e analisar os efeitos das variáveis temperatura e vazão no armazenamento de CH₄, empregando cargas de adsorvente em diferentes granulometrias.

O efeito da granulometria dos carvões nas capacidades de armazenamento de CH₄ acompanhou a ordem de organização morfológica dos poros dos carvões observados nas isotermas de fisissorção de N₂, evidenciando que a área específica não pode ser considerada parâmetro único na escolha do material adsorvente.

Na análise de desempenho do conjunto de ensaios frente as variáveis em questão, foi possível triplicar a capacidade de armazenamento de CH₄ utilizando carvão ativado (13,14 V V⁻¹ para 39,41 V V⁻¹ – Ensaio 3, carvão A), e, além disso, as cargas adsorventes apresentaram alta capacidade de dessorção em temperaturas iguais ou inferiores a 60 °C em tempos reduzidos (≤30 min.). Em adição, o emprego dos carvões ativados num primeiro momento evidencia a possibilidade de aplicação tecnológica de baixo custo, o que para o trabalho, é tido como resultado promissor.

6. REFERÊNCIAS

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. Physical chemistry of Surfaces. 6th ed. **New York**: John Wiley & Sons, 1997.

ÅHMAN, M. Biomethane in the transport sector – An appraisal of the forgotten option. **Energy Policy**, v. 38, n. 1, p. 208-217, 2010.

AHMAD, R.; KUMAR, R. Adsorptive removal of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 1628-1633, 2010.

AHMED, M. J.; THEYDAN, S. K. Physical and chemical characteristics of activated carbon prepared by pyrolysis of chemically treated date stones and its ability to adsorb organics. **Powder Technology**, v. 229, p. 237-245, 2012.

AL-ASHEH, S.; BANAT, F.; LATTIEFF, F. Sorptive storage of natural gas onto dry and wet phillipsite: Study of dynamics, storage and delivery. **Applied Thermal Engineering**, v. 30, n. 14-15, p. 2257-2263, 2010.

ALVES, H. J.; BLEY JR, C.; NIKLEVICZ, R. R.; FRIGO, E. P.; FRIGO, M. S.; COIMBRA-ARAÚJO, C. H. Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 13, p. 5215-5225, 2013.

ANGIN, D.; KÖSE, T. E.; SELENGIL, U. Production and characterization of activated carbon prepared from safflower seed cake biochar and its ability to absorb reactive dyestuff. **Applied Surface Science**, v. 280, p. 705-710, 2013.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 8/2015. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biometano>. Acesso em: 08/03/2017.

ANTONIOU, M. K.; DIAMANTI, E. K.; ENOTIADIS, A.; POLICICCHIO, A.; DIMOS, K.; CIUCHI, F.; MACCALLINI, E.; GOURNIS, D.; AGOSTINO, R. G. Methane storage in zeolite-like carbon materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 188, p. 16-22, 2014.

ARAMI-NIYA, A.; DAUD, W. M. A. W.; MJALLI, F. S. Comparative study of the textural characteristics of oil palm shell activated carbon produced by chemical and physical activation for methane adsorption. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, p. 657-664, 2011.

ARAMI-NIYA, A.; DAUD, W. M. A. W.; MJALLI, F. S.; ABNISA, F.; SHAFEEYAN, M. S. Production of microporous palm shell based activated carbon for methane adsorption: Modeling and optimization using response surface methodology. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, p. 776-784, 2012.

ARESPACOCCHAGA, N.; VALDERRAMA, C.; MESA C.; BOUCHY, L.; CORTINA, J. L. Biogas deep clean-up based on adsorption technologies for Solid Oxide Fuel Cell applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 255, p. 593-603, 2014.

BABA, T.; SAWADA, H.; TAKAHASHI, T.; ABE, M. Chemisorption study of hydrogen and methane by ^1H MAS NMR and conversion of methane in the presence of ethylene on Ag-Y zeolite. **Applied Catalysis A: General**, v. 231, n. 1-2, p. 55-63, 2002.

- BALAT, M.; BALAT, H. Biogas as a renewable energy source – a review. **Energy Sources Part A.**, v. 31, p. 1280-1293, 2009.
- BARBA, D.; PALMA, V.; CIAMBELLI, P. Screening of catalysts for H₂S abatement from biogas to feed molten carbonate fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 1, p. 328-335, 2013.
- BARROS, R. M.; TIAGO FILHO, G. L.; SILVA, T. R. The electric energy potential of landfill biogas in Brazil. **Energy Policy**, v. 65, p. 150-164, 2014.
- BATTISTI, A.; TAIOLI, S.; GARBEROGLIO, G. Zeolitic imidazolate frameworks for separation of binary mixtures of CO₂, CH₄, N₂ and H₂: A computer simulation investigation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 143, p. 46-53, 2011.
- BECKNER, M.; DAILLY, A. A pilot study of activated carbon and metal–organic frameworks for methane storage. **Applied Energy**, v. 162, p. 506-514, 2016.
- BHATTACHARJEE, G.; BHATTACHARYA, S.; NEOGI, S.; DAS, S. K. CNG cylinder burst in a bus during gas filling – Lesson learned. **Safety Science**, v. 48, p. 1516-1519, 2010.
- BILOE, S.; GOETZ, V.; MAURAN, S. Characterization of adsorbent composite blocks for methane storage. **Carbon**, v. 39, p. 1653-1662, 2001.
- BLANCO, A. A. G.; VALLONE, A. F.; KORILI, S. A.; GIL, A.; SAPAG, K. A comparative study of several microporous materials to store methane by adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 224, p. 323-331, 2016.
- BORAH, B.; ZHANG, H.; SNURR, R. Q. Diffusion of methane and other alkanes in metal-organic frameworks for natural gas storage. **Chemical Engineering Science**, 2014, [doi:10.1016/j.ces.2014.09.031](https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.09.031).
- BORDELANNE, O.; MONTERO, M.; BRAVIN, F.; PRIEUR-VERNAT, A.; OLIVETI-SELMI, O.; PIERRI, H.; PAPADOPOULOU, M.; MULLER, T. Biomethane CNG hybrid: A reduction by more than 80% of the greenhouse gases emissions compared to gasoline. **Journal of Gas Science and Engineering**, v. 3, n. 5, p. 617-624, 2011.
- BURCHELL, T.; ROGERS, M. Low pressure storage of natural gas for vehicular applications. **SAE Technical Paper**, 2000:01-2205.
- ČEPANKO, V.; BALTRÉNAS, P. Investigating natural zeolite and wood ash effects on carbon and nitrogen content in grain residue compost. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 20, p. 1411-1418, 2011.
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Definição de Biogás**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/mudancas-climaticas/biogas/Biog%C3%A1s/17-Defini%C3%A7%C3%A3o>, acesso em 07/07/2014.
- CHEN, J. -J.; LI, W. -W.; LI, X. -L.; YU, H. -Q. Improving Biogas Separation and Methane Storage with Multilayer Graphene Nanostructure via Layer Spacing Optimization and Lithium Doping: A Molecular Simulation Investigation. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 18, p. 10341-10348, 2012.
- CHMIELEWSKI, A. G.; URBANIAK, A.; WAWRYNIUK, K. Membrane enrichment of biogas from two-stage pilot plant using agricultural waste as a substrate. **Biomass and Bioenergy**, v. 58, p. 219-228, 2013.

COIMBRA-ARAÚJO, C. H.; MARIANE, L.; BLEY JR, C.; FRIGO, E. P.; FRIGO, M. S.; ARAÚJO, I. R. C.; ALVES, H. J. Brazilian case study for biogas energy: Production of electric power, heat and automotive energy in condominiums of agroenergy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 826-839, 2014.

CRACKNELL, R. F.; GORDON, P.; GUBBINS, K. E. Influence of pore geometry on the design of microporous materials for methane storage. **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 2, p. 494-499, 1993;

DAI, X.; QIU, F.; ZHOU, X.; LONG, Y.; LI, W.; TU, Y. Amino-functionalized MCM-41 for the simultaneous electrochemical determination of trace lead and cadmium. **Electrochimica Acta**, 2014, DOI: 10.1016/j.electacta.2014.08.093.

DEMIRAL, H.; DEMIRAL, I.; KARABACAKOĞLU, B.; TÜRMEK, F. Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, n. 2, p. 206-213, 2011.

DIEZ, N.; ALVAREZ, P.; GRANDA, M.; BLANCO, C.; GRYGLEWICZ, G.; WRÓBEL-IWANIEC, I.; ŚLIWAK, A.; MACHNIKOWSKI, J.; MENENDEZ, R. Tailoring micro-mesoporosity in activated carbon fibers to enhance SO₂ catalytic oxidation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 428, p. 36-40, 2014.

DING, L.; YAZAYDIN, A. O. Hydrogen and methane storage in ultrahigh surface area Metal-Organic Frameworks. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 182, p. 185-190, 2013.

DOS SANTOS, E. M. **Gás natural: estratégias para uma energia nova no Brasil**. Annablume, 2002.

DOVBESHKO, G.I.; GRIDINA, N.Y.; KRUGLOVA, E.B.; PASHCHUK, O.P. FTIR spectroscopy studies of nucleic acid damage. **Talanta**, v. 53, p. 233-246, 1997.

DÜREN, T.; SARKISOV, L.; YAGHI, O. M.; SNURR, R. Q. Design of New Materials for Methane Storage. **Langmuir**, v. 20, p. 2683-2689, 2004.

EL-HENDAWY, A. -N. A.; SAMRA, S. E.; GIRGIS, B. S. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 180, n. 3, p. 209-221, 2001.

EL-HENDAWY, A. -N. A.; SAMRA, S. E.; GIRGIS, B. S. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 180, n. 3, p. 209-221, 2001.

FABIAN, H.; JACKSON, M.; MURPHY, L.; WATSON, P.H.; FICHTNER, I.; MANTSCH, H.H. A comparative infrared spectroscopic study of human breast tumors and breast tumor cell xenografts. **Biospectroscopy**, v. 1, p. 37-45, 1995.

FARHA, O. K.; ERYAZICI, I.; JEONG, N. C.; HAUSER, B. G.; WILMER, C. E.; SARJEANT, A. A.; SNURR, R. Q.; NGUYEN, S. T.; YAZAYDIN, A. O.; HUPP, J. T. Metal-organic framework materials with ultrahigh surface areas: Is the sky the limit? **Journal of The American Chemical Society**, v. 134, n. 36, p. 15016-15021, 2012.

FEROLDI, M.; NEVES, A. C.; BACH, V. R.; ALVES, H. J. Adsorption technology for the storage of natural gas and biomethane from biogas. **International Journal of Energy Research**, v. 40, n. 14, p. 1890-1900, 2016.

FROST, H.; DÜREN, T.; SNURR, R. Q. Effects of Surface Area, Free Volume, and Heat of Adsorption on Hydrogen Uptake in Metal–Organic Frameworks. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 19, p. 9565-9570, 2006.

GADIPELLI, S.; GUO, Z. X. Graphene-based materials: Synthesis and gas sorption, storage and separation. **Progress in Materials Science**, v. 69, p. 1-60, 2015.

GÁNDARA, F.; FURUKAWA, H.; LEE, S.; YAGHI, O. M. High Methane Storage Capacity in Aluminum Metal–Organic Frameworks. **Journal of The American Chemical Society**, v. 136, p. 5271-5274, 2014.

GHOUMA, I.; JEGUIRIM, M.; DORGE, S.; LIMOUSY, L.; GHIMBEU, C. M.; OUEDERNI, A. Activated carbon prepared by physical activation of olive stones for the removal of NO₂ at ambient temperature. **Comptes Rendus Chimie**, v. 18, n. 1, p. 63-74, 2015.

GRÜN, M.; UNGER, K. K.; MATSUMOTO, A.; TSUTSUMI, K. Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 27, n. 2, p. 207-216, 1999.

GUAN, C.; LOO, L. S.; WANG, K.; YANG, C. Methane storage in carbon pellets prepared via a binderless method. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 2, p. 1258-1262, 2011.

GUAN, C.; SU, F.; ZHAO, X. S.; WANG, K. Methane storage in a template-synthesized carbon. **Separation and Purification Technology**, v. 64, n. 1, p. 124-126, 2008.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 2313-2342, 2009.

HO, T. M.; HOWES, T.; BHANDARI, B. R. Encapsulation of gases in powder solid matrices and their applications: A review. **Powder Technology**, v. 259, p. 87-108, 2014.

HU, Y.; YINYUN, E; WANG, X.; WEI, C. Efficient adsorption of phenanthrene by simply synthesized hydrophobic MCM-41 molecular sieves. **Applied Surface Science**, v. 311, p. 825-830, 2014.

IOVANE, P.; NANNA, F.; DING, Y.; BIKSON, B.; MOLINO, A. Experimental test with polymeric membrane for the biogas purification from CO₂ and H₂S. **Fuel**, v. 135, p. 352-358, 2014.

JUNAIDI, M. U. M.; LEO, C. P.; AHMAD, A. L.; AHMAD, N. A. Fluorocarbon functionalized SAPO-34 zeolite incorporated in asymmetric mixed matrix membranes for carbon dioxide separation in wet gases. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 206, p. 23-33, 2015.

JUNG, S. -H.; KIM, J. -S. Production of biochars by intermediate pyrolysis and activated carbons from oak by three activation methods using CO₂. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 107, p. 116-122, 2014.

KAKAEE, A. -H.; PAYKANI, A.; GHAJA, M. The influence of fuel composition on the combustion and emission characteristics of natural gas fueled engines. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 64-78, 2014.

KAO, C.-Y.; CHIU, S.-Y.; HUANG, T.-T.; DAI, L.; WANG, G.-H.; TSENG, C.-P. A mutant strain of microalga *Chlorella* sp. for the carbon dioxide capture from biogas. **Biomass and Bioenergy**, v. 36, p. 132-140, 2012.

KAZMIERCZAK-RAZNA, J.; NOWICKI, P.; PIETRZAK, R.; The use of microwave radiation for obtaining activated carbons enriched in nitrogen. **Powder Technology**, v. 273, p. 71-75, 2015.

KHAN, A. L.; KLAYSOM, C.; GAHLAUT, A.; VANKELECOM, I. F. J. Polysulfone acrylate membranes containing functionalized mesoporous MCM-41 for CO₂ separation. **Journal of Membrane Science**, v. 436, p. 145-153, 2013.

KHAN, M. I.; YASMIN, T. Development of natural gas as a vehicular fuel in Pakistan: issues and prospects. **Journal of Natural Gas Sciences and Engineering**, v. 17, p. 99-109, 2014.

KUMAR, S.; KWON, H. -T.; CHOI, K. -H.; LIM, W.; CHO, J. H.; TAK, K.; MOON, I. LNG: An eco-friendly cryogenic fuel for sustainable development. **Applied Energy**, v. 88, p. 4264-4273, 2011.

KUMAR, S.; KWON, H. -T.; CHOI, K. -H.; LIM, W.; CHO, J. H.; TAK, K.; MOON, I. LNG: An eco-friendly cryogenic fuel for sustainable development. **Applied Energy**, v. 88, p. 4264-4273, 2011.

KWAK, K. -Y.; KIM, M. -S.; LEE, D. -W.; CHO, Y. -H.; HAN, J.; KWON, T. S.; LEE, K. -Y. Synthesis of cyclopentadiene trimer (tricyclopentadiene) over zeolites and Al-MCM-41: The effects of pore size and acidity. **Fuel**, v. 137, p. 230-236, 2014.

LAGINHAS, C.; NABAIS, J. M. V.; TITIRICI, MM. Activated carbons with high nitrogen content by a combination of hydrothermal carbonization with activation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 226, p. 125-132, 2016.

LI, S.; CARREON, M. A.; ZHANG, Y.; FUNKE, H. H.; NOBLE, R. D.; FALCONER, J. L. Scale-up of SAPO-34 membranes for CO₂/CH₄ separation. **Journal of Membrane Science**, v. 352, p. 7-13, 2010.

LIN, W. -C.; CHEN, Y. -P.; TSENG, C. -P. Pilot-scale chemical–biological system for efficient H₂S removal from biogas. **Bioresource Technology**, v. 135, p. 283-291, 2014.

LOZANO-CASTELLÓ, D.; ALCAÑIZ-MONGE, J.; CASA-LILLO, M. A.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Advances in the study of methane storage in porous carbonaceous materials. **Fuel**, v. 81, p. 1777-1803, 2002.

MA, S.; SUN, D.; SIMMONS, J. M.; COLLIER, C. D.; YUAN, D.; ZHOU, H. -C. Metal-Organic Framework from an Anthracene Derivative Containing Nanoscopic Cages Exhibiting High Methane Uptake. **Journal of The American Chemical Society**, v. 130, p. 1012-1016, 2008.

MADEIRA, A. C. da F. **Avaliação da tecnologia de adsorção “PSA” para remoção de nitrogênio do gás natural**. 99p. 2008. (Dissertação de Mestrado),

Programa de Pós-graduação em Ciências em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química, UFRJ, Rio de Janeiro-RJ, 2008.

MARCO-LOZAR, J. P.; KUNOWSKY, M.; CARRUTHERS, J. D.; LINARES-SOLANO, A. Gas storage scale-up at room temperature on high density carbon materials. **Carbon**, v. 76, p. 123-132, 2014.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. **Química Nova**, v. 29, p. 358-364, 2006.

MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. Peneiras moleculares: selecionando as moléculas por seu tamanho. **Química Nova na Escola**, Edição Especial, 2001.

MASON, J. A.; VEENSTRA, M.; LONG, J. R. Evaluating metal–organic frameworks for natural gas storage. **Chemical Science**, v. 5, p. 32-51, 2014.

MENON, V. C.; KOMARNENI, S. Porous Adsorbents for Vehicular Natural Gas Storage: A Review. **Journal of Porous Materials**, v. 5, p. 43-58, 1998.

MESSAOUD, S. B.; TAKAGAKI, A.; SUGAWARA, T.; KIKUCHI, R.; OYAMA, S. T. Alkylamine–silica hybrid membranes for carbon dioxide/methane separation. **Journal of Membrane Science**, v. 477, p. 161-171, 2015.

MEZALIRA, D. Z.; **Preparação e caracterização de materiais com propriedades catalíticas para a obtenção de hidrogênio e carbono nanoestruturado a partir da decomposição do etanol e do glicerol.** 258f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

MILEO, P. G. M.; CAVALCANTE JR, C. L.; MÖLLMER, J.; LANGE, M.; HOFMANN, J.; LUCENA, S. M. P. Molecular simulation of natural gas storage in Cu-BTC metal-organic framework. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 462, p. 194-201, 2014.

MIRANDA, A. C. de. **Síntese e Impregnação de Peneiras Moleculares Fe MCM-41 derivada de Sílica da Casca do Arroz.** 84f. 2011. (Dissertação de Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFRN, Natal-RN, 2011.

MÓDENES, A.N.; SCHEUFELE, F.B.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; DE SOUZA, P.S.C.; CRIPA, C.R.B.; DOS SANTOS, J.; STEFFEN, V.; KROUMOV, A.D. Adsorption of direct of yellow arle dye by activated carbon of shell of coconut palm: diffusional effects on kinetics and equilibrium states. **Int. J. Bioautomation**, v. 19, n. 2, p. 187-206, 2015.

MONTANARI, T.; FINOCCHIO, E.; SALVATORE, E.; GARUTI, G.; GIORDANO, A.; PISTARINO, C.; BUSCA, G. CO₂ separation and landfill biogas upgrading: A comparison of 4A and 13X zeolite adsorbents. **Energy**, v. 36, p. 314-319, 2011.

MURPHY, J. D.; BROWNE, J.; ALLEN, E.; GALLAGHER, C. The resource of biomethane, produced via biological, thermal and electrical routes, as a transport biofuel. **Renewable Energy**, v. 55, p. 474-479, 2013.

NOGUEIRA, L. A. H. **Biodigestão – A alternativa energética.** São Paulo: Nobel, 1986. 93p.

NOWICKI, P.; PIETRZAK, R. Carbonaceous adsorbents prepared by physical activation of pine sawdust and their application for removal of NO₂ in dry and wet conditions. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 15, p. 5802-5807, 2010.

ODUMUGBO, C. A. Natural gas utilisation in Nigeria: Challenges and opportunities. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 2, p. 310-316, 2010.

OKUDOH, V.; TROIS, C.; WORKNEH, T.; SCHIMIDT, S. The potential of cassava biomass and applicable technologies for sustainable biogas production in South Africa: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 1035-1052, 2014.

OLIVEIRA JR, J. M.; ANDRÉO FILHO, N.; CHAUD, M. V.; GONÇALVES, M. M.; ARANHA, N.; LIMA JR, J. R. PROJETO E CONSTRUÇÃO DE UM PICNÔMETRO A AR PARA CARACTERIZAÇÃO DE INSUMOS E PRODUTOS FARMACÊUTICOS. **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1384-1388, 2010.

OUBAGARANADIN, J. U. K.; MURTHY, Z. V. P. **Activated carbons: Classifications, properties and applications**. In: James F. Kwiatkowski (Ed.), *Activated Carbon: Classifications, Properties and Applications*. Nova Science Publishers Inc, USA, 2011. p. 239-266.

PENG, Y.; KRUNGLEVICIUTE, V.; ERYAZICI, I.; HUPP, J. T.; FARHA, O. K.; YILDIRIM, T. Methane Storage in Metal–Organic Frameworks: Current Records, Surprise Findings, and Challenges. **Journal of The American Chemical Society**, v. 135, p. 11887-11894, 2013.

PERA-TITUS, M. Porous Inorganic Membranes for CO₂ Capture: Present and Prospects. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 2, p. 1413-1492, 2014.

PEREIRA, A. S.; LÖNNQVIST, T.; GÓMEZ, M. F.; COELHO, S. T.; TUDESCHINI, L. G. Is natural gas a backup fuel against shortages of biogas or a threat to the Swedish vision of pursuing a vehicle fleet independent of fossil fuels? **Renewable Energy**, v. 83, p. 1187-1199, 2015.

PERRIN, A.; CELZARD, A.; MARÊCHÉ, J. F.; FURDIN, G. Improved methane storage capacities by sorption on wet active carbons. **Carbon**, v. 42, n. 7, p. 1249-1256, 2004.

PETERSSON, A.; WELLINGER, A. *Biogas Upgrading Technologies-Developments and Innovations*. IEA Bioenergy, Paris, France (2009).

POLICICCHIO, A.; MACCALLINI, E.; AGOSTINO, R. E.; CIUCHI, F.; ALOISE, A.; GIORDANO, G. Higher methane storage at low pressure and room temperature in new easily scalable large-scale production activated carbon for static and vehicular applications. **Fuel**, v. 104, p. 813-821, 2013.

PORPATHAM, E.; RAMESH, A.; NAGALINGAM, B. Investigation on the effect of concentration of methane in biogas when used as a fuel for a spark ignition engine. **Fuel**, v. 87, p. 1651-1659, 2008.

PRAUCHNER, M. J.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Preparation of granular activated carbons for adsorption of natural gas. **Microporous and Mesoporous Material**, v. 109, p. 581-584, 2008.

PUPIER, O.; GOETZ, V.; FISCAL, R. Effect of cycling operations on an adsorbed natural gas storage. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 44, n. 1, p. 71-79, 2005.

RAHMATI, M.; MODARRESS, H. Selectivity of new siliceous zeolites for separation of methane and carbon dioxide by Monte Carlo simulation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 176, p. 168-177, 2013.

RAMÍREZ, M.; FERNÁNDEZ, M.; GRANADA, C.; LE BORGNE, S.; GÓMEZ, J. M.; CANTERO, D. Biofiltration of reduced sulphur compounds and community analysis of sulphur-oxidizing bacteria. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 5, p. 4047-4053, 2011.

RAMOS, I.; PÉREZ, R.; FDZ-POLANDO, M. Microaerobic desulphurisation unit: A new biological system for the removal of H₂S from biogas. **Bioresource Technology**, v. 142, p. 633-640, 2013.

RASHIDI, N.A.; YUSUP, S. A review on recent technological advancement in the activated carbon production from oil palm wastes. **Chemical Engineering Journal**, v. 314, p. 277-290, 2017.

RAYATI, S.; BOHLOULBANDI, E.; ZAKAVI, S. Sodium borohydride reduction of aldehydes catalyzed by an oxovanadium(IV) Schiff base complex encapsulated in the nanocavity of zeolite-Y. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 54, p. 38-40, 2015.

RIOS, R. B.; BASTOS-NETO, M.; AMORA JR, M. R.; TORRES, A. B. E.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE JR, C. L. Experimental analysis of the efficiency on charge/discharge cycles in natural gas storage by adsorption. **Fuel**, v. 90, p. 113-119, 2011.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by Powders and Porous Solids – Principles, Methodology and Applications**. Marseille: Academic Press, 1999. 467p.

SAHOO, P. K.; PRAJWAL, B. P.; DASETTY, S. K.; JOHN, M.; NEWALKAR, B. L.; CHOUDARY, N. V.; AYAPPA, K. G. Influence of exhaust gas heating and *L/D* ratios on the discharge efficiencies for an activated carbon natural gas storage system. **Applied Energy**, v. 119, p. 190-203, 2014.

SALOMON, K. R.; LORA, E. E. S. Estimate of the electric energy generating potential for different sources of biogas in Brazil. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, p. 1101-1107, 2009.

SANTOS, J. C.; GURGEL, J. M.; MARCONDE, F. Analysis of a new methodology applied to the desorption of natural gas in activated carbon vessels. **Applied Thermal Engineering**, v. 73, v. 1, p. 931-939, 2014.

SANTOS, J. C.; GURGEL, J. M.; MARCONDES, F. Analysis of a new methodology applied to the desorption of natural gas in activated carbon vessels. **Applied Thermal Engineering**, v. 73, n. 1, p. 931-939, 2014.

SHEN, J.; SULKOWSKI, J.; BECKNER, M.; DAILLY, A. Effects of textural and surface characteristics of metal-organic frameworks on the methane adsorption for natural gas vehicular application. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 212, p. 80-90, 2015.

SILVA, D. A. L.; DELAI, I.; MONTES, M. L. D.; OMETTO, A. R. Life cycle assessment of the sugarcane bagasse electricity generation in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 532-547, 2014.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solidsystems with special reference to the determination of surface area na porosity. **Pure Appl. Chem (IUPAC)**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

SUDARYANTO, Y.; HARTONO, S. B.; IRAWATY, W.; HINDARSO, H.; ISMADJI, S. High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 5, p. 734-739, 2006.

SUN, B.; KAYAL, S.; CHAKRABORTY, A. Study of HKUST (Copper benzene-1,3,5-tricarboxylate, Cu-BTC MOF)-1 metal organic frameworks for CH₄ adsorption: An experimental Investigation with GCMC (grand canonical Monte-carlo) simulation. **Energy**, v. 76, p. 419-427, 2014.

TAGLIABUE, M.; BELLUSSI, G.; BROCCIA, P.; CARATI, A.; MILLINI, R.; POLLESEL, P.; RIZZO, C. High pressure hydrogen sulphide adsorption on silica–aluminas. **Chemical Engineering Journal**, v. 210, p. 398-403, 2012.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, p. 1051-1069, 2015.

TONGPRAWHAN, W.; SRINUANPAN, S.; CHEIRSILP, B. Biocapture of CO₂ from biogas by oleaginous microalgae for improving methane content and simultaneously producing lipid. **Bioresource Technology**, v. 170, p. 90-99, 2014.

TRANCHEMONTAGNE, D. J.; MENDOZA-CORTES, J. L.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1257-1283, 2009.

TUINIER, M. J.; VAN SINT ANNALAND, M. Biogas purification using cryogenic packed-bed technology. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 5552-5558, 2012.

TUROV, V. V.; TUROVA, A. A.; GONCHARUK, E. V.; GUN'KO, V. M. Adsorption of methane with the presence of water on oxide, polymer and carbon adsorbents studied using ¹H NMR spectroscopy at low temperatures. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 5, p. 3310-3317, 2008.

TYNELL, Å.; BÖRJESSON, G.; PERSSON, M. Microbial growth on pall rings: A problem when upgrading biogas with the water-wash absorption technique. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 141, n. 2-3, p. 299-319, 2007.

WILMER, C. E.; LEAF, M. LEE, C. Y.; FARHA, O. K.; HAUSER, B. G.; HUPP, J. T.; SNURR, R. Q. Large-scale screening of hypothetical metal-organic frameworks. **Nature Chemistry**, v. 4, p. 83-89, 2012.

WOLDEYOHANNES, A. D.; MAJID, M. A. A. Simulation model for natural gas transmission pipeline network system. **Simulation Modelling Practice and Theory**, v. 19, p. 196-212, 2011.

WU, T.; DIAZ, M. C.; ZHENG, Y.; ZHOU, R.; FUNKE, H. H.; FALCONER, J. L.; NOBLE, R. D. Influence of propane on CO₂/CH₄ and N₂/CH₄ separations in CHA zeolite membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 473, p. 201-209, 2015.

XIAO, X.; ZHANG, F.; FENG, Z.; DENG, S.; WANG, Y. Adsorptive removal and kinetics of methylene blue from aqueous solution using NiO/MCM-41 composite. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 65, p. 4-12, 2015.

XIAO, Y.; YUAN, H.; PANG, Y.; CHEN, S.; ZHU, B.; ZOU, D.; MA, J.; YU, L.; LI, X. CO₂ Removal from Biogas by Water Washing System. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, 2014, DOI: 10.1016 / j.cjche.2014.06.001.

XING, C.; YANG, G.; WU, M.; YANG, R.; TAN, L.; ZHU, P.; WEI, Q.; LI, J.; MAO, J.; YONEYAMA, Y.; TSUBAKI, N. Hierarchical zeolite Y supported cobalt bifunctional catalyst for facilely tuning the product distribution of Fischer–Tropsch synthesis. **Fuel**, v. 148, p. 48-57, 2015.

XU, J.; MOJET, B. L.; VAN OMMEN, J. G.; LEFFERTS, L. Effect of Ca²⁺ Position in Zeolite Y on Selective Oxidation of Propane at Room Temperature. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 15728-15734, 2004.

YAGMUR, E.; OZMAK, M.; AKTAS, Z. A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy. **Fuel**, v. 67, n. 15-16, p. 3278-3285, 2008.

YAPING, Z.; MIAO, D.; LI, Z.; YAN, S.; WEI, S. Storage of methane on wet activated carbon: influence of pore size distribution. **Carbon**, v. 42, p. 1855-1858, 2004.

YUAN, W. X.; BANDOSZ, T. J. Removal of hydrogen sulphide from biogas on sludge derived adsorbents. **Fuel**, v. 86, n. 17-18, p. 2736-2746, 2007.

ZABANIOTOU, A.; KANTARELIS, E.; SKOULOU, V.; CHATZIAVGOUSYTIS, T. Bioenergy production for CO₂-mitigation and rural development via valorisation of low value crop residues and their upgrade into energy carriers: a challenge for sunflower and soya residues **Bioresource Technology**, v. 101, p. 619-623, 2010.

ZHENG, Q. R.; ZHU, Z. W.; WANG, X. H. Experimental studies of storage by adsorption of domestically used natural gas on activated carbon. **Applied Thermal Engineering**, v. 77, p. 134-141, 2015.