



# Tecnologias Sustentáveis de Captura de CO<sub>2</sub>: Uma Breve Revisão

## Sustainable Technologies of CO<sub>2</sub> Capture: A Brief Review

Matheus G. Ribeiro,<sup>a</sup> Danilo Hisse,<sup>a</sup> Marcos L. Prado,<sup>b, </sup> Thiago C. dos Santos,<sup>c,\* </sup> Célia M. Ronconi<sup>a,\* </sup>

Global warming has been presented as one of the biggest challenges of humanity. There are several initiatives led by the United Nations (UN) to reduce the problem, particularly the Conferences of the Parties (COP), which continuously encourage the scientific community to develop new technologies to mitigate the problem. In the International Year of Basic Sciences for Sustainable Development, it is essential to develop new technologies, adapted to the characteristics of the local territory, as well as the use of materials from biomass, which are discarded in the production process. We present herein adsorption and absorption as methods for capturing CO<sub>2</sub>. We will discuss possibilities and potentialities of adsorption and absorption as sustainable CO<sub>2</sub> capture techniques. For CO<sub>2</sub> adsorption, the materials used are contextualized, with emphasis on the use of porous carbons and N-carbons, all originating from different biomass wastes, such as coffee husks, sugarcane bagasse, among others. For CO<sub>2</sub> absorption, the possibilities of using atoxic and recyclable ionic liquids are discussed. We also highlight the feasibility of using glycerol, a material considered waste from the production of biodiesel.

**Keywords:** CO<sub>2</sub> capture; sustainable technologies; adsorption; absorption; porous carbons; glycerol.

### 1. Introdução

Em 2015, a Organização das Nações Unidas (ONU) estabeleceu uma agenda mundial com 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) e 169 metas a serem cumpridas até 2030. Dentro desta agenda estão previstas ações para erradicação da pobreza, segurança alimentar, agricultura, saúde, educação, igualdade de gênero, cidades sustentáveis, combate das mudanças climáticas, entre outras.<sup>1</sup> Em 2022, a Organização das Nações Unidas para a Educação e a Ciência (UNESCO) elegeu o “Ano Internacional das Ciências Básicas para o Desenvolvimento Sustentável”, visando conectar as ciências básicas e os ODS<sup>2</sup> para solucionar as questões propostas na agenda mundial.

O ODS 13 recomenda a adoção de medidas urgentes para combater as mudanças climáticas e seus impactos. O ano de 2019 registrou as maiores temperaturas da última década, assim como as maiores emissões de CO<sub>2</sub> e outros gases de efeito estufa (GEE), o que acendeu um alerta para que ações urgentes sejam tomadas. Apesar da pandemia de COVID-19 ter diminuído as emissões por conta da desaceleração da economia nas mais diversas cadeias produtivas, espera-se que os níveis voltem a subir após esse período. Essa queda nas emissões de CO<sub>2</sub> não foi um caso isolado na história, sendo que em outros eventos ocorridos no passado (Figura 1), como

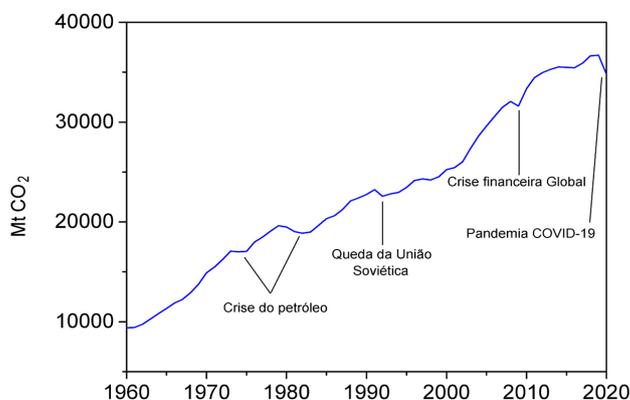


Figura 1. Gráfico de emissão global de CO<sub>2</sub> entre 1960 e 2020.<sup>3</sup>

<sup>a</sup>Universidade Federal Fluminense, Departamento de Química Inorgânica, Campus do Valonguinho, Outeiro São João Batista s/n, Centro, CEP 24020-150, Niterói-RJ, Brasil.

<sup>b</sup>Faculdade de Ciências da Saúde de Barretos Dr. Paulo Prata, Av. Loja Maçônica Renovadora 100, Bairro Aeroporto, CEP 14785-002, Barretos-SP, Brasil.

<sup>c</sup>Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Av. Athos da Silveira Ramos 149, CT, Cidade Universitária, CEP 21941-909, Rio de Janeiro-RJ, Brasil

\*E-mail: [cmronconi@id.uff.br](mailto:cmronconi@id.uff.br)  
[thiagocustodio@iq.ufrj.br](mailto:thiagocustodio@iq.ufrj.br)

Recebido em: 4 de Fevereiro de 2022

Aceito em: 5 de Abril de 2022

Publicado online: 27 de Abril de 2022

a crise do petróleo nas décadas de 1970 e 1980 e a crise financeira global entre 2008 e 2009 também provocaram redução das emissões de CO<sub>2</sub>.<sup>3</sup>

Portanto, considerando o recorde nos níveis de emissão de CO<sub>2</sub> na atmosfera em 2019 e a previsão de aumento no pós-pandemia da COVID-19 é urgente a sua mitigação. Para o crescimento sustentável no pós-pandemia, algumas ações voltadas para a redução das emissões são propostas pela ONU.<sup>4</sup> Dentre essas ações, a número 3 trata do investimento em soluções sustentáveis, que envolvem o fim de subsídios aos combustíveis fósseis e punição dos poluidores. A situação ideal seria eliminar o uso dos combustíveis fósseis da matriz energética, contudo, essa ação não deve acontecer a curto prazo. A captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> (CCS) podem não resolver o problema na sua totalidade, mas podem diminuir as emissões, principalmente, em usinas termelétricas e em outros setores poluentes.

Neste artigo faremos uma breve revisão da problemática associada aos efeitos das emissões de CO<sub>2</sub> antropogênico na atmosfera, uma discussão dos acordos mais recentes realizados na Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima (UNFCCC) e suas consequências. Discutiremos sobre o emprego das tecnologias de captura e separação de CO<sub>2</sub> (CCS) para a redução das emissões desse gás focando nas tecnologias de absorção e adsorção, com as quais nossos grupos de pesquisa, o Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia da Universidade Federal Fluminense e o Laboratório de Materiais Multifuncionais da Universidade Federal do Rio de Janeiro, vem trabalhando nos últimos anos. Finalmente, discutiremos alguns materiais e compostos sustentáveis empregados na captura de CO<sub>2</sub>, contextualizando o problema numa perspectiva para aplicação no Brasil.

### 1.1. Emissões de CO<sub>2</sub> e acordos internacionais

O efeito estufa é um fenômeno natural onde os gases presentes na atmosfera regulam a temperatura do planeta à medida que absorvem e refletem a radiação infravermelha, e permite a manutenção da temperatura média em 15 °C.<sup>5</sup> Entretanto, tem-se observado que desde o início das revoluções industriais e com o aumento populacional houve também um aumento das atividades relacionadas ao uso do solo, à produção de fertilizantes, aos desmatamentos e à queima de combustíveis fósseis. Essas atividades têm acarretado em elevadas emissões de gases de efeito estufa (GEE) na atmosfera e, conseqüentemente, causando o aumento da temperatura média da Terra. Tal fenômeno tem gerado uma série de mudanças climáticas, como por exemplo, irregularidades nos regimes pluviais, derretimento das geleiras e aumento do nível do mar. Essas mudanças impactam diretamente na saúde humana, na vida marinha e na produção de alimentos.<sup>6</sup>

No final do século XX, as emissões acumuladas de CO<sub>2</sub> foram de 22,75 bilhões de toneladas contra uma quantidade de 2,9 bilhões de toneladas no final do século

XIX,<sup>7</sup> o que levou à Organização das Nações Unidas (ONU), em sua Assembleia Geral, a criar a Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima (UNFCCC) em 1992.<sup>1</sup> Inicialmente, a UNFCCC contava com a adesão de 155 países e atualmente conta com 195.<sup>8</sup> Desde a sua fundação, a UNFCCC organizou 26 encontros internacionais, conhecidos como Conferência das Partes (COP), que visam homologar documentos e promover ações para mitigar as emissões dos GEE.<sup>9</sup> Dentre estes encontros cabe destacar a COP 21 (Paris, 2015), a COP 22 (Marrakech, 2016), a COP 24 (Katowice, 2018) e a COP 26 (Glasgow, 2021), que serão discutidas a seguir.

A COP 21 teve como principal ação a criação do Acordo de Paris e resultou em um documento aprovado por 192 países. De acordo com o artigo número 2 deste documento oficial, os três principais objetivos eram: i) manter o aumento da temperatura média global abaixo de 2 °C em relação aos níveis pré-industriais (1750); ii) melhorar a adaptabilidade aos efeitos adversos das mudanças climáticas, promover a resiliência ao clima e o desenvolvimento com baixas emissões de GEE de forma que não afete a produção de alimentos; iii) aumentar os fluxos de capital com baixa emissão de GEE.<sup>10</sup> Os objetivos propostos seriam essenciais para uma resposta global às mudanças climáticas visando proteger as pessoas, os meios de subsistência e os ecossistemas.<sup>11</sup>

Em 2016, novos objetivos foram delineados na COP 22: i) traçar ações para atingir as metas climáticas; ii) ressaltar a importância de promover esforços de adaptação beneficiando e apoiando a Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável e seus ODS; iii) prover um aporte de 100 bilhões de dólares anuais dos países desenvolvidos para manter o aumento da temperatura média global abaixo de 2 °C em relação aos níveis pré-industriais (1750); iv) viabilizar o diálogo entre os países, a UNFCCC e especialistas para catalisar a implementação das ações climáticas; v) monitorar e divulgar as ações para a redução das emissões de GEE.<sup>12-14</sup> Apesar das propostas e iniciativas, os níveis de emissão de CO<sub>2</sub> em 2017 aumentaram (473 milhões de toneladas a mais que o ano anterior).<sup>15</sup> Para agravar o problema, os Estados Unidos, que é o segundo maior emissor de GEE, abandonaram o acordo de Paris no mesmo ano, limitando o financiamento de novos projetos para o desenvolvimento sustentável global e eliminando a possibilidade de redução das emissões.<sup>16</sup>

Em 2018, as concentrações de GEE bateram novos recordes com um aumento de 147 % nas emissões de CO<sub>2</sub> em relação aos níveis pré-industriais (1750), de acordo com o relatório da Organização Meteorológica Mundial.<sup>17</sup> Esse fato criou expectativas para a COP 24, que discutiu o relatório do Painel Intergovernamental sobre mudanças climáticas (IPCC) e fundamentada com 6000 referências científicas sobre a importância de limitar o aquecimento global em 1,5 °C. A necessidade da implementação de ações urgentes e duradouras foi reafirmada. Dentre essas ações, os processos de captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> (CCS)

foram recomendados como algumas das medidas para o cumprimento das metas.<sup>18</sup>

Segundo a *Climate Action Tracker* (CAT), dos 166 países presentes na COP 26 em 2021, apenas 24 apresentaram Contribuições Nacionalmente Determinadas (NDC) com propostas mais enérgicas no combate às mudanças climáticas; 89 países enviaram metas iguais às dos anos anteriores com ligeiras modificações e 42 não enviaram novas metas. A segunda análise feita pelo CAT é de que se todas as NDC apresentadas na COP 26 fossem cumpridas, o aquecimento médio da Terra seria de 1,8 °C até 2100. Para que isso aconteça é necessária a eliminação do carvão mineral do setor de energia global até 2040. Este cenário mostra a urgência de alinhar uma proposta política com o imperativo científico para a implementação de novas matrizes energéticas.<sup>19</sup>

## 1.2. Aumento nos níveis de CO<sub>2</sub> e aquecimento global: consenso científico

O aquecimento global tem sido questionado por alguns políticos, setores produtivos e mídia com opiniões que se contrapõem à sua existência e, conseqüentemente, às medidas de redução da emissão de GEE antropogênicos, notadamente, o CO<sub>2</sub>. Contudo, a ciência não é feita de opiniões, e dados consolidados têm evidenciado que o aquecimento global está diretamente relacionado à emissão excessiva de GEE na atmosfera.<sup>20</sup> Muitos dos argumentos usados para negar o aquecimento global antropogênico se baseiam na existência de uma suposta discordância do meio científico sobre o tema, o que é uma inverdade já que vários autores mostram que entre os cientistas há uma concordância de 90 a 100 % de que o aquecimento global é causado pela ação do homem (AGW, acrônimo de *Anthropogenic Global Warming*).<sup>21-24</sup> Cabe destacar o trabalho de Naomi Oreskes publicado em 2005, um dos pioneiros nesta área, onde a autora analisou 928 artigos científicos reportados entre 1993 e 2003 e concluiu que havia consenso sobre a mudança climática antropogênica em todos os artigos. John Cook *et al.* analisaram 11.944 trabalhos na literatura científica publicados entre 1991 e 2011 usando a palavra-chave “*global climate change*” ou “*global warming*” e chegaram à mesma conclusão.<sup>21</sup> Segundo John Cook *et al.* o desconhecimento da sociedade sobre o consenso científico a respeito das mudanças climáticas antropogênicas impede que a opinião pública exija políticas governamentais eficientes de combate às mudanças climáticas. Um dos motivos dessa confusão, segundo os autores, são campanhas de empresas que visam a desinformação do público, como por exemplo, a campanha que a empresa *Western Fuels Association* desenvolveu, ao custo de 510 mil dólares, para convencer as pessoas que o aquecimento global é uma teoria e não um fato.<sup>21</sup>

Outro fator que fortaleceu o discurso negacionista em relação ao aquecimento global está relacionado à publicação do quinto relatório do IPCC em 2013, que reportou que não

houve aumento significativo da temperatura média global no período de 1998 a 2012. Essa desaceleração foi um equívoco devido à metodologia adotada para a aquisição dos dados. Em 2015, cientistas da Administração Nacional Oceânica e Atmosférica (NOAA) analisaram novamente os cálculos de temperatura publicados no quinto relatório do IPCC (2013) utilizando uma base de dados mais ampla e um método de análise mais preciso daquele utilizado pelos cientistas do IPCC. Os pesquisadores do NOAA utilizaram boias para a aquisição das variações das temperaturas do mar, que são mais sensíveis às pequenas variações de temperatura do que os navios utilizados anteriormente pelos cientistas do IPCC. Desta forma, irrefutavelmente, os cientistas da NOAA comprovaram o aumento da temperatura média da Terra.<sup>25-27</sup>

Em 2021 ocorreu a maior emissão de CO<sub>2</sub> acumulada da história (43,5 GtCO<sub>2</sub>) e a implementação de ações para a redução é urgente, como apontado na COP 24.<sup>28</sup> Dentre essas ações, o uso de tecnologias de captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> (CCS) foi altamente recomendado na COP 24 e será discutido a seguir.

## 2. Captura e Separação de CO<sub>2</sub> (CCS)

Nas CCS o CO<sub>2</sub> é capturado, comprimido, transportado e aprisionado em formações geológicas, sendo a etapa de captura a que apresenta o maior custo.<sup>29</sup> Alguns métodos são utilizados em CCS e o mais recente deles, que ainda se encontra em fase de desenvolvimento, é o método de oxi-combustão. Os métodos de pós e pré-combustão já vêm sendo utilizados em algumas indústrias. No método de pós-combustão, o CO<sub>2</sub> contido em uma mistura de aproximadamente 15 % de CO<sub>2</sub> e 78 % de N<sub>2</sub> é gerado pela combustão do ar e um combustível fóssil. Neste método, a captura do CO<sub>2</sub> é realizada à pressão ambiente. Na pré-combustão, a captura do CO<sub>2</sub> é realizada antes da reação de combustão, como por exemplo, no processo de produção industrial de H<sub>2</sub>. Nesse processo, um combustível em condições de altas pressões e temperaturas sofre oxidação parcial para gerar o gás de síntese, composto por CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Em seguida, o CO reage com a água e resulta em uma mistura final composta majoritariamente pelos gases H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> em pressões que podem variar de 20 a 70 bar.<sup>29,30</sup> Dessa forma, o material a ser empregado no método de pré-combustão deve ser capaz de capturar CO<sub>2</sub> em condições de altas pressões. Esses métodos estão representados da Figura 2.

Na tecnologia de absorção química, realizada em regime de pós-combustão, aminas primárias e secundárias reagem rapidamente com o CO<sub>2</sub> levando à formação de espécies carbamato. Quando aminas terciárias são empregadas, a cinética da reação com CO<sub>2</sub> é lenta e bicarbonatos são obtidos como produto de reação.<sup>31</sup> No estágio de recuperação das aminas, as soluções são aquecidas e as ligações C-N ou C-O das espécies carbamato ou carbonato, respectivamente, são rompidas. As aminas são recuperadas

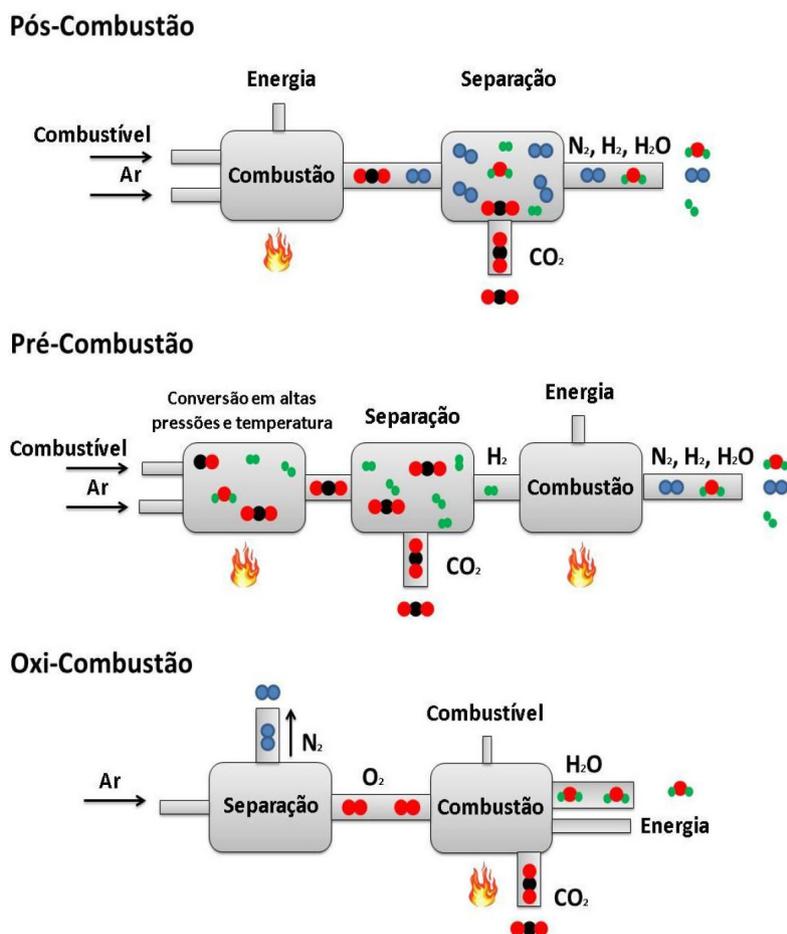


Figura 2. Representação esquemática das três principais rotas de captura e separação de CO<sub>2</sub>.

e o CO<sub>2</sub> é obtido com um alto grau de pureza. O CO<sub>2</sub> segue para os outros estágios das CCS. Atualmente, as aminas terciárias são pouco utilizadas em CCS, pois a reação de formação de bicarbonatos é muito lenta, apesar das ligações C-O presentes nos bicarbonatos serem mais fracas que as ligações C-N dos carbamatos e, portanto, demandando menos energia para recuperar as aminas.<sup>32</sup>

Apesar da absorção química ser a tecnologia de separação mais utilizada em CCS, ela é muito onerosa devido à elevada energia necessária para a regeneração de grandes volumes dos aminoálcoois.<sup>33,34</sup> Além disso, as aminas empregadas são altamente corrosivas e podem formar nitrosaminas como subprodutos, sendo estes compostos carcinogênicos e mutagênicos. Vários sistemas vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de encontrar alternativas que sejam concomitantemente sustentáveis, ambientalmente amigáveis, eficientes e de baixo custo.

### 2.1. Adsorção de CO<sub>2</sub>

O uso de sólidos porosos para a captura de CO<sub>2</sub> por adsorção mostra-se promissor diante das problemáticas que envolvem a utilização das soluções aquosas de aminoálcoois. Na adsorção, o adsorbato adere na superfície do adsorvente quimicamente (quimissorção) ou fisicamente (fisissorção).

Na quimissorção há a transferência de elétrons e consequente formação de novas ligações químicas. Na fisissorção, o adsorbato é aderido na superfície do adsorvente unicamente por meio de interações eletrostáticas.<sup>19</sup> Sólidos porosos de alta área específica podem apresentar altas capacidades de adsorção de CO<sub>2</sub>. Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), esses sólidos podem ser classificados quanto ao tamanho dos seus poros: *i*) microporosos (poros < 2 nm), *ii*) mesoporosos (2-50 nm) e *iii*) macroporosos (poros > 50 nm).<sup>35</sup>

O tamanho dos poros influenciará diretamente nos métodos cíclicos empregados na captura de CO<sub>2</sub>, como no de Adsorção por Temperatura Modulada (ATM), Adsorção por Pressão Modulada (APM) e Adsorção por Vácuo Modulado (AVM). No método de ATM a adsorção ocorre em temperaturas próximas do ambiente e a dessorção é realizada pelo aquecimento do material. Adsorção em temperatura próxima da atmosférica também ocorre no método de AVM, contudo, a etapa de dessorção é realizada submetendo o material a pressões menores do que a pressão atmosférica. No método de APM, a etapa de adsorção é realizada em pressões superiores à de 1 bar e, em seguida, ocorre a redução da pressão para gerar o potencial necessário de dessorção do gás.<sup>36</sup> Métodos de ATM e AVM, ou a combinação deles, podem ser empregados em sólidos

microporosos, enquanto que o método de APM é indicado para sólidos mesoporosos. A combinação desses métodos também pode ser aplicada para reduzir custos do processo de captura.<sup>37</sup>

De forma similar à absorção química, na adsorção, em um primeiro estágio, o fluxo de gás passa através do adsorvente deixando o CO<sub>2</sub> retido e, em um segundo estágio, o sólido é regenerado, submetendo-o ao aquecimento e/ou vácuo.<sup>29-31-33</sup> Dentre os sólidos utilizados como adsorventes para captura de CO<sub>2</sub>, destacam-se as zeólitas,<sup>38</sup> as sílicas mesoporosas funcionalizadas com grupos amino,<sup>39</sup> carbonos porosos,<sup>40</sup> carbonos dopados com nitrogênio (N-carbonos),<sup>41</sup> redes covalente orgânicas (COFs)<sup>42</sup> e redes metalorgânicas (MOFs).<sup>43</sup> Nosso grupo de pesquisa tem trabalhado com vários desses materiais, destacando-se as sílicas mesoporosas modificadas com grupos amino<sup>29,44</sup> e grafenos.<sup>45-46</sup> A seguir serão discutidas algumas classes desses sólidos dando ênfase principalmente àqueles materiais sustentáveis.

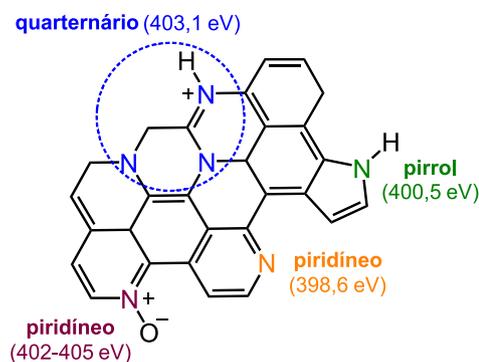
### 2.1.1. Carbonos porosos e N-carbonos

Carbonos ativados são sólidos hidrofóbicos que podem ser obtidos a partir de matéria prima de baixo custo, como resíduos agrícolas ou industriais, os quais são carbonizados e ativados por processos químicos e/ou físicos. Esses materiais apresentam propriedades físicas interessantes para captura de CO<sub>2</sub>, como alta estabilidade térmica e mecânica, além da possibilidade de modificações químicas na superfície de forma a aumentar a sua polaridade e otimizar o material para as aplicações de interesse.<sup>47-48</sup>

A dopagem de carbonos porosos com átomos de nitrogênio resulta nos chamados N-carbonos, introduzindo sítios polares na superfície desses adsorventes sólidos, que poderão interagir com o momento quadrupolar das moléculas de CO<sub>2</sub> (O - C<sup>++</sup> - O). A maior polaridade da superfície do sólido gera um aumento da força eletrostática de interação entre o gás e a superfície, levando a uma melhora na capacidade e na seletividade de adsorção de CO<sub>2</sub>.<sup>49-50</sup>

Esses materiais possuem em sua estrutura átomos de nitrogênio com diferentes naturezas químicas (Figura 3), podendo ser identificados por espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS). Átomos de nitrogênio piridínico são aqueles com energia de ligação de 398,6 eV e estão localizados nas bordas das folhas, enquanto que átomos de nitrogênio pirrólico apresentam energia de 400,5 eV. Os átomos de nitrogênio piridínico oxidado estão ligados a dois átomos de carbono e um de oxigênio e têm energias de ligação na faixa de 402-405 eV. Os átomos de nitrogênio quaternário ou grafitico são aqueles que substituem um átomo de carbono dentro anel aromático e apresentam energias de ligação de 403,1 eV, e podem ter hibridizações *sp*<sup>2</sup> ou *sp*<sup>3</sup>.<sup>50-51</sup>

Contudo é importante ressaltar que uma maior quantidade de nitrogênio não resulta necessariamente em uma maior seletividade e captura do gás; devido à natureza ácida do CO<sub>2</sub>, este tende a ser adsorvido nos sítios nitrogenados que



**Figura 3.** Estrutura típica e energia de ligação dos diferentes átomos de nitrogênio que compõem a estrutura de compostos de carbono dopados com nitrogênio. Figura adaptada das ref. 50 e 51.

possuem maior disponibilidade eletrônica, ou seja, aqueles mais básicos. Os átomos de nitrogênio piridínico possuem um par de elétrons isolados perpendicular aos orbitais  $\pi$  e, portanto, são os mais favoráveis para a interação com maior contribuição para a adsorção de CO<sub>2</sub> quando comparados ao nitrogênio pirrólico e piridínico oxidado.<sup>52-53</sup>

Para que um determinado material seja empregado em tecnologia de captura de CO<sub>2</sub>, características como custo de obtenção, estabilidade térmica, capacidade de adsorção, seletividade, calor isostérico, cinética de adsorção e dessorção do gás devem ser consideradas.<sup>47-54</sup>

O calor isostérico de adsorção, indicativo da força de interação entre o adsorvente e o adsorvato, é normalmente obtido pela equação de Clausius–Clapeyron por meio das isotermas de adsorção obtidas em diferentes temperaturas.<sup>55</sup> Os calores de adsorção de CO<sub>2</sub> em carbonos porosos são moderadamente baixos (-15 a -60 kJ mol<sup>-1</sup>), indicando que a fisissorção é predominante no processo de captura. A baixa energia de interação aliada à elevada estabilidade térmica desses materiais os torna uma classe bastante atrativa para adsorção/dessorção de CO<sub>2</sub>.<sup>48-56</sup>

Por exemplo, Yuan *et al.* produziram um N-carbono ativado (PET6KN<sub>one-pot</sub>) a partir da carbonização de resíduos de garrafa PET (politereftalato de etileno), seguida por ativação química e dopagem simultânea utilizando KOH e ureia. Esse material apresentou alta capacidade de captura de CO<sub>2</sub> (4,58 mmol g<sup>-1</sup>, 25 °C, 1 bar) e calor isostérico de adsorção de -23 kJ mol<sup>-1</sup>.<sup>57</sup> Os autores prepararam o material sem a adição da ureia (PET6KN) e tanto a adsorção de CO<sub>2</sub> como o calor isostérico foram menores em relação ao material dopado.

O uso de resíduos agrícolas para a síntese de carbonos porosos adsorventes vem ganhando destaque na literatura nos últimos anos por conta da sua vasta disponibilidade e baixo custo, sendo uma forma de valorização da biomassa para uma aplicação sustentável. Souza *et al.* produziram um carvão por meio da carbonização do caroço do açaí, resíduo abundante e de baixo valor comercial, seguida de ativação química. O sólido ultramicroporoso ( $\geq 0,7$  nm) apresentou área específica de 1356 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> de 4,5 mmol g<sup>-1</sup> (25 °C, 1 bar).<sup>58</sup>

Carbonos porosos obtidos a partir da biomassa são promissores para adsorção de CO<sub>2</sub> não somente pelo custo, mas também porque apresentam altos teores de nitrogênio, o que aumenta a adsorção. Por exemplo, Kim *et al.* sintetizaram uma série de carbonos porosos a partir de grãos de café sem o uso de agentes dopantes e obtiveram sólidos com percentagem mássica de nitrogênio de até 3,29% e capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> próximas a 4,5 mmol g<sup>-1</sup> (25 °C, 1 atm).<sup>59</sup>

Yuan *et al.* sintetizaram uma série de N-carbonos porosos por meio da pirólise do bagaço da cana de açúcar na presença de ureia. Na Tabela 1 são apresentados os resultados obtidos pelos autores. Os materiais foram intitulados UC-x-y-z, em que x = ureia/biomassa (m/m), y = KOH/UC-x (m/m) e z = temperatura de ativação (°C).<sup>57</sup>

O aumento da temperatura de ativação do material e da razão KOH/UC-x aumentou a área específica do material (S<sub>BET</sub>), contudo, diminuiu o volume de microporos em relação ao volume total de poros (V<sub>i</sub>/V<sub>o</sub>). A percentagem de átomos de nitrogênio aumentou em função da razão ureia/biomassa e, em contrapartida, diminuiu com o aumento da temperatura de ativação e da razão KOH/UC-x. Dentre os materiais sintetizados, o que apresentou a maior capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> (4,8 mmol g<sup>-1</sup>, 25 °C e 1 bar) foi o UC-15-2-600 (S<sub>BET</sub> = 1113 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, N% = 1,98 (% m/m) e V<sub>i</sub>/V<sub>o</sub> = 88,5%), mostrando que a adsorção dos N-carbonos ativados depende de diversas variáveis, dentre elas, valores de área específica, distribuição de tamanho de poros, quantidade e natureza química dos nitrogênios presentes na superfície dos materiais.

A partir da Tabela 1 observa-se que materiais ativados por KOH em altas temperaturas, resultam em sólidos com

maior contribuição de mesoporos por conta da cinética rápida da reação entre o KOH e os carbonos do material. Em condições de pós-combustão, materiais microporosos são mais eficientes para a captura de CO<sub>2</sub>, devido à proximidade de suas paredes que resultam em uma maior sobreposição das forças eletrostáticas envolvidas na adsorção.<sup>63-64</sup> A utilização de altas temperaturas no processo de ativação pode ser deletéria para as propriedades adsorventes, uma vez que os nitrogênio piridínicos e pirrólicos podem ser oxidados diminuindo assim a interação ácido-base entre o CO<sub>2</sub> e a superfície dos N-carbonos.<sup>65</sup>

Na produção de N-carbonos, pouca atenção é dada ao impacto ambiental gerado pelos agentes ativantes. O KOH, apesar de ser o ativante mais utilizado por produzir materiais altamente porosos (> 3000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>),<sup>66</sup> gera grandes quantidades de rejeitos na etapa de remoção deste reagente. Outros agentes ativantes empregados são o NaOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.<sup>67</sup> Dentre esses ativantes, o K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> é considerado o mais amigável ambientalmente.

## 2.2. Absorção de CO<sub>2</sub>: líquidos iônicos e glicerol

Líquidos iônicos (ILs) são sais com ponto de fusão abaixo de 100 °C os quais apresentam características como pressão de vapor desprezível, baixa inflamabilidade, alta estabilidade térmica e alta seletividade ao CO<sub>2</sub>. Essas características tornam os ILs materiais extremamente promissores em tecnologias de captura de CO<sub>2</sub>, pois são considerados amigáveis ambientalmente por não formarem produtos tóxicos e apresentarem baixas energias de dessorção do CO<sub>2</sub>.<sup>68-69</sup> Contudo, esses materiais apresentam

**Tabela 1.** Propriedades texturais, composição de nitrogênio e capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> em N-carbonos reportados na literatura. As quantidades de CO<sub>2</sub> adsorvido foram reportadas a 1 bar e 25 °C

Material	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	V <sub>i</sub> /V <sub>o</sub> (%) <sup>b</sup>	N% (% m/m)	CO <sub>2</sub> (mmol g <sup>-1</sup> )	Ref.
UC-15-1-600	380	84,1	3,34 <sup>c</sup>	3,52	
UC-15-2-600	1113	88,5	1,98 <sup>c</sup>	4,80	
UC-15-3-600	1651	75,0	0,59 <sup>c</sup>	4,27	
UC-15-4-600	1947	67,4	0,60 <sup>c</sup>	3,88	
UC-15-2-500	568	88,1	2,75 <sup>c</sup>	3,59	Han <i>et al.</i> <sup>60</sup>
UC-15-2-700	1269	83,7	1,08 <sup>c</sup>	4,72	
UC-15-2-800	1381	80,5	0,58 <sup>c</sup>	4,32	
UC-5-2-600	851	90	0,825 <sup>c</sup>	4,52	
UC-10-2-600	927	89,6	1,76 <sup>c</sup>	4,60	
UC-20-2-600	1024	89,1	1,977 <sup>c</sup>	4,76	
PET6K7	1263	96,5	3,66 <sup>d</sup>	3,87	
PET6KN <sub>one-pot</sub>	1165	98,1	3,23 <sup>d</sup>	4,58	Yuan <i>et al.</i> <sup>57</sup>
CG700-5	1476	54	1,67 <sup>c</sup>	4,54	Kim <i>et al.</i> <sup>59</sup>
CNF-1	1730	53,8	12,8 <sup>c</sup>	3,35	Talapaneni <i>et al.</i> <sup>61</sup>
CPD-700	1638	60,5	6,16 <sup>c</sup>	4,92	Wang <i>et al.</i> <sup>51</sup>
CAC-5	1496	56,9	8,61 <sup>d</sup>	3,68	He <i>et al.</i> <sup>62</sup>

<sup>a</sup>Área específica calculada pela equação de Brunauer, Emmett, Teller (BET); <sup>b</sup>razão entre o volume de microporos estreitos (≤ 1nm) e o volume de poros total; <sup>c</sup>percentagem mássica de nitrogênio obtida por análise elementar; <sup>d</sup>obtido por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

**Tabela 2.** Representação das estruturas de ILs e suas capacidades de absorção de CO<sub>2</sub>

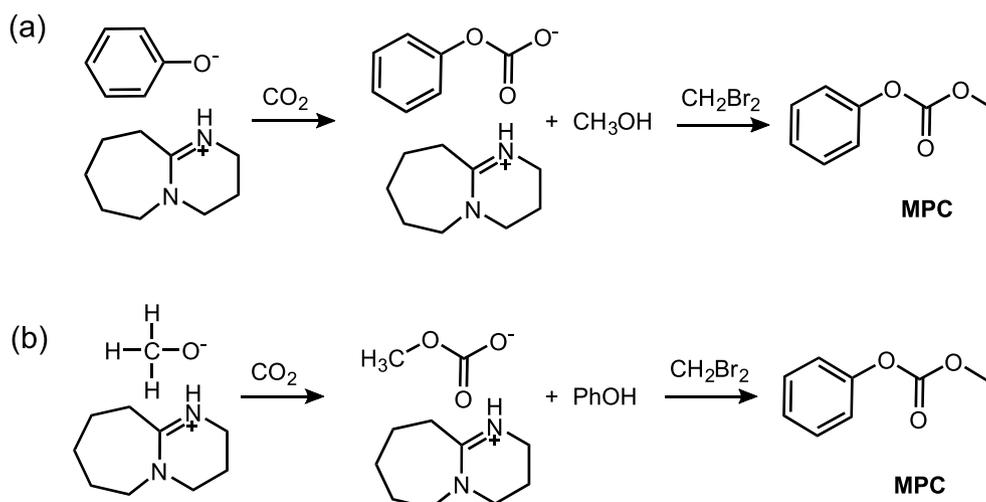
Líquido Iônico	Cátion	Ânion	CO <sub>2</sub> Absorvido	Ref.
[N1111][Gly]	[N1111] <sup>+</sup>	[Gly] <sup>-</sup>	0,41 mol CO <sub>2</sub> mol IL <sup>-1</sup>	69
[N1111][Gly]/etanol			0,85 mol CO <sub>2</sub> mol IL <sup>-1</sup>	69
[N1111][Gly]/propanol			0,90 mol CO <sub>2</sub> mol IL <sup>-1</sup>	69
[TETA][Lactato]	[TETA]	[Lactato]	1,57 mol CO <sub>2</sub> mol IL <sup>-1</sup>	70
[DBUH][PhO]	[DBUH] <sup>+</sup>	[PhO] <sup>-</sup>	~ 0,50 mol CO <sub>2</sub> kg IL <sup>-1</sup>	71
[DBUH][CH <sub>3</sub> O]	[DBUH] <sup>+</sup>	[CH <sub>3</sub> O] <sup>-</sup>	~ 1,60 mol CO <sub>2</sub> kg IL <sup>-1</sup>	71

como limitação altas viscosidades, dificultando a difusão do gás.<sup>68</sup> A seguir serão apresentadas algumas características dos ILs na captura de CO<sub>2</sub> e as suas estruturas estão representadas na Tabela 2.

Jiang, W. *et al.* estudaram o efeito da transferência de massa de CO<sub>2</sub> no líquido iônico glicinato de tetrametilamônio ([N1111][Gly]) puro e diluindo em etanol ou propanol com as seguintes razões mássicas: [N1111][Gly]/álcool (1:0; 1:1; 2:1; 1:2; 1:3 e 1:4).<sup>69</sup> Na razão mássica de 1:2 IL/álcool foram obtidas as maiores absorções com valores de 0,85 e 0,90 mol CO<sub>2</sub> por mol do IL para etanol e propanol, respectivamente. Quando o líquido iônico puro foi empregado, a capacidade de absorção foi de apenas 0,41 mol CO<sub>2</sub> por mol do IL. Os experimentos de absorção de CO<sub>2</sub> mostraram aumentos nas capacidades de absorção com todas as misturas obtidas entre [N1111][Gly] e um dos álcoois, o que foi devido ao aumento da solubilidade e difusão do gás no IL.<sup>69</sup>

Chaudhary e Bhaskarwar obtiveram um líquido iônico prótico (PIL) de baixo custo denominado lactato de trietilenotetramônio ([TETA][Lactato]).<sup>70</sup> Os experimentos de absorção foram realizados a pressão ambiente, obtendo alta capacidade de absorção (1,57 mol CO<sub>2</sub> mol IL<sup>-1</sup>) e com energia de ativação da reação de 17 kJ mol<sup>-1</sup>. Os autores sugerem que a baixa energia de ativação é devida à formação de uma ligação fraca entre o gás e o IL, o que demanda pouca energia na etapa de regeneração do IL.<sup>70</sup>

Zheng *et al.* reportaram um protocolo sustentável e ambientalmente amigável para a obtenção de metil-fenil-carbonato (MPC), que é um produto químico importante para a síntese de policarbonatos na indústria.<sup>71</sup> Nesse protocolo, realizado a temperatura ambiente, a síntese do MPC foi possível devido a ativação da molécula de CO<sub>2</sub> por [DBUH][PhO] ou [DBUH][CH<sub>3</sub>O], Figuras 4a e 4b. A capacidade de absorção de CO<sub>2</sub> (temperatura ambiente e 2 bar) foi de aproximadamente 1,6 e 0,5 mol de CO<sub>2</sub>

**Figura 4.** Esquema da reação para a obtenção de MPC utilizando CO<sub>2</sub> como reagente. Adaptado da ref. 71

por kg de IL para [DBUH][CH<sub>3</sub>O] e [DBUH][PhO], respectivamente. Portanto, esse trabalho evidencia que ILs podem ser utilizados tanto no processo de captura como no de conversão de CO<sub>2</sub>.

Como foi apontado anteriormente, as soluções aquosas de aminas são bem estabelecidas para a captura de CO<sub>2</sub> por absorção, porém limitações relacionadas a questões ambientais devido à toxicidade das aminas e alta demanda de água empregada no processo, além dos custos relacionados à recuperação das aminas impulsionaram a busca por novos sistemas para absorção. Nesse sentido nosso grupo de pesquisa desenvolveu uma mistura de líquidos substituindo a água por glicerol.<sup>32</sup>

O glicerol é considerado o principal subproduto das indústrias do biodiesel, correspondendo até 10 % do volume total de biodiesel produzido. Essa indústria cresceu muito rapidamente nos últimos anos com a produção de cerca de 88 mil toneladas de resíduo de glicerol em 2018.<sup>72</sup> O glicerol é capaz de desempenhar diversas funções e é considerado um produto seguro pela U.S. *Food and drug Administration* (FDA), sendo tradicionalmente empregado no setor farmacêutico como aditivo, e em cosméticos como umectante, plastificante, emoliente, agente corporal, lubrificante, entre outros.<sup>73</sup> No entanto, apesar dessas aplicações serem bem estabelecidas, esses setores não são capazes de drenar a enorme quantidade de glicerol que é gerado na produção do biodiesel. No conceito da química verde, que visa o desenvolvimento de produtos ecologicamente corretos e a redução de desperdícios e resíduos industriais, é necessário buscar novas aplicações para o glicerol bruto, com o propósito de evitar futuros problemas do seu acúmulo no mercado, motivar a produção de biodiesel e obter produtos químicos com valor agregado nas indústrias a partir de compostos derivados de biomassa.<sup>74</sup> O glicerol apresenta propriedades atrativas no ponto de vista econômico e ambiental podendo ser visto como uma boa alternativa para solvente orgânico no processo de captura de CO<sub>2</sub>. Além disso, o glicerol é abundante e possui um baixo custo, é incolor e inodoro, biodegradável, estável e com alta temperatura de ebulição, baixa volatilidade, seguro, ecológico e atóxico.<sup>74</sup>

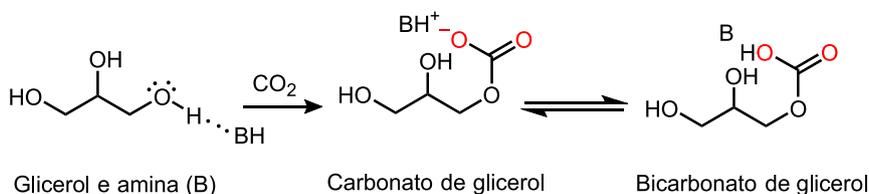
Desse modo, nosso grupo de pesquisa utilizou a Teoria da Densidade Funcional (DFT) para analisar várias misturas formadas entre diferentes aminas e glicerol para a captura de CO<sub>2</sub>.<sup>32</sup> Os resultados mostraram que as aminas alifáticas formam ligações intermoleculares com os grupos hidroxilas do glicerol, aumentando a nucleofilicidade do

grupamento álcool e favorecendo a sua reação com o CO<sub>2</sub> para a formação de um carbonato de glicerol como produto mais estável.

Esses resultados foram confirmados experimentalmente utilizando a trietilamina (TEA) como base para ativar o glicerol (Glic) na reação com o CO<sub>2</sub>. Os resultados mostraram a protonação da TEA após borbulhar o CO<sub>2</sub> na mistura inicial TEA-Glic, sugerindo que a reação com o CO<sub>2</sub> ocorre após a desprotonação do glicerol, formando um carbonato orgânico, que foi confirmado por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN). Portanto, a TEA foi capaz de ativar o glicerol, possibilitando a reação do CO<sub>2</sub> para a formação de carbonatos orgânicos, uma metodologia que pode ser considerada como uma nova alternativa de captura e conversão de CO<sub>2</sub>.<sup>32</sup>

Aspectos físicos relacionados ao glicerol influenciam na captura de CO<sub>2</sub>, por exemplo, Mindaryani *et al.* conduziram experimentos de absorção de CO<sub>2</sub> em glicerol puro, tendo obtido capacidade máxima de absorção de 0,02 mol L<sup>-1</sup> a 30 °C.<sup>75</sup> A partir de experimentos de dessorção de CO<sub>2</sub>, realizados em diferentes temperaturas (40, 60 e 80 °C), foi obtido calor de dessorção de  $-\Delta H_{des}$  1,72 kcal mol<sup>-1</sup> indicando fraca interação entre o glicerol e o CO<sub>2</sub>. Os autores levaram em consideração a quantidade absorvida e a quantidade dessorvida para calcularem a eficiência de captura, em que os resultados mostraram que ocorre o aumento da eficiência com o aumento da temperatura de dessorção. Na temperatura de dessorção de 80 °C foi obtida a maior eficiência de captura (51 %) pois com o aumento das temperaturas de dessorção a viscosidade do glicerol diminui, facilitando difusão do gás para fora da solução.

Babamohammadi *et al.* estudaram a capacidade de absorção de CO<sub>2</sub> em solventes obtidos pela adição de glicerol em soluções aquosas de MEA.<sup>76</sup> Neste trabalho, foi preparada uma solução aquosa de MEA (2,5 mol L<sup>-1</sup>) e misturas de solventes contendo MEA na concentração de 2,5 mol L<sup>-1</sup> e glicerol nas concentrações de 2,0; 4,0 e 6,0 mol L<sup>-1</sup>. Quando comparadas as capacidades de absorção de CO<sub>2</sub> das misturas com a da solução aquosa de MEA, a maior absorção foi obtida para aquela mistura contendo 2,0 mol L<sup>-1</sup> de glicerol enquanto que para as outras misturas (4,0 e 6,0 mol L<sup>-1</sup> de glicerol) foram obtidas menores absorções. Este resultado foi atribuído as altas viscosidades obtidas pelo glicerol em altas concentrações, o que dificultou a permeabilidade do gás. Segundo os autores, a adição de glicerol em baixas concentrações a soluções aquosas de MEA resulta em sistemas capazes de absorver elevadas



**Figura 5.** Absorção de CO<sub>2</sub> em misturas de glicerol e aminas levando à formação de carbonato/bicarbonato de glicerol. Adaptado da ref. 32

quantidades de CO<sub>2</sub> e são ambientalmente amigáveis pois apresentam baixas volatilidades, diminuindo a perda e degradação do solvente durante a etapa de aquecimento das soluções.

### 3. Perspectivas

No mundo existem 18 instalações de larga escala para CCS, 5 em construção e 20 em estágios intermediários de desenvolvimento.<sup>77</sup> Nessas instalações, aquelas que trabalham em regime de pós-combustão empregam aminoálcoois e também vêm investigando o desempenho de líquidos iônicos. Os sólidos porosos vêm sendo investigados naquelas que operam em regimes de pré-combustão. Contudo, é necessário aumentar significativamente o número de instalações para que a liberação de CO<sub>2</sub> na atmosfera seja nula ou pelo menos próxima disto. Apesar do estágio de captura ser o mais oneroso em CCS, também é de fundamental importância pensar no custo do transporte do gás capturado assim como no seu armazenamento. O armazenamento de CO<sub>2</sub> apresenta algumas limitações, por exemplo, nos aquíferos salinos apenas 0,01-1% do volume de suas formações rochosas podem ser preenchidos com CO<sub>2</sub> sem que a pressão induzida pelo gás provoque mudanças na estrutura destes reservatórios.<sup>78</sup> Portanto, somente uma parte do CO<sub>2</sub> produzido anualmente pode ser armazenamento, a outra parte deve ser convertida em produtos com valor comercial. Nessa perspectiva, a integração da captura e da conversão de CO<sub>2</sub> é de grande interesse tecnológico e nosso grupo de pesquisa vem investindo nesse processo. Portanto, limitar o aquecimento global em 1,5 °C até o fim deste século não é uma tarefa simples e exigirá grandes investimentos em ciência e tecnologia para melhorar os métodos de captura e conversão.

### Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pelas agências brasileiras Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Bolsa Universal números 434141/2018-6, bolsa de pesquisa CMR número 312949/2020-0 e bolsa PIBIC) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Rio de Janeiro (FAPERJ, bolsa Cientista do Nosso Estado processo número E-26/202.629/2019). O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 e CAPES/Print/UFRJ número 88881.310460/2018-01.

### Referências Bibliográficas

1. Sítio das Organizações das Nações Unidas. Disponível em: <<https://www.un.org/sustainabledevelopment/development-agenda/>>. Acesso em: 12 janeiro 2022.

2. Sítio do Ano Internacional das Ciências Básicas para o Desenvolvimento Sustentável. Disponível em: <<https://www.iybssd2022.org/en/home/>>. Acesso em: 12 janeiro 2022.
3. Le Quéré, C.; Peters, G. P.; Friedlingstein, P.; Andrew, R. M.; Canadell, J. G.; Davis, S. J.; Jackson, R. B.; Jones, M. W.; Fossil CO<sub>2</sub> emissions in the post-COVID-19 era. *Nature Climate Change* **2021**, *11*, 197. [Crossref]
4. Sítio das Organizações das Nações Unidas. Disponível em: <<https://www.un.org/sustainabledevelopment/climate-change/>>. Acesso em: 12 janeiro 2022.
5. Heerdegen, R.; Book reviews: Houghton, J. T., Jenkins, G. J. and Ephraums, J. J.; 1990: Climate change - the IPCC scientific assessment. Cambridge: Cambridge University Press for the Intergovernmental Panel on Climate Change (World Meteorological Organisation/United Nations Environmental Programme. *Progress in Physical Geography: Earth and Environment* **1991**, *15*, 321. [Crossref]
6. Mattei, T. F.; da Cunha, M. S.; Greenhouse gas emissions in Brazil: short and long term analysis. *Revista em Agronegócio e Meio Ambiente* **2021**, *14*, 4. [Crossref]
7. Sítio da Carbon Brief. Disponível em: <https://www.carbonbrief.org/>. Acesso em: 12 janeiro 2022.
8. Roberts, E.; Huq, S.; Coming full circle: the history of loss and damage under the UNFCCC. *International Journal of Global Warming* **2015**, *8*, 141. [Crossref]
9. Kuyper, J.; Schroeder, H.; Linnér, B.-O.; The Evolution of the UNFCCC. *Annual Review of Environment and Resources* **2018**, *43*, 343. [Crossref]
10. UU.NN.; Aprobación del Acuerdo de París. *Convención Marco sobre el Cambio Climático - Noviembre de 2015, COP 21* **2005**, *70371*, 1. [Link]
11. Berrueto, J. A.; Jiménez, J. D.; Situación del Convenio Marco de Naciones Unidas sobre el Cambio Climático. Resumen de las Cumbres de París, COP21 y de Marrakech, COP22. *Revista de Salud Ambiental* **2017**, *17*, 34. [Link]
12. Sítio da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima (UNFCCC) Disponível em: <[https://unfccc.int/files/paris\\_agreement/application/pdf/marrakech\\_partnership\\_for\\_global\\_climate\\_action.pdf](https://unfccc.int/files/paris_agreement/application/pdf/marrakech_partnership_for_global_climate_action.pdf)> Acesso em: 12 janeiro 2022.
13. Sítio da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima (UNFCCC). Disponível em: <[https://unfccc.int/files/meetings/marrakech\\_nov\\_2016/application/pdf/marrakech\\_action\\_proclamation.pdf](https://unfccc.int/files/meetings/marrakech_nov_2016/application/pdf/marrakech_action_proclamation.pdf)> Acesso em: 12 janeiro 2022.
14. Sítio da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima (UNFCCC). Disponível em: <[https://unfccc.int/files/meetings/marrakech\\_nov\\_2016/statements/application/pdf/sweden\\_cop22cmp12cma1\\_hls.pdf](https://unfccc.int/files/meetings/marrakech_nov_2016/statements/application/pdf/sweden_cop22cmp12cma1_hls.pdf)> Acesso em: 12 janeiro 2022.
15. Friedlingstein, P.; Jones, M. W.; O'Sullivan, M.; Andrew, R. M.; Bakker, D. C. E.; Hauck, J.; Le Quéré, C.; Peters, G. P.; Peters, W.; Pongratz, J.; Sitch, S.; Canadell, J. G.; Ciais, P.; Jackson, R. B.; Alin, S. R.; Anthoni, P.; Bates, N. R.; Becker, M.; Bellouin, N.; Bopp, L.; Chau, T. T. T.; Chevallier, F.; Chini, L. P.; Cronin, M.; Currie, K. I.; Decharme, B.; Djoutchouang, L.; Dou, X.; Evans, W.; Feely, R. A.; Feng, L.; Gasser, T.; Gilfillan, D.; Gkritzalis, T.; Grassi, G.; Gregor, L.; Gruber, N.; Gürses, Ö.; Harris, I.; Houghton, R. A.; Hurtt, G. C.; Iida, Y.; Ilyina, T.;

- Luijkx, I. T.; Jain, A. K.; Jones, S. D.; Kato, E.; Kennedy, D.; Klein Goldewijk, K.; Knauer, J.; Korsbakken, J. I.; Körtzinger, A.; Landschützer, P.; Lauvset, S. K.; Lefèvre, N.; Lienert, S.; Liu, J.; Marland, G.; McGuire, P. C.; Melton, J. R.; Munro, D. R.; Nabel, J. E. M. S.; Nakaoka, S.-I.; Niwa, Y.; Ono, T.; Pierrot, D.; Poulter, B.; Rehder, G.; Resplandy, L.; Robertson, E.; Rödenbeck, C.; Rosan, T. M.; Schwinger, J.; Schwingshackl, C.; Séférian, R.; Sutton, A. J.; Sweeney, C.; Tanhua, T.; Tans, P. P.; Tian, H.; Tilbrook, B.; Tubiello, F.; van der Werf, G.; Vuichard, N.; Wada, C.; Wanninkhof, R.; Watson, A.; Willis, D.; Wiltshire, A. J.; Yuan, W.; Yue, C.; Yue, X.; Zaehle, S.; Zeng, J.; Global Carbon Budget 2021. *Earth System Science Data Discussions* **2021**, *2021*, 1. [Crossref]
16. Chestnoy, S.; Gershinkova, D.; USA withdrawal from Paris agreement - What next? *International Organisations Research Journal* **2017**, *12*, 215. [Crossref]
17. Sítio da Organização Meteorológica Mundial. Disponível em: <<https://reliefweb.int/report/world/wmo-provisional-statement-state-global-climate-2019-0>> Acesso em: 30 janeiro 2022.
18. Cozier, M.; The 24<sup>th</sup> United Nations Conference of Parties (COP 24) Climate Change Summit. *Greenhouse Gases: Science and Technology* **2019**, *9*, 6. [Crossref]
19. Sítio da Climate Action Tracker. Disponível em: < <https://climateactiontracker.org/publications/glasgows-2030-credibility-gap-net-zeros-lip-service-to-climate-action/>> Acesso em: 12 janeiro 2022.
20. Sítio da National Aeronautics and Space Administration — NASA. Disponível em: <<https://climate.nasa.gov/vital-signs/global-temperature/>> Acesso em: 30 janeiro 2022.
21. Cook, J.; Nuccitelli, D.; Green, S. A.; Richardson, M.; Winkler, B.; Painting, R.; Way, R.; Jacobs, P.; Skuce, A.; Quantifying the consensus on anthropogenic global warming in the scientific literature. *Environmental Research Letters* **2013**, *8*, 24024. [Crossref]
22. Cook, J.; Oreskes, N.; Doran, P. T.; Anderegg, W. R.; Verheggen, B.; Maibach, E. W.; Carlton, J. S.; Lewandowsky, S.; Skuce, A. G.; Green, S. A.; Nuccitelli, D.; Jacobs, P.; Richardson, M.; Winkler, B.; Rice, R. P. K.; Consensus on consensus: a synthesis of consensus estimates on human-caused global warming. *Environmental Research Letters* **2016**, *11*, 8. [Crossref]
23. Farnsworth, S. J.; Lichter, S. R.; The Structure of Scientific Opinion on Climate Change. *International Journal of Public Opinion Research* **2012**, *24*, 93. [Crossref]
24. Carlton, J. S.; Perry-Hill, R.; Huber, M.; Prokopy, L. S.; The climate change consensus extends beyond climate scientists. *Environmental Research Letters* **2015**, *10*, 94025. [Crossref]
25. Karl, T. R.; Arguez, A.; Huang, B.; Lawrimore, J. H.; McMahon, J. R.; Menne, M. J.; Peterson, T. C.; Vose, R. S.; Zhang, H.-M.; Possible artifacts of data biases in the recent global surface warming hiatus. *Science* **2015**, *348*, 1469. [Crossref] [PubMed]
26. Easterling, D. R.; Wehner, M. F.; Is the climate warming or cooling? *Geophysical Research Letters* **2009**, *36*, L08706. [Crossref]
27. Sítio do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas. Disponível em: <<https://www.ipcc.ch/report/ar5/wg1/>>. Acesso em: 20 janeiro 2021
28. Sítio da Carbon Brief. Disponível em: <<https://www.carbonbrief.org/analysis-which-countries-are-historically-responsible-for-climate-change>> Acesso em: 30 janeiro 2022.
29. Santos, T. C.; Ronconi, C. M.; Captura de CO<sub>2</sub> em Materiais Híbridos. *Revista Virtual de Química* **2014**, *6*, 112. [Crossref]
30. Babu, P.; Linga, P.; Kumar, R.; Englezos, P.; A review of the hydrate based gas separation (HBGS) process for carbon dioxide pre-combustion capture. *Energy* **2015**, *85*, 261. [Crossref]
31. Park, J.; Kang, R. H.; Lee, J. W.; Efficient pressure swing adsorption for improving H<sub>2</sub> recovery in precombustion CO<sub>2</sub> capture. *Korean Journal of Chemical Engineering* **2017**, *34*, 1763. [Crossref]
32. Furtado, I. O.; dos Santos, T. C.; Vasconcelos, L. F.; Costa, L. T.; Fiorot, R. G.; Ronconi, C. M.; Carneiro, J. W. de M.; Combined theoretical and experimental studies on CO<sub>2</sub> capture by amine-activated glycerol. *Chemical Engineering Journal* **2021**, *408*, 128002. [Crossref]
33. Zhang, K.; Bokka, H. K.; Lau, H. C.; Decarbonizing the energy and industry sectors in Thailand by carbon capture and storage. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2022**, *209*, 109979. [Crossref]
34. Daneshvar, E.; Wicker, R. J.; Show, P. -L.; Bhatnagar, A.; Biologically-mediated carbon capture and utilization by microalgae towards sustainable CO<sub>2</sub> biofixation and biomass valorization – A review. *Chemical Engineering Journal* **2022**, *427*, 130884. [Crossref]
35. 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* **2015**, *87*, 1051. [Crossref]
36. Zhao, R.; Zhao, L.; Deng, S.; Song, C.; He, J.; Shao, Y.; Li, S.; A comparative study on CO<sub>2</sub> capture performance of vacuum-pressure swing adsorption and pressure-temperature swing adsorption based on carbon pump cycle. *Energy* **2017**, *137*, 495. [Crossref]
37. Dhoke, C.; Cloete, S.; Krishnamurthy, S.; Seo, H.; Luz, I.; Soukri, M.; Park, Y.; Blom, R.; Amini, S.; Zaabout, A.; Sorbents screening for post-combustion CO<sub>2</sub> capture via combined temperature and pressure swing adsorption. *Chemical Engineering Journal* **2020**, *380*, 122201. [Crossref]
38. Megías-Sayago, C.; Bingre, R.; Huang, L.; Lutzweiler, G.; Wang, Q.; Louis, B.; CO<sub>2</sub> Adsorption Capacities in Zeolites and Layered Double Hydroxide Materials. *Frontiers in Chemistry* **2019**, *7*. [Crossref] [PubMed]
39. Yilmaz, Sari M.; The CO<sub>2</sub> adsorption performance of aminosilane-modified mesoporous silicas. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2021**, *146*, 2241. [Crossref]
40. Zhang, H.; Wang, Z.; Luo, X.; Lu, J.; Peng, S.; Wang, Y.; Han, L.; Constructing Hierarchical Porous Carbons with Interconnected Micro-mesopores for Enhanced CO<sub>2</sub> Adsorption. *Frontiers in Chemistry* **2020**, *7*. [Crossref] [PubMed]
41. Shi, J.; Cui, H.; Xu, J.; Yan, N.; Zhang, C.; You, S.; Fabrication of nitrogen doped and hierarchically porous carbon flowers for CO<sub>2</sub> adsorption. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* **2021**, *51*, 101617. [Crossref]

42. Liu, X.; Lim, G. J. H.; Wang, Y.; Zhang, L.; Mullangi, D.; Wu, Y.; Zhao, D.; Ding, J.; Cheetham, A. K.; Wang, J.; Binder-free 3D printing of covalent organic framework (COF) monoliths for CO<sub>2</sub> adsorption. *Chemical Engineering Journal* **2021**, *403*, 126333. [Crossref]
43. Cai, Z. Z.; Bien, C. E.; Liu, Q.; Wade, C. R.; Insights into CO<sub>2</sub> Adsorption in M-OH Functionalized MOFs. *Chemistry of Materials* **2020**, *32*, 4257. [Crossref]
44. Mello, M. R.; Phanon, D.; Silveira, G. Q.; Llewellyn, P. L.; Ronconi, C. M.; Amine-modified MCM-41 mesoporous silica for carbon dioxide capture. *Microporous and Mesoporous Materials* **2011**, *143*, 174. [Crossref]
45. dos Santos, T. C.; Ronconi, C. M.; Self-assembled 3D mesoporous graphene oxides (MEGOs) as adsorbents and recyclable solids for CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> capture. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* **2017**, *20*, 292. [Crossref]
46. dos Santos, T. C.; Mancera, R. C.; Rocha, M. V. J.; da Silva, A. F. M.; Furtado, I. O.; Barreto, J.; Stavale, F.; Archanjo, B. S.; de M. Carneiro, J. W.; Costa, L. T.; Ronconi, C. M.; CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> adsorption on 3D nitrogen-doped porous graphene: experimental and theoretical studies. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* **2021**, *48*, 101517. [Crossref]
47. Sai Bhargava Reddy, M.; Ponnamma, D.; Sadasivuni, K. K.; Kumar, B.; Abdullah, A. M.; Carbon dioxide adsorption based on porous materials. *RSC Advances* **2021**, *11*, 12658. [Crossref]
48. Abuelnoor, N.; AlHajaj, A.; Khaleel, M.; Vega, L. F.; Abu-Zahra, M. R. M.; Activated carbons from biomass-based sources for CO<sub>2</sub> capture applications. *Chemosphere* **2021**, *282*, 131111. [Crossref] [PubMed]
49. Wilson, S. M. W.; Al-Enzi, F.; Gabriel, V. A.; Tezel, F. H.; Effect of pore size and heterogeneous surface on the adsorption of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and Ar on carbon aerogel, RF aerogel, and activated carbons. *Microporous and Mesoporous Materials* **2021**, *322*, 111089. [Crossref]
50. Wang, H.; Maiyalagan, T.; Wang, X.; Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications. *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 781. [Crossref]
51. Wang, D.-W.; Su, D.; Heterogeneous nanocarbon materials for oxygen reduction reaction. *Energy & Environmental Science* **2014**, *7*, 576. [Crossref]
52. Balou, S.; Babak, S. E.; Priye, A.; Synergistic Effect of Nitrogen Doping and Ultra-Microporosity on the Performance of Biomass and Microalgae-Derived Activated Carbons for CO<sub>2</sub> Capture. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2020**, *12*, 42711. [Crossref] [PubMed]
53. Li, Z.; Zhou, Y.; Yan, W.; Luo, L.; Su, Z.; Fan, M.; Wang, S.; Zhao, W.; Cost-Effective Monolithic Hierarchical Carbon Cryogels with Nitrogen Doping and High-Performance Mechanical Properties for CO<sub>2</sub> Capture. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2020**, *12*, 21748. [Crossref] [PubMed]
54. Kamran, U.; Park, S. J.; Chemically modified carbonaceous adsorbents for enhanced CO<sub>2</sub> capture: a review. *Journal of Cleaner Production* **2021**, *290*, 25776. [Crossref]
55. Yuan, M.; Gao, G.; Hu, X.; Luo, X.; Huang, Y.; Jin, B.; Liang, Z.; Premodified Sepiolite Functionalized with Triethylenetetramine as an Effective and Inexpensive Adsorbent for CO<sub>2</sub> Capture. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2018**, *57*, 6189. [Crossref]
56. 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* **2015**, *87*, 1051. [Crossref]
57. Yuan, X.; Li, S.; Jeon, S.; Deng, S.; Zhao, L.; Lee, K. B.; Valorization of waste polyethylene terephthalate plastic into N-doped microporous carbon for CO<sub>2</sub> capture through a one-pot synthesis. *Journal of Hazardous Materials* **2020**, *399*, 123010. [Crossref] [PubMed]
58. de Souza, L. K. C.; Gonçalves, A. A. S.; Queiroz, L. S.; Chaar, J. S.; da Rocha Filho, G. N.; da Costa, C. E. F.; Utilization of acai stone biomass for the sustainable production of nanoporous carbon for CO<sub>2</sub> capture. *Sustainable Materials and Technologies* **2020**, *25*, e00168. [Crossref]
59. Kim, M.-J.; Choi, S. W.; Kim, H.; Mun, S.; Lee, K. B.; Simple synthesis of spent coffee ground-based microporous carbons using K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as an activation agent and their application to CO<sub>2</sub> capture. *Chemical Engineering Journal* **2020**, *397*, 125404. [Crossref]
60. Han, J.; Zhang, L.; Zhao, B.; Qin, L.; Wang, Y.; Xing, F.; The N-doped activated carbon derived from sugarcane bagasse for CO<sub>2</sub> adsorption. *Industrial Crops and Products* **2019**, *128*, 290. [Crossref]
61. Talapaneni, S. N.; Lee, J. H.; Je, S. H.; Buyukcakir, O.; Kwon, T.; Polychronopoulou, K.; Choi, J. W.; Coskun, A.; Chemical Blowing Approach for Ultramicroporous Carbon Nitride Frameworks and Their Applications in Gas and Energy Storage. *Advanced Functional Materials* **2017**, *27*, 1604658. [Crossref]
62. He, S.; Chen, G.; Xiao, H.; Shi, G.; Ruan, C.; Ma, Y.; Dai, H.; Yuan, B.; Chen, X.; Yang, X.; Facile preparation of N-doped activated carbon produced from rice husk for CO<sub>2</sub> capture. *Journal of Colloid and Interface Science* **2021**, *582*, 90. [Crossref]
63. Wu, Q.; Li, W.; Liu, S.; Jin, C.; Hydrothermal synthesis of N-doped spherical carbon from carboxymethylcellulose for CO<sub>2</sub> capture. *Applied Surface Science* **2016**, *369*, 101. [Crossref]
64. Sevilla, M.; Fuertes, A. B.; Sustainable porous carbons with a superior performance for CO<sub>2</sub> capture. *Energy & Environmental Science* **2011**, *4*, 1765. [Crossref]
65. Bing, X.; Wei, Y.; Wang, M.; Xu, S.; Long, D.; Wang, J.; Qiao, W.; Ling, L.; Template-free synthesis of nitrogen-doped hierarchical porous carbons for CO<sub>2</sub> adsorption and supercapacitor electrodes. *Journal of Colloid and Interface Science* **2017**, *488*, 207. [Crossref] [PubMed]
66. Seo, S. W.; Choi, Y. J.; Kim, J. H.; Cho, J. H.; Lee, Y.-S.; Im, J. S.; Micropore-structured activated carbon prepared by waste PET/petroleum-based pitch. *Carbon Letters* **2019**, *29*, 385. [Crossref]
67. Guo, Y.; Tan, C.; Sun, J.; Li, W.; Zhang, J.; Zhao, C.; Porous activated carbons derived from waste sugarcane bagasse for CO<sub>2</sub> adsorption. *Chemical Engineering Journal* **2020**, *381*, 122736. [Crossref]
68. Zhou, X.; Weber, J.; Yuan, J.; Poly(ionic liquid)s: Platform for CO<sub>2</sub> capture and catalysis. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* **2019**, *16*, 39. [Crossref]

69. Jiang, W.; Wu, F.; Gao, G.; Li, X.; Zhang, L.; Luo, C.; Absorption performance and reaction mechanism study on a novel anhydrous phase change absorbent for CO<sub>2</sub> capture. *Chemical Engineering Journal* **2021**, *420*, 129897. [Crossref]
70. Chaudhary, A.; Bhaskarwar, A.; Ionic liquid TETAL as good CO<sub>2</sub> absorber. *International Journal of Engineering Technology Science and Research* **2017**, *4*, 6. [Link]
71. Zheng, L.; Yang, G.; Hu, X.; Zhang, Z.; CO<sub>2</sub> capturing and in situ conversion at mild condition: efficient synthesis of methyl phenyl carbonate. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2021**, *9*, 105862. [Crossref]
72. Zanon, A.; Gardoni, G.; Sponchioni, M.; Moscatelli, D.; Valorisation of glycerol and CO<sub>2</sub> to produce biodegradable polymer nanoparticles with a high percentage of bio-based components. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* **2020**, *40*, 101192. [Crossref]
73. Mota, C. J. A.; Em *Woodhead Publishing Series in Energy*; Luque, R.; Melero, J. A. B. T.-A. in B. P., orgs.; Woodhead Publishing, **2012**. [Crossref]
74. Mirzaei, S.; Shamiri, A.; Aroua, M. K.; CO<sub>2</sub> Absorption/desorption in aqueous single and novel hybrid solvents of glycerol and monoethanolamine in a pilot-scale packed bed column. *Energy & Fuels* **2020**, *34*, 8503. [Crossref]
75. Mindaryani, A.; Budhijanto, W.; Narendratama, R. D.; CO<sub>2</sub> desorption from glycerol for reusable absorbent. *AIP Conference Proceedings* **2017**, *1840*, 50005. [Crossref]
76. Babamohammadi, S.; Shamiri, A.; Nejad Ghaffar Borhani, T.; Shafeeyan, M. S.; Aroua, M. K.; Yusoff, R.; Solubility of CO<sub>2</sub> in aqueous solutions of glycerol and monoethanolamine. *Journal of Molecular Liquids* **2018**, *249*, 40. [Crossref]
77. Regufe, M. J.; Pereira, A.; Ferreira, A. F. P.; Ribeiro, A. M.; Rodrigues, A. E.; Current Developments of Carbon Capture Storage and/or Utilization—Looking for Net-Zero Emissions Defined in the Paris Agreement. *Energies* **2021**, *14*, 2406. [Crossref]
78. Budinis, S.; Krevor, S.; Dowell, N. Mac; Brandon, N.; Hawkes, A.; An assessment of CCS costs, barriers and potential. *Energy Strategy Reviews* **2018**, *22*, 61. [Crossref]