

ADSORÇÃO DE CO₂ EM CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO DO ENDOCARPO DO COCO (*COCOS NUCIFERA L.*)

PAULO CARDOZO CARVALHO DE ARAÚJO¹; VICTOR HUGO DOS SANTOS RAMOS^{2*};
LUCIO CARDOZO-FILHO³; EDILSON DE JESUS⁴; JOSÉ JAILTON MARQUES⁵

¹Doutorando em Engenharia Química, UEM, Maringá-PR, paulo.cardozo.qi@hotmail.com.br;

²Mestrando em Engenharia Química-PEQ, DEQ, UFS, São Cristóvão-SE, vituqi@gmail.com;

³Dr. em Engenharia Química, Prof. Titular, DEQ, UEM, São Cristóvão-SE, lucio.cardozo@gmail.com;

⁴Dr. em Engenharia Química, Prof. Adjunto, DEQ, UFS, São Cristóvão-SE, edilsonjs@ufs.br;

⁵Dr. em Engenharia Química, Prof. Associado, DEAM, UFS, São Cristóvão-SE, jjailton@ufs.br;

Apresentado no Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia – CONTECC'2018
21 a 24 de agosto de 2018 – Maceió-AL, Brasil

RESUMO: Este trabalho estudou a adsorção de CO₂ usando carvão ativado produzido a partir do endocarpo do coco (*Cocos nucifera L.*). O adsorvente foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e área específica de BET. Foram realizados ensaios de adsorção pela técnica volumétrica estática em uma coluna de leito fixo, com aquisição online de dados de pressão do sistema com precisão de 10⁻⁴ bar, temperatura de 15°C e pressão inicial de 1,4 a 3,4 bar. A avaliação do equilíbrio de remoção do CO₂ foi feita através da análise das isotermas de adsorção, tendo os dados experimentais exibido bom ajuste aos modelos de Langmuir e Freundlich. A capacidade máxima adsorvida encontrada foi de 99,4616 mg g⁻¹, a 15°C.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, carvão ativado, remoção de CO₂

CO₂ ADSORPTION IN ACTIVATED CARBON PRODUCED FROM COCONUT ENDOCARP (*COCOS NUCIFERA L.*)

ABSTRACT: This work studied the CO₂ adsorption using activated carbon produced from the coconut endocarp (*Cocos nucifera L.*). The adsorbent was characterized by scanning electron microscopy (SEM) and BET specific area. Adsorption tests were carried out by the static volumetric technique in a fixed bed column, with online acquisition of system pressure data with an accuracy of 10⁻⁴ bar, a temperature of 15 ° C and an initial pressure of 1.4 to 3.4 bar. The evaluation of the CO₂ removal equilibrium was done by analyzing the adsorption isotherms, the experimental data showed good fit to the Langmuir and Freundlich models. The maximum adsorbed capacity found was 99.4616 mg g⁻¹ at 15 ° C.

KEYWORDS: adsorption, activates carbon, CO₂ adsorption.

INTRODUÇÃO

Há um consenso mundial de que uma das maiores problemáticas ambientais da atualidade e que vem chamando atenção de pesquisadores e governos é a elevada concentração de gases de efeito estufa na atmosfera terrestre. O CO₂ apresenta-se como um dos principais gases causadores deste problema, tornando-se assim tema de estudos com a finalidade de encontrar rotas alternativas para a captura deste gás em correntes industriais.

O processo de captura e sequestro de CO₂ pode ser realizado por diversas técnicas, porém a que se destaca, pela eficiência e viabilidade econômica, é o processo de adsorção. O princípio da captura do dióxido de carbono pela adsorção baseia-se na acomodação preferencial deste gás sobre a superfície porosa do adsorvente. Por se tratar de um processo que acontece na interface sólido-fluido,

a escolha do adsorvente adequado consiste em um dos principais fatores para se obter uma boa captura (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

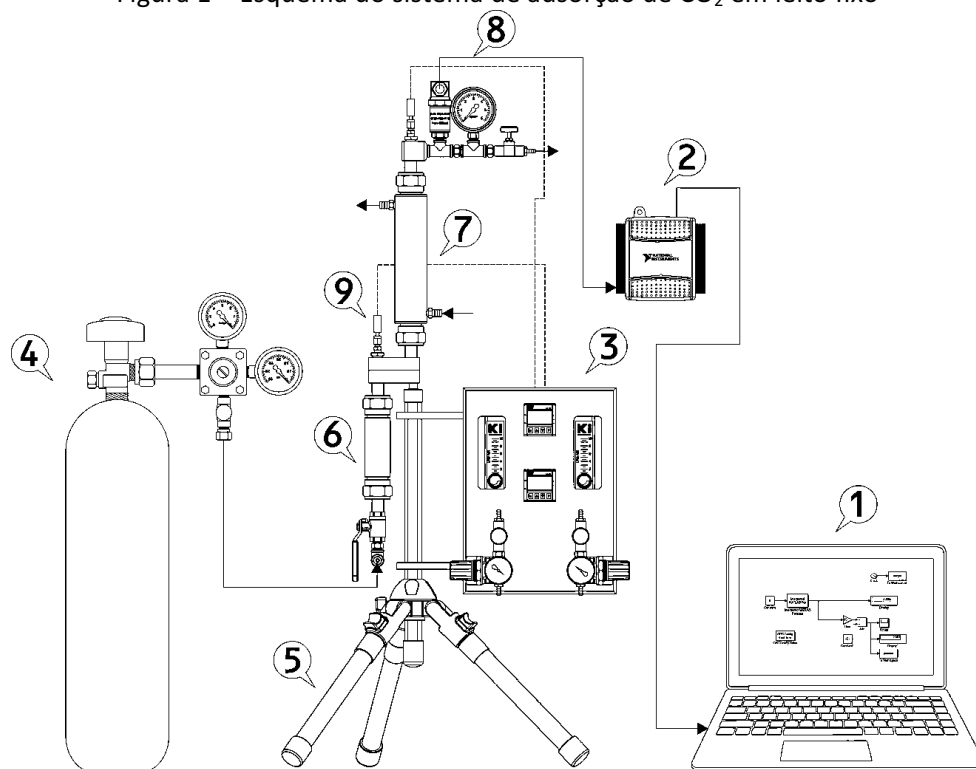
Pelo contexto apresentado, o presente trabalho visou utilizar resíduo de endocarpo de coco (*Cocos nucifera* L.) gerado pelo setor agroindustrial do estado de Sergipe, como precursor na produção de carvão ativado a partir do processo de pirólise rápida para a captura de CO₂ utilizando sistema de adsorção em leito fixo.

MATERIAL E MÉTODOS

O endocarpo de coco coletado no comércio local das cidades de Nossa Senhora das Dores-SE e Boquim-SE foi lavado, triturado e seco em estufa a 80 °C por 1 hora. Em seguida, o endocarpo foi impregnado com o agente ativante ácido fosfórico a 85% na razão mássica de 1:3 por 1 hora sob agitação. A massa de endocarpo impregnada foi filtrada e seca em estufa, 80°C, durante 24 horas e então pirolisada em forno a 700°C, durante 1 hora, com taxa de aquecimento de 25°C/min e fluxo de nitrogênio de 1 L/min, condições estas, baseadas no trabalho de Haimour e Emeish (2006). Finda a calcinação, o carvão ativado foi resfriado e lavado com água destilada até pH constante.

Os ensaios de adsorção em leito fixo foram realizados em escala de bancada utilizando o sistema descrito na Figura 1. Os dados para a estimação dos parâmetros de equilíbrio foram obtidos utilizando-se o método volumétrico estático apresentado por Sarker (2012), que consistiu em pressurizar a coluna de leito fixo contendo 2g de carvão ativado (4 a 9 mesh) previamente seco em estufa por 1 hora, a 110 °C, em contato com uma quantidade inicial de CO₂ determinada a partir da pressão inicial sob *range* de 1,4 a 3,4 bar, a 15 °C. A quantidade de CO₂ adsorvida pelo carvão ativado no equilíbrio (q_e) foi inferida através da relação da variação do número de mols de CO₂ livre entre o início do processo e o equilíbrio, utilizando os dados de pressão do sistema de adsorção obtidos a partir da aquisição online com precisão de 10⁻⁴ bar, e a massa de adsorvente utilizada.

Figura 1 – Esquema do sistema de adsorção de CO₂ em leito fixo



Legenda: (1) Área de trabalho criada para aquisição dos dados no software Matlab/SIMULINK®; (2) Placa de aquisição de dados marca *National Instruments* modelo USB-6008; (3) Conjunto formado por um par de controladores de temperatura marca Novus modelo N 1030, de rotâmetros marca Dwyer modelo MMA-23 com faixa de 0 a 10 L/min e de válvulas reguladoras de pressão marca Parker modelo 14R113FC com faixa de 0 a 10 bar, com a respectiva finalidade de indicação da temperatura do reservatório e do leito de adsorção, controle da pressão de entrada e medição das vazões volumétrica de gases na entrada do sistema em fluxo contínuo; (4) Cilindro de CO₂ a 99 %, fornecido pela White Martins; (5) Tripé em aço inox; (6) Conjunto formado por válvula tipo agulha em latão 1/4" NPT e reservatório tipo "pulmão" em aço inox ANSI 304 com 2 cm de diâmetro interno, com a finalidade de promover um volume extra de CO₂ ao leito fixo de adsorção; (7) Coluna em aço inox (ANSI 304) com 2 cm de diâmetro interno e 25 cm de altura acoplado com uma camisa térmica com entrada e saída em espigões de 1/4" NPT para controle de temperatura do leito via banho termostático; (8) Conjunto formado por manômetro tipo Bourdon de marca ASTA com faixa de pressão de 0 a 10 bar, e transmissor de pressão marca Velki modelo VKP-011 com capacidade de medição de 0 a 20 bar; (9) PT-100 em aço inox marca Ecil 1/8" NPT, para medição da temperatura no leito e no reservatório.

Na determinação das características da estrutura porosa do carvão ativado foi utilizado um medidor de área superficial, volume e distribuição de poros Micromeritics modelo ASAP 2020 para caracterização do adsorvente por adsorção de N₂ a 77 K, fundamentada no método proposto por Brunauer, Emmett e Teller (BET). As amostras foram inicialmente submetidas ao processo de degaseificação à vácuo, sob temperatura de 250°C, por aproximadamente 2 horas e, em seguida, analisadas em sete pontos com pressão relativa entre a faixa de 0,0463 a 0,3469.

A análise morfológica do carvão ativado foi realizada por microscopia eletrônica e varredura (MEV). As amostras de carvão ativado, antes e após o processo de adsorção foram preparadas sobre placa de alumínio, utilizando abas adesivas de carbono dupla face, cobertas à vácuo com uma camada fina de ouro e analisadas em um microscópio eletrônico de varredura de marca Jeol modelo Carry Scope JCM-5700. A resolução nominal foi de 1000 e 3000 vezes e a voltagem de aceleração do feixe foi de 5 kV, condições estas, que possibilitaram melhor obtenção das micrografias das amostras.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise de BET revelou uma área superficial de 268,3210 m²/g, volume de poro de 0,1160 cm³/g e diâmetro de poro de 0,1838 nm. O carvão ativado foi classificado como microporoso por apresentar diâmetro de poro inferior a 0,2 nm segundo classificação da IUPAC. As micrografias obtidas por MEV, antes e após a adsorção do CO₂, são apresentadas na Figura 2 a-b/c-d, respectivamente. As Figuras 1 a-b, mostram que a superfície do carvão ativado é formada por estruturas hexagonais e heterogêneas com cerca de 10 µm de abertura de poro, apresentando cavidades, fissuras e partículas de diversos tamanhos inseridas nos poros. Nas Figuras 1 c-d, observa-se a modificação na morfologia do carvão ativado ocasionada pelo preenchimento dos poros e pela formação de múltiplas camadas, devido à adsorção do CO₂.

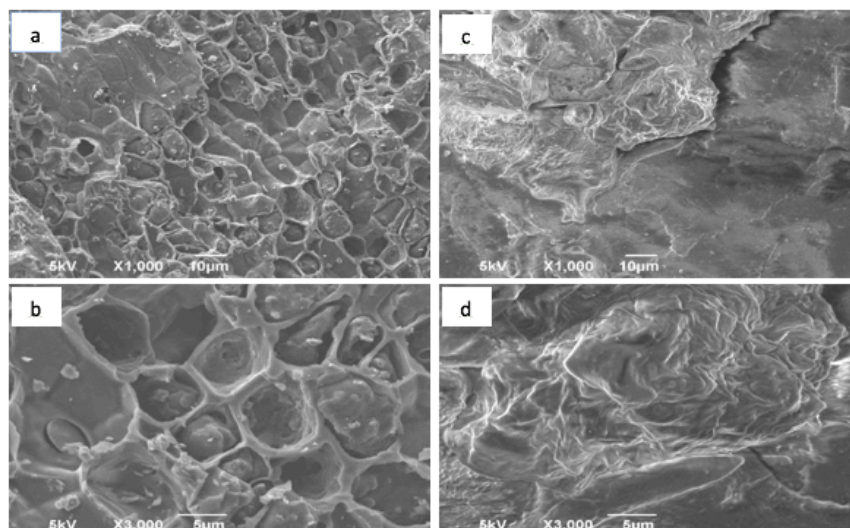


Figura 2 – Micrografias do carvão ativado produzido antes (a) 1000x; (b) 3000x e após a adsorção de CO₂ (c) 1000x; (d)3000x

O comportamento da isoterma de equilíbrio, mostrado na Figura 3, seguiu o do tipo I, segundo a classificação da IUPAC, revelando que a superfície do carvão ativado é constituída por microporos (constatado pela análise de BET), caracterizado por adsorver CO₂, associado à rápida saturação em pequenas e moderadas faixas de pressão inicial do sistema, corroborado pelos trabalhos de Pellerano *et al* (2009) e Calvo-Muñoz *et al* (2016).

A isoterma do tipo I também está associada à quimissorção, podendo ser atribuído ao processo de adsorção de CO₂ pelo carvão ativado produzido neste estudo, em função da presença de grupos orgânicos como: hidroxilas, fenóis, lactonas e aromáticos, bem como algumas espécies inorgânicas, que, de acordo com Calvo-Muñoz *et al.* (2016), apresentam fácil interação química com a molécula de dióxido de carbono.

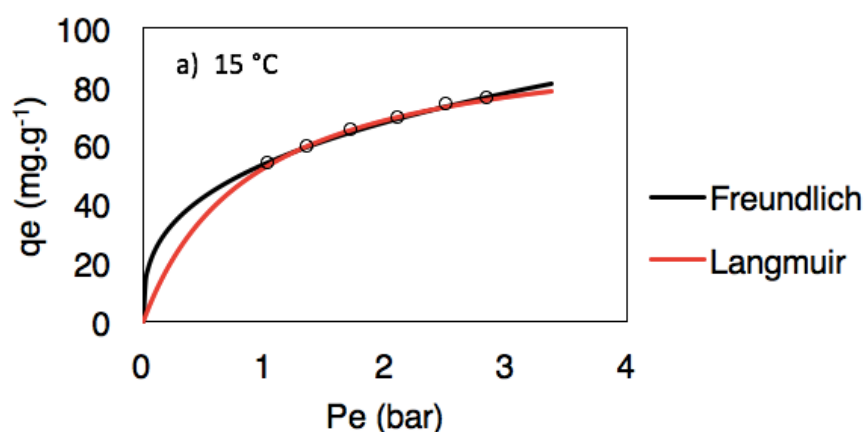


Figura 3 - Isotermas de equilíbrio de adsorção do CO₂ a 15°C

A Tabela 1 mostra os principais parâmetros das isotermas utilizadas, que foram estimados utilizando o método numérico de mínimos quadrados para minimização da função objetivo, por meio do *software* STATISTICA 8.0®.

Pode-se constatar que os parâmetros se mostraram significativos em função do baixo valor dos erros frente aos valores destes parâmetros, para o nível de confiança adotado de 95%, à luz do tratamento estatístico apresentado por Schwaab e Pinto (2007). A capacidade máxima de adsorção do

carvão foi de 99,4616 mg g⁻¹ à temperatura de 15°C podendo ser descrito tanto pela isoterma de Freundlich quanto de Langmuir.

Tabela 1-Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich

T(°C)	Langmuir $\left(q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_{eq} \cdot P_e}{1 + K_{eq} \cdot P_e} \right)$			Freundlich $\left(q_e = K_{eq} \cdot P_e^n \right)$		
	qmax (mg g ⁻¹)	Keq (bar ⁻¹)	R ²	Keq [(mg.g ⁻¹) (bar) ⁻ⁿ]	n	R ²
15	99,4616 ±1,8208	1,1112 ±0,0682	0,9980	53,6044 ±0,2993	0,33915 ±0,0073	0,9991

CONCLUSÃO

Neste trabalho foi aplicado a técnica volumétrica estática para avaliação da capacidade de adsorção de dióxido de carbono em carvão ativado produzido a partir da pirólise rápida do endocarpo do coco (*Cocos nucifera* L.). Os dados experimentais foram obtidos utilizando um sistema de adsorção em leito fixo com aquisição *online* de dados de pressão ao longo do tempo. O carvão ativado apresentou área superficial 268,3210 m²/g e capacidade máxima de adsorção de 99,4616 mg g⁻¹ à temperatura de 15 °C, mostrando-se um promissor adsorvente alternativo para o processo de captura e sequestro do dióxido de carbono.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq/CAPES pela concessão de bolsa de pesquisa ao primeiro autor.

REFERÊNCIAS

- Calvo-Muñoz, E. L.; Garcia-Mateos, F. J.; Rosas, J. M.; Rodriguez-Mirasol, J.; Cordero, T. Biomass Waste Carbon Materials as Adsorbents for CO₂ Capture under Post- Combustion Conditions. *Original Research*, v. 3, p. 1-14, 2016.
- IUPAC. REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, v.57, n.4, p.603 – 619, 1985.
- Nascimento, F. R.; Lima, A. R. A.; Vidal, C. B.; Melo, D. Q.; Raulino, G. S. C. Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.
- Pellerano, M.; Pré, P.; Kacem, M.; Delebarre, A. CO₂ Capture by Adsorption on Activated Carbon Using Pressure Modulation. *Enrgy Proced*, v.1, p. 647-653, 2009.
- Sarker, M. A. I. Equilibrium and Mass Transfer Behaviour of CO₂ Adsorption on Zeolites, Carbon Molecular Sieve, and Activated Carbons. Dissertação (Mestrado em Ciência Aplicada a Sistemas de Engenharia de Processos). Universidade de Regina, Saskatchewan- SK, Canadá, 2012.
- Schwaab, M.; PINTO, J. C; **Análise de dados experimentais I**. Rio de Janeiro: E-papers, 2007