III Workshop de Engenharia de Petróleo

Produção de carvão ativado a partir de endocarpo de coco da baía visando o armazenamento de gás natural

Ricardo Francisco Alves¹; José Luiz Francisco Alves²; Erivone Soedja Veriato Mangueira³; Simone Ferreira Gomes⁴; Rênnio Felix de Sena⁵

¹ Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Engenharia de Materiais -

ricardo_alves_francisco@hotmail.com

² Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Engenharia Química - <u>zeluiz_alves @hotmail.com</u>

³ Universidade Federal da Paraíba, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental - erivone soedja @hotmail.com

⁴ Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Engenharia Química - simoneferreira.26 @gmail.com

⁵ Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Engenharia Química - rennio @ct.ufpb.br

RESUMO

O gás natural (GN) é considerado um combustível ecológico limpo constituído principalmente por metano. Para armazenamento de gás natural o processo de adsorção do gás natural permite o transporte de forma mais eficiente e econômica. O armazenamento de gás natural adsorvido (GNA) apresenta vantagens como menores pressões de trabalho, se trabalhar a temperaturas ambientes e maior segurança. Em muitas aplicações, como no armazenamento adsortivo de gás natural, o carvão ativado ganha destaque. Atualmente uma das formas de diminuir o custo de produção de carvões ativados é a utilização de precursores de fontes renováveis e de baixo custo como o endocarpo de coco, além disso agrega valor um resíduo que seria descartado no ambiente. Neste trabalho foi preparado carvão ativado utilizando como material percursor o endocarpo de coco da baía (Cocos nucifera) em que o H₃PO₄ foi o agente químico ativante e o vapor de água o físico, sendo carbonizada a 780 °C. Para fins comparativos foi utilizado um carvão comercial. Os carvões foram caracterizados através da determinação da umidade, cinzas, pH, área superficial específica de BET, microscopia eletrônica de varredura e análise térmica. Sendo que o carvão ativado produzido apresentou área superficial de 1172 m² g⁻¹, valor superior ao carvão comercial que foi usado como comparativo. A metodologia proposta produziu um carvão ativado com estrutura microporosa com baixo teor de cinzas e umidade e pH ácido. Por apresentar estrutura microporosa e área superficial BET elevada o carvão produzido possui potencial pra emprego no armazenamento de gás natural.

Palavras-chave: Carvão ativado, Gás natural adsorvido, Endocarpo de coco.

1. INTRODUÇÃO

O gás natural (GN) é considerado um combustível ecológico limpo oferecendo importantes vantagens ambientais quando comparado a outros combustíveis fósseis, sendo bastante empregado como fonte de energia na maioria dos setores de energia como residencial, comercial e industrial [ANDRADE et al., 2010].

O principal componente da mistura do gás natural é o metano. Em termos de armazenamento os dois métodos mais

III Workshop de Engenharia de Petróleo

comuns utilizados são a liquefação à baixa temperatura, conhecido como gás natural liquefeito (GNL) e a compressão a 200-300 bar em temperatura ambiente, conhecido como gás natural comprimido (GNC) [MÉNDEZ, 2014].

O processo de adsorção do gás natural permite o transporte de forma mais eficiente e econômica [JURUMENHA, 2011]. Há, na literatura, vários estudos experimentais sobre o armazenamento de gás natural adsorvido (GNA).

Segundo Juremenha [2011] utilização de armazenamento, via adsorção em fase gasosa, traz algumas vantagens como menor pressão interna na ordem de 35-40 bar, se trabalhar a temperaturas ambientes е maior segurança, ao ser comparado com as outras tecnologias.

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de coco, estimando uma colheita de 2,8 milhões de toneladas [FENACOCO, 2013]. Logo é gerado uma grande quantidade de resíduos que se dispostos inadequadamente, contribuem no aumento dos problemas ambientais, poluindo águas e solos.

O carvão ativado é um material com estrutura altamente porosa, proporcionando elevada uma área superficial, de forma a possibilitar a adsorção de moléculas tanto em fase líquida como gasosa. Suas propriedades dependem da matéria-prima, do processo e do tempo de ativação utilizados, além da forma final do carvão (distribuição dos tamanhos de seus poros e também da geometria e tamanho da molécula do adsorvato) [YUSO et al., 2013].

Neste trabalho foi sintetizado carvão ativado utilizando um resíduo (endocarpo de coco da baía – Cocos nucífera) ativado quimicamente com H₃PO₄ e fisicamente com vapor de água, com potencial ao armazenamento de gás natural e caracterizar sua estrutura porosa, através de análise de adsorção de N₂ (g) a 77 K e MEV. Além disso, todos os carvões foram

caracterizados através da determinação de pH, teor de umidade, cinzas, densidade e análises TG.

2. METODOLOGIA

2.1. Preparação dos carvões ativados

O resíduo sólido do fruto do coco (endocarpo) foi coletado a partir de de padarias comércio. do localizado na cidade de João Pessoa -Paraíba. O material foi seco e triturado por meio de um moinho de martelo, resultando em uma granulometria 2,36mm. A matéria-prima foi impregnada com ácido fosfórico (H_3PO_4) . concentração do agente ativante foi calculada relacionando-se a massa do agente ativante, com a massa do percursor.

A mistura foi aquecida por 40 minutos a uma temperatura de 100 ºC e em seguida desidratada a 150 °C, no mesmo sistema de aquecimento. As amostras foram pirolisadas em forno elétrico rotativo (CHINO) a 780 °C, com razão de aquecimento entre 10 °C min⁻¹. sob fluxo de N₂ constante de 15 L h⁻¹ para manter a atmosfera inerte. O fluxo de vapor de água foi aberto quando se atingiu a temperatura do tempo de residência (780 °C), permanecendo sobre amostras por 40 minutos. Após carbonização o material foi lavado com bastante água deionizada (quente e fria alternadamente) para eliminar o excesso do ácido. Após essa lavagem, o carvão foi seco em estufa (QUIMIS), a 110 °C, por 48 horas.

2.2. Caracterizações dos materiais

Os carvões preparados foram caracterizados por adsorção/dessorção de N₂ a 77 K, utilizando o instrumento da MICROMERITICS, modelo ASAP 2020. A adsorção de N₂ foi analisada por meio da equação BET. A morfologia dos materiais

III Workshop de Engenharia de Petróleo

foi estudada por análises via microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um aparelho Jeol, CEO-1430. A análise termogravimétrica foi realizada em uma balança termogravimétrica TGA Q50 da Instruments, a razão de marca TA aquecimento foi de 10 °C min⁻¹ com °C. temperatura final 900 de Características tais como: rendimento, pH, teor de umidade, teor de cinzas e densidade aparente também foram determinadas para todas as amostras em estudo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização Físico-Química do Carvão Ativado

3.1.1. Propriedade textural: Isoterma de adsorção de nitrogênio

O comportamento da isoterma de adsorção fornece informações qualitativas preliminares sobre o mecanismo de adsorção e da estrutura porosa do carvão ativado [MEDEIROS, 2008]. As isotermas de adsorção de nitrogênio do carvão ativado proveniente do endocarpo de coco, CAE e do carvão comercial CAC são apresentada na Figura 1.

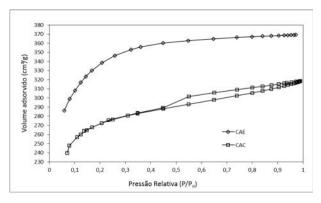


Figura 1: Isotermas de adsorção (condensação de líquido nos poros)/dessorção de N₂ (g) dos carvões ativados.

De acordo com classificação proposta por Brunauer, Emmet e Teller

(BET) apresentada em Soares [2001], as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K apresentadas na Figura 1 são classificadas como isotermas do tipo I, ou seja, estão relacionadas à adsorção em microporos com superfície externa relativamente pequena onde ocorre a adsorção em monocamada [WEBB e ORR, 1997].

A isoterma do carvão CAC apresenta histerese, revelando a presença de mesoporos em sua estrutura, porém com um pequena contribuição, pois a região de histerese da isoterma é estreita [YOUSSEF, 2005; ELSAYED e BANDOSZ, 2004; LÓPEZ et al., 2003].

A isoterma correspondente ao carvão CAE apresenta maior quantidade de gás N₂ adsorvido (280 a 370 cm³ g⁻¹) seguido da isotermas do CAC (240 a 320 cm³ g⁻¹) podendo ser o método de ativação utilizado nos carvão CAE a justificativa para a superioridade da área (BET) resultante, ver Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros morfológicos dos carvões ativados.

Carvão ativado	CAE	CAC
Área de superfície específica BET (m² g ⁻¹)	1172	926
Área de microporo (m² g ⁻¹)	1084	642
Volume de microporo (cm³ g ⁻¹)	0,501582	0,298534
Diâmetro médio dos poros (Å)	24	27
Rendimento (%)	30,955	_

Percebeu-se, também, que o CAE apresenta uma maior microporosidade característica fundamental para armazenamento de gás natural. Com um rendimento de 31 %.

3.1.2. Densidade aparente, pH, cinzas e teor de umidade

A Tabela 2 apresenta os resultados da densidade aparente, pH, teor de cinzas

III Workshop de Engenharia de Petróleo

e teor de umidade (TU) para as análises realizadas com os carvões CAE e CAC.

Tabela 2: Caracterização dos carvões quanto a densidade, pH, cinzas e teor de umidade.

Carvão ativado	CAE	CAC
Densidade (g cm ⁻³)	0,571	0,7172
рН	3,56	9,5
Cinzas (%)	3,21	3,96
TU (%)	2,77	9,67

Segundo Silva [2009] a densidade aparente dos carvões é uma propriedade que depende da natureza da matéria prima e também do processo de manufatura. Pode-se observar na Tabela 2 que o valor de densidade aparente encontrado para o carvão comercial (CAC) foi 0,71 g cm⁻³.

O carvão CAE apresentou menor valor de densidade (0,57 g cm⁻³), possivelmente esse valor é advindo do processo de ativação com o ácido fosfórico. No entanto, tal valor está dentro do previsto, pois em estudos realizados por Medeiros [2008] e Bezerra [2012], é observada uma similaridade para o referido parâmetro.

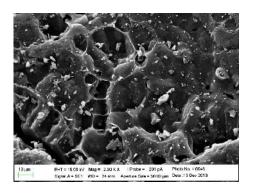
De acordo com os valores de pH dos carvões gerados em laboratório, reportados pela Tabela 2, o carvão CAE apresentou pH ácido (3,56), Já o do carvão CAC (pH= 9,50) é caracterizado por ser altamente alcalino. Os valores apresentados para pH estão concordantes com o processo realizado, visto que foi utilizado um agente ácido durante a ativação química.

Os teores de cinzas (Tabela 2) apresentaram-se satisfatórios para todos os carvões produzidos. Os baixos teores de cinzas encontrado nos carvões CAE (3,21 %) e CAC (3,96 %) é um fator positivo na obtenção de carvão ativado, pois a matéria mineral causa um efeito desfavorável sobre o processo de adsorção, adsorvendo, preferencialmente, água, devido ao caráter hidrofílico [CASTILLA, 2004; RAMOS et al., 2009].

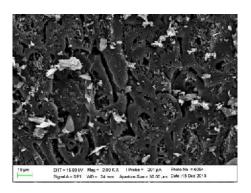
Com relação ao teor de umidade observa-se o valor obtido para o CAE (2,77 %) foi satisfatório, em comparação ao carvão comercial (9,67 %).

3.1.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi uma técnica empregada para observar os canais que estão relacionados ao transporte dos reagentes até a superfície dos microporos [BANDOSZ, 2006; COUTO, 2009]. As micrografias apresentadas na Figura 2 são referentes aos carvões CAE e CAC.



(a)



(b)

Figura 2: Microscopia eletrônica de varredura dos carvões: CAE (a); CAC (b).

A visualização das amostras por meio de MEV, Figura 2, evidencia que o carvão CAE possui uma associação de estruturas micro e mesoporosas. Já para o CAC (b) observa-se que a superfície é mais regular e poros mais homogêneos,

III Workshop de Engenharia de Petróleo

tais características podem ser provavelmente justificadas pela forma de ativação, sendo esta somente física.

3.1.4. Analise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TG) foi utilizada para acompanhar o perfil de degradação térmica dos materiais após a ativação. A Figura 3 apresenta a análise termogravimétrica dos carvões.

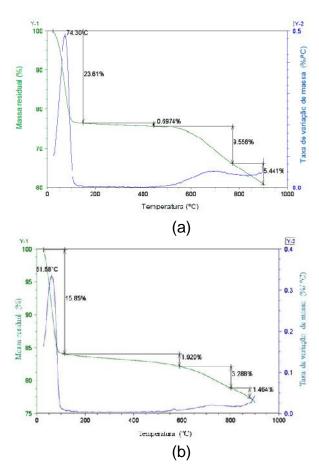


Figura 3: Curvas TG e DTG dos carvões CAE (a) e CAC (b).

Pelo gráfico (Figura 3a) ao analisar a curva do carvão ativado quimicamente com ácido fosfórico e fisicamente com vapor de água, observa-se uma perda acentuada de massa em temperatura próxima a 75 °C, a qual pode ser atribuída à perda de água e gases adsorvidos. A segunda perda de massa do carvão ocorre em aproximadamente 600 °C, devido possivelmente à degradação da

celulose e posteriormente, da lignina restante.

Como pode ser observado na Figura 3b, os eventos de degradação para o carvão comercial apresentaram estabilidade térmica similar, com temperatura de decomposição entre 600-850 °C ao ocorrido no carvão ativado com ácido fosfórico. É interessante observar também que em nenhum dos carvões estudados ocorreu 100% de perda de massa.

4. CONCLUSÕES

A metodologia proposta produziu resultados significativos com relação à área superficial BET, que atingiu até 1172 m² g¹ possuindo uma estrutura microporosa com baixo teor de cinzas e umidade e pH ácido. Por apresentar estrutura microporosa e área superficial BET elevada o carvão produzido possui potencial pra emprego no armazenamento de gás natural.

Além disso, o presente estudo propõe uma excelente alternativa de reaproveitamento para os resíduos do coco, possibilitando sua utilização na preparação ou produção de material de maior valor agregado e vem a minimizar o descarte inadequado desse resíduo no meio ambiente.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecimentos ao programa PIBIC/CNPq e UFPB pela concessão da bolsa de Iniciação Científica e aos membros do Laboratório de Carvão Ativado (LCA) da UFPB pelo apoio durante a execução do trabalho.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, C. H. T.; VIEIRA, H. M.; AMORIM, J. A. de; SILVA, M. G. da; GURGEL, J. M. A. M., *Estudo teórico da caracterização do carvão ativado para adsorção de gás natural.* VI Congresso

III Workshop de Engenharia de Petróleo

Nacional de Engenharia Mecânica, Campina Grande-PB.

BANDOSZ, T. J. *Activated carbon surfaces in environmental remediation.* Academic Press, New York, USA, p. 571, 2006.

BEZERRA, A. F. Carvão ativado de endocarpo de coco da baía produzido em forno micro-ondas. 2012, p. 59. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, Programa de Pósgraduação em Engenharia Mecânica. João Pessoa-PB.

CASTILLA, M. C. Eliminación de Contaminantes Orgánicos de las aguas mediante adsorción en materiales de carbón. Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Espanã, 2004.

COUTO, G. M. *Utilização da serragem* de *Eucalyptus sp. na preparação de carvões ativados.* 2009, 89p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Lavras, Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira. Lavras-MG.

EL-SAYED, Y.; BANDOSZ, Τ. J. of Adsorption valeric acid from aqueous solution onto activated carbons: role of surface basic sites. Journal of Colloid and Interface Science, v. 273, p. 64-72, 2004.

Fenacoco: Feira Nacional do Coco, 2013.

Disponível em:<
http://www.fenacoco.com.br/site/>. Data
de acesso: 29 de março de 2015.

Granada, 2004.

JURUMENHA, D. de S. *Modelagem da descarga de gás natural adsorvido utilizando a técnica das equações integrais acopladas.* 2011, 88p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Fluminense, Programa de Pós-

graduação em Engenharia Mecânica. Niterói-RJ.

LOPEZ, F.; MEDINA, F.; PRODANOV, M.; GÜELL, C. *Oxidation of activated carbon: application to vinegar decolorization*. Journal of Colloid and Interface Science, v. 257, p. 173-178, 2003.

MÉNDEZ, M. O. A. M. Estudo da dinâmica de adsorção/dessorção de gás natural em carvão ativado em tanques de armazenamento. 2014, 106p. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. Campinas-SP.

RAMOS, P. H.; GUERREIRO, M. C.; DE RESENDE, E. C.; GONÇALVES M. *Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café.* Química Nova, v. 32, n. 5, p. 1139-1143, 2009.

SILVA, J. Estudo da eficiência e aplicabilidade de carvão ativado de pirólise de casca de arroz em barreiras reativas na remoção de contaminantes em solos. 2009, p. 202. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pósgraduação em Engenharia Civil. Porto Alegre-RS.

SOARES, A. G. Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina. 2001, 136 p. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin". Campinas-SP.

WEBB, P.A.; ORR, C.; *Analytical methods in fine particle technology*. Norcross: Micromeritics Instrument Corp., 1997.

YOUSSEF, A.M.; RADWAN, N. R. E.; GAWAD, I. A.; SINGER, G. A. A. *Textural* properties of activated carbons from

I Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis III Workshop de Engenharia de Petróleo

apricot stones. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 252, p. 143–151, 2005.

YUSO, M. A.; IZQUIERDO, M.T.; VALENCIANO, R.; RUBIO, B. *Toluene* and n-hexane adsorption and recovery behavior on activated carbons derived from almond shell wastes. Fuel Processing Technology, v. 110, p. 1-7, 2013.