Unisanta Science and Technology, **2016, 6, December**
Published Online 2016 Vol.5 N°2 http://periodicos.unisanta.br/index.php/sat)

UNISANTA
Science and Technology
ISSN 2317-1316

Determinação da Capacidade de Adsorção de Dióxido de Carbono em Carvão Ativado em uma Coluna de leito Fixo em escala de bancada

Jordan Souza Higa, Karina Tamião de Campos Roseno, Aldo Ramos Santos, Marlene Silva de Moraes e Deovaldo de Moraes Júnior

UNISANTA – Universidade Santa Cecília – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica - PPGEMec
Rua Oswaldo Cruz, 266- Santos-SP, Brasil - CEP: 11045-100

E-mail*:* jordan@unisanta.br
Received may 2016

Resumo: Os efluentes gasosos de indústrias ou de grandes centros urbanos são considerados responsáveis pela intensificação de diversos fenômenos climáticos, como o efeito estufa. Um dos gases mais emitidos é o gás carbônico (CO_2), que pode ser mitigado pela técnica da adsorção. Adsorventes comerciais como o carvão ativado apresentam alto desempenho aliado a um alto custo, gerando pesquisas envolvendo adsorventes mais baratos. O objetivo deste trabalho foi determinar a capacidade de adsorção de CO_2 em carvão ativado numa coluna de leito fixo em escala de bancada. A unidade experimental consistiu de uma coluna de vidro com diâmetro interno de 32,7 mm que foi alimentada pelo topo com uma mistura de ar sintético (21,13 L/h) e CO_2 (17,14 L/h), cujo tempo de residência foi 12 s. O leito fixo foi composto por 65 g de carvão ativado em pó, tendo uma altura de 149 mm. A determinação da capacidade de adsorção foi realizada com o método da curva de ruptura. O carvão ativado se saturou após 520 s, e foi capaz de remover 59,1% do CO_2 alimentado. Com os dados obtidos, a capacidade de adsorção calculada foi de 0,934 $mmol_{CO2}/g_{adsorvente}$, menor do que a reportada pela literatura (1,2 a 1,5 $mmol_{CO2}/g_{adsorvente}$) em condições similares. Conclui-se que o desvio no experimento se deve à ausência de controle de temperatura e ao baixo tempo de residência do gás.

Palavras chave: Carvão ativado. Dióxido de carbono. Curva de ruptura.

Determination of the Carbon Dioxide Adsorption Capacity in Activated Carbon on a Bench scale fixed-bed Column

Abstract: Gaseous effluents from industries or large urban areas are considered to be responsible for the strengthening of many climactic phenomena like the greenhouse effect. One of the most emitted gases is the carbon dioxide (CO_2), able to be mitigated by the adsorption technique. Commercial adsorbents like the activated carbon present a high efficiency allied to a high cost, generating researches involving cheaper adsorbents. The objective of this work was to determinate the CO_2 adsorption capacity in activated carbon on a bench scale fixed-bed column. The experimental unit consisted of a glass column with an internal diameter of 32,7 mm, fed at the top with a mixture of synthetic air (21,13 L/h) and CO_2 (17,14 L/h), which residence time was 12 s. The fixed bed was composed of 65 g of powdered activated carbon and had a height of 149 mm. The adsorption capacity determination was carried with the breakthrough curve method. The activated carbon was saturated after 520 s, being able to remove 59,1% of the CO_2 fed. Using the collected data the adsorption capacity was 0,934 $mmol_{CO2}/g_{adsorbent}$, less than what is reported on the literature (1,2 to 1,5 $mmol_{CO2}/g_{adsorbent}$) in similar conditions. In conclusion the experimental deviation was caused by a lack of temperature control and the low residence time for the gas.

Keywords: Activated carbon. Carbon dioxide. Breakthrough curve.

1. Introdução

1.1. Generalidades

A temperatura média do planeta se mantém num nível que permite a manutenção da vida na Terra graças ao efeito estufa, mas de acordo com o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas [1], a temperatura média do planeta aumentou 0,85ºC em 130 anos, provocando alterações em diversos ecossistemas, por

Copyright © 2016 ISESC.

exemplo: o derretimento e desprendimento de geleiras na Antártica elevando o nível dos oceanos, desertificação de florestas, extinção de espécies da flora e fauna, intensificação de fenômenos naturais como o furacão Katrina, dentre outros [2].

A causa desse aumento é atribuída a elevação da concentração dos chamados gases do efeito estufa (GEE). Dentre eles, o dióxido de carbono (CO_2) é o que gera o maior impacto pelo volume de suas emissões. Em 2010, as emissões globais totalizaram 49 Gt de CO_2 equivalente, com 65% representando a queima de combustíveis e processos industriais diversos que emitem CO_2 [3].

A mitigação e captura de efluentes que contém esses gases podem ser realizadas com duas técnicas distintas, a absorção e a adsorção. Na absorção, eles ficam retidos num líquido solvente, cujas propriedades variam de acordo com a aplicação. Na adsorção esses gases aderem-se a um sólido, chamado de adsorvente [4].

A eficiência da técnica de adsorção depende principalmente da escolha do adsorvente. Os mais empregados nas indústrias são: o carvão ativado, as zeólitas, a silica gel, a alumina ativada, a terra *fuller* e a turfa [5].

Os adsorventes comerciais atendem a maioria das necessidades processuais, porém o grande volume de efluentes emitidos torna a sua aplicação direta contra produtiva por causa da sua produção.

Os adsorventes ativados requerem um tratamento físico-químico em altas temperaturas, consumindo muito combustível e emitindo grandes quantidades de CO_2 ao longo do processo [6]. Isso promoveu o desenvolvimento de diversos projetos de pesquisa para obter adsorventes de baixo custo, o que tornou necessário garantir que os dados experimentais sejam coerentes com o que ocorre na prática, requerendo testes preliminares para definir as melhores características para uma escala de bancada.

1.2. Objetivo

O presente trabalho visou determinar a capacidade de adsorção de CO_2 em carvão ativado numa coluna de leito fixo em escala de bancada para avaliar as condições experimentais.

2. Material e Método

A unidade experimental, localizada no Laboratório de Operações Unitárias da Universidade Santa Cecília, está apresentada na Figura 1 [7].

Nos ensaios foram utilizados gases provenientes de dois cilindros pressurizados da *Air Liquide*, um com ar sintético, composto por 21%vv de O_2 e 79%vv de N_2, e outro com CO_2 tendo 99,99%vv de pureza.

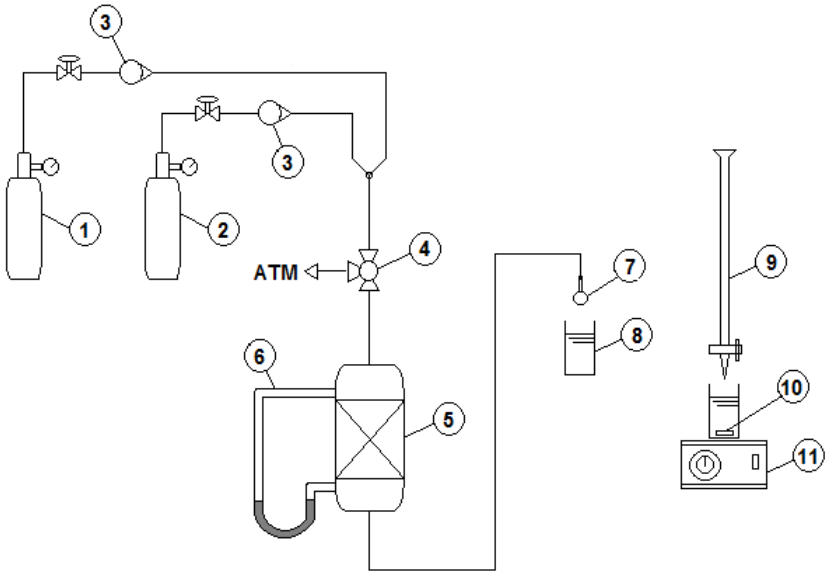

Figura 1. Esboço da unidade experimental: 1) Cilindro de ar sintético; 2) Cilindro de CO_2; 3) Rotâmetro; 4) Válvula de três vias; 5) Coluna de adsorção de vidro borosilicato com diâmetro interno de 32,7 mm; 6) Manômetro em "U" com mercúrio; 7) Difusor; 8) Recipiente; 9) Bureta volumétrica; 10) Barra magnética; 11) Agitador magnético.

Copyright © 2016 ISESC
Unisanta Science and Technology **(104-108) p.p. ISSN 2317-1316**

As vazões volumétricas dos gases foram mensuradas por dois rotâmetros da marca Omel com uma faixa de medição de 0 até 60 NL/h.

Os fluxos gasosos foram unidos por um Y formando uma mistura de ar sintético e CO_2 com vazões de 21,13 L/h e 17,14 L/h, respectivamente, prosseguindo para uma válvula de três vias cuja função foi controlar a partida do experimento.

Uma das saídas era direcionada para a atmosfera e a outra para o topo da coluna de adsorção.

A coluna foi preenchida com 65 g de carvão ativado da marca LAFAN Química Fina Ltda. formando um leito com altura de 149 mm.

A temperatura inicial do leito foi de 20ºC e a pressão de operação foi a atmosférica. A corrente de saída foi direcionada para um difusor feito com pedra porosa, sendo borbulhado em recipientes que continham uma solução composta por 25 mL de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1N com um fator de correção de f = 0,9860 e 75 mL de água destilada com pH de 7,0.

O difusor foi posicionado no fundo dos recipientes durante 10 s, medidos com um cronômetro. As amostras geradas foram tituladas com ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,1N com um fator de correção f = 1,0045, utilizando fenolftaleína como indicador de pH no primeiro ponto de equivalência e alaranjado de metila no segundo. Essa é uma modificação do método de Warder para determinar a concentração de CO_2 em cada amostra a partir dos seus sais sódicos (H_2CO_3 e $NaHCO_3$), gerados na difusão do gás em meio básico.

As equações para a determinação da concentração de CO_2 são (1) (2) e (3) dispostas a seguir.

Com os dados das titulações realizadas, construiu-se a curva de ruptura do experimento de acordo com Moraes Jr. e Moraes [5].

Na abscissa consta o tempo do experimento, enquanto na ordenada tem-se a relação entre as concentrações de CO_2 de saída e de entrada.

A eficiência de remoção do CO_2 efetuada pelo recheio foi determinada graficamente pela razão entre a área acima da curva de ruptura sobre a área total até o ponto de saturação.

A capacidade de adsorção do resíduo foi calculada com o produto da porcentagem de CO_2 retida pela vazão de alimentação desse gás.

A Figura 2 apresenta a unidade experimental.

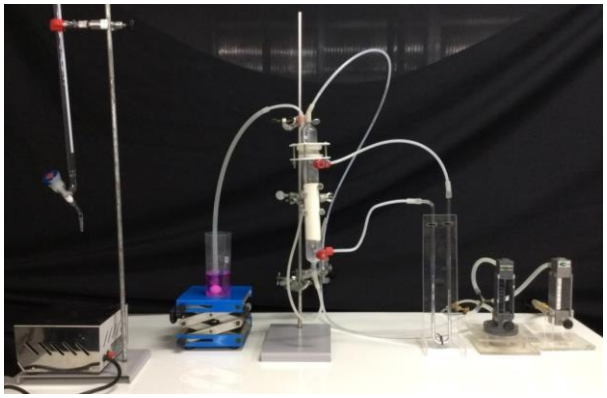

Figura 2. Unidade experimental para estudo de adsorventes.

$$C_{Na_2CO_3} = \frac{(V'_{H_2SO_4} - V_{H_2SO_4}) \cdot N_{H_2SO_4} \cdot Eq_{Na_2CO_3}}{V_{solução}} \quad \text{(Eq. 1)}$$

$$C_{NaHCO_3} = \frac{(V'_{H_2SO_4} - V_{H_2SO_4}) \cdot N_{H_2SO_4} \cdot Eq_{NaHCO_3}}{V_{solução}} \quad \text{(Eq. 2)}$$

$$C_{CO_2} = \frac{(C_{Na_2CO_3}) \cdot MM_{CO_2}}{MM_{Na_2CO_3}} + \frac{(C_{NaHCO_3}) \cdot MM_{CO_2}}{MM_{NaHCO_3}} \quad \text{(Eq. 3)}$$

Sendo:

C a concentração da espécie desejada (g/L);

$V'_{H_2SO_4}$ o volume de ácido sulfúrico gasto até o segundo ponto de equivalência (mL);

$V_{H_2SO_4}$ o volume de ácido sulfúrico gasto até o primeiro ponto de equivalência (mL);

$N_{H_2SO_4}$ a normalidade do ácido sulfúrico utilizado (neq/L);

Eq o equivalente grama (g);

$V_{solução}$ o volume total da amostra (mL);

MM a massa molar (g/mol);

Copyright © 2016 ISESC

3. Resultados e Discussões

Na Figura 3 está disposta a curva de ruptura do ensaio proposto. Utilizou-se o programa OriginPro [8] para plotar o gráfico e realizar o seu tratamento estatístico.

Pode-se verificar que o carvão foi incapaz de reter completamente o CO_2 alimentado desde o início do experimento, indicado pela ausência do tempo de ruptura no gráfico. Esse comportamento indica que o adsorvente e o adsorbato não conseguiram entrar em equilíbrio, impedindo que todos os sítios ativos do carvão fossem aproveitados antes que o efluente percole todo o leito. Ghorai e Pant [9] descreveram esse fenômeno ao trabalhar com a adsorção de fluoretos em alumina ativada, enquanto Tan *et al.* [10] e Montagnaro *et al.* [11], ao utilizar carvão ativado na adsorção de CO_2, citaram como causas principais altas concentrações de gás carbônico aliadas a um baixo tempo de residência.

Visando evitar esses problemas seria necessário alterar a coluna, pois as suas pequenas dimensões impedem uma variação significativa no tempo de residência dos gases sem prejudicar a coesão do leito fixo.

Como alternativa pode-se reduzir drasticamente as vazões utilizadas, o que diminuiria a concentração de CO_2 e o tempo de residência dos gases, requerendo o uso de medidores de vazão que possuem alta precisão com vazões baixas. Nesse experimento o r^2 foi de 0,971, enquanto o r^2 ajustado foi de 0,965, demonstrando que não houve um ajuste bom dos dados na equação gerada.

O principal desvio encontra-se no aumento constante do C/C_0, algo que deveria ocorrer apenas após a ruptura do leito, que gerou o crescimento drástico observado por volta dos 470 s.

O carvão ativado atua principalmente pela adsorção física num processo exotérmico, porém o aumento da temperatura reduz a capacidade total de adsorção pelo desequilíbrio gerado entre as moléculas do gás. Essa liberação de calor também gera uma queda na eficiência do processo deixando a zona de transferência de massa, representada pelo trecho reto da curva, mais instável, como observado por Rodrigues *et al.* [12] ao trabalhar com amônia.

A coluna de adsorção não possuía um sistema de refrigeração, gerando um aumento perceptível da temperatura do leito ao longo do tempo, coincidindo com a queda da eficiência de remoção do adsorvente, variando de 69% aos 30 s até 54% aos 430 s.

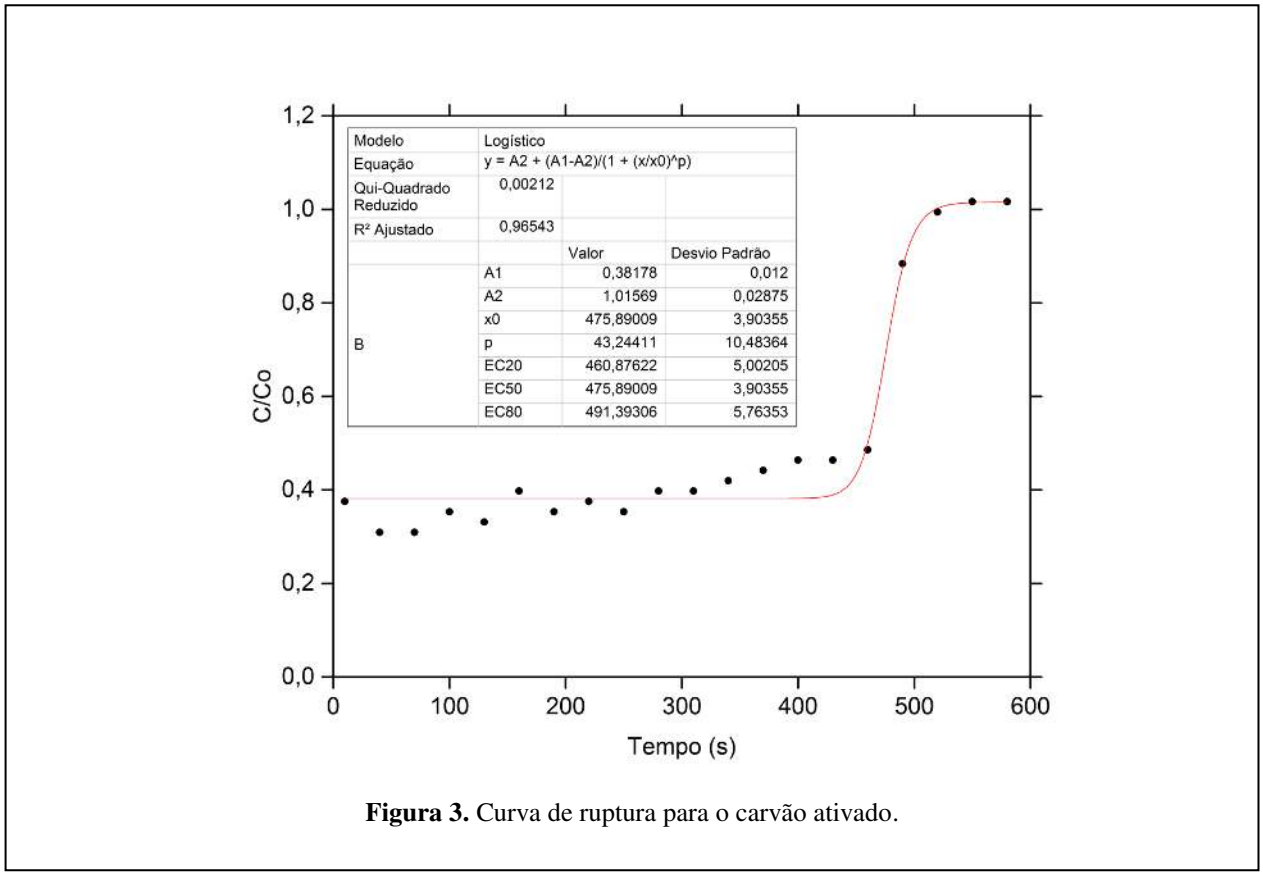

Figura 3. Curva de ruptura para o carvão ativado.

Copyright © 2016 ISESC

O emprego de um trocador de calor em torno do leito manteria a temperatura do mesmo constante, mas também geraria um gradiente de calor entre o centro do leito e a parede da coluna, aumentando a temperatura média do leito. Saxena, Singh e Kumar [13] determinaram que, para garantir que o carvão adsorva a maior quantidade de CO_2 possível, seria necessário empregar um alto coeficiente de transferência de calor (pelo menos acima de 100 $W/m^2.K$) para contrabalancear a baixa condutividade térmica do carvão ativado.

A capacidade de adsorção final obtida foi de 0,934 $mmol_{CO2}/g_{adsorvente}$, um valor ligeiramente inferior ao da literatura. Shafeeyan *et al.* [14] obtiveram uma capacidade de 1,2 $mmol_{CO2}/g_{adsorvente}$ ao realizar o experimento com uma vazão de 75 mL/min de CO_2 puro na temperatura de 30ºC. Hosseini *et al.* [15] calcularam uma capacidade de 1,5 $mmol_{CO2}/g_{adsorvente}$ ao operar em uma coluna de leito fixo com um tempo de residência de 39 s na mesma temperatura. Ambos os estudos corroboram o efeito negativo do aumento da temperatura na adsorção independentemente da pressão empregada. Como o presente experimento foi feito numa temperatura menor, estima-se que nas mesmas condições a diferença entre os dados seja ainda maior. Outro fator determinante seria o fato de que as amostras de carvão ativado empregadas pelos supracitados pesquisadores podem não possuir as mesmas características (origem, forma e processo de ativação) do utilizado no presente trabalho.

4. Conclusões e sugestões

Conclui-se que a unidade experimental não foi capaz de gerar dados representativos para a adsorção de CO_2 em carvão ativado numa coluna de leito fixo. Os principais problemas foram o baixo tempo de residência e a falta de controle de temperatura na coluna. A capacidade de adsorção obtida, de 0,934 $mmol_{CO2}/g_{adsorvente}$ é inferior à reportada em outros experimentos, mas próxima o suficiente para servir como um teste preliminar para adsorventes alternativos.

Sugere-se para a melhoria dos ensaios um controle eficiente de temperatura, empregando um trocador de calor adequado à operação para evitar oscilações na curva de ruptura. Também se recomenda o aumento do tempo de residência da corrente gasosa, seja por uma ampliação da escala da coluna ou pelo uso de vazões menores com ambos os gases.

Referencias

[1] IPCC, "Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change", https://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg1/en/contents.html;

[2] ONU, "Global Issues - Climate Change", 2015. http://www.un.org/en/globalissues/climatechange/;

[3] IPCC, "Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Working group I contribution to the fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change", http://www.ipcc.ch/report/ar5/wg1/;

[4] R. Gomide, "Operações Unitárias Volume IV", São Paulo, Ed do Autor, p. 444, 1988;

[5] D. Moraes Jr, M. S. Moraes, "Laboratório de Operações Unitárias II", Ed do Autor, p. 127-132, 2012;

[6] J. F. Richardson, J. H. Harker, J. R. Backhurst, "Coulson & Richardson's Chemical Engineering – Particle Technology & Separation Processes", Butterworth-Heinemann, vol. 2, 5ª edição, 2002;

[7] J. S. Higa, "Capacidade de adsorção de CO_2 em resíduo de concreto pelo método experimental da curva de ruptura", Dissertação de mestrado, Universidade Santa Cecília, Santos, 2016;

[8] OriginPro 2015 SR2 b9.2.272, OriginLab Corporation, 2015;

[9] S. Ghorai, K. K. Pant, "Investigations on the column performance of fluoride adsorption by activated alumina in a fixed-bed", Chemical Engineering Journal, vol. 98, Issues 1-2, p. 165-173, Março 2004;

[10] Y. L. Tan, M. A. Islam, M. Asif, B. H. Hameed, "Adsorption of carbon dioxide by sodium hydroxide-modified granular coconut shell activated carbon in a fixed bed", Energy, vol. 77, p. 926-931, 2014;

[11] F. Montagnaro, A. Silvestre-Albero, J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso, A. Erto, A. Lancia, M. Balsamo, "Post-combustion CO_2 adsorption on activated carbons with different textural properties", Microporous and Mesoporous Materials, vol. 209, p. 157-164, Junho 2015;

[12] C. C. Rodrigues, D. Moraes Jr, S. W. Nóbrega, M. G. Barboza, "Ammonia adsorption in a fixed bed of activated carbon", Bioresource Technology, vol. 98, Issue 4, p. 886-891, Março 2007.

[13] R. Saxena, V. K. Singh, E. A. Kumar, "Carbon dioxide capture and sequestration by adsorption on activated carbon", Energy Procedia, vol. 54, p. 320-329, Agosto 2014.

[14] M. S. Shafeeyan, W. M. A. W. Daud, A. Houshmand, A. Arami-Niya, "Ammonia modification of activated carbon to enhance carbon dioxide adsorption: Effect of pre-oxidation", Applied Surface Science, vol. 257, Issue 9, p. 3936-3942, 2011.

[15] S. Hosseini, I. Bayesti, E. Marahel, F. E. Babadi, L. C. Abdullah, T. S. Y. Choong, "Adsorption of carbon dioxide using activated carbon impregnated with Cu promoted by zinc", Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, vol. 52, p. 109-117, 2015.

Copyright © 2016 ISESC