



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo – SP

AVALIAÇÃO DA SELETIVIDADE DE CARBONOS ATIVADOS COMERCIAIS A PARTIR DAS SUAS PROPRIEDADES TEXTURAIIS

SANTOS BF¹, MOURA KO¹, SIQUEIRA RM¹, VILARRASA-GARCIA E¹,
BASTOS-NETO M¹ e AZEVEDO DCS¹

¹Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: diana@gpsa.ufc.br

RESUMO – A seletividade de três carbonos ativados comerciais (CA1, CA2 e CA3) foi determinada a partir do modelo de Sips e avaliada em função das propriedades texturais. Estas foram obtidas a partir de isotermas de N₂ e CO₂ a 77 K e 273 K, respectivamente, que confirmaram que estes carbonos são materiais altamente microporosos. Isotermas de adsorção de N₂, CO₂ e da mistura CO₂/N₂ a 298 K foram adquiridas por método gravimétrico, indicando que os materiais apresentam um comportamento similar. Uma mais baixa seletividade ao CO₂ para o CA3 foi observada em mais baixa pressão, sugerindo dependência com a menor quantidade de poros na faixa de 3-5 Å.

1. INTRODUÇÃO

O dióxido de carbono é um gás nocivo à atmosfera terrestre, sendo um dos principais gases responsáveis pelo efeito estufa. Por isso, nos últimos anos seu processo de captura tem sido amplamente estudado. Para este fim existem diversas tecnologias, dentre as quais podemos destacar a adsorção, que tem como principais vantagens a reversibilidade e baixo custo energético. Nesse meio, os carbonos ativados mostram-se adsorventes promissores por sua alta área superficial e microporosidade (Marsh, 2006).

Dados de equilíbrio de adsorção são de grande relevância para o entendimento do processo de adsorção. A partir deles pode-se determinar a seletividade, que é um dos quesitos fundamentais pra escolha do adsorvente mais adequado para cada aplicação. Dessa forma, neste trabalho, a seletividade de três carbonos ativados comerciais foi avaliada em função das propriedades texturais, em especial a distribuição de tamanhos de poros, determinada pela combinação de dados de isotermas de adsorção de N₂ a 77 K e CO₂ a 273 K.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Para este trabalho, três diferentes carbonos ativados comerciais, denominados como CA1, CA2, e CA3, foram utilizados.



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo - SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo - SP

2.2. Caracterização Textural

As propriedades texturais das amostras foram avaliadas a partir de isotermas de N_2 e CO_2 a 77 K e 273 K, respectivamente, utilizando um Autosorb-iQ₃ (Quantachrome Instruments, EUA). A partir das isotermas de N_2 , determinou-se a área superficial específica (A_{BET}) através da equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET), o volume total de poros (V_P) a partir do volume adsorvido em P/P_0 igual, aproximadamente, a 0,95 e o volume de microporos (V_{DR}) pelo método de Dubinin-Radushkevich (DR) (Rouquerol et al., 2014). A distribuição de tamanho de poro (PSD) foi obtida usando as isotermas de N_2 e CO_2 aplicando o modelo NLDFT (Non-Local Density Functional Theory) para poros de tipo fenda.

2.3. Isotermas de Equilíbrio de Adsorção de CO_2

Isotermas de adsorção de N_2 , CO_2 e da mistura CO_2/N_2 a 298, 323 e 348 K foram obtidas por método gravimétrico utilizando uma balança de suspensão magnética (Rubotherm, Alemanha). As amostras foram pré-tratadas por 6 h a 150 °C sob vácuo (10^{-3} bar). De forma a complementar estes dados, isotermas de CO_2 a mais baixa pressão (entre 0-1 bar) foram obtidas utilizando um Autosorb-iQ₃. Esses dados foram avaliados com o uso do modelo de Sips.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização Textural

Os carbonos ativados selecionados foram utilizados sem qualquer modificação prévia. As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K apresentam um comportamento similar, típico de carbonos ativados microporosos (isotermas do tipo I de acordo com a classificação IUPAC (Thommes et al., 2015)). A Tabela 1 resume as propriedades texturais dos materiais sob estudo, obtidas a partir destas isotermas. Pode-se observar que todos eles apresentam altos valores de área superficial ($A_{BET} > 800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e elevada microporosidade ($> 80\%$). Esses resultados indicam que tais materiais poderiam ser potencialmente bons candidatos para a adsorção de CO_2 .

Tabela 1 – Propriedades texturais obtidas através das isotermas de N_2 a 77 K.

Amostra	A_{BET} (m^2g^{-1})	V_P (cm^3g^{-1})	V_{DR} (cm^3g^{-1})	Microporosidade
CA1	1019	0,47	0,44	93%
CA2	818	0,39	0,35	92%
CA3	1012	0,45	0,36	80%

Na Figura 1 são mostradas as PSD obtidas a partir das isotermas de N_2 a 77 K e complementadas com as de CO_2 a 273 K. Nelas observa-se que as PSDs de CO_2 revelam picos expressivos em regiões anteriormente não visualizadas nas PSDs de N_2 , as quais se apresentaram muito semelhantes. Estes picos aparecem na faixa de 3-5 Å. Isso pode ser explicado pelo fato do diâmetro cinético do CO_2 (3,3 Å) ser inferior ao do N_2 (3,64 Å), o que

dificulta o acesso do N_2 a poros de diâmetro inferior à 5Å . Além disso, o CO_2 tem um momento quadrupolar que induz a interação entre o gás e a superfície do material (Yang, 2003) e ainda possui uma maior temperatura crítica ($304,35\text{ K}$) em relação ao N_2 ($126,00\text{ K}$) que favorece a adsorção desse gás.

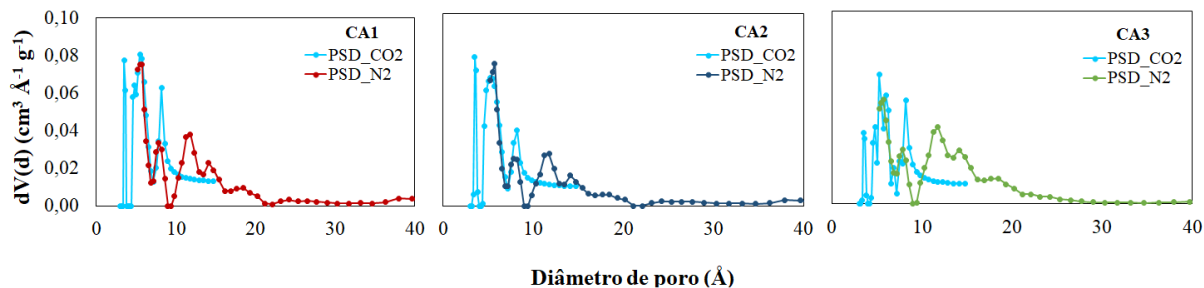


Figura 1 – Distribuições de tamanho de poro obtidas através de isotermas de N_2 a 77 K e CO_2 a 273 K por NLDFT.

3.2. Isotermas de Equilíbrio de Adsorção de CO_2

A Figura 2 apresenta as isotermas de adsorção de CO_2 a 298 K das amostras obtidas no Autosorb-iQ₃ (A) e pela balança de suspensão magnética (B). Pode-se observar na Figura 2 (A) que a capacidade de adsorção de CO_2 destes materiais segue a ordem $CA1 > CA2 > CA3$ na faixa de pressão de 0.001 a 1 bar . Por outro lado, a capacidade de adsorção deste gás é similar para todas as amostras em mais altas pressões (Figura 2 (B)).

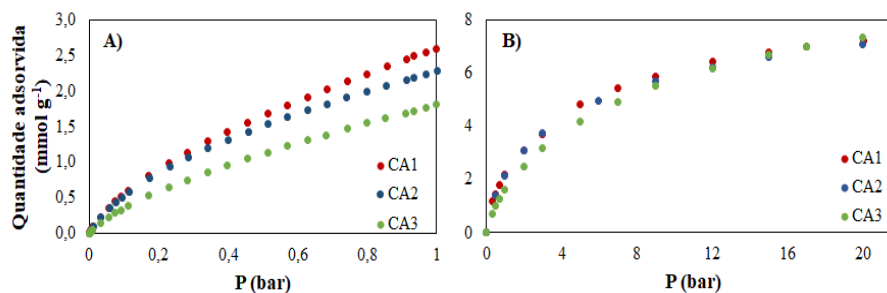


Figura 2 – Isotermas de CO_2 a 298 K obtidas no Autosorb-iQ₃ (A) e na balança de suspensão magnética (B).

A Figura 3 apresenta uma comparação da capacidade de adsorção de N_2 , CO_2 e da mistura CO_2/N_2 ($15/85\text{ v/v}$) a 298 K para cada um dos materiais. A partir desses dados, e utilizando o modelo de Sips, a seletividade do CO_2/N_2 para estes carbonos foi obtida para a faixa de pressão de até 10 bar . De acordo com a Figura 3, pode-se dizer que o carbono CA3 apresenta, em pressões mais baixas, menor seletividade em comparação com os demais carbonos. Estes resultados podem ser explicados pela menor microporosidade observada no carbono CA3 (Tabela 1) e, especialmente, pela presença de menor quantidade de poros de tamanho inferior a 5 Å (Figura 1, PSDs CO_2). De acordo com Wahby et. al (2012), a presença desses poros estreitos ($< 5\text{ Å}$) é um fator determinante na adsorção de CO_2 , o que esclarece a maior capacidade de adsorção de CO_2 e seletividade a baixas pressões (Figura 2 (A)) do CA1 e CA2 em comparação com CA3. A presença da microporosidade estreita explica também os

maiores valores de calor isotérico de adsorção calculados a partir das isotermas de CO₂ a 298, 323 e 348 K utilizando a Eq. de Clausius-Clapeyron para estes carbonos.

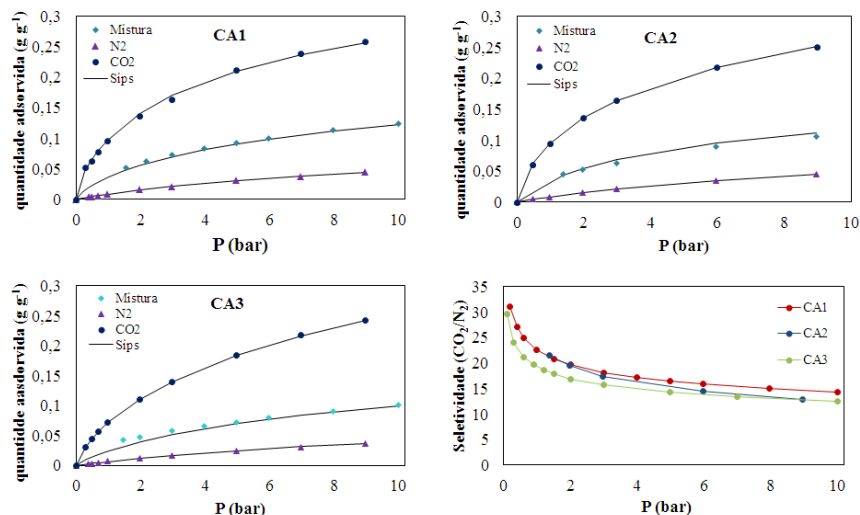


Figura 3 – Isotermas de adsorção de N₂, CO₂ e da mistura CO₂/N₂ a 298 K para todos os carbonos ativados e sua respectiva seletividade.

4. CONCLUSÃO

Isotermas de adsorção de N₂ a 77 K mostraram que os carbonos apresentam alta área superficial bem como altos valores de volume total de poros e microporos. Isotermas de CO₂ a 273 K revelaram a presença de maior quantidade de microporos estreitos (< 5 Å) nos carbonos CA1 e CA2 o que explica a maior capacidade de adsorção destes sobre o CA3 a baixas pressões (0.001-1 bar), assim como a maior seletividade CO₂/N₂ observada. Considerando os valores de mais baixas pressões, a seletividade apresenta a ordem CA1 ≈ CA2 > CA3. Esses resultados revelam que a performance do adsorvente na adsorção de CO₂ está estritamente relacionada a uma alta microporosidade bem como à presença expressiva de microporos estreitos, gerando um potencial adequado para a retenção da molécula de CO₂.

5. REFERÊNCIAS

- MARSH H, RODRÍGUEZ-REINOSO F. *Activated Carbon*. London: Elsevier, 2006.
- ROUQUEROL F, ROUQUEROL J, SING KSW, LLEWELLYN P, MAURIN G. *Adsorption by Powders and Porous Solids*. 2^a ed. London: Academic Press, 2014.
- THOMMES M, KANEKO K, NEIMARK A V, OLIVIER J P, RODRÍGUEZ-REINOSO, 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 Appl. Chem.*, v. 87, p. 1051-1069, 2015.
- YANG RT. *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. United States: John Wiley & Sons, 2003.
- WAHBY A, SILVESTRE-ALBERO J, SEPÚLVEDA-ESCRIBANO A, RODRÍGUEZ-REINOSO F. CO₂ Adsorption on Carbon Molecular Sieves. *Microporous and Mesoporous Materials*. v.164, p. 280-287, 2012.