



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

ANÁLISE DO PARÂMETRO TERMOCINÉTICO PARA CARBONOS IMPREGNADOS

DUARTE L. L.¹, SOUSA W. A.¹, MAIA D. A. S.¹, BASTOS-NETO M.¹, AZEVEDO D. C.¹

¹ Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, GPSA/LPACO2

E-mail para contato: diana@gpsa.ufc.br

RESUMO –*Em processos de separação por adsorção é essencial conhecer as características do material com o qual se trabalha. Diferentes técnicas de caracterização podem ser empregadas para analisar amostras de adsorventes, dentre elas, a microcalorimetria de adsorção destaca-se como um método direto para a obtenção de dados energéticos assim como cinéticos. Este trabalho propõe analisar os parâmetros termocinéticos obtidos a partir de curvas calorimétricas para carbonos ativados comerciais impregnados. As amostras foram caracterizadas por isotermas de N₂ a 77 K e isotermas de CO₂ a 273 K para obter área superficial, volume de poros, volume de microporos e a distribuição dos tamanhos dos poros (PSD), e por microcalorimetria de adsorção para calcular as curvas de entalpia diferencial e o parâmetro termocinético. Analisando as curvas do parâmetro termocinético para todas as amostras, pode-se notar que a curva para a amostra impregnada com sódio exibe difusão térmica mais lenta que as outras, provavelmente devido à interação Na⁺/CO₂. Os valores para os parâmetros situaram-se entre 260-220 s.*

1. INTRODUÇÃO

Por serem estruturas relativamente baratas e com características promissoras, os carbonos ativados são constantemente modificados a fim de melhorar sua eficiência para determinadas aplicações, sendo usados por exemplo na remoção de poluentes, como adsorventes e suportes para catalisadores (Shah et al., 2015).

Entre os possíveis problemas advindos de modificações químicas em adsorventes estão o entupimento e/ou estreitamento dos poros que podem vir a causar problemas difusionais, assim como dificuldades de regeneração, necessitando que uma maior quantidade de energia seja fornecida para que o material possa ser reutilizado em ciclos (Sanz et al., 2013).

Portanto, este trabalho tem por objetivo comparar as características texturais, energéticas e cinéticas de três amostras de carbonos ativados comerciais (a matriz e duas amostras impregnadas) através de curvas de entalpia diferencial de adsorção de CO₂ e da análise dos parâmetros termocinéticos para essas amostras.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais



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

Os materiais selecionados foram três carbonos ativados comerciais pertencentes à série DESOREX® da Donau Carbon, a matriz e duas amostras impregnadas, uma com sódio e outra com ferro.

2.2. Caracterização textural

As amostras foram caracterizadas a partir de isotermas de N₂ a 77 K e isotermas de CO₂ a 273 K, a fim de obter dados de área superficial BET, volume total de poros, volume de microporos e distribuição de tamanho de poros (PSD). Essas caracterizações foram realizadas por Menezes et al. (2017) que descreve os métodos utilizados para sua obtenção.

2.3. Microcalorimetria de adsorção e parâmetro termocinético

Os ensaios microcalorimétricos foram realizados em um microcalorímetro Tian-Calvet modelo C80 Setaram acoplado a um sistema manométrico para a dosificação de gases. O procedimento experimental consiste na injeção de doses de gás com temperatura, pressão e volume conhecidos (método descontínuo), a partir das quais é gerado um sinal calorimétrico. O sinal calorimétrico obtido é convertido para a quantidade de calor liberada pela integração do pico gerado multiplicado por uma constante de calibração elétrica. Realizando balanços de massa e energia para o sistema, aplicando os dados coletados, obtemos a curva de entalpia diferencial simultaneamente com a isoterma de adsorção de CO₂. O experimento foi realizado a temperatura de 298 K. Informações mais detalhadas sobre o procedimento podem ser encontradas em Moura *et al.* (2018).

Considerando que o pico de sinal calorimétrico decresce com comportamento exponencial em relação ao tempo a partir do ponto máximo de cada pico, podemos obter os parâmetros termocinéticos a partir da Equação 01 proposta por Auroux *et al.* (2006), onde D e D_m são o valor no tempo t e o valor máximo do sinal calorimétrico, respectivamente.

$$D = D_m e^{\left(\frac{-t}{\tau}\right)} \quad (01)$$

A partir dessa expressão, podemos calcular o parâmetro termocinético como sendo menos o inverso da inclinação da linha reta obtida plotando-se $\ln(D/D_m)$ em função do tempo. Neste trabalho foi considerado como aceitável um r^2 de pelo menos 0,97 para essa reta. Obtidos os parâmetros termocinéticos para cada pico, é plotado um gráfico do parâmetro cinético versus quantidade adsorvida ou pressão de equilíbrio.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização Textural

A partir das isotermas de N₂ a 77 K foram calculadas a área superficial BET, o volume de poros, o volume total de microporos e a microporosidade (razão entre o volume de microporos e o volume total de poros) de cada amostra. Os resultados obtidos por Menezes *et al.* (2018) encontram-se reunidos na Tabela 01.

Tabela 01 – Caracterização textural N₂

Amostras	Área superficial BET (m ² g ⁻¹)	Volume Total de Poros (cm ³ g ⁻¹)	Volume de Microporos (cm ³ g ⁻¹)	Microporosidade (%)
Desorex K43	1003	0,48	0,37	77
Desorex K43-Fe	952	0,43	0,36	84
Desorex K43-Na	815	0,38	0,30	79

Foram escolhidas as isotermas de CO₂ a 273K para a obtenção das PSDs pelo fato de que a essa temperatura se obtém um maior detalhamento na região de microporos. A Figura 01 mostra as distribuições de tamanho de poros obtidas por Menezes *et al.* (2018).

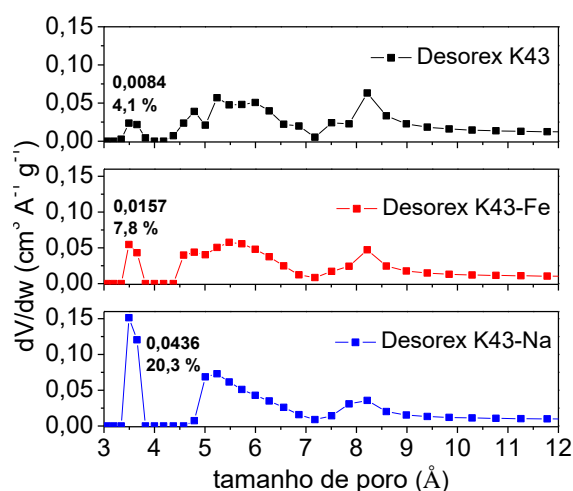


Figura 01 – Distribuição de tamanho de poros (PSD) a partir de isotermas de CO₂a 273 K

3.2. Microcalorimetria de adsorção e parâmetro termocinético

A Figura 02 (a) apresenta as curvas de entalpia diferencial de CO₂ a 298 K obtidas. As curvas de Entalpia Diferencial mostram comportamento heterogêneo para todas as amostras. O primeiro ponto é o mais alto de cada curva correspondendo a entalpia de “cobertura zero” e se relaciona a primeira interação entre a amostra e o gás de análise, seguida por uma queda. A amostra com sódio apresentou um ponto inicial acima das demais, o que implica que mais energia foi liberada e conseqüentemente ocorreu uma interação mais forte com o CO₂ que as demais. As entalpias médias para as amostras foram de 28,56 kJ/mol para a amostra com sódio, 28,67 kJ/mol para a amostra impregnada com ferro e 25,91 kJ/mol para a matriz.

A partir das análises microcalorimétricas foi possível ainda obter os parâmetros termocinéticos para as amostras, o que se apresenta na Figura 02 (b). A curva da amostra impregnada com sódio está acima das demais provavelmente devido às interações Na⁺/CO₂, o que torna a difusão do gás mais complicada nos poros menores, que são mais abundantes nesta amostra (ver Fig. 1). Os valores para os parâmetros variaram entre 260 – 220 s.

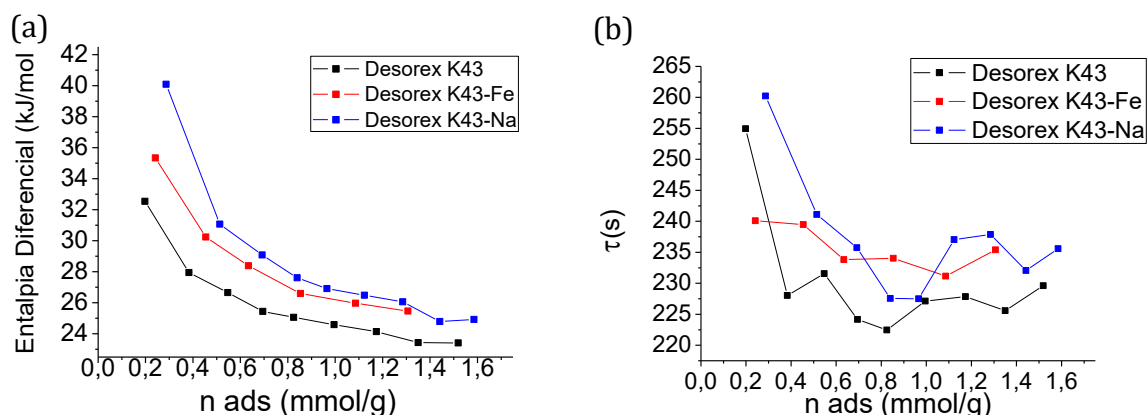


Figura 02 – (a) Curvas de Entalpia Diferencial de adsorção, (b) Curvas do parâmetro termocinético.

4. CONCLUSÃO

Através da comparação de caracterizações texturais foi confirmado um estreitamento nos poros das amostras impregnadas em relação à matriz, possivelmente devido à presença de moléculas impregnadas. Constata-se ainda pelas curvas de entalpia diferencial que as amostras impregnadas liberaram mais energia que a matriz mediante a adsorção de CO₂, o que está diretamente ligado com uma maior interação adsorvente-adsorbato e com uma maior energia necessária para regeneração. Observando os parâmetros termocinéticos vemos que é necessário um tempo maior para se atingir o equilíbrio energético para as amostras impregnadas.

5. REFERÊNCIAS

- AUROUX A., Acidity and Basicity: Determination by Adsorption Microcalorimetry. In: Acidity and Basicity, *Mol. Sieves*, vol 6., p. 45-152, 2006.
- MENEZES R. L. C. B., MOURA K. O., LUCENA S. M. P., AZEVEDO D. C. S., BASTOS-NETO M., Insights on de mechanisms of H₂S retention at low concentration on impregnated carbons, *Ind. Eng. Chem. Res*, vol. 57, p. 2248-2257, 2018.
- MOURA, P.A.S., VILARRASA-GARCIA, E., MAIA, D.A.S., ANIA, C.O., PARRA, J.B., AZEVEDO, D.C.S., Assessing the Potential of Activated Carbons from Polyethylene Terephthalate (PET) as Adsorbents to Separate CO₂ from Flue Gas, *Adsorption*, vol. 24, p. 279-291, 2018.
- SANZ R., CALLEJA G., ARENCIBIA A., SANZ-PÉREZ E. S., CO₂ uptake and adsorption kinetics of pore-expanded SBA-15 double-functionalized with amino groups, *Energy Fuels*, vol. 27, p.7637-7644, 2013.
- SHAH, I., ADNAN R., NGAH W., MOHAMED N., Iron impregnated carbon materials improved physicochemical characteristics, *Mater. Sci. Eng., B*, vol. 201, p. 1-12, 2015.