

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Influência da concentração de KOH na produção de carvão ativado quimicamente com endocarpo de coco

AUTORES:

Maryelzy Felipe David de Oliveira*, Dulce Maria de Araujo Melo, Loiva Liana Santos Borba, José Antônio Barros Leal Reis Alves.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE KOH NA PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO QUIMICAMENTE COM ENDOCARPO DE COCO

Abstract

The present work highlights the advantages of preparing coal required to for adsorption of natural gas by combining chemical activation of coconut endocarp with KOH. The procession of impregnation consisted was in contact with the coconut with concentrations ranging from 20 to 100 % m/m in the temperature of 800 °C. The biggest superficial area, and volume and area micropores was in concentration to 100 % m/m (CAQ-10), assuming the values from m².g⁻¹, 0,32 cm³.g⁻¹ e 584 m².g⁻¹ respectively.

Keywords: carbon activated, KOH and natural gas.

Introdução

Gás natural é formado por uma mistura de hidrocarbonetos leves (C₁ – C₅), que são gasosos a temperatura e pressão ambiente, encontrado dentro dos poros em reservatórios, normalmente associado ao petróleo. A composição química do gás é de aproximadamente 90 % de metano, 8% etano, 2 % de propano, e menor que 2 % de nitrogênio e dióxido de carbono. A utilização de gás natural no Brasil no ano de 2000 pode ser visualizada na Figura 1, neste ano a produção diária foi em média de 15,8 milhões de m³ (CAVALCANTE JR, 2009).

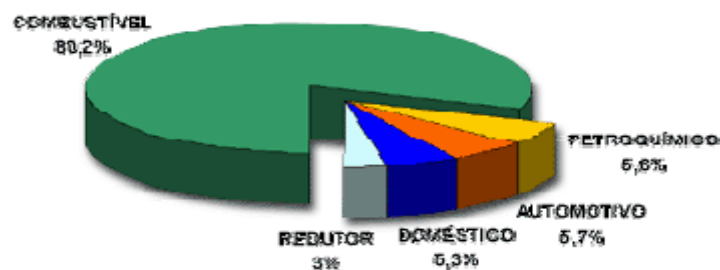


Figura 1 – Utilização do gás natural no Brasil.

Atualmente no Brasil o enchimento de cilindros de alta pressão em fase gasosa usadas no armazenamento do gás natural, é feito por compressores, exigindo investimentos significativos e elevado consumo de energia elétrica. Visando reduzir estes custos, pretende-se utilizar o carvão ativado na estocagem do gás, já que o mesmo é um excelente adsorvente de gases. Para aumentar a concentração do gás por unidade de volume no cilindro, necessita-se, portanto, de pressões altas, exigindo reservatório com paredes reforçadas e forma cilíndrica para resistir à alta pressão.

Carvões ativados (CA) são materiais carbonáceos porosos que apresentam uma baixa cristalinidade, não grafítica, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. Devido a sua estrutura porosa muito desenvolvida, ele tem um grande poder adsorvivo, que lhe confere o título de adsorvente universal. Segundo os padrões internacionais, baseados, em geral, em carvões fabricados do endocarpo do coco, o CA de boa qualidade deve possuir uma área de superfície média, superior a 1000 m².g⁻¹. Segundo as normas da International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), existe uma escala que determina os tamanhos dos poros, eles são classificados em microporos, mesoporos e macroporos, ver Tabela 1 (CLAUDINO e MINOZZO, 2000).

Tabela 1 – Classificação dos tamanhos de poros segundo a IUPAC.

Tamanho de poros	Unidade
Microporos	< 2 nm
Mesoporos	2 – 50 nm
Macroporos	> 50 nm

Seguindo padrões econômicos adotados pelo mundo moderno, o desenvolvimento tecnológico da produção de carvão ativado busca minimizar a razão custo/benefício desses materiais. Neste contexto, se vem priorizar a obtenção desses adsorventes a partir de matérias-primas de baixo custo, originadas, sobretudo de resíduos agrícolas e/ou de rejeitos industriais (ZHONGHUA e SRINIVASAN, 1999). Muitos materiais carbonáceos podem ser usados na fabricação do carbono ativado, como: coque de petróleo, serragem, piche, madeira, carvão vegetal, cascas de coco, caroços de frutas, etc.

O carbono ativado é produzido pela carbonização da matéria-prima, neste processo ocorre a decomposição térmica, que implica na ruptura de ligações carbono-carbono e na formação de ligações carbono-oxigênio. Nesse processo, parte do material carbonáceo é reduzida a carbono, a temperaturas acima de 500 °C (pirólise) onde são eliminados os componentes voláteis (CO, H₂, CO₂ e CH₄), espécies não carbônicas, produzindo um resíduo sólido (carvão), formando muitos poros, extremamente finos e fechados, que são os espaços entre os cristais elementares de grafite. Existem dois métodos de ativação, a ativação física e ativação química, podendo ocorrer a combinação de ambos.

Ativação química consiste na ação desidratante de certas substâncias, tais como ácido fosfórico, cloreto de zinco e hidróxido de potássio, geralmente sobre o material ainda não carbonizado e posterior carbonização, na faixa de temperatura de 400 a 800 °C. A seguir procede-se a remoção dos reagentes químicos da estrutura porosa do carvão ativado. A ativação física se dá quando durante a reação de gaseificação do carvão com gases contendo oxigênio combinado (geralmente H₂O e CO₂ ou misturas de ambos) com o carvão. Ambos os gases comportam-se como agentes oxidantes moderados na faixa de temperatura de 800 a 1000 °C, e os carvões resultantes são, geralmente, mesoporosos.

O processo de adsorção envolve a separação de uma substância pertencente a uma fase acompanhada pelo seu acúmulo ou no aumento de sua concentração à superfície de outra fase. De acordo com a sua natureza das forças que regem o fenômeno de adsorção pode ser de dois tipos: física e química.

A adsorção física é causada principalmente por forças de van der Waals e força eletrostática entre as moléculas do adsorbato e os átomos que compõem a superfície do adsorvente. A adsorção química envolve a interação química entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, ocorrendo uma ligação química com o sólido, conduzindo à formação de um composto químico de superfície, ou complexo de adsorção, tendo um elevado desenvolvimento de calor e uma situação de irreversibilidade.

Neste trabalho utilizou o endocarpo de coco da baía para a produção do carvão ativado quimicamente com hidróxido de potássio com objetivando a adsorção de gás natural.

Metodologia

Preparação da Matéria-Prima

A matéria-prima utilizada foi o endocarpo de coco da baía, o mesmo foi submetido à exposição ao sol para eliminação da umidade e, posteriormente retirou-se com um esmeril o feixe de fibras, para que em seguida fossem: quebradas, trituradas e peneiradas a uma granulometria desejada.

Processo de Impregnação

A impregnação da matéria-prima com o reagente químico tem um importante papel no processo de produção de carvão ativado, pois ocorrem reações entre o agente ativante e o material lignocelulósico, modificando a estrutura do poro do produto final (MOLINA-SABIO et al, 1995).

Utilizando como agente ativante o hidróxido de potássio para impregnar a matéria-prima a 110 °C durante 17 h em uma estufa. A concentração do reagente variou de 20 a 100 % massa/massa (massa de endocarpo e massa de KOH).

Carbonização

Posteriormente a impregnação, foi realizada a carbonização da amostra, em um forno elétrico rotativo contendo um reator tubular de leito fixo. Este forno permite o controle de temperatura, razão de aquecimento e estabelecimento de programas de pirólise e de ativação física. O nitrogênio gasoso foi utilizado para manter uma atmosfera inerte no interior do reator. A temperatura máxima de carbonização utilizada neste experimento foi de 800 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e um tempo de permanência nesta temperatura de 1h30min.

Caracterizações

O carvão ativado antes de ser caracterizado é lavado com o objetivo de retirar o excesso de reagente utilizado na impregnação e reduzir as cinzas, tal procedimento é realizado utilizando-se água destilada e até o pH da água ficar igual a água destilada. Após a lavagem foi seco em estufa a 100 °C.

- Densidade Aparente

A densidade aparente das amostras foi determinada pelo peso e volume "empacotado" do carvão ativado, em uma proveta. A amostra foi introduzida em uma proveta graduada de 5,00 mL, submetida a leves batidas até que não fossem observadas variações no volume, e pesada em uma balança analítica. Dividiu-se a massa pesada do carvão pelo volume medido, para calcular a densidade aparente de cada amostra em g.cm⁻³, ver equação abaixo.

$$d_{\text{aparente}} = \frac{\text{massa do carvão}}{\text{volume do carvão}}$$

- Determinação da Área Superficial, Tamanho e Volume dos Poros.

Os dados de adsorção de nitrogênio, a 77 K, foram obtidos por um porosímetro ASAP Modelo 2010 da Micromeritics. Através destes dados, foi possível obter os valores da área superficial, tamanho e volume dos poros, utilizando-se para tanto o método B.E.T. (Brunauer, Emmet e Teller).

Resultados e Discussão

Na Tabela 2 são apresentados resultados referentes aos carvões ativados utilizando como agente ativante o hidróxido de potássio impregnado a 110 °C durante 17 h em uma estufa a concentração das amostras variou de 20 a 100 % da relação massa/massa.

Tabela 2 – Propriedades físicas do carvão ativado com KOH.

Amostra	Pirólise	C(%)	D (g.cm ⁻³)	BET (m ² .g ⁻¹)	VM (cm ³ .g ⁻¹)	AM (m ² .g ⁻¹)
CAQ 04	800/10/1:30	20	0,59	348	0,147	272
CAQ 05	800/10/1:30	30	0,54	403	0,148	461
CAQ 06	800/10/1:30	40	0,53	611	0,25	505
CAQ -07	800/10/1:30	50	0,47	714	0,29	552
CAQ -10	800/10/1:30	100	0,44	769	0,32	584

D (g.cm⁻³) = Densidade aparente; BET (m².g⁻¹) = Área superficial; VM (cm³.g⁻¹) = Volume de microporo;
AM(m².g⁻¹) = Área de microporo; C = Concentração do agente ativante.

Observa-se que nesta programação de carbonização o aumento da concentração do agente ativante propiciou um aumento na área superficial, volume e área de microporos, destacando-se CAQ-10 por apresentar maiores valores destas propriedades físicas. Nota-se, também, que há uma diminuição na densidade aparente com o aumento da área superficial este fato ocorre para todas as amostras.

Um fator marcante na produção de CA é que quando o aumento da concentração do KOH de 20 para 100 % promove um aumento de área considerável, contudo não é produzido áreas superficiais elevadas (maiores de 1000 m².g⁻¹) para estas condições analisadas de temperatura, tempo de residência e taxa de aquecimento.

A utilização de carvão ativado para adsorção de gás natural faz necessário uma elevada área superficial e densidade, pois a combinação de ambos promoverá uma alta adsorção de gás num menor volume ocupado no cilindro pelo carvão. Os carvões produzidos com KOH nestas condições não possuem uma área superficial elevada, propõe-se a utilização para outros fins.

Conclusões

Para a variação de concentração estudada, 20 a 100 % m/m de KOH, os maiores valores de área superficial de BET, volume e área de microporos foram respectivamente, 769 m².g⁻¹, 0,32 cm³.g⁻¹ e 584 m².g⁻¹. A produção de carvão ativado a partir do KOH propiciou áreas de BET abaixo de 100 m².g⁻¹ para todas as concentrações do experimento que ocorreram na programação de 800/10/1:30, não atingindo os parâmetros mais indicados para adsorção de gás natural, contudo o mesmo poderá ser utilizado para outros fins ambientais.

Agradecimentos

CNPq e UFRN

Referências Bibliográficas

1. CAVALCANTE JE, C. L. APLICAÇÕES DA ADSORÇÃO AO ARMAZENAMENTO DE GASES. **II Curso Hispano-Brasileiro Novas Tecnologias para um Desenvolvimento Ambientamente Sustentado**, Salvador, BA, 2009.
2. CLAUDINO, A.; MINOZZO, A. P. - **Projeto de uma Indústria de Carvão Ativado**, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, p. 6-7, Toledo, 2000.

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

3. MOLINA-SABIO, M.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; CATURLA, F.; SELLÉS, M. J.; Porosity in Granular Carbons Activated with Phosphoric Acid. **Carbon**, v. 33, p. 1105-1113, 1995.
4. ZHONGHUA H.U.; SRINIVASAN, M. P. Preparation of high-surface Area activated carbons from coconut shell. **Micr. and mesop. Mater**, v. 27, p. 11-18, 1999.