

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de P&D em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

INVESTIGAÇÃO DO PROCESSO DE ATIVAÇÃO QUÍMICA DE BIOADSORVENTES PRODUZIDOS VIA CRAQUEAMENTO TÉRMICO DE CAROÇOS DE AÇAÍ (EUTERPE OLERACEA)

AUTORES:

Douglas Alberto Rocha de Castro¹, Haroldo Jorge da Silva Ribeiro¹, Caio Campos Ferreira¹, Marcelo Costa Santos², Wenderson Gomes dos Santos¹, Nélcio Teixeira Machado³

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Pará/Instituto de Tecnologia/Programa de Pós Graduação em Engenharia de Recursos Naturais (PRODERNA/ITEC/UFPA)¹, Universidade Federal Rural do Pará/Campus Capanema (UFRA/CAPANEMA)², Universidade Federal do Pará/ Instituto de Tecnologia/ Faculdade de Engenharia Química (UFPA/ITEC/FEQ)³

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 9º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 09 a 11 de novembro de 2017, em Maceió/AL. 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 9º PDPETRO.

INVESTIGAÇÃO DO PROCESSO DE ATIVAÇÃO QUÍMICA DE BIOADSORVENTES PRODUZIDOS VIA CRAQUEAMENTO TÉRMICO DE CAROÇOS DE AÇAÍ (EUTERPE OLERACEA)

Abstract

This work investigated the influence of the chemical activation of the biochar produced from açai seeds (*Euterpe oleracea*) via Thermal Cracking, In laboratory scale, at 400 and 450 ° C, by adsorption and / or bioadsorption tests of acetic acid (CH_3COOH) in aqueous solution. The chemical activation of the biochar was carried out with 2 mol.L⁻¹ hydrochloric acid solution (HCl). The adsorbents in natura and activated were characterized morphologically through the analyzes of SEM and BET. Assays to determine the adsorption isotherms were performed in a 100 mL adsorption cell at 25 ° C and 1.0 atm, Using solutions of acetic acid with concentrations of 1, 2, 5, 10, 25, and 50% (v / v). The experiments for the determination of the adsorption kinetics of acetic acid in biochar were performed with 1% (v / v) solution at the contact time intervals of 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120, 180 and 210 sec. The determination of the adsorption capacity (q_e) was performed from the acidity index analyzes on the adsorbate/adsorbent filtered aliquots and the adsorbate model solutions. The experiments were performed for both activated and non-activated absorbent samples. The results demonstrated the bio adsorption capacity of acetic acid in biochar of up to 804.30 mg / g for those produced at 400 ° C and up to 2,817.13 mg / g for the adsorbents produced at 450 ° C. However, a reduction in the process efficiency of up to 75% for the activated biochar was observed, since adsorption capacities of up to 609.75 and 700.91 mg / g were obtained at 400 and 450 ° C, respectively. The results of the SEM and BET analyzes confirmed that the chemical activation with HCl was not effective as it was observed a reduction in the surface area of the adsorbents produced. From the results obtained it is proposed not to carry out chemical activation with 2 mol.L⁻¹ HCl in aqueous solution for biochar of açai cores obtained at 400 and 450 °C.

Introdução

A conversão termoquímica é um dos processos para a produção de biocombustíveis, dentre elas podemos destacar o processo de Craqueamento ou craqueamento que consiste em um processo de conversão térmica da biomassa em energia, onde, em um ambiente inerte, se utiliza elevadas temperaturas produzindo produtos gasosos, líquidos e sólidos (Suarez et al., 2009).

A incorporação de Biocarvão no solo pode ser utilizada como condicionador do solo para aumentar a fertilidade do solo, principalmente devido à sua elevada capacidade de absorção para água e nutrientes além de amenizar as emissões de gases, por sequestro de CO_2 . Um benefício adicional do Biocarvão é o potencial para melhorar a acidificação do solo através da degradação de carbonatos contidos no Biocarvão (Bruun et al., 2014). Este tipo de Biocarvão pode ser produzido através da utilização de temperaturas mais baixas que as temperaturas de obtenção de carvões ativados e tempo de residência curto ocasionando o aumento da capacidade de adsorção física, resultado da sua elevada porosidade e área superficial específica. (Novotny et al., 2015).

A produção do Açai é uma das atividades mais importantes para o estado do Pará. Segundo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2007), somente na cidade de Belém, existem cerca de 3 mil estabelecimentos que comercializam o açai já processado, atendendo a um consumo diário de 440 toneladas do fruto e gerando aproximadamente 365 toneladas por dia de lixo orgânico, constituído principalmente de caroços. Cerca de 80% do total de açai processado transforma-se em resíduo, ainda

sem destinação econômica adequada, sendo jogados sem nenhum tratamento nos rios e lixões. Com isso, a vasta quantidade de resíduos sólidos orgânicos gerados na cidade de Belém-PA provenientes do despolpamento de frutos como o açaí (*Euterpe oleracea*), torna o estudo da produção de biocarvão oriundo do caroço de açaí via Craqueamento uma prática interessante, tendo em vista a quantidade de matéria prima disponível, possibilitando dessa forma a reutilização desses resíduos.

Neste contexto, avaliaram-se os parâmetros da adsorção líquida do Biocarvão obtido no processo de Craqueamento Térmico em escala de bancada do caroço de açaí nas temperaturas de 400 e 450°C, realizando o tratamento químico (Impregnação) em solução de ácido clorídrico (HCl) 2,0 M para a realização dos testes de capacidade de adsorção do ácido acético (adsorvato) em superfície do Biocarvão (adsorvente). Além de avaliar o comportamento da adsorção líquida de acordo com as isotermas de Langmuir e Freundlich, assim como sua cinética de adsorção. Além de avaliar sua morfologia para uma possível aplicação como bioadsorvente.

Metodologia

Coleta e preparo da matéria prima

Para a realização do processo de Craqueamento foram coletados 120 kg do caroço do açaí em um estabelecimento comercial de despolpamento do fruto, localizado no bairro do Guamá, município de Belém-PA. Para o preparo foram realizados os processos de Secagem no Laboratório de Separações Térmicas (THERMITEK/FEQ/ITEC/UFPA) e Cominuição dos caroços na Usina de Materiais da Faculdade de Engenharia Química (USIMAT/FEQ/ITEC/UFPA).

Processo de Secagem do caroço de açaí

Objetivando reduzir o teor de umidade do caroço de açaí, foi realizado inicialmente o processo de secagem em uma estufa térmica com recirculação de ar e controle analógico de temperatura SOC. FABBE. Ltda, MOD.170, a 100°C por um período de 24 horas.

Processo de Cominuição e Peneiramento

Após o processo de Secagem foi realizado o processo de Cominuição dos caroços de açaí em um moinho de facas, modelo TRAPP TRF 600. Logo em seguida, realizado o Peneiramento utilizando uma peneira de 18 MESH a fim de retirar o excesso de fibras do caroço de açaí.

Processo de Craqueamento Térmico

Os experimentos de Termoconversão foram realizados em um aparato experimental em escala de bancada (Figura 2) constituída de um reator de vidro borosilicato com capacidade de 100 ml, um forno encamisado com controle digital de tempo e temperatura e um sistema de troca térmica constituído por um condensador reto e um banho termostático com recirculação. Com o término do processo, pesaram-se as massas da fase aquosa, da fase orgânica e da fase sólida para o cálculo de rendimento do processo de acordo com a Equação 1.



Figura 1 – Aparato experimental de Craqueamento.

$$R = (M_f / M_i) \times 100 \quad (1)$$

Onde, R= rendimento; M_f = massa final; M_i = massa inicial.

Para a realização dos processos de Craqueamento foram utilizados aproximadamente 50 g de caroço de açaí cominuído e seco, pesados em uma balança semi analítica, após a pesagem programou-se o controlador de tempo e temperatura MODELO THERMA 90 DP 201 para os Experimentos de 400 e 450 °C.

Ativação Química do Biocarvão

Após o processo de Craqueamento realizou-se o processo de ativação química com 50 ml de solução de ácido clorídrico (HCl) 2,0 molar em amostras de 5 g de cada Biocarvão produzido. O processo de ativação foi realizado em uma célula de adsorção com agitação magnética de 500 rpm (MODELO METROHM 831 KF COULOMETER) a 25 °C, por um período de 2 horas. Com o término do processo as amostras foram filtradas e lavadas com 300 ml de água destilada. Após esse procedimento as amostras foram secas por um período de 24 horas em uma estufa térmica.

Ensaio de Adsorção

Para a obtenção das isotermas de adsorção dos materiais ativados e in natura, utilizou-se 20 mL das soluções aquosas padronizadas de ácido acético (CH_3COOH) como adsorvato em diferentes concentrações (1%, 2%, 5%, 10%, 25%, 50%) v/v, as quais permaneceram em contato com o material adsorvente ($\approx 0,2$ g), sob agitação de 300 rpm, por um período de 2 min. Após o tempo pré-estabelecido, as misturas foram filtradas para obtenção das alíquotas de adsorvato submetidas à Adsorção e em seguida procedeu-se com a análise de acidez pelo titulométrico com soluções padronizadas de hidróxido de sódio (NaOH) 1 M e 0,1 M para se obter a nova concentração de adsorvato. Para a obtenção das cinéticas de adsorção, utilizou-se 10 ml de adsorvato a 1% v/v em contato (sob agitação de 300 rpm) com o adsorvente ($\approx 0,1$ g) em diferentes intervalos de tempo (5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120, 180, 210 s). Decorridos os tempos, as misturas foram filtradas para obtenção das alíquotas de adsorvato submetidas à Adsorção e em seguida procedeu-se com a análise de acidez pelo titulométrico com solução padronizada de NaOH 0,05 M. Para a obtenção dos resultados desses ensaios foram utilizadas as Equações 1 e 2 listadas abaixo. A eficiência do processo foi determinada de acordo com a Equação 1. A quantidade adsorvida de íons COOH^- (q_e) expressa em (mg.g^{-1}), foi calculada de acordo com a Equação 2.

$$R = [(C_0 - C_e)/C_0] \times 100 \quad (1)$$

Onde: R é a remoção íons COOH^- em (%); C_0 é a concentração inicial de íons COOH^- na solução; C_e é a concentração de equilíbrio dos íons COOH^- após a adsorção.

$$q_e = [(C_0 - C_e)V/M] \times 100 \quad (2)$$

Onde: C_0 é a concentração inicial do íon COOH^- na solução; C_e é a concentração de equilíbrio dos íons COOH^- após a adsorção; V o volume de adsorvato (L); M a massa do bioadsorvente (g); q_e quantidade adsorvida por massa de adsorvente.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de caracterização microestrutural. A interação de um fino feixe de elétrons focalizado sobre a área ou o microvolume a ser analisado gera uma série de sinais que podem ser utilizados para caracterizar as propriedades da amostra. Com isso, foram capturadas imagens nas escalas de 200 μm e 100 μm . O equipamento utilizado foi o Hitachi modelo TM 3000 equipado com detector EDS (swift ED3000 x-ray).

Análises de BET

As estimativas da área superficial e distribuição do tamanho de poros das amostras foram realizadas em um analisador automatizado de área de superfície e porosidade MICROMERITICS, modelo TRISTAR II 3020 V 1.03, o qual utiliza a técnica de sorção de gás nitrogênio, conhecido como método B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller). O pré-tratamento das amostras foi realizado mediante aquecimento a vácuo em temperatura de 150 $^{\circ}\text{C}$, durante 2 horas. As análises utilizando o método BET foram realizadas pelo Laboratório de Catálises e Oleoquímica LCO/FQ/UFPA.

Resultados e Discussão

Processo de Craqueamento

De acordo com a Figura 2, tem-se como resultados do processo de Craqueamento em escala de laboratório: gases não condensáveis (a), queima desses gases (b), geração do bio-óleo e fase aquosa (c) e produção de biocarvão (d). A Tabela 1 demonstra os resultados obtidos durante o processo de Craqueamento em termos mássicos e de rendimento para cada produto.

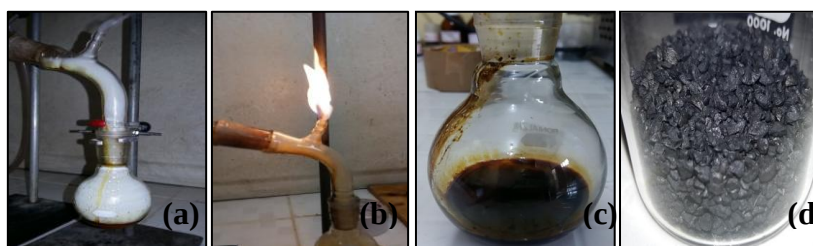


Figura 2 – Processo de Craqueamento.

Tabela 1- Dados resultantes dos processos de Craqueamento nas temperaturas de 400 e 450 $^{\circ}\text{C}$.

Dados de Processo	Exp. 400 $^{\circ}\text{C}$	η (%)	Exp. 450 $^{\circ}\text{C}$	η (%)
Massa de Biomassa (g)	50,15	--	50,21	--
Massa da Fase Aquosa (g)	7,74	15,43	3,58	7,13
Massa da Fase Bio-óleo (g)	17,7	35,30	22,94	45,69
Massa da Fase Biocarvão (g)	15,62	31,15	14,03	27,94
Massa da Fase Gás (g)	9,09	18,12	9,66	19,24

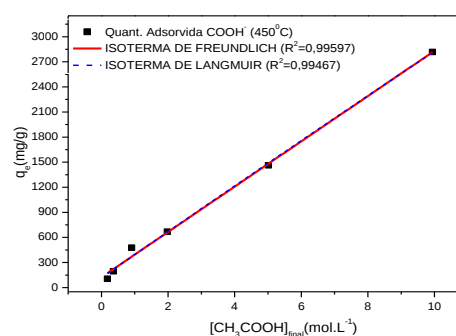
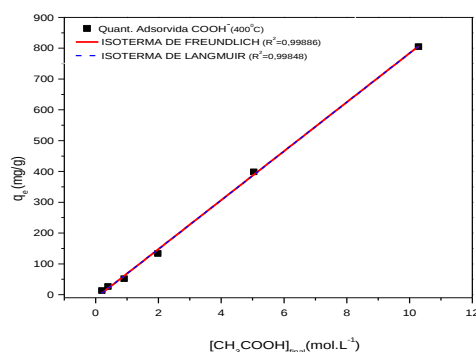
Como se pode observar nas tabelas acima, para o experimento realizado a temperatura de 400°C, obteve-se o rendimento de 31,15 % para o biocarvão e rendimento de bio-óleo de 35,30 %. Para o experimento realizado a 450°C obteve-se o rendimento de 27,94 % para o biocarvão e rendimento de bio-óleo de 45,69 %. Com isso, os resultados mostraram que o rendimento de Biocarvão diminui enquanto o rendimento de bio-óleo aumentou, devido ao aumento de temperatura de 50°C.

Processos de Adsorção em Soluções de Ácido Acético

As isotermas podem ser apresentadas por modelos na forma de equações que relacionam diretamente a massa adsorvida no adsorvente em função da concentração do adsorvato na fase líquida. Os principais modelos e mais representativos na maioria dos processos, são os modelos de Langmuir e Freundlich. A partir dos testes de realizados, foram obtidas as isotermas de equilíbrio que representam o dados experimentais para as amostras de Biocarvão 400 e 450°C (Figura 3) sem ativação química com HCl 2 M. A Tabela 2 apresenta os valores encontrados para as quantidades de CH_3COOH adsorvidas, eficiência do processo de adsorção.

Tabela 2 – Dados de Adsorção das Isotermas de Equilíbrio a 400 e 450 °C.

Biocarvão a 400 °C			Biocarvão a 450 °C		
Conc. Inicial de Adsorvato (mol/L)	Quant. Adsorvida (mg/g)	Eficiência do Processo (%)	Conc. Inicial de Adsorvato (mol/L)	Quant. Adsorvida (mg/g)	Eficiência do Processo (%)
10,42	804,90	1,32	9,94	2817,16	4,63
5,11	398,58	1,35	5,02	1461,47	4,80
2,02	133,50	1,14	1,98	667,51	5,49
0,91	51,83	0,98	0,91	477,11	8,35
0,40	26,16	1,13	0,35	194,35	8,57
0,20	13,41	1,12	0,18	104,15	9,09



Figuras 3 - Isotermas de adsorção de íons COOH^- pelo Biocarvão obtido a 400 e 450 °C.

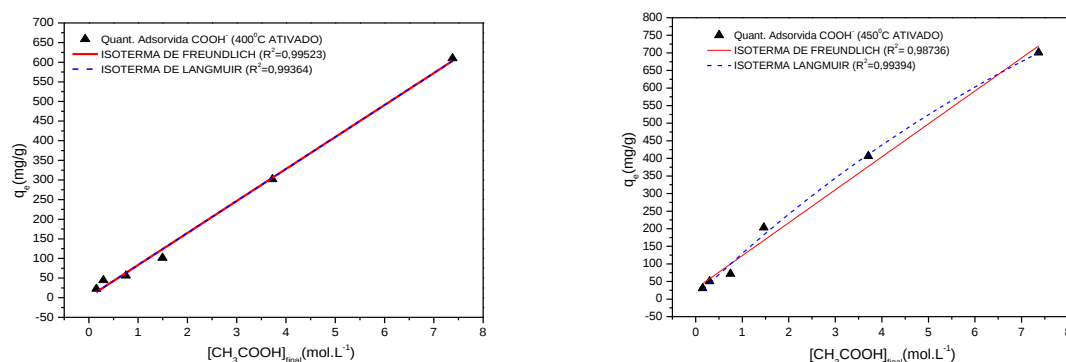
Com os resultados apresentados na Tabela 2, observa-se que a quantidade adsorvida e a eficiência do processo aumentam com o aumento da concentração inicial da solução de ácido acético. Analisando os coeficientes de correlação (R^2) obtidos nos modelos de Langmuir e Freundlich observou-se que os dados obtidos ajustaram-se bem aos modelos.

Para os testes de realizados com ativação química, foram obtidos os seguintes resultados listados na Tabela 3 para as isotermas de equilíbrio que representam o dados experimentais das amostras de Biocarvão a 400 e a 450°C (Figura 4) com ativação química com HCl 2 M.

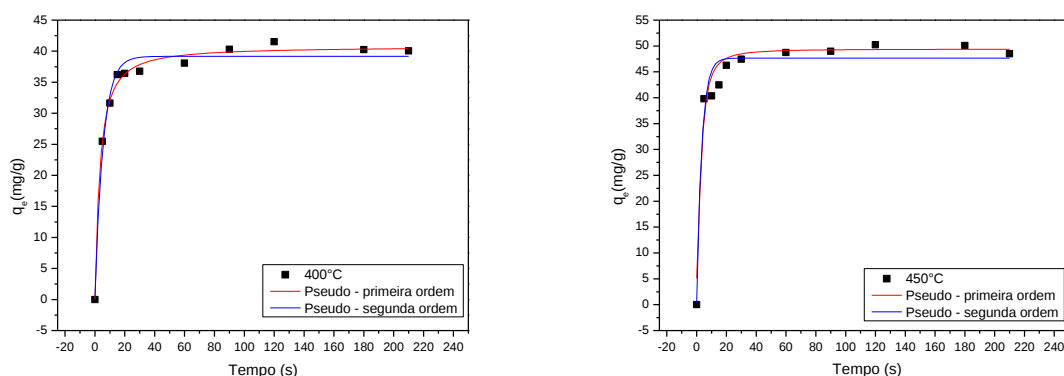
Tabela 3 – Dados de Isotermas de Equilíbrio com ativação química a 400 e 450 °C.

Biocarvão a 400 °C			Biocarvão a 450 °C		
Conc. Inicial de Adsorvato (mol/L)	Quantidade Adsorvida (mg/g)	Eficiência do Processo (%)	Conc. Inicial de Adsorvato (mol/L)	Quantidade Adsorvida (mg/g)	Eficiência do Processo (%)
7,38	609,75	1,36	7,36	700,91	1,59
3,72	301,87	1,35	3,71	406,50	1,80
1,50	101,62	1,12	1,46	203,25	2,27
0,75	56,38	1,24	0,75	71,86	1,59
0,30	44,66	2,48	0,30	50,82	2,79
0,15	22,55	2,41	0,15	30,80	3,33

Com os resultados descritos na Tabela 3, observa-se que a quantidade adsorvida e a eficiência do processo aumentam com o aumento da concentração inicial da solução de ácido acético. Analisando os coeficientes de correlação (R^2) obtidos nos modelos de Langmuir e Freundlich observou-se que os dados obtidos ajustaram-se bem aos modelos. Entretanto vale ressaltar que o Biocarvão a 450°C ativado quimicamente apresentou uma melhor tendência de equilíbrio para a isoterma de Langmuir.

Figuras 4 - Isotermas de adsorção de íons $COOH^-$ para os Biocarvões a 400 e 450 °C (ativado).

Os dados experimentais cinéticos e modelagem cinética do processo de adsorção do ácido acético são apresentados na Figura 5, para os experimentos em que foram utilizados Biocarvão a 400 e 450 °C, respectivamente, onde o coeficiente de correlação (R^2) foi igual a 0,97954 para a cinética de pseudo-primeira ordem e 0,99277 para a cinética de pseudo-segunda ordem no Experimento em que onde se utilizou Biocarvão pirolisado a 400 °C. Para o Experimento em que onde se utilizou Biocarvão pirolisado a 450 °C esses valores foram 0,95746 e 0,94784, respectivamente.

Figuras 5 - Cinéticas de adsorção de íons $COOH^-$ pelo Biocarvão obtido a 400 e 450 °C.

Observa-se nos gráficos acima, que os modelos cinéticos apresentaram um bom desempenho na representação dos dados experimentais. Este fato pode ser comprovado pelos valores dos coeficientes R^2 e pela proximidade dos valores de q experimental com os teóricos, indicando a aplicabilidade das equações cinéticas no processo de adsorção. Os modelos cinéticos não foram realizados para os biocarvões ativados quimicamente, devido apresentar tempos de saturação bastante reduzidos.

Resultados de MEV

Através do microscópio eletrônico de varredura, obteve-se registro em alta definição das amostras de caroço de açaí in natura e dos biocarvões obtidos com zooms entre 50x e 600x, notando-se uma variação na morfologia das amostras obtidas após o processo de craqueamento térmico (Figuras 6, 7 e 8).

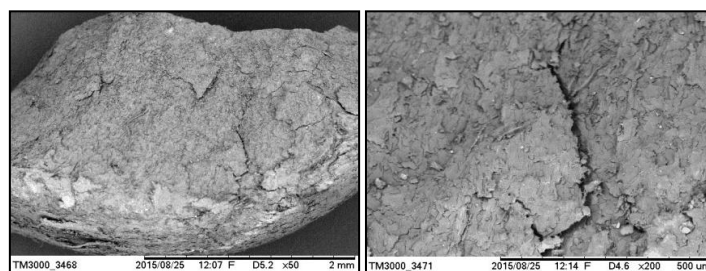


Figura 6-MEV da amostra de caroço in natura.

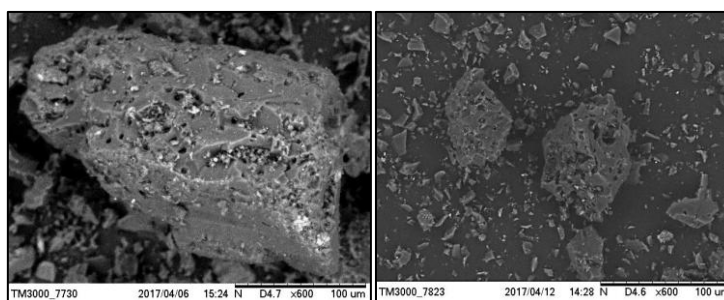


Figura 7 – MEV da amostra de Biocarvão a 400 e 450 °C.

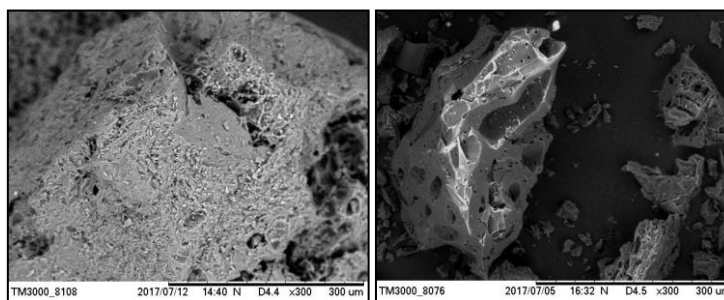


Figura 8 – MEV da amostra de Biocarvão a 400 e 450°C (ATIVADOS).

Com base nas imagens de MEV, nota-se uma influência na distribuição do tamanho das partículas nas amostras de Biocarvão decorrente a variação de temperatura da Craqueamento e do processo de ativação química realizado, pois percebe-se uma diminuição no número de poros e diâmetro de poros entre as amostras de Biocarvão investigadas. Além de uma alteração significativa na sua morfologia.

Resultados de BET

As análises realizadas pelo método de BET (Tabela 4) fornecem informações relacionadas à área superficial das amostras e caracterização de porosidade e confirmaram os resultados dos

experimentos de adsorção, pois aumento da porosidade e a variação de área de superfície alteraram os processos de adsorção das amostras pirolisadas a 400 e 450°C. Entretanto para as amostras ativadas, esse aumento da porosidade e de área de superfície com o aumento de 50°C não contribuíram positivamente para a adsorção, uma vez que a eficiência do processo diminuiu.

Tabela 4- Resultada de BET obtidos para as amostras de Biocarvão

Amostra	Área superficial (m ² /g)	Volume de poros (mm ³ /g)	Diâmetro de poro (nm)
400 °C	3,0596	0,263	0,36046
450 °C	3,9583	1,892	1,99096
400°C (ativado)	1,9004	0,145	0,29967
450 °C (ativado)	2,1244	1,583	1,87534

Conclusões

Diante dos resultados obtidos, conclui-se que o caroço de açaí apresentou bom potencial adsorvente, mostrando-se eficiente para a remoção de íons COOH⁻ presentes em soluções aquosas, podendo assim, ser considerado um promissor bioadsorvente, de baixo custo e de fácil processamento, o que o torna um bioadsorvente diferenciado. Assim podemos ratificar a potencial aplicação do biocarvão produzido, como adsorvente de ácidos orgânicos para a remediação de solos.

Referências Bibliográficas

BRUUN, S. S.; CLAUSON-KAAS, BOBUL'SKA, L.; THOMSEN, I. K. Carbon dioxide emissions from Biochar in soil: role of clay, microorganisms and carbonates. *European Journal of Soil Science*, 65:52-59, 2014.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2007). Produção da extração vegetal e da silvicultura: Acesso em: 07/06/2017. Disponível em: http://www.ibge.gov.br/servidor_arquivos_est/default.php?caminho=./pub/Prod.

NOVOTNY, E. H.; MAIA C. M. B. D. F.; CARVALHO M.T.D.M.; MADARI, B. E. Biocarvão: Pyrogenic Carbon for Agricultural. Critical Review. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 39:321–344, 2015.

SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; MELQUIZEDEQUE, B. A. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: Desafios tecnológicos para viabilizá-los. *Química nova*, v. 32, n. 3, pp. 768, 2009.