

## CAPTURA DE CO<sub>2</sub> EM CARVÕES ATIVADOS

Apresentado no

10º Congresso de Inovação, Ciência e Tecnologia do IFSP ou no 4º Congresso de Pós-Graduação do IFSP

27 e 28 de novembro de 2019- Sorocaba-SP, Brasil

**RESUMO:** A elevada preocupação com as questões ambientais recorrentes, em especial o aquecimento global, aderidos a busca concreta pela redução das emissões de gases de efeito estufa na atmosfera, tem alavancado a pesquisa e desenvolvimento de tecnologias que visam a captura e armazenamento de CO<sub>2</sub>. Materiais sólidos adsorventes estão sendo utilizados com o objetivo de adsorver gases poluentes. Um desses materiais é o carvão ativado com KOH advindo de biomassas como o bagaço da cana de açúcar. O objetivo deste trabalho foi analisar a capacidade de adsorção do CO<sub>2</sub> em carvões ativados advindos do bagaço da cana de açúcar. A captura do dióxido de carbono, foi realizado por termogravimetria, em um analisador termogravimétrico, obtendo as seguintes concentrações de adsorção do gás no adsorvente: 6,65; 35,49; 47,37; 39,34; 36,64 e 53,67 mg.g<sup>-1</sup> respectivamente para as amostras AS, B, CA1, CA2, CA3 e CA4.

**PALAVRAS-CHAVE:** Adsorção; biomassa; dióxido de carbono.

## CO<sub>2</sub> CAPTURE BY ACTIVATED CARBONS

**ABSTRACT:** High concern about recurrent environmental issues, in particular global warming, coupled with the concrete search of reducing greenhouse gas emissions into the atmosphere, has been taking research and development of technologies that capture and store CO<sub>2</sub>. Adsorbing solid materials are being used for the purpose of adsorbing polluting gases. One of these materials are KOH-activated carbon from biomass such as sugarcane bagasse. The aim of this work was to analyze the capacity of CO<sub>2</sub> adsorption in activated carbons from sugarcane bagasse. Carbon dioxide capture was performed by thermogravimetry in a thermogravimetric analyzer, obtaining the following adsorption gas concentrations in the adsorbent: 6.65; 35.49; 47.37; 39.34; 36.64 and 53.67 mg.g<sup>-1</sup> respectively for samples AS, B, CA1, CA2, CA3 and CA4.

**KEYWORDS:** Adsorption; biomass; carbon dioxide.

## INTRODUÇÃO

O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) é um gás de efeito estufa produzido em grande escala por atividades antrópicas, das quais são os principais expoentes das mudanças climáticas (CREAMER; GAO; ZHANG, 2014).

Na direção da redução dos gases de efeito estufa, é necessário diminuir a emissão do CO<sub>2</sub> advindo de atividades humanas. Entretanto, o CO<sub>2</sub> atmosférico é reversível, se as emissões forem reduzidas o suficiente, o grande desafio será pesquisas em materiais que visem a redução desse gás (YU; HUANG; TAN, 2012).

Diante desse contexto, a captura e armazenamento de gases de efeito estufa como o CO<sub>2</sub>, são um dos maiores desafios tecnológicos e ambientais nos tempos atuais. Dessa maneira, tecnologias que visem capturar esse gás têm recebido muita atenção, como a adsorção, uma das tecnologias mais viáveis na separação de gases, devido a fácil regeneração do adsorvente usado, baixo preço comparado a adsorventes sintéticos e abundância (FIUZA, et al., 2015; PLAZA, et al., 2010; SAXENA, et al., 2014).

O CO<sub>2</sub> é fortemente adsorvido em temperatura ambiente pelos microporos dos adsorventes sólidos, como zeolitas e carvões ativados, este último apresenta uma série de vantagens, como

insensibilidade a umidade, apresentam alta capacidade de adsorção em pressões atmosféricas, facilidade de regeneração, dentre outros (FIUZA, et al., 2015; CAGLAYAN; AKSOYLU, 2013).

Várias as biomassas estudadas para serem convertidas em carvão ativado, dentre as que se destacam, pode-se citar o bagaço da cana de açúcar, proveniente de resíduos agroindustriais.

## MATERIAL E MÉTODOS

A biomassa do bagaço de cana foi obtida através de vendedores locais e garapeiros. Após coletados, as amostras foram levadas para o laboratório de água e solos da Unesp Sorocaba onde foram desenvolvidas as etapas seguintes.

A coleta das amostras foi realizada em escala laboratorial. Os exemplares do bagaço da cana foram levados ao laboratório de águas e solos da Unesp Sorocaba e lavados com água corrente para remover impurezas e resíduos grosseiros nas amostras, após lavagem, as amostras foram secas em estufa Solab, modelo SL-100/42 a 105°C até peso constante (MORAIS; DE FREITAS ROSA; MARCONCINI, 2010).

Após atingir peso constante, as amostras foram trituradas e moídas no moinho de facas Wiley, MA048 – Marconi e passadas em peneiras Solotest, NBR # 48 (300 µm). Com o intuito de diminuir o tamanho das partículas e aumentar a superfície de contato, tornando a amostra mais homogênea.

Para a produção de biocarvão, em uma balança eletrônica analítica Quimis – 0500B210C, foram pesadas cerca de 0,6 g da biomassa seca e peneirada, essa quantidade de massa foi considerada a ideal para a produção de biocarvão por cadinhos, como elucidado em Maia (2016). As amostras foram dispostas em cadinhos de porcelana com tampa parcialmente aberta, na ausência parcial de oxigênio, para saída dos materiais mais voláteis e levadas ao forno Mufla Quimis – Q318S21.

A temperatura de pirólise foi de 350°C numa razão de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>, pois em temperaturas maiores, foi observado a formação de cinzas, que não interessaria para o estudo em questão. Após o processo de pirólise os biocarvões foram resfriados em dessecador e acondicionados em recipientes previamente higienizados e fechados, a amostra foi identificada como B.

Os carvões passaram inicialmente pelo processo de impregnação com o agente ativante KOH, depois foram levados a agitação em mesa agitadora Micropr modelo Q225M por 30 minutos, posteriormente foram filtrados a vácuo por meio da bomba a vácuo Tecnal, para serem alocados em estufa para secagem a 105°C.

O tempo de secagem foi elevado, cerca de 24h, para possibilitar o inchaço dos canais interiores da estrutura do bagaço da cana, permitindo um maior acesso ao agente ativante, que se evapora, forçando sua incorporação no interior da estrutura do precursor. Após tal processo, os carvões impregnados e secos foram levados a forno mufla para tratamento térmico em diferentes temperaturas: 350°C; 350°C com patamar de 2h, e 450°C, adotando o mesmo procedimentos e condições da pirólise anteriormente realizada.

Foi também impregnado uma amostra diretamente na biomassa seca, e seguido o mesmo processo, adotando a temperatura de 350°C de ativação. Após serem pirolisados, as amostras foram lavadas em água destilada a 6070°C para limpeza da superfície da área, e desobstrução de poros, para logo em seguida serem resfriadas a temperatura ambiente. Após tal procedimento, o pH das amostras foi corrigido e neutralizado utilizando uma solução de HCL 0,5M. Por fim as amostras foram filtradas a vácuo e levadas a estufa para secagem a 105°C. Após todo procedimento, as amostras foram coletadas e armazenadas em sacos plásticos devidamente vedados.

As amostras foram identificadas como: AS: Amostra seca, biomassa de cana (seca, in natura);  
• B: Biocarvão pirolisado da biomassa da cana a 350°C, sem impregnação; • CA1: Biocarvão impregnado com KOH na razão 2 e levado a tratamento térmico a 350°C; • CA2: Biocarvão impregnado com KOH na razão 2 e levado a tratamento térmico a 350°C por um patamar de 2h; • CA3: Biocarvão impregnado com KOH na razão 2 e levado a tratamento térmico a 450°C; • CA4: Amostra do bagaço de cana seca, impregnada na razão 2 e levada a tratamento térmico a 350°C.

A avaliação da capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> através dos adsorventes estudados, foi feita utilizando-se de um analisador termogravimétrico (TA Instruments TGA) modelo Q50. Cerca de 30 mg de adsorvente de cada amostra foram colocados no recipiente de amostras do TGA. O gás nitrogênio que entra no forno da câmara da balança flui direto através da amostra, que foi aquecida à

120°C, por uma hora. Ao final do experimento a amostra foi resfriada à 25°C, quando foi exposta a um fluxo de CO<sub>2</sub> de 50 mL.min<sup>-1</sup> durante 150 min.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas cinéticas de adsorção de CO<sub>2</sub> sobre as amostras AS, B, CA1, CA2, CA3 e CA4 nas temperaturas em estudo são apresentadas, na Figura 1.

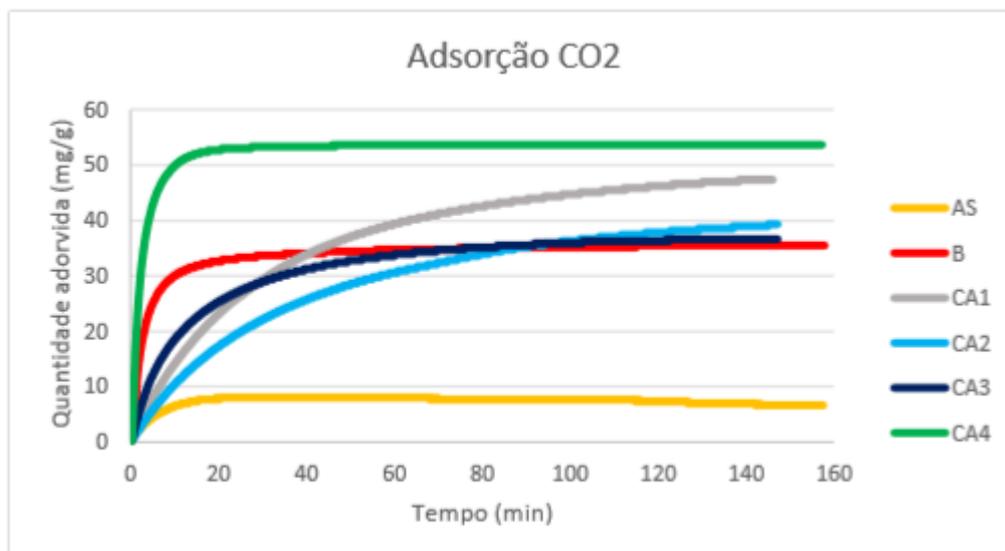


FIGURA 1. Cinética de adsorção de CO<sub>2</sub> na temperatura de 25°C para as amostras AS, B, CA1, CA2, CA3 e CA4.

Na Tabela 1 são apresentados os resultados referentes às características físicas das amostras estudadas.

TABELA 1. Características físicas das amostras estudadas.

Parâmetros	Amostras					
	AS	B	CA1	CA2	CA3	CA4
$q_{ad}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	6,65	35,49	47,37	39,34	36,64	53,67
$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	*	1,3173	0,0804	0,1833	0,3304	*
$V_{P,Ads}$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	*	0,010696	0,046230	0,043482	0,049838	*
$V_{P,Des}$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	*	0,015222	0,060243	0,053985	0,063309	*
$T_{p,Ads}$ (Å)	*	324,7983	22989,1244	9490,7060	6033,3190	0,060246
$T_{p,Des}$ (Å)	*	462,2199	29957,2104	11783,1967	7664,1250	0,079641
$M_{tp}$ (Å)	*	45548,667	745910,871	327402,760	181587,769	770,749

\*Serão feitas análises futuras para obtenção dos dados

Onde BET (SBET) corresponde a área superficial específica BET (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>); VP.Ads/VP.Des volume de poros nas etapas de adsorção/dessorção (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>); Tp.Ads/Tp.Des o tamanho de poros nas etapas de adsorção/dessorção (Å); Mtp a média do tamanho de partículas (Å) e Qad a quantidade máxima do gás adsorvido (mg.g<sup>-1</sup>). Como observado na Figura 1, a amostra do bagaço de caba seca,

AS, apresentou o menor valor pra adsorção, sendo de  $6,65 \text{ mg.g}^{-1}$ , valor esperado, pois se tratou do bagaço seco, sem nenhuma modificação química ou física.

O carvão sem ativação (B), apresentou um valor de adsorção interessante de  $35,49 \text{ mg.g}^{-1}$ . Os carvões ativados CA1, CA2, CA3 e CA4 apresentaram respectivamente valores de adsorção de  $\text{CO}_2$  de  $47,37$ ;  $39,34$ ;  $36,64$  e  $53,67 \text{ mg.g}^{-1}$ .

A amostra ativada diretamente, sem passar por pirólise antes da impregnação, foi a que apresentou maior valor de captura de  $\text{CO}_2$  ( $53,67 \text{ mg.g}^{-1}$ ). A área superficial BET dessa amostra será calculada futuramente, pois não houve amostras suficientes para análises. A amostra CA1 apresentou resultados interessantes de captura de  $\text{CO}_2$  ( $47,37 \text{ mg.g}^{-1}$ ), com área superficial de  $0,0804 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , enquanto que as outras amostras, B, D, e E apresentaram valores próximos de adsorção de  $\text{CO}_2$ ,  $35,49$ ;  $39,34$  e  $36,64 \text{ mg.g}^{-1}$  respectivamente.

A amostra B sem ativação apresentou área superficial de  $1,3173 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , valor superior as todas as outras amostras. Porém, se comparada aos valores de adsorção das amostras de carvão ativado, apresenta um valor inferior. A amostra C apresentou menor valor de área superficial e um valor superior de captura de  $\text{CO}_2$  do que as amostras B, CA2 e CA3, isso pode ser explicado pelo fato da maior interação e afinidade de grupos funcionais presentes nessa amostra com o  $\text{CO}_2$  (CREAMER et al., 2014; FIUZA, et al., 2015).

Foi possível notar que o agente ativante KOH provavelmente causou a diminuição da área superficial, pois os carvões ativados apresentaram valores inferiores de área superficial do que o carvão sem ativação, também pode-se notar que o aumento de temperatura e patamar, causaram uma elevação na área superficial, se comparada a amostra CA1, a qual não obteve patamar e temperatura reduzida comparada a amostra de CA3.

As capacidades de adsorção de  $\text{CO}_2$  encontradas são condizentes aos dados da literatura para outros materiais, particularmente adsorventes a base de carbono. Fiuza et al. (2015) encontrou capacidade de captura de  $\text{CO}_2$  de  $40 \text{ mg.g}^{-1}$  para biochar produzido a partir de torta de mamona, já Shafeeyan et al. (2010), estudou a adsorção do carvão ativado a base de casca de palma e encontrou uma captura de  $48 \text{ mg.g}^{-1}$  de  $\text{CO}_2$ .

Rashidi et al. (2013) estudou a captura de  $\text{CO}_2$  em carvão ativado preparado a partir da fibra de coco, obtendo o valor de  $80 \text{ mg.g}^{-1}$ . Por sua vez, Creamer et al. (2014), estudou a adsorção de  $\text{CO}_2$  em biochar de bagaço de cana sem ativação, encontrando um valor máximo de  $73,55 \text{ mg.g}^{-1}$ . Já Philippi (2015) estudou a adsorção de  $\text{CO}_2$  em polímeros sintéticos condensáveis (MOF), obtendo o valor de captura de  $5,7213 \text{ mg.g}^{-1}$ .

Foi observado, que com o aumento de temperatura e patamar, em relação a temperatura de  $350^\circ\text{C}$ , houve uma diminuição da adsorção, fato condizente com a literatura, conforme estudos de Fiuza et al. (2015). Esse comportamento em relação a temperatura, sugere um processo de adsorção física, exotérmico. Com relação ao tempo de adsorção, para a maioria das amostras, o tempo de 150 minutos foi suficiente para que atingissem o equilíbrio.

Com relação ao tamanho, volume dos poros e média do tamanho das partículas, o agente ativante provavelmente causou a elevação de todos esses parâmetros, porém, o volume de poros decresceu com o aumento de patamar e elevou-se com o aumento da temperatura. O tamanho de poro e de partícula, aumentaram significativamente com o agente ativante e diminuíram com presença de patamar e aumento de temperatura.

Destaque para a amostra CA4 a qual apresentou menores tamanhos de poros e partículas e foi a que adsorveu mais  $\text{CO}_2$ . Os poros podem ser classificados como mesoporos, pois apresentam volume de poro inferior a  $0,1 \text{ cm}^3.\text{g}$ . Com relação ao custo benefício de se fazer carvões ativados, seria necessário realizar estudos mais aprofundados de rentabilidade, análise de ciclo de vida e complementares.

## CONCLUSÕES

Os resultados revelaram que a amostra de carvão ativado CA4, ativada diretamente sobre a biomassa seca foi a que adsorveu maior quantidade de  $\text{CO}_2$ . Foi observado também que a amostra de carvão sem ativação, B, apresentou resultados de captura de  $\text{CO}_2$  muito próximo das amostras CA2 e CA3, relatando que o aumento patamar e temperatura respectivamente não contribuíram significativamente na adsorção do gás.

O processo térmico de pirólise e aumento de patamares, provavelmente causou um aumento na área superficial específica das amostras, mas o ativante químico, provavelmente causou uma redução da mesma. As amostras demonstraram valores satisfatórios com os dados da literatura para adsorção de CO<sub>2</sub> em carvão ativado.

## AGRADECIMENTOS

Agradecimentos a FAPESP pela bolsa, ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Unesp Sorocaba - ICTS, ao laboratório de carvão ativado da UFPB pelas análises, as técnicas do laboratório de solos da Unesp Sorocaba, e a todos que contribuíram significativamente.

## REFERÊNCIAS

CAGLAYAN, B. S.; AKSOYLU, A. E. CO<sub>2</sub> adsorption on chemically modified activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, v. 252-252, p. 19-28, 2013.

CREAMER, A. E.; GAO, B.; ZHANG, M. Carbon dioxide capture using biochar produced from sugarcane bagasse and hickory wood. *Chemical Engineering Journal*, v. 249, p. 174-179, 2014.

FIUZA, J. R. A.; NETO, R. M. J.; CORREIA, L. B.; ANDRADE, H. M. C. Preparation of granular activated carbons from yellow mombin fruit stones for CO<sub>2</sub> adsorption. *Journal of Environmental Economics and Management*, v. 161, p. 198-205, 2015.

MAIA, A. A. D. A biomassa Capsicum spp. como fonte de bioenergia e adsorção de metais, 2017. 140 f. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais) - Campus de Sorocaba, UNESP - Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2016.

MORAIS, J. P. S.; DE FREITAS ROSA, M.; MARCONCINI, J. M. Procedimentos para análise lignocelulósica. In: EMBRAPA ALGODÃO (Ed.). EMBRAPA Algodão. 1. ed. Campina Grande: [s.n.]. p. 54.

PHILIPPI, M. Síntese e caracterização de Metal-Organic-Framework (MOF) para uso na adsorção de CO<sub>2</sub>. 2017. 94 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS, 2017.

PLAZA, M. G.; GARCÍA, S.; RUBIERA, F.; PIS, J. J.; PEVIDA, C. Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with a commercial activated carbon: comparison of different regeneration strategies. *Chemical Engineering Journal*, v. 163, p. 41-47, 2010.

RASHIDI, N. A.; YUSUP, S.; HAMEED, B. H. Kinetic studies on carbon dioxide capture using lignocellulosic based activated carbon. *Energy*, v. 61, p. 440-446, 2013

SAXENA, R.; SINGH, V. K.; KUMAR, E. A. Carbon dioxide capture and sequestration by adsorption on activated carbon. *Energy Procedia*, v. 54, p. 320-329, 2014.

SHAFEEYAN, M. S.; DAUD, W. M. A. W.; HOUSHMAND, A.; ARAMI-NIYA, A. Ammonia modification of activated carbon to enhance carbon dioxide adsorption: effect of pre-oxidation. *Applied Surface Science*, v. 257, p. 3936–3942, 2010.

YU, C. H.; HUANG, C. H.; TAN, C. S. A review of CO<sub>2</sub> capture by absorption and adsorption. *Aerosol and Air Quality Research*, v. 12, p. 745-769, 2012.