



Universidade de Brasília
Instituto de Química
Programa de Pós-graduação

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE DISCOS DE CARBONOS ATIVADOS COM APLICAÇÃO NO ARMAZENAMENTO DE GÁS NATURAL

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Marlos Moreira dos Santos

Orientador: Prof. Dr. Marcos Juliano Prauchner

Brasília – 2006

Folha de aprovação

Alfim, como tudo passa,
Passou o bem que me deu...
Dom Quixote.

Agradecimentos

Aos colegas da Embrapa Cerrados pelo apoio fundamental à realização deste trabalho.

Ao Prof. Rodríguez-Reinoso da Universidade de Alicante (Espanha) pela disponibilização dos equipamentos necessários à obtenção das isotermas de adsorção.

À Betânia (Lapren) pelo apoio técnico.

Aos meus pais pelo constante apoio e incentivo.

Resumo

O Estado brasileiro tem como meta ampliar para cerca de 15% a participação do gás natural (GN) na matriz energética nacional até 2010. Entretanto, a expansão do emprego do GN enfrenta dificuldades relacionadas ao seu armazenamento e transporte para regiões não assistidas por gasodutos. Nas condições padrões de temperatura e pressão este combustível apresenta uma densidade de energia demasiadamente baixa (0,038 MJ/L). Já as formas comprimida e liquefeita requerem condições extremas de pressão ou temperatura (> 200 atm e -161 °C, respectivamente), o que torna os sistemas dispendiosos e pouco operacionais dependendo do nicho de aplicação. Dentro deste contexto, o emprego do gás natural adsorvido (GNA) sobre materiais microporosos tem se apresentado como uma interessante alternativa, pois permite armazenar o gás com densidades de energia relativamente elevadas em condições mais favoráveis (temperatura ambiente e pressões da ordem de 35 atm). O objetivo do presente trabalho é a preparação, a partir do bambu (*Dendrocalamus giganteus*), de discos de carbono ativados com aplicação no armazenamento de gás natural. Inicialmente realizou-se a impregnação do bambu com ácido fosfórico. A seguir, o material impregnado foi conformado na forma de discos através da prensagem a quente. Estes discos foram então tratados termicamente a 450 °C sob atmosfera inerte e posteriormente lavados com água para remoção do ácido. Adicionalmente, alguns discos ativados quimicamente foram submetidos a um tratamento térmico (600 °C) em atmosfera de CO₂ na tentativa de otimizar a estrutura porosa via ativação física. Os materiais obtidos foram caracterizados quanto à estrutura porosa (avaliadas através das isotermas de N₂ a -196 °C e CO₂ a 0 °C), densidade aparente e capacidade de adsorção de metano. O material com melhor performance apresentou uma capacidade de adsorção de metano de 102 v/v e foi obtido através da ativação química utilizando-se uma proporção fósforo/precursor de 0,34 g/g. No caso das tentativas de ativação com o CO₂, a elevada reatividade dos materiais de carbono, obtidos a partir do bambu, associada a restrições

difusionais do CO₂ nas condições de síntese impediram o desenvolvimento adicional da estrutura porosa. Por fim, realizou-se um estudo a respeito da densidade do metano adsorvido nos ultra e supermicroporos, sendo que os resultados obtidos puderam ser relacionados à performance dos materiais.

Palavras-chaves: Carbono ativado; Ativação química; Gás natural

Abstract

The Brazilian Government aims to enlarge the participation of natural gas (NG) in the national energetic matrix up to around 15% until 2010. However, the expansion of the employment of NG has faced difficulties related to gas storage and transportation to areas unattended by pipe-lines. In the standard conditions of the temperature and pressure the NG exhibit a too low energy density (0.038 MJ/L). In turn, the compressed and liquefied forms demand extreme conditions of temperature or pressure (> 200 atm and $-161\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectively), which makes the systems expensive and few operational depending on the application being considered. In this context, the use of NG as an adsorbed phase on microporous materials is an interesting alternative because it allows to store the gas with relatively high energy density at room temperature and pressures as low as 35 atm. The present work aims to prepare, from bamboo (*Dendrocalamus giganteus*), activated carbon discs for storing NG. Firstly, the precursor was impregnated with phosphoric acid and the impregnated material was conformed to the form of discs by hot pressing. Then, the discs were carbonized up to $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ and washed with water to remove the acid. As an attempt to optimize the porous structure of the chemically activated samples by physical activation, some discs were additionally submitted to a thermal treatment up to $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ under a CO_2 atmosphere. The generated materials were characterized in respect to their porous structures (assessed from their adsorption isotherms of N_2 at $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ and CO_2 at $0\text{ }^{\circ}\text{C}$) and measurements of apparent densities and methane adsorption capacities. The sample with the best performance, obtained by chemical activation with a ratio phosphorous/precursor of 0,34 g/g, presented a methane adsorption capacity of 102 v/v. In the case of the thermal treatments with CO_2 , the elevated reactivity of the carbons discs associated to diffusional problems of CO_2 in the synthesis conditions prevented any additional development of the porous structure. Finally, a study about the density of the adsorbed phase in the ultra and supermicropores has carried out, being that the results could be related to the performance of the materials. *Keywords:* Activated carbon; Chemical activation; Natural gas

Índice

Lista de Tabelas	x
Lista de Figuras	xi
1 Introdução	
1.1 A energia e as fontes energéticas no contexto mundial	1
1.2 O emprego do gás natural como fonte de energia	2
1.3 O gás natural no Brasil	3
1.4 A utilização do gás natural	3
1.4.1 O gás natural liquefeito	4
1.4.2 O gás natural comprimido	5
1.4.3 O gás natural adsorvido	5
1.5 Carbonos Ativados	8
1.5.1 Ativação física	10
1.5.2 Ativação química	10
1.5.2.1 Mecanismos de ativação química com H_3PO_4	11
1.5.3 Requisitos para um carbono ativado com aplicação no armazenamento de gás natural	19
1.6 Objetivos	20
1.7 O bambu e suas aplicações	20
1.8 Caracterização da morfologia de poros dos materiais de carbono ativados	
1.8.1 As isotermas de adsorção	21
1.8.2 Fundamentos teóricos da determinação da área superficial BET	22
1.8.3 Fundamentos teóricos da determinação do volume de microporos	23
1.9 Metodologia	25
2 Procedimento Experimental	
2.1 Materiais	27
2.2 Síntese dos discos de carbono ativados	27
2.2.1 Ativação química	27
2.2.2 Tratamento térmico em atmosfera de CO_2	28
2.3 Caracterização dos discos de carbono ativado	29

3 Resultados e Discussão	
3.1 Discos de carbono ativados quimicamente	
3.1.1 Preparação dos discos	30
3.1.2 Morfologia dos poros	31
3.1.3 Capacidade de adsorção de metano	37
3.2 Tratamento térmico em atmosfera de CO ₂ dos discos ativados quimicamente	
3.2.1 Preparação dos discos	38
3.2.2 Morfologia dos poros	40
3.2.3 Capacidade de adsorção de metano	44
3.3 Considerações gerais sobre os materiais obtidos	44
3.4 Densidade do metano adsorvido	45
4 Conclusão	53
5 Sugestões para futuros trabalhos	54
6 Referências Bibliográficas	55
Anexo – Histórico do grupo de pesquisa	58

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 Propriedades físicas do metano	4
Tabela 3.1 Caracterização dos discos de carbono ativados quimicamente	34
Tabela 3.2 Caracterização dos materiais obtidos através do tratamento térmico (600 °C) em atmosfera de CO ₂ dos discos de carbono obtidos via ativação química ($X_P = 0,22$) e carbonizados (850 °C)	43
Tabela 3.3 Caracterização dos discos de carbono ativados produzidos a partir de diferentes precursores	45

Lista de Figuras

Figura 1.1 Comparação da capacidade de adsorção de metano em um tanque de combustível preenchido com e sem material poroso (adsorvente)	7
Figura 1.2 Comparativo percentual entre a densidade de energia obtida para a gasolina e as diferentes maneiras de se armazenar metano	8
Figura 1.3 Representação esquemática da estrutura porosa para um carbono ativado	9
Figura 1.4 Componentes da madeira: celulose; hemicelulose e lignina	12
Figura 1.5 Mudanças dimensionais sofridas pelos carbonos produzidos a partir de madeiras de (I) carvalho branco e (II) álamo amarelo através da ativação química com H_3PO_4 (H_3PO_4 /madeira = 1,45 g/g) e do tratamento simplesmente térmico	12
Figura 1.6 Ligações éster fosfato responsáveis pela formação dos poros	14
Figura 1.7 Ligações éster polifosfato responsáveis pelo alargamento do tamanho dos poros	14
Figura 1.8. Mecanismo de formação da levoguclosona e como o H_3PO_4 impede que isto ocorra	15
Figura 1.9 Evolução do volume de microporos ($DR-N_2$), mesoporos ($BJH-N_2$) e total de poros (tomado como a soma de micro e mesoporos) em função da temperatura de carbonização para carbonos ativados obtidos a partir de madeira de álamo amarelo e carvalho branco (H_3PO_4 /madeira = 1,45 g/g; solução 28 %)	16
Figura 1.10 Evolução dos volumes de micro (V_{mi}) e mesoporos (V_{me}) e do rendimento em carbono em função de X_P para a ativação química com H_3PO_4 de caroço de pêssego	17
Figura 1.11 Seqüência de operações para a síntese dos discos de carbono ativado	26
Figura 2.1 Molde utilizado na conformação dos discos: (A) carga, (B) pino, (C) material impregnado – amostra –, (D) contra-pino, (E) corpo do molde e manta de aquecimento. A exceção de (C), todas as peças em aço-carbono	28
Figura 3.1 Efeito do tempo de secagem I	30
Figura 3.2 Efeito do tempo de secagem II	31
Figura 3.3 Isotermas de adsorção de N_2 dos discos de carbono ativados quimicamente utilizando diferentes valores de X_P	33
Figura 3.4 Isotermas de adsorção de CO_2 dos discos de carbono ativados quimicamente utilizando diferentes valores de X_P	33
Figura 3.5 Evolução do volume de microporos e da densidade aparente em função do X_P	36
Figura 3.6 Evolução da microporosidade por unidade de volume em função do X_P	36
Figura 3.7 Isotermas de adsorção de metano para os discos de carbono ativados quimicamente utilizando diferentes valores de X_P	37
Figura 3.8 Evolução da capacidade de adsorção de metano por unidade de massa e por unidade de volume para os discos de carbono ativados quimicamente	38

- Figura 3.9** Isotermas de adsorção de N₂ dos discos de carbono ativados quimicamente, posteriormente carbonizados (850 °C) e tratados termicamente (600 °C) em atmosfera de CO₂ por diferentes períodos de tempo 42
- Figura 3.10** Isotermas de adsorção de CO₂ dos discos de carbono ativados quimicamente, posteriormente carbonizados (850 °C) e tratados termicamente (600 °C) em atmosfera de CO₂ por diferentes períodos de tempo 42
- Figura 3.11** Isotermas de adsorção de metano para os discos de carbono ativados quimicamente ($X_P = 0,22$), posteriormente carbonizados (850 °C) e tratados termicamente (600 °C) com CO₂ por diferentes períodos de tempo 44
- Figura 3.12** Distribuição de tamanho de poros DFT dos materiais obtidos via (i) ativação química do bambu ($X_P = 0,34$), ativação química da casca de coco ($X_P = 0,24$) e (ii) ativação física da casca de coco (CO₂; 750 °C; 60 h) 46
- Figura 3.13** Curva da razão m_{CH_4}/V_{ult} em função de V_{sup}/V_{ult} para os discos de carbono ativados obtidos a partir do bambu 49
- Figura 3.14** Estimativa da densidade do metano adsorvido nos ultra e nos supermicroporos (a 35 atm) dos discos de carbono ativados química e fisicamente em função V_{sup}/V_{ult} . Em destaque, a amostra correspondente ao $X_P = 0,34$ 50
- Figura 3.15** Estimativa da densidade do metano adsorvido nos ultra e nos supermicroporos em função da pressão para os discos de carbono ativados quimicamente ($X_P = 0,34$) 51
- Figura 3.16** Estimativa da densidade do metano adsorvido nos ultra e nos supermicroporos em função da pressão para os discos obtidos por tratamento térmico (55h) em atmosfera de CO₂ dos discos ativados quimicamente ($X_P = 0,22$) e posteriormente carbonizados (850 °C) 52

1 INTRODUÇÃO

1.1 A energia e as fontes energéticas no contexto mundial

A energia, entendida como a capacidade de promover mudanças de estado, pode apresentar-se fisicamente de diversas formas, como por exemplo, na tração animal para o transporte ou no consumo de lenha para o cozimento de alimentos. No século XVIII, com a invenção das máquinas a vapor, as tradicionais fontes de energia como a força muscular e a madeira perderam gradativamente espaço para o carvão mineral, principal fonte de energia dos parques industriais. No entanto, desde o início do século XIX, as descobertas de imensas reservas e o progresso técnico-científico, em particular nas áreas de refino e desenvolvimento de motores à combustão, proporcionaram ao petróleo o papel de principal combustível do mundo contemporâneo.

Nas últimas décadas a demanda por petróleo tem aumentado pronunciadamente em decorrência do forte crescimento econômico mundial. Isto, somado à intensificação de conflitos em regiões produtoras, têm contribuído para a crescente alta no preço do barril, cenário este que deve se intensificar nos próximos anos. Outro problema verificado atualmente no setor energético diz respeito ao fato de que, dado o elevado consumo de petróleo, estima-se que as reservas provadas deste insumo em termos mundiais equivalem hoje a cerca de apenas 40 anos de produção se mantida a demanda atual. Para os países membros da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE), a estimativa é de 10 anos e, para o Brasil, cerca de 20 anos.¹ Dentro deste contexto, vários países têm investido em pesquisas para desenvolver fontes alternativas de energia, de maneira a diversificar a matriz energética e, conseqüentemente, diminuir a dependência do petróleo. Dentro deste contexto é válido destacar que o Brasil tem apresentado projetos importantes, podendo-se destacar a utilização da biomassa (produção de álcool e biodiesel) e do gás natural.

1.2 O emprego do gás natural como fonte de energia

O gás natural (GN) é um combustível fóssil encontrado em rochas porosas do subsolo, podendo estar associado ou não ao petróleo. Sua ocorrência está distribuída de modo irregular pelo planeta. A composição exata pode variar em função da localização geográfica, mas de um modo geral, o componente majoritário (mais de 90%) é o gás metano, apresentando também cerca de 5% de etano e ainda pequenas proporções de propano e gases inorgânicos.²

Embora fosse conhecido desde a antiguidade, somente no final do século XIX o GN começou a ser utilizado em maior escala na Europa, consolidando-se como importante combustível na matriz energética do planeta após a Segunda Guerra Mundial. Em 2002, tal combustível fóssil já representava cerca de 21,2% de todas as fontes energéticas utilizadas no planeta.^{1,2}

O GN possui diversas aplicações, podendo ser utilizado como combustível para fornecimento de calor, geração de eletricidade e de força motriz. Na área de transportes, é utilizado como substituto do óleo diesel, álcool ou gasolina. Em nível mundial, dados da Associação Internacional de Veículos a Gás Natural apontam para a existência de cerca de 4,7 milhões de veículos movidos GN.³ Como vantagens do emprego do GN como combustível veicular destacam-se o seu menor custo e a sua reduzida emissão de poluentes. Comparando-se com a gasolina, por exemplo, esta redução pode chegar a:

- até 100% para toxinas, tais como benzeno;
- mais de 92% para compostos orgânicos formadores de fumaça;
- cerca de 83% para SO₂;
- cerca de 40% para CO;
- cerca de 10% para NO.

Além disso, o emprego do gás natural proporciona uma redução de cerca de 90% na emissão de materiais particulados se comparado ao óleo diesel.

1.3 O gás natural no Brasil

Na década de 80, com a exploração da Bacia de Campos, no estado do Rio de Janeiro, o país entrou de fato na era do gás natural. Disponível por meio de uma rede de gasodutos em franca expansão e pela descoberta de novas reservas, o GN tem conquistado um espaço cada vez mais relevante na matriz energética brasileira. Dados do Anuário Estatístico do Ministério das Minas e Energia (MME) demonstram o crescente consumo desde 1989, sendo que em 2004 o GN representou cerca de 8,6% da energia utilizada no Brasil. Desta parcela, os setores com maior consumo são o industrial, elétrico e de transportes.¹ A saber, este último setor apresentou crescimento considerável, tendo o país a segunda maior frota automobilística movida por este tipo de combustível.³

O Estado brasileiro tem como meta ampliar para cerca de 15% a participação do GN na matriz energética nacional até o ano de 2010. Atualmente, o gasoduto Bolívia-Brasil fornece a maior parte do gás consumido no país. Entretanto, está em curso na Bolívia, no ano de 2006, uma reavaliação de todos os contratos para exploração dos recursos naturais daquele país, incluindo o GN. Deste modo, para minimizar um possível problema de fornecimento ou mesmo um aumento significativo no custo do gás importado da Bolívia, são crescentes os investimentos na descoberta de novas reservas no Brasil e na capacitação para exploração daquelas já conhecidas. No âmbito do MME foram criados programas de fortalecimento da indústria do GN, além de incentivos ao uso desta fonte alternativa de energia. A Petrobrás também mantém um programa para viabilizar soluções tecnológicas visando expandir o uso do GN.^{4,5}

1.4 A utilização do gás natural

Nas condições padrões de temperatura e pressão (25 °C e 1 atm), o GN é um gás e, conseqüentemente, a massa do mesmo contida em um reservatório de determinado volume é muito inferior à massa de um combustível líquido ou sólido que este mesmo reservatório comportaria. Em outras palavras, a densidade energética do GN é muito reduzida. Fazendo-se uma comparação com a gasolina, por exemplo, um veículo hipotético com o tanque cheio de GN

poderia percorrer apenas 0,12% da distância que o faria com o tanque repleto de gasolina. Assim, a viabilidade do emprego desta fonte energética, em especial no setor de transportes, depende da capacidade de se armazenar o combustível em densidades de energia adequadas.^{6,7}

1.4.1 O gás natural liquefeito

Uma forma de elevar a densidade de energia do GN é torná-lo líquido, isto é, gás natural liquefeito (GNL). Entretanto, devido à baixa temperatura crítica do metano (ver Tabela 1.1) o GN não pode ser liquefeito à temperatura ambiente, como ocorre com o gás de cozinha, cujo principal componente é o butano (C_4H_{10}). O GNL é usualmente armazenado a $-161\text{ }^\circ\text{C}$ em um tanque criogênico, a pressão de 1 atm. Nestas condições, o GNL tem uma densidade de energia de 23 MJ/L, em torno de 600 vezes maior do que a do GN nas condições padrões e 66% do valor correspondente à gasolina. Todavia, o uso do GNL apresenta alguns inconvenientes: i) seu aquecimento leva, inevitavelmente, a um aumento da pressão dentro do tanque, o que incorre em riscos, por exemplo, durante o estacionamento prolongado de um veículo; ii) o tipo de reservatório necessário e o processo de reabastecimento são relativamente caros e impróprios para grande parte das aplicações, como por exemplo, para o emprego veicular.^{6,7} Todavia, a forma liquefeita é bastante utilizada no transporte do gás natural (sistemas em larga escala) e, em algumas regiões dos Estados Unidos, existem frotas de caminhões movidos a GNL. Nestes casos, o grande volume transportado ou o consumo elevado e bastante regular acaba compensando os investimentos realizados.

Tabela 1.1 Propriedades físicas do metano.

massa molar (g/mol)	Ponto de ebulição ($^\circ\text{C}$)	Temperatura crítica ($^\circ\text{C}$)	Pressão crítica (MPa)	Densidade crítica (g/cm^3)
16,04	-161	-82	4,6	0,16

1.4.2 O gás natural comprimido

O uso do gás natural na forma comprimida (GNC) é outra alternativa empregada para contornar o problema da baixa densidade de energia. Dados da Associação Internacional de Veículos a Gás Natural apontam, no Brasil, a existência de cerca de 1,1 milhão de automóveis movidos a este combustível.³ Para isto, o GN é armazenado como um fluido supercrítico a temperatura ambiente e pressões da ordem de 200-250 atm. A 200 atm tem-se uma densidade energética em torno de 8,8 MJ/L, cerca de 25% do valor para a gasolina, mas 230 vezes maior do que a obtida para o GN nas condições padrões.

Entretanto, o uso do GNC apresenta algumas limitações. Em primeiro lugar, os tanques de armazenamento necessitam suportar altas pressões e, desta forma, possuem geometria restrita (somente podem ser cilíndricos ou esféricos) e peso elevado (aproximadamente 1 kg de metal para cada litro de gás armazenado), o que se torna um empecilho principalmente em se tratando do uso em automóveis. Neste ponto há de se destacar o recente desenvolvimento e emprego de novos materiais (compósitos) na confecção dos tanques, o que tem possibilitado reduções no peso dos mesmos, em que pese o custo mais elevado. Além da questão do peso, há de destacar que, para atingir-se pressões elevadas, maiores do que 207 atm, necessita-se de um dispendioso processo de compressão em múltiplas etapas. Estas dificuldades apresentam-se como desafios lançados atualmente nas pesquisas da área de armazenamento de GN.^{6,7}

1.4.3 O gás natural adsorvido

Nos últimos anos, o uso do gás natural na forma adsorvida vem sendo investigado como uma alternativa para contornar os problemas relacionados ao armazenamento do mesmo. Os estudos apontam que a utilização do gás natural adsorvido (GNA) possibilita armazenar o gás com densidade relativamente elevada sob pressões da ordem de 35-40 atm à temperatura ambiente. O GNA poderá vir a ser utilizado tanto para o transporte do gás, para

regiões não assistidas por gasodutos, ou em outras aplicações tais como combustível veicular, industrial ou comercial.

É chamado adsorção o processo de retenção de moléculas de um gás ou de um soluto em solução (adsorvato) sobre a superfície de um sólido (adsorvente). A adsorção pode ser física, quando as interações entre adsorvato e adsorvente são de natureza dispersiva (predominam as forças de van der Waals), ou química, quando são estabelecidas entre adsorvente e adsorvato interações com energias da ordem de ligações químicas. No caso particular do armazenamento de gases é necessário que a adsorção seja puramente física, pois somente assim tem-se um processo completamente reversível. Isto é necessário para que o gás adsorvido possa, modificadas as condições do sistema, ser dessorvido e, assim, utilizado para o devido fim. Na maioria das vezes esta alteração de condições envolve simplesmente a redução da pressão até o valor de 1 atm (pressão ambiente), embora não sejam descartados, por exemplo, o emprego de uma descarga elétrica ou de um aumento de temperatura para maximizar a dessorção do adsorvato.

Em artigo de revisão, Lozano-Catelló *et al.*⁶ afirmam que o primeiro registro de patente de um sistema completo para veículos GNA, envolvendo os equipamentos e procedimentos para reabastecimento, bem como as técnicas de produção dos adsorventes que estão contidos nos respectivos tanques de combustível, data de 1950. Entretanto, trata-se ainda de uma área ativa de pesquisa o desenvolvimento de um adsorvente adequado que, entre outras características, maximize a densidade de energia do gás adsorvido bem como seja de custo reduzido para o usuário. Entre os diversos sólidos porosos investigados para o propósito em questão encontram-se as zeólitas, os nanotubos de carbono, as estruturas metal-orgânicas e os carbonos ativados, sendo que os melhores resultados têm sido verificados para os carbonos ativados.⁶⁻¹⁰

A Figura 1.1 ilustra o aumento da capacidade de armazenamento de metano em um tanque preenchido com determinado carbono ativado em comparação a este mesmo tanque sem o adsorvente. Dependendo da pressão, a

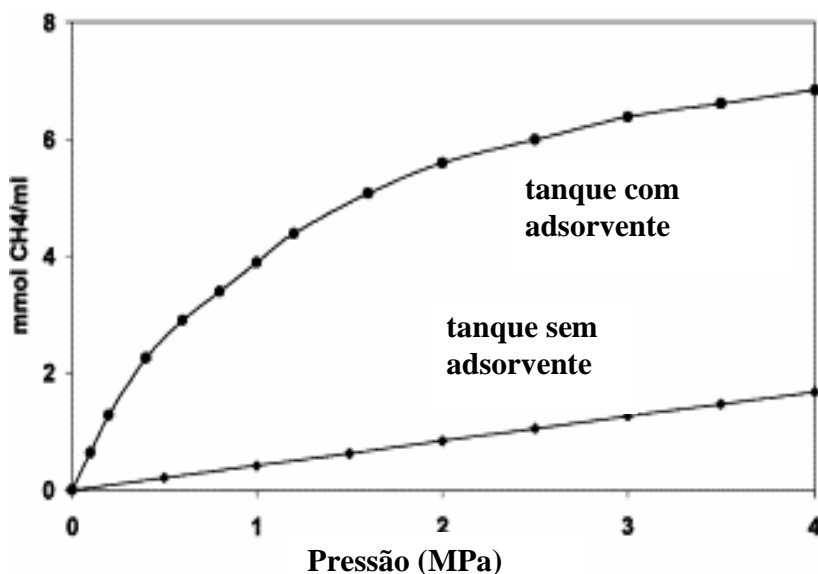


Figura 1.1 Comparação da capacidade de adsorção de metano em um tanque de combustível preenchido com e sem material poroso (adsorvente). Baseado na Ref. 6.

capacidade de armazenamento de metano é aumentada cerca de dez vezes devido à presença do carbono ativado.

Já a Figura 1.2 traz um comparativo entre a densidade de energia da gasolina e as obtidas através das diferentes maneiras de se armazenar gás natural. Estima-se que um tanque com GNA possa armazenar até cerca de 23,4% da energia correspondente a este mesmo tanque repleto de gasolina. Este valor seria similar aos cerca de 25% atingidos por um tanque de GNC, o que demonstra o potencial de se armazenar o gás na forma adsorvida. Vale a pena destacar que a menor pressão utilizada em um tanque com GNA representa importantes vantagens em comparação ao GNC, pois elimina as restrições de geometria do tanque e o processo de carga envolvido é mais simples. No caso particular do transporte (gasoduto móvel), onde grandes quantidades de gás são envolvidas, o GNA possibilita o uso de um cilindro único, de grandes dimensões, ao invés de vários cilindros de tamanho menor, como ocorre no transporte do GNC. Além da redução do peso total, o emprego de um cilindro único proporciona a eliminação do “volume morto” existente entre diferentes cilindros.

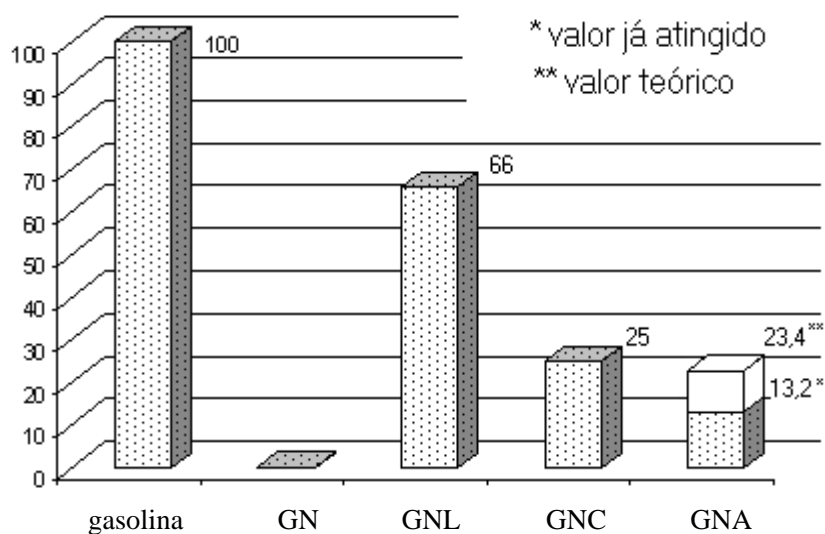


Figura 1.2 Comparativo percentual entre a densidade de energia obtida para a gasolina e as diferentes maneiras de se armazenar metano. GN (25 °C, 1atm), GNL (-161 °C, 1atm), GNC (25 °C, 200 atm) e GNA (25 °C, 35 atm). Baseado na Ref. 6.

1.5 Carbonos ativados

Os carbonos ativados apresentam estrutura porosa bem desenvolvida e, conseqüentemente, elevadas áreas superficiais e capacidades de adsorção. Por esta razão, são largamente empregados na remoção de poluentes em efluentes industriais, no tratamento de águas, na recuperação e purificação de solventes, como catalisadores, suportes para catalisadores, etc.¹¹ Aplicações mais recentes englobam a separação de misturas de gases (peneiras moleculares) e o armazenamento de gases (hidrogênio e gás natural) em células combustíveis.¹²⁻¹⁴

Um material de carbono ativado apresenta poros de dimensões variadas, ou seja, uma distribuição de tamanho de poros. Os termos diâmetro, largura ou tamanho de poro são freqüentemente utilizados e podem ser entendidos como a menor dimensão do poro, ou seja, aquela que atua como limite para a penetração do adsorvato. De acordo com a classificação da IUPAC, os poros em um carbono ativado são divididos, de acordo com o diâmetro (d), em macroporos ($d > 50$ nm), mesoporos ($2,0$ nm $< d < 50$ nm) e microporos ($d < 2,0$ nm). Os microporos são ainda subdivididos em ultramicroporos ($d < 0,7$ nm) e supermicroporos ($0,7$ nm $< d < 2,0$ nm). A maior contribuição para a área superfí-

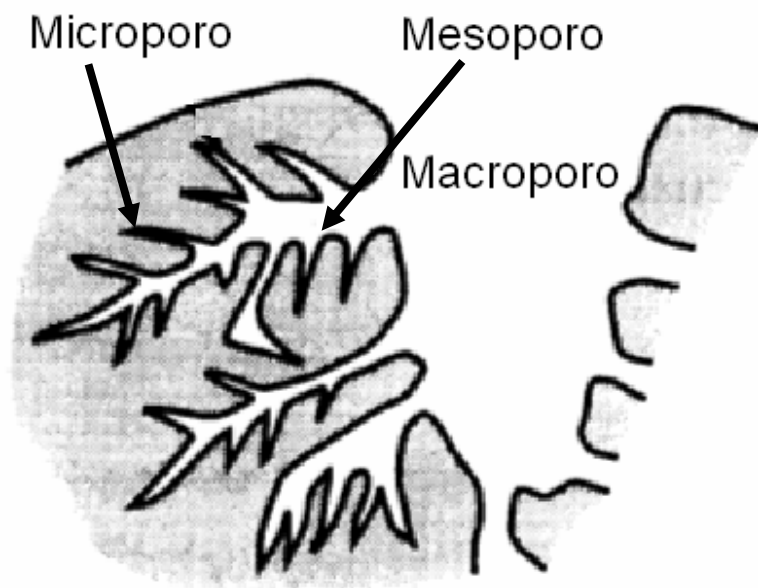


Figura 1.3 Representação esquemática da estrutura porosa para um carbono ativado.

al de um material de carbono ativado convencional advém de seus microporos, de maneira que a maior parte da adsorção (> 80%) ocorre no interior destes, desde, é claro, que as dimensões do adsorvato não sejam maiores do que a dos poros. A presença de pequenas proporções de mesoporos e macroporos, por sua vez, são importantes por facilitar o acesso do adsorvato até os microporos.^{11,12} A Figura 1.3 apresenta uma representação esquemática da estrutura porosa para um carbono ativado.

As propriedades adsorptivas de um carbono ativado dependem de seu volume de poros, da composição química da superfície e também da distribuição de tamanho dos poros. Estas características, por sua vez, variam de acordo com a matéria-prima utilizada (precursor) e com o tipo e perfil do processo de ativação.¹² Na seqüência são descritos os dois principais tipos de ativação existentes, as ativações física e química.

1.5.1 Ativação física

A ativação física se dá através de tratamento térmico, a temperaturas da ordem de 750-900 °C, de um material de carbono em presença de gases parcialmente oxidantes (agentes de ativação) tais como vapor d'água superaquecido e CO₂. O material de carbono pode ser obtido através do tratamento térmico, sob atmosfera inerte, de precursores ricos em carbono tais como derivados de biomassa (madeiras, cascas, caroços, etc), carvões, piches, polímeros, resinas, etc. O material carbonizado já possui uma estrutura porosa primária, porém pouco desenvolvida (poros de dimensões muito pequenas) e parcialmente bloqueada. Durante a ativação, os gases ativadores ocasionam então a desobstrução dos poros e a corrosão das extremidades dos cristalitos de carbono (átomos com elétrons de valência desemparelhados e/ou heteroátomos), criando assim novos poros e aumentando o volume dos já existentes. As reações envolvidas são:

- H₂O



- CO₂



O oxigênio não é adequado como agente ativador porque, ao contrário do CO₂ e do vapor d'água, apresenta uma reação fortemente exotérmica com o carbono (oxidante muito intenso) e, por este motivo, o processo é difícil de ser controlado, levando a uma degradação excessiva e a uma estrutura porosa pouco favorável.

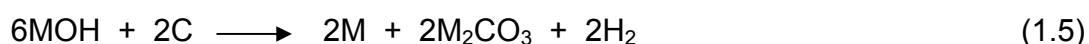


1.5.2 Ativação química

Na ativação química, um precursor ligninocelulósico é misturado diretamente com o agente ativador (reagente químico) ou impregnado com uma

solução aquosa deste. A mistura é submetida então a um tratamento térmico (as temperaturas variam de 400 a 600 °C) em atmosfera inerte e, posteriormente, o material carbonizado é lavado para remoção do agente químico. Os principais agentes ativadores empregados são o ácido fosfórico e o cloreto de zinco. Uma diferença bastante importante é que, ao contrário do que ocorre na ativação física, durante a ativação química o agente ativador atua sobre a estrutura do precursor durante a própria carbonização, não sendo possível separar estas duas etapas. Visto a peculiaridade dos mecanismos e a importância da ativação química com ácido fosfórico dentro do presente trabalho, este assunto será discutido detalhadamente na próxima seção, 1.5.2.1.

Um outro método bastante utilizado na produção dos carbonos ativados é a ativação com hidróxidos metálicos (KOH e o NaOH). Usualmente este método é classificado como ativação química, classificação a qual pode-se considerar, entretanto, no mínimo questionável. No mecanismo envolvido, o hidróxido reage com os átomos de carbono do material:



Em temperaturas mais elevadas o carbonato formado se decompõe para formar o respectivo óxido e CO₂, o qual reage então com o material de carbono, causando uma ativação física adicional (ver equação 1.3). Além disso, o óxido formado reage também com o material de carbono para formar a espécie metálica correspondente e CO.

Portanto, o hidróxido metálico atua sempre sobre os átomos do material de carbono. Prova disto é que, muitas vezes, o hidróxido é misturado ao material já carbonizado.^{15,16} Isto, no nosso entender, caracteriza uma ativação física.

1.5.2.1 Mecanismos da ativação química com H₃PO₄

A presença do H₃PO₄ impregnado em precursores ligninocelulosico altera significativamente o processo de carbonização dos mesmos. Um primeiro efeito é o de atacar, mesmo a temperaturas inferiores a 100 °C, os componentes

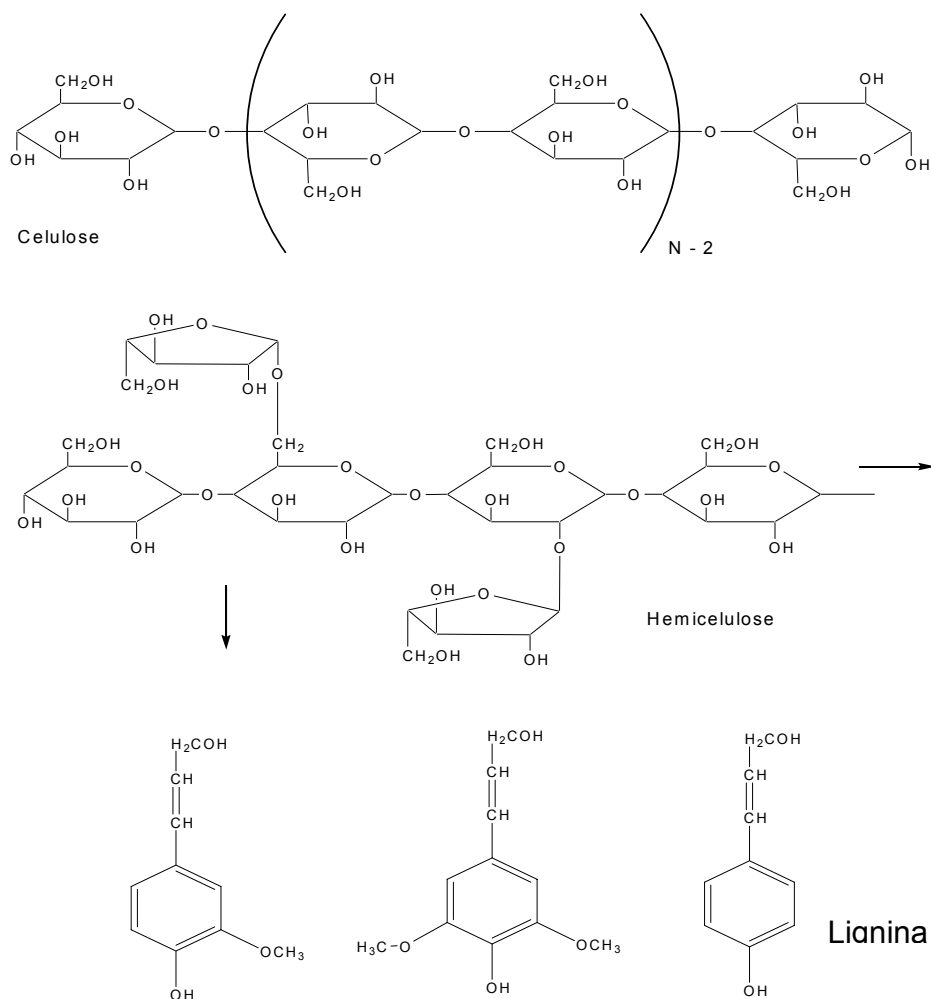


Figura 1.4 Componentes da madeira: celulose; hemicelulose e lignina.

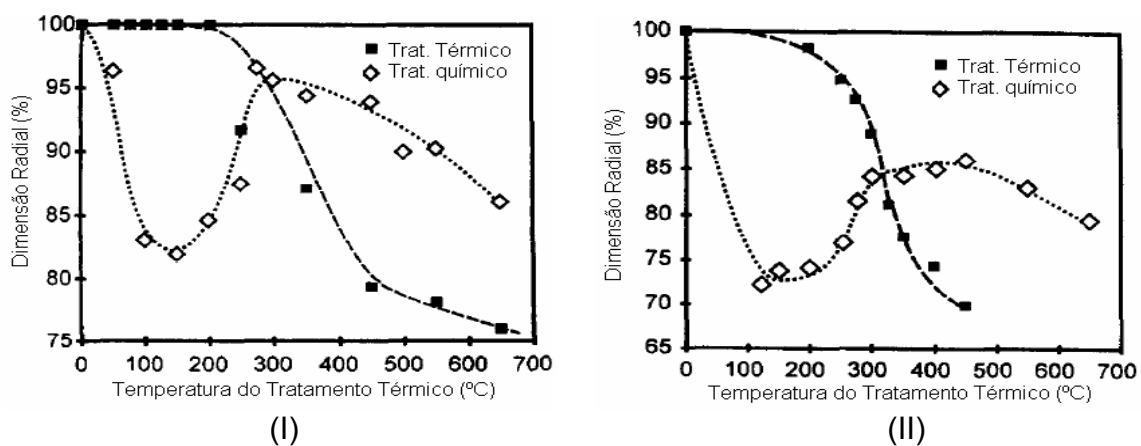


Figura 1.5 Mudanças dimensionais sofridas pelos carbonos produzidos a partir de madeiras de (I) carvalho branco e (II) álamo amarelo através da ativação química com H_3PO_4 (H_3PO_4 /madeira = 1,45 g/g) e do tratamento simplesmente térmico. Fonte: Adaptado da Ref. 17.

da madeira (Figura 1.4), principalmente os amorfos que são menos resistentes (lignina e hemicelulose), através de uma série de reações de hidrólise, desidratação, quebra de ligações aril-éter na lignina, etc. Estas reações levam a uma diminuição da massa molar do material (despolimerização), o qual passa a apresentar então uma certa plasticidade. Paralelamente, a mobilidade adquirida pelos componentes mais intensamente atacados faz com que estes possam migrar para dentro de células anteriormente vazias o que, em conjunto com a liberação de gases e voláteis produzidos pelas reações, ocasionam uma contração inicial do material a temperaturas de até 150 °C (Figura 1.5).¹⁷

A partir de 150 °C o H_3PO_4 é capaz de combinar-se com grupos hidroxila dos componentes orgânicos da madeira para formar ligações cruzadas na forma de ésteres fosfatos (Figura 1.6). A inserção destas ligações separa e afasta as cadeias orgânicas, ocasionando então uma dilatação da estrutura (Figura 1.6). Um efeito interessante citado por Jagtoyen e Derbyshire¹⁷ é que um aumento da temperatura favorece a polimerização dos grupos fosfato, sendo que a ocorrência de ligações ésteres polifosfatos (Figura 1.7) seria responsável pela obtenção de uma distribuição mais ampla de tamanho de poros. Se o material carbonizado é posteriormente lavado, a grande afinidade dos grupos fosfatos com a água leva rapidamente à remoção das ligações ésteres cruzadas através da hidrólise das mesmas e, desta maneira, espaços vazios são deixados na estrutura, os quais correspondem à formação da estrutura porosa.

É válido destacar que a carbonização em presença do ácido aumenta o rendimento em carbono em comparação ao processo simplesmente térmico.¹⁷⁻¹⁹ Isto ocorre porque o ácido acelera o processo de carbonização (degradação e posterior reorganização do material), de forma que este se passa a temperaturas mais baixas que para processo de carbonização sem a presença do ácido, as quais contribuem para uma menor liberação dos voláteis inicialmente formados e sua conseqüente retenção na fase sólida. Além disso, os grupos fosfatos inibem a degradação da celulose para formação da levoguclosona (Figura 1.8).¹⁷

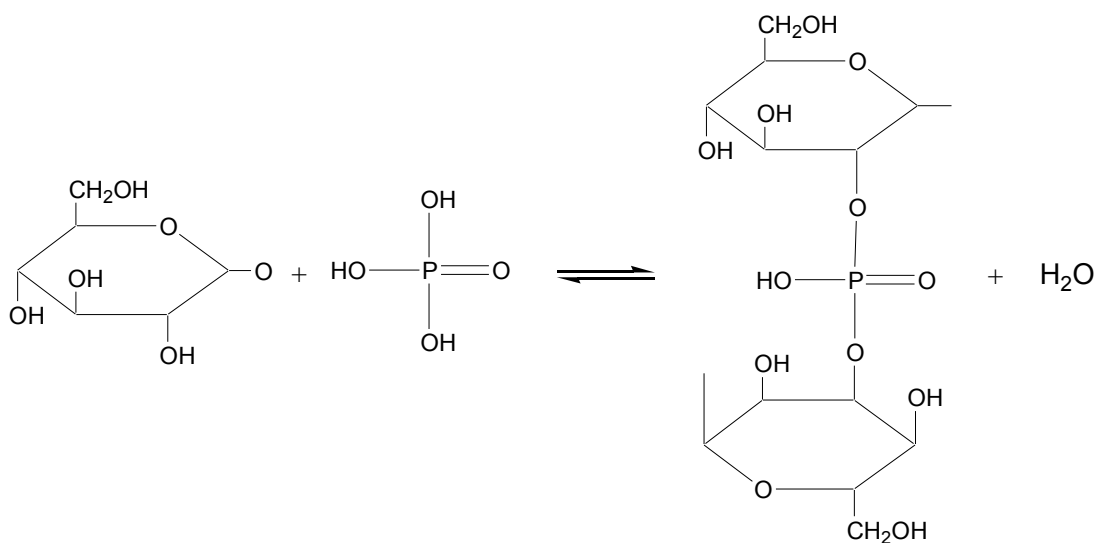


Figura 1.6 Ligações éster fosfato responsáveis pela formação dos poros. Fonte: Ref. 17.

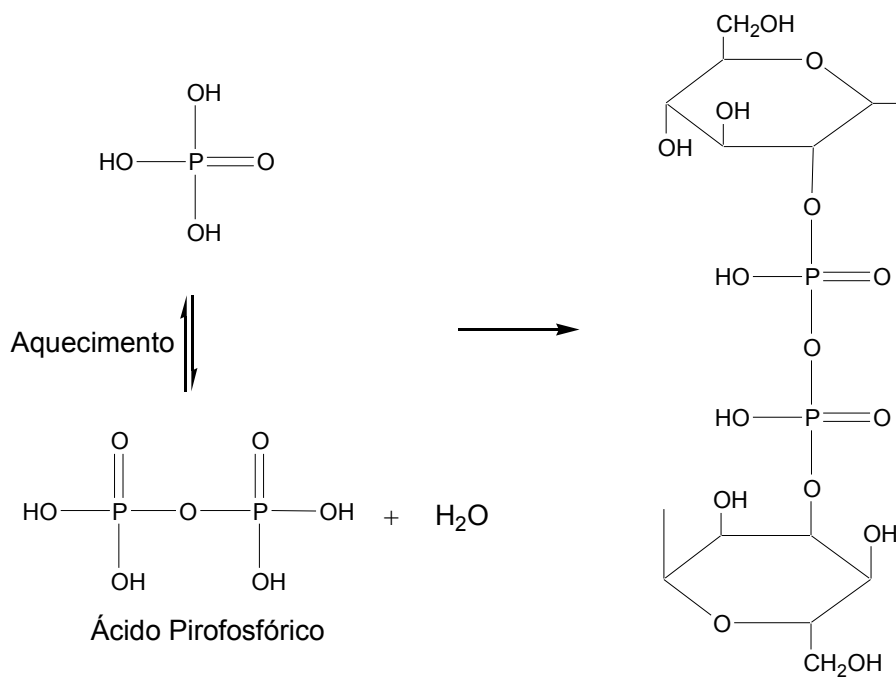


Figura 1.7 Ligações éster polifosfato responsáveis pelo alargamento do tamanho dos poros. Fonte: Ref. 17.

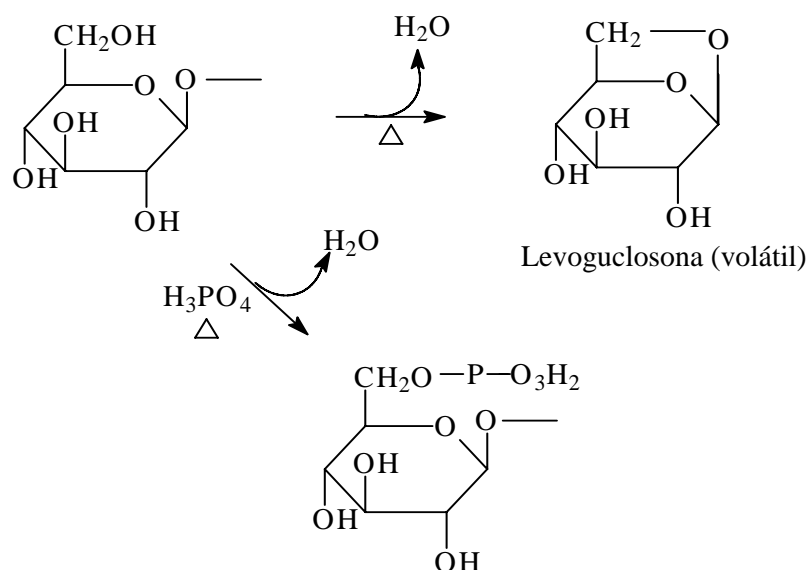


Figura 1.8. Mecanismo de formação da levoguclosona e como o H₃PO₄ impede que isto ocorra. Fonte: Ref. 17.

Uma relação estreita pode ser encontrada entre os processos de ativação química com o H₃PO₄ e a utilização deste como retardante de chamas em madeiras e na celulose, onde a inserção dos grupos fosfatos é responsável pela criação de uma espécie de barreira térmica entre as cadeias orgânicas. Além disso, o aumento da estabilidade da estrutura aumenta o ponto de ignição do material.²⁰

Na Figura 1.9 percebe-se que os volumes de micro e mesoporos atingem valores máximos a aproximadamente 350 e 550 °C, respectivamente, e a partir de então passam a decrescer. Estes resultados demonstram que, a estas temperaturas, a estrutura porosa já está completamente desenvolvida e que temperaturas superiores levam a um encolhimento natural do material devido ao processo de carbonização (em que pese a presença do ácido agir no sentido de evitar isto) e que este encolhimento promove um fechamento parcial da porosidade. A ocorrência de um máximo para a porosidade com a variação da temperatura é uma tendência geral verificada também em outros trabalhos (veja

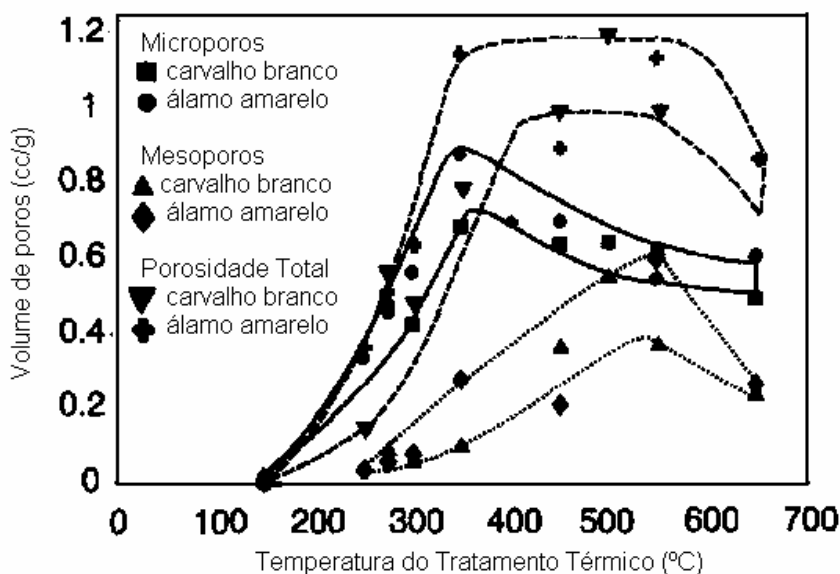


Figura 1.9 Evolução do volume de microporos (DR-N₂), mesoporos (BJH-N₂) e total de poros (tomado como a soma de micro e mesoporos) em função da temperatura de carbonização para carbonos ativados obtidos a partir de madeira de álamo amarelo e carvalho branco (H₃PO₄/madeira = 1,45 g/g; solução 28 %). Fonte: Adaptado da Ref. 17.

referência 16, por exemplo), sendo que a temperatura exata onde ocorre este máximo pode variar um pouco de um precursor para outro.

Um outro efeito muito interessante é o da influência da proporção H₃PO₄/precursor sobre a estrutura de poros do material resultante. Molina-Sabio e Rodríguez-Reinoso demonstraram que os carbonos ativados obtidos empregando-se baixas proporções de H₃PO₄ (correspondentes a razões massa de fósforo/massa do precursor - X_P - menores do que aproximadamente 0,30) são predominantemente microporosos e que, nesta faixa, o volume de microporos cresce abruptamente com o aumento desta proporção (Figura 1.10).¹⁶ Para maiores proporções do agente ativador a microporosidade atinge então um valor aproximadamente constante ao mesmo tempo em que a formação dos mesoporos passa a ocorrer em maior escala. A saber, concentrações mais elevadas do ácido, associadas a temperaturas superiores a 250 °C (ver Figura 1.9), ocasionariam um ataque à estrutura ligninocelulósica do material, o que resultaria na sua degradação e conseqüente formação de mesoporos em detrimento aos microporos.

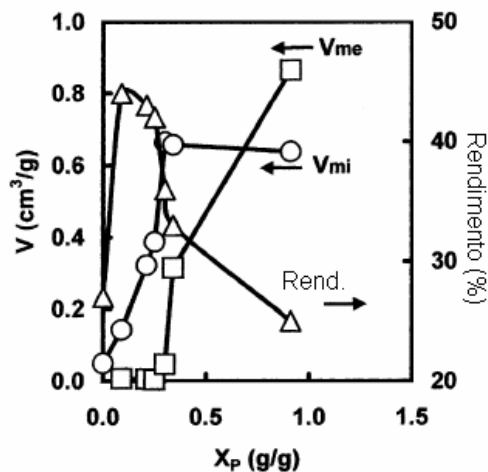


Figura 1.10 Evolução dos volumes de micro (V_{mi}) e mesoporos (V_{me}) e do rendimento em carbono em função de X_P para a ativação química com H_3PO_4 de caroço de pêsego. Fonte: Adaptado da Ref.16.

É oportuno dizer também que um aumento do tempo de permanência do material na temperatura máxima de ativação não ocasiona desenvolvimento adicional da porosidade (desde, é claro, que seja fornecido um tempo mínimo suficiente para que ocorra a formação das ligações éster fosfato). Pelo contrário, Suárez-Garcia *et al.*¹⁸ verificaram que tempos prolongados a temperaturas elevadas resultam inclusive em uma estrutura porosa menos desenvolvida. Geralmente são utilizados tempos entre 1 e 2 h.^{16-18, 21, 22}

Em trabalhos do grupo do professor Rodríguez-Reinoso, um mecanismo diferente é proposto para explicar o processo de formação dos poros durante a ativação com H_3PO_4 .^{16,19} Segundo estes autores, os poros se originariam simplesmente da presença física do agente impregnante, o qual agiria como um “template” que minimiza o processo de contração do precursor durante a carbonização. Após a extração do ácido com água, durante a lavagem, seriam então deixados espaços vazios responsáveis pela ocorrência dos poros. Os autores sustentam sua proposta através da similaridade encontrada entre o volume estimado ocupado pela massa de impregnante utilizada e o volume de microporos verificado quando utilizados valores de X_P de até aproximadamente 0,40, o que corresponde aos carbonos predominantemente microporosos.¹⁶ Para

X_P mais elevados, o volume de microporos torna-se inferior ao volume estimado do impregnante ao passo que o volume total de poros se torna maior.¹⁶ Isto pode ser associado ao início do processo de formação de mesoporos, resultado da já comentada ação degradativa do ácido sobre a estrutura do material conforme a Figura 1.10. Esta degradação seria também responsável pela diminuição do rendimento em carbono. Segundo estes mesmos autores, como a fase impregnante contém, a 450^oC (temperatura em que foram obtidos os carbonos em questão), não somente H₃PO₄ (25% em mol), mas também espécies tais como H₄P₂O₇ (42% em mol), H₅P₃O₁₀ (19% em mol) e outras em menores proporções (H_{n+2}P_nO_{3n+1}), cada espécie com tamanho molecular distinto, isto explicaria a distribuição de tamanho de microporos originada.¹⁶ Como para uma dada temperatura esta distribuição de tamanho de espécies é constante, a distribuição de tamanho de poros na faixa dos microporos não sofreria a influência de X_P , variando apenas o volume total dos mesmos. Isto está de acordo com as observações dos autores de que a razão volume total de microporos pelo volume de ultramicroporos é constante para valores de X_P menores do que 0,40 desde que as amostras tenham sido obtidas a uma mesma temperatura.

Neste momento, é oportuno dizer que Jagtoyen e Derbyshire¹⁷ identificaram bandas nos espectros no infravermelho de amostras ativadas com H₃PO₄, bandas estas atribuídas à vibração das ligações dos grupos éster fosfato. Além disso, somente a formação destas ligações é capaz de explicar a dilatação sofrida pelo material durante o tratamento térmico (Figura 1.5) e que corresponde à temperatura inicial do processo de formação dos poros (Figura 1.6). Assim, parece evidente que, mais do que atuar como um simples “template”, os grupos fosfato agem afastando as cadeias carbônicas do material ligninocelulósico através da formação das ligações éster fosfato, o que contribui para o desenvolvimento da estrutura porosa.

1.5.3 Requisitos para um carbono ativado com aplicação no armazenamento de gás natural

Para a maioria das aplicações relacionadas ao armazenamento de gás natural, como por exemplo, o uso veicular a principal característica desejada para um adsorvente é uma máxima capacidade de adsorção por unidade de volume. A saber, de nada vale o material apresentar uma grande capacidade de adsorção de metano por unidade de massa se sua densidade aparente for baixa, pois neste caso, ainda assim a capacidade total de armazenamento em um tanque de determinado volume será reduzida. Assim, além de elevado volume de microporos, principais responsáveis pela adsorção das moléculas de metano, este material também deverá apresentar elevada densidade aparente. Todavia, existem aplicações, principalmente aquelas que envolvem o transporte do gás, onde é interessante que o adsorvente apresente baixa densidade aparente, pois isto resulta em uma menor massa total a ser transportada. Levando-se em consideração que uma redução da densidade aparente implica em redução também da capacidade volumétrica de armazenamento, torna-se necessário encontrar um ponto ótimo que seja adequado ao tipo de aplicação em questão.

No caso de um material monolítico a densidade aparente deve ser considerada como a densidade geométrica da peça. Já para uma amostra granular ou na forma de pó, a mesma deve ser considerada como a densidade de empacotamento das partículas em um leito fixo do material. Considerando-se aplicações em que o fator preponderante seja a elevada densidade aparente do material, conclui-se então que a forma mais adequada para o adsorvente seja a monolítica, pois propicia um mínimo espaço interparticular e, desta forma, uma máxima densidade aparente. Outras características desejadas para o material de carbono são:

- elevada taxa de adsorção/dessorção, para otimizar o processo de recarga e a disponibilização do gás quando necessário;
- ser extremamente hidrofóbico, pois caso contrário, a capacidade de armazenamento será gradualmente reduzida devido à adsorção de umidade;

- visto que a adsorção é um processo exotérmico e que, portanto, um eventual aumento de temperatura no sistema durante o processo de carga diminuiria a capacidade total de adsorção, é importante que o adsorvente apresente elevadas capacidade calorífica específica e condutividade térmica de maneira a minimizar a ocorrência de variações de temperatura;
- apresentar um baixo custo para o usuário.

1.6 Objetivos

Em face das vantagens econômicas e ambientais do uso do GN como fonte energética, o presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de materiais de carbono ativados com aplicação no armazenamento de gás natural. Esses materiais foram produzidos na forma de monolitos, de forma a obter-se a maior capacidade volumétrica de armazenamento. Particularmente, é investigada a potencialidade do emprego, como precursor destes materiais, do bambu, espécie vegetal abundante principalmente na Região Norte do Brasil.

1.7 O bambu e suas aplicações

O bambu é uma espécie vegetal conhecida desde a antiguidade e que tem sido utilizada para os mais diversos fins. Sua resistência, flexibilidade, durabilidade, versatilidade, facilidade de reprodução, rápido crescimento e adaptabilidade a climas e solos diferentes, permitem que ele atenda àqueles que buscam matérias-primas regionais e renováveis. Devido ao grande número de aplicações, alguns países asiáticos mantêm, inclusive, florestas plantadas desta gramínea. A saber, o tempo de amadurecimento de um bambu varia de três a quatro anos sendo que um bambuzal plantado pode proporcionar uma produção média de cerca de 10 toneladas de biomassa por hectare/ano.²³

Em termos de América Latina, o Brasil conta com a maior diversidade e o mais alto índice de florestas endêmicas de bambu com um total de 137 espécies.²⁴ A maior parte destas florestas encontra-se em estados da região Norte e as aplicações mais difundidas são o emprego como matéria-prima para a

produção de carvão vegetal e papel. Além disso, é também utilizado na construção civil e em artesanato.

Em que pese a existência de diversas aplicações, o mercado brasileiro para inserção do bambu ainda é bastante limitado, principalmente se levarmos em conta a abundância de sua ocorrência, existindo assim um grande campo para o desenvolvimento de novas aplicações. Dentro deste contexto é que se insere a proposta do presente trabalho de investigar seu emprego como matéria-prima para a confecção de materiais de carbono ativados.

Na literatura científica são listados poucos trabalhos que empreguem o bambu para a confecção de carvão²⁵⁻²⁷ ou carbono ativado^{28,29}, principalmente para uso em tratamento de efluentes da indústria têxtil. Dos trabalhos existentes, quase a totalidade utilizou a espécie asiática Moso (*Phyllostachys pubescens*), pois além de crescer em abundância, trata-se de um resíduo comum na construção civil de alguns países daquela região.

1.8 Caracterização da morfologia de poros dos materiais de carbono ativados

1.8.1 As isotermas de adsorção

Para uma dada temperatura, a extensão do fenômeno de adsorção depende da estrutura porosa do sólido e da pressão do sistema. Assim, a morfologia de poros de um material de carbono ativado pode ser caracterizada através de um gráfico da quantidade de gás adsorvida em função da pressão. Mais especificamente, a pressão é expressa em termos da pressão relativa, P/P_0 , onde P_0 é a pressão de saturação do gás, ou seja, a pressão em que o gás entrará em equilíbrio com a forma líquida na temperatura de realização das medidas. Em se tratando de um processo exotérmico, um aumento da temperatura desfavorece a adsorção e, assim, os gráficos em questão são obtidos a temperatura constante, sendo por isso chamados isotermas de adsorção.

Além das análises qualitativas, as isotermas de adsorção são utilizadas na obtenção de diversos parâmetros úteis para a caracterização da

morfologia de poros dos materiais. Alguns destes parâmetros são obtidos utilizando-se modelos e equações apropriadas, como é o caso da área superficial (S_{BET}) e do volume de ultra e microporos, conforme discutido nas próximas duas seções.

1.8.2 Fundamentos teóricos da determinação da área superficial BET

De uma forma geral, os métodos para medida de área superficial que empregam adsorção objetivam medir a quantidade de moléculas de um gás necessárias para recobrir completamente a superfície do sólido com uma única camada molecular (monocamada). Esta quantidade, multiplicada pela área ocupada por uma única molécula, fornece então uma estimativa da área superficial.

Segundo o modelo proposto por Brunauer, Emmet e Teller (BET), a quantidade de gás adsorvido é uma função da pressão de equilíbrio de acordo com a equação: ^{12,30}

$$\frac{P/P_0}{n(P_0 - P)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(C-1) P}{n_m C P_0} \quad (1.6)$$

onde P é a pressão, P_0 é a pressão de saturação do gás, n a quantidade de gás adsorvida, n_m a quantidade de gás necessária para completar uma monocamada, C uma constante relacionada ao calor de adsorção da primeira camada (E_1) e o calor de liquefação do gás (E_2).

Para obter a equação (1.6) foram desconsideradas quaisquer heterogeneidades nas superfícies dos sólidos bem como possíveis interações entre as moléculas adsorvidas que podem ocorrer na região de maiores pressões. Por estes motivos a equação (1.6) é utilizada apenas na região de pressão relativa (P/P_0) de 0,05 a 0,35 para a maioria dos sólidos adsorventes e de 0,05 a 0,20 para carbonos ativados. Na devida faixa de pressão, um gráfico de $(P/P_0)/[n(P_0 - P)]$ em função de (P/P_0) fornece então uma reta que permite determinar os valores de n_m e C a partir de seus coeficientes angular (b) e linear (a) através das equações:

$$n_m = \frac{1}{(a+b)} \qquad C = \frac{a}{b} + 1 \qquad (1.7)$$

Determinada a quantidade total de gás necessária para recobrir a superfície do sólido (n_m) e sabendo-se a área ocupada por uma molécula deste gás, pode-se então calcular a área superficial do sólido (S_{BET}). No caso específico do emprego do N_2 como adsorvato, a equação utilizada deve ser:

$$S_{\text{BET}} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{g}} \right) = n_m \left(\frac{\text{mol}}{\text{g}} \right) 6.023 \cdot 10^{23} \left(\frac{\text{moléculas}}{\text{mol}} \right) 0.162 \left(\frac{\text{nm}^2}{\text{molécula}} \right) 10^{-18} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{nm}^2} \right) \quad (1.8)$$

onde $0,162 \text{ nm}^2$ é a área ocupada por uma molécula de N_2 adsorvida.

1.8.3 Fundamentos teóricos da determinação do volume de microporos

Carbonos ativados são adsorventes com superfícies energeticamente não uniformes devido ao arranjo desordenado dos cristalitos de carbono e pela presença de impurezas (heteroátomos) na superfície. Assim, as moléculas de uma fase gasosa em contato com um material poroso experimentam diferentes intensidades de forças atrativas ou campos de força, a depender da região superficial do adsorvente. Para os carbonos ativados há espaços entre os cristalitos da ordem de nanômetros (da mesma ordem de grandeza do tamanho das moléculas do adsorvato) que proporcionam uma sobreposição dos campos de força que emanam das paredes (superfícies) e, portanto, as moléculas da fase gasosa são fortemente retidas preenchendo estes espaços mesmo a pressões relativas baixas. Portanto, a existência destes espaços, denominados microporos (seção 1.6), proporciona um aumento da energia potencial de adsorção que é a principal característica a diferenciar um material carbono ativado de um simples carvão.

Quando a adsorção ocorre em temperatura abaixo da temperatura crítica do adsorvato é assumido que o potencial de adsorção (E) é suficiente para

comprimir o adsorvato de sua pressão de equilíbrio na fase gasosa para um estado considerado como líquido, sendo esta relação expressa pela equação (1.9):

$$E = RT \ln (P/P_0) \quad (1.9)$$

onde E é considerado independente da temperatura e igual a $-\Delta G$ (energia livre de adsorção).

Baseados em numerosos dados experimentais, Dubinin e Radushkevich^{12,31} observaram que para substâncias diferentes, as forças de atração entre as moléculas da fase gasosa e a superfície do adsorvente naturalmente não são as mesmas. Assim, para idênticos volumes adsorvidos de gases diferentes, a razão do potencial de adsorção (E) de um dado gás para um gás de referência (E_0) apresenta uma relação constante definida como coeficiente de afinidade (β), que é padronizado como uma constante característica do adsorvente:

$$E/E_0 = \beta \quad (1.10)$$

Considerando-se as equações (1.9), (1.10) e assumindo uma distribuição do espaço de adsorção ou distribuição de tamanho de poros em forma gaussiana, foi possível obter uma expressão que relaciona volume adsorvido nos microporos (V) com o potencial de adsorção (E):

$$V/V_0 = \exp [-K(E/\beta)^2] \quad (1.11)$$

onde K é uma constante dependente da estrutura porosa e V_0 é o volume de microporos. A partir das equações (1.9) e (1.11) é obtida a equação abaixo:

$$V/V_0 = \exp [-K/\beta^2 (RT \ln (P/P_0))^2] \quad (1.12)$$

a equação (1.12) em sua forma linear:

$$\log V = \log V_0 - D \log^2 (P/P_0) \quad (1.13)$$

onde $D = 2,303 K (RT/\beta)^2$. A equação (1.13) é a forma mais utilizada da equação Dubinin e Radushkevich (DR).

O equipamento de adsorção fornece dados do volume de adsorvato armazenado (em cm^3/g) em função de P/P_0 (o que corresponde à isoterma de adsorção). Lembrando que na adsorção em microporos o adsorvato é considerado como uma fase líquida, para utilizar a equação (1.13) é necessário converter o

volume adsorvido para o volume equivalente do adsorvato no estado líquido ($V_{ads\ liq}$). Tanto para a adsorção de N_2 como para CO_2 , $V_{ads\ liq}$ é obtido a partir do produto da quantidade de adsorvato adsorvida pela massa molar e dividindo-se pela densidade no estado líquido. A equação (1.13) pode ser assim escrita:

$$\log V_{ads\ liq} = \log V_0 - D \log^2 (P_0/P) \quad (1.14)$$

Traçando-se um gráfico de $\log V_{ads\ liq}$ em função de $\log^2 p_0/p$ obtém-se uma reta cujo coeficiente linear (b) está relacionado ao volume de microporos, V_0 , através da equação:

$$V_0 = 10^b \quad (1.15)$$

No caso das isotermas de N_2 , as mesmas são usualmente obtidas em um banho de nitrogênio líquido, a $-196\ ^\circ C$. Assim, a pressão de saturação é a própria pressão atmosférica, de forma que os dados de volume adsorvido são obtidos até $P/P_0 = 1$. Isto implica que o gás pode ser adsorvido em toda a faixa de porosidade. Diferentemente, as isotermas de CO_2 são usualmente obtidas a $0\ ^\circ C$, uma temperatura bem acima da temperatura de condensação do gás. Desta maneira, para atingir-se a pressão de saturação seria necessário obter pressões absolutas bastante superiores à pressão atmosférica, o que requer equipamentos especiais (de alta pressão). Em condições normais, os volumes adsorvidos são medidos somente até $P/P_0 = 0,03$ e, assim, a adsorção de CO_2 em meso e supermicroporos pode ser ignorada em comparação com a adsorção nos ultramicroporos. Deste modo, através das isotermas de adsorção de CO_2 é possível estimar o volume de ultramicroporos.

1.9 Metodologia

Os monolitos de carbono ativados foram obtidos na forma de discos através de metodologia desenvolvida pelo grupo do Professor Rodríguez-Reinoso²², a qual é representada esquematicamente na Figura 1.11. Os monolitos foram confeccionados na forma de discos de carbono através de metodologia desenvolvida pelo grupo do Professor Rodríguez-Reinoso, a qual é representada esquematicamente na Figura 1.11. Nesta metodologia, o precursor passa por uma

etapa inicial de impregnação, quando o agente ativador ataca sua estrutura ligninocelulósica causando uma série de reações de degradação, conforme já discutido na seção 1.6.2.1. Ao mesmo tempo em que confere plasticidade ao material, este ataque é acompanhado pela formação de uma espécie de óleo escuro (alcatrão). A plasticidade adquirida possibilita que as partículas sejam deformadas durante a etapa de prensagem para conformação dos discos, reduzindo o espaço interparticular. Assim, a densidade do disco é aumentada e, conseqüentemente, também a capacidade de adsorção por unidade de volume do produto final. O alcatrão formado, por sua vez, migra para a superfície das partículas e desempenha o papel de ligante. Depois de carbonizados, a lavagem dos discos permite a remoção do agente químico e, em seu lugar são deixados espaços vazios que correspondem à ocorrência da estrutura porosa desejada.

Adicionalmente, alguns discos ativados quimicamente foram submetidos a um tratamento térmico em atmosfera de CO_2 com o intuito de otimizar a estrutura porosa através da ativação física.

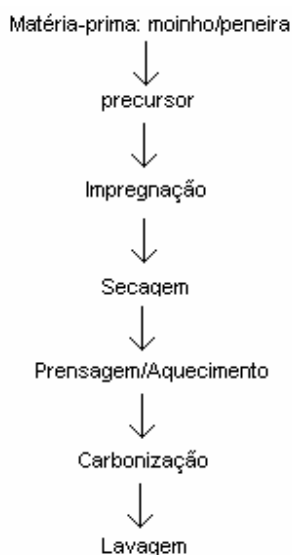


Figura 1.11 Seqüência de operações para a síntese dos discos de carbono ativado.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

O bambu (*Dendrocalamus giganteus*) obtido junto ao Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) foi moído e posteriormente peneirado para separar o pó resultante do processo de moagem, sendo utilizado como precursor dos discos produzidos no presente trabalho o material fibrilar retido na malha de 0,100 mm. O ácido ortofosfórico PA comercial (H_3PO_4 , 85%) foi utilizado na preparação das soluções para impregnação.

2.2 Síntese dos discos de carbono ativados

As etapas de impregnação do precursor, prensagem e lavagem dos discos de carbono ativados foram realizadas no Laboratório de Química Analítica da Embrapa Cerrados. Todos os processos envolvendo o forno horizontal (carbonização completa, ativação química e tratamento térmico dos discos) foram realizados no Laboratório de Processamento de Recursos Naturais (Lapren/IQ/UnB).

2.2.1 Ativação química

Para a impregnação do precursor, 10 g destes foram imersos em 70 mL de solução de ácido H_3PO_4 . As concentrações das soluções foram calculadas de modo a resultar em diferentes proporções em massa de fósforo (P) / precursor, X_P : 0,22; 0,28; 0,34; 0,38 e 0,42. A mistura foi submetida a agitação mecânica com aquecimento (85-90 °C) por 1 h. Na medida em que a concentração da solução foi aumentando, a temperatura se elevou gradualmente acelerando o processo de formação do alcatrão (escurecimento do material). Finalmente o processo de secagem foi completado em estufa acerca de 108 °C.

Para a conformação dos discos o material impregnado e seco foi colocado em um molde de aço-carbono (Figura 2.1) e submetido a aquecimento

sob uma pressão de 130 MPa por 30 minutos. Os discos resultantes foram posteriormente carbonizados sob atmosfera de N_2 (100 mL min^{-1}) a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ($5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, 1h). Os discos de carbono obtidos foram lavados com água destilada a quente até atingir o pH 6.

2.2.2 Tratamento térmico em atmosfera de CO_2

Na tentativa de otimizar a estrutura porosa, os materiais ativados quimicamente ($X_P = 0,22$) foram primeiramente carbonizados até $850 \text{ }^\circ\text{C}$ ($2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, 2h, $100 \text{ mL min}^{-1} N_2$), deixados resfriar até a temperatura ambiente e posteriormente submetidos a tratamento térmico com CO_2 a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ($2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, $100 \text{ mL min}^{-1} CO_2$) por tempos variáveis (de 25 a 85 h) de modo a cobrir uma faixa de 10 a 40% de perda de massa. O resfriamento intermediário foi realizado de maneira a possibilitar a pesagem do material carbonizado e, assim, que a perda de massa resultante do processo de ativação pudesse ser separada daquela oriunda do processo de carbonização em si.

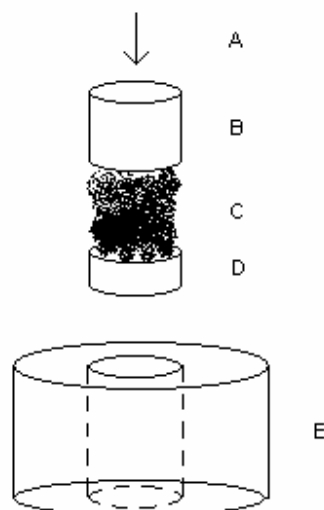


Figura 2.1 Molde utilizado na conformação dos discos: (A) carga, (B) pino, (C) material impregnado – amostra –, (D) contra-pino, (E) corpo do molde e manta de aquecimento. A exceção de (C), todas as peças em aço-carbono.

2.3 Caracterização dos discos de carbono ativados

Os discos de carbono ativados obtidos foram enviados para o Laboratório de Materiais Avançados (LMA) da Universidade de Alicante (Espanha) para serem caracterizados quanto à morfologia de poros e capacidade de adsorção de metano.

Para avaliação da estrutura porosa foram obtidas as isotermas de adsorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ em um equipamento Coulter Omnisorp 610. A partir destas isotermas foram determinadas a área superficial (S_{BET}) através do método BET, o volume de microporos (V_{mic}) através da equação de Dubinin-Radushkevich (DR), o volume total de poros (V_{tot}) através do volume de N_2 adsorvido a uma pressão relativa (P/P_0) de 0,95 e a curva de distribuição de tamanho de poros através do método da Teoria Funcional de Densidade (DFT). Ainda, o volume de mesoporos (V_{mes}) foi calculado como a diferença entre V_{tot} e V_{mic} . Além disso, no mesmo equipamento foram obtidas as isotermas de CO_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$, através das quais determinou-se o volume de ultramicroporos (V_{ult}). Por fim, o volume de supermicroporos (V_{sup}) foi determinado como a diferença entre o V_{mic} e o V_{ult} .

A performance para armazenamento de gás natural foi avaliada através das isotermas de adsorção de metano obtidas a $25\text{ }^\circ\text{C}$ em um sistema volumétrico HPA 100 da VTI. A capacidade de adsorção foi determinada como o volume do gás (medido a $25\text{ }^\circ\text{C}$ e 1 bar) adsorvido a 35 atm.

Para obter-se as capacidades de adsorção por unidade de volume os valores fornecidos nas análises (por unidade de massa) foram multiplicados pela densidade aparente dos discos. Esta densidade foi considerada como a densidade geométrica medida com o auxílio de um micrômetro.

3 Resultados e Discussão

3.1 Discos de carbono ativados quimicamente

3.1.1 Preparação dos discos

Durante os testes realizados tornou-se claro que quantidade apreciável de alcatrão continua sendo formada durante a secagem na estufa, ou seja, durante esta etapa o processo de degradação do material segue ocorrendo. Este fenômeno é evidenciado pelo escurecimento da amostra, conforme demonstra a Figura 3.1. Desta forma, para tempos prolongados de secagem (maior do que 2 h) o material atinge plasticidade demasiadamente elevada, o que provoca seu escoamento pelas paredes do molde quando prensado a 130 MPa e 100 °C, conforme apresentado na Figura 3.2. Por outro lado, tempos inferiores a 1 h não proporcionam suficiente formação de alcatrão e, conseqüentemente, os discos sofrem uma espécie de expansão longitudinal após a carbonização devido à má adesão entre as partículas. É válido destacar que, durante a carbonização, o material é sujeito à consideráveis tensões devido às mudanças dimensionais que ocorrem na peça, o que catalisa a ocorrência de trincas, separação em camadas, etc. Em vista do exposto, considerou-se que um tempo de secagem de cerca de 1h30min e uma temperatura de prensagem de 100 °C são condições adequadas para o processamento dos discos.

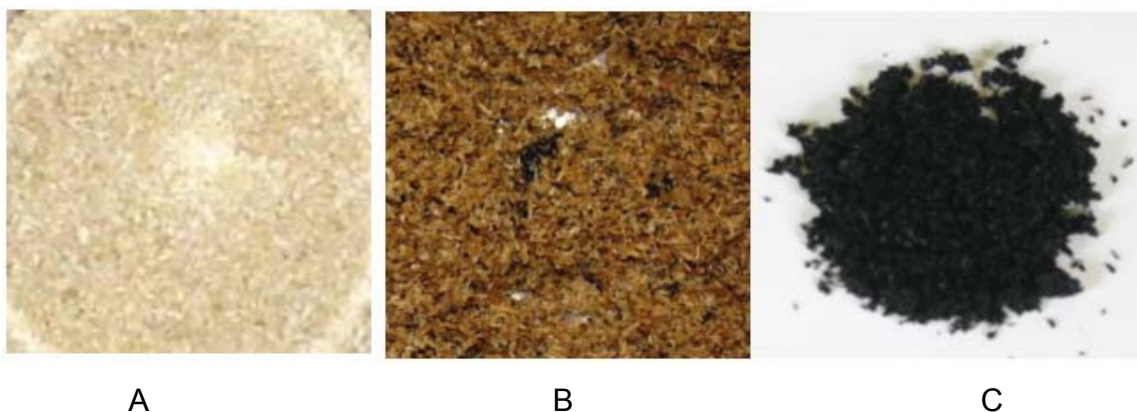


Figura 3.1 Efeito do tempo de secagem I. A – bambu; B – bambu impregnado apresentando formação inicial de alcatrão; C – material após a secagem em estufa.

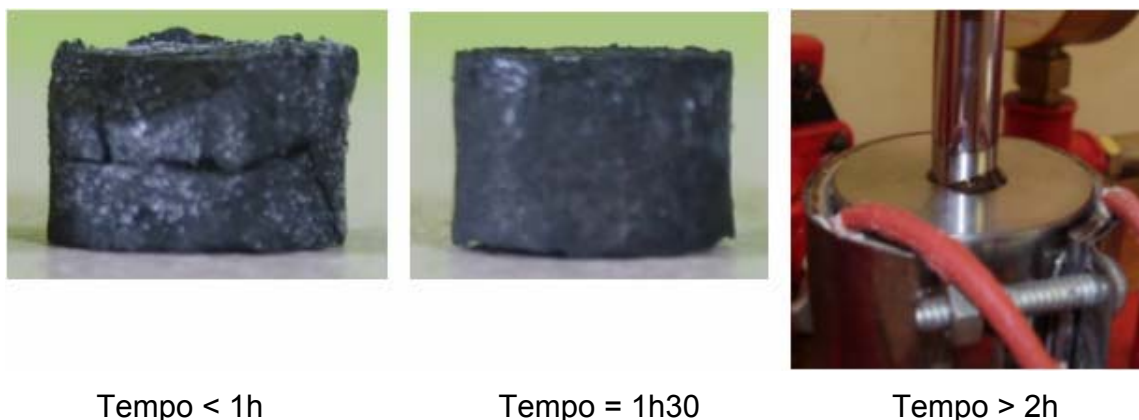


Figura 3.2 Efeito do tempo de secagem II. Resultados para conformação dos discos por diferentes períodos de tempo de secagem em estufa. Todos os discos produzidos a 130 MPa e 100 °C.

Um teste adicional foi realizado utilizando-se o tempo de secagem de 1h30min, mas alterando-se a temperatura de prensagem para 150 °C. Nestas condições a maior temperatura empregada, associada à plasticidade do material, fizeram com que a amostra atingisse, uma vez mais, viscosidade suficientemente baixa para ocasionar seu escoamento para fora do molde.

3.1.2 Morfologia dos poros

Com o objetivo de estudar a influência da proporção do agente ácido no desenvolvimento da estrutura porosa, bem como determinar que proporção possibilita a obtenção de um material com melhor performance para o armazenamento de gás natural, foram preparados discos utilizando-se valores variados de X_P e mantendo-se fixas as demais condições do processo. A avaliação da estrutura porosa das amostras obtidas foi realizada através das isotermas de N_2 e CO_2 , conforme discutido na seção 1.8.3.

A Figura 3.3 mostra que, para os materiais correspondentes a valores de X_P menores que 0,42, as isotermas de adsorção de N_2 correspondentes apresentam um “joelho” relativamente estreito e, a pressões relativas maiores, tem-se praticamente a ocorrência de um patamar. Isto demonstra tratar-se de materiais essencialmente microporosos e com uma

distribuição relativamente homogênea de tamanho de poros. A saber, nos poros de tamanho reduzido ocorre o efeito de sobreposição dos potenciais que emanam das paredes da cavidade, o que resulta em potenciais de adsorção bastante elevados e, desta forma, estes poros são preenchidos pelo adsorvato (como uma espécie de fase líquida) mesmo a pressões relativas bastante reduzidas.^{12,31} Ocorrido isto, a quantidade adsorvida se estabiliza e tem-se então a formação de um patamar para pressões relativas mais elevadas. Em se tratando de materiais basicamente microporosos, as isotermas das amostras em questão praticamente não apresentaram efeito de histerese, já que este se origina somente quando da presença de mesoporos, nos quais ocorre o efeito de condensação capilar em pressões mais próximas à pressão de saturação ($P/P_0 \approx 1$).¹² A capacidade total de adsorção e, portanto, a porosidade, aumentam com o aumento de X_P .

Para a amostra correspondente ao $X_P = 0,42$ (i) tem-se um alargamento do “joelho” da isoterma devido à ocorrência de uma distribuição mais ampla de tamanho de poros. Isto acontece porque os poros com maiores dimensões vão sendo gradualmente preenchidos na medida em que a pressão relativa aumenta. Além disso, a pressões relativas mais elevadas a isoterma apresenta (ii) considerável inclinação e (iii) um efeito de histerese mais pronunciado, o que aponta para o desenvolvimento de considerável mesoporosidade.¹²

A Figura 3.4 apresenta as isotermas de adsorção de CO_2 das amostras ativadas quimicamente onde percebe-se que, com o aumento da proporção do agente ativador, a quantidade de CO_2 adsorvida aumenta, o que pode ser atribuído ao aumento do volume dos ultramicroporos. Exceção deve ser feita à amostra correspondente ao X_P 0,42, para a qual parece então que o desenvolvimento dos mesoporos esteja levando a uma redução da ultramicroporosidade.

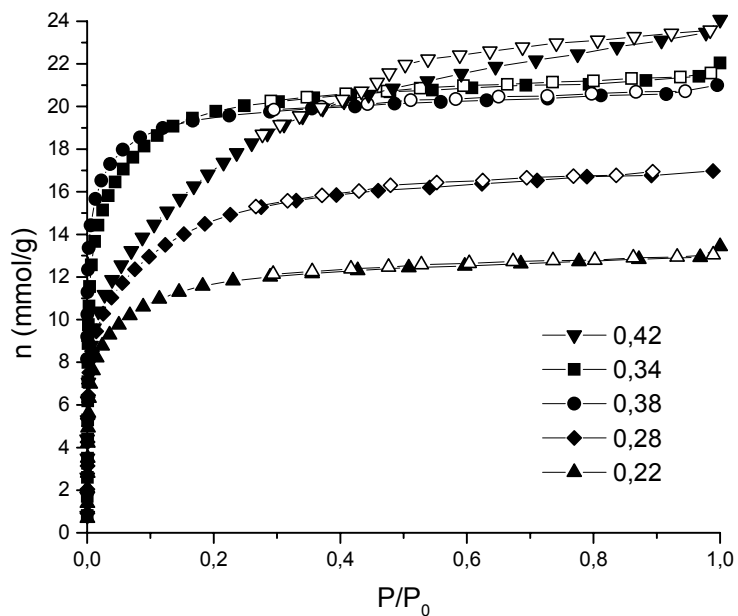


Figura 3.3 Isotermas de adsorção de N_2 dos discos de carbono ativados quimicamente utilizando diferentes valores de X_p . Símbolos: preenchido = adsorção; vazio = dessorção.

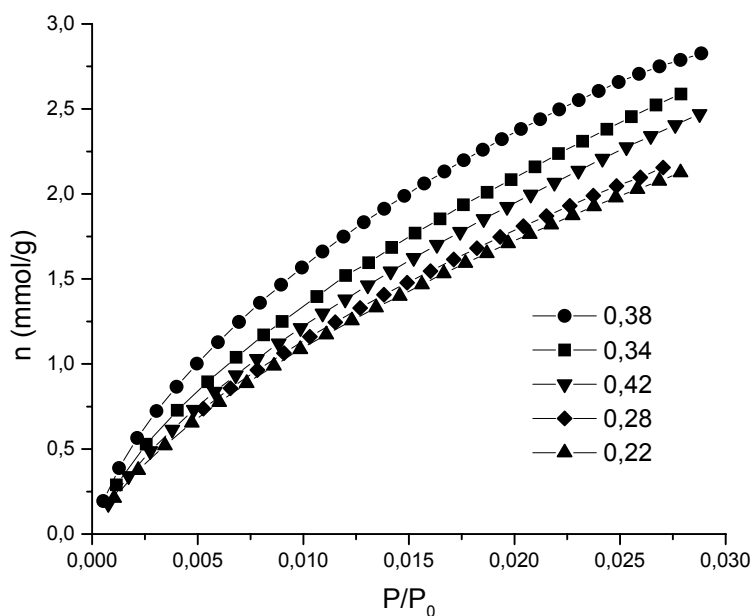


Figura 3.4 Isotermas de adsorção de CO_2 dos discos de carbono ativados quimicamente utilizando diferentes valores de X_p .

Tabela 3.1 Caracterização dos discos de carbono ativados quimicamente

X_P	S_{BET} (m^2/g)	V_{mic} (cm^3/g)	V_{ultra} (cm^3/g)	V_{super} (cm^3/g)	V_{total} (cm^3/g)	V_{mes} (cm^3/g)	1d (g/cm^3)	$^2Rend.$ (%)
0,22	954	0,38	0,24	0,14	0,45	0,07	0,87	41
0,28	1203	0,45	0,24	0,21	0,59	0,14	0,88	40
0,34	1593	0,66	0,29	0,37	0,74	0,09	0,83	33
0,38	1522	0,65	0,29	0,36	0,72	0,07	0,84	25
0,42	1396	0,47	0,28	0,19	0,81	0,34	0,65	24

¹Densidade aparente²Rendimento

A Tabela 3.1 traz os parâmetros de morfologia de poros das amostras em questão. Os dados confirmam que, para valores de X_P até 0,38, não há desenvolvimento pronunciado de mesoporos e, tanto o volume de micro quanto o de ultramicroporos, atingem um máximo para valores de X_P em torno de 0,34 e 0,38. Este comportamento é usualmente observado na ativação química de materiais lignocelulósicos com H_3PO_4 .^{16,22} Em contrapartida, para o material correspondente ao X_P 0,42 o volume de mesoporos se torna elevado, atingindo cerca de 42 % do volume total de poros, ao passo que a microporosidade é inibida. De acordo com o que foi proposto na seção 1.5.2.1, os mesoporos resultariam da presença do agente ácido em proporções mais elevadas, o que ocasionaria a degradação do material. Além da formação dos mesoporos, esta degradação justificaria também a redução do volume de microporos, bem como do rendimento e da densidade aparente.

Uma vez que, para carbonos ativados convencionais, a principal contribuição para o processo de adsorção advém dos microporos, é válido destacar que os discos produzidos a partir do bambu apresentaram volumes de microporos relativamente elevados, de até $0,66 cm^3/g$.^{6-8,11-13} Estes valores são da mesma ordem dos valores máximos verificados em outros trabalhos reportados na literatura acerca da ativação química de precursores lignocelulósicos.^{16,19,21,22,32}

Levando-se em consideração os objetivos do presente trabalho o que se busca é maximizar o volume de microporos por unidade de volume (seção 1.5.3), a Figura 3.5 apresenta as curvas do volume de microporos e da densidade

aparente em função de X_P . A princípio, seria de se esperar que o desenvolvimento da microporosidade fosse acompanhado por uma redução da densidade aparente. Entretanto, verifica-se que a densidade pouco variou com o aumento da porosidade na faixa de X_P entre 0,22 e 0,34. Isto pode ser atribuído à ocorrência de uma maior compactação durante a conformação dos discos, o que compensa o efeito do aumento da porosidade. Esta maior compactação pode ser vista como resultado da formação mais pronunciada de alcatrão e da maior plasticidade adquirida pelas amostras impregnadas com maiores proporções do agente ácido. Por outro lado, entre os valores de X_P 0,38 e 0,42 a redução da microporosidade não foi acompanhada por um aumento da densidade aparente, como seria de se esperar. Pelo contrário, nesta faixa verifica-se uma acentuada redução da densidade, o que pode ser atribuído à já discutida evolução da mesoporosidade somada ao fato de que o grau de compactação do disco tenha atingido um valor próximo do limite para $X_P = 0,38$.

Como conseqüência do que foi acima discutido, o volume de microporos por unidade de volume atingiu um valor máximo em torno de $X_P = 0,34$ e 0,38 (Figura 3.6). Este máximo corresponde a um valor de cerca de 0,56 cm^3/cm^3 , ou seja, 56% do volume do disco corresponde a microporos.

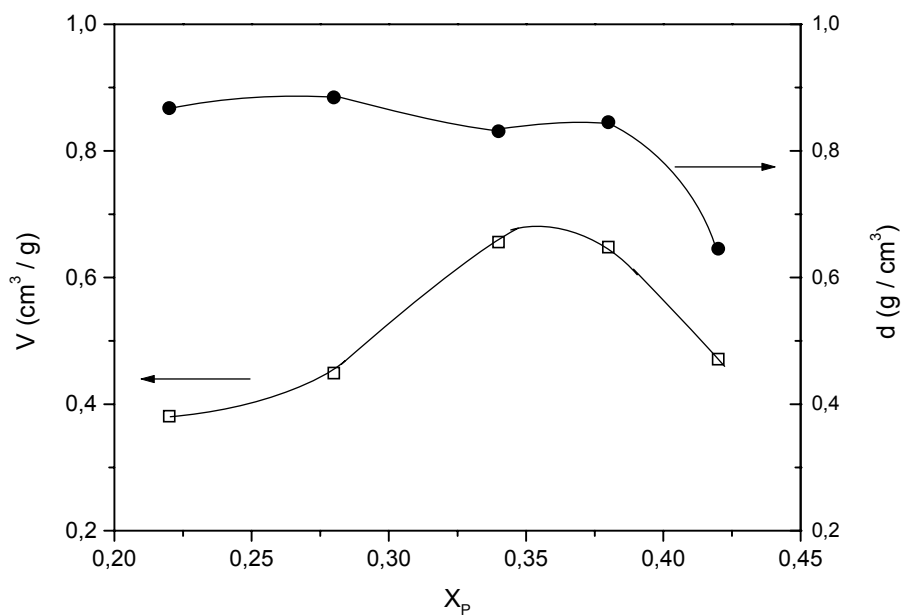


Figura 3.5 Evolução do volume de microporos e da densidade aparente em função do X_p .

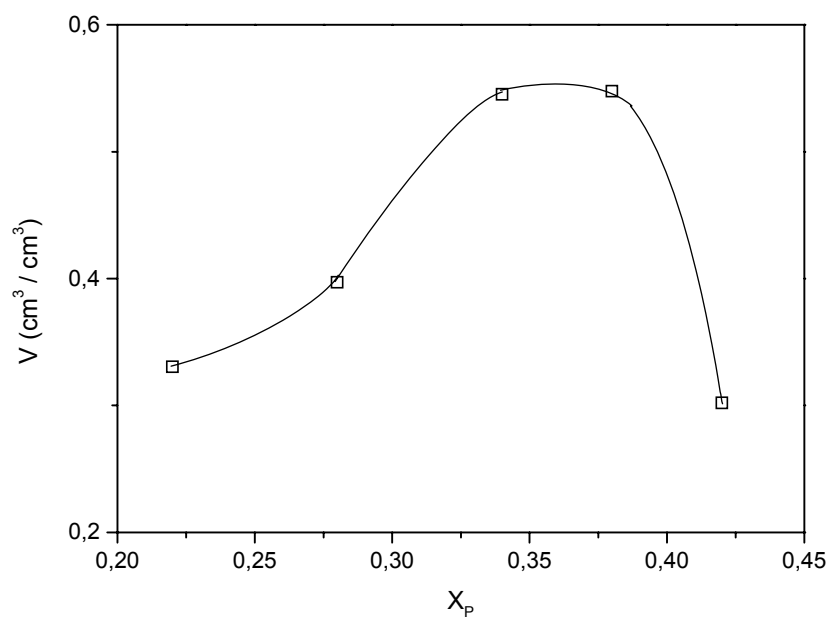


Figura 3.6 Evolução da microporosidade por unidade de volume em função do X_p .

3.1.3 Capacidade de adsorção de metano

As isotermas de adsorção de metano dos discos ativados quimicamente são apresentadas na Figura 3.7. Para os discos que apresentaram mesoporosidade pouco desenvolvida tem-se uma adsorção mais pronunciada nas regiões de baixas pressões devido ao já citado efeito da sobreposição de potenciais nos microporos (seções 1.8.3 e 3.1.2). Por outro lado, no caso do material com porosidade mais desenvolvida ($X_P = 0,42$) ocorre uma maior extensão da adsorção para regiões de pressões mais elevadas. Isto se deve ao fato de que para os poros com tamanhos mais avantajados o efeito da sobreposição de potencial é menos importante ou desconsiderável, de forma que a densidade da fase adsorvida aumenta com o aumento da pressão.

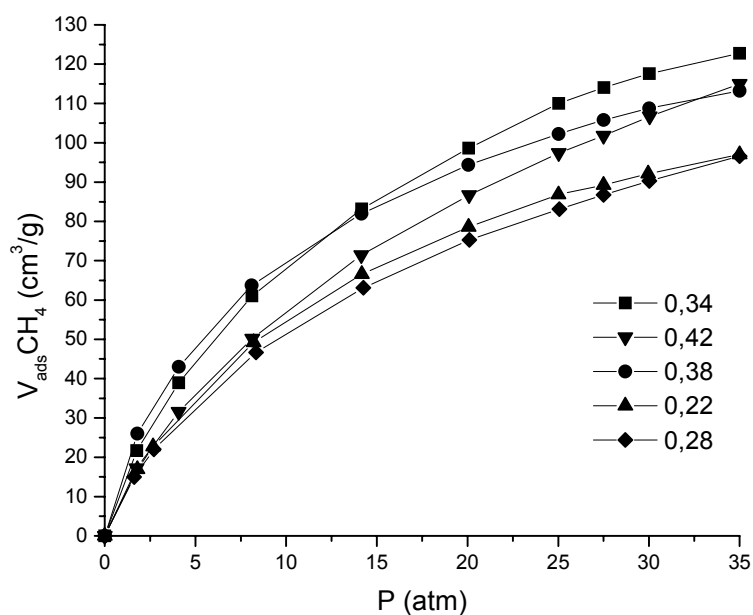


Figura 3.7 Isotermas de adsorção de metano para os discos de carbono ativados quimicamente utilizando diferentes valores de X_P .

De uma maneira geral, pode-se perceber que os discos de carbono produzidos através da ativação química do bambu apresentaram capacidades de

adsorção de metano modestas, inferiores a $125 \text{ cm}^3/\text{g}$, o que contrasta com os volumes de microporos relativamente elevados destas amostras (até $0,66 \text{ cm}^3/\text{g}$). A Figura 3.8 apresenta os valores de volume de metano adsorvido em função de X_p . Nesta figura, é interessante destacar que a curva obtida para a capacidade de armazenamento por unidade de volume apresenta um aspecto similar ao anteriormente verificado para a curva do volume de microporos por unidade de volume (Figura 3.6), com a ocorrência de um máximo para $X_p = 0,34$. Isto está de acordo com o que já foi comentado de que os microporos são os principais responsáveis pela adsorção do metano.

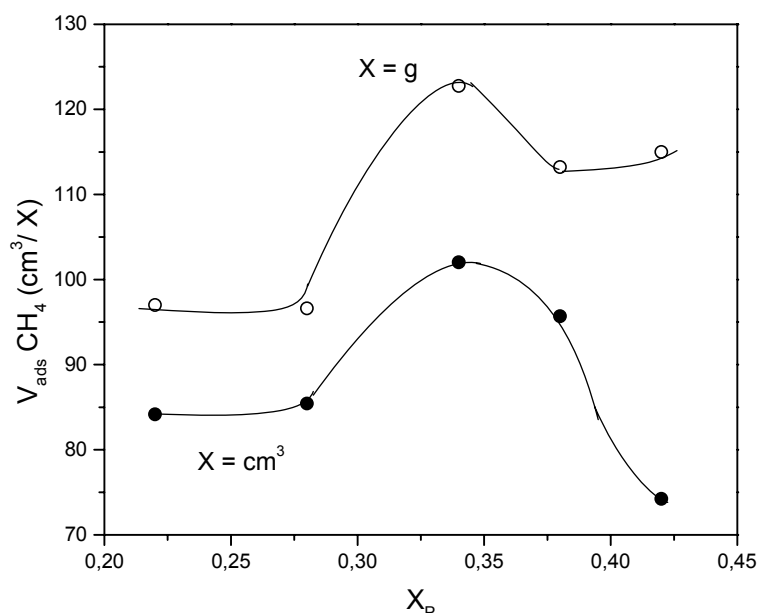


Figura 3.8 Evolução da capacidade de adsorção de metano por unidade de massa e por unidade de volume para os discos de carbono ativados quimicamente.

3.2 Tratamento térmico em atmosfera de CO_2 dos discos ativados quimicamente

3.2.1 Preparação dos discos

Molina-Sabio *et al.*^{16,22,33} demonstraram que é possível obter materiais com maiores capacidades de adsorção de metano por unidade de

volume se os discos de carbono ativados quimicamente com H_3PO_4 ou ZnCl_2 são submetidos a uma etapa adicional de ativação física com CO_2 . No caso da ativação física dos discos obtidos através da ativação química do caroço de azeitona com H_3PO_4 , foram verificados discos com capacidades em torno de 150 v/v (para a ativação simplesmente química o máximo verificado havia sido 131 v/v).²²

Posteriormente, Prauchner e Reinoso^{34,35} demonstram que a ativação física com CO_2 é o método que permite o desenvolvimento de uma estrutura de poros mais adequada ao armazenamento de metano, com a obtenção de materiais essencialmente microporosos e com uma estreita distribuição de tamanho de poros. Todavia, os materiais produzidos apresentam baixa densidade aparente, o que compromete suas capacidades de armazenamento por unidade de volume. Por outro lado, a ativação química com H_3PO_4 ou ZnCl_2 possibilita um aumento da densidade real do material, o que contribui para o aumento da densidade aparente. Entretanto, o emprego de proporções mais elevadas dos agentes ácidos, necessárias para a obtenção de uma estrutura de poros bem desenvolvida, provoca a degradação da morfologia do material, levando à ocorrência de uma distribuição menos uniforme de tamanho de poros e à formação de mesoporos, o que impede que materiais com melhores performances para o armazenamento de gás natural sejam obtidos. Por este motivo, melhores resultados são obtidos realizando-se uma ativação química inicial do material usando pequenas proporções do agente ativador, apenas o suficiente para aumentar sua densidade real, e a seguir desenvolvendo a estrutura de poros ainda incipiente gerada pela ativação química através da ativação física com CO_2 .

Levando-se em conta o acima discutido, os discos de carbono obtidos no presente trabalho através da ativação química utilizando-se o menor valor de X_P , 0,22, foram adicionalmente tratados termicamente em atmosfera de CO_2 . Antes de serem submetidos a este tratamento, os materiais ativados quimicamente tiveram sua carbonização completada até 850 °C, conforme descrito na seção 2.2.2, de maneira a possibilitar que a perda de massa resultante do processo de ativação pudesse ser separada daquela oriunda do processo de

carbonização em si. Ao material ativado quimicamente e simplesmente carbonizado até 850 °C corresponde o tempo zero de ativação física.

Um primeiro aspecto que precisa ser destacado é o fato de que os materiais de carbono obtidos a partir do bambu comportam-se de maneira bastante diferente frente aos tratamentos térmicos em atmosfera de CO₂ do que o fazem aqueles obtidos a partir de outros precursores ligninocelulosicos. Por exemplo, os materiais obtidos a partir da ativação química das cascas de coco e babaçu com H₃PO₄, quando submetidos à ativação física com CO₂ a 750 °C, sofrem uma perda de massa em torno de 0,5 %/h.³⁴ Já no caso dos discos confeccionados no presente trabalho verificou-se que, mesmo utilizando-se uma temperatura de 700 °C, a perda de massa ocorre mais rapidamente, a uma taxa de 3,5 %/h. Assim, tratamentos térmicos destes materiais foram realizados a 600 °C, de maneira a possibilitar uma perda de massa mais lenta, o que é importante para que se tenha um desenvolvimento mais controlado e homogêneo da porosidade.

Em um trabalho paralelo, uma elevada reatividade frente ao CO₂ foi verificada também no caso do material fibrilar obtido pela simples carbonização do bambu moído (seção 2.1), sendo que o tratamento com CO₂ a 725 °C ocasionou uma perda de massa de cerca de 5 %/h. Isto demonstra que a maior reatividade das amostras produzidas no presente trabalho não são consequência da sua forma (se disco ou não) nem da ação do H₃PO₄ sobre a estrutura da amostra durante a ativação química prévia. Provavelmente, a mesma se deva ao fato dos materiais de carbono obtidos a partir do bambu possuírem uma estrutura mais desordenada, com cristalitos de carbonos menores. Assim, tem-se uma maior proporção de átomos pertencentes às extremidades de cristalitos, os quais são mais reativos por apresentarem elétrons desemparelhados e/ou estarem ligados a heteroátomos ou carbonos sp³.

3.2.2 Morfologia de poros

Nas Figuras 3.9 e 3.10 são apresentadas as isotermas de adsorção de N₂ e CO₂, respectivamente, das amostras tratadas termicamente em atmosfera de

CO₂ por diferentes períodos de tempo. Nas mesmas Figuras são apresentadas também as isotermas da amostra ativada quimicamente com $X_P = 0,22$, porém sem a complementação do processo de carbonização. A comparação das isotermas de adsorção de N₂ da amostra ativada quimicamente antes e depois da carbonização a 850 °C (correspondente ao tempo zero de ativação física) demonstra dois efeitos distintos: (i) como seria de se esperar, o encolhimento natural do material durante o complemento da carbonização levou a um fechamento dos poros existentes, o que pode ser evidenciado por um leve estreitamento do “joelho” das isotermas e pela formação de um patamar melhor definido a pressões relativas mais elevadas. Isto está de acordo com a redução do volume de super e mesoporos verificados pela comparação dos dados correspondentes a estas amostras nas Tabelas 3.1 e 3.2. Entretanto, em que pese esta referida diminuição do volume dos poros existentes, a (ii) capacidade total de adsorção, tanto de N₂ quanto de CO₂, sofreu um aumento. Este aumento pode ser relacionado ao desenvolvimento de novos ultramicroporos (Tabelas 3.1 e 3.2), o que é usualmente verificado durante a carbonização entre 600 e 800 °C.³⁶

Na Tabela 3.2, os volumes de microporos (V_{mic}) determinados para as amostras correspondentes aos tempos de tratamento térmico 0 e 25 h foram menores do que os respectivos volumes de ultramicroporos (V_{ult}), o que implicaria em volumes de supermicroporos (V_{sup}) negativos. Isto não tem nenhum sentido físico. O que acontece é que nos casos em que os poros são muito estreitos (materiais com porosidade pouco desenvolvida) ocorrem problemas de difusão do N₂ para dentro dos mesmos na baixa temperatura de análise (-196 °C).

O mesmo não acontece com o CO₂, para o qual a temperatura relativamente elevada de análise (0 °C) facilita a difusão do gás. Se fosse fornecido tempo suficiente para que o equilíbrio fosse atingido, a tendência é que V_{ult} fosse igual a V_{mic} (ver discussão na referência 12). Por isso, V_{sup} foi considerado zero para as amostras em questão.

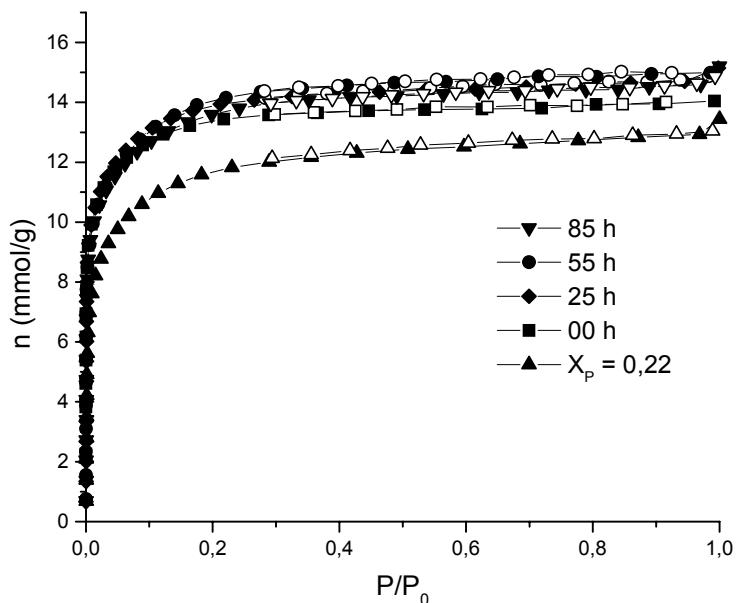


Figura 3.9 Isotermas de adsorção de N_2 dos discos de carbono ativados quimicamente, posteriormente carbonizados ($850\text{ }^\circ\text{C}$) e tratados termicamente ($600\text{ }^\circ\text{C}$) em atmosfera de CO_2 por diferentes períodos de tempo. Símbolos: preenchido = adsorção; vazio = dessorção.

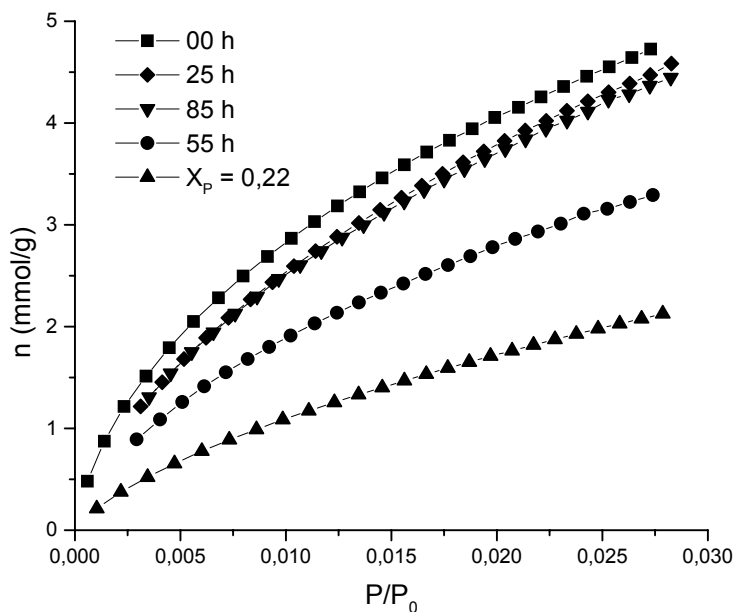


Figura 3.10 Isotermas de adsorção de CO_2 dos discos de carbono ativados quimicamente, posteriormente carbonizados ($850\text{ }^\circ\text{C}$) e tratados termicamente ($600\text{ }^\circ\text{C}$) em atmosfera de CO_2 por diferentes períodos de tempo.

Tabela 3.2 Caracterização dos materiais obtidos através do tratamento térmico (600 °C) em atmosfera de CO₂ dos discos de carbono obtidos via ativação química (X_P = 0,22) e carbonizados (850 °C).

Tempo (h)	Perda de masa (%)	S _{BET} (m ² /g)	V _{mic} (cm ³ /g)	V _{ultra} (cm ³ /g)	V _{super} (cm ³ /g)	V _{tot} (cm ³ /g)	V _{mes} (cm ³ /g)	¹ d (g/cm ³)
0	0	1054	0,43	0,45	0*	0,49	0,06	0,83
25	8	1099	0,45	0,49	0*	0,51	0,06	0,82
55	10	1119	0,42	0,32	0,10	0,52	0,10	0,82
85	32	1091	0,43	0,42	0,02	0,51	0,08	0,81

¹Densidade geométrica

*falta de equilíbrio (ver discussão completa na ref. 12)

Em que pese o tratamento térmico com CO₂ ter causado as perdas de massa relativamente elevadas, as isotermas de adsorção de N₂ das amostras resultantes apresentaram-se praticamente idênticas àquelas do material simplesmente carbonizado. Isto significa que os tratamentos não propiciaram o desejado desenvolvimento adicional da porosidade, o que é confirmado pelos parâmetros de poros apresentados na Tabela 3.2. Se houve perda de massa, mas esta perda não se deve ao desenvolvimento da porosidade, então conclui-se que os discos sofreram uma espécie de corrosão de suas paredes externas. Este comportamento pode ser relacionado à maior reatividade dos materiais em questão (ver seção 3.2). A saber, como a resistência à oxidação apresentada pela estrutura do material é muito baixa, o CO₂ acaba reagindo exclusivamente na parte mais externa do disco ao invés de difundir-se para o interior dos poros. É válido destacar aqui que o material fibrilar obtido pela carbonização do bambu moído (seção 2.1) teve sua estrutura de poros consideravelmente desenvolvida pelo tratamento térmico em atmosfera de CO₂ (725 °C, 5 h), com a área superficial, o volume de microporos e o volume total de poros atingindo os valores de 1060 m²/g, 0,49 cm³/g e 0,54 cm³/g, respectivamente. Assim, conclui-se que a forma compacta dos discos está contribuindo decisivamente para impedir uma adequada difusão do gás ativador antes de que este reaja com a superfície externa do material.

3.2.3 Capacidade de adsorção de metano

A Figura 3.11 traz as isotermas de adsorção de metano das amostras tratadas termicamente com CO₂ por diferentes períodos de tempo. Como seria de se esperar com base no fato de que as morfologias de poros dos materiais foram bastante semelhantes, conforme discutido na seção anterior, a capacidade de adsorção de metano também não sofreu variações significativas.

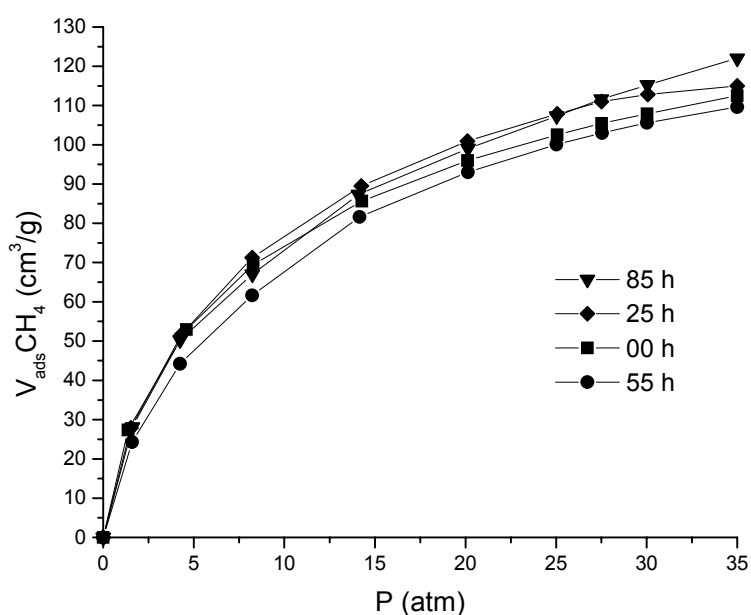


Figura 3.11 Isotermas de adsorção de metano para os discos de carbono ativados quimicamente ($X_P = 0,22$), posteriormente carbonizados (850 °C) e tratados termicamente (600 °C) com CO₂ por diferentes períodos de tempo.

3.3 Considerações gerais sobre os materiais obtidos

No presente trabalho, o material que apresentou a melhor performance para o armazenamento de metano foi o resultante do processo de ativação química, correspondente ao $X_P = 0,34$, com uma capacidade de adsorção volumétrica de 102 v/v. Em trabalho utilizando metodologia similar (ativação química com ácido fosfórico), Molina-Sabio *et al.*²² obtiveram o valor de 131 v/v partindo-se de caroço de azeitona como precursor. Esta diferença resulta da

capacidade de adsorção por unidade de bastante superior do material gerado a partir do caroço de azeitona (Tabela 3.3), em que pese os volumes de microporos das amostras serem bastante similares. Na tentativa de compreender tal resultado, foi realizado um estudo acerca da densidade da fase adsorvida nos carbonos ativados preparados a partir do bambu.

Tabela 3.3 Caracterização dos discos de carbono ativados produzidos a partir de diferentes precursores

	Precursor	
	Bambu	Azeitona ²²
$V_{ads}CH_4$ (v/v)	102	131
V_{mic} (cm ³ /g)	0,66	0,71
$V_{ads}CH_4$ (cm ³ /g)	125	190

3.4 Densidade do metano adsorvido

Uma primeira aproximação para a determinação da densidade do metano adsorvido em um carbono ativado pode ser obtida considerando-se que a adsorção ocorra exclusivamente nos microporos e, então, a densidade média poderia ser calculada como a razão entre a massa de metano adsorvida e o volume de microporos (V_{mic}) da amostra. Fazendo-se isto, os discos de carbono obtidos no presente trabalho apresentam, para uma pressão de 35 atm, densidades médias variando na faixa de 0,12 a 0,19 g/cm³, sendo que para a amostra que apresentou a melhor performance o valor verificado foi de 0,12 g/cm³. Assim, pode-se perceber que, embora alguns materiais tenham apresentado maiores densidades do metano adsorvido, suas capacidades de adsorção foram menores, o que pode ser atribuído a ocorrência de uma porosidade pouco desenvolvida. De fato, este é o grande desafio neste campo de pesquisa, a obtenção de materiais que apresentem porosidades bem desenvolvidas e que ao mesmo tempo sejam capazes de armazenar o metano em densidades relativamente elevadas.

A partir dos resultados apresentados por Molina-Sabio *et al.*²² amostra que apresentou a melhor performance para adsorção de metano apresenta uma densidade média da fase adsorvida de aproximadamente 0,17 g/cm³. Isto sugere que a menor densidade do metano adsorvido pelos discos produzidos a partir do bambu é a principal justificativa para os resultados mais modestos verificados para estes materiais (Figura 3.8). Esta menor densidade se deve, supostamente, à ocorrência de uma distribuição mais ampla de tamanho de poros, resultado da ação do ácido sobre a estrutura do material, ação esta particularmente favorecida pela estrutura do bambu. A Figura 3.12 traz a curva de distribuição de tamanho de poros do disco de melhor performance produzido no presente trabalho ($X_P = 0,34$) e, para efeito de comparação, de amostras com porosidades totais semelhantes obtidas, em um trabalho paralelo, a partir das ativações química (H_3PO_4) e física (CO_2) da casca de coco.³⁴ A comparação das curvas demonstra claramente que a ativação química com o H_3PO_4 gera uma distribuição mais ampla de tamanho de poros, efeito este que se torna ainda mais pronunciado para o caso do bambu. A faixa relativamente larga de valores de densidade do metano adsorvido encontrados confirma que a adsorção de metano não depende simplesmente do V_{mic} , mas também da distribuição de tamanho destes poros.

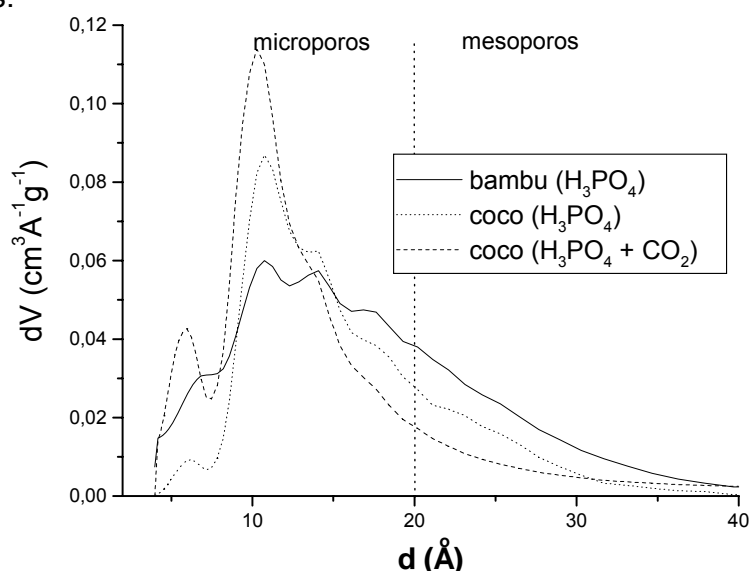


Figura 3.12 Distribuição de tamanho de poros DFT dos materiais obtidos via (i) ativação química do bambu ($X_P = 0,34$), ativação química da casca de coco ($X_P = 0,24$) e (ii) ativação física da casca de coco (CO_2 ; 750 °C; 60 h).

Estudos teóricos e simulações apontam que a densidade máxima possível para o metano adsorvido é $0,37 \text{ g/cm}^3$, situação esta verificada quando a largura dos poros é aproximadamente equivalente à de uma molécula desse gás (cerca de $0,35 \text{ nm}$).³⁷ Assim, levando-se em conta simplesmente a questão da densidade de energia, o adsorvente ideal seria aquele cujos poros apresentassem, na medida do possível, larguras próximas de $0,35 \text{ nm}$. Entretanto, há um outro fator que deve ser levado em conta, que é o fato de que nestes poros o potencial de adsorção da molécula de metano será demasiadamente elevado devido ao efeito de sobreposição de potenciais.¹² Deste modo, quando a pressão do tanque de armazenamento for reduzida à pressão ambiente, o gás não será desorvido e, desta maneira, não se fará disponível para ser utilizado. Estudos estimam que a largura ideal seria então cerca de $0,8 \text{ nm}$, ou seja, pouco mais de duas vezes o diâmetro da molécula de metano. Isto permitiria minimizar o efeito da sobreposição de potenciais e, ao mesmo tempo, armazenar o metano em densidades relativamente elevadas na forma não de uma, mas de duas monocamadas.^{10,38}

Assim, uma aproximação melhorada para a determinação destas densidades é aquela proposta por Rodriguez-Reinoso *et al.*^{16,39}, a qual permite estimar as densidades médias do metano adsorvido nos ultra (d_{ult}) e nos supermicroporos (d_{sup}) separadamente poros com diâmetros menores do que $0,7 \text{ nm}$ e entre $0,7$ e $2,0 \text{ nm}$, respectivamente. Neste método, a massa de metano adsorvida a uma dada pressão (m_{CH_4}) é considerada como sendo a soma das massas adsorvidas nos ultra (m_{ult}) e supermicroporos (m_{sup}), conforme demonstrado pelas equações abaixo:

$$m_{\text{CH}_4} = m_{\text{ult}} + m_{\text{sup}} \quad (3.1)$$

$$m_{\text{CH}_4} = d_{\text{ult}} \times V_{\text{ult}} + d_{\text{sup}} \times V_{\text{sup}} \quad (3.2)$$

$$\frac{m_{\text{CH}_4}}{V_{\text{ult}}} = d_{\text{ult}} \times 1 + d_{\text{sup}} \times \frac{V_{\text{sup}}}{V_{\text{ult}}} \quad (3.3)$$

onde V_{ult} (volume de ultramicroporos) e V_{sup} (volume de supermicroporos) foram determinados conforme descrito na seção 2.3.

Assim, tomando-se as massas de CH₄ adsorvidas a uma determinada pressão para uma série de amostras, um gráfico de m_{CH_4}/V_{ult} em função de V_{sup}/V_{ult} fornece uma reta cuja inclinação corresponde à densidade média do CH₄ adsorvido nos supermicroporos e o coeficiente linear à densidade média do CH₄ adsorvido nos ultramicroporos. É válido destacar que os cálculos podem ser realizados para diferentes valores de pressão, obtendo-se então as densidades correspondentes a cada pressão.

Na tentativa de determinar as densidades do metano adsorvido nos ultra e supermicroporos, foram construídos gráficos de m_{CH_4}/V_{ult} em função de V_{sup}/V_{ult} para os discos de carbono ativado obtidos a partir do bambu, conforme exemplificado na Figura 3.13 para uma pressão de 35 atm. Diferentemente do que foi verificado por Rodriguez-Reinoso *et al.*^{16,39}, a curva obtida apresentou um aspecto mais similar a uma função exponencial do que a uma reta. Entretanto, este comportamento pode ser facilmente entendido levando-se em consideração que a densidade da fase adsorvida é modificada na medida em que a porosidade do material se desenvolve, ou seja, na medida em que a razão V_{sup}/V_{ult} é alterada. Todavia, uma nova metodologia para o cálculo das densidades é proposta aqui. Nesta metodologia, os valores de d_{ult} e d_{sup} são obtidos através dos coeficientes lineares e angulares, respectivamente, das retas tangentes à curva de m_{CH_4}/V_{ult} em cada valor de V_{sup}/V_{ult} , ou seja, para cada valor de V_{sup}/V_{ult} corresponde um diferente par de densidades d_{ult} e d_{sup} . Isto pode ser feito, por exemplo, através de um gráfico como o da Figura 3.14, onde são plotadas as densidades de ultra e supermicroporos a 35 atm em função de V_{sup}/V_{ult} . As curvas foram obtidas ajustando-se uma equação exponencial “f(x)” ao gráfico de m_{CH_4}/V_{ult} em função de V_{sup}/V_{ult} na Figura 3.13, sendo que a derivada desta função em cada ponto ($f'(x)$) corresponde à d_{sup} . Ainda, considerando-se que a cada ponto da curva da Figura 3.11 corresponde uma reta tangente com equação “ $y = a + b.x$ ”, o coeficiente linear “a”, que corresponde à d_{ult} , foi determinado por

$$a = d_{ult} = y - b.x \quad (3.4)$$

onde $y = f(x)$ e $b = d_{sup} = f'(x)$, sendo $x =$ valor de V_{sup}/V_{ult} para o ponto em consideração.

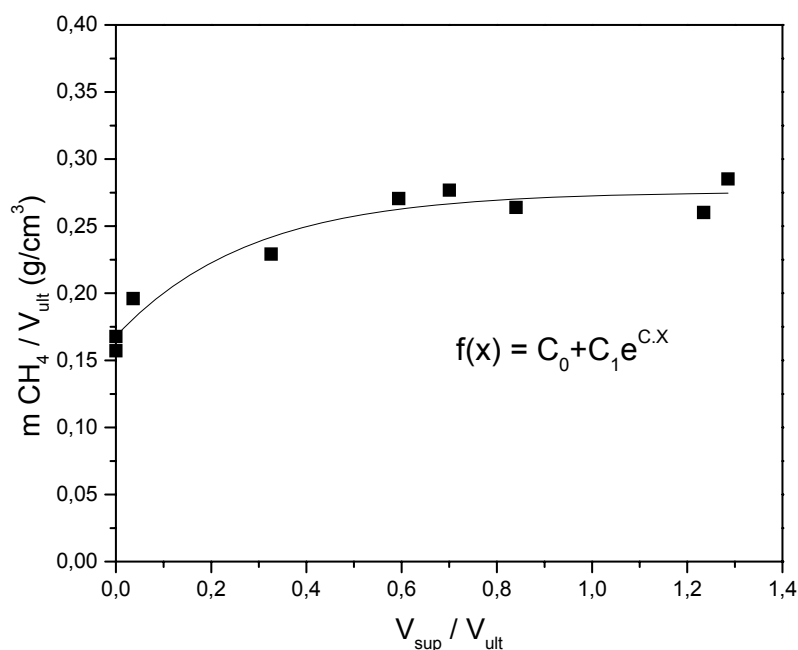


Figura 3.13 Curva da razão $m CH_4/V_{ult}$ (a 35 atm) em função de V_{sup}/V_{ult} para os discos de carbono ativados obtidos a partir do bambu.

A Figura 3.14 demonstra que a densidade do metano adsorvido nos ultramicroporos aumenta na medida em que a razão V_{sup}/V_{ult} aumenta. Isto pode ser compreendido levando-se em conta que, de uma maneira geral, um aumento da razão V_{sup}/V_{ult} corresponde ao desenvolvimento da porosidade e, segundo sugerem cálculos teóricos realizados por Perrin *et al.*³⁸, a curva da densidade do metano adsorvido apresenta um ponto de máximo para um diâmetro de poros em torno de 0,8 nm. Como o limite superior dos ultramicroporos é 0,7 nm, é natural que, na medida em que a porosidade se desenvolva, o tamanho médio dos ultramicroporos se aproxime do limite superior e, desta forma, do valor que propicia uma maior densidade da fase adsorvida. Por outro lado na medida em que a porosidade se desenvolve e que uma distribuição mais ampla de tamanho de poros é verificada, a distribuição média se afaste do limite inferior dos supermicroporos (0,7 nm) e, desta forma, também do valor que propicia as maiores densidades da fase adsorvida (0,8 nm). Assim, d_{sup} tende a diminuir na

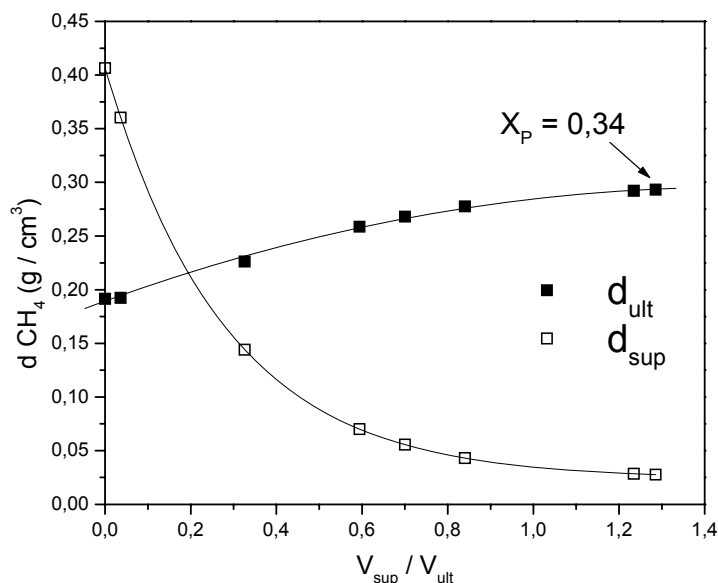


Figura 3.14 Estimativa da densidade do metano adsorvido nos ultra e nos supermicroporos (a 35 atm) em função V_{sup}/V_{ult} para os discos de carbono ativados química e fisicamente. Em destaque, o ponto correspondente à amostra com $X_p = 0,34$.

medida em que V_{sup}/V_{ult} aumenta, atingindo o valor de $0,028 \text{ g/cm}^3$ para a amostra com a porosidade melhor desenvolvida, valor este praticamente igual ao estimado para o gás simplesmente comprimido na pressão em questão (35 atm), que é de $0,023 \text{ g/cm}^3$.

Neste ponto é importante destacar que os valores de volume de metano adsorvido fornecidos pelo equipamento de adsorção são referentes ao volume de excesso, ou seja, quantidade de gás contida nos poros além do que seria verificado caso houvesse simplesmente compressão e não adsorção. Assim, as curvas apresentadas nas Figuras 3.14 a 3.16 foram obtidas somando-se, aos valores de densidade obtidos a partir dos dados fornecidos pelas isotermas de adsorção, as densidades correspondentes ao gás comprimido na pressão em questão.

Os resultados apresentados tornam clara a razão pela qual os discos de carbono ativados gerados a partir do bambu apresentaram capacidades de adsorção de metano modestas. Como a densidade da fase adsorvida nos supermicroporos é similar à do gás simplesmente comprimido, o aumento da

capacidade de armazenamento devido à presença do adsorvente se restringe praticamente à adsorção nos ultramicroporos.

Os cálculos de d_{sup} e d_{ult} foram realizados também para outros valores de pressão no intervalo de 0 a 35 atm, obtendo-se então diferentes gráficos semelhantes aos das Figuras 3.13 e 3.14. A partir destes gráficos foram construídas as curvas de d_{sup} e d_{ult} em função da pressão para as diferentes amostras, sendo apresentadas nas Figuras 3.15 e 3.16 as curvas para as amostras preparadas através: (i) da ativação química com $X_P = 0,34$; (ii) do tratamento térmico sob atmosfera de CO_2 (600 °C) por 55 h da amostra ativada quimicamente a um valor de $X_P = 0,22$.

Em relação às Figuras 3.15 e 3.16 pode-se constatar, conforme esperado, que as densidades da fase adsorvida aumentam com o aumento da pressão. No caso da amostra com menor porosidade (caso das amostras submetidas aos tratamentos a temperaturas mais elevadas carbonização a 850 °C), a influência da pressão sobre d_{ult} concentra-se mais na região de baixas pressões devido ao já citado efeito de sobreposição dos potenciais. Já para as amostras com porosidade melhor desenvolvidas, o aumento de d_{ult} ocorre de maneira mais homogênea sobre toda a faixa de pressões estudada.

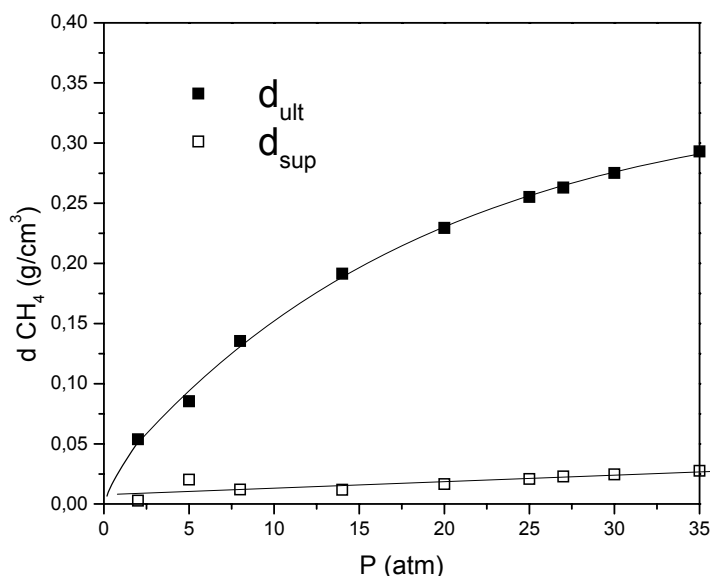


Figura 3.15 Estimativa da densidade do metano adsorvido nos ultra e nos supermicroporos em função da pressão para os discos de carbono ativados quimicamente ($X_P = 0,34$).

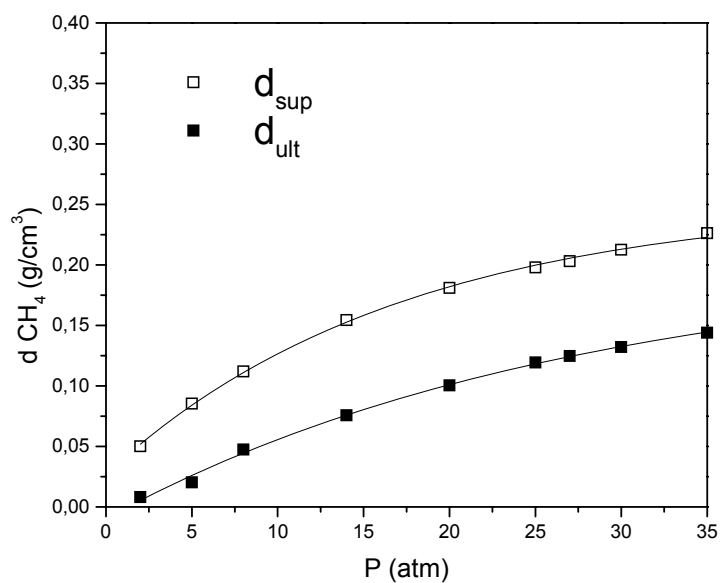


Figura 3.16 Estimativa da densidade do metano adsorvido nos ultra e nos supermicroporos em função da pressão para os discos obtidos por tratamento térmico (55h) em atmosfera de CO_2 dos discos ativados quimicamente ($X_P = 0,22$) e posteriormente carbonizados ($850\text{ }^\circ C$).

4 Conclusão

Os resultados obtidos demonstraram, de uma maneira geral, que o bambu não é um precursor tão adequado para a confecção de discos de carbono ativado com aplicação no armazenamento de gás natural quanto o são outros derivados da biomassa como as cascas de coco e babaçu ou o caroço de azeitona. Durante a ativação química com H_3PO_4 a ação do agente ácido sobre a estrutura ligninocelulósica do bambu dá origem a uma distribuição relativamente heterogênea de tamanho de poros, o que proporciona um baixo valor médio para a densidade do metano adsorvido. Além disso, a carbonização do bambu ou das amostras geradas através de sua ativação química origina materiais com elevadas reatividades frente ao CO_2 . Isto, em conjunto com a própria forma monolítica dos materiais produzidos, dificulta a difusão de gases para o interior do material, o que impede que a porosidade seja otimizada através da ativação física. Assim, a capacidade de adsorção de metano máxima verificada para os discos foi pouco superior a 100 v/v. Este valor é considerado baixo para a aplicação veicular, mas poderia ser apropriado, por exemplo, para o transporte do gás (gasoduto móvel). Além disso, demonstrou-se que a ativação química ou mesmo física do bambu moído dá origem a materiais com microporosidades e áreas superficiais relativamente elevadas, o que sugere a utilização dos mesmos como carbonos ativado convencionais na forma de pó. No caso específico de aplicação em meio aquoso, a presença de poros de tamanhos mais avantajados pode ser particularmente interessante no sentido de minimizar problemas difusionais.

Além do interesse tecnológico o trabalho aqui realizado destaca-se como potencial fator de inclusão social para populações que vivem em regiões isoladas e pouco desenvolvidas e que apresentam elevada produção de bambu como é o caso de estados da região Norte.

5 Sugestão de trabalhos futuros

Os resultados apresentados sugerem a realização de alguns estudos na tentativa de elucidar o comportamento do bambu, podendo-se destacar:

- realização de análises de Espectroscopia de Ressonância de Spin Eletrônico (ESR) das amostras carbonizadas, o que permitiria detectar a presença de átomos de carbono com elétrons desemparelhados, os quais poderiam ser relacionados à elevada reatividade apresentada pelo material frente ao CO₂;

- obtenção de difratogramas de raios-X para estas mesmas amostras, o que permitiria estimar o grau de amorfismo das mesmas e relacioná-lo, também, à elevada reatividade do material;

- realizar a determinação dos teores de lignina, celulose e hemicelulose do bambu, sendo que a presença de elevados teores de componentes amorfos (lignina e hemicelulose) poderia ser relacionada à susceptibilidade do precursor frente à ação do H₃PO₄ durante a ativação química e até mesmo à elevada reatividade frente ao CO₂ verificada para o material carbonizado.

As análises em questão seriam realizadas para outros precursores ligninocelulosicos (caroços de pêssego e azeitona, cascas de babaçu e coco), o que permitiria avaliar os resultados comparativamente.

Por outro lado, os carbonos ativados preparados a partir do bambu devem ser avaliados através de estudos de cinética de adsorção em meio aquoso de forma a verificar seu potencial de uso em aplicações tais como remoção de poluentes a partir de efluentes líquidos, purificação de água, etc.

6 Referências bibliográficas

- [1] EPE – Empresa de Pesquisa Energética, Balanço Energético Nacional, Ministério de Minas e Energia, Brasília, 2005.
- [2] <http://www.gasenergia.com.br/portalge/port/gn/historia> (acessada em 07/01/06)
- [3] <http://www.iangv.org/default.php?PageID=130> (acessada em 07/01/06)
- [4] http://www.mme.gov.br/programs_display.do?prg=5 (acessada em 07/01/06)
- [5] <http://www2.petrobras.com.br/tecnologia2/port/index> (acessada em 07/01/06)
- [6] Lozano-Catelló, D., Alcañiz-Monge, J., de la Casa-Lillo, M.A., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A.. Advances in the study of methane storage in porous carbonaceous materials. *Fuel*, v.81, p.1777-1803, 2002.
- [7] Menon, V.C., Komarmeni, S.. Porous Adsorbents for vehicular natural gas storage: A review. *J. Porous Mater*, v.5, p.43-58, 1998.
- [8] Bekyarova, E., Murata, K., Yudasaka, M., Kasuya, D., Iijima, S., Tanaka, H., Kahoh, H., Kaneko, K.. Single-Wall Nanostructured Carbon for Methane Storage. *J. Phys. Chem. B*, v.107, n.20, p.4681-4684, 2003.
- [9] Duren, T., Sarkisov, L., Yaghi, O.M., Snurr, R.Q.. Design of New Materials for Methane Storage. *Langmuir*, v.20, p.2683-2689, 2004.
- [10] Celzard, A., Fierro, V.. Preparing a suitable material designed for methane storage: a comprehensive report. *Energy & Fuels*, v.19, p.573-583, 2005.
- [11] Bansal, R.C., Donnet, J., Stoeckli, F. *Active Carbon*. ed. New York and Basel: Marcel Dekker, 1988.
- [12] Rodríguez-Reinosso, F., Linares-Solano, A. Microporous structure of activated carbons. In: *Chemistry and physics of carbon*, Vol. 21, Thrower, P.A., ed. New York: Marcel Dekker, 1989.
- [13] Eberle, U., Arnold, G., von Helmolt, R. Hydrogen storage in metal-hydrogen systems and their derivatives. *J. Power Sources*. v.154, n.2, p.456-460, 2006.
- [14] Carrete, L., Friedrich, K.A., Stimming, U. Fuel Cells: Principles, types, fuels and applications. *Chemphyschem*, v.1, n.4, p.162-193, 2000.
- [15] Maciá-Agulló, J.A., Moore, B.C., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A.. Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation. *Carbon*, v.42, p.1367-370, 2004.
- [16] Molina-Sabio, M., Rodríguez-Rodríguez-Reinoso, F.. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Colloids and Surfaces A*, v.241, p.15-25, 2004.
- [17] Jagotoyen, M., Derbyshire, F.. Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation. *Carbon*, v.36, p.1085-97, 1998.
- [18] Suárez-García, F., Martínez-Alonso, A., Tascón, J.M.D.. Pyrolysis of apple pulp: chemical activation with phosphoric acid. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, v.63, p.283-301, 2002.
- [19] Molina-Sabio, M., Rodríguez-Reinosso, F., Caturra, F., Sellés, M.J.. Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid. *Carbon*, v.33, o.1105-13, 1995.
- [20] Kuryka, W.C., Papa, A.J. (ed.). *Flame Retardancy of Polymeric Materials*, vol.4, Marcel Dekker: New York, 1979.

- [21] Caturla, F., Molina-Sabio, M., Rodríguez-Reinoso, F.. Preparation of activated carbon by chemical activation with $ZnCl_2$. *Carbon*, v.29, p.999-1007, 1991.
- [22] Molina-Sabio, M., Almansa, C., Rodríguez-Reinoso, F.. Phosphoric acid activated carbon discs for methane adsorption. *Carbon*, v.41, p.2113-2119, 2003.
- [23] <http://www.bambubrasileiro.com/info/plantio/8.html> (acessada em 28/09/06)
- [24] Casagrande Jr, E.F., Umezawa, H.A.. Arranjo produtivo local sustentável em torno do bambu: inclusão social, geração de renda e benefício ambiental. *Cadernos Temáticos 3*. Secretaria de Educação Profissional e Tecnológica, v.1, p.45-46, Brasília, 2004.
- [25] Mizuta, K., Matsumoto, T., Hatate, Y., *et al.*. Removal of nitrate-nitrogen from drinking water using bamboo powder charcoal. *Bio. Res. Tec.*, v.95, n.3, p.255-257, 2004
- [26] Ohe, K., Nagae, Y., Nakamura, S., *et al.*. Removal of nitrate anion by carbonaceous materials prepared from bamboo and coconut shell. *J. Chem. Eng. Japan*, v.36, n.4, p.511-515, 2003.
- [27] Kannan, N., Sundaram, M.M.. Kinetics and mechanism of removal of ethylene blue by adsorption on various carbons - a comparative study. *Dyes Pigments*, v.51, n.1, p.25-40, 2001.
- [28] Abe, I., Fukuhara, T., Maruyama, J., *et al.* Preparation of carbonaceous adsorbents for removal of chloroform from drinking water, *Carbon*, v.39, n.7, p.1069-1073, 2001.
- [29] Wu, F.C., Tseng, R.L., Juang, R.S.. Preparation of activated carbons from bamboo and their adsorption abilities for dyes and phenol, *J. Environ. Sci. Health A*, v.34, n.9, p.1753-1775, 1999.
- [30] Brunauer, S., Emmet, P.H., Teller, E.. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* v.60, p.309-319, 1938.
- [31] Dubinin, M.M. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. *Chem. Rev.*, v.60. p.235-241, 1960.
- [32] Fierro, V., Torné-Fernández, V., Celzard, A.. Kraft lignin as a precursor for microporous activated carbons prepared by impregnation with ortho-phosphoric acid: Synthesis and textural characterisation. *Microp. Mesop. Mater.*, v.92, p.243-250, 2006.
- [33] Almansa, C., Molina-Sabio, M., Rodríguez-Reinoso, F. Adsorption of methane into $ZnCl_2$ -activated carbon discs. *Microp. Mesop. Mater.*, v.76, p.185-91, 2004.
- [34] Prauchner, M.J., Rodríguez-Reinoso, F.. Síntese de carbonos ativados na forma granular e de monolitos, com aplicação no armazenamento de gás natural. *Relatório Técnico*, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, p.133, 2006.
- [35] Prauchner, M.J., Rodríguez-Reinoso, F.. Methane adsorption on granular activated carbons prepared from coconut and babaçu shells. In: Proceedings of the Carbon International Conference, Aberdeen-Escócia, 2006.
- [36] Prauchner, M.J., Pasa, V.M.D., Molhallem, N.D.S., Otani, C., Otani, S., Pardini, L.C.. Structural evolution of *Eucalyptus* tar pitch-based carbons during carbonization. *Biomass Bioenergy.*, v.28, p.53-61, 2005.

- [37] Chen, X.S., McEnaney, B., Mays, T.J., Alcaniz-Monge, J., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A. Theoretical and experimental studies of methane adsorption on microporous carbons. *Carbon.*, v.35, p.1251, 1997.
- [38] Perrin, A., Celzard, A., Albinia, A., Jasienko-Halat, M., Merêché, J.F., Furdin, G.. NaOH activation of anthracites:effect of hydroxide content on pore textures and methane storage ability. *Microp. Mesop. Mat.*, v.81, p.31-40, 2005.
- [39] Rodriguez-Reinoso, F., Almansa, C., Molina-Sabio, M.. Contribution to the evaluation of density of methane adsorbed on activated carbon. *J. Phys. Chem. B*, v.109, p.20227-20231, 2005.
- [40]

Anexo - Histórico do grupo/dificuldades experimentais

O presente trabalho foi o primeiro realizado no Brasil no que diz respeito à síntese de monolitos de carbono ativados para aplicação no armazenamento de gás natural. Trata-se, portanto, de um trabalho pioneiro e, como não tal, muitas dificuldades foram enfrentadas no que diz respeito não somente ao domínio da metodologia envolvida, mas também à confecção de equipamentos necessários. Algumas destas dificuldades são listadas a seguir com o objetivo de que este registro possa servir, futuramente, como um guia para facilitar o trabalho de quem por ventura venha a dar seqüência aos trabalhos dentro deste assunto.

A matéria-prima utilizada apresentou um comportamento completamente diferente dos usualmente verificados para outros precursores ligninocelulosicos. Assim, cada etapa do processo de produção dos discos precisou ser cuidadosamente avaliada. Por exemplo, os trabalhos relativos ao caroço de azeitona [22] relatam que o precursor impregnado foi deixado para secar, em estufa, por uma noite inteira antes da prensagem. No caso do bambu, a exposição ao calor proporciona a continuação do processo de degradação. Assim, o material deixado na estufa por tempos demasiadamente longos sofre degradação excessiva e, quando submetido às condições de conformação, atingia viscosidades demasiadamente baixas, ocorrendo então o vazamento por entre as paredes do molde. Foram necessários vários experimentos para definir que um período de tempo adequado em estufa seria algo em torno de 1,5 h. (seção 3.1)

Na literatura, a etapa de lavagem dos discos é simplesmente mencionada como uma extração sucessiva, com água, até pH em torno de 6. Durante o desenvolvimento do presente trabalho testou-se primeiramente lavagem com água destilada a frio, porém sem sucesso. Então, tentou-se a utilizar água fervente; entretanto, a formação de bolhas devido à fervura causavam excessiva agitação das pastilhas, as quais acabavam por sofrer, ao longo do processo (cerca de 14 h de duração até atingir-se o pH desejado), deterioração de suas propriedades físicas. Finalmente, testou-se a utilização da água entre 70 e 80 °C,

o que permitiu a remoção do agente químico sem comprometer as características físicas dos discos.

O processo de tratamento térmico foi bastante trabalhoso devido à elevada reatividade frente ao CO_2 apresentada pelos materiais de carbono gerados a partir da carbonização do bambu. Mais especificamente, temperaturas semelhantes às utilizadas no caso de outros precursores de origem lignocelulósica, da ordem de 700 a 750 °C, ocasionaram rapidamente a perda da amostra, tendo sido realizados um número grande de ensaios até estabelecer-se que 600 °C seria uma temperatura mais adequada.

O molde utilizado na conformação dos discos foi confeccionado de acordo com o descrito na literatura. Entretanto, posteriormente verificou-se que suas dimensões reduzidas (diâmetro de somente 1 cm) traziam sérias dificuldades para o processo de caracterização. Por exemplo, a medida das dimensões das peças apresentavam um erro relativamente grande e, para a obtenção de uma isoterma de adsorção de metano, era necessária juntar diferentes discos para ter-se a massa necessária.

Diversas amostras foram perdidas devido à entrada de ar no forno de carbonização/ativação. Este problema só foi resolvido conectando a mangueira de saída de gases a um trape com água.

Além das dificuldades acima citadas, a inexistência, na UnB, dos equipamentos necessários para obtenção das isotermas de adsorção de CH_4 , CO_2 e N_2 foi um outro fator negativo para o andamento dos trabalhos, sendo que as análises em questão foram realizadas no “Laboratório de Materiais Avançados” da Universidade de Alicante, Espanha. Assim, era necessário sintetizar um certo número de amostras, enviá-las pelo correio e aguardar que lá fossem realizadas as análises e enviados os resultados. Tudo isto significou uma grande perda de agilidade no desenvolvimento da pesquisa.

Finalmente, deve-se destacar que logo nos primeiros meses de realização do trabalho experimental o Prof. Marcos Juliano Prauchner, orientador da presente dissertação, afastou-se do país para desenvolver, sob o financiamento da PETROBRAS, o projeto “Síntese de carbonos ativados na forma

granular e de monolitos com aplicação no armazenamento de gás natural”. Este trabalho foi realizado no Laboratório de Materiais Avançados da Universidade de Alicante, Espanha, com o Professor Francisco Rodríguez-Reinoso. Este afastamento representou aspectos favoráveis e desfavoráveis: de favorável, pode-se citar que parte do conhecimento adquirido pelo professor puderam ainda ser aplicados no trabalho em desenvolvimento aqui no Brasil, além de ter possibilitado o já citado emprego dos equipamentos para obtenção das isotermas de adsorção. Por outro lado, a ausência do professor impediu um melhor acompanhamento do trabalho, tanto no que diz respeito ao trabalho experimental quanto à discussão dos resultados e proposição de novas idéias. De qualquer forma, a experiência do Prof. Marcos Juliano certamente trará inestimável contribuição para a seqüência dos trabalhos na área de materiais de carbono ativados na Universidade de Brasília.