



Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Química
Área de Concentração: Engenharia de Processos

Síntese de Materiais Carbonosos Ativados a Partir de Coque de Petróleo

Manoel Orlando Alvarez Méndez

Campinas - São Paulo

Março de 2005



Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Química
Área de Concentração: Engenharia de Processos

Síntese de Materiais Carbonosos Ativados a Partir de Coque de Petróleo

Manoel Orlando Alvarez Méndez

Orientador: Antonio Carlos Luz Lisbôa

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo

Março de 2005

UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	
	UNICAMP
	AL861
V	EX
TOMBO BC/	69625
PROC	16.123-06
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	11,00
DATA	10-8-06

BIB ID - 384445

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

AL86s Alvarez Méndez, Manoel Orlando
 Síntese de materiais carbonosos ativados a partir de coque de petróleo / Manoel Orlando Alvarez Méndez.- Campinas, SP: [s.n.], 2005.

Orientador: Lisbôa, Antonio Carlos Luz
 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Carbono ativo. 2. Coque de petróleo. 3. Peneiras moleculares. 4. Porosidade. 5. Adsorção. I. Lisbôa, Antonio Carlos Luz. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Synthesis of activated carbon materials from petroleum coke

Palavras-chave em Inglês: Active carbon, Petroleum coke, Carbon Molecular Sieves, Porosity, Adsorption

Área de concentração: Engenharia de Processos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca Examinadora: Marisa Masumi Beppu e Choyu Otani

Data da defesa: 28/03/2005

Assinatura do Autor:

Manoel Orlando Alvarez Méndez

Assinatura do Orientador:

Antonio Carlos Luz

Assinatura do Avaliador:

Marisa Masumi Beppu

Dissertação de mestrado defendida por Manoel Orlando Alvarez Méndez e aprovada em 28 de março de 2005 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:

Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisbôa
FEQ/UNICAMP

Profa. Dra. Marisa Masumi Beppu
FEQ/UNICAMP

Prof. Dr. Choyu Otani
ITA/CTA

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, defendida pelo Engenheiro Químico Manoel Orlando Alvarez Méndez e aprovada pela Comissão Julgadora em 28 de março de 2005.

Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisbôa
FEQ/UNICAMP

RESUMO

ALVAREZ MÉNDEZ, M. O. **Síntese de materiais carbonosos ativados a partir de coque de petróleo**. Campinas: UNICAMP, mar. 2005. 145 fls. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Termofluidodinâmica da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas.

Materiais Carbonosos Ativados (MCA), tais como Carvões Ativados (CA) e Peneiras Moleculares de Carbono (PMC), são caracterizados por apresentar elevada área superficial específica e um grande volume de poros em sua matriz carbonosa, sendo sua principal propriedade a de adsorver moléculas tanto na fase líquida quanto na gasosa. O Brasil importa em sua totalidade peneiras moleculares produzidas a partir de precursores carbonosos, empregando-os nas mais diversas áreas de ciência e tecnologia e em vários segmentos industriais. O coque de petróleo é um resíduo com alto teor de carbono fixo e baixo teor de cinzas, e em decorrência de sua estrutura praticamente amorfa, é um material de pouco valor comercial, sendo considerado um resíduo problemático, tanto em termos ambientais quanto comerciais. Desta forma, a utilização de coque de petróleo para a produção de CAs e de PMCs torna-se atrativa para a utilização deste resíduo. O presente trabalho teve como objetivo estudar a síntese de carvões ativados através das ativações física e química de coque de petróleo proveniente da unidade de coqueamento retardado da REPLAN - PETROBRÁS, buscando avaliar as influências dos parâmetros de processo na qualidade dos CAs, tais como: concentração de agente ativante, tempo de ativação, temperatura de ativação e granulometria do coque de petróleo. A ativação física apresentou resultados insatisfatórios devido a baixa reatividade do coque de petróleo com o dióxido de carbono. Contudo, o coque de petróleo apresentou uma maior reatividade com hidróxido de potássio, permitindo desenvolver uma metodologia adequada para a ativação química do coque de petróleo com KOH, de modo a obter carvões ativados de elevada área superficial. Os resultados obtidos indicam a possibilidade de produção de carvões ativados de elevada área superficial, superiores a $2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a partir do coque de petróleo.

Palavras-chave: 1. Carvão ativado. 2. Coque de petróleo. 3. Peneiras moleculares. 4. Porosidade. 5. Adsorção.

ABSTRACT

ALVAREZ MÉNDEZ, M. O. **Synthesis of activated carbon materials from petroleum coke.** Campinas: UNICAMP, mar. 2005. 145 fls. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Termofluidodinâmica da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas.

Activated Carbon Materials (ACM), such as Activated Carbons (AC) and Carbon Molecular Sieves (CMS), are characterized by a high specific surface area and high pore volume in their carbon matrix, being their principal property to adsorb molecules in liquid and gas phase. Brazil imports all its molecular sieves, using them in several areas of science and technology and industrial segments. Petroleum coke is a high carbon content residue with low ash content, and due to its amorphous structure has low commercial value, being considered an environmental and commercial problem. In this sense, the utilization of petroleum coke to produce AC and CMS becomes an attractive utilization of this residue. The objective of the present work was to study the synthesis of activated carbon by physical and chemical processes using as raw material the petroleum coke originated from the delayed coking unit from REPLAN - PETROBRAS, evaluating the influence of process parameters, such as activating agent concentration, activation time, activation temperature and average particle size on the AC quality. The results of physical activation of petroleum coke were not satisfactory due to the low reactivity of the petroleum coke with carbon dioxide. However, the petroleum coke presented higher reactivity with potassium hydroxide, given the possibility to develop an adequate methodology to chemically activate petroleum coke with KOH, in order to obtain activated carbon with high specific surface area. The results indicated the possibility to produce activated carbon materials from petroleum coke with surface area higher than $2000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

Keywords: Active carbon, Petroleum coke, Carbon Molecular Sieves, Porosity, Adsorption.

Agradecimentos

Aos meus orientadores, Prof. Lisbôa e Prof. Coutinho, sou grato pela orientação. E em especial ao Prof. Coutinho por todos os anos de orientação a mim dedicados, sendo ele um dos principais responsáveis pela realização deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Carbonosos da UNIMEP, Ana Carolina, Carla, Diego e Rafael, que por muitas vezes ajudaram a realização deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Desenvolvimento de Processos em Sistemas Particulados da UNICAMP, André, Paulo, Marcelo, Wagner, Kiki e Mardonny, que auxiliaram na realização deste trabalho por meio de sua amizade incondicional frente aos diversos desafios enfrentados.

Aos demais colegas de pós-graduação pelas críticas e sugestões valiosas.

A minha família pelo apoio incondicional que me deram durante toda esta jornada.

À FAPESP, pelo apoio financeiro, à UNIMEP pelo apoio à realização dos experimentos, à PETROBRAS pelo fornecimento da matéria prima e a MULTIVÁCUO pelo apoio à realização dos experimentos.

*Dedico este trabalho aos meus pais e as
minhas irmãs*

Sumário

Agradecimentos	v
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xv
NOMENCLATURA	xvii
Letras Latinas	xvii
Letras Gregas	xviii
Superescritos	xviii
Subscritos	xviii
Siglas	xix
Capítulo 1. INTRODUÇÃO	1
1. Justificativa	2
2. Objetivos	4
Capítulo 2. REVISÃO DA LITERATURA	5
1. Coque de petróleo	5
2. Carvão ativado	9
3. Produção de carvão ativado	20
4. Caracterização de sólidos porosos	30
Capítulo 3. MATERIAIS E MÉTODOS	45
1. Metodologia	45
2. Redução de tamanho de partículas	46
3. Métodos termogravimétricos	46
4. Métodos de ativação	48
5. Caracterizações	52

Capítulo 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
1. Caracterização inicial	55
2. Redução de tamanho de partícula	56
3. Métodos termogravimétricos	58
4. Ativação física	69
5. Ativação Química	76
6. Caracterização Comparativa	99
Capítulo 5. CONCLUSÕES	107
Capítulo 6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	111
Capítulo 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113

Lista de Figuras

1	Aplicações do coque de petróleo na indústria brasileira (Fonte: ANP, 2003)	3
1	Esquema do processo de coqueamento retardado (SPEIGHT, 1999)	8
2	Aplicação de multi-estágio contracorrente de carvão ativado pulverizado (KROSCWITZ, 1992).	13
3	Leito de carvão adsorvedor para recuperação de hidrocarbonetos (SINGH <i>et al.</i> , 1996).	17
4	Fluxograma do processo de ativação química a partir de madeira (BANSAL, DONNET e STOECKLI, 1988).	24
5	Esquema representativo da classificação de poros em um material (ROUQUEROL, 1994).	33
6	Tipos de isoterma de equilíbrio adsorção (GREGG e SING, 1982).	37
1	Montagem experimental utilizada para determinação do comportamento termogravimétrico da mistura coque/KOH/água.	48
2	Sistema de ativação física de coque de petróleo. (1) Forno elétrico tubular; (2) Controlador de fluxo de gases; (3) Controlador de temperatura e potência; (4) Reator de aço inox 310.	49
3	Fluxograma de blocos do processo usado para ativação química de coque de petróleo.	50
4	Fluxograma de blocos da etapa de Lavagem e Neutralização.	51
1	Distribuição de tamanho de partícula do coque de petróleo recebido da unidade de coqueamento retardado.	55
2	Distribuição de tamanho de partícula do coque de petróleo moído.	57
3	Comportamento da massa e da taxa de perda de massa do coque de petróleo em função da temperatura e taxa de aquecimento.	59
4	Curvas termogravimétricas e derivadas (taxa de perda de massa) das amostras de coque de petróleo tratadas com diferentes concentrações de CO ₂ .	60
5	Perda de massa relativa em função da temperatura e concentração de CO ₂ .	61
6	Reatividade do coque de petróleo com KOH após 12 horas de secagem.	62

7	Curva termogravimétrica do coque de petróleo impregnado com 50% de KOH em função da temperatura e tempo de secagem.	63
8	Curva termogravimétrica do coque de petróleo impregnado com 80% de KOH em função da temperatura e do tempo de secagem.	64
9	Temperatura da mistura em função do tempo e da razão de impregnação.	65
10	Curva termodiferencial da temperatura da mistura em relação a temperatura do forno, em função do tempo e da razão de impregnação.	66
11	Curva termogravimétrica da mistura em função de tempo de aquecimento.	67
12	Taxa de Aquecimento da mistura e taxa de perda de massa em função do tempo e da razão de impregnação.	68
13	Curva termogravimétrica de misturas de coque de petróleo, água e KOH em função do tamanho de partículas e tempo de aquecimento.	69
14	Diagrama de Pareto para o grau de burn-off (BO)	71
15	Gráfico das médias marginais em função das variáveis de ativação do coque de petróleo	72
16	Diagrama de Pareto para a resposta massa específica real do carvão ativado.	73
17	Gráfico das médias marginais da massa específica real em função das variáveis de processamento	73
18	Diagrama de Pareto para a resposta área superficial específica (ASE_{BET}).	74
19	Gráfico das médias marginais e limites de confiança para a área superficial específica BET.	75
20	Comportamento da Área Superficial Específica em função do tempo de ativação a 950 °C.	75
21	Diagrama de Pareto dos efeitos estimados para a variável resposta Rendimento da Ativação.	79
22	Gráfico das médias marginais com os limites de confiança do rendimento da ativação em função da razão de impregnação, tamanho médio das partículas, tempo de ativação e temperatura de ativação.	80
23	Diagrama de Pareto dos efeitos estimados para o Grau de Burn-Off.	82
24	Superfície da resposta grau de burn-off em função da razão de impregnação e temperatura de ativação	83
25	Superfície da resposta grau de burn-off em função da temperatura de ativação e tamanho médio das partículas	84
26	Diagrama de Pareto dos efeitos estimado para a variável resposta massa específica real do carvão ativado.	86
27	Gráfico das médias marginais para a variável massa específica real do carvão ativado.	88

28	Médias marginais da massa específica real em função da temperatura de ativação e razão de impregnação	88
29	Diagrama de Pareto dos Efeitos Padronizados para a Área Superficial Específica.	90
30	Gráfico das médias marginais da área superficial específica em função das variáveis estudadas.	91
31	Área superficial específica em função da razão de impregnação, temperatura de ativação e tempo de ativação	92
32	Diagrama de Pareto dos efeitos padronizado para a variável resposta volume total de poros.	94
33	Gráfico das médias marginais do volume de poros em função das variáveis estudadas	95
34	Cubo das médias marginais do volume de poros em função da razão de impregnação, temperatura de ativação e tempo de ativação	96
35	Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta diâmetro médio dos poros.	98
36	Gráfico das médias marginais e limites de confiança para o diâmetro médio dos poros em função da razão de impregnação, tamanho médio da partícula, temperatura e tempo de ativação.	100
37	Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K para as amostras de carvão ativado de coque de petróleo e o carvão de referência Norit.	101
38	Distribuição de tamanho de poros em função do diâmetro médio dos poros para as amostras de carvão ativado de coque de petróleo e o carvão de referência Norit.	102
39	Comparação entre as áreas BET e de microporos para as amostras de carvão ativado de coque de petróleo e o carvão de referência Norit.	104
40	Comparação entre volume de meso, super e microporos para as amostras de carvão ativado de coque de petróleo e o carvão de referência Norit.	105
41	Comparação entre fração volumétrica de meso, super e microporos para as amostras de carvão ativado de coque de petróleo e o carvão de referência Norit.	105

Lista de Tabelas

1	Intensidade de Processamento Térmico (SPEIGHT, 1999).	7
2	Ciclo típico de um tambor de coqueamento (SPEIGHT, 1999).	8
3	Propriedades de alguns carvões ativados granulados comerciais (SINGH <i>et al.</i> , 1996).	14
4	Propriedades de alguns carvões ativados pulverizados disponíveis comercialmente (SINGH <i>et al.</i> , 1996).	15
5	Adsorvidade relativa de moléculas no carvão ativado (STRAUSS, 1995).	18
6	Área superficial, Volume de poros e diâmetro médio de poros para materiais adsorventes (SINGH <i>et al.</i> , 1996).	19
7	Capacidade adsorviva e grau de retenção de carvões ativos para materiais orgânicos (SINGH <i>et al.</i> , 1996).	19
1	Análise imediata do coque de petróleo recebido da unidade de coqueamento retardado.	56
2	Quantidade de coque obtido após redução e separação granulométrica.	58
3	Temperatura de evaporação para mistura coque/KOH/água	66
4	Taxas de aquecimento da mistura para máxima perda de massa em função da razão de impregnação	67
5	Variáveis e níveis utilizados no planejamento experimental realizado.	70
6	Matriz do planejamento experimental realizado, com as respostas obtidas grau de burn-off (BO), massa específica real do carvão ativado (ρ_{ca}) e área superficial específica BET (ASE_{BET}).	70
7	Efeitos estimados para o planejamento experimental realizado para a resposta grau de burn-off.	71
8	Efeitos estimados para o planejamento fatorial realizado para a variável resposta massa específica real do carvão ativado (ρ_{ca})	72
9	Efeitos estimados para o planejamento experimental realizado, para a resposta ASE_{BET} .	74
10	Variáveis utilizadas e seus respectivos níveis.	76
11	Matriz do planejamento fatorial tipo 2^4 com três pontos centrais, para os experimentos de ativação química de coque de petróleo.	77

12	Resposta Rendimento da Ativação para o planejamento experimental realizado.	78
13	Efeitos estimados para a resposta Rendimento da Ativação.	78
14	Análise de variância dos dados de Rendimento da Ativação.	79
15	Matriz de planejamento experimental (2^4) e variável resposta Grau de Burn-Off.	81
16	Efeitos estimados para a variável resposta grau de burn-off.	81
17	Análise de variância da variável resposta Grau de Burn-Off.	83
18	Matriz do planejamento experimental (2^4) e variável resposta massa específica real (ρ_{CA}).	85
19	Efeitos estimados para a variável resposta massa específica real do carvão ativado.	86
20	Análise de variância para os dados de massa específica real do carvão ativado.	87
21	Matriz do planejamento experimental e variável resposta ASE_{BET} .	89
22	Efeitos estimados para os resultados de área superficial específica.	90
23	Análise de variância para a variável resposta área superficial específica.	91
24	Matriz do planejamento experimental de experimentos (2^4) e variável resposta volume total de poros (V_P).	93
25	Efeitos estimados para a variável resposta volume total de poros.	94
26	Análise de variância para a resposta volume total de poros.	95
27	Matriz do planejamento experimental (2^4) e variável resposta diâmetro médio dos poros (\bar{d}_P).	97
28	Efeitos estimados para a resposta diâmetro médio de poros.	97
29	Análise de variância para a resposta diâmetro médio dos poros.	99
30	Características porosas das amostras de carvão ativado de coque de petróleo e o carvão de referência Norit.	103

NOMENCLATURA

Letras Latinas

A - área

C - constante do modelo BET

D - constante do modelo DR

G - energia livre de Gibbs

H - entalpia

i - intersecção da reta ajustada pelo modelo BET

k - constante que caracteriza a distribuição de tamanho de poros do modelo DR

m - massa de amostra experimental

M - massa molar

N - número de Avogrado

n - quantidade

p - pressão

R - constante universal dos gases

r - raio

S - entropia ou área superficial

s - inclinação da reta ajustada pelo modelo BET

T - temperatura

V - volume de poros ou de adsorbato

W - massa adsorvida

w - massa de amostra analisada

Letras Gregas

δ - variação

β - coeficiente de afinidade do adsorbato

η - rendimento

ρ - massa específica

Superescritos

a - referente a quantidade adsorvida

L - referente a fase líquida

Subscritos

a - referente ao processo de ativação

AS - referente à massa de sólidos ativados da etapa de evaporação e ativação

at - referente ao processo de ativação

CA - referente à massa de carvão ativado produzido no processo de ativação

CP - referente à massa de coque de petróleo utilizado no experimento

cs - referente a seção transversal reta da molécula

D - referente a um átomo na superfície exposta

e - referente a superfície externa

ext - referente a superfície externa

int - referente a superfície interna

KOH - referente a massa de hidróxido de potássio utilizado no experimento

l - referente a um átomo na superfície do líquido

m - referente a mistura utilizada no processo de ativação química

M - referente a massa molar

meso - referente aos mesoporos

MI - referente à massa impregnada inserida na etapa de evaporação e ativação

mic - referente aos microporos

o - relativo ao estado vapor
p - referente ao poro
sat - relativo à condição de saturação
smic - referente aos supermicroporos
t - referente a superfície total
umic - referente aos ultramicroporos

Siglas

ANP - agência nacional do petróleo
ASA - área superficial ativa
ASTM - American Society for Testing and Materials
BDDT - iniciais dos pesquisadores Brunauer, Deming, Deming e Teller
BET - iniciais dos pesquisadores Brunauer, Emmet e Teller
C&T - ciência e tecnologia
CA - carvão ativado
DR - inicial dos pesquisadores Dubinin e Radushkevich
dTP - distribuição de tamanho de poros
FTIR - Fourier Transform Infrared spectroscopy
IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry
MCA - Materiais Carbonosos Ativados
PMC - Peneira Molecular de Carbono
TDP - Termodesorção Programada

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O Brasil importa em sua totalidade peneiras moleculares de carbono (PMC) e carvões ativados (CA) de elevada área superficial produzidos a partir de precursores carbonosos, que são empregados nas mais diversas áreas da C&T e em vários segmentos industriais: indústria química, petroquímica, metalúrgica, farmacêutica, alimentícia e outras, além das diversas aplicações nas áreas biológica e biomédica. Podem ser aplicados em processos especiais de adsorção, tais como: controle e purificação do ar atmosférico; sistemas industriais que empregam vácuo e/ou ar comprimido; separação de impurezas orgânicas e inorgânicas da água potável; sistemas de tratamento de efluentes industriais; recuperação de solventes; produção de diversos produtos químicos, farmacêuticos, alimentares e processos de separação de gases. Destaca-se ainda seu uso no campo da hidrometalurgia, para recuperação de metais como ouro e prata; no campo de compostos inorgânicos como catalisador e suporte catalítico, e também no caso da biotecnologia e medicina para combater certos tipos de bactérias (GONZÁLES, MOLINA-SABIO e RODRIGUEZ-REINOSO, 1994).

Os carvões ativados e as peneiras moleculares de carbono são caracterizados por apresentar elevada área superficial específica e um grande volume de poros contidos em suas matrizes carbonosas. Sua principal propriedade é adsorver moléculas tanto na fase gasosa como líquida (BANSAL, DONNET e STOECKLI, 1988; JANKOWSKA, SWIATKOWSKI e CHOMMA, 1991; MARSH, 1989).

A preparação das primeiras PMC foi reportada por METCALF, KAWAHATA e WALKER (1963), que ativaram antracito usando CO_2 como elemento ativante. A peneira foi utilizada para separação de gases orgânicos, como n-butano, isobutano e n-pentano.

Os principais processos convencionais de produção de PMC empregam como matérias-primas: os carvões de origem fóssil, como os carvões minerais e coque; os precursores

de biomassa, como a madeira e, as fibras de celulose; materiais de origem sintética, como as fibras de carbono, os feltros de fibras de carbono e outros. As matérias-primas sofrem carbonização em temperaturas que variam entre 600 °C e 650 °C, seguida de uma gaseificação parcial ou ativação em atmosfera de ar, vapor d'água ou de dióxido de carbono, entre 800 °C e 900 °C, para desenvolver uma estrutura porosa adequada (WALKER, 1968; COUTINHO, ROCHA e LUENGO, 2000; COUTINHO e MÉNDEZ, 2000; COUTINHO e LUENGO, 1994).

O coque de petróleo é um resíduo com alto teor de carbono fixo e baixo teor de cinzas, e em decorrência de sua estrutura praticamente amorfa, constitui-se de um material de pouco valor comercial, sendo considerado um resíduo problemático, tanto em termos ambientais quanto comerciais.

O presente trabalho visa o desenvolvimento de materiais carbonosos ativados utilizando como matéria-prima o coque de petróleo para retenção via adsorção de um amplo espectro de tipos de elementos e substâncias contaminantes nas categorias: sólido-gás, sólido-líquido e líquido-líquido.

1. Justificativa

Segundo a Secretaria de Comércio Exterior (Sec. Comércio Exterior, 2004) o Brasil importou aproximadamente 1900 toneladas de carvões ativados ao longo do ano de 2003, resultando em um total de importações no valor de aproximadamente US\$ 4,7 milhões, preço médio de aproximadamente US\$ 2,54 por quilograma de carvão ativado importado. Deste total somente o estado de São Paulo participa com 52,2%, ou seja, US\$ 2,59 milhões em importações. Estas importações causam saídas de divisas do país, desfavorecendo a balança comercial do Brasil e por conseqüência do estado de São Paulo.

Segundo o anuário da ANP (ANP, 2003), por ano o Brasil produz aproximadamente $1,5 \times 10^6$ toneladas de coque de petróleo, ou seja, aproximadamente 4100 toneladas por dia. Somente a REPLAN, refinaria situada em Paulínia contribui com 40% desse total, com uma produção diária de 1640 toneladas de coque.

Por ser um produto de baixo valor comercial, considerado inclusive como um resíduo problemático das refinarias brasileiras, com aplicações em processos na indústria brasileira, como ilustra a Figura 1.

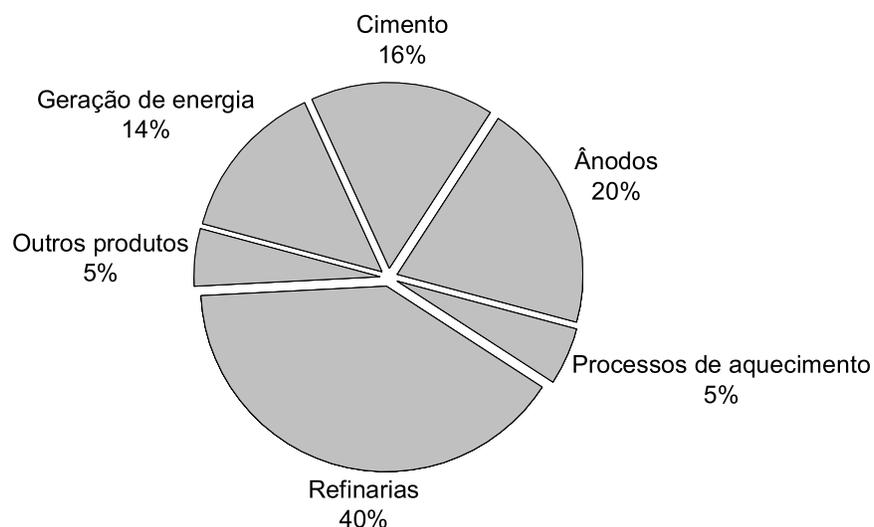


FIGURA 1. Aplicações do coque de petróleo na indústria brasileira
(Fonte: ANP, 2003)

Dentre as aplicações, a que se apresenta como a mais vantajosa para a indústria do petróleo é a de produção de ânodos. Porém, para esta aplicação, há a necessidade de coque de petróleo de um tipo específico, o coque premium. Este tipo não é produzido em todas as unidades devido às condições de coqueamento além do tipo de petróleo utilizado.

De modo geral, o coque produzido em grande escala é o coque tipo esponja, proveniente de unidades de coqueamento retardado. Este tipo de coque é utilizado principalmente para combustão em processos de aquecimento na própria refinaria ou vendido como combustível para geração de energia ou processos de aquecimento, ou ainda utilizado como carga em outros processos, como é o caso do cimento e da indústria siderúrgica, onde é utilizado para redução do teor de cinza em altos fornos.

2. Objetivos

O presente trabalho teve como objetivo geral desenvolver pesquisas sobre Materiais Carbonosos Ativados (MCA), no sentido de ampliar e contribuir com os trabalhos em desenvolvimento sobre obtenção de carvões ativados (CA) com propriedades similares as Peneiras Moleculares de Carbono (PMC), disponíveis somente no mercado internacional. Procurou-se aproveitar a experiência de pesquisadores de instituições de renome nacional e internacional, no sentido de colaborar com pesquisas em desenvolvimento na FEQ - UNICAMP e no LMC - Laboratório de Materiais Carbonosos da FEAU-UNIMEP.

Um dos objetivos específicos do trabalho foi obter carvões ativados de porosidade controlada e de área superficiais superiores a $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, que possam ser utilizados em processos de controle e purificação de elementos contaminantes do meio ambiente, tais como: processos de adsorção de gases, metais contaminantes e de determinados tipos de resíduos industriais, purificação de água, e outros.

Além disso, objetivou-se desenvolver uma metodologia adequada para a produção destes materiais utilizando como precursor um resíduo do processo de refino de petróleo, o coque de petróleo, disponível em abundância em algumas refinarias do País. Verificou-se quais variáveis possuem importância no aumento das propriedades porosas dos carvões ativados produzidos por meio de caracterizações sistemáticas, utilizando-se técnicas analíticas apropriadas.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

1. Coque de petróleo

Segundo JANSSEN e ROUSSEL (1991), coque de petróleo é um sólido escuro composto de carbono, produzido a partir da decomposição térmica e polimerização de hidrocarbonetos líquidos pesados derivados do óleo cru. Segundo MANTELL (1968), do ponto de vista físico, todo coque, inclusive o coque de petróleo, é essencialmente um sistema disperso composto de diminutos cristalitos embebidos em uma matriz de compostos aromáticos altamente condensados. Estes cristalitos podem ser de grafite ou compostos semelhantes. Têm-se relatos da existência desse tipo de cristalito até mesmo em asfalto. Desta forma o coque faz parte de uma série contínua de sistemas dispersos que tem em uma ponta o asfalto e na outra a grafite. As propriedades físicas do sistema disperso dependem principalmente da fase contínua ou matriz. No coque de petróleo a matriz é um sólido infusível na qual podem ser reconhecidos dois tipos de compostos: asfaltenos e carbóides (MANTELL, 1968). Os asfaltenos são solúveis em tricloroetileno, enquanto que os carbóides são insolúveis.

Existem dois ramos principais de indústrias que empregam coque derivado do coque de petróleo: a produção de materiais gráfiticos e os processos de redução de minérios a partir do coque de carvão mineral.

A fabricação de eletrodos e grafite sintético é dependente da indústria petrolífera, por empregar como matéria prima o coque de petróleo, que corresponde a um resíduo do processo de craqueamento do petróleo (COUTINHO, 1992)

Existem dois tipos de subprodutos de petróleo adequados: os resíduos virgens e os craqueados. O primeiro é derivado da destilação do óleo cru, consistindo de hidrocarbonetos aromáticos que em algumas vezes são empregados diretamente como matéria prima. Os resíduos craqueados consistem de hidrocarbonetos policíclicos como alguns

materiais asfálticos (SCOTT e CONNERS, 1971; JENKINS e CARVALHO, 1974). Quando tais materiais são aquecidos, ocorre um processo de condensação, produzindo grandes lâminas de hidrocarbonetos. Quando tais lâminas atingem certo tamanho, tendem a cristalizar-se, formando mesofase líquida sob pressões e temperaturas próprias. Reduzindo-se a pressão, forma-se uma massa dura de coque. A estrutura do coque reflete o estado da mesofase ao término do processo de coqueamento, resultantes do craqueamento do petróleo ou da destilação do alcatrão mineral (PARISOT, 1981).

Se a densidade da mistura for baixa, os gases existentes escapam facilmente através do líquido, deixando um coque residual que é conhecido como coque agulha, devido ao fato de ser fibroso e quebrar-se em partículas com formato de agulha. Se a mesofase é longa, os poros são mais arredondados, dando origem ao coque redondo (COUTINHO, 1992). O coque, produzido a partir de resíduos virgens, tende a não possuir uniformidade, sendo que a maior parte do material possui lâminas alongadas e distorcidas. Isto é devido a menor proporção de aromáticos originais e a presença de anéis contendo átomos estranhos, os quais tendem a formar ligações cruzadas desorientadas entre as lâminas. Por outro lado, o coque obtido a partir de materiais altamente aromáticos, tais como os resíduos craqueados, tende a possuir um número mínimo destas ligações cruzadas e um grande número de anéis aromáticos orientados.

O coque produzido a partir de resíduos virgens tende a formar o material denominado de coque esponja, enquanto que o material craqueado forma o coque premium. Em termos de aplicações industriais, para a produção de artefatos grafíticos (eletrodos, placas, escovas, grafite sintéticos), são empregados o coque premium.

O tipo esponja, devido à estrutura praticamente amorfa, tem pouco valor comercial, e é considerado um resíduo problemático, tanto em termos ambientais como comerciais.

1.1. Processo de coqueamento.

Quando frações de petróleo são aquecidas a temperaturas acima de 410 °C, inicia-se o craqueamento térmico da mistura (SPEIGHT, 1999). Por não necessitar de catalisadores, este processo é o mais antigo para a conversão de petróleo. A intensidade

do tratamento térmico define as características dos produtos e seus rendimentos, podendo ir desde tratamentos suaves para a redução da viscosidade até ultrapirólises para conversão completa em olefinas. O grau de severidade das condições de processo é determinada pela combinação entre tempo de reação e temperatura para a obtenção de uma dada conversão de petróleo em frações mais leves.

Devido à existência de reações paralelas no processo de tratamento térmico, quaisquer mudanças em temperatura e pressão causam mudanças na seletividade para um dado produto. Desta forma a escolha da intensidade da reação será função do nível de conversão e do resultado desejado. A Tabela 1 apresenta as características dos processos e seus respectivos níveis de intensidade.

TABELA 1. Intensidade de Processamento Térmico (SPEIGHT, 1999).

Intensidade	Processo	Tempo s	Temperatura °C	Conversão
Suave	“Visbreaking”	90	425-500	Baixa
Alta	Coqueamento Retardado	(*)	435-480	Alta
	Hidrocraqueamento	3600	420-480	Média-Alta
	Coqueamento fluidizado	25	510-540	Alta
Extrema	Ultrapirólise	0,5		Alta

(*) Processo em batelada

O processo denominado coqueamento retardado é amplamente utilizado para resíduos pesados e é particularmente atrativo quando o coque verde produzido pode ser vendido para produção de ânodos ou carbono grafítico. O processo utiliza longos tempos de reação na fase líquida para converter resíduos em gases, destilados e coque. As reações de condensação originam um coque altamente aromático com a tendência de reter enxofre, nitrogênio e metais, tornando o coque resultante rico nestes elementos. A Figura 1 apresenta um esquema do coqueamento retardado.

Neste processo, a alimentação é aquecida até uma temperatura em torno de 500 °C (b) e o coque produzido é acumulado em um vaso isolado, denominado de Tambor de Coque - Drum Coke (a). Os produtos gasosos, constituídos de gases e destilados, são resfriados rapidamente por óleo frio, na seção inferior da coluna fracionadora (c). Este processo é realizado de forma cíclica e semicontínua. No tambor vai sendo acumulado coque até que este esteja cheio; a alimentação é então alternada para outro tambor e o coque produzido é retirado. Um ciclo típico leva em torno de 48 horas, o que torna

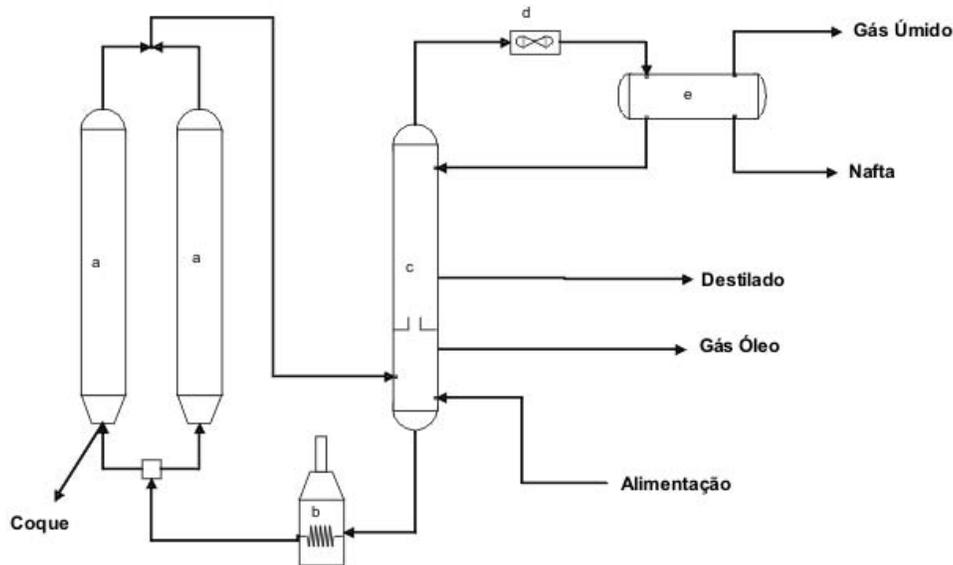


FIGURA 1. Esquema do processo de coqueamento retardado (SPEIGHT, 1999)

necessário que as unidades de coqueamento sejam construídas com pelo menos dois tambores de coque. A Tabela 2 apresenta um ciclo típico de um tambor de coque de uma unidade de coqueamento retardado.

TABELA 2. Ciclo típico de um tambor de coqueamento (SPEIGHT, 1999).

Etapa	Tempo (horas)
Preenchimento com coque	24
Alternar a retirada de vapor	3
Resfriamento com água	3
Drenagem da água	2
Remoção hidráulica	5
Preparo e teste	2
Aquecimento	7
Tempo parado	2
Total	48

Inicialmente, ao coque produzido no tambor de coque é realizada uma injeção de vapor d'água para a remoção de qualquer hidrocarboneto remanescente, e então é resfriado com água. Com o tambor aberto no topo e no fundo, o coque é removido hidráulica com água pressurizada. A água e o coque do fundo do tambor podem ser manipulados de várias formas, sendo a forma mais usual o descarregamento em um poço onde a água será drenada e o coque transportado para armazenamento (JANSSEN e ROUSSEL, 1991).

2. Carvão ativado

O termo carvão ativado, num sentido mais amplo, inclui uma grande gama de materiais amorfos baseados em carvão preparados para ter uma elevada porosidade. Esses materiais podem ser produzidos sob forma granular ou pulverizada. O granulado é caracterizado por apresentar uma ampla superfície interna, e poros de pequenas dimensões; o pulverizado possui normalmente poros de dimensões relativamente maiores e pequena superfície interna.

O uso de carvão ativado de madeira carbonizada data de muitos séculos atrás. Os egípcios o usavam em 1500 a.C. como adsorvente para fins medicinais e também como agente purificante. Os antigos hindus filtravam água para beber através de carvão vegetal. A base para a produção industrial de carvões ativados, no entanto, foi estabelecida em 1900-1901 para substituir ossos carbonizados no refino do açúcar. Este carvão era preparado pela carbonização de material de origem vegetal misturado com metais clorados ou pela gaseificação parcial de materiais carbonizados em presença de gás carbônico ou vapor. Carvões ativados com melhor poder descolorante são preparados pela ação de cloreto de zinco em madeira ou outro material com alto teor de carbono. A produção de carvões com melhores qualidades de adsorção gasosa obteve grande incentivo durante a Primeira Guerra Mundial, quando era usado em máscaras para proteção de gases venenosos. Na década de 30 os carvões ativados eram manufaturados a partir de serragem de madeira por ativação química com cloreto de zinco, para recuperação de solvente e para a remoção de benzeno em torres de dispersão de gás (BANSAL, DONNET e STOECKLI, 1988; JANKOWSKA, SWIATKOWSKI e CHOMMA, 1991).

O consumo total de carvão ativado em aplicações gasosas é de cerca de 60.000 toneladas por ano, na maioria em forma granular. O consumo de carvões ativados é alto nos Estados Unidos e Japão, que juntos consomem de duas a quatro vezes mais carvão ativado que a Europa Ocidental. O consumo per capita de carvão ativado é 0,5 kg no Japão, 0,4 kg nos Estados Unidos, 0,2 kg na Europa e 0,03 kg no resto do mundo (BANSAL, DONNET e STOECKLI, 1988; JANKOWSKA, SWIATKOWSKI e CHOMMA, 1991)

As propriedades adsorptivas do carvão ativado são essencialmente atribuídas a sua elevada área superficial, alto grau de reatividade superficial, efeito de adsorção e tamanho de poros favoráveis - o que faz com que sua área interna fique acessível - amplo grau de adsorção e força mecânica (EVERETT, 1972). Os carvões ativados mais utilizados comercialmente possuem de $800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ a $1500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Esta área é composta principalmente de microporos, que têm diâmetros menores que 2 nm. A partícula de carvão ativado é compreendida de uma complexa rede de poros que são classificados segundo a IUPAC (ROUQUEROL, 1994; IUPAC, 1985) em microporos (diâmetros menores que 2 nm), mesoporos (diâmetros entre 2 e 50 nm) e macroporos (diâmetros maiores que 50 nm). Os macroporos não contribuem muito para a área superficial, mas agem como condutos para a passagem do fluido adsorvido ao interior da superfície dos mesoporos e microporos onde a adsorção ocorre com maior frequência. A distribuição do tamanho de poros depende do tipo de matéria prima e do método de manufatura do carvão.

A ampla área superficial é resultado de um processo de ativação em que um carvão com pequena superfície interna é oxidado em uma atmosfera de ar, gás carbônico ou vapor d'água a temperaturas entre $800 \text{ }^\circ\text{C}$ e 900°C . A estrutura do carvão ativado tem sido comparada repetidamente com a grafite, devido a sua microcristalinidade. No entanto esta comparação é muito pobre e a estrutura de carvão ativado pode ser visualizado como uma pilha de camadas aromáticas entrelaçadas de forma aleatória (BANSAL, DONNET e STOECKLI, 1988). Ativação por gás carbônico ou vapor d'água em patamares de $800 \text{ }^\circ\text{C}$ - $900 \text{ }^\circ\text{C}$ reduz o número dessas camadas aromáticas na pilha original, deixando em alguns casos camadas simples, mas geralmente camadas não planares.

A caracterização do carvão ativado envolve muitas propriedades químicas e físicas, incluindo geralmente sua área superficial, distribuição de tamanho de poros, dureza, habilidade de adsorver várias substâncias selecionadas como o benzeno, tetracloreto de carbono, gás nitrogênio assim como o iodo, melações, fenóis, e azul de metileno líquido. A análise denominada área BET¹, por exemplo, expressa a superfície que pode ser coberta por nitrogênio em uma camada monomolecular. Valores típicos de nitrogênio

¹iniciais de Brunauer, Emmet e Teller

BET estão entre $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; o primeiro nível representa carvões de baixa reatividade e o segundo carvão de alta reatividade. No entanto, medidas somente de área superficial não são suficientes para caracterizar produtos carbonosos, pois a molécula de nitrogênio é muito pequena e pode penetrar nos poros que não estão acessíveis às grandes moléculas. Desta maneira a área superficial BET deve ser usada com cuidado. É essencial, no entanto, lembrar que a caracterização de carvões leva em conta também a capacidade de adsorção para com espécies moleculares grandes como o fenol, iodo, azul de metileno, e melações em condições experimentais padronizadas. A capacidade de adsorção por carvões ativados dessas espécies moleculares fornece medidas indiretas da distribuição de volumes internos acessíveis formados pelos poros de diferentes tamanhos. A capacidade de adsorção do iodo, chamada de índice de iodo, mede o número de poros acima de 10 nm, enquanto que o índice de melação indica número de poros maiores que 30 nm de diâmetro. Um enfoque mais sofisticado para a medição da distribuição de número de poros consiste em forçar a intrusão de mercúrio sob pressão nos poros do carvão em um porosímetro de mercúrio. A caracterização completa da porosidade dos carvões é feita pela técnica de adsorção de gás e medidas calorimétricas.

2.1. Aplicações do carvão ativado.

O uso de carvão ativado para adsorver vapores orgânicos, e em particular compostos halogenados, é de interesse devido a crescente preocupação com a poluição ambiental provocada por estas espécies. A recuperação de vapores de solventes halogenados usados extensivamente na indústria e a remoção de espécies orgânicas do abastecimento de água doméstica durante o tratamento, são dois dos principais exemplos de aplicação de carvão ativado (BRANDLEY e RAND, 1993).

Fibras de carbono ativadas têm sido mais pesquisada nos últimos anos como adsorvente para a purificação de água (PARK e KIM, 2005). As matérias primas para produção de fibras de carbono ativada são: fibras de poliácridonitrila (PAN), fibras de celulose, fibras de resina fenólica ou fibras de piche, e de tecidos ou feltros produzidos dos mesmos. BRASQUET e CLOIREC (1997) pesquisaram a fabricação desse tipo de carvão ativado e a adsorção em reatores dinâmicos e de batelada para avaliação

do desempenho das fibras em tratamento de água e ar, e observaram que as fibras possuem performance significativamente melhor que os carvões ativados granulares em termos de taxa de adsorção e seletividade de micropoluentes adsorvidos. As fibras promovem uma maior velocidade de adsorção para compostos aromáticos presentes em água, sendo que os coeficientes cinéticos obtidos para eles foram de 5 a 10 vezes maiores que os de carvão ativado granular. Isto se deve a estrutura microporosa das fibras e do fato de que os microporos das fibras estão diretamente na superfície externa da fibra, proporcionando menor resistência à transferência de massa.

Carvões produzidos a partir de casca de coco de babaçu têm sido pesquisado para a remoção de componentes químicos tóxicos da água contaminada (SINGH *et al.*, 1996), principalmente remoção de compostos orgânicos, como por exemplo, o gás mostarda, utilizado como arma química. O bagaço de cana também pode ser utilizado para a produção de carvão ativado, tanto para o branqueamento do efluente líquido da produção de açúcar, como no processo de branqueamento do próprio açúcar (BERNARDO, EGASHIRA e KAWASAKI, 1997). O bagaço de cana pode ser um precursor para a produção de carvão ativado, com boa capacidade de remoção de cor nos efluentes, além de ser uma matéria prima de baixo custo, por se tratar de um resíduo da indústria de açúcar e fermentação alcoólica.

2.2. Aplicações em fase líquida.

Carvões ativados para utilização em aplicações em fase líquida diferem dos carvões para fase gasosa, primeiramente na distribuição de tamanho de poros. Estes carvões possuem volume de poros principalmente na faixa dos macroporos, permitindo aos líquidos difundirem-se mais rapidamente aos mesoporos e microporos. O tipo específico de carvão ativado é escolhido com base nas isotermas de adsorção, e em alguns casos, avaliações em escala de bancada e piloto (KROSCHWITZ, 1992).

Carvões ativados, para uso em fase líquida, podem estar na forma pulverizada, granular ou compactada. O tamanho médio das partículas de carvão ativado pulverizado é de 15-25 μm . O tamanho de partículas de carvão granular ou compactada é normalmente de 0,3 mm a 3,0 mm. Um fator significante na escolha entre carvão pulverizado e não pulverizado é o grau de purificação requerido na aplicação de adsorção. Carvões

granulares e compactados são utilizados em fluxos contínuos através de leitos espessos para a remoção essencial de todos os contaminantes do líquido em tratamento. Sistemas com carvões granulares e compactados são preferidos quando uma grande carga de carvão é necessária para conter variações significantes nas condições de adsorção, como nos casos onde pode ocorrer pico de contaminação. Uma grande faixa de contaminantes pode ser removida por aplicações em batelada de carvões pulverizados; as doses de carvão pulverizado por batelada podem ser controladas para alcançar o grau de purificação desejado.

Tanques com agitadores são muito utilizados em tratamento de materiais com carvões ativados pulverizados. O tipo de carvão, tempo de contato, e quantidade de carvão variam de acordo com o grau de purificação. A eficiência do carvão ativado pode ser melhorada através da utilização de fluxos contínuos e contracorrentes com múltiplos estágios, como ilustrado na Figura 2. Filtros de terra diatomácea são muitas vezes utilizados para melhorar a eficiência da filtração.

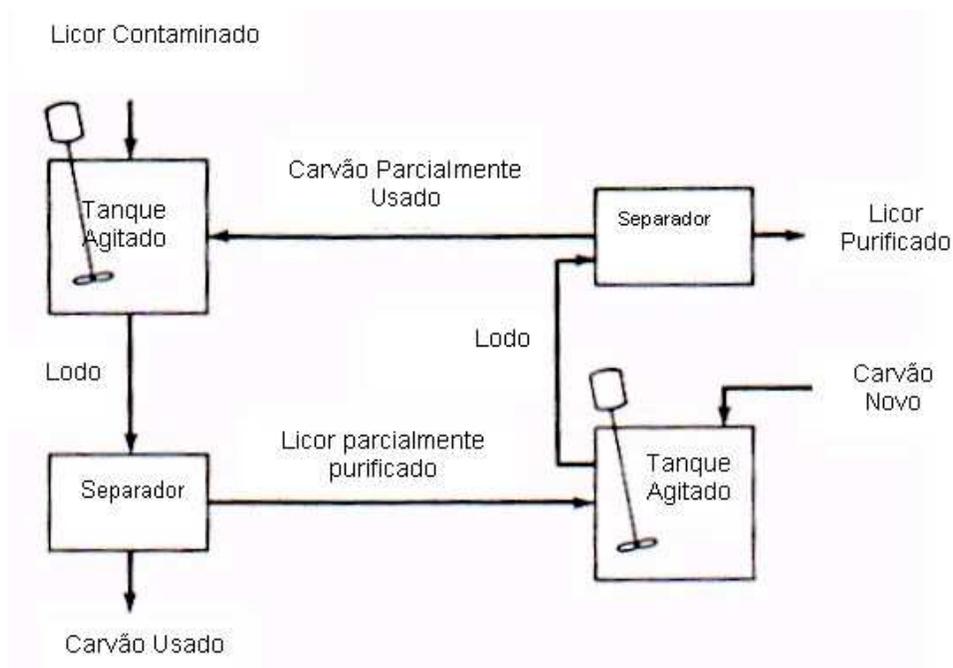


FIGURA 2. Aplicação de multi-estágio contracorrente de carvão ativado pulverizado (KROSCWITZ, 1992).

Carvão ativado remove vários materiais orgânicos e inorgânicos da água pelo processo de adsorção ou atração e acumulação de uma substância na superfície de outra. Em

geral, a estrutura porosa e a elevada área superficial são as características mais importantes de carvões ativados, pois elas são responsáveis pela capacidade de na adsorção destes materiais mesmo quando imersos em água (CULP, WESNER e CULP, 1971).

Há vários fatores que afetam a capacidade de adsorção de carvões ativados, incluindo:

- (1) características do carvão ativado;
- (2) características e concentração do material a ser adsorvido;
- (3) característica do efluente, tais como pH e teor de sólidos suspensos;
- (4) sistema de contato e seu modo de operação.

As principais características dos carvões ativados na avaliação do seu potencial para sua utilização em tratamentos de efluente são: área superficial, massa específica aparente, massa específica real, volume de poros, análise granulométrica, resistência à abrasão, teor de cinzas, índice de iodo, índice de melação e distribuição de tamanho de poros. Propriedades típicas de alguns carvões comerciais estão na Tabela 3 para carvão granulado e na Tabela 4 para carvão pulverizado.

TABELA 3. Propriedades de alguns carvões ativados granulados comerciais (SINGH *et al.*, 1996).

	ICI America Hydroarco 3000	Calgon Filtrisorb 300	Westvaco Nuchar WV-L	Witco 517
Propriedades Específicas				
Área Superficial Específica BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	600-650	950-1050	1000	1050
Massa Específica Aparente ($\text{g}.\text{cm}^{-3}$)	0,43	0,48	0,48	0,48
Massa Específica Real ($\text{g}.\text{cm}^{-3}$)	2,0	2,1	2,1	2,1
Volume de Poros ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	0,95	0,85	0,85	0,60
Diâmetro Médio da Partícula (mm)	1,6	1,5-1,7	1,5-1,7	1,2
Especificações				
Índice de Iodo	650	900	950	1000
Resistência a Abrasão	*	70	70	85
Teor de Cinzas (%)	*	8	7,5	0,5
Teor de Umidade (%)	*	2	2	1

* Não disponível pelo fabricante

A avaliação de um carvão ativado alternativo para uma aplicação específica é uma tarefa difícil, pois inclui (a) determinação da taxa de adsorção; (b) determinação de sua

TABELA 4. Propriedades de alguns carvões ativados pulverizados disponíveis comercialmente (SINGH *et al.*, 1996).

Propriedade	ICI Hydroarco C	Pittsburgh activated carbon tipo RC
Tamanho da partícula (%) (menor que N ^o 325*)	65	65-75
Densidade aparente	0,5	0,48
Área superficial (m ² .g ⁻¹)	550	1100-1300
pH	10,5	–
Índice de Melação	95	300
Solubilidade em água	5,5	–

* Número da tela de granulometria, padrão americano.

capacidade de adsorção e (c) determinação da perda por atrito que ocorrerá durante a utilização do carvão e regeneração.

A capacidade adsortiva aproximada de um carvão pode ser medida pela determinação experimental de isothermas de adsorção. Testes mais simples de capacidade, tais como índice de iodo e índice de melação, também medem apropriadamente a capacidade adsortiva.

Heterogeneidade da superfície, estrutura porosa, e a distribuição das carga eletrostáticas na superfície do carvão são fatores importantes na determinação das características de adsorção e um dado sistema adsorvente-adsorbato. Para um dado adsorvente, a adsorção de diferentes adsorbatos encontra-se intimamente ligado à solubilidade, atividade (forças intermoleculares), polaridade, estrutura da molécula, massa e tamanho da molécula de adsorbato. A natureza hidrofílica e hidrofóbica das moléculas dos adsorbatos é também importante quando soluções aquosas estão sendo utilizadas para adsorção.

De modo geral, altos valores de pH impedem a adsorção em carvão ativado, mas a adição de sais neutros ajudam na adsorção. A influência do pH é atribuída as interações eletrostáticas entre a superfície adsorvente e a molécula ou ion de adsorbato (KHAN, ATAULLAH e AL-HADDAD, 1997).

Carvões ativados granulares produzidos a partir de casca de amêndoa foram estudados por TOLES, MARSHALL e JOHNS (1997) para a adsorção de compostos orgânicos e de metais. Os carvões foram produzidos por ativação química e ativação

física com CO₂, e os carvões com melhor capacidade de adsorver metais foram os produzidos pela ativação química, enquanto que o produzido por ativação física com CO₂ se mostraram melhores na adsorção de compostos orgânicos não-polares. Isto se deve ao fato de que as moléculas apolares são adsorvidas nos microporos apolares presentes no carvão, poros estes criados pela oxidação da matriz carbonosa pelo CO₂. Já os metais são retidos nos sítios contendo oxigênio, residente nos meso e macroporos formados no carvão pela ativação química.

2.3. Aplicações em fase gasosa.

Aplicações em fase gasosa de carvões ativados incluem separações (FREITAS e FIGUEIREDO, 2001; VILLAR-RODIL *et al.*, 2005), armazenamento de gás (COUTINHO *et al.*, 2004, MATRANGA, MYERS e GLANDT, 1992), e catálise (MEDEIROS *et al.*, 2001, FUKUYAMA, *et al.*, 2004). No entanto, somente 20% da produção de carvão ativado são utilizadas para aplicações em fase gasosa. São normalmente mais caros que os carvões para fase líquida. A maioria dos carvões ativados utilizados em aplicações em fase gasosa são granulares ou conformados (KROSCWITZ, 1992).

Processos de separação são a principal aplicação para esses carvões (SIRCAR, GOLDEN e RAO, 1996). Normalmente, estas exploram as diferenças adsorptivas de gases e vapores no carvão ativado com relação ao peso e tamanho molecular. Por exemplo, moléculas orgânicas com peso molecular maior que 40 são rapidamente removidas do ar por carvões ativados.

Carvão ativado é utilizado para: recuperação de solventes a base de hidrocarbonetos; remoção e recuperação de hidrocarbonetos gasosos e gás natural; remoção de odores e outras impurezas traço de corrente de gases (TAKEUCHI, SHIGETA e IWAMOTO, 1993; POPESCU *et al.*, 2003). Nos primeiros dois casos a recuperação dos hidrocarbonetos tem objetivo a recuperação de um produto que posteriormente podem ser comercializados. A planta consiste de dois leitos de carvão dentro de vasos de pressão que são alternadamente carregados com hidrocarbonetos e então vaporizados a 100 °C - 150 °C para a remoção do material adsorvido (Figura 3). Os leitos são de 300 mm - 900 mm de profundidade e velocidade de gás de 0,15 m.s⁻¹ a 0,6 m.s⁻¹.

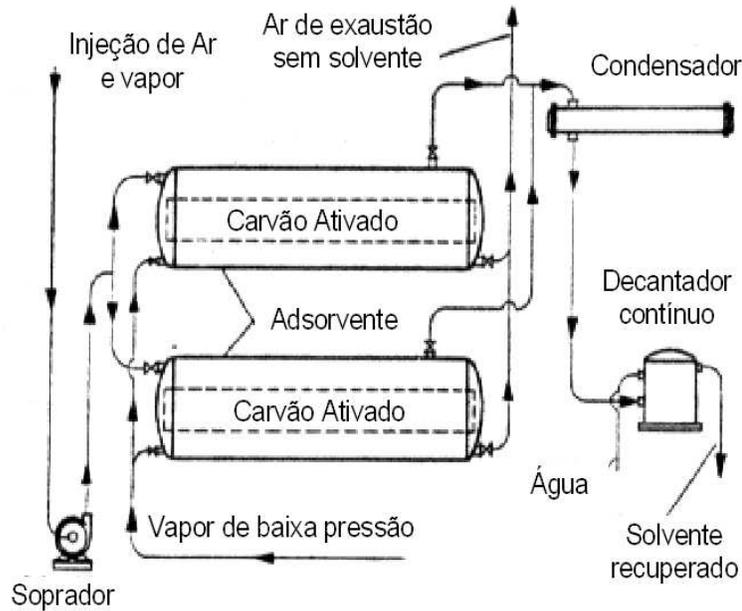


FIGURA 3. Leito de carvão adsorvedor para recuperação de hidrocarbonetos (SINGH *et al.*, 1996).

O controle de odor utilizando carvão ativado é bastante efetivo (HA, CHOO e CHOI, 2004). Leitos finos com altas vazões e uma vida de 12-18 meses ou mesmo maiores são alcançadas mesmo em utilizações contínuas. O carvão é acondicionado em vasilhas ou entre placas porosas e os valores de vazões considerados apropriados para projetos são de $0,03 \text{ m.s}^{-1}$ para 12 mm de leito de carvão (BRASQUET e CLOIREC, 1997).

O carvão ativado, por ser apolar e apresentar uma superfície que tem distribuição homogênea de cargas elétricas em nível molecular - sem gradientes de potencial - é muito eficiente na adsorção de moléculas orgânicas apolares, particularmente quando próximo do seu ponto normal de ebulição (STRAUSS, 1995). Mesmo que exista vapor d'água na corrente de gás, a molécula orgânica será adsorvida preferencialmente porque a molécula polar de água é mais fortemente atraída à outras superfícies antes de ser atraída à superfície do carvão.

Desta forma, moléculas de maior polaridade são mais rapidamente adsorvidas que as moléculas de menor polaridade. Uma lista classificando as substâncias em quatro grupos é dada por STRAUSS (1995) na Tabela 5:

TABELA 5. Adsorvidade relativa de moléculas no carvão ativado (STRAUSS, 1995).

	Moléculas
Grupo 1	Dióxido de Carbono; Monóxido de Carbono; Etileno; Óleos essenciais.
Grupo 2	Acetaldeído; Aminas; Amônia; Butano; Formaldeído; Propano.
Grupo 3	Acetona; Acroleína; Anestésicos; Odores Animais; Cloreto; Fumaça de Diesel; Sulfeto de hidrogênio; Solventes.
Grupo 4	Ácido Acético; Álcool; Benzeno; Odores Corporais; Álcool Butílico; Ácido Butírico; Ácido Caprílico; Tetracloreto de Carbono; Cloropicrina; Fumaça de cigarro; Cresol; Desinfetantes; Acetato de etila; Gasolina; Odores de hospital; Álcool Isopropílico; Agentes mascarantes; Mercaptanas; Ozônio; Perfumes, cosméticos; Fenol; Piridina; Fumaça; Tolueno.

A divisão em grupos segue o seguinte parâmetro:

Grupo 1: - A capacidade de adsorção é baixa para estes materiais. Carvão ativado vegetal não pode ser usado satisfatoriamente para a remoção sob condições normais;

Grupo 2: - Inclui substâncias que não são altamente adsorvidas, mas que podem ser removidas sob condições ótimas de operação;

Grupo 3: - Capacidade satisfatória para todos os itens nesta categoria. Estes constituem boas aplicações, mas a capacidade adsorvida não é maior que a do grupo 4;

Grupo 4: - Alta capacidade adsorvida para todos os materiais nesta categoria. Aproximadamente 0,5 kg retira cerca de 20% a 50% do seu peso. Esta categoria inclui a maioria das substâncias causadoras de odores.

O parâmetro básico que determina a ação do carvão é a área superficial disponível para a adsorção e o diâmetro dos poros irá determinar se as moléculas sendo adsorvidas alcançam a micro-estrutura. Alguns dados típicos de alguns materiais adsorventes estão apresentados na Tabela 6.

A efetividade de um carvão ativado é medida testando-se o material, passando-se ar saturado com vapor de tetracloreto de carbono a 0 °C, a 25 °C e pressão de 100 kPa através de um leito e medindo-se a quantidade adsorvida, expressa como porcentagem da massa original. O grau de retenção é então testado, deixando-o em um fluxo de ar seco a 25 °C por 6 horas através do leito.

TABELA 6. Área superficial, Volume de poros e diâmetro médio de poros para materiais adsorventes (SINGH *et al.*, 1996).

Material	Área (m ² /g)	Volume de Poros (cm ³ /g)	Diâmetro Médio de Poros nm
Carvão Ativado	500-1500	0,5-0,8	2,0-4,0
Silica Gela	200-600	≈ 0,4	3,0-20,0
Alumina Ativada	175	0,39	9,0

O teste utilizado para máscara de gás de carvão é em relação ao tempo de vida de um leito quando vapor de cloropicrina é adsorvido em um leito fino sob condições padrões. Valores típicos para a capacidade adsortiva e grau de retenção de tetracloreto de carbono e outros materiais orgânicos são dados na Tabela 7.

TABELA 7. Capacidade adsortiva e grau de retenção de carvões ativos para materiais orgânicos (SINGH *et al.*, 1996).

Substância	Capacidade Adsorptiva mássica (%)	Grau de Retenção mássico (%)	
Tetracloreto de Carbono	80-110	27-30	
Gasolina	10-20	2-3	
Benzeno	45-55	5,9 (vapor)	
Metanol	50	1,2	
Etanol	50	1,057	
Isopropanol	50	1,15	
Acetato de Etila	57,5	4,87	1 hora a
Acetona	51	3,0	150°C
Ácido Acético	70	2,5	

DAVINI (1993) em seu trabalho analisou amostras de carvão ativado com diferentes teores de cinzas (contendo diferentes quantidades de componentes metálicos) e submetidos a um processo cíclico de adsorção de SO₂ a 150°C de uma mistura gasosa com a composição similar aos da exaustão de gases, como, por exemplo, de uma caldeira, seguida de uma dessorção a 360°C com N₂. A presença dos componentes metálicos causa modificações significantes no comportamento dos carvões ativados na adsorção e dessorção de SO₂ de misturas gasosas e, de fato, os carvões ativados com teor significantemente alta de cinzas mostraram uma diminuição em sua área superficial BET (com apreciáveis modificações na distribuição de tamanho de poros) e um aumento no teor de grupos superficiais de ácidos oxigenados, resultando em uma diminuição na sua capacidade de adsorção de SO₂. Este efeito está relacionado com o percentual de cinzas contido nos carvões ativados e com sua natureza e composição química. Em particular,

a presença de certos metais, por exemplo, ferro, parece aumentar este efeito. Ou seja, a presença de teor significativo de cinzas causa uma diminuição marcante na capacidade do carvão ativado de adsorver SO_2 de uma exaustão de gases em um processo cíclico de adsorção dessorção, devido ao favorecimento da degradação das propriedades superficiais da matriz carbonosa.

NEATHERY, RUBEL, e STENCEL (1997) estudaram a possibilidade de remover seletivamente NO_x de gases contendo CO_2 , N_2 , O_2 , H_2O , SO_2 e NO_x através de experimentos em escala de bancada e piloto. Os resultados demonstram que NO pode ser seqüestrado seletivamente do gás se a concentração de oxigênio é alta suficiente e a concentração de SO_2 é baixa o suficiente. Oxigênio aumenta o teor de remoção de NO e promove a conversão do NO para NO_2 , via $\text{NO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$, e a adsorção do NO_2 dentro dos microporos do carvão. A capacidade de adsorção de NO por carvões ativados não está diretamente relacionada com sua área superficial BET nem com o volume de poros. A adsorção seletiva de NO_x da exaustão de gases de combustão pode ser realizada pelo uso de carvões ativados em temperatura de operação de 35°C - 120°C . Abaixo desta temperatura, a adsorção de CO_2 da mistura aumenta, e mesmo em temperaturas acima de 120°C a concentração de NO_2 adsorvido se torna excessivamente pequena devido à adsorção de SO_2 a taxas constantes com a diminuição da remoção do NO .

3. Produção de carvão ativado

Uma superfície carbonosa é composta principalmente de dois tipos de planos: planos basais e planos marginais (BANSAL, DONNET e STOECKLI, 1988); este último possui todos os tipos de defeitos que podem estar presentes na estrutura carbonosa (falhas de empilhamento, ausência atômica simples e múltiplas, deslocamentos) e estas constituem os chamados sítios de ativação ou área superficial ativa (ASA). Dependendo da natureza do precursor e das condições de obtenção, os materiais carbonosos apresentam diferenças significativas em sua textura cristalina, que por sua vez afetam sua superfície e textura microporosa.

3.1. Ativação.

O objetivo da ativação é o aumento do volume de poros, assim como ampliar o número de poros que já foram produzidos durante a carbonização e a criação de adicional porosidade (PIS *et al.*, 1998). Quando o carvão é parcialmente gaseificado, vários processos ocorrem, tais como a limpeza dos microporos, através da remoção de carbonos desorganizados e liberação de gases orgânicos. Estes efeitos combinados resultam na ampliação do tamanho dos microporos e aumento na acessibilidade. Nos primeiros estágios de gaseificação (ou seja, em baixos burn-off), o efeito significativo parece ser a limpeza dos poros e a exposição das camadas aromáticas à ação do agente ativante, desenvolvendo a estrutura microporosa. À medida que o grau de burn-off² aumenta, as paredes entre poros adjacentes queimam, resultando em um aumento na meso e macroporosidade. Isto se reflete na mudança da distribuição de tamanho de poros favorecendo a formação de poros maiores. Quando o grau de burn-off atinge valores de 80%, o carvão ativado obtido já perdeu a maior parte de sua microporosidade, enquanto que, ao mesmo tempo, maiores porosidades são obtidas (BANSAL, DONNET e STOECKLI, 1988).

O gás carbônico, como agente ativante, produz aumentos relativamente maiores no volume de macroporos até valores de burn-off em torno de 50%, seguido por uma considerável diminuição em índices burn-off maiores. Além de um desenvolvimento de microporos estreitos. Ocasiona também aumento da capacidade de adsorção nos carvões obtidos pela ativação por CO₂.

Dados experimentais descritos em literatura sobre as taxas de gaseificação para diferentes formas de carbono em uma dada temperatura mostram que a reatividade com vapor d'água é maior que com gás carbônico. No entanto, quando se analisa o efeito do gás ativante no desenvolvimento da porosidade, os resultados não mostram uma tendência muito clara. Para as ativações com gás carbônico, ocorre inicialmente uma abertura de poros, seguida de ampliação da microporosidade, enquanto que o vapor d'água amplia a microporosidade a partir dos primeiros estágios do processo de ativação, mesmo nos casos em que taxa de remoção de átomos carbono seja o mesmo para ambos gases ativantes. Em ativações com as mesmas taxas de gaseificação, o uso

²Grau de burn-off é a relação entre a massa consumida durante o processo de ativação e a massa inicial do precursor

de vapor d'água puro resulta em carvões ativados com menor volume de microporos que os produzidos com CO₂. No entanto, a diluição de vapor d'água e altas temperaturas de ativação aproximam o desenvolvimento da microporosidade total dos carvões obtidos por ativação por gás carbônico (JANKOWSKA, SWIATKOWSKI e CHOMMA, 1991).

As taxas de gaseificação apresentam diferenças dependendo do forno utilizado. Os graus de burn-off nos fornos horizontais são menores que aqueles obtidos em fornos verticais. Este fato indica que o contato sólido-gás é diferente para cada tipo de reator. Sendo assim, no forno vertical o gás carbônico está em contato com toda a massa de carvão já que o fluxo de gás atravessa a massa da amostra, enquanto que no forno horizontal nem todo gás passa através da amostra de carvão.

As reações tanto em forno vertical quanto horizontal são controladas pela difusão. Se a taxa de reação química é mais rápida que a de difusão, a concentração do gás reagente será menor no interior da partícula e a queima externa será mais relevante e o carvão ativado resultante terá menos desenvolvimento na microporosidade.

Carvões ativados comerciais são produzidos de materiais orgânicos ricos em carbono, como carvão vegetal, lignina, madeira, cascas, caroços, piches e coques. A escolha do precursor é largamente dependente da sua viabilidade, custo e pureza. Porém a aplicação do produto e o processo de manufatura são considerações importantes. Processos de manufatura são divididos em duas categorias, ativação física e ativação química. A porosidade efetiva do carvão ativado produzido pela ativação física é resultado da gaseificação do carbono em temperaturas relativamente altas, mas a porosidade dos produtos de ativação química é geralmente criada pelas reações de desidratação química ocorrida a baixas temperaturas (KROSCWITZ, 1992).

3.2. Processo de ativação física.

Ativação física ocorre geralmente em dois estágios: decomposição térmica ou carbonização do precursor e gaseificação controlada ou ativação do carvão cru. Durante a carbonização, elementos tais como hidrogênio e oxigênio são eliminados do precursor para produção do esqueleto carbonoso com uma estrutura porosa latente. Durante a gaseificação, o carvão é exposto a uma atmosfera oxidante que aumenta o volume de poros e área superficial do produto através da eliminação de produtos pirolíticos voláteis e da queima do carbono. Carbonização e ativação do carvão são realizadas geralmente em fornos rotativos diretos ou em fornos múltiplos; reatores de leito fluidizados também têm sido utilizados. Os materiais de construção, aço e refratário, são bastante utilizados para suportar as condições de altas temperaturas, isto é, maiores que 1000 °C, necessárias ao processo de ativação (BANSAL, DONNET e STOECKLI, 1988).

A ativação de um carvão betuminoso consiste em pulverizá-lo para depois ser processado em uma prensa para a formação de briquetes. Aglutinantes podem ser adicionados neste estágio, antes da compressão do carvão em briquetes. Os briquetes de carvão são então triturados e peneirados, para que somente material de um só tamanho passe ao forno de oxidação. Neste, as propriedades das partículas de carvão são destruídas pela oxidação em temperaturas moderadas em ar. O carvão oxidado é então desvolatilizado em um segundo forno rotativo em altas temperaturas em atmosfera de vapor d'água. Para seguir os regulamentos de poluição ambiental, a saída de gases do forno contendo poeira e matéria volátil passa através de um incinerador antes do descarte para a atmosfera.

As partículas desvolatilizadas são transportadas diretamente para um forno de fogo direto onde são ativadas pela manutenção da temperatura do forno em torno de 1000 °C. A qualidade do produto é mantida pelo controle da taxa de alimentação e temperatura do leito. As partículas de poeira na saída de gases são queimadas em um incinerador antes do descarte do gás para a atmosfera. Finalmente, o produto granular é peneirado para a obtenção do tamanho de partícula desejado. Um rendimento

típico do carvão ativado é cerca de 30%-35% em base mássica de carvão precursor (JANKOWSKA, SWIATKOWSKI e CHOMMA, 1991).

Os processos de ativação física dos materiais carbonáceos são modificados de acordo com o seu precursor. Por exemplo, a produção de carvão ativado de casca de coco não requer o estágio que envolve o briquetamento, oxidação, e desvolatilização. Para a obtenção de alta produtividade, no entanto, é importante que a casca de coco seja carbonizada lentamente antes da ativação do carvão. Em alguns processos, o precursor ou produto é lavado com ácido para a obtenção de um produto final com baixo teor de cinzas (BANSAL, DONNET e STOECKLI, 1988).

3.3. Processo de ativação química.

Em contraste com a ativação física do carvão, a ativação química é geralmente feita comercialmente em fornos simples. O precursor, usualmente madeira, é impregnado com um agente químico de ativação. A mistura é aquecida a temperaturas de 450 °C - 700 °C. Agentes de ativação química reduzem a formação de alcatrão e outros subprodutos, aumentando o rendimento. O processo de ativação química é ilustrado na Figura 4 para a produção de carvão ativado granular a partir de madeira.

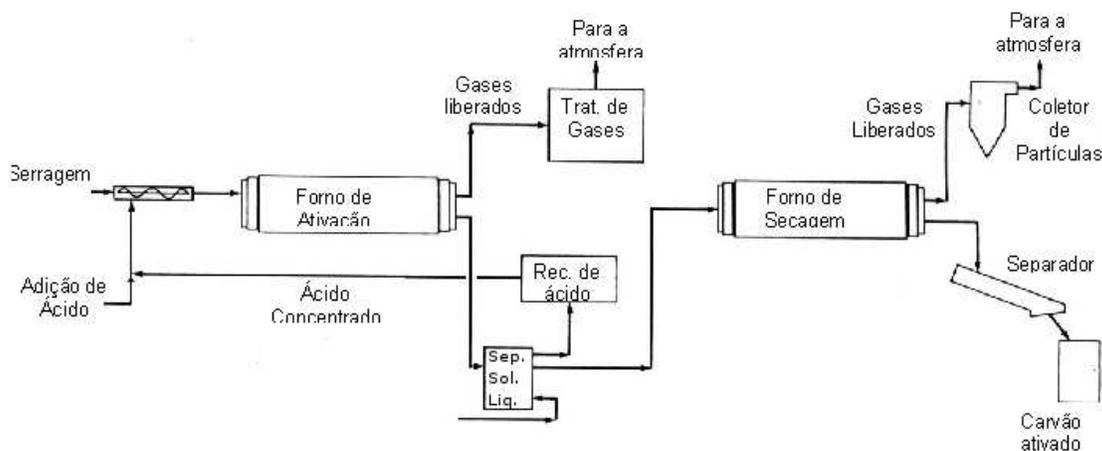


FIGURA 4. Fluxograma do processo de ativação química a partir de madeira (BANSAL, DONNET e STOECKLI, 1988).

A serragem impregnada com ácido fosfórico concentrado é alimentada a um forno rotativo, onde é secada, carbonizada, e ativada em temperaturas moderadas. Para

satisfazer os regulamentos de poluição ambiental, a saída de gases do forno é tratada antes do descarte à atmosfera. O carvão é lavado com água para remoção do ácido do carvão e o carvão é separado do lodo. O filtrado é então passado em uma unidade recuperadora de ácido. Algumas plantas de produção não reciclam todo o ácido, mas utilizam uma parte dele para a manufatura de fertilizante em uma planta separada. Se necessário, o pH do carvão ativado é ajustado, e o produto é seco. O produto seco é peneirado e classificado em faixas de granulometria requeridas para aplicações específicas do carvão. Rendimentos elevados de carvão ativado, em torno de 50% em massa de madeira precursora, têm sido relatados na literatura (BANSAL, DONNET e STOECKLI, 1988).

Processos diferentes de ativação química convencional têm sido utilizados para produção de carvões com avançadas propriedades adsorptivas. Carvões ativados de áreas superficiais elevadas ($>3000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) têm sido produzidos pela ativação química de material carbonáceo com hidróxido de potássio. Carvões ativados também têm sido produzidos comercialmente na forma de fibras e espumas, geralmente por ativação química de precursores com ácido de Lewis tais como cloreto de alumínio, cloreto férrico, ou cloreto de zinco (KROSCWITZ, 1992).

AHMADPOUR e DO (1996) realizaram estudos com o objetivo de avaliar os efeitos dos diferentes parâmetros na preparação de carvões ativados de carvão betuminoso por carbonização com KOH e ZnCl_2 . Os autores concluem que dentre os parâmetros estudados, tempo e temperatura da carbonização e razão de impregnação apresentam efeitos positivos para aumentos da porosidade do carvão ativado resultante, tendo este características microporosas. Melhores resultados foram obtidos para as ativações realizadas com partículas menores, devido a maior superfície de contato entre o agente químico e a matriz carbonosa. A forma de preparo da mistura agente químico/carvão foi estudada pelos autores, permitindo concluir que o método de impregnação (mistura com solução concentrada do agente ativante) apresenta vantagens sobre o método de mistura física (mistura do carvão diretamente com o agente químico na forma pulverizada), sendo menos pronunciado para as ativações realizadas com KOH. Estes estudos permitiram concluir que é possível obter carvões ativados com porosidade bem desenvolvida através de ativação química com KOH e ZnCl_2 .

LOZANO-CASTELLO *et al.*, (2001) utilizaram antracito espanhol com 11% de cinzas como precursor de carvões ativados por ativação química com hidróxido de potássio (KOH). A razão agente/carvão foi encontrada como o parâmetro mais importante no processo de ativação química, modificando o formato das isotermas de adsorção de N₂, tornando-a menos microporosa à medida que se aumenta a razão de impregnação. Foram obtidas áreas superficiais de até 3290 m².g⁻¹ com 4:1 de razão de impregnação.

O efeito da taxa de aquecimento no desenvolvimento foi encontrado pelos autores como sendo negativo, ou seja, menores taxas de aquecimento resultam em maiores áreas superficiais, devido ao fato da menor taxa permitir maior tempo de contato com o KOH fundido na superfície da amostra, e por menores taxas de aquecimento resultarem em uma evolução mais controlada dos produtos gasosos resultante da gaseificação da amostra.

A temperatura mostrou ser positiva no aumento de volume de microporos, assim como o tempo de pirólise. Porém, como o aumento nestas variáveis ocasionam aumentos na extensão da reação, produzem o mesmo efeito da razão de impregnação, ou seja, aumentos promovem uma diminuição da contribuição de microporos.

Através de experimentos com diferentes fluxos de nitrogênio no interior do reator, os autores obtiveram indícios que quanto maior a rapidez na remoção dos gases gerados durante o processo de carbonização (aumento no fluxo de N₂) favorece a criação de microporos.

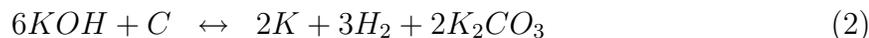
A etapa de lavagem se mostrou importante para tornar acessíveis os microporos criados, visto que as amostras não lavadas não apresentam nenhuma capacidade de adsorção. Porém, as diferenças entre as lavagens ácidas e lavagens somente com água destilada não apresentaram mudanças significativas, podendo desta forma ser evitada as etapas de lavagem com ácido clorídrico.

Os autores concluíram em seu trabalho que o antracito espanhol é uma boa matéria prima para produção de carvões ativados em um único estágio, obtendo volumes de microporos elevados da ordem de 1,45 cm³.g⁻¹ com estreita distribuição de microporos e áreas superficiais BET de até 3200 m².g⁻¹.

Com a finalidade de entender melhor os mecanismos de ativação química, LILLO-RÓDENAS, CAZORLA-AMORÓS e LINARES-SOLANO (2003) realizaram um estudo sobre as reações químicas do KOH e NaOH com o carvão de antracito em processos de ativação química, visto que existe uma lacuna entre o conhecimento das reações químicas do processo e os mecanismos envolvidos devido à complexidade das várias reações possíveis e dos vários processos envolvidos, assim como as diversas variáveis envolvidas. Além de que a maioria dos artigos que estudam o fundamento dos processos de ativação química lidarem com materiais lignocelulósicos, o que invalida os argumentos do tipo: a impregnação produz a degradação do material lignocelulósico do precursor; o agente ativante age como desidratante durante a etapa de pirólise promovendo a carbonização e aromatização da matriz carbonosa; os agentes ativadores utilizados parecem inibir a formação de alcatrão e diminuir a formação de ácido, metanol, etc; para as ativações químicas que utilizam como precursores antracitos, carvões, etc.

A avaliação da textura porosa dos carvões ativados, aliada a verificação dos estados químicos dos agentes ativantes na superfície dos carvões por meio de espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), conjuntamente com análises de termodesorção programada (TDP) para avaliar a evolução dos gases produzidos ao longo do processo de ativação química com KOH e NaOH, permitiu aos autores concluir que a exposição da mistura agente químico/carvão em atmosferas que contém dióxido de carbono reduz o aumento da porosidade devido a carbonatação dos hidróxidos alcalinos utilizados, que se mostraram como ineficazes no aumento da porosidade do carvão. A vazão de gás inerte utilizado na carbonização mostrou-se ser uma variável de efeito positivo para a evolução da porosidade, visto que aumentos na vazão de nitrogênio acarretaram em aumentos da área superficial. Este fato foi explicado pelos autores devido à remoção dos gases gerados na carbonização (CO/CO₂) que podem reagir com os hidróxidos alcalinos reduzindo a extensão da reação de ativação.

Através de uma análise termodinâmica e das análises de FTIR e TDP os autores propuseram as reações que ocorrem entre os hidróxidos alcalinos e o carbono:



Ambas as reações são termodinamicamente possíveis nas temperaturas utilizadas nos ensaios de ativação químicas e que ambas apresentam a formação de carbonatos de metais alcalinos, que foram identificados nas análises de FTIR, e formação de hidrogênio gasoso, como foi identificado nos ensaios de TDP.

3.4. Ativação química do coque de petróleo.

MARSH *et al.*, (1984), da Amoco Oil Company, realizaram um estudo para investigar as reações entre materiais carbonáceos e KOH com o objetivo de entender os mecanismos e tornar possível descrever as mudanças estruturais nas transformações do coque de petróleo anisotrópico para carvão ativado microporoso. As amostras produzidas foram analisadas por adsorção de N₂ a 77 K, adsorção de Iodo, para medida da área superficial e microscopia óptica de luz polarizada permitindo caracterizar a textura óptica dos carbonos anisotrópicos, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia do infravermelho.

Foram utilizados no estudo coque de petróleo com diversas texturas ópticas, sendo que o coque tipo “*shot*”, com estrutura mais amorfa que o coque tipo agulha e o coque metalúrgico, apresentou maiores valores de área superficial. O coque tipo “*shot*” apresentou uma reatividade com o KOH superior ao coque agulha e ao coque metalúrgico, o qual não apresentou nenhuma reatividade.

Avaliando a influência da porcentagem de KOH utilizado na ativação, observaram que aumentos progressivos da área superficial são obtidos com aumentos do KOH na mistura obtendo valores de área superficial variando de 80 m².g⁻¹ a 2100 m².g⁻¹, sendo o primeiro obtido com uma razão KOH/coque de 0,1:1 e o segundo obtido para uma razão de 4:1. A mesma tendência foi observada com relação à temperatura de ativação, porém atingindo um máximo em temperaturas em torno de 700 °C com área superficial de 2100 m².g⁻¹.

A influência da utilização de coque calcinado foi avaliada e os autores concluíram que é mais vantajoso a utilização de coques de petróleo não calcinado, visto que as diferenças entre os carvões ativados produzidos de coques calcinado e não calcinado não são significativos.

Através dos valores de área superficial pela adsorção de iodo indicam que a ativação tem a sua reação completada entre 0,5 h e 1,25 h, obtendo-se área de $2100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para tempo de 1,35 hora.

A utilização de outros agentes químicos em forma de carbonatos de metais alcalinos foi avaliada, além da utilização de hidróxido sódio, e observaram que os carbonatos não apresentam reatividade com o coque e conseqüentemente não desenvolvendo a porosidade do material. Entre os hidróxidos utilizados o KOH se mostrou mais eficiente no aumento das propriedades porosas do carvão ativado produzido.

OTAWA, NOJIMA e MIYAZAKI (1997), da Kansai Coke and Chemicals Co. Ltd., Japão, produziram carvão ativado a partir de coque de petróleo - MAXSORB® - de elevada área superficial, para aplicações em tratamento de água. A produção deste produto se deu através da ativação química do coque de petróleo com tamanho de partícula de 10 mesh a 20 mesh, secos a $110 \text{ }^\circ\text{C}$, foram misturados com excesso de KOH, em razões de impregnação (KOH/coque) variando de 1:1 a 10:1, desidratados a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, e posteriormente ativados a temperaturas de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ a $900 \text{ }^\circ\text{C}$, seguido por lavagem com água após a ativação.

Os pesquisadores obtiveram resultados que indicam que a área superficial e volume de poros aumentam proporcionalmente com a razão de impregnação até o valor de 4:1, atingindo valor máximo de $3000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Análise termogravimétrica acoplada a analisadores de gases indicaram que a reação de ativação tem com principal produto gasoso o hidrogênio. Testes de adsorção em fase líquida foram realizados para a remoção de NaClO, demonstrando bons resultados, assim como boa capacidade de adsorção de compostos perigosos tais como herbicidas.

LEE e CHOI (2000) utilizaram coque de petróleo de uma unidade de coqueamento retardado, com alto teor de enxofre, com tamanho de partícula de 4 mesh a 12 mesh, secos a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas. Impregnando o coque com álcali, na proporção desejada

(1 a 4 de álcali/coque), com fluxo de N_2 a $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, com taxa de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até temperaturas de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ e permanecendo de 1 a 2 horas, no reator agitado a 50 rpm. Após o tempo de reação o produto foi lixiviado com 1 litro de água destilada e, em seguida lavado com água filtrada, com lavagem ácida antes da secagem.

Mudanças nas características porosas e químicas dos carvões ativados foram analisados. Área superficial aumentou até valores de $1350 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ para carvões ativados de coques de petróleo, mas foram menores que para o carvão mineral ativado com metal alcalino. O reagente KOH se mostrou mais efetivo que NaOH para o desenvolvimento da área superficial. Os autores observaram que a área superficial não aumenta de forma considerável até que a taxa de remoção de enxofre exceda 98%, e que a desulfurização afeta o desenvolvimento da área superficial. Os autores concluíram que hidróxidos de metais alcalinos afetam a estrutura física e química da superfície do coque, resultando em aumentos do teor de oxigênio e umidade. Análises de FTIR mostraram que grupos C-O-C e -OH são grupos funcionais dominantes nos carvões ativados, e tornam o carvão maishidrofílico, resultando em um aumento no teor de umidade nos carvões ativados à medida que se aumenta o grau de ativação. Adsorção hidrofílica e característica microporosa do carvão ativado de coque de petróleo o tornam adsorvente compatível para controle de emissões em fase gasosa.

4. Caracterização de sólidos porosos

A grande maioria dos materiais é de alguma forma porosa. Sabe-se que propriedades físicas tais como densidade, condutividade térmica e resistência mecânica são todas dependentes da estrutura porosa do sólido e o controle da porosidade é de grande importância como, por exemplo, para o projeto de catalisadores, adsorventes industriais, membranas e outros. Além do que, porosidade é um dos fatores que influenciam a reatividade química de sólidos e suas interações físicas com gases e líquidos. A complexidade e variedade dos materiais porosos demandam muitas técnicas experimentais para a sua caracterização (ROUQUEROL, 1994; IUPAC, 1985).

4.1. Terminologia e definições.

4.1.1. *Massa específica.* Pode ser definida como:

Real: densidade do material excluindo poros e espaços interparticulares;

Aparente: densidade do material incluindo poros fechados e inacessíveis;

Estrutural (bulk): densidade do material incluindo poros e espaços interparticulares.

4.1.2. *Sólido poroso.* Sólido com poros, isto é, com cavidades, canais e interstícios, com a medida associada à profundidade maiores que à da largura.

4.1.3. *Volume de poros.* Volume de poros, medido por um dado método que deve ser definido.

4.1.4. *Tamanho de poros.* Distância entre duas paredes opostas do poro (diâmetro de poros cilíndricos, largura de poros em forma de fenda). Segundo a ROUQUEROL (1994) as dimensões de poros são classificadas em três faixas definidas como macroporos, mesoporos e microporos. Os macroporos são poros de dimensões maiores que 50 nm, mesoporos são poros entre 2 nm e 50 nm, e microporos são os que apresentam dimensões menores que 2 nm. EVERETT (1988) baseado em trabalhos anteriores de Dubinin a subdivisão dos microporos em ultramicroporos, composto de poros com dimensões de no máximo 0,6 nm, e supermicroporos com poros na faixa de 0,6 nm e 1,6 nm.

4.1.5. *Distribuição de tamanho de poros.* Representada pelas derivativas $\frac{dV_p}{r_p}$ ou $\frac{dA_p}{r_p}$ como função de r_p , onde A_p , V_p e r_p são área da parede, volume e raio de poros. O tamanho em questão aqui é o raio, o que implica que poros são conhecidos ou assumidamente cilíndricos. Em outros casos r_p deve ser substituído pela largura.

4.1.6. *Porosidade.* Razão entre o volume de poros total V_p com o volume aparente da partícula ou pó (excluindo espaços interparticulares). Em alguns casos deve-se diferenciar entre porosidade aberta (isto é, o volume de poros acessíveis a uma dada molécula prova) e porosidade fechada. Os métodos utilizados para medir volume de poros e volume aparente devem ser estabelecidos.

4.1.7. *Área de superfície (ou superficial)*. Corresponde a superfície total assim determinada por um dado método em determinadas condições. É essencial estabelecer o método utilizado, como por exemplo adsorção de nitrogênio gasoso a 77 K.

4.2. Descrição quantitativa de um sólido poroso.

Qualquer material sólido que contenha cavidades, canais ou interstícios pode ser considerado como poroso, mas dentro de um contexto particular uma definição mais restrita é mais adequada. No entanto, na descrição de sólidos porosos, deve-se tomar cuidado com o uso da terminologia para não ocorrer ambigüidades. Com a ajuda da Figura 5, pode-se em primeira instância classificar os poros segundo a sua acessibilidade a um fluido externo. Deste ponto de vista, uma primeira categoria de poros que estão totalmente isolados de sua vizinhança, como os da região (a), são descritos como poros fechados. Estes influenciam propriedades macroscópicas, tais como densidade estrutural, resistência mecânica e condutividade térmica, mas são inativos em processos como fluxo de fluidos e adsorção de gases. Por outro lado, poros que possuem um canal contínuo de comunicação com a superfície externa do corpo como (b) (c) (e) e (f), são descritos como poros abertos. Alguns podem estar somente abertos a um lado (por exemplo, b e f); são então descritos como poros cegos (isto é, sem saída ou saccate). Outros podem estar abertos nos dois lados (poros vazados), como por exemplo, o poro (e). Poros também podem ser classificados de acordo com seu formato: podem ser cilíndricos (tanto abertos (c) ou cegos (f)), com formato de garrafa (b), formato de funil (d) ou em forma de fenda. Semelhante, mas diferente da porosidade é a rugosidade da superfície externa, representada ao redor de (g). Para realizar esta distinção, uma conveniente e simples convenção é considerar que a superfície rugosa não é porosa a menos que tenha irregularidades que tenham maior dimensão na profundidade que na largura.

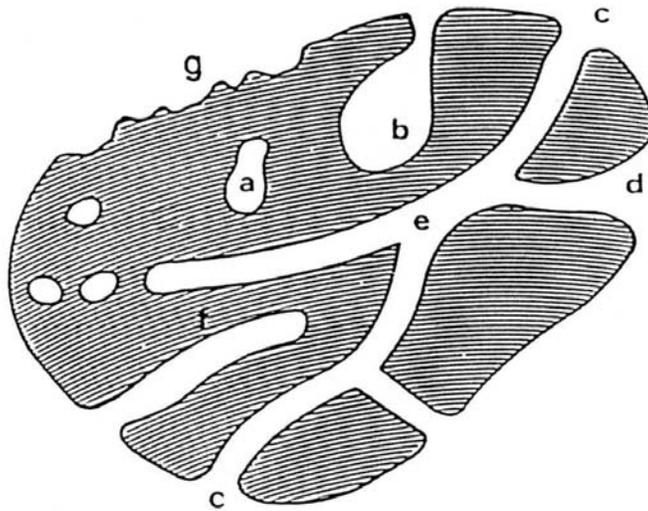


FIGURA 5. Esquema representativo da classificação de poros em um material (ROUQUEROL, 1994).

4.3. Sistemas idealizados: formato e tamanho de poros.

Para simplificar, o formato de poros, quando conhecido ou assumido, é preferencialmente descrito em termos cilíndricos (que podem ser o caso de óxidos ativados, tais como a alumina ou magnésia), prismas (algumas zeólitas fibrosas), cavidades ou janelas (outro tipo de zeólitas), fenda (possível em argilas e carvões ativados), ou esferas (no entanto, mais comuns os poros estarem ao contrário, os espaços deixados entre sólidos esféricos em contato um com o outro, ocorrendo assim com gels, sílica gel, zircônia gel, etc.). A descrição real de vários sólidos porosos é complicada pela existência de:

- diferentes formatos de poros no mesmo material;
- conexão entre poros podendo variar em tamanho, formato e posição;
- distribuição do tamanho de poros.

Para descrever estas complexidades, torna-se necessária introdução de descritores baseados nos conceitos “conectividade”, “percolação”, “tortuosidade” e, mais recentemente, “geometria fractal”.

Na maior parte das utilizações de material poroso, o tamanho de poros é o mais importante. Tamanho de poros tem um significado preciso quando o formato geométrico do poro é bem conhecido ou definido (tais como cilíndrico, forma de fenda, etc.). No entanto, o tamanho máximo de um poro, para a maioria dos fenômenos em que os

sólidos porosos estão relacionados, é a da menor dimensão que, na ausência de outra medição mais precisa, se refere à largura de poros. Para impedir uma mudança equivocada na escala quando comparados os formatos cilíndricos e de fenda, deve-se usar o diâmetro do poro cilíndrico como a sua “largura de poro”.

4.4. Definição de sólidos microporosos.

Os sólidos microporos são materiais de grande interesse em catálise e peneiras moleculares, devido a sua alta capacidade adsorvente para praticamente qualquer tipo de gás ou líquido. Estes sólidos têm a propriedade de possuir um grande número de poros com diâmetro de abertura menores que 2 nanômetros, e conseqüentemente, possuem altas áreas superficiais específicas.

Os sólidos microporosos se caracterizam por ter uma elevada energia de superfície, devido à superposição energética que provém das paredes internas dos poros. Esta interação energética é muito maior no caso dos microporos que em qualquer outro caso de porosidade com maior diâmetro de abertura do poro. Este fenômeno de superposição energética melhora a interação do sólido microporoso com as moléculas do adsorbato, distorcendo desta forma a isoterma de adsorção, especialmente em baixas pressões relativas, aumentando o volume adsorvido.

Esta característica dá ao material microporoso propriedades particulares, pois reúne as condições primordiais para a adsorção: elevada energia de superfície devido ao fenômeno de superposição, e elevada capacidade de armazenar quantidade de adsorbente devido ao somatório do volume de todos os poros contidos no sólido.

4.5. Adsorção.

Segundo a definição da EVERETT (1972), adsorção é o enriquecimento (i.e., adsorção positiva ou adsorção) ou empobrecimento (i.e., adsorção negativa) de um ou mais componentes de uma fase numa camada interfacial.

No caso de uma interface gás-sólido, as moléculas do gás são atraídas para a zona interfacial como conseqüência de forças atrativas exercidas pela superfície.

As forças intermoleculares podem dividir-se em dois grupos, conforme a sua natureza:

- (1) forças específicas, que exigem uma característica particular das moléculas (por exemplo: pontes de hidrogênio entre dois átomos de elevada eletronegatividade pertencentes a moléculas distintas; atrações eletrostáticas entre moléculas polares ou com dipolos permanentes);
- (2) forças não específicas, forças dispersivas ou forças de London, que estão sempre presentes, pois exigem apenas a presença de elétrons. Elas resultam de uma polarização momentânea induzida por flutuações rápidas na densidade eletrônica das moléculas vizinhas. As forças de London pertencem ao grupo das forças de van der Waals, que são aquelas que produzem um potencial atrativo, e que incluem as atrações dipolo permanente - dipolo induzido (equação de Debye), dipolo permanente - dipolo permanente (equação de Keesom), e dipolo induzido (equação de London).

Quando os dois átomos estão muito próximos aparecem também forças repulsivas, resultantes da interposição das nuvens eletrônicas; sendo estas forças de menor alcance. Portanto, o fenômeno de adsorção é geral, pois mesmo na ausência de interações específicas existem sempre as forças de London para atraírem as moléculas da fase gasosa para a interface. O processo de adsorção é espontâneo, ou seja, a variação da energia livre de Gibbs é negativa ($\Delta G < 0$), havendo uma diminuição na energia livre superficial do sistema ao longo do processo. Por outro lado, há uma diminuição do número de graus de liberdade, pois as moléculas adsorvidas só podem deslocar-se sobre a superfície, isto é a variação de entropia do sistema é negativa ($\Delta S < 0$). Como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, a variação de entalpia (ΔH) terá que ser menor que zero para satisfazer a primeira e segunda lei termodinâmica, tornando a adsorção um processo exotérmico. Portanto, de acordo com o princípio de le Chatelier - van't Hoff, a quantidade de gás adsorvido no equilíbrio diminui quando a temperatura aumenta e é geralmente muito pequena para temperaturas superiores à temperatura crítica.

Quando o processo envolve apenas forças de Van der Waals, não há alteração química das moléculas adsorvidas, e o calor de adsorção é pequeno (da mesma ordem

de grandeza do calor de condensação): Adsorção física ou *Fisissorção*. Eventualmente, podem estabelecer-se ligações químicas com centros ativos da superfície, conduzindo à formação de um composto químico de superfície, ou complexo de adsorção: Adsorção química. Então, neste caso, o calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza dos calores de reação. No caso de adsorção física podem formar-se camadas moleculares sobrepostas (adsorção em multicamadas), enquanto que na adsorção química se forma uma única camada molecular adsorvida (monocamada).

4.5.1. *Equilíbrio de adsorção*. No equilíbrio a quantidade de um dado gás adsorvido por um determinado sólido será tanto maior quanto maior for a área da interface e depende também das variáveis pressão e temperatura. Para a descrição quantitativa do equilíbrio de adsorção teremos que relacionar n_a , quantidade de substância adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente (mol.g^{-1}), com p e T , $n_a = f(p, T)$ para o que temos três alternativas:

- (1) Temperatura constante obtém-se uma isoterma de adsorção, $n_a = f(p)$ (ou quando a temperatura é inferior à temperatura crítica, $n_a = f(p/p_o)$ em que p_o é a pressão de saturação do vapor). Esta é a forma usual de representar o equilíbrio de adsorção;
- (2) Pressão constante obtém-se uma isobárica $n_a = f(T)$;
- (3) Para uma quantidade adsorvida constante, obtém-se uma isotérmica de adsorção, $p_a = f(T)$.

As quantidades adsorvidas podem também se exprimir em massa, ou em volume de gás nas condições normais de pressão e temperatura.

4.5.2. *Classificação das isotermas de adsorção*. O exame de numerosos resultados experimentais permite classificar as isotermas de equilíbrio de adsorção em seis tipos característicos, representados na Figura 6. A classificação originalmente proposta por Brunauer, Deming, Deming e Teller (BDDT) incluía apenas os tipos I - V. Nesta classificação se nota a existência de histerese na adsorção - dessorção associada às isotermas dos tipos IV e V. Cada tipo de isoterma está associado a um determinado mecanismo. Em conseqüência, da simples observação de isotermas experimentais podemos tirar algumas conclusões sobre a textura porosa do material.

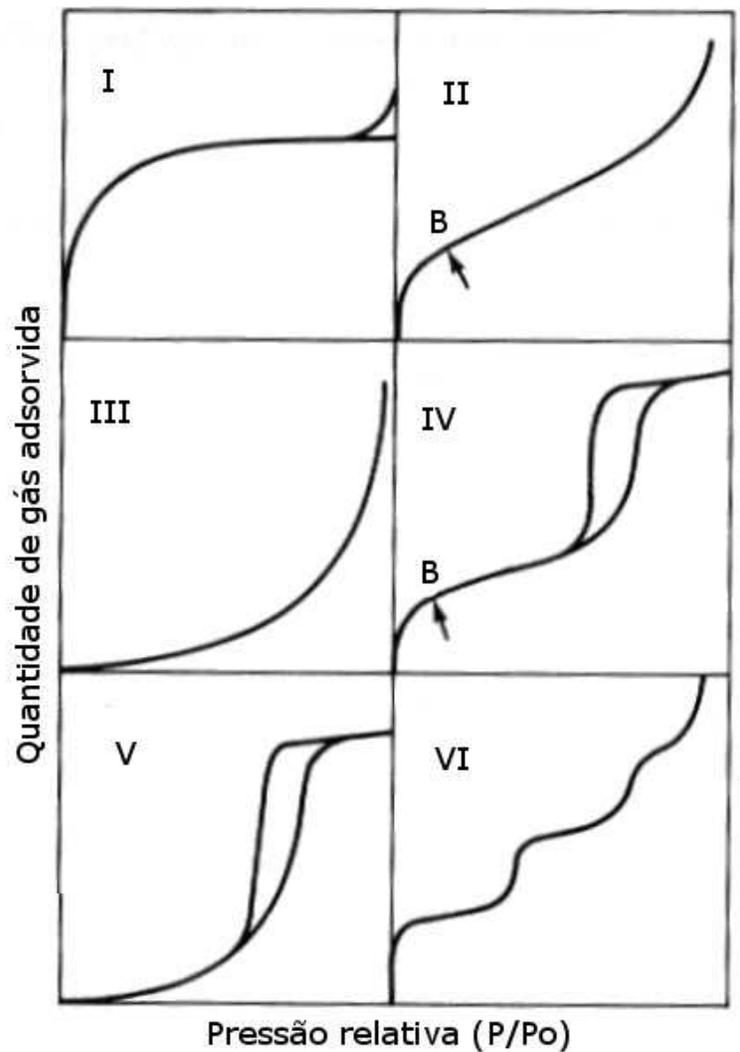


FIGURA 6. Tipos de isoterma de equilíbrio adsorção (GREGG e SING, 1982).

As isotermas do tipo I caracterizam-se pela existência de um patamar, que se começa a definir a partir de pressões relativas baixas. Correspondem ao mecanismo de adsorção em microporos e são características de sólidos essencialmente microporosos (sem outros tipos de poros) e com áreas externas desprezíveis, como é o caso de muitos carvões ativados e zeólitas. O patamar corresponde ao enchimento completo dos microporos, e, portanto a sua altura é proporcional ao volume de microporos. Esta isoterma representa também a adsorção química, caso em que o valor limite corresponde à formação de uma camada monomolecular adsorvidas nos centros ativos.

As isotermas dos tipos II e III são características da adsorção em multicamadas. Podem ocorrer em sólidos não porosos (neste caso, a adsorção ocorre na superfície externa das partículas do material), em sólidos macroporosos ou ainda em materiais com mesoporos de geometria tal que a condensação só pode ocorrer à pressão de saturação (caso dos mesoporos em forma de fenda entre placas paralelas) (IUPAC, 1985).

As isotermas dos tipos IV e V, que apresentam um patamar bem definido a pressões relativas altas, indicam a ocorrência de condensação capilar. O patamar corresponde ao enchimento de todos os poros com moléculas adsorvidas no estado líquido. Assim, o volume de poros pode ser estimado pela chamada regra de Gurvitsch, convertendo a quantidade máxima adsorvida, n_a^{sat} , lida no patamar, em volume de líquido: V_a , sendo V_m o volume molar do adsorvido no estado líquido. Estas isotermas são observadas em sólidos com mesoporos de geometria tal que permite a ocorrência de condensação capilar a pressões relativas inferiores à unidade (por exemplo, poros cilíndricos, cônicos, em forma de tinteiro, etc.) (GREGG e SING, 1982).

A isoterma do tipo VI (em degraus) ocorre em superfícies uniformes não porosas, e representa uma adsorção em camada a camada. A altura do degrau corresponde à capacidade da monocamada em cada camada adsorvida.

As isotermas dos tipos III e V são pouco freqüentes e são características de interações gás-sólido fracas (Ex.: adsorção de H₂O ou alcanos em polímeros).

O fenômeno de histerese, ilustrado na Figura 6 para as isotermas dos tipos IV e V, está associado com diferentes pressões de saturação na condensação do vapor e na evaporação do líquido nos poros.

4.5.3. *Medidas de adsorção de uma fase gasosa.* Medidas de adsorção de gás são amplamente utilizadas para caracterização de vários sólidos porosos. De particular importância é a aplicação da Fisissorção (adsorção física) na determinação de área superficial e distribuição de tamanho de poros de catalisadores, adsorventes industriais, recheios e outros materiais. Nitrogênio (a 77 K) é o adsorbato recomendado para determinação de área superficial específica e distribuição de tamanho de mesoporos. Para análise de tamanho de macroporos, deve ser usada uma técnica complementar junto à adsorção de gases, como por exemplo, porosimetria de mercúrio.

Vários procedimentos foram desenvolvidos para a determinação de gás adsorvido. Métodos volumétricos são normalmente utilizados em isotermas de nitrogênio ou criptônio em temperaturas próximas a 77 K, mas técnicas gravimétricas são especialmente úteis para estudos de adsorção de vapores em temperaturas ambientes ou próximas.

A isoterma é usualmente construída ponto a ponto pela admissão e retirada de montantes de gás conhecidos, com tempos adequados que permitam o equilíbrio em cada ponto. Técnicas automáticas têm sido desenvolvidas, com lenta e contínua admissão de adsorbatos promovendo assim a medida de adsorção em condições de “quase equilíbrio”. Antes da determinação de isoterma, é comum a remoção de todo matéria fisisorbida. As condições exatas requeridas para assegurar a limpeza da superfície dependem da natureza do sistema. Para determinações de área superficial e distribuição de tamanho de mesoporos através de adsorção de nitrogênio, degaseificação a uma pressão residual de aproximadamente 10^{-4} Torr é aceitável. Determinações da massa degaseificada da amostra são uma das maiores fontes de erro, ou pelo menos das discrepâncias entre diferentes experimentos. Óxidos inorgânicos são normalmente degaseificados a temperaturas próximas a 150°C enquanto que carvões microporosos e zeólitas necessitam de temperaturas maiores (aproximadamente 300°C).

A adsorção de nitrogênio a 77 K em ultramicroporosidades é cineticamente restrita. Por esta razão, o uso de CO₂ a 273 K é recomendado para a caracterização de carvões microporosos, pois em maiores temperaturas, devido a um aumento da cinética de adsorção, tornando mais fácil o acesso às ultramicroporosidades e como equilíbrio de adsorção alcançados mais rapidamente (TURKOGAN, OLSSON e VINTERS, 1970).

Portanto a adsorção física de CO₂ é uma técnica alternativa geralmente utilizada para determinar o volume de poros e área superficial específica de carvões (SOUSA, TORRIANI e LUENGO, 1991). Especialmente carvões microporosos, pelo fato da medida realizada com o CO₂ apresentar sensibilidade à presença de ultramicroporosidade, e sensível também às supermicroporosidades quando realizada em alta pressão.

Há também o fato que em carvões ocorre a adsorção de um menor volume de nitrogênio (77 K) que o de CO₂ (273 K), facilitando assim a análises por CO₂ das

características adsorptivas dos carvões ativados microporosos (TURKOGAN, OLSSON e VINTERS, 1970).

Estes métodos são clássicos, pois possuem abordagens convenientes, possibilitando, de forma idealizada, cobrir várias faixas de magnitude na escala de pressões relativas, beneficiando completamente a subsequente análise de dados.

4.5.4. *Modelos de adsorção para cálculo da área superficial específica.* Para a análise de dados de adsorção utilizam-se principalmente dois modelos, o modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET) e Dubinin - Radushkevich (DR). A equação do modelo de BET é amplamente utilizada em análises de medidas de isotermas de adsorção física, devido a esta proporcionar medidas da área superficial microscópica de adsorventes (denominada área BET). A forma convencional da equação de BET é:

$$W = \left(\frac{W_m C (P/P_o)}{(1 - p/p_o)[1 + (C - 1)p/p_o]} \right) \quad (3)$$

onde W é a massa adsorvida, W_m é massa adsorvida em uma monocamada, p é a pressão de equilíbrio na camada adsorvida], p_o é a pressão de adsorbato na temperatura utilizada, C é uma constante adimensional dada por:

$$C \approx \exp \left(\frac{E_D - E_l}{RT} \right) \quad (4)$$

onde E_D é a energia para a dessorção de um átomo adsorvido na superfície exposta, e E_l é a energia de dessorção para um átomo adsorvido na superfície do líquido. Linearizando a equação 3, obtém-se:

$$\frac{1}{W[(p/p_o) - 1]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} \left(\frac{p}{p_o} \right) \quad (5)$$

A equação BET requer um gráfico linear de $1/[W(p_o/p) - 1]$ vs p/p_o para a maioria dos sistemas sólido-gás. É restrito a uma região limitada da isoterma de adsorção, usualmente em p/p_o de 0,05 a 0,35, quando nitrogênio é utilizado como adsorbato. Esta região linear é substituída a menores pressões relativas para materiais microporosos (IUPAC, 1985). O procedimento multiponto BET requer no mínimo três pontos

apropriados de pressões relativas. A massa da monocamada do adsorvido W_m pode ser obtido pela inclinação s e ponto de interceptação i do gráfico BET. Da equação 5:

$$s = \frac{C - 1}{W_m C} \quad (6)$$

$$i = \frac{1}{W_m C} \quad (7)$$

Assim, a massa da monocamada W_m pode ser obtida pela combinação das equações 6 e 7

$$W_m = \frac{1}{s + i} \quad (8)$$

O segundo passo na aplicação do método BET é o cálculo da área superficial. Isto requer um conhecimento da área da seção transversal A_{cs} da molécula adsorvida. A área superficial total S_t da amostra pode ser expressa como:

$$S_t = \frac{W_m N A_{cs}}{M} \quad (9)$$

onde N é o número de Avogrado ($6,022 \times 10^{23}$ moléculas.mol⁻¹) e M é o peso molecular do gás adsorvido. Nitrogênio é o gás mais comum utilizado para determinação de área superficial, pois este exibe valores intermediários para a constante C (entre 50 e 250) na maioria das superfícies sólidas, impedindo adsorção localizada ou comportamento como de um gás de duas dimensões. Sendo assim, foi estabelecido que a constante C influencia a área de seção reta do adsorvido, os valores aceitáveis da constante C tornam possíveis o cálculo das propriedades estruturais do líquido. Para camada hexagonal encapsulada de nitrogênio a 77 K, a área seccional transversal A_{cs} para o nitrogênio é $16,2 \text{ \AA}^2$.molécula⁻¹ (GREGG e SING, 1982). A área superficial específica do sólido pode ser calculada da área superficial total S_t e da massa da amostra w , segundo a equação 10:

$$S_{BET} = \frac{S_t}{w} \quad (10)$$

A análise dos dados para as isotermas de CO₂ é realizada através da aplicação da equação de Dubinin - Radushkevich (GREGG e SING, 1982), que se apresenta normalmente da seguinte forma:

$$\log V = \log V_{mic} - D \log^2 \left(\frac{p}{p_o} \right) \quad (11)$$

onde V_{mic} é o volume total de microporos por unidade de massa de amostra, V é o volume do adsorbato líquido quando a pressão relativa é p/p_o (P é a pressão de equilíbrio e p_o é a pressão de vapor saturado do adsorbato CO₂), D é dado por:

$$D = \frac{2,303kR^2T^2}{\beta} \quad (12)$$

Nesta expressão de D , k é uma constante que caracteriza a distribuição de tamanho de poros, β é o coeficiente de afinidade do adsorbato e R é a constante universal dos gases. O valor de V_{mic} é obtido da intersecção da reta traçada em $\log^2(P/P_o) = 0$ no gráfico $\log V$ versus $\log^2(P/P_o)$. A área superficial dos microporos, S_{mic} pode ser determinada através da relação de V_{mic} dado por:

$$S_{mic} = \frac{V_{mic}NA_{cs}}{V_M} \quad (13)$$

onde N é o número de Avogrado, V_{mic} o volume molar do adsorbato e A_{cs} a área de seção transversal de uma molécula do adsorbato, dado por:

$$A_{cs} = 1,09 \left(\frac{M}{N\rho} \right)^{2/3} \quad (14)$$

onde M é o peso molecular do adsorbato (CO₂), ρ a densidade no estado líquido e 1,09 o fator de correção (GUTIERREZ, CUKIERMAN e LENCOFF, 1988).

Em casos de vapores orgânicos, a teoria de Dubinin assume que a adsorção inicia-se nos microporos e muda gradualmente para adsorção em multicamadas nos meso e macroporos. É basicamente um processo de preenchimento de volume. No entanto, parece que em casos de adsorção seletiva, especialmente em soluções aquosas, talvez se

inicie com o recobrimento da superfície carbonácea e somente então passe ao preenchimento de microporos (DUBININ, 1965).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes utilizados no presente trabalho foram:

Coque de Petróleo (coque):: a matéria-prima utilizada no trabalho foi fornecida pela PETROBRÁS, proveniente da unidade de coqueamento retardado da REPLAN - Paulínia.

Dióxido de Carbono Gasoso (CO₂):: gás fornecido em cilindros pressurizados, com grau de pureza comercial (Air Liquide);

Nitrogênio Gasoso (N₂):: para os experimentos de ativação de coque de petróleo utilizou-se nitrogênio com grau de pureza comercial (Air Liquide);

Hidróxido de Potássio (KOH):: para o trabalho realizado utilizou-se KOH grau PA (Alkimia), fornecido em fase sólida.

1. Metodologia

Para o estudo da síntese de carvões ativados a partir de coque de petróleo utilizaram-se inicialmente métodos para caracterizar o coque de petróleo como recebido da unidade de coqueamento. Em seguida este coque passou por redução de tamanho de partícula e separação granulométrica, com objetivo de obter a quantidade necessária para os experimentos nas faixas granulométricas desejadas.

Métodos termogravimétricos foram utilizados para obtenção de dados relacionados com o comportamento da perda de massa do coque em diversas condições experimentais.

Métodos de ativação foram utilizados para a produção dos carvões ativados, sendo eles a ativação física e a ativação química, nos quais avaliou-se o efeito das variáveis de processo nos rendimentos do processo e na qualidade do carvão ativado produzido.

2. Redução de tamanho de partículas

Após a caracterização do tamanho de partícula, utilizou-se um moinho de mandíbula manual do tipo cônico. A massa de coque disponível com faixa granulométrica maior que a desejada foi moída para obtenção das demais faixas granulométricas desejadas.

3. Métodos termogravimétricos

Foram realizadas diversas análises termogravimétricas com a finalidade de se obter o comportamento da perda de massa do coque de petróleo em função da temperatura e/ou da condição de tratamento estudada.

3.1. Comportamento termogravimétrico do coque de petróleo.

Para a realização deste estudo foi utilizado um analisador termogravimétrico NETZ-SCH® modelo TG 209 com controlador modelo TASC 414/3.

Com finalidade de reduzir as resistências difusivas e térmicas utilizou-se coque de petróleo com tamanho de partícula menor que 0,075 mm. O comportamento do coque de petróleo foi avaliado em três condições distintas:

- a. **Atmosfera inerte::** avaliação da perda de massa do coque de petróleo em função da temperatura e taxa de aquecimento;
- b. **Atmosfera oxidante::** avaliação da perda de massa do coque de petróleo em função da temperatura quando esta se encontra em atmosfera oxidante de dióxido de carbono em diferentes proporções;
- c. **Coque impregnado::** avaliar a perda de massa do coque de petróleo em função da temperatura quando este se encontra impregnado com hidróxido de potássio em diferentes proporções.

Para todas as condições foram utilizados cerca de 30 mg de amostra para cada análise, previamente secas a 105 °C por 6 horas ou até peso constante.

Para a condição de atmosfera inerte avaliou-se a perda de massa do coque de petróleo em função da temperatura em duas taxas de aquecimento distintas: 25 °C.min⁻¹ e 50 °C.min⁻¹.

Para a condição de atmosfera oxidante avaliou-se o comportamento em cinco concentrações distintas de dióxido de carbono diluído em nitrogênio gasoso: 0%, 17%, 50%, 83% e 100% (em base volumétrica). As análises foram realizadas de forma a manter o tempo de residência do gás em contato com a amostra fosse igual para todas as concentrações utilizadas.

Para a condição de coque impregnado estudou-se o comportamento gravimétrico em função da temperatura em diferentes proporções e com diferentes tempos de secagem. As proporções utilizadas foram: 0%, 50% e 80% de KOH na mistura coque/KOH, em base mássica. Inicialmente cerca de 1,0 g de coque de petróleo foi colocado em agitação em solução de KOH na proporção desejada por 1 hora. Em seguida a mistura foi seca em estufa a 105 °C por 12 horas e 24 horas.

3.2. Comportamento termogravimétrico da mistura coque/KOH/água.

Para a determinação do comportamento termogravimétrico da mistura coque, KOH e água construiu-se um analisador termodiferencial (DTA), utilizando-se um forno elétrico com controle de temperatura e taxa de aquecimento, e uma balança semi-analítica. Uma amostra da mistura a ser estudada, é colocada em um cadinho cerâmico conectado por meio de uma haste à balança semi-analítica para aquisição dos dados de perda de massa em função do tempo e temperatura de aquecimento do forno. Por meio de um termopar posicionado no lado externo do cadinho obteve-se os dados de temperatura externa ao cadinho (T_e), ou seja, a temperatura do forno. Com um termopar posicionado no interior do porta amostra, submerso na mistura coque/KOH/água pôde-se obter dados de temperatura da mistura (T_m). A montagem experimental utilizada está ilustrada na Figura 1.

Para todos os ensaios foram utilizados 50 g de coque de petróleo, 70 g de água destilada e KOH na proporção desejada para o ensaio. Utilizaram-se duas faixas granulométricas distintas, uma com tamanho de partículas médio de 0,91 mm (partícula A) e outra de 2,83 mm (partícula B). As razões de impregnação (massa de KOH : massa de coque) utilizadas foram de 0:1; 4:1 e 6:1.

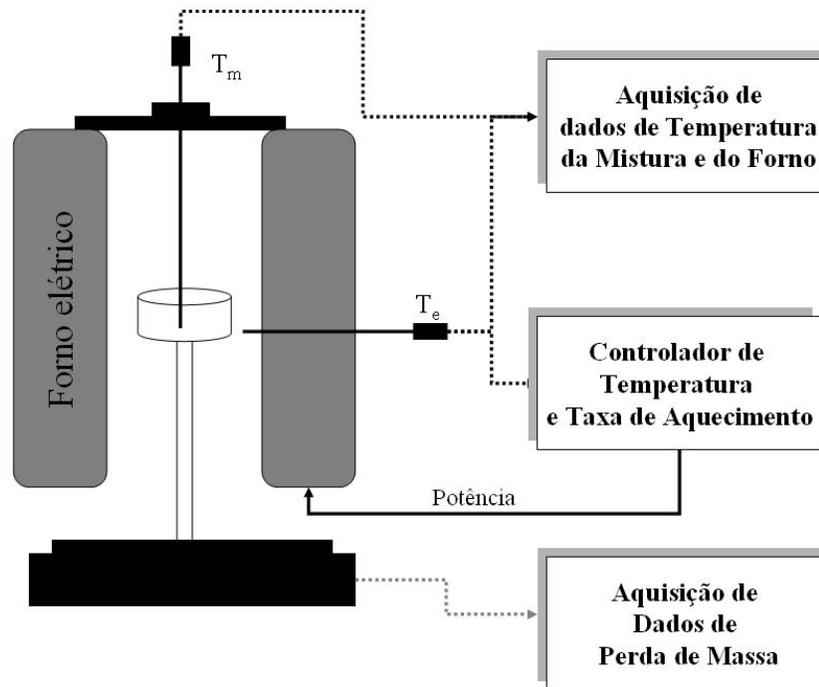


FIGURA 1. Montagem experimental utilizada para determinação do comportamento termogravimétrico da mistura coque/KOH/água.

Inicialmente as amostras de coque foram agitadas em solução aquosa com a quantidade desejada de KOH por 60 minutos a $85\text{ }^{\circ}\text{C}$. Estas amostras foram então resfriadas até a temperatura de aproximadamente $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ e então inseridas dentro do forno elétrico para a realização do ensaio.

Todos os ensaios foram realizados com taxa de aquecimento do forno constante igual a $2,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, iniciando a análise sempre a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ e terminando em aproximadamente $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. o controle da taxa de aquecimento foi realizada utilizando a temperatura do forno, ou seja, externa à temperatura da amostra, como referência.

4. Métodos de ativação

4.1. Ativação física.

Para as ativações físicas do coque de petróleo foi utilizado um sistema de ativação, esquematizado na Figura 2, que consistiu de um forno elétrico tubular (1) acoplado a um controlador de temperatura e da taxa de aquecimento da ECIL[®] modelo Watlow

982 com fonte de potência da ECIL[®] modelo Din-A-Mite (3). Inserido no forno tubular está o reator de aço inox 310 com diâmetro interno de 47 mm (4). A este reator é acoplado um sistema de controle de fluxo de gases da MKS Instruments[®] modelo Channel Readout 247, para controle preciso da vazão de gás ativante e inerte (2).

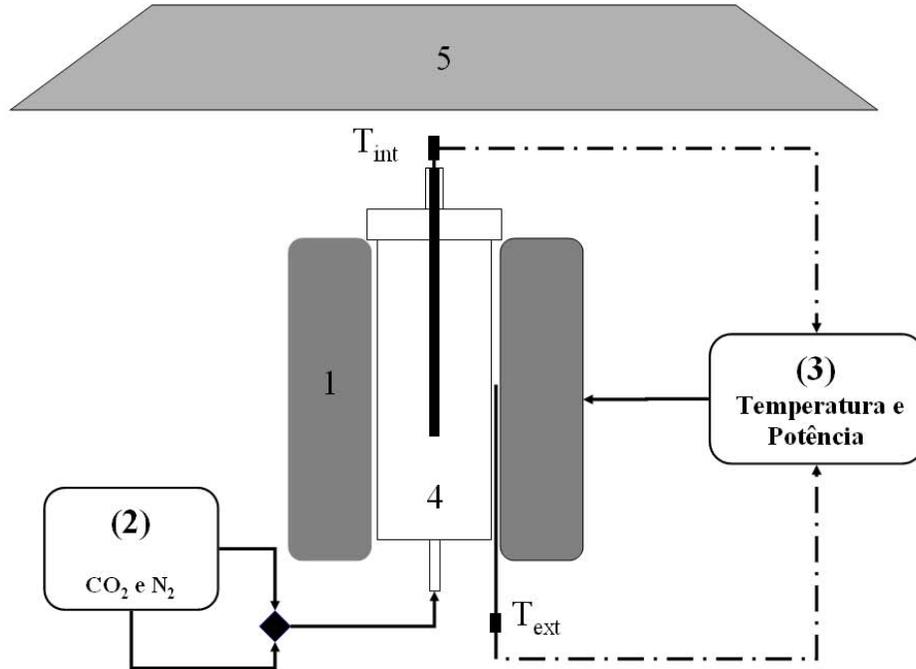


FIGURA 2. Sistema de ativação física de coque de petróleo. (1) Forno elétrico tubular; (2) Controlador de fluxo de gases; (3) Controlador de temperatura e potência; (4) Reator de aço inox 310.

O processo de ativação física consistiu-se em elevar a temperatura da amostra dentro do reator de aço inox até a temperatura de ativação desejada, com taxa de aquecimento constante e na presença de gás inerte para garantir a integridade da amostra. Alcançada a temperatura de ativação foi admitido no reator o gás ativante que promoveu a gaseificação da amostra. Manteve-se esta condição isotérmica por tempo previamente definido na ausência de gás inerte. Terminado este estágio o reator foi resfriado com taxa de aproximadamente $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Todas as ativações físicas foram realizadas utilizando dióxido de carbono como gás ativante.

4.2. Ativação química.

A ativação química do coque de petróleo foi realizada através de uma metodologia baseada em procedimentos citados na literatura (LILLO-RÓDENAS, CAZORLA-AMORÓS e LINARES-SOLANO, 2003; MARSH et al., 1984; OTAWA, NOJIMA e MIYAZAKI, 1997; LOZANO-CASTELLO et al., 2001), adequando-os em função das condições utilizadas e da quantidade de coque utilizado, pois os procedimentos descritos são para experimentos de 1.0 g em média de coque. O fluxograma da Figura 3 apresenta a metodologia usada para a ativação de coque de petróleo.

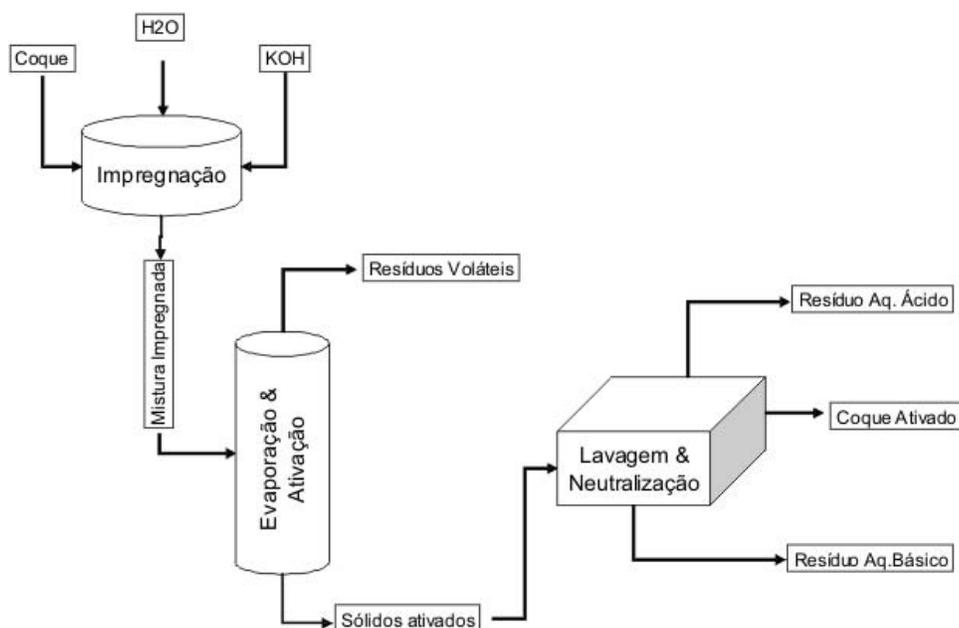


FIGURA 3. Fluxograma de blocos do processo usado para ativação química de coque de petróleo.

O processo consistiu de uma etapa inicial de impregnação em que 50 g de coque de petróleo, 700 g de água destilada e KOH na quantidade necessária para a razão de impregnação desejada foram misturados e mantidos em agitação magnética por 60 minutos. A mistura impregnada resultante foi então enviada para a etapa de evaporação e ativação, onde a água adicionada na etapa anterior foi removida por meio de aquecimento. Terminada a evaporação a mistura sólida foi aquecida até a temperatura de ativação e mantida a esta temperatura. Os sólidos resultantes desta etapa (sólidos ativados) foram enviados para a etapa de lavagem e neutralização.

Para a etapa de lavagem e neutralização utilizou-se o método citado por LILLO-RÓDENAS, CAZORLA-AMORÓS e LINARES-SOLANO (2003). Consiste de lavagem ácida com HCl seguida de neutralização com água destilada.

Foi inserido uma etapa de pré-lavagem com a finalidade de se garantir segurança na retirada dos sólidos ativados da etapa de evaporação e ativação. A Figura 4 apresenta o fluxograma de blocos da etapa de lavagem e neutralização.

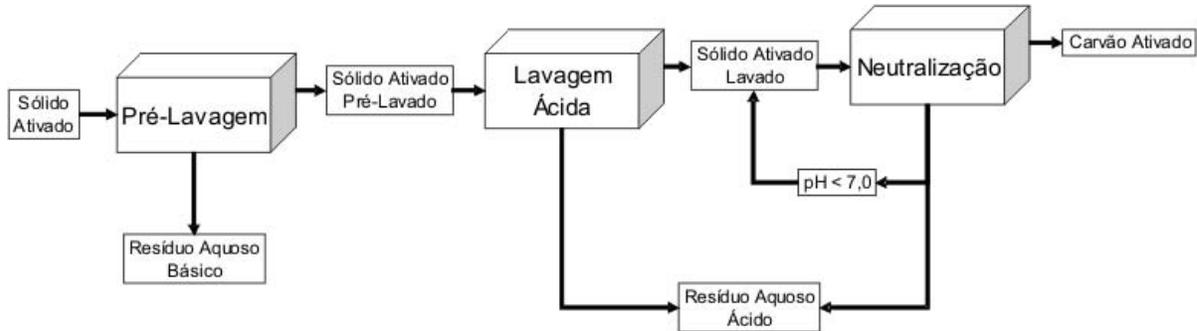


FIGURA 4. Fluxograma de blocos da etapa de Lavagem e Neutralização.

O procedimento está dividido em três partes:

- a) **Pré-Lavagem::** lavagem do sólido ativado com água destilada para retirada do reator sem comprometer a integridade do carvão. Esta etapa teve que ser inserida para garantir a integridade do carvão ativado produzido, além de reduzir riscos de acidentes no processo de ativação química. A mistura gerada foi colocada em agitação por 30 minutos a 60 °C. Após o tempo de agitação a mistura foi filtrada e a fase sólida (sólido ativado pré-lavado) enviada para a etapa seguinte. O resíduo aquoso por apresentar caráter básico indica que provavelmente parte do KOH adicionado ao coque não reagiu e pôde ser recuperado para fins de reciclagem/reuso;
- b) **Lavagem Ácida::** realizada com uma solução diluída de HCl mantida com pH 2,0 através da adição de HCl quando necessário. A mistura de sólido ativado pré-lavado e solução ácida foram mantidos em agitação a 60 °C por 30 minutos. A mistura foi filtrada e a fase sólida (sólido ativado lavado) enviada para a etapa seguinte e a fase líquida (resíduo aquoso ácido) armazenada para descarte apropriado e/ou reciclagem/reuso;

c) **Neutralização::** realizada através da mistura do sólido ativado lavado com água a 100 °C, mantido sob agitação por 30 minutos e filtrado. Este procedimento foi realizado até a obtenção de pH 7,0 na fase líquida gerada na filtragem. Esta fase líquida foi então armazenada para descarte apropriado e/ou reciclagem/reuso. A fase sólida (carvão ativado), obtida após sucessivas neutralizações foi enviada para secagem para posterior caracterização.

5. Caracterizações

As caracterizações consistiram em quantificar e avaliar os carvões ativados obtidos por meio dos métodos mencionados. Para avaliar o processo de obtenção foram utilizados balanços mássicos. Técnicas analíticas que permitem caracterizar a estrutura porosa, assim como propriedades adsorptivas, foram utilizadas para caracterizar os carvões ativados obtidos.

5.1. Processo de obtenção.

5.1.1. *Grau de burn-off (BO).*

O grau de burn-off (BO) é definido como a fração da massa inicial da matéria prima que foi consumida ao longo do processo de ativação, ou seja, o consumo de matéria-prima em relação a massa inicial de somente um dos reagentes, no caso, o coque de petróleo:

$$BO = \left(\frac{m_{CP} - m_{CA}}{m_{CP}} \right) \quad (15)$$

em que:

BO - grau de Burn-Off dado em % da massa inicial;

m_{CP} - massa de coque de petróleo inserida no processo;

m_{CA} - massa de carvão ativado produzido pelo processo.

5.1.2. *Rendimento da ativação química (η_{at}).*

O rendimento da etapa de evaporação e ativação, em relação a massa inicial total, é definido como a razão entre a massa final e inicial da etapa.

$$\eta_{at} = \left(\frac{m_{SA}}{m_{SI}} \right) \times 100 \quad (16)$$

em que:

η_{at} - rendimento da ativação química, dado em %;

m_{SA} - massa de sólido ativado (sólidos produzidos na etapa de evaporação e ativação no processo de ativação química);

m_{SI} - massa da mistura impregnada (soma da massa de coque, KOH e água adicionadas ao processo);

5.2. Coque de petróleo e carvões ativados.

Distribuição de Tamanho de Partícula: obtido por meio da técnica de separação utilizando conjunto de peneiras padronizadas em agitação mecânica por 15 minutos;

Teor de Umidade (%Umidade): realizado segundo a norma ASTM D678 (ASTM, 1968; HEINTZ, 1996), onde 2 g de coque de petróleo são mantidos em estufa a 110 °C por 6 horas ou até peso constante;

Teor de Voláteis (%Voláteis): realizado através da norma ASTM D678 (ASTM, 1968; HEINTZ, 1996), onde 2 g de coque de petróleo previamente secos são aquecidos em forno mufla a 900 °C por 11 minutos para remoção de voláteis;

Teor de Cinzas (%Cinzas): razão entre a massa residual após calcinação e a massa de coque de petróleo amostrada. Realizado através da norma ASTM D678 (ASTM, 1968; HEINTZ, 1996), onde a amostra de coque de petróleo desvolatilizado são mantidos em forno mufla a 750 °C por 6 horas, ou até peso constante;

Teor de Carbono Fixo (%CF): realizado através da norma ASTM D678 (ASTM, 1968; HEINTZ, 1996), obtidos através da diferença entre os teores previamente obtidos, assumindo que a soma de todos os teores em base seca totalizam 100%, ou seja:

$$\%CF = 100\% - \%Volateis - \%Cinzas \quad (17)$$

Determinação da Massa Específica Real (ρ_{CA}): obtida por meio de picnometria de gás Hélio (LOWELL e SHIELDS, 1991). As determinações de massa específica real foram realizadas em picnômetro da Quantachrome Corp.[®] modelo Ultrapycnometer 1000;

Avaliação da Textura Porosa: realizada através da análise do formato de isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K, comparando-os com os cinco tipos existentes na classificação proposta por BDDT (ROUQUEROL, 1994);

Determinação da Área Superficial Específica (ASE_{BET}): através dos dados de adsorção de nitrogênio a 77 K pode-se obter a área superficial total, definida como a área calculada pelo modelo BET (ASE_{BET}) (LOWELL e SHIELDS, 1991) e a área superficial de microporos calculada pelo método comparativo *t-plot* (FIGUEIREDO e ÓRFÃO, 2001);

Determinação de Volume de Poros: utilizando-se os dados de adsorção de nitrogênio a 77 K calcula-se o volume total dos poros (V_p), volume de microporos (V_{mic}) e volume de ultramicroporos (V_{umic}). O V_p é definido como o volume adsorvido na condição de saturação total dos poros, em pressão relativa próxima à unidade (ROUQUEROL, 1994); o V_{mic} e V_{umic} é obtido através do método *t-plot* (FIGUEIREDO e ÓRFÃO, 2001). O volume de supermicroporos (V_{smic}) e o volume de mesoporos (V_{meso}) pode ser obtido por diferença entre os volumes calculados pelos modelos, assumindo que o volume total dos poros é a soma entre o volume de micro e mesoporos, e o volume de microporos é soma entre o volume de super e ultramicroporos;

Distribuição de Tamanho de Poros (dTP): obtida utilizando os dados de adsorção de nitrogênio a 77 K por meio do modelo de Pierce (GREGG e SING, 1982).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

1. Caracterização inicial

Inicialmente foi realizada uma caracterização do coque de petróleo recebido, com respeito a suas propriedades adsorptivas, tais como área superficial específica pelo método BET, volume total de poros, assim como distribuição de tamanho de partícula e massa específica real.

A caracterização granulométrica de uma amostra significativa obtida por quarteio do coque recebido foi feita por meio de um conjunto de peneiras padronizadas em mesa agitadora. A distribuição de tamanhos de partículas do coque de petróleo obtida é apresentada na Figura 1.

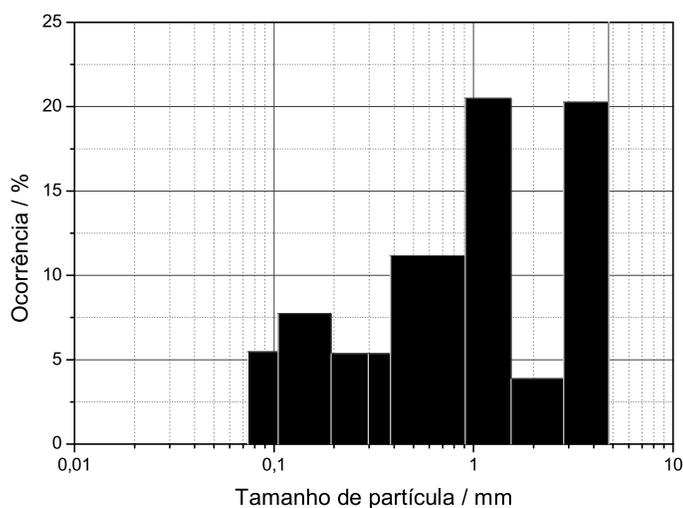


FIGURA 1. Distribuição de tamanho de partícula do coque de petróleo recebido da unidade de coqueamento retardado.

Observa-se que os tamanhos de partículas de maiores ocorrências encontram-se distribuídas em uma faixa de 0,912 mm a 2,828 mm.

Para a caracterização granulométrica, partículas com tamanho acima de 4,760 mm não foram consideradas, sendo descontadas da massa total. Estas partículas foram desconsideradas pois correspondem às partículas retidas acima da primeira peneira.

Da análise imediata realizada segundo a norma ASTM D678 (ASTM, 1968), obteve-se os valores de teor de umidade, voláteis, carbono fixo e cinzas, como mostra a Tabela 1.

TABELA 1. Análise imediata do coque de petróleo recebido da unidade de coqueamento retardado.

Teor de Umidade / %	6,87%±0,4%
Teor de Voláteis / %	14,42%±0,3%
Teor de Carbono Fixo / %	85,54%±0,3%
Teor de Cinzas / %	0,04%±0,0%

O elevado teor de umidade do coque de petróleo se deve ao fato do método de retirada do coque dos tambores da unidade de coqueamento, em que o coque formado é perfurado com injeções de vapor e água quente para quebra dos blocos formados. Com isto há uma grande impregnação por água.

O teor de matéria volátil se apresentou elevado frente aos valores encontrados na literatura (SPEIGHT, 1999), indicando que no coque em uso neste trabalho, ainda há presença de hidrocarbonetos que podem sofrer craqueamento térmico. Para reduzir este teor de matéria volátil presente no coque retornado seria necessário aumentar o ciclo de operação dos tambores de coqueamento, o que poderia prejudicar a operação da linha de processamento da refinaria como um todo.

Quanto as propriedades adsorptivas do coque de petróleo bruto, este apresentou valores nulos para área superficial específica e volume total de poros. Sua massa específica real foi de 1,3708 g.cm⁻³.

2. Redução de tamanho de partícula

Como a amostra fornecida pela PETROBRÁS apresentou uma distribuição ampla de tamanho de partícula, utilizou-se um moinho de mandíbula para reduzir o tamanho das partículas da amostra utilizada para a determinação da distribuição granulométrica. Como resultado desta redução, a distribuição granulométrica passou a ter

maior ocorrência em duas faixas de tamanho de partícula, como se observa na Figura 2.

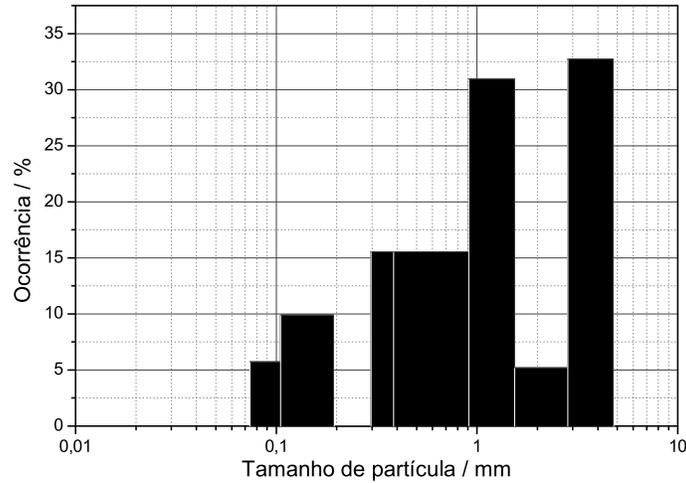


FIGURA 2. Distribuição de tamanho de partícula do coque de petróleo moído.

Observa-se que houve redução da faixa de granulometria de partículas maiores que 4,760 mm e aumento na faixa de tamanho médio de partículas de 0,912 mm e 2,828 mm.

Para as partículas maiores que 4,760 mm houve redução em 100%, enquanto que para as faixas desejadas, de tamanho de partícula médio de 0,912 mm e 2,828 mm, houve aumento de 51% e 61% respectivamente. Com esta constatação foi possível avaliar que o processo de trituração do coque é eficiente para aumentar as faixas de tamanho médio de partículas que inicialmente apresentaram maior ocorrência. Desta forma foi realizado o processo de trituração de todo o lote de coque recebido da PETROBRÁS para a obtenção destas faixas granulométricas. A Tabela 2 apresenta as massa obtidas no final do processo de redução de tamanho de partícula.

Com base nestes resultados foi selecionado como faixas granulométricas de trabalho as amostras de coque de petróleo com faixa de 4 a 10 mesh (2,825 mm) e 12 a 28 mesh (0,912 mm).

TABELA 2. Quantidade de coque obtido após redução e separação granulométrica.

Faixa Granulométrica	Tamanho Médio de Partículas	Total de Amostra
Maior que 4 mesh	Maior que 4,760 mm	0,0 kg
4 a 10 mesh	2,828 mm	11,2 kg
10 a 12 mesh	1,539 mm	1,8 kg
12 a 28 mesh	0,912 mm	10,6 kg
28 a 100 mesh	0,296 mm	5,3 kg
100 a 200 mesh	0,105 mm	3,4 kg
Menores que 200 mesh	Menores que 0,074 mm	2,0 kg

3. Métodos termogravimétricos

Os métodos termogravimétricos foram utilizados para avaliar o comportamento termogravimétrico do coque de petróleo interagindo diretamente com dióxido de carbono e hidróxido de potássio, e o comportamento termogravimétrico da mistura coque/KOH/água.

3.1. Comportamento termogravimétrico do coque de petróleo.

Com a finalidade de compreender os mecanismos existentes na interação do coque de petróleo com o dióxido de carbono (CO_2) e hidróxido de potássio (KOH) realizaram-se ensaios termogravimétricos em micro-balança. Porém inicialmente foi realizado estudo termogravimétrico do coque de petróleo em atmosfera inerte de nitrogênio.

A Figura 3 apresenta o curva termogravimétrica do ensaio para avaliar o comportamento térmico do coque de petróleo com diferentes taxas de aquecimento.

Do mesmo modo que na análise imediata, o coque quando aquecido acima de 400 °C¹ apresentou redução em sua massa devido a presença de voláteis no material inicial. A presença de alguns hidrocarbonetos remanescentes do processo de coqueamento pode ocasionar também a perda de massa com a temperatura, pois acima de 500 °C estes hidrocarbonetos podem ser volatilizados ou ainda sofrer a pirólise gerando frações mais leves que são volatilizadas.

Através deste ensaio pôde-se verificar que o coque de petróleo possui estabilidade térmica superior a outros tipos de materiais utilizados para a produção de carvão ativado, como por exemplo a biomassa, que apresentam perdas de massa da ordem de 80%-85%. O coque de petróleo utilizado neste trabalho apresentou perdas de massa de

¹Determinada pelo método das retas tangentes da derivada da massa

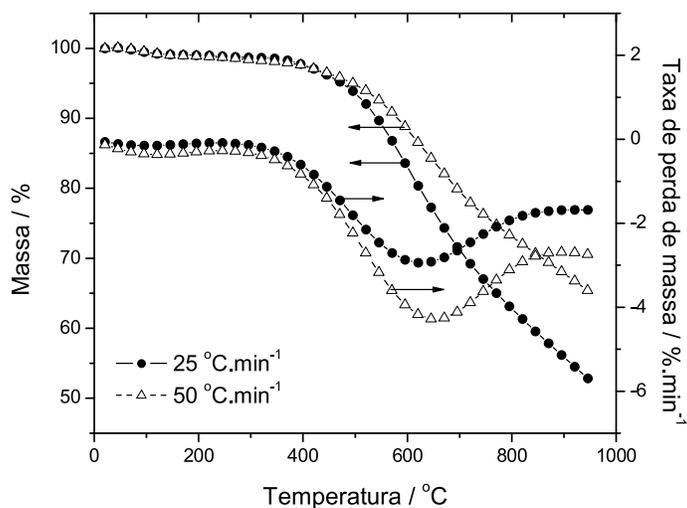


FIGURA 3. Comportamento da massa e da taxa de perda de massa do coque de petróleo em função da temperatura e taxa de aquecimento.

44% e 32% para as taxas de $25\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e $50\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivamente, indicando a possibilidade em se utilizar um processo de ativação física em um único estágio, sem a necessidade de uma carbonização prévia, pois as perdas de massa ao longo do processo de aquecimento da amostra não são elevadas quando comparadas com materiais de origem vegetal.

3.2. Comportamento termogravimétrico de coque de petróleo com CO_2 .

Ensaio termogravimétricos em micro-balança com o objetivo de avaliar o comportamento térmico do coque de petróleo em atmosfera contendo diferentes concentrações de gás carbônico foram realizados até temperatura de $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento constante e igual a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Na Figura 4 pode-se observar as diferenças na perda de massa e em sua taxa, causadas pela alteração na concentração de CO_2 diluída na corrente de nitrogênio gasoso.

Ao se comparar a amostra tratada com 0% de CO_2 com a amostra tratada com 100% de CO_2 nota-se que a de 100% apresenta uma perda de massa menor que a de 0%. Porém observa-se que em concentrações intermediárias a perda de massa não apresenta a mesma tendência.

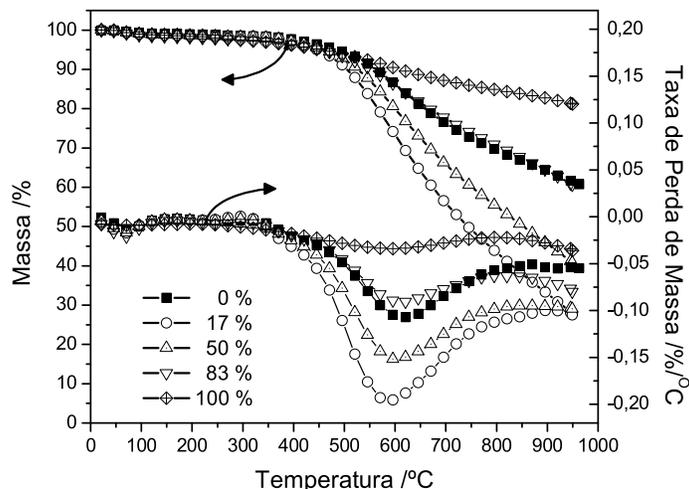


FIGURA 4. Curvas termogravimétricas e derivadas (taxa de perda de massa) das amostras de coque de petróleo tratadas com diferentes concentrações de CO_2 .

Quando se compara a curva obtida com 0% de CO_2 com a de 83% de CO_2 , observa-se que as curvas de perda de massa possuem o mesmo comportamento e intensidade. Porém ao aumentarmos a concentração de CO_2 , as perdas de massa começam a ser mais acentuadas, alcançando níveis de aproximadamente 70% de perda da massa (amostra tratada com 17% de CO_2).

Estes resultados indicam que o comportamento térmico do coque de petróleo depende da concentração de CO_2 na corrente gasosa, pois para as amostras tratadas com concentrações abaixo de 50% de CO_2 as perdas de massa foram maiores que para a amostra tratada em atmosfera inerte, indicando que o CO_2 deve agir como agente oxidante nessas condições. Mas para as amostras tratadas com mais de 83% de CO_2 as perdas de massa foram menores que a amostra a amostra tratada sem CO_2 , ou seja, a amostra apresenta uma menor perda de massa quando comparada com o comportamento em atmosfera totalmente inerte.

Este comportamento pode ser melhor observado através de curvas de perda de massa relativas, ou seja, a perda de massa da amostra tratada com CO_2 subtraída da perda de massa tratada sem CO_2 (Figura 5).

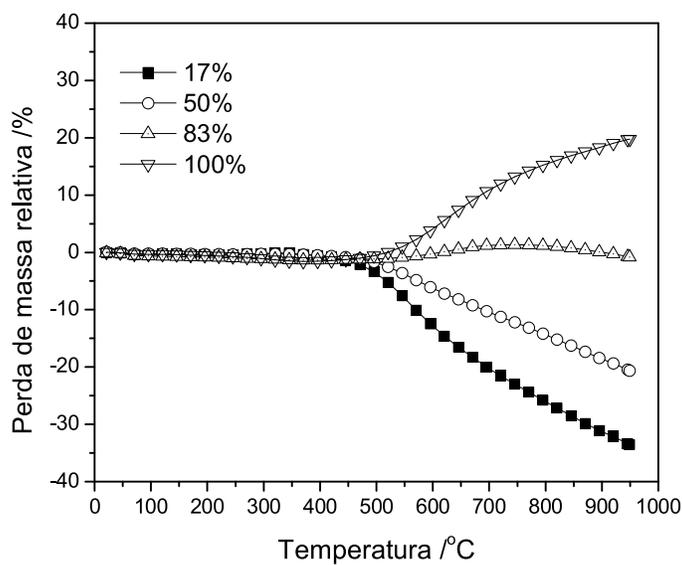


FIGURA 5. Perda de massa relativa em função da temperatura e concentração de CO_2 .

Observa-se que independentemente da concentração de CO_2 utilizada, os desvios relativos à amostra inerte surgem somente a temperaturas acima de 500°C , sugerindo que o mecanismo do processo envolve processos de desvolatilização/deposição de matéria orgânica presente no coque e/ou reagida com o gás carbônico da corrente gasosa.

Este comportamento explica a ineficiência das ativações físicas com gás carbônico realizadas, pois as concentrações utilizadas nos experimentos foram entre 35% e 45% de CO_2 na corrente gasosa, que podem estar nos limites onde o comportamento começa a apresentar menores perdas de massa quando comparadas com o comportamento com atmosfera inerte, causando possivelmente a obstrução dos poros formados e/ou impedindo a formação dos mesmos.

Provavelmente, devido a este comportamento é que não se encontram resultados em literatura sobre ativações de coque de petróleo através de ativações físicas com dióxido de carbono.

3.3. Comportamento termogravimétrico de coque de petróleo com KOH.

Ensaio termogravimétricos com hidróxido de potássio foram realizados com finalidade de avaliar a reatividade do KOH com o coque de petróleo. Após a impregnação, a mistura passou por tempos de secagem variados de 12 horas e 24 horas, com a finalidade de avaliar a influência do tempo de secagem. A Figura 6 apresenta as curvas termogravimétricas das amostras impregnadas com KOH e secas em estufa por 12 horas.

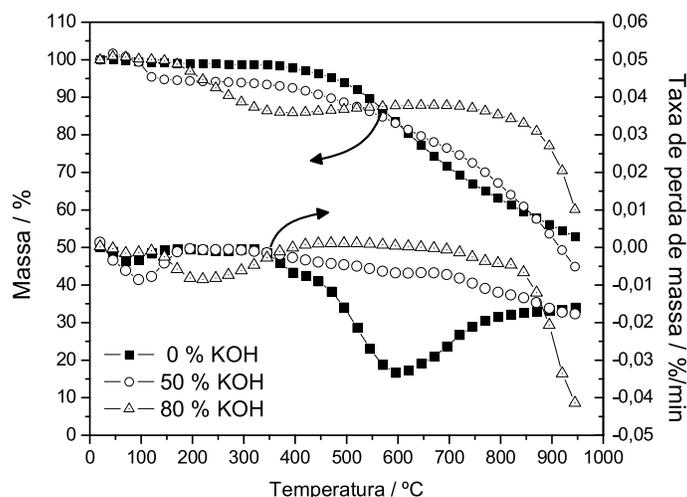


FIGURA 6. Reatividade do coque de petróleo com KOH após 12 horas de secagem.

Observa-se que à medida que se aumenta a quantidade de KOH impregnado no coque, ocorrem mudanças no comportamento da perda de massa. A amostra que teve impregnação com 50% em massa de KOH apresenta início de perda de massa antes que a amostra com 80%, o que pode indicar diferenças na formação de porosidade. Porém a amostra com 80% apresentou, em temperaturas em torno de 830 °C, uma taxa de perda de massa maior que a de 50%. Isto indica que, se a perda de massa está associada a criação de poros, provavelmente amostras com maior impregnação causam maiores aumentos de porosidade. Além disso, indica que as ativações devem ocorrer com melhor efetividade em temperaturas elevadas e acima de 700 °C.

A influência do tempo de secagem foi avaliada através de ensaios termogravimétricos de amostra impregnadas da mesma maneira que as anteriores, porém, secadas por um

período maior, no caso por 24 horas. A Figura 7 mostra o curva termogravimétrica da amostra impregnada com 50% de KOH e seca em estufa por 12 horas e 24 horas.

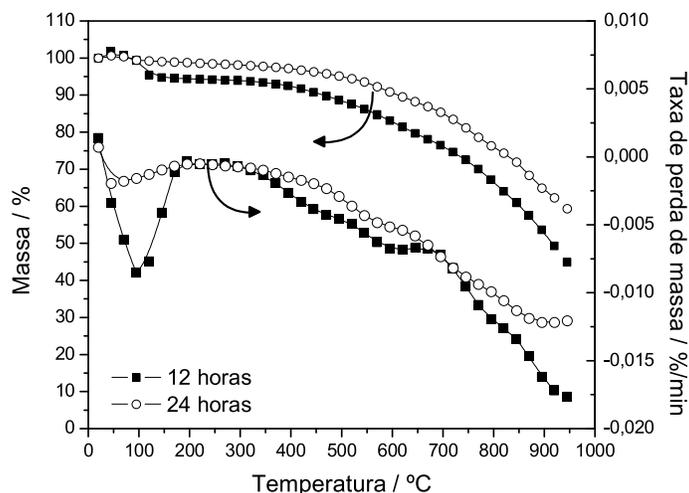


FIGURA 7. Curva termogravimétrica do coque de petróleo impregnado com 50% de KOH em função da temperatura e tempo de secagem.

Observa-se que o tempo de secagem influenciou no deslocamento da curva de massa devido a perda de umidade inicial da amostra seca por 12 horas. Porém, para ambos os tempos de secagem utilizados, as curvas de perda de massa apresentaram o mesmo comportamento, indicando que o tempo de secagem influencia somente na quantidade de água livre na superfície do coque devido a presença de KOH impregnado.

Para as amostras impregnadas com 80%, como mostra a Figura 8, observa-se que não há mudanças significativas no comportamento das curvas em função do tempo de secagem, quando comparada com a amostra impregnada com 50% de KOH.

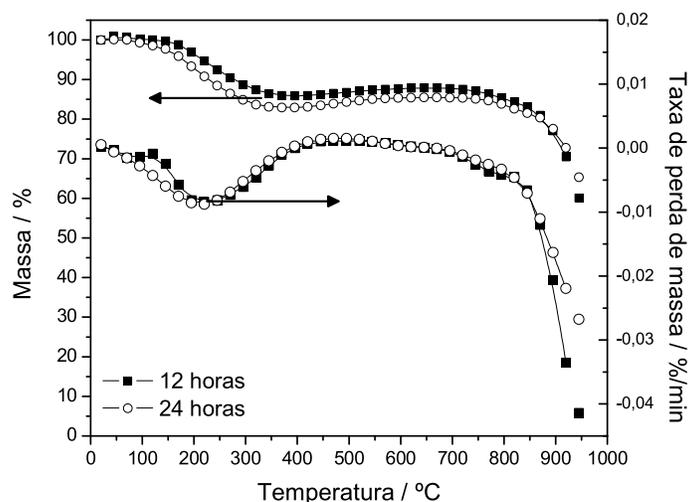


FIGURA 8. Curva termogravimétrica do coque de petróleo impregnado com 80% de KOH em função da temperatura e do tempo de secagem.

3.4. Comportamento termogravimétrico da mistura coque/KOH/água.

Com o objetivo de se avaliar o comportamento da mistura que será ativada no método de ativação química, na etapa de evaporação e ativação, foram realizados estudos termogravimétricos para determinar a perda de massa da mistura e da temperatura de evaporação da mistura coque/KOH/água. A Figura 9 mostra as curva de temperatura de evaporação de três misturas com diferentes razões de impregnação.

Através destas curvas pode-se observar que o início da evaporação da mistura ocorre em aproximadamente 40 minutos. Na evaporação ocorre uma mudança de fase endotérmica, com absorção de energia disponível para a evaporação da mistura tornando, desta forma, a temperatura constante ao longo da mudança. Porém à medida que a evaporação ocorre, a mistura torna-se mais rica em KOH e ocorrem mudanças em suas propriedades, com elevação na sua temperatura de evaporação. Por este motivo nota-se que as misturas que continham KOH na proporção 4:1 e 6:1 apresentaram temperatura de evaporação maior que a amostra sem KOH (0:1). Observa-se também que para ambas as amostras impregnadas com KOH, aumentos de temperatura de evaporação similares ocorreram.

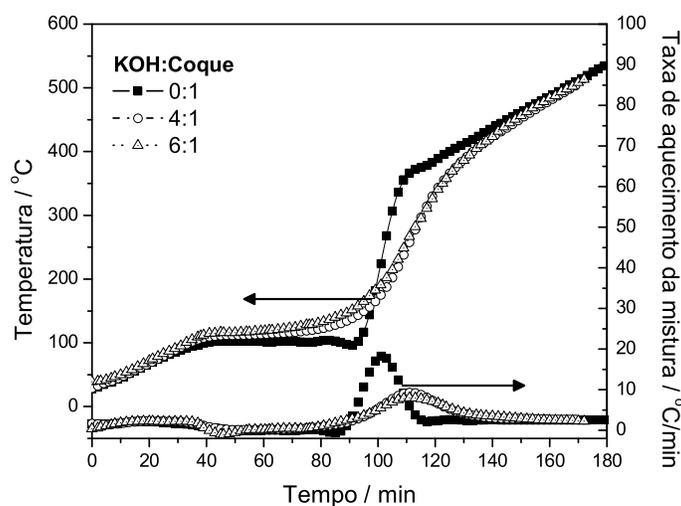


FIGURA 9. Temperatura da mistura em função do tempo e da razão de impregnação.

Adotando como referência a temperatura do forno, e verificando-se a diferença desta com a temperatura da mistura, pôde-se identificar o momento de início de mudanças de fase na mistura (Figura 10). Este momento, caracterizado pela variação da diferença de temperatura, apresenta diferenças positivas, devido ao referencial adotado, indicando que o processo em questão é endotérmico.

Para as razões de impregnação estudadas, a diferença de temperatura atinge um máximo em torno de 90 minutos, em que a solução que ainda não evaporou continua absorvendo a energia fornecida. Após este ponto a mistura já praticamente evaporada tem a sua temperatura elevada com velocidades maiores que a de aquecimento do forno, indicando que a mistura passa a se comportar com um sólido, até atingir equilíbrio com a temperatura do forno.

Com estes dados foi possível realizar estimativas acerca da temperatura de evaporação do sistema coque/KOH/água, com diversas razões de impregnação. Os valores apresentados na Tabela 3 correspondem a temperatura de evaporação da mistura estudada.

Utilizando-se as medidas realizadas com uma balança semi-analítica acoplada ao forno foi possível detectar a perda de massa destas misturas. Os resultados apresentados na Figura 11 foram os obtidos em conjunto com as medidas de temperatura,

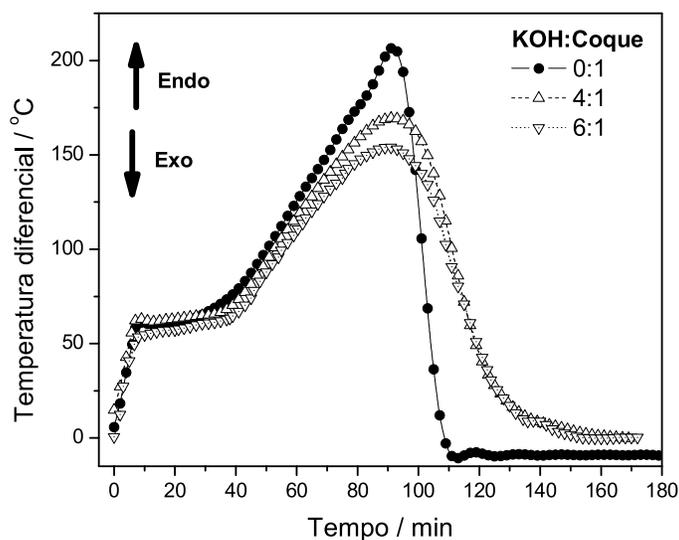


FIGURA 10. Curva termodiferencial da temperatura da mistura em relação a temperatura do forno, em função do tempo e da razão de impregnação.

TABELA 3. Temperatura de evaporação para mistura coque/KOH/água

Razão de impregnação g KOH:g Coque	Temperatura de evaporação
0:1	102 °C
4:1	112 °C
6:1	116 °C

permitindo obter o comportamento da perda de massa na evaporação para diferentes razões de impregnação.

Observa-se que à medida que se aumenta a razão de impregnação, ou seja, aumentos na concentração da solução, o início da perda de massa é atrasado, em decorrência da elevação da temperatura de ebulição da mistura. Porém ao analisarmos a derivada da perda de massa, ou seja, a taxa de perda de massa, observa-se que o pico de máximo para taxa de perda de massa permanece aproximadamente constante, em torno de 80 minutos, indicando que para uma dada taxa de aquecimento, a perda de massa máxima do sistema ocorrerá sempre na mesma temperatura, independente da razão de impregnação.

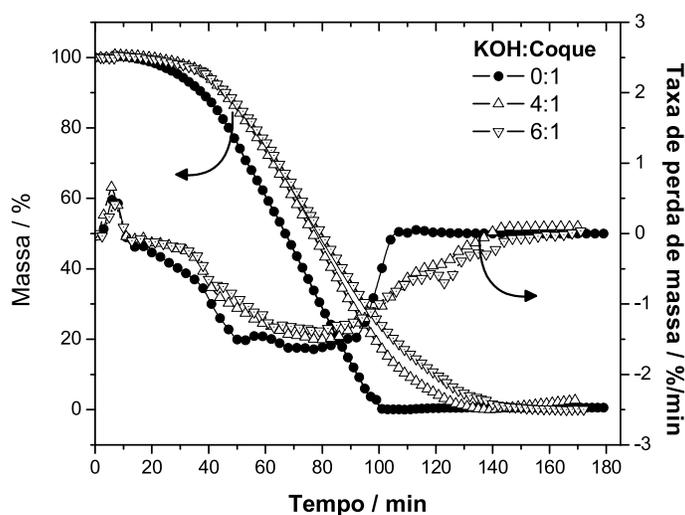


FIGURA 11. Curva termogravimétrica da mistura em função de tempo de aquecimento.

O momento mais delicado da evaporação é quando ocorre a perda de massa máxima, pois se esta estiver ocorrendo de forma drástica acarreta em perda de material e em problemas de segurança. Portanto se utilizarmos uma taxa de aquecimento que permita atingir uma menor taxa de perda de massa pode-se minimizar os problemas causados por evaporação violenta.

Ao derivarmos a temperatura de evaporação em função do tempo obtém-se a taxa de aquecimento da mistura, que juntamente com a taxa de perda de massa, como mostra a Figura 12, permite determinar a taxa de aquecimento da mistura que proporciona a menor taxa de perda de massa.

Desta forma pode-se relacionar a taxa de aquecimento para cada valor de perda de massa máxima, para cada uma das razões de impregnação (Tabela 4).

TABELA 4. Taxas de aquecimento da mistura para máxima perda de massa em função da razão de impregnação

Razão de Impregnação g KOH : g Coque	Máxima Perda de Massa	Taxa de Aquecimento da Mistura
0:1	-1,514 $\%.\text{min}^{-1}$	0,306 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$
4:1	-1,229 $\%.\text{min}^{-1}$	0,744 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$
6:1	-0,974 $\%.\text{min}^{-1}$	0,869 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$

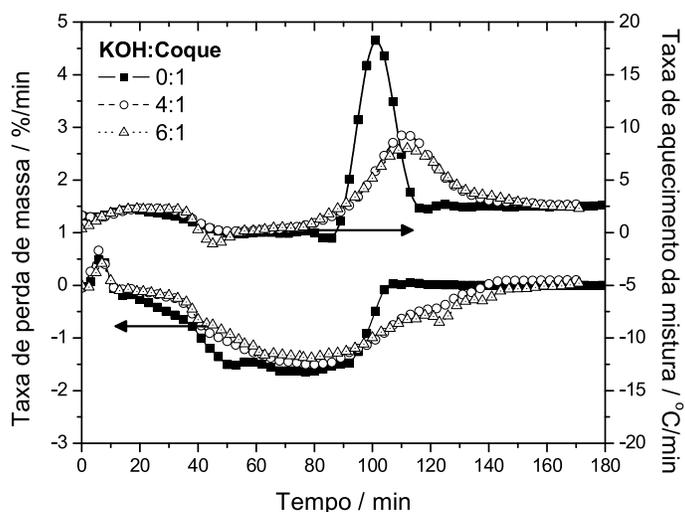


FIGURA 12. Taxa de Aquecimento da mistura e taxa de perda de massa em função do tempo e da razão de impregnação.

Observa-se que à medida que se aumenta a razão de impregnação há uma diminuição no valor de perda de massa máxima, e aumento nas taxas de aquecimento da mistura.

3.4.1. *Influência do tamanho da partícula.*

Como uma das variáveis a ser estudadas foi o diâmetro da partícula de coque de petróleo, foi realizado um ensaio para se avaliar a influência do diâmetro médio da partícula na perda de massa e no comportamento da temperatura da mistura. Foram realizadas análises com diâmetro médio de partícula de 0,91 mm (partícula A) e 2,83 mm (partícula B) como mostra a Figura 13.

Observa-se que alterando o tamanho da partícula, para uma dada condição de razão de impregnação, a perda de massa e o comportamento da temperatura da mistura não são drasticamente alterados. A temperatura de evaporação permanece praticamente a mesma e o comportamento de ambas foi muito próximo. Com isto, espera-se que para as demais condições de razão de impregnação, as propriedades da mistura (temperatura de evaporação, taxa de aquecimento e taxa de perda de massa) serão próximas as já determinadas nos ensaios anteriores. Desta forma, estes ensaios permitiram definir a taxa de aquecimento do forno de evaporação e ativação adequada para impedir que a

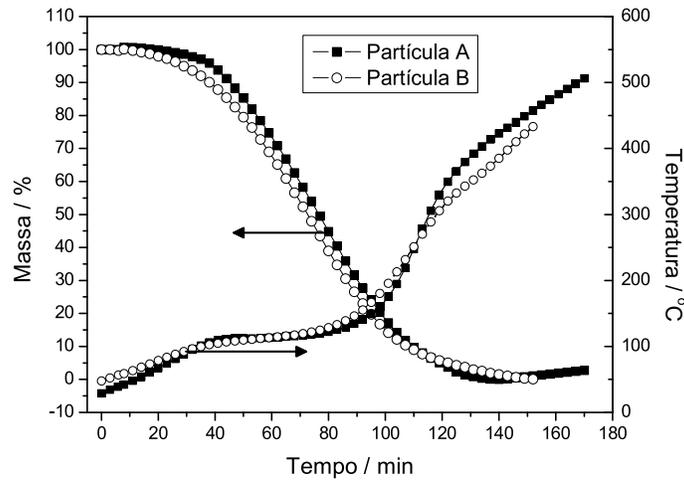


FIGURA 13. Curva termogravimétrica de misturas de coque de petróleo, água e KOH em função do tamanho de partículas e tempo de aquecimento.

taxa de aquecimento da mistura não ultrapasse valores que resultariam em taxas de perda de massa elevadas.

4. Ativação física

Com base no comportamento térmico do coque de petróleo, indicando a possibilidade da ativação em um único estágio, escolheu-se realizar um estudo experimental sobre ativação física do coque, com o objetivo de avaliar as influências de fatores no grau de burn-off (BO), massa específica real do carvão ativado (ρ_{ca}) e área superficial específica BET (ASE_{BET}).

Como os dados de literatura sobre ativação física do coque de petróleo utilizando CO_2 são escassos optou-se realizar um planejamento experimental com o objetivo de selecionar quais variáveis são mais importantes no processo de ativação física. Utilizou-se portanto um planejamento fatorial fracionário do tipo 2_{IV}^{4-1} , com quatro fatores em dois níveis de variação (-1, +1) (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2003; MONTGOMERY e RUNGER, 2003), tendo como resposta o grau de burn-off (BO), massa específica real do carvão ativado (ρ_{ca}) e área superficial específica BET (ASE_{BET}). As variáveis utilizadas e seus respectivos níveis são apresentados na Tabela 5.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

TABELA 5. Variáveis e níveis utilizados no planejamento experimental realizado.

Variáveis	Nível Inferior	Ponto Central	Nível Superior
	(-1)	(0)	(+1)
Temperatura de ativação (X_1)	600 °C	750 °C	900 °C
Fluxo de CO ₂ (X_2)	80 mL.min ⁻¹	130 mL.min ⁻¹	180 mL.min ⁻¹
Tempo de ativação (X_3)	60 min	180 min	300 min
Tamanho médio da partícula (X_4)	0,912 mm	1,870 mm	2,828 mm

A Tabela 6 contém a matriz do planejamento experimental utilizado e as respectivas respostas obtidas para as 8 condições experimentais utilizadas.

TABELA 6. Matriz do planejamento experimental realizado, com as respostas obtidas grau de burn-off (BO), massa específica real do carvão ativado (ρ_{ca}) e área superficial específica BET (ASE_{BET}).

Ensaio	X_1	X_2	X_3	X_4	BO (%)	ρ_{ca} (g.cm ⁻³)	ASE_{BET} (m ² .g ⁻¹)
01	-1	-1	-1	-1	7,44	1,475	0,398
02	+1	-1	-1	+1	17,76	1,786	0,061
03	-1	+1	-1	+1	9,00	1,491	0,199
04	+1	+1	-1	-1	11,32	1,795	0,133
05	-1	-1	+1	+1	9,04	1,711	0,516
06	+1	-1	+1	-1	16,20	1,824	1,103
07	-1	+1	+1	-1	8,80	1,528	0,033
08	+1	+1	+1	+1	14,12	1,859	3,961

Por meio da análise dos efeitos estimados para o grau de burn-off, observa-se pela Tabela 7 que somente a temperatura de ativação promove efeito significativo, com confiabilidade de 95%, pois o valor de p é menor que 0,05.

A Figura 14 mostra o diagrama de Pareto para o grau de burn-off (BO). A linha tracejada ($p=0,05$) representa o limite do nível de significância de 95%.

No nível de probabilidade estudado, quanto maior for a temperatura maior será o grau de burn-off, pois maiores serão os efeitos de degradação térmica da amostra e das taxas de reação do CO₂ com o carbono da amostra.

TABELA 7. Efeitos estimados para o planejamento experimental realizado para a resposta grau de burn-off.

Termo	Efeito	Coef.	Erro padrão	T	p
Constante		11,7100	0,7339	15,96	0,001
Temperatura de ativação	6,2800	3,1400	0,7339	4,28	0,023
Fluxo de CO ₂	-1,8000	-0,9000	0,7339	-1,23	0,308
Tempo de ativação	0,6600	0,3300	0,7339	0,45	0,683
Tamanho médio das partículas	1,5400	0,7700	0,7339	1,05	0,371

S = 2,07570 R-Sq = 87,56% R-Sq(adj) = 70,97%

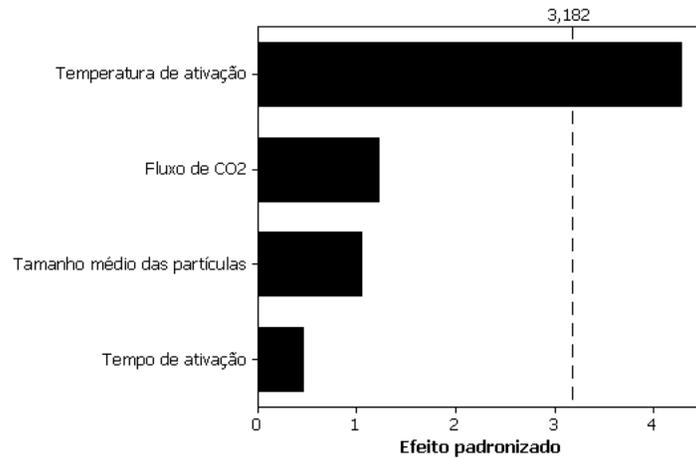


FIGURA 14. Diagrama de Pareto para o grau de burn-off (BO)

Se o grau de burn-off estiver relacionado com a criação de porosidade, deve-se então optar por ativações físicas em níveis maiores de temperaturas de ativação, como se pode observar pela Figura 15, onde os maiores valores de grau de burn-off são obtidos para os níveis mais elevados de temperatura de ativação.

Porém ao compararmos os níveis do grau de burn-off obtidos com CO₂ com os obtidos por tratamento térmico sem gás carbônico, veremos que ambos se encontram nos mesmos níveis de grandeza, indicando que não há interação entre a temperatura e o fluxo de CO₂ utilizado.

Analisando-se os efeitos estimados para a massa específica real do carvão ativado (ρ_{ca}) da Tabela 8 pode-se observar quais são as variáveis significativas.

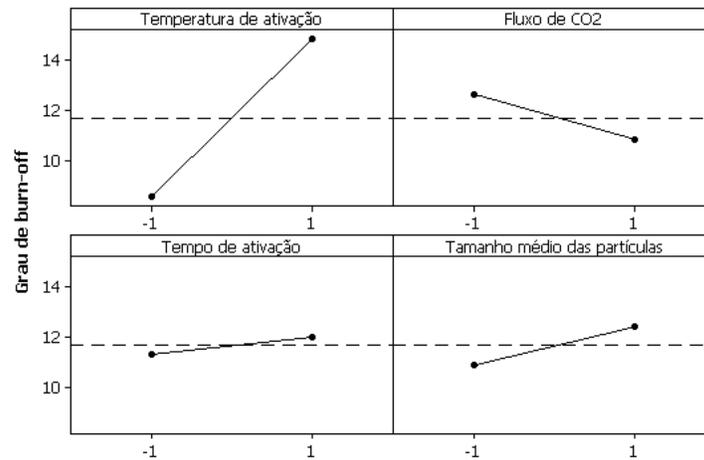


FIGURA 15. Gráfico das médias marginais em função das variáveis de ativação do coque de petróleo

TABELA 8. Efeitos estimados para o planejamento fatorial realizado para a variável resposta massa específica real do carvão ativado (ρ_{ca})

Termo	Efeito	Coef.	Erro padrão	T	p
Constante		1,68363	0,02324	72,45	0,000
Temperatura de ativação	0,26475	0,13237	0,02324	5,70	0,011
Fluxo de CO2	-0,03075	-0,01538	0,02324	-0,66	0,556
Tempo de ativação	0,09375	0,04688	0,02324	2,02	0,137
Tamanho médio das partículas	0,05625	0,02813	0,02324	1,21	0,313
S = 0,0657302		R-Sq = 92,76%	R-Sq(adj) = 83,10%		

Somente a temperatura apresentou efeito significativo dentro do limite de probabilidade estudado com 95% de confiabilidade, possuindo caráter positivo, ou seja, aumento de um limite inferior para um superior ocasionará aumento na massa específica real do carvão ativado.

Através da Figura 16, que apresenta o diagrama de Pareto para a resposta massa específica real, com o nível de significância de 95% indicado pela linha tracejada, pode-se observar a ordem de grandeza destes efeitos.

Este efeito na variável densidade era esperado, pois com o aumento de temperatura há uma tendência a organizar os planos aromáticos da matriz carbonosa, aumentando

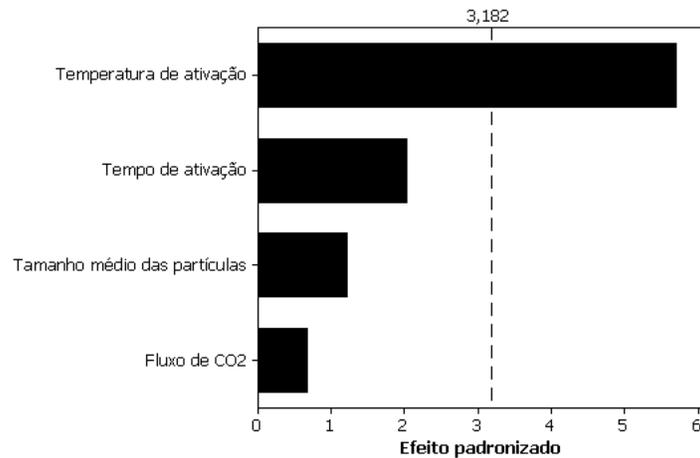


FIGURA 16. Diagrama de Pareto para a resposta massa específica real do carvão ativado.

desta forma a massa específica real. A figura 17 apresenta o comportamento da massa específica real em função das variáveis de processamento utilizados neste estudo.

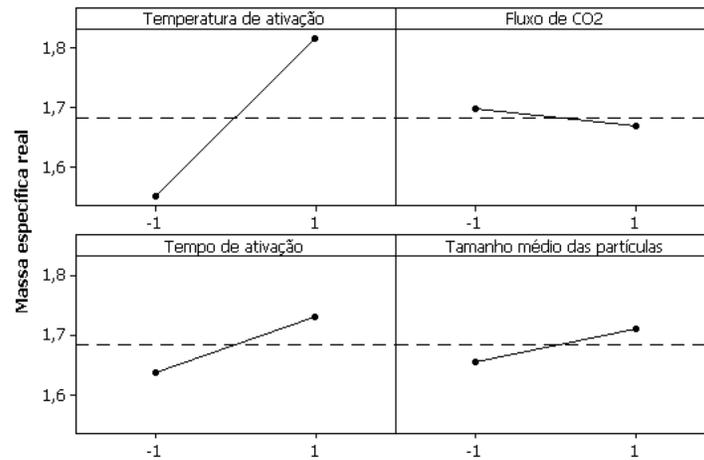


FIGURA 17. Gráfico das médias marginais da massa específica real em função das variáveis de processamento

Através da análise dos efeitos pode-se visualizar qual o sentido em que se deve alterar a temperatura para promovermos alterações na massa específica real com o objetivo de maximizá-la, pois para carvões ativados a densidade está intimamente associada com as propriedades macroscópicas do material, tais como resistência mecânica e friabilidade, características estas de interesses para definir a posterior aplicação deste carvão em processos de adsorção (BANSAL, DONNET e STOECKLI, 1988).

Realizando-se a mesma análise estatística dos resultados para a resposta área superficial específica, obtém-se a seguinte tabela de efeitos estimados (Tabela 9).

TABELA 9. Efeitos estimados para o planejamento experimental realizado, para a resposta ASE_{BET} .

Termo	Efeito	Coef.	Erro padrão	T	p
Constante		0,8005	0,4759	1,68	0,191
Temperatura de ativação	1,0280	0,5140	0,4759	1,08	0,359
Fluxo de CO_2	0,5620	0,2810	0,4759	0,59	0,596
Tempo de ativação	1,2055	0,6028	0,4759	1,27	0,295
Tamanho médio das partículas	0,7675	0,3838	0,4759	0,81	0,479

$S = 1,34619$ $R-Sq = 55,68\%$ $R-Sq(adj) = 0,00\%$

Observa-se que nenhuma das variáveis estudadas apresentaram significância estatística dentro dos limites de probabilidade estudados como é mostrado na Figura 18.

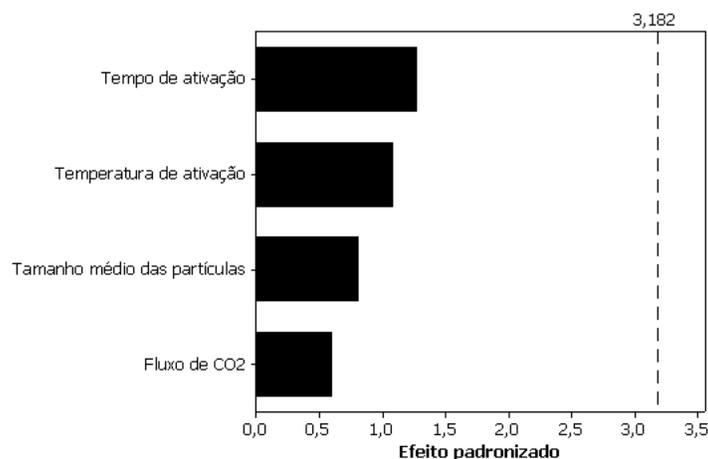


FIGURA 18. Diagrama de Pareto para a resposta área superficial específica (ASE_{BET}).

Pode-se observar pela Figura 19 que os valores de área superficial específica foram abaixo do esperado para carvões ativados, apresentando valor máximo de aproximadamente $4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ quando se utilizou todas as condições experimentais de ativação em níveis elevados.

Com o objetivo de visualizar se em tempos de ativação mais elevados de ativação há a possibilidade de obter carvões ativados a partir de coque de petróleo realizou-se

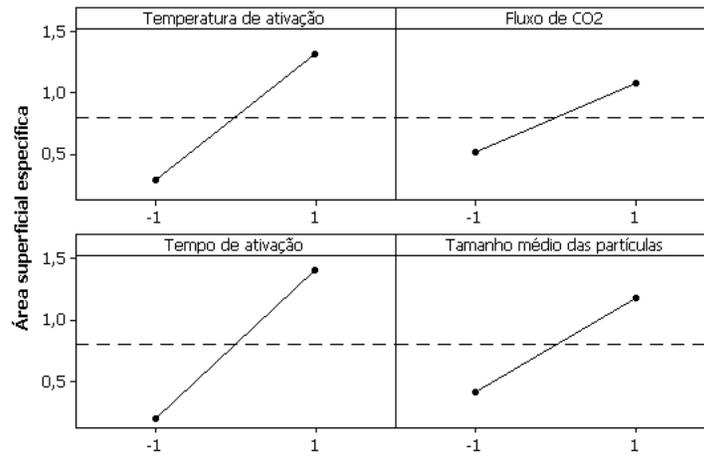


FIGURA 19. Gráfico das médias marginais e limites de confiança para a área superficial específica BET.

um ensaio de ativação física por 600 minutos (10 horas) a uma temperatura de 900 °C. A Figura 20 ilustra o comportamento da ASE com o tempo.

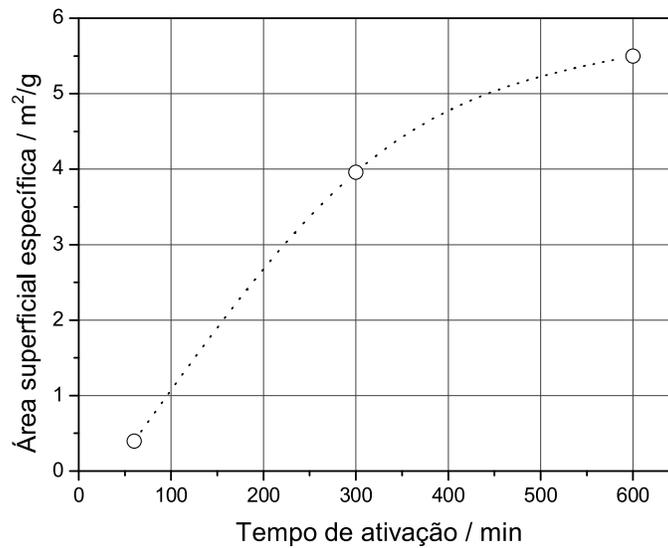


FIGURA 20. Comportamento da Área Superficial Específica em função do tempo de ativação a 950 °C.

Porém, mesmo realizando-se uma ativação por 10 horas o aumento da área superficial se apresentou baixo, quando comparado com carvões ativados comerciais, que apresentam ASE em torno de 600 m².g⁻¹. Isto indica uma ineficiência do processo de

ativação física para a produção de carvão ativado a partir do coque de petróleo. Como foi visto nos ensaios de reatividade do coque de petróleo com CO_2 (Capítulo 3.2), os resultados das ativações físicas com CO_2 indicam que o CO_2 não interage da mesma forma que interage com outras matrizes carbonosas, havendo somente influência da temperatura no aumento da porosidade do material, em decorrência da remoção de matéria volátil presente no coque e na organização dos planos aromáticos da matriz carbonosa.

5. Ativação Química

Para a realização dos experimentos de ativação química de coque de petróleo foram escolhidas as seguintes variáveis:

- Razão de impregnação;
- Tamanho médio das Partículas;
- Temperatura de ativação;
- Tempo de ativação.

A escolha das variáveis para estudo foi realizada através de revisão da literatura e da possibilidade experimental de controle adequado para cada uma delas. A Tabela 10 apresenta as variáveis com os níveis escolhidos para cada uma delas.

TABELA 10. Variáveis utilizadas e seus respectivos níveis.

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
Razão de impregnação / g KOH : g coque (RI)	2:1	4:1	6:1
Tamanho médio das partículas/ mm (D_p)	1,0	1,95	2,9
Temperatura de ativação / °C (T_a)	600	700	800
Tempo de ativação / min (t)	60	120	180

Para a matriz do planejamento de experimentos utilizou-se a metodologia de planejamento fatorial tipo 2^4 , com a finalidade de se obter resolução total nos resultados, utilizando três pontos centrais para o cálculo do erro puro dos experimentos (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2003, MONTGOMERY e RUNGER, 2003). A Tabela 11 apresenta a matriz do planejamento experimental na forma codificada.

TABELA 11. Matriz do planejamento fatorial tipo 2^4 com três pontos centrais, para os experimentos de ativação química de coque de petróleo.

Experimento	RI	D_p	T_a	t
01	-1	-1	-1	-1
02	-1	-1	-1	+1
03	-1	-1	+1	-1
04	-1	-1	+1	+1
05	-1	+1	-1	-1
06	-1	+1	-1	+1
07	-1	+1	+1	-1
08	-1	+1	+1	+1
09	+1	-1	-1	-1
10	+1	-1	-1	+1
11	+1	-1	+1	-1
12	+1	-1	+1	+1
13	+1	+1	-1	-1
14	+1	+1	-1	+1
15	+1	+1	+1	-1
16	+1	+1	+1	+1
17 (C)	0	0	0	0
18 (C)	0	0	0	0
19 (C)	0	0	0	0

(C) - ponto central

A seqüência de realização dos 19 experimentos foi feita de maneira aleatória para minimizar os erros sistemáticos do processo de ativação. Todos os experimentos foram realizados com o objetivo de variar somente as quatro variáveis escolhidas, todas as demais foram mantidas constantes ao longo de todos os experimentos, utilizando os valores ou procedimentos estipulados anteriormente.

5.1. Rendimento da Ativação (η_{at}).

Para a resposta Rendimento da Ativação os valores obtidos oscilaram em torno de 83,9% como se pode observar na Tabela 12.

Removendo as interações que não apresentam significância estatística, realizou-se a análise estatística dos experimentos, obtendo as estimativas dos efeitos de cada uma das variáveis, utilizando para o cálculo do erro puro os três pontos centrais realizados. A Tabela 13 apresenta os efeitos estimados para a resposta rendimento da ativação.

Somente a variável razão de impregnação apresentou efeito significativo. As demais variáveis, assim como todas as interações não apresentaram significância estatística. A

TABELA 12. Resposta Rendimento da Ativação para o planejamento experimental realizado.

Experimento	RI	D_p	T_a	t	η_{at}
01	-1	-1	-1	-1	88,9 %
02	-1	-1	-1	1	88,8 %
03	-1	-1	1	-1	80,4 %
04	-1	-1	1	1	89,5 %
05	-1	1	-1	-1	89,4 %
06	-1	1	-1	1	88,2 %
07	-1	1	1	-1	91,5 %
08	-1	1	1	1	93,6 %
09	1	-1	-1	-1	77,4 %
10	1	-1	-1	1	79,4 %
11	1	-1	1	-1	86,2 %
12	1	-1	1	1	80,1 %
13	1	1	-1	-1	78,0 %
14	1	1	-1	1	83,6 %
15	1	1	1	-1	76,8 %
16	1	1	1	1	86,8 %
17 (C)	0	0	0	0	78,4 %
18 (C)	0	0	0	0	77,8 %
19 (C)	0	0	0	0	78,7 %

(C) - Ponto Central

TABELA 13. Efeitos estimados para a resposta Rendimento da Ativação.

Termo	Efeito	Coef.	Erro padrão	T	P
Constante		83,868	1,005	83,49	0,000
Razão de impregnação	-7,750	-3,875	1,095	-3,54	0,003
Tamanho médio das partículas	2,150	1,075	1,095	0,98	0,343
Temperatura de ativação	1,400	0,700	1,095	0,64	0,533
Tempo de ativação	2,675	1,337	1,095	1,22	0,242

S = 4,37883 R-Sq = 52,37% R-Sq(adj) = 38,77%

ordem de grandeza dos efeitos é ilustrada por meio do Diagrama de Pareto da Figura 21, onde a linha tracejada indica o limite de significância de 95%.

A razão de impregnação, por apresentar um efeito negativo, indica que aumentos do nível inferior para um nível superior acarretam em diminuições no rendimento da ativação, ou seja, dentro dos limites estudados, quanto maior a variável RI menor será o rendimento. Este efeito ocorre devido a dois fatores: o primeiro está relacionado com o fato que em que para RI maior, há mais massa entrando na etapa de evaporação e ativação, aumentando o valor do denominador no cálculo do rendimento. O outro se deve ao fato que em níveis de RI superior há mais agente ativante para reagir com o



FIGURA 21. Diagrama de Pareto dos efeitos estimados para a variável resposta Rendimento da Ativação.

coque de petróleo, e com isto os níveis de conversão do coque em carvão ativado podem ser maiores. Para se avaliar se os dados apresentam correlação linear dentro dos limites de probabilidade estudados realizou-se uma análise de variância dos dados, resultando na Tabela 14.

TABELA 14. Análise de variância dos dados de Rendimento da Ativação.

Fonte	GL	SQ	MQ	F	<i>p</i>
Efeitos principais	4	295,203	73,801	3,85	0,026
Erro residual	14	268,439	19,174		
Curvatura	1	110,464	110,464	9,09	0,010
Falta de ajuste	11	157,555	14,323	68,21	0,015
Erro puro	2	0,420	0,210		
Total	18	563,641			

GL - Graus de liberdade; SQ - Soma quadrática; MQ - Média quadrática

Observa-se pela análise de variância que tanto o termo falta de ajuste quanto erro puro quanto curvatura apresentaram significância estatística, indicando que um modelo linear não é adequado para representar os dados experimentais obtidos. Através das Figura 22 pode-se observar como ocorrem as mudanças no rendimento da ativação com as mudanças nos níveis das variáveis.

Observa-se que a mudança na variável RI são as que promovem maiores mudanças no rendimento da ativação. Aumentos na razão de impregnação causam reduções no

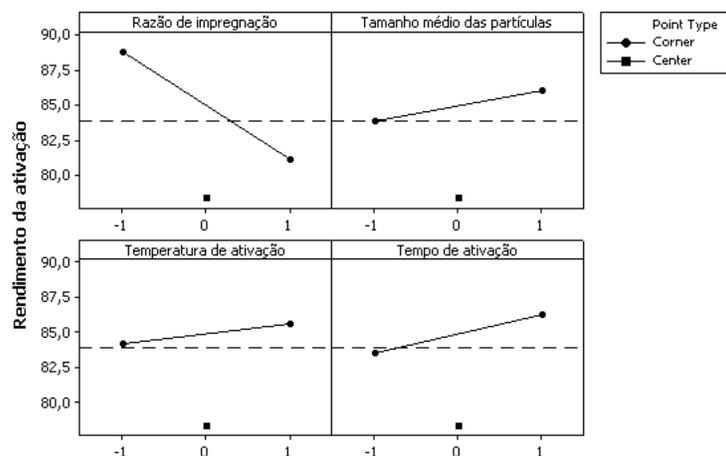


FIGURA 22. Gráfico das médias marginais com os limites de confiança do rendimento da ativação em função da razão de impregnação, tamanho médio das partículas, tempo de ativação e temperatura de ativação.

rendimento de ativação decorrente de uma maior quantidade de KOH disponível no início do processo.

A variável tempo de ativação apresenta pequenas mudanças na resposta, porém seu efeito não apresenta uma significância estatística como se pode comprovar pelo diagrama de Pareto da Figura 21.

5.2. Grau de Burn-Off (BO).

Para o grau de Burn-off, que expressa o consumo de coque de petróleo ao longo de todo o processo de ativação, observa-se através da Tabela 15 que valores desde 8,4% até 68,4% foram obtidos.

Para se saber qual variável influencia mais nesta resposta, realizou-se a análise estatística para se avaliar a significância dos efeitos estimados de cada uma das variáveis e suas interações, como se pode observar na Tabela 16. Nesta análise estatística foram excluídas as interações que não apresentam significância estatística.

Observa-se pela Tabela 16 que os únicos efeitos principais que apresentam significância estatística são a razão de impregnação e a temperatura de ativação. Pelo fato da razão de impregnação ser significativa tanto para o rendimento de recuperação

TABELA 15. Matriz de planejamento experimental (2^4) e variável resposta Grau de Burn-Off.

Experimento	RI	D_p	T_a	t	BO
01	-1	-1	-1	-1	8,4 %
02	-1	-1	-1	1	22,2 %
03	-1	-1	1	-1	31,6 %
04	-1	-1	1	1	42,8 %
05	-1	1	-1	-1	15,6 %
06	-1	1	-1	1	24,2 %
07	-1	1	1	-1	16,4 %
08	-1	1	1	1	29,6 %
09	1	-1	-1	-1	34,0 %
10	1	-1	-1	1	39,2 %
11	1	-1	1	-1	68,4 %
12	1	-1	1	1	40,6 %
13	1	1	-1	-1	34,0 %
14	1	1	-1	1	52,2 %
15	1	1	1	-1	55,6 %
16	1	1	1	1	36,6 %
17 (c)	0	0	0	0	38,0 %
18 (c)	0	0	0	0	40,6 %
19 (c)	0	0	0	0	38,0 %

(C) - Ponto Central

TABELA 16. Efeitos estimados para a variável resposta grau de burn-off.

Termo	Efeito	Coef.	Erro padrão	T	p
Constante		35,158	0,9689	36,29	0,000
Razão de impregnação (A)	21,225	10,613	1,0558	10,05	0,002
Tamanho médio das partículas (B)	-2,875	-1,438	1,0558	-1,36	0,267
Temperatura de ativação (C)	11,475	5,738	1,0558	5,43	0,012
Tempo de ativação (D)	2,925	1,463	1,0558	1,39	0,260
A*B	1,925	0,963	1,0558	0,91	0,429
A*C	-1,025	-0,512	1,0558	-0,49	0,661
A*D	-8,775	-4,387	1,0558	-4,16	0,025
B*C	-8,425	-4,213	1,0558	-3,99	0,028
B*D	2,325	1,162	1,0558	1,10	0,351
C*D	-8,525	-4,263	1,0558	-4,04	0,027
A*B*C	0,975	0,487	1,0558	0,46	0,676
A*B*D	3,125	1,562	1,0558	1,48	0,235
A*C*D	-9,025	-4,513	1,0558	-4,27	0,024
B*C*D	0,375	0,188	1,0558	0,18	0,870
A*B*C*D	-1,425	-0,713	1,0558	-0,67	0,548
S = 4,22330	R-Sq = 98,57%	R-Sq(adj) = 91,44%			

quanto para o grau de burn-off indica que a queda no rendimento de ativação com aumentos da razão de impregnação não se deve somente ao aumento de KOH no início,

mas também se deve ao consumo do coque de petróleo. Se este consumo estiver associado ao aumento de porosidades deve-se esperar que em maiores razões de impregnação sejam obtidos materiais de mais elevada porosidade.

Removendo-se os as interações que não apresentam efeitos significativos pode-se observar através do diagrama de Pareto da Figura 23 a ordem de grandeza dos efeitos.

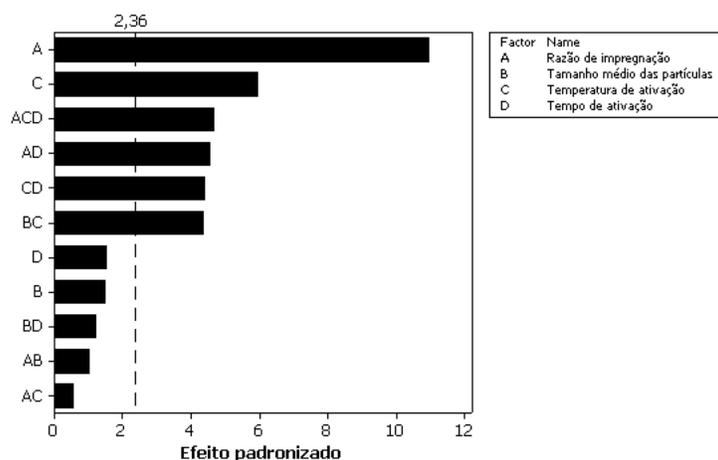


FIGURA 23. Diagrama de Pareto dos efeitos estimados para o Grau de Burn-Off.

Por ser de caráter positivo, a razão de impregnação e a temperatura de ativação quando são modificadas isoladamente de um nível inferior para um nível superior promovem aumentos no grau de burn-off, ou seja, aumentam o consumo de coque de petróleo. Pelo fato de ambas apresentarem este caráter, comprova os resultados obtidos nos ensaios termogravimétricos de reatividade do coque de petróleo com KOH, pois nestes ensaios se observou que a taxa de perda de massa foi maior em temperaturas mais elevadas e em maiores concentrações de KOH.

Porém à medida que estas variáveis interagem com as outras duas variáveis, que não apresentaram significância estatística, o caráter das interações passa a ser negativa, ou seja, reduzindo o consumo de coque de petróleo. Se este consumo estiver intimamente relacionado com a formação de porosidades na matriz carbonosa deve-se ter cuidado ao alterar a variável com a finalidade de maximizar o grau de burn-off.

A análise de variância dos resultados de grau de burn-off dos experimentos realizados são apresentados na Tabela 17.

TABELA 17. Análise de variância da variável resposta Grau de Burn-Off.

Fonte	GL	SQ	MQ	F	<i>p</i>
Efeitos principais	4	2395,99	598,998	39,91	0,000
Interações de 2 ^a ordem	6	923,28	153,879	10,25	0,004
Interações de 3 ^a ordem	1	325,80	325,802	21,71	0,002
Erro residual	7	105,06	15,008		
Curvatura	1	49,00	49,002	5,24	0,062
Falta de ajuste	4	51,55	12,887	5,72	0,154
Erro puro	2	4,51	2,253		
Total	18	3750,13			

GL - Graus de liberdade; SQ - Soma quadrática; MQ - Média quadrática

Como o termo curvatura e falta de ajuste não apresentaram significância estatística, os dados experimentais de grau de burn-off podem ser ajustados a um modelo linear que fornece o comportamento do grau de burn-off em função das variáveis de processamento utilizadas, assim como suas interações. Na figura 24 é apresentado o comportamento do grau de burn-off em função dos dois efeitos principais mais significativos, razão de impregnação e temperatura de ativação.

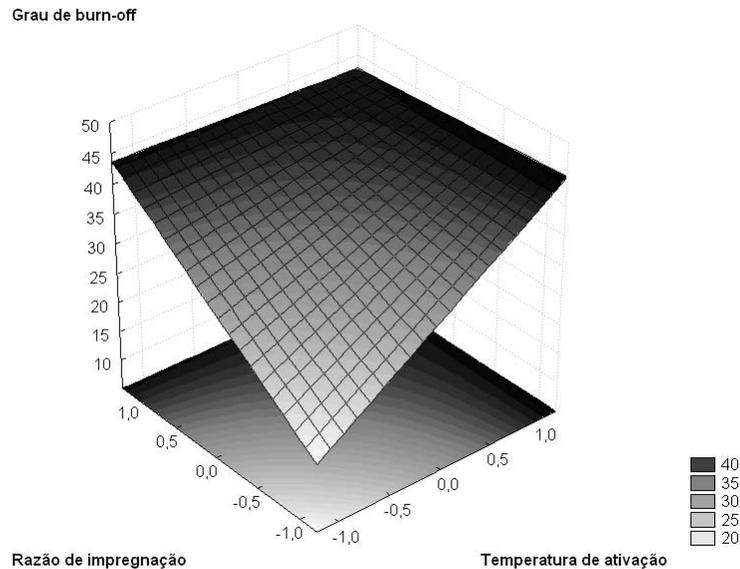


FIGURA 24. Superfície da resposta grau de burn-off em função da razão de impregnação e temperatura de ativação

Observa-se que à medida que há aumentos de qualquer uma das variáveis há um aumento no grau de burn-off, permitindo visualizar um vetor de crescimento desta

variável resposta. O fato de a temperatura ser uma variável significativa na ativação química se deve ao mecanismo de ativação do processo, pois se assume que a reação do KOH com o coque ocorre através da oxidação dos carbonos por meio de hidroxilas geradas pela quebra da molécula de KOH. Como a hidroxila para reagir com o carbono deve ser ativada térmicamente, quanto maior a temperatura de ativação maior será o consumo de coque.

Contudo a análise estatística permite visualizar que as interações entre os fatores são importantes quando se deseja obter o comportamento do grau de burn-off do processo. A superfície de resposta da Figura 25, construída utilizando as variáveis tamanho médio das partículas e temperatura de ativação, ilustra a influência destas interações. Pode-se observar nesta figura que o comportamento do grau de burn-off não é decrescente em toda a faixa estudada.

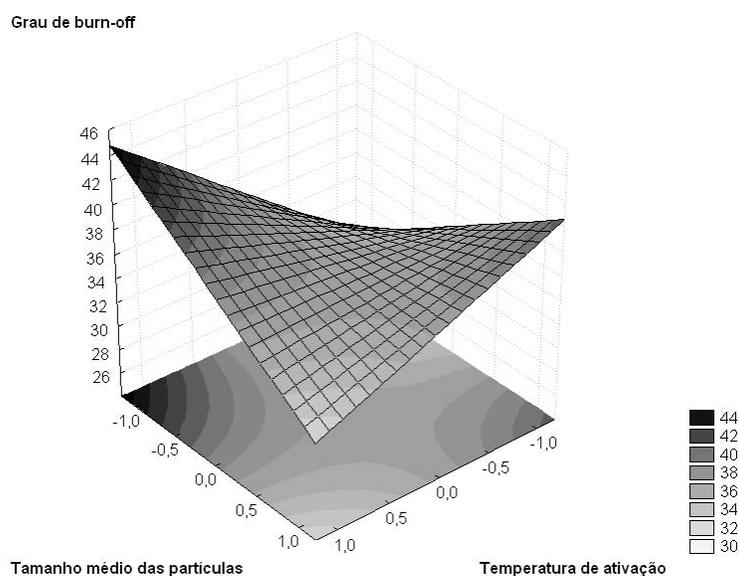


FIGURA 25. Superfície da resposta grau de burn-off em função da temperatura de ativação e tamanho médio das partículas

O grau de burn-off apresentou máximo valor em níveis superiores para razão de impregnação e temperatura, e tempo de ativação e tamanho médio das partículas em níveis inferiores. Portanto, se o objetivo do processo de ativação for aumentar o consumo de coque de petróleo, aumentando a resposta grau de burn-off, para que desta forma novas porosidades sejam criadas deve-se levar em consideração todas as variáveis de processamento, mesmo aquelas que não se apresentaram significativas.

5.3. Massa específica real do carvão ativado (ρ_{CA}).

A massa específica real determinada através de picnometria de gás hélio fornece informações que podem ser utilizadas para se avaliar a intensidade dos tratamentos térmicos. Tratamentos térmicos mais severos, isto é, temperaturas mais elevadas, acarretam em maior ordenação dos carbonos, resultando conseqüentemente no aumento da sua densidade (BANSAL, DONNET e STOECKLI, 1988; JANKOWSKA, SWIATKOWSKI e CHOMMA, 1991). A matriz do planejamento de experimentos e a resposta massa específica real é apresentada na Tabela 18.

TABELA 18. Matriz do planejamento experimental (2^4) e variável resposta massa específica real (ρ_{CA}).

Experimento	RI	D_p	T_a	t	ρ_{CA} g.cm ⁻³
01	-1	-1	-1	-1	1,6798
02	-1	-1	-1	1	1,7187
03	-1	-1	1	-1	1,9436
04	-1	-1	1	1	2,1548
05	-1	1	-1	-1	1,5818
06	-1	1	-1	1	1,7471
07	-1	1	1	-1	1,7933
08	-1	1	1	1	1,8549
09	1	-1	-1	-1	1,8098
10	1	-1	-1	1	1,8750
11	1	-1	1	-1	2,3155
12	1	-1	1	1	2,4027
13	1	1	-1	-1	1,9589
14	1	1	-1	1	1,8281
15	1	1	1	-1	2,3533
16	1	1	1	1	2,1138
17 (c)	0	0	0	0	1,9792
18 (c)	0	0	0	0	2,1768
19 (c)	0	0	0	0	2,2628

(C) - Ponto Central

Os valores de massa específica real que variam desde 1,5818 g.cm⁻³ até 2,4027 g.cm⁻³ indicam que as variáveis utilizadas promovem a organização dos átomos de carbonos presentes na matriz. Para se identificar quais são as variáveis que apresentam maior influência nesta organização estimou-se os efeitos de cada uma das variáveis, e por meio da análise da probabilidade destas conclui-se que as variáveis significativas para o aumento da densidade foram a temperatura de ativação e a razão de impregnação, como se pode observar pela Tabela 19.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

TABELA 19. Efeitos estimados para a variável resposta massa específica real do carvão ativado.

Termo	Efeito	Coef.	Erro padrão	T	p
Constante		1,97631	0,04270	46,28	0,000
Razão de impregnação (A)	0,27289	0,13644	0,04654	2,93	0,043
Tamanho médio das partículas (B)	-0,08359	-0,04179	0,04654	-0,90	0,420
Temperatura de ativação (C)	0,34159	0,17079	0,04654	3,67	0,021
Tempo de ativação (D)	0,03239	0,01619	0,04654	0,35	0,745
A*B	0,04636	0,02318	0,04654	0,50	0,645
A*C	0,08679	0,04339	0,04654	0,93	0,404
A*D	-0,08686	-0,04343	0,04654	-0,93	0,404
B*C	-0,09174	-0,04587	0,04654	-0,99	0,380
B*D	-0,06824	-0,03412	0,04654	-0,73	0,504
C*D	-0,00226	-0,00113	0,04654	-0,02	0,982
A*B*C	0,00341	0,00171	0,04654	0,04	0,973
A*B*D	-0,06244	-0,03122	0,04654	-0,67	0,539
A*C*D	-0,01941	-0,00971	0,04654	-0,21	0,845
B*C*D	-0,05084	-0,02542	0,04654	-0,55	0,614

S = 0,186144 R-Sq = 87,21% R-Sq(adj) = 42,47%

Nenhuma das interações apresentou significância estatística para os limites de probabilidade estudado. Removendo as interações não significativas, mantendo somente os efeitos principais para a estimativa dos efeitos é possível construir o diagrama de Pareto da Figura 26, onde se pode visualizar a intensidade do efeito da temperatura de ativação e razão de impregnação na massa específica real do carvão ativado.

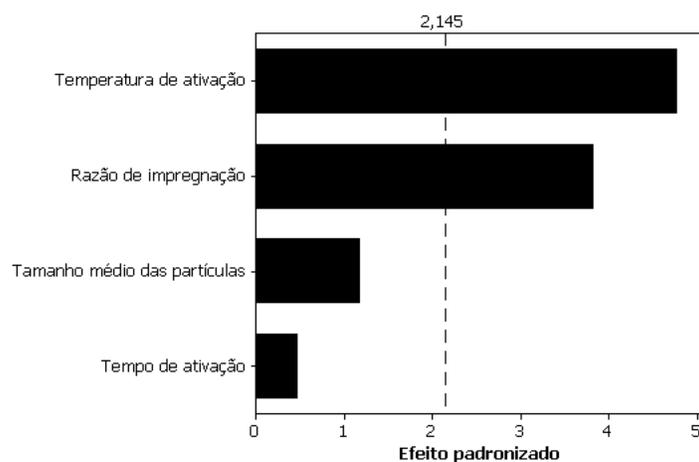


FIGURA 26. Diagrama de Pareto dos efeitos estimado para a variável resposta massa específica real do carvão ativado.

Devido ao fato da razão de impregnação e a temperatura de ativação obterem significância estatística, ambas com efeitos positivos, permite concluir que a medida que alteramos qualquer uma das variáveis de um nível inferior para um nível superior ocasionará um aumento na massa específica real do carvão ativado produzido a partir do coque de petróleo.

Realizando a análise de variância dos dados experimentais observa-se que um modelo linear da massa específica real em função das variáveis de processamento não é o mais adequado, pois os dados apresentam uma curvatura significativa, como se pode observar pela Tabela 20.

TABELA 20. Análise de variância para os dados de massa específica real do carvão ativado.

Fonte	GL	SQ	MQ	F	<i>p</i>
Efeitos principais	4	0,79674	0,19919	9,71	0,001
Erro residual	14	0,28730	0,02052		
Curvatura	1	0,09499	0,09499	6,42	0,025
Falta de ajuste	11	0,15002	0,01364	0,64	0,745
Erro puro	2	0,04229	0,02115		
Total	18	1,08404			

GL - Graus de liberdade; SQ - Soma quadrática; MQ - média quadrática;

O comportamento da massa específica real possui uma curvatura significativa decorrente do fato que os pontos centrais encontram-se deslocados em relação ao comportamento linear esperado. Este comportamento pode ser visualizado por meio da Figura 27.

Observa-se pela Figura 27 que os pontos centrais encontram-se em níveis de mesma ordem de grandeza que os pontos marginais superiores. Contudo, pode-se visualizar que há uma tendência de crescimento a medida que temperatura de ativação e razão de impregnação são aumentadas, como se observa no gráfico da Figura 28.

O aumento da massa específica real do coque de petróleo ativado com a temperatura era esperado devido ao efeito do tratamento térmico no esqueleto carbônico, causando um alinhamento dos carbonos e aproximação dos planos basais.

Já o aumento da massa específica com a razão de impregnação encontra-se intimamente relacionado com os aumentos da porosidade, pois a medida que novos poros são criados por meio da reação entre o KOH e o coque de petróleo o volume real da

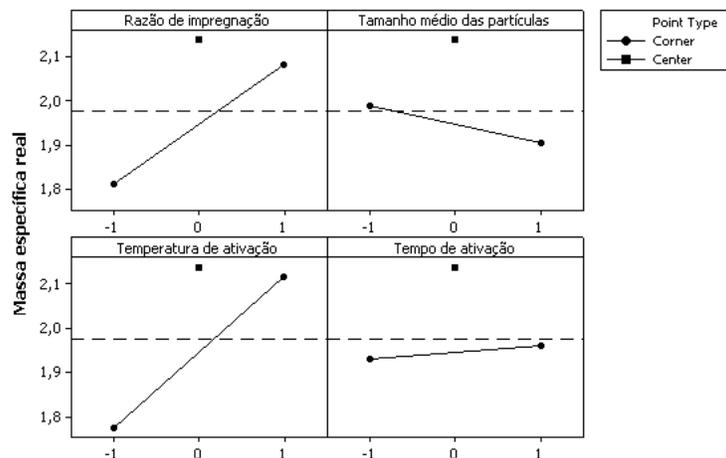


FIGURA 27. Gráfico das médias marginais para a variável massa específica real do carvão ativado.

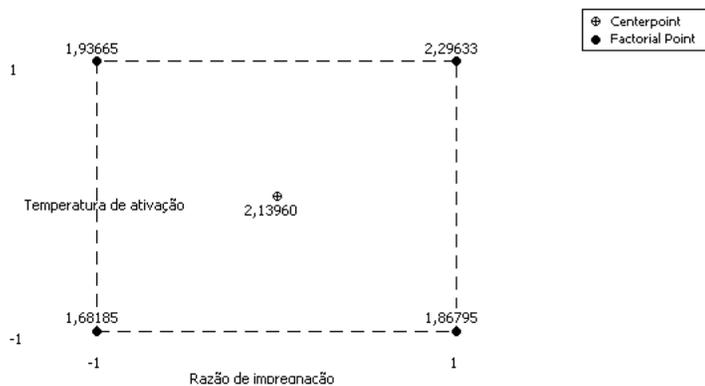


FIGURA 28. Médias marginais da massa específica real em função da temperatura de ativação e razão de impregnação

amostra vai sendo reduzido porém sem perdas consideráveis de massa, o que resulta em um aumento da massa específica real do carvão ativado produzido a partir do coque de petróleo.

5.4. Área Superficial Específica (ASE_{BET}).

Para materiais adsorventes, tais como os carvões ativados, a área superficial específica representa um dos parâmetros mais importantes para caracterizar a sua capacidade de adsorção. Os carvões ativados produzidos pelo processo proposto de ativação química de coque de petróleo apresentaram valores que variam desde alguns metros quadrados por grama até valores superiores a $2000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, como se pode observar pela Tabela 21.

TABELA 21. Matriz do planejamento experimental e variável resposta ASE_{BET} .

Experimento	RI	D_p	T_a	t	ASE_{BET} $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$
01	-1	-1	-1	-1	222,9
02	-1	-1	-1	1	594,7
03	-1	-1	1	-1	453,4
04	-1	-1	1	1	1383,3
05	-1	1	-1	-1	33,6
06	-1	1	-1	1	362,7
07	-1	1	1	-1	4,5
08	-1	1	1	1	46,1
09	1	-1	-1	-1	898,1
10	1	-1	-1	1	792,8
11	1	-1	1	-1	2652,9
12	1	-1	1	1	1933,9
13	1	1	-1	-1	1264,8
14	1	1	-1	1	381,7
15	1	1	1	-1	2470,7
16	1	1	1	1	670,5
17 (c)	0	0	0	0	1300,6
18 (c)	0	0	0	0	1671,9
19 (c)	0	0	0	0	2037,9

(C) - Ponto Central

Pela análise estatística dos efeitos estimados da Tabela 22 tem-se que as variáveis que apresentam significância estatística são a razão de impregnação e a temperatura.

A única interação que causa efeitos significativos na área superficial específica é entre a razão de impregnação e tempo de ativação (AxD). Ignorando as demais interações e construindo-se o diagrama de Pareto da ASE_{BET} (Figura 29) pode-se observar a intensidade de cada um dos efeitos.

A razão de impregnação e o tempo de ativação apresentaram efeitos positivos, ou seja, estas variáveis afetam positivamente a mudança da ASE_{BET} à medida que passa de um nível inferior para um nível superior. Porém a interação AxD que apresenta

TABELA 22. Efeitos estimados para os resultados de área superficial específica.

Termo	Efeito	Coef.	Erro padrão	T	p
Constante	1009,3	119,9	8,42	0,000	
Razão de impregnação (A)	995,5	497,8	130,7	3,81	0,005
Tamanho médio das partículas (B)	-462,2	-231,1	130,7	-1,77	0,115
Temperatura de ativação (C)	633,0	316,5	130,7	2,42	0,042
Tempo de ativação (D)	-229,4	-114,7	130,7	-0,88	0,406
A*B	89,7	44,8	130,7	0,34	0,740
A*C	464,6	232,3	130,7	1,78	0,113
A*D	-647,5	-323,7	130,7	-2,48	0,038
B*C	-345,8	-172,9	130,7	-1,32	0,222
B*D	-348,8	-174,4	130,7	-1,33	0,219
C*D	-157,5	-78,8	130,7	-0,60	0,563

S = 522,624 R-Sq = 82,45% R-Sq(adj) = 60,52%

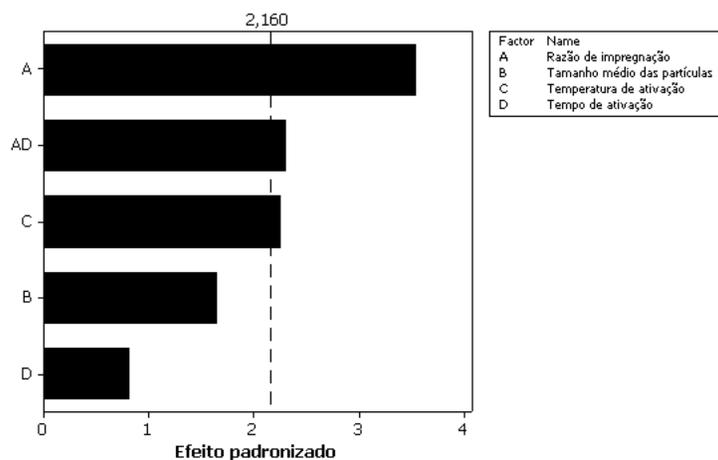


FIGURA 29. Diagrama de Pareto dos Efeitos Padronizados para a Área Superficial Específica.

um efeito com ordem de grandeza semelhante ao da temperatura de ativação, mas com caráter negativo, indica que o tempo, embora não seja uma variável significativa, influencia na resposta de ASE_{BET} através da interação com a razão de impregnação.

Dentro dos limites de probabilidade estudados os resultados de ASE_{BET} apresentam ajuste a um modelo linear com confiabilidade de 95%, como se pode observar através do valor de p do termo falta de ajuste da análise de variância apresentada na Tabela 23.

Observa-se pela Tabela 23 que os dados experimentais de área superficial específica não se ajustam a um modelo linear devido ao efeito da curvatura presente nos dados

TABELA 23. Análise de variância para a variável resposta área superficial específica.

Fonte	GL	SQ	MQ	F	<i>p</i>
Efeitos principais	4	6631956	1657989	5,20	0,010
Interações de 2 ^a ordem	1	1677025	1677025	5,26	0,039
Erro residual	13	4144790	318830		
Curvatura	1	1555672	1555672	7,21	0,020
Falta de ajuste	10	2317308	231731	1,71	0,426
Erro puro	2	271810	135905		
Total	18	12453772			

GL - Graus de liberdade; SQ - Soma quadrática; MQ - Média quadrática

experimentais. Pode-se ver este efeito na Figura 30 onde os pontos centrais apresentam valores maiores que os pontos do níveis superiores.

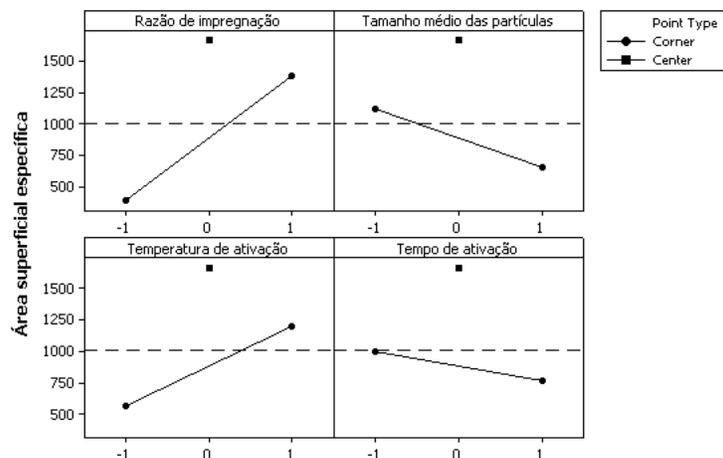


FIGURA 30. Gráfico das médias marginais da área superficial específica em função das variáveis estudadas.

Como se pode observar na Figura 30 que a ASE_{BET} é altamente influenciada pela temperatura de ativação e razão de impregnação, indicando que os aumentos de área superficial podem ser obtidos através do aumento destas duas variáveis. Todavia há que se levar em consideração que o efeito da interação entre RI e tempo de ativação é significativo e tem caráter negativo, ou seja, se aumentarmos a razão de impregnação e a temperatura de ativação sem mantermos a interação RI por tempo baixa não poderemos obter os maiores valores possíveis de área superficial dentro dos limites estudados. Pode-se observar este efeito através de gráficos em forma de cubo, da área

superficial específica em função da temperatura de ativação, razão de impregnação e do tempo de ativação, apresentados na Figura 31.

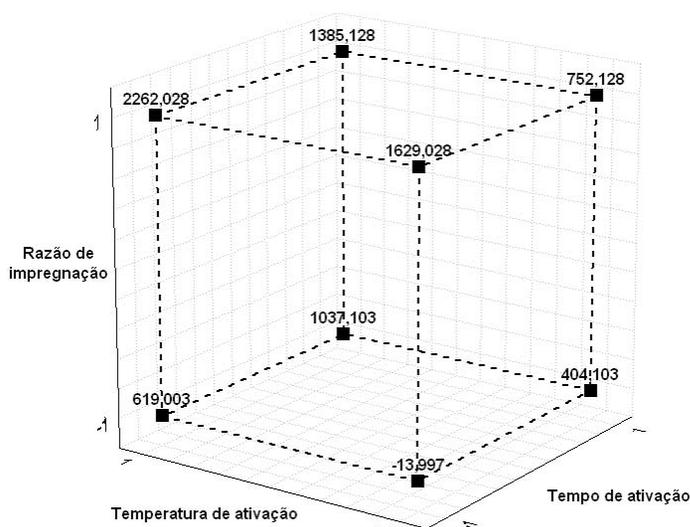


FIGURA 31. Área superficial específica em função da razão de impregnação, temperatura de ativação e tempo de ativação

Por meio da Figura 31 nota-se que a medida que o nível do tempo de ativação passa de inferior para superior há uma redução nos valores de área superficial específica. Pode-se observar que os o maior valores de área superficial é obtido quando é utilizado a razão de impregnação e temperatura de ativação em níveis superiores, mas o tempo de ativação em um nível inferior. Devido a este tipo de comportamento deve-se levar sempre em conta estas três variáveis para poder maximizar a área superficial específica.

Além disso, para maximizar a área superficial específica deve-se levar em conta o efeito da curvatura apresentado pelos resultados experimentais, o que indica que entre os níveis mínimo e máximo das variáveis utilizada há um ponto máximo, como se pode observar pelo gráfico da Figura 30, ou seja, pode-se otimizar as variáveis de ativação (razão de impregnação, temperatura de ativação e tempo de ativação) de modo a obter máxima área superficial.

5.5. Volume total de poros (V_p).

O volume total de poros de um carvão indica qual o volume disponível capaz de realizar fenômenos de adsorção de nitrogênio gasoso a 77 K. Os resultados de volume

de poros totais obtidos para os carvões ativados produzidos pelos experimentos de ativação química de coque de petróleo se encontram tabelados na Tabela 24.

TABELA 24. Matriz do planejamento experimental de experimentos (2^4) e variável resposta volume total de poros (V_P).

Experimento	RI	D_p	T_a	t	V_P $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$
01	-1	-1	-1	-1	0,136
02	-1	-1	-1	1	0,339
03	-1	-1	1	-1	0,261
04	-1	-1	1	1	0,773
05	-1	1	-1	-1	0,022
06	-1	1	-1	1	0,213
07	-1	1	1	-1	0,004
08	-1	1	1	1	0,030
09	1	-1	-1	-1	0,508
10	1	-1	-1	1	0,462
11	1	-1	1	-1	1,162
12	1	-1	1	1	1,104
13	1	1	-1	-1	0,704
14	1	1	-1	1	0,225
15	1	1	1	-1	1,499
16	1	1	1	1	0,392
17 (c)	0	0	0	0	0,713
18 (c)	0	0	0	0	0,944
19 (c)	0	0	0	0	0,971

(C) - Ponto Central

O volume total de poros dos carvões ativados produzidos obteve valores máximos de $1,499 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ até valor mínimo de $0,004 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. A análise estatística dos efeitos estimados da Tabela 25 permite estimar quais variáveis apresentam maior significância estatística.

A análise estatística para o volume total de poros apresentou o mesmo comportamento obtido para a área superficial específica, pois ambos resultados são medidas da capacidade de adsorção do carvão ativado produzido, porém uma em base volumétrica e outra em base superficial. Desta forma o diagrama de Pareto construído ignorando as interações não significativas (Figura 32) é semelhante ao obtido para a área superficial específica.

Da mesma forma que para área superficial específica a interação entre a razão de impregnação e tempo de ativação resultou em valor negativo, indicando que o tempo de

TABELA 25. Efeitos estimados para a variável resposta volume total de poros.

Termo	Efeito	Coef.	Erro padrão	T	p
Constante		0,5506	0,06299	8,74	0,000
Razão de impregnação (A)	0,5347	0,2674	0,06864	3,90	0,005
Tamanho médio das partículas (B)	-0,2070	-0,1035	0,06864	-1,51	0,170
Temperatura de ativação (C)	0,3270	0,1635	0,06864	2,38	0,044
Tempo de ativação (D)	-0,0947	-0,0474	0,06864	-0,69	0,510
A*B	0,1030	0,0515	0,06864	0,75	0,475
A*C	0,2375	0,1188	0,06864	1,73	0,122
A*D	-0,3278	-0,1639	0,06864	-2,39	0,044
B*C	-0,1368	-0,0684	0,06864	-1,00	0,348
B*D	-0,2475	-0,1238	0,06864	-1,80	0,109
C*D	-0,0620	-0,0310	0,06864	-0,45	0,664

S = 0,274580 R-Sq = 82,34% R-Sq(adj) = 60,26%

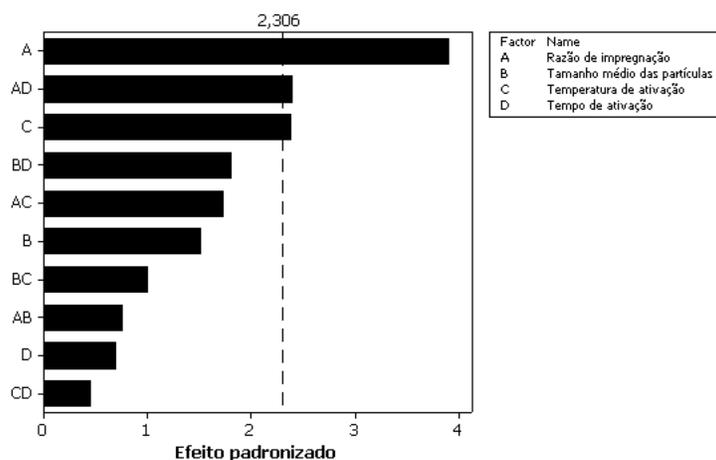


FIGURA 32. Diagrama de Pareto dos efeitos padronizado para a variável resposta volume total de poros.

ativação, embora não tenha sido significativo, influencie no resultado de volume total de poros de maneira indireta.

O ajuste a um modelo linear não é adequado devido ao forte efeito da curvatura, como pode ser visto na Tabela 26.

Construindo-se um gráfico com as médias marginais de volume total de poros (Figura 33) pode-se verificar que há uma tendência de crescimento do volume total de poros com aumentos na temperatura de ativação e razão de impregnação.

TABELA 26. Análise de variância para a resposta volume total de poros.

Fonte	GL	SQ	MQ	F	<i>p</i>
Efeitos principais	4	1,77885	0,44471	5,90	0,016
Interações de 2 ^a ordem	6	1,03294	0,17216	2,28	0,139
Erro residual	8	0,60315	0,07539		
Curvatura	1	0,37714	0,37714	11,68	0,011
Falta de ajuste	5	0,18579	0,03716	1,85	0,387
Erro puro	2	0,04022	0,02011		
Total	18	3,41495			

GL - Graus de liberdade; SQ - Soma quadrática; MQ - Média quadrática

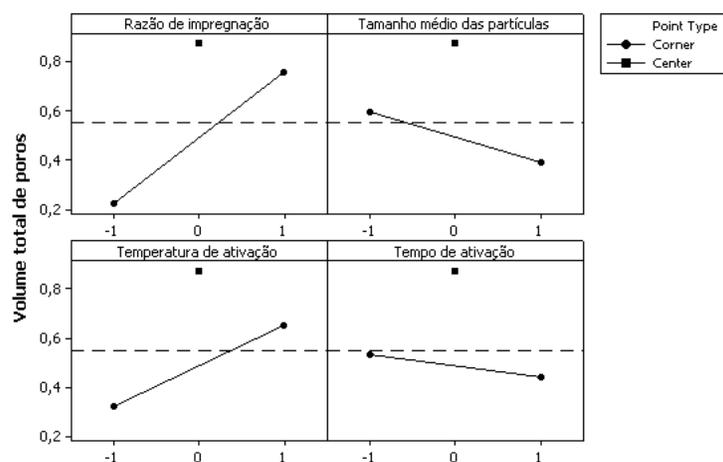


FIGURA 33. Gráfico das médias marginais do volume de poros em função das variáveis estudadas

Por também apresentar a interação razão de impregnação/tempo de ativação significativa e de caráter negativo indica que a medida que aumentamos os tempos conjuntamente com a razão de impregnação haverá um decréscimo no volume de poros obtido. O gráfico das médias marginais em forma de cubo ilustra este comportamento (Figura 34).

Pode-se observar pela Figura 34 que o crescimento do volume total de poros encontra-se na direção de razões de impregnações e temperaturas de ativação em níveis elevados, e com níveis inferiores de tempo de ativação. Contudo, devido ao efeito da curvatura existente nos dados experimentais, e também pelos elevados valores dos pontos centrais, o ponto de máximo para o volume total de poros encontra-se entre os pontos inferior e superior destas variáveis.

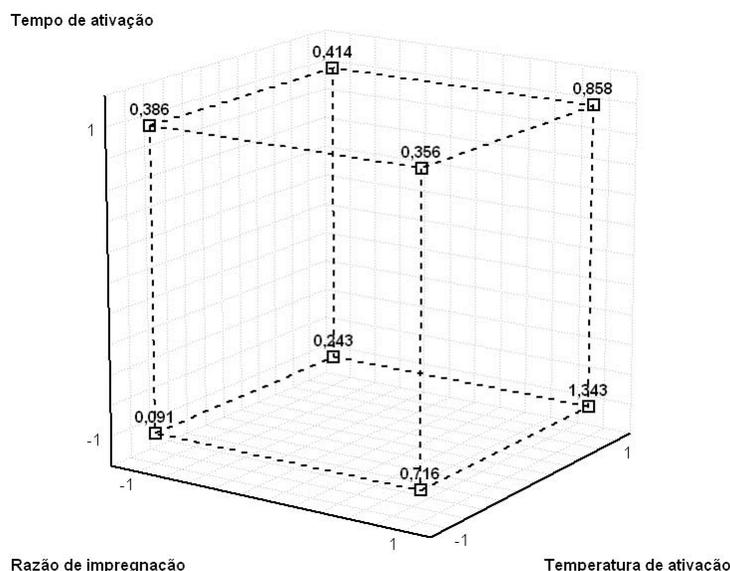


FIGURA 34. Cubo das médias marginais do volume de poros em função da razão de impregnação, temperatura de ativação e tempo de ativação

5.6. Diâmetro médio dos poros (\bar{d}_P).

O diâmetro médio dos poros (\bar{d}_P) fornece uma leve indicação acerca da faixa de poros que apresenta maior ocorrência na amostra de carvão ativado. Dos carvões ativados produzidos nos experimentos de ativação química de coque de petróleo, pode-se observar pela Tabela 27, que os valores médios variam desde de 1,097 nm até 2,284 nm.

Pode-se verificar a significância destes resultados através da Tabela 28, onde se pode notar que para 95% de confiabilidade somente a razão de impregnação se apresenta significativa.

Porém ao contrário dos resultados de área superficial específica e volume total de poros, as interações entre as variáveis foram mais significativas dentro dos limites de probabilidade estudada que os efeitos principais. Ignorando as interações que não se apresentam significativas pode-se construir o Pareto da Figura 35 onde se pode observar a intensidade dos efeitos.

Através Figura 35 pode-se observar que para a resposta diâmetro médio de poros ocorrem efeitos antagônicos entre as variáveis estudadas, pois a interação $A \times B \times C$ (interação entre razão de impregnação, diâmetro médio das partículas e temperatura de

TABELA 27. Matriz do planejamento experimental (2^4) e variável resposta diâmetro médio dos poros (\bar{d}_P)

Experimento	RI	D_p	T_a	t	d_P nm
01	-1	-1	-1	-1	1,216
02	-1	-1	-1	1	1,141
03	-1	-1	1	-1	1,150
04	-1	-1	1	1	1,118
05	-1	1	-1	-1	1,329
06	-1	1	-1	1	1,172
07	-1	1	1	-1	1,598
08	-1	1	1	1	1,284
09	1	-1	-1	-1	1,130
10	1	-1	-1	1	1,165
11	1	-1	1	-1	1,221
12	1	-1	1	1	2,284
13	1	1	-1	-1	2,227
14	1	1	-1	1	1,181
15	1	1	1	-1	1,240
16	1	1	1	1	1,168
17 (c)	0	0	0	0	1,097
18 (c)	0	0	0	0	1,129
19 (c)	0	0	0	0	1,113

(C) - Ponto Central

TABELA 28. Efeitos estimados para a resposta diâmetro médio de poros.

Termo	Efeito	Coef.	Erro padrão	T	p
Constante		1,3138	0,03627	36,22	0,000
Razão de impregnação (A)	0,2010	0,1005	0,03953	2,54	0,044
Tamanho médio das partículas (B)	0,0967	0,0484	0,03953	1,22	0,267
Temperatura de ativação (C)	0,0628	0,0314	0,03953	0,79	0,458
Tempo de ativação (D)	-0,0748	-0,0374	0,03953	-0,95	0,381
A*B	-0,0928	-0,0464	0,03953	-1,17	0,285
A*C	0,0698	0,0349	0,03953	0,88	0,412
B*C	-0,2175	-0,1087	0,03953	-2,75	0,033
B*D	-0,3225	-0,1613	0,03953	-4,08	0,007
C*D	0,2360	0,1180	0,03953	2,99	0,024
A*B*C	-0,3350	-0,1675	0,03953	-4,24	0,005
A*B*D	-0,2315	-0,1158	0,03953	-2,93	0,026
A*C*D	0,2645	0,1322	0,03953	3,35	0,016

S = 0,158114 R-Sq = 93,22% R-Sq(adj) = 79,66%

ativação) apresenta efeito negativo embora o caráter da variável razão de impregnação seja de caráter positivo. Com isto, aumentos simultâneos destas três variáveis causarão

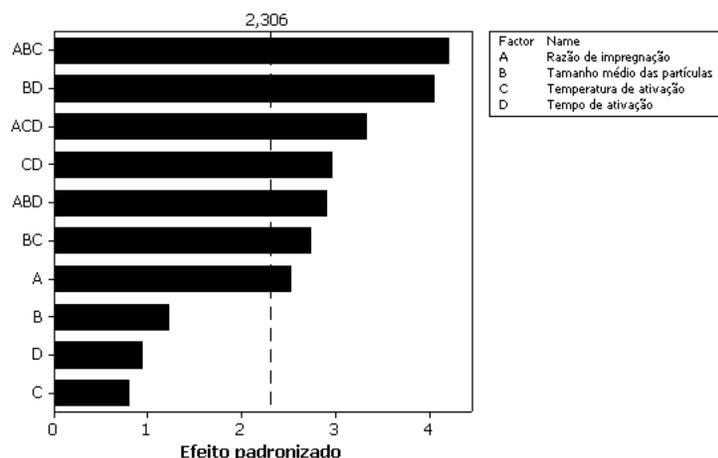


FIGURA 35. Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta diâmetro médio dos poros.

uma diminuição no diâmetro médio dos poros das partículas. Este mesmo comportamento pode ser observado para a interação entre o tamanho médio das partículas e temperatura de ativação (BxC).

O único efeito principal com significância estatística foi a razão de impregnação, apresentando caráter positivo, o que causa aumentos no diâmetro médio dos poros a medida que ocorrem aumentos na razão de impregnação. Isto ocorre devido ao fato que em elevadas razões de impregnações a extensão da reação de ativação é maior, como se comprova por apresentar maiores grau de burn-off. Porém ao ocorrer desta forma ocasionam a elevada criação de porosidade (maiores valores de volume total de poros e área superficial) decorrente da criação de novos poros e posterior aumento do diâmetro dos mesmos, seja por aumento do raio do poro ou por junção entre poros adjacentes. Este comportamento serve de explicação do efeito de curvatura encontrado tanto para o volume total de poros quanto para a área superficial específica, pois a criação de novas porosidades gera grandes aumentos na área superficial e no volume de poros. Mas a medida que o tamanho destes poros é aumentada há um limite onde tanto a área superficial quanto o volume deixará de aumentar e começara a cair decorrente deste aumento do diâmetro médio de poros.

Realizando-se a análise de variância dos dados diâmetro médio dos poros conclui-se que a falta de ajuste é significativa estatisticamente para um grau de confiabilidade de

95%, além de apresentar um efeito de curvatura bastante significativo como se pode comprovar pela Tabela 29.

TABELA 29. Análise de variância para a resposta diâmetro médio dos poros.

Fonte	DF	SQ	MQ	F	<i>p</i>
Efeitos principais	4	0,23715	0,059287	2,33	0,144
Interações de 2 ^a ordem	3	0,82803	0,276011	10,83	0,003
Interações de 3 ^a ordem	3	0,94311	0,314370	12,34	0,002
Erro residual	8	0,20387	0,025484		
Curvatura	1	0,14370	0,143703	16,72	0,005
Falta de ajuste	5	0,05966	0,011931	46,61	0,021
Erro puro	2	0,00051	0,000256		
Total	18	2,21216			

GL - Graus de liberdade; SQ - Soma quadrática; MQ - Média quadrática

A análise de variância indica que os resultados de diâmetro médio de poros apresentam um falta de ajuste significativa para um modelo linear, além de apresentar um efeito de curvatura. O comportamento do diâmetro médio de poros pode ser observada pela Figura 36.

Observa-se que não há um comportamento único ao realizarmos a mudança de uma ou mais variável de um nível inferior para um nível superior. Obtendo a maior variação quando a alteração ocorre somente com a mudança na temperatura de ativação de nível inferior para um nível superior. Através destes resultados pode-se concluir que à medida que ocorrem aumentos de um nível inferior para um superior na temperatura de ativação ou na razão de impregnação há uma tendência em tornar o carvão ativado mais mesoporoso. Porém esta tendência pode apresentar comportamento de máximo ou mínimo nos níveis intermediários devido à forte influência das interações entre as variáveis.

6. Caracterização Comparativa

Para avaliar o carvão ativado produzido pelos experimentos de ativação foi realizada uma caracterização mais completa dos carvões ativados produzidos que obtiveram melhores resultados de área superficial específica BET e volume total de poros e um carvão ativado comercial importado, sendo utilizado como referência, produzido pela Norit Activated Carbon e os carvões ativados de coque de petróleo escolhidos foram o

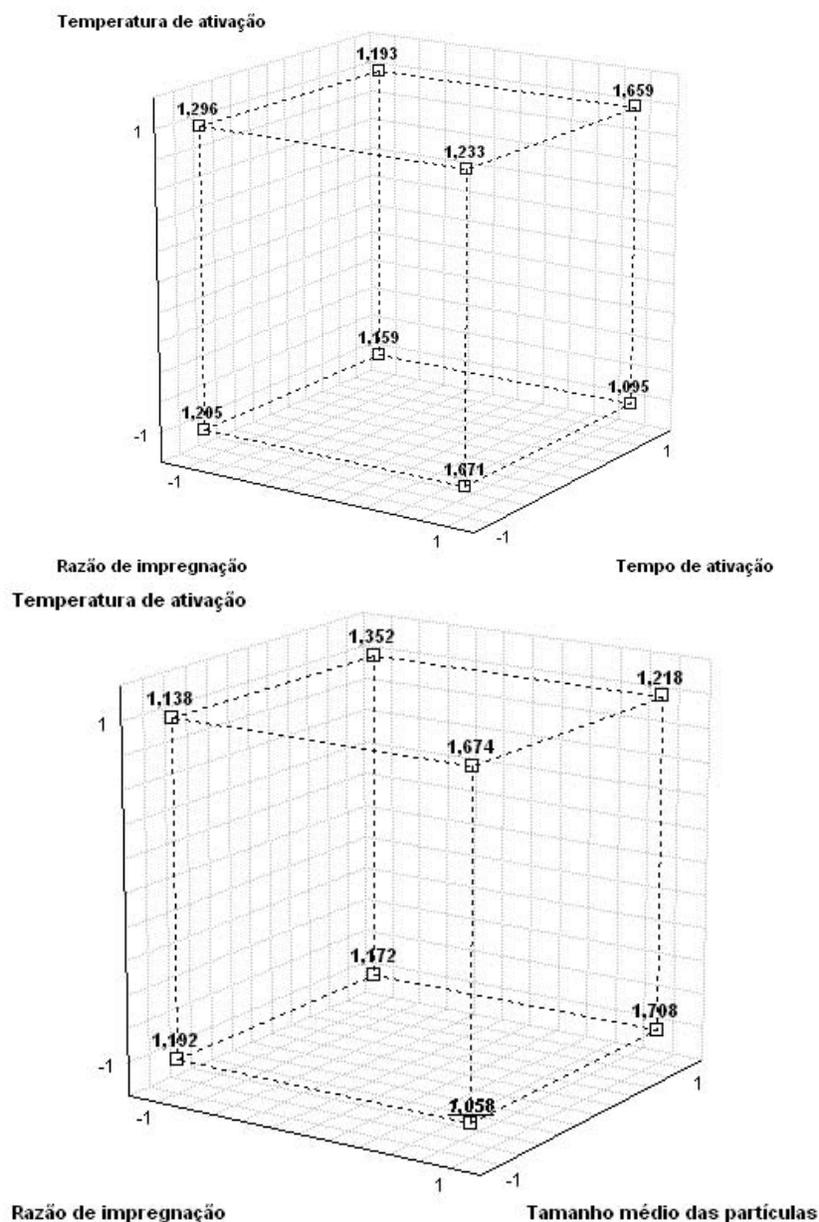


FIGURA 36. Gráfico das médias marginais e limites de confiança para o diâmetro médio dos poros em função da razão de impregnação, tamanho médio da partícula, temperatura e tempo de ativação.

produzido no experimento N^o12 (AQCP12), N^o13 (AQCP13), N^o15 (AQCP15) e N^o28 (AQCP28). A caracterização foi realizada através da isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio gasoso a 77 K. A Figura 37 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção dos carvões ativados selecionados.

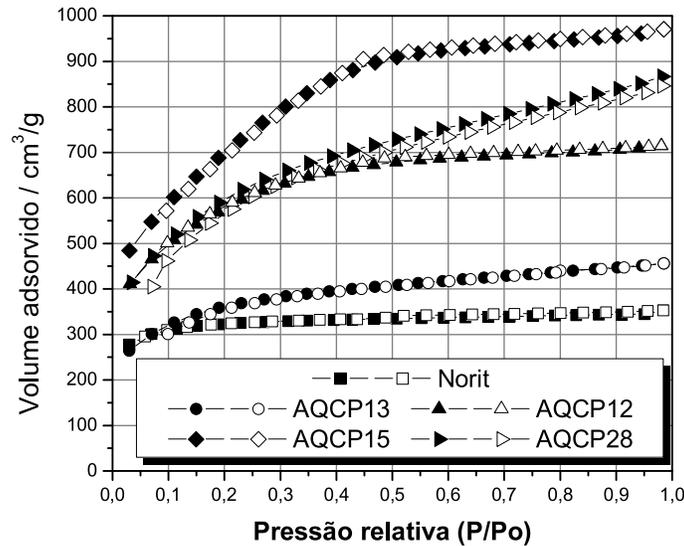


FIGURA 37. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K para as amostras de carvão ativado de coque de petróleo e o carvão de referência Norit.

A isoterma de adsorção de N_2 a 77 K da amostra AQCP15 apresenta valores de volume adsorvido superior ao da amostra Norit e demais carvões produzidos, indicando que há nesta amostra um volume de poros disponível maior para o fenômeno de adsorção. Quanto ao formato das isotermas observa-se que todas as amostras apresentaram isotermas com formato tipo I segundo a classificação de BDDT (ROUQUEROL, 1994) indicando que o carvão ativado apresenta distribuição de poros mais próxima da região de microporos. Pelo fato das isotermas não apresentarem fenômeno de histerese entre adsorção/dessorção indica que o formato dos poros é essencialmente de poros cilíndricos, sem a existência predominante dos poros em forma de funil ou poros denominados “tinteiro”. Tratando os dados da adsorção de nitrogênio a 77 K através do método de Pierce (GREGG e SING, 1982) pode-se obter curvas de distribuição de tamanho de poros (dV/dr) em função do diâmetro médio de poros, para as amostras de carvão ativado. A Figura 38 ilustra a distribuição de cada uma das amostras caracterizada.

Pelo fato do método de Pierce utilizar o modelo de adsorção em multicamada seguida por condensação capilar, e por este fenômeno somente ocorre em poros de

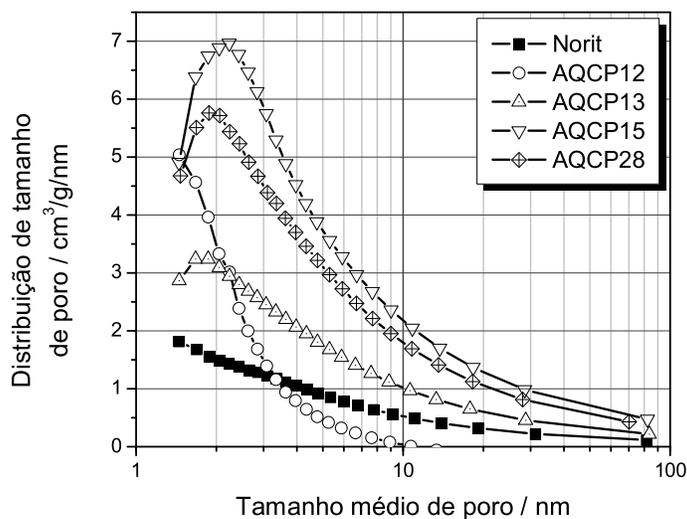


FIGURA 38. Distribuição de tamanho de poros em função do diâmetro médio dos poros para as amostras de carvão ativado de coque de petróleo e o carvão de referência Norit.

dimensões características entre 2 nm e 50 nm, denominados de mesoporos, este método somente é capaz de determinar as distribuições dentro desta faixa. Para as distribuições de poros menores que 2 nm, denominados de microporos, pode-se obter indicativos da distribuição através de outros métodos. Porém se pode observar pela distribuição obtida por este método que a amostra AQCP15 apresenta uma distribuição definida em faixa próxima a região de transição entre micro e mesoporos, tendo um pico máximo em torno de 2 nm de diâmetro, não apresentando picos em outras regiões.

A amostra Norit apresenta distribuição também concentrada na região de transição entre micro e mesoporos, porém não apresentou um pico máximo detectável. A sua distribuição apresentou valores inferiores comparados com a amostra AQCP15 devido ao fato de ter apresentado capacidades de adsorção inferiores nas isotermas de adsorção. Norit apresenta também um pequeno pico em torno de 4 nm de diâmetro, indicando provavelmente uma característica bimodal de distribuição, o que significa que a amostra apresenta duas faixas de poros com maior ocorrência. Os demais carvões também apresentaram distribuições semelhantes à da amostra AQCP15, mas ainda superiores em relação à amostra referência.

Nota-se também que há um deslocamento para a região de microporos do pico máximo da distribuição na seqüência de experimentos N^o15, 28, 13 e 12, ou seja, neste sentido há uma tendência de maior microporosidade na amostra. A Tabela 30 apresenta os resultados da caracterização destes quatro carvões através de isotermas de adsorção de nitrogênio gasoso a 77 K.

TABELA 30. Características porosas das amostras de carvão ativado de coque de petróleo e o carvão de referência Norit.

	Norit	AQCP12	AQCP13	AQCP15	AQCP28
$ASE_{BET} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	958,8	1933,9	1264,8	2470,7	2037,9
$ASE_{MIC} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	937,7	1896,8	1227,0	2420,6	1926,9
$V_P / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0,545	1,104	0,704	1,499	1,338
$V_{MESO} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0,039	0,064	0,065	0,091	0,197
$V_{MIC} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0,506	1,040	0,640	1,408	1,142
$V_{SMIC} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0,286	0,891	0,593	1,389	1,129
$V_{UMIC} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0,220	0,150	0,046	0,019	0,013
\bar{d}_P / nm	2,272	2,284	2,227	2,427	2,627
$X_{UMIC} / \%$	40,42	13,56	6,56	1,24	0,94
$X_{SMIC} / \%$	52,44	80,68	84,26	92,67	84,38
$X_{MESO} / \%$	7,14	5,77	9,18	6,09	14,68

Comparando-se os valores de área superficial específica do modelo BET pode-se comentar que ambas amostras apresentam valores elevados de ASE_{BET} , sendo a amostra AQCP15 que possui valor superior em relação à amostra Norit e as demais. A Figura 39 apresenta o gráfico comparativo das áreas superficiais BET.

Devido a algumas aplicações exigirem carvões ativados com elevada microporosidade, como, por exemplo, às aplicações de adsorção gasosa, é importante ter indícios da microporosidade do material. Uma forma de obtê-los é através do cálculo da área de microporos pelo método *t-plot*. A Figura 39 apresenta a comparação entre ASE_{mic} para as amostras, e se pode observar que todas as amostras tem a sua área de microporos próxima a área superficial BET, ou seja, em termos de área superficial todos os carvões apresentam características microporosas. Uma forma de se saber como os poros estão desenvolvidos na região de microporos é através da utilização dos resultados do método *t-plot* para N₂ a 77 K, juntamente com o volume de ultramicroporos determinado pelo modelo de DR para CO₂ a 273 K, para calcular os volumes de ultra,

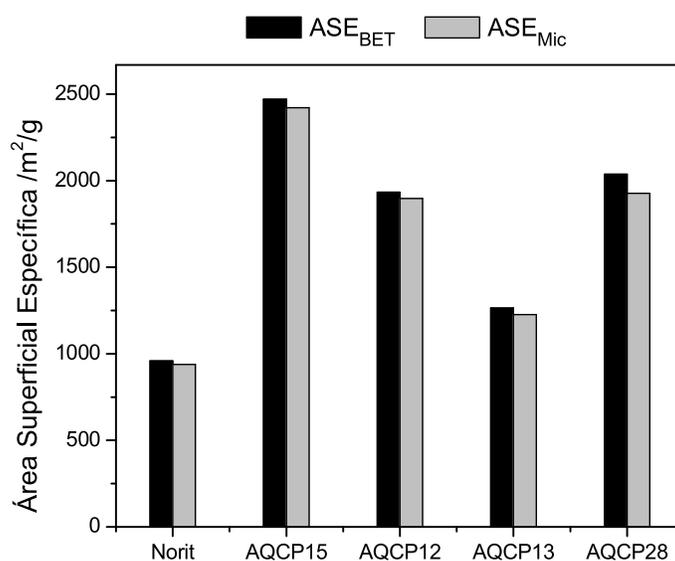


FIGURA 39. Comparação entre as áreas BET e de microporos para as amostras de carvão ativado de coque de petróleo e o carvão de referência Norit.

micro e mesoporos. A Figura 40 apresenta o gráfico de comparação entre as amostras para as diferentes faixas de poros caracterizada.

Observa-se que em decorrência da capacidade de adsorção superior demonstrada pela amostra produzidas a partir de coque de petróleo na isoterma de adsorção, os volumes de poros destas amostras são também superiores ao da amostra Norit. Porém ao se avaliar por separado as faixas de porosidades observa-se que para ultramicroporos a amostra Norit apresenta volume superior as demais amostras. Já para as demais faixas de poros, os carvões obtidos a partir de coque de petróleo apresentaram volumes iguais ou maiores em relação a amostra da Norit. Os resultados mostraram que todas as amostras apresentaram distribuição concentrada essencialmente na região de supermicroporos, porém a amostra Norit apresenta uma volumes proporcionalmente significativos na região de ultramicroporos, como se pode observar na Figura 41.

Já as amostras produzidas a partir de coque de petróleo apresentaram distribuição em uma faixa muito bem definida, na região de supermicroporos, com frações volumétricas

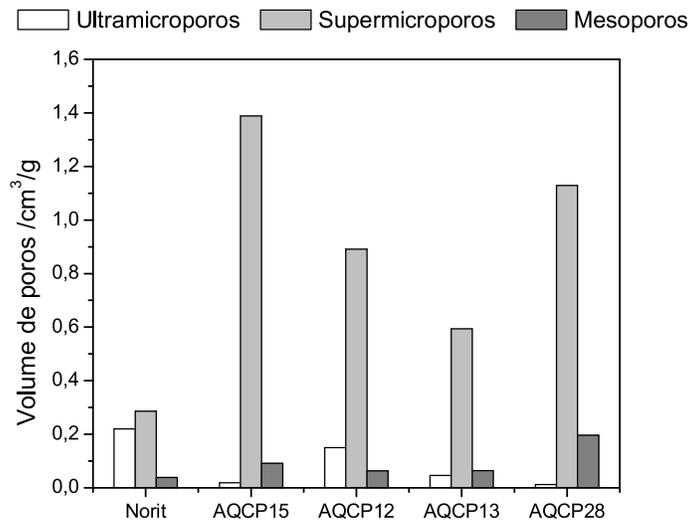


FIGURA 40. Comparação entre volume de meso, super e microporos para as amostras de carvão ativado de coque de petróleo e o carvão de referência Norit.

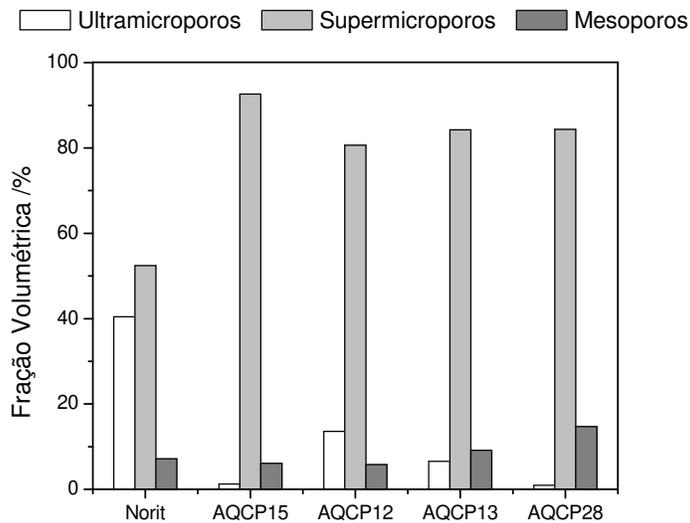


FIGURA 41. Comparação entre fração volumétrica de meso, super e microporos para as amostras de carvão ativado de coque de petróleo e o carvão de referência Norit.

baixas nas demais faixas de poros. Esta característica confere aos carvões ativados propriedades de peneiras moleculares, visto que sua distribuição de poros se encontra em uma faixa estreita e com elevados valores.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

A primeira conclusão está relacionada às ativações físicas do coque de petróleo, em que se pode concluir que o coque de petróleo utilizado apresenta pouca reatividade com o dióxido de carbono nas condições estudadas, verificado pela baixa capacidade por parte do CO_2 em promover aumentos na área superficial do coque. Seriam necessários tempos de ativação elevados, assim como temperaturas elevadas, tornando inviável o processo, ou por condições técnicas, devido a utilização de elevadas temperaturas, ou por inviabilidade econômica, já que tempos de ativação elevados acarretariam em maior consumo de energia.

Com relação ao estudo da reatividade pode-se concluir que o coque de petróleo, ao ser aquecido em atmosfera contendo dióxido de carbono, apresenta um mecanismo reacional que não segue as reações de Boudouard, dependendo da condição experimental utilizada. Para concentrações de dióxido de carbono na corrente gasosa próxima a 100% a perda de massa é menor que a obtida somente pelo aquecimento do coque de petróleo. Para concentrações abaixo de 50% a perda de massa passa a ser relativamente maior que a obtida por aquecimento. Este tipo de comportamento pode significar que os mecanismos existentes no meio reacional podem ser de deposição e/ou incorporação de massa na amostra de coque quando em concentração de CO_2 elevada, e para baixas concentrações o mecanismo existente pode ser somente o de degradação térmica do coque de petróleo. Contudo estes comportamentos apresentados pelo coque de petróleo possuem dependência com a temperatura, pois para todas as condições estudadas o desvio apresentado foi detectado somente para temperaturas superiores a 500°C , coincidindo com a temperatura de início de liberação de voláteis, o que permite concluir que os voláteis liberados reagem com o excesso de CO_2 nas condições de maior concentração, ocorrendo a formação de produtos que podem estar sendo incorporados ao coque, o que explica o relativo ganho de massa do coque de petróleo. Mas para as

condições em que o CO_2 se encontra menos concentrado, as taxas de incorporação de produtos gerados pelas reações que ocorrem entre CO_2 e voláteis foram menores que a taxa de volatilização, o que resulta na relativa perda de massa apresentada nestas condições. Provavelmente em decorrência destes processos reacionais, as reações entre o CO_2 e o C do coque são desfavorecidas, devido a efeitos difusivos e cinéticos, tornando a ativação física de coque de petróleo através de CO_2 inadequada para produção de carvões ativados.

Para as ativações químicas do coque de petróleo pode-se concluir em primeiro lugar que o processo proposto para produção foi adequado para a produção de carvões ativados com diversos níveis de capacidade de adsorção, dependendo das condições experimentais utilizadas, permitindo a obtenção de carvões ativados de elevada área superficial (superior a $2500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e elevado volume de poros (de até $1,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). Estes carvões produzidos por ativação química, quando comparados com um carvão ativado comercial, apresentaram valores superiores em todas as propriedades porosas (área superficial específica e volume de poros), somente tendo valor inferior com relação ao volume de ultramicroporos. Porém apresentaram características que indicam a possibilidade destes carvões ativados atuarem como peneiras moleculares devido a sua estreita e elevada distribuição de tamanho de poros, concentrada na região de supermicroporos.

Quanto ao processo interno da ativação química pode-se concluir que o KOH é parcialmente consumido durante o processo, e dependendo da condição experimental não é completamente consumido permitindo a sua recuperação. Esta conclusão se encontra baseada no fato da razão de impregnação se apresentar como uma variável significativa e de caráter negativa para o rendimento da ativação. Como a temperatura se apresentou como efeito significativo de caráter positivo para respostas relacionadas com a textura porosa do carvão, conclui-se que o mecanismo que ocorre na ativação química do coque de petróleo é um processo misto entre a ativação química propriamente dita, que está relacionada com reações químicas do agente ativante com a matriz carbonosa, e com a ativação física que está relacionada com reações de gaseificação controlada. Este tipo de mecanismo explica a divergência entre a ativação química utilizando KOH e outros

reagentes químicos, como por exemplo, cloretos alcalinos e ácidos orgânicos (LILLO-RÓDENAS *et al*, 2003; LOZANO-CASTELLÓ *et al*, 2001). Para os demais reagentes químicos a temperatura de ativação não possui uma influência tão significativa, além de ocorrer em temperaturas mais reduzidas. Já para o KOH esta influência é de grande significância e apresenta melhores resultados com temperaturas mais elevadas.

Pode-se concluir também que utilizando-se o mesmo processo, pode-se obter carvões ativados com texturas porosas distintas somente alterando-se as condições experimentais utilizados no processo. Pode-se obter carvões com microporosidade desenvolvida com uma dada condição, ou obter carvões com uma mesoporosidade desenvolvida em outra condição experimental.

Quanto à viabilidade do processo proposto, a ativação química acarreta em consumo maior de reagentes, sendo necessário razões de impregnação acima de 2 para obter carvões ativados com área superficial específica acima de $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Isto acarreta um custo de matéria prima mais elevado que geralmente obtido em ativações físicas. Além disso, a ativação química apresenta uma necessidade de controle maior em cada etapa, além de o número de operações unitárias serem em maior número que a ativação.

Porém, através dos resultados obtidos há indicativos de que há possibilidade de reciclagem das correntes de resíduos gerados nas etapas de ativação química, o que por sua vez reduziriam o consumo de matéria prima. Todavia, de maneira geral os coque ativado produzidos através do processo de ativação química resultaram em um material pulverizado, com diâmetro médio das partículas menor que 0,1 mm, o que dificulta a sua utilização em aplicações em fase gasosa. Como uma maneira de contornar esta inconveniência pode-se optar por processos de briquetagem para obtenção de coque ativado granulares. Porém há que se estudar a forma para que isto ocorra sem redução das propriedades adsorptiva do carvão ativado.

CAPÍTULO 6

SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Como trabalhos futuros, sugeridos pela execução deste projeto, pode-se citar:

- Estudo aprofundado do mecanismo de interação entre o coque de petróleo e o CO_2 , através de técnicas que avaliem os compostos superficiais gerados, tais como: ressonância magnética ou espectrometria de infravermelho, ou técnicas de análise dos gases liberados através de espectrometria de massa ou espectrometria de infravermelho, acoplados a um analisador termogravimétrico;
- Otimização do processo de ativação química do coque de petróleo, tentando maximizar as variáveis mais relevantes;
- Avaliar a possibilidade de reciclagem e/ou reuso dos resíduos gerados ao longo do processo de ativação, buscando utilizá-los no mesmo processo com objetivo de avaliar a possibilidade de redução no consumo de matéria prima;
- Briquetagem do carvão ativado produzido sem a redução das propriedades adsortiva do carvão ativado final.
- Aplicação específica dos carvões ativados produzidos, seja ela em fase gasosa ou líquida.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMADPOUR, A.; DO, D. D. (1996) **The Preparation of activated carbons from coal by chemical and physical activation.** *In: Carbon*, Vol. 34, N^o 4, pp.471-479.

ANP (2003) **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo e do Gás Natural 2003.** (online) Disponível na internet via WWW. URL: http://www.anp.gov.br/conheca/anuario_2003.asp. Arquivo capturado em 4 de junho de 2004.

ASTM (1968) **D271-6 Standard Methods of Laboratory Sampling and Analysis of Coal and Coke.** American Society for Testing and Materials,. Philadelphia, 24p.

BANSAL, R. C.; DONNET, J.B.; STOECKLI, F. (1988) **Active Carbon.** New York: Marcel Dekker Inc.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E.. (2003) **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria.** 2^a Ed., Campinas: Editora Unicamp.

BERNARDO, E. C.; EGASHIRA, R.; KAWASAKI, J. (1997) **Decolorization of molasses wastewater using activated carbon prepared from cane bagasse.** *In: Carbon*, Vol.35, N^o 9, pp.1217-1221.

BRANDLEY, R.H.; RAND, B. (1993) **Activated carbon for organic vapors.** *In: Fuel*, Vol. 72, mar, pp.389-393.

BRASQUET, C.; CLOIREC, P. le. (1997) **Adsorption onto activated carbon fibers: application to water and air treatments.** *In: Carbon*, Vol.35, N^o 9, pp.1307-1313.

COUTINHO, A.R. (1992) **Síntese e caracterização de eletrodos grafiticos a partir da pirólise de Eucalyptus saligna.** 167p. Dissertação (Doutorado em Física) Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

COUTINHO, A.R.; MÉNDEZ, M.O.A. (2002) **Preparação De Carvões Ativados A Partir de Fibras de Celulose Compactadas.** *In: III Encontro Brasileiro Sobre Adsorção.* 2000, Recife. Anais... Recife: UFPE, p.60-64.

COUTINHO, A.R., ROCHA, J.D., LUENGO,C.A.. (2000) **Preparing and characterizing biocarbon electrodes.** *In: Fuel Processing Technology*, Vol. 67, N^o 2, pp.93-102, UK.

COUTINHO, A. R.; LUENGO, C.A. (1994) **Preparing and characterizing electrode grade carbons from eucalyptus pyrolysis products.** *In: Advances thermochemical biomass conversion.* Vol. 2. Londres: Blakie Acad. and Prof., pp. 1230-1241.

COUTINHO, A.R., MÉNDEZ, M.O., CAPOBIANCO, G., OTANI, C., PETRACONI, G., MACIEL, H., MASSI, M., URRUCHI, W., CAMPOS, F.B., CAMPOS, M.F., FURINI, R.. **Síntese e caracterização de materiais carbonosos ativados para armazenamento de gás natural.** *In: Anais da Rio Oil and Gas Expo and Conference*, CD 1, 2004, Arquivo eletrônico IBP51404.pdf.

CULP, R.L.; WESNER, G. M.; CULP, G. L. (1971) **Handbook of Advanced Wastewater Treatment.** 2a. Ed., Nova York: Van Nostrand Reinhold, pp.167-247. DAVINI, P. (1993) Adsorption and Desorption of sulfur dioxide from simulated flue gas on activated carbon: the effect of the ash content. *In: Carbon*, Vol.31, N^o 1, pp.47-51.

DUBININ, M.M. (1965) **Porous Structure and Adsorption Properties of Activated Carbons.** *In: Chemistry and Physics of Carbon/A Series of Advances.* New York: Marcel Dekker, pp.51-120.

EVERETT, D.H.. (1972) **Definitions, Terminology and Symbols in Colloids and Surface Science - Part I.** *In: Pure Appl. Chem.*, N^o 31, p. 577-638.

EVERETT, D.H. (1988) **Pore Systems and Their Characteristics.** *In: Characterization of Porous Solids*, Amsterdam: Elsevier, pp.2-21.

FIGUEIREDO, J. L., ÓRFÃO, J.J.L, (2001) **Fisissorção em sólidos macro e mesoporosos.** *In: 2o Curso Ibero-americano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes*, São Carlos, p.1-21.

FREITAS, M. M. A. , FIGUEIREDO, J. L.. (2001) **Preparation of carbon molecular sieves for gas separations by modification of the pore sizes of activated carbons.** *In: Fuel*, Vol.80, N^o 1, pp.1-6.

FUKUYAMA, H., TERAJ, S., UCHIDA, M., CANO, J.L., ANCHEYTA, J.. (2004) **Active carbon catalyst for heavy oil upgrading.** *In: Catalysis Today*, Vol.98, N^o 1-2, pp. 207-215.

GONZÁLES, M. T.; MOLINA-SABIO, M.; RODRIGUEZ-REINOSO F. (1994) **Steam activation of olive stone chars, development of porosity.** *In: Carbon*, Vol. 32, N^o 8, pp.1407-1413.

GREGG, S.J.; SING, K.S.W. (1982) **Adsorption, Surface Area and Porosity.** 2a. Ed., Londres: Academic Press.

GUTIERREZ, M.C.; CUKIERMAN, A. L.; LENCOFF, N.O. (1988) **Study of Subbituminous Coal Chars - Effect of Heat-Treatment Temperature on Their Structural Characteristics.** *In: J. Chem. Tech. Biotechnol.*, N^o 41(2), pp. 85-93.

HEINTZ, E.A. (1996) **The Characterization of Petroleum Coke.** *In: Carbon*, Vol.34, N^o 6, pp.699-709.

JANKOWSKA, H.; SWIATKOWSKI, A.; CHOMMA, J. (1991) **Active Carbon.** New York: Ellis Horwood Limited.

JANSSEN, H.R.; ROUSSEL, K. (1991) **Petroleum Coke**. In: *Ullmann's Encyclopedia Of Industrial Chemistry*, Vol. A19, USA: Ed. VCH, pp.235-239.

JENKINS, G.M.; CARVALHO, M.J.X. (1974) **Materiais para eletrodos**. In: *ABM*. N^o 30, p. 857-859.

KHAN, A. R.; ATAULLAH, R.; AL-HADDAD, A. (1997) **Equilibrium adsorption studies of some aromatic pollutants from dilute aqueous solutions on activated carbon at different temperatures**. In: *Journal of Colloid and Interface Science*, N^o 194, pp.154-165.

KROSCHWITZ, J.I. (Org.) (1992) **Petroleum Coke**. In: *Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology*. 4^a Ed., Vol. 4. Nova York: John Wiley and Sons, pp.1015-1037.

HA, T.W., CHOO, K.H., CHOI, S.J. (2004) **Effect Of Chlorine On Adsorption/Ultra-filtration Treatment For Removing Natural Organic Matter In Drinking Water**. In: *Journal Of Colloid And Interface Science*, Vol. 274, N^o 2, pp.587-593.

IUPAC. (1985) **Reporting Physisorption Data For Gas Solid Systems With Special Reference To The Determination Of Surface-Area And Porosity (Recommendations 1984)**. In: *Pure and Appl. Chem.*, Vol. 57, N^o 4, pp.603-619.

LEE, S.H.; CHOI, C. S. (2000) **Chemical activation of high sulfur petroleum cokes by alkali metal compounds**. In: *Fuel Processing Technology*, Vol. 64, pp.141-153.

LILLO-RÓDENAS, M. A., CAZORLA-AMORÓS, D., LINARES-SOLANO, A. (2003) **Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH. An insight into the chemical activation mechanism**. In: *Carbon*, Vol. 41, pp.267-275.

LOZANO-CASTELLO, D., LILLO-RÓDENAS, M. A., CAZORLA-AMORÓS, D., LINARES-SOLANO, A. (2001) **Preparation of activated carbons from Spanish anthracite. I - Activation by KOH**. In: *Carbon*, Vol. 39, pp.741-749.

LOWELL, S., SHIELDS, J.E.. (1991) **Powder Surface Area and Porosity**. 3^a Ed. Chapman and Hall: Londres.

MANTELL, C. L. (1968) **Cokes**. In: *Carbon and Graphite Handbook*. New York: Interscience, pp.143-161.

MARSH, H. (1989) **Introduction to Carbon Science**. UK: Butterworth.

MARSH, H., YANTOM, D.S., O'GRADY, M., WENNERBERG, A.. (1984) **Formation of active carbons from cokes using potassium hydroxide**. In: *Carbon*, Vol. 22, N^o 6, pp.603-611.

MATRANGA, K.R., MYERS, A.L., GLANDT, E.D.. (1992) **Storage of natural gas by adsorption on activated carbon**. In: *Chemical Engineering Science*, Vol. 47, N^o 7, pp.1569-1579.

MEDEIROS, E.B.M., WEHRER, M.P.A., ZOULALIAN, A.. (2001) **Comparative study of two cocurrent downflow three phase catalytic fixed bed reactors: application**

to the sulphur dioxide catalytic oxidation on active carbon particles. *In: Chemical Engineering and Processing*, Vol.40, N^o 2, pp. 153-158.

METCALF, J.E.; KAWAHATA, M.; WALKER, P. L. (1963) *In: Fuel*, Vol. 42, p.233.

MONTGOMERY, D.C.; RUNGER, G.C.. (2003) **Applied Statistics and Probability for Engineers**, 3^a Ed., John Wiley and Sons, Inc, Danvers.

NEATHERY, J.K.; RUBEL, A.M.; STENCEL, J.M. (1997) **Uptake of NO_x by activated carbons: bench-scale and pilot-plant testing.** *In: Carbon*, Vol.35, N^o 9, pp.1321-1327.

OTAWA, T.; NOJIMA, Y.; MIYAZAKI, T. (1997) **Development of KOH activated high surface area carbon and its application to drinking water purification.** *In: Carbon*, Vol. 35, N^o 9, pp.1315-1319.

PARISOT, C. (1981) **Graphite electrodes for arc furnace.** *In: Metal Bulletin Monthly*. N^o 130, p.99-109. PARK, S.J., KIM, Y.M. (2005) Adsorption behaviour of heavy metal ions onto electrochemically oxidized activated carbon fibers. *In: Materials Science and Engineering A*, Vol. 391, N^o 1-2, pp.121-123.

PIS, J.J., PARRA, J.B., PUENTE, G., RUBIERA, F., PAJARES, J.A.. (1998) **Development of macroporosity in activated carbons by effect of coal preoxidation and burn-off.** *In: Fuel*, Vol. 77, N^o 6, pp. 625-630.

POPESCU, M., JOLY, J. P., CARRÉ, J., DANATOIU, C. (2003) **Dynamical adsorption and temperature-programmed desorption of VOCs (toluene, butyl acetate and butanol) on activated carbons.** *In: Carbon*, Vol. 41, N^o 4, pp.739-748.

ROUQUEROL, J.. (1994) **Recommendations for the Characterization of Porous Solids.** *In: Pure and Appl. Chem.*, Vol.66, N^o 8, pp. 1739-1758.

SCOTT, C. B.; CONNERS, J.W. (1971) **Trends in the production of metallurgical grade petroleum coke.** *In: Journal of Metals*, pp.19-25.

SINGH, B., MADHUSUDHANAN, S., DUBEY, V., NATH, R., RAO, N. B. S. N. (1996) **Active carbon for removal of toxic chemicals from contaminated water.** *In: Carbon*, Vol.34, N^o 03, pp.327-330.

SOUSA, J.C.; TORRIANI, I. L.; LUENGO, C.A. (1991) **Microporosity And Surface-Area Study Of Pine Wood Charcoal By SAXS And CO₂ Adsorption Techniques.** *In: J. Appl. Cryst.*, Vol.24, pp. 803-808.

SPEIGHT, J. G. (1999) **The chemistry and technology of petroleum.** 3^a Ed. New York: Marcel Dekker, pp.237-261.

STRAUSS, W. (1995) **Industrial gas Cleaning.** 2^a Ed., Oxford: Pergamon Press, pp.103-154.

SIRCAR, S., GOLDEN, T. C., RAO, M. B.. (1996) **Activated carbon for gas separation and storage.** *In: Carbon*, Vol. 34, N^o 1, pp. 1-12.

TAKEUCHI, Y., SHIGETA, A., IWAMOTO, H. (1993) **Adsorption of solvent vapor mixture in air by activated carbon fiber bed.** *In: Separations Technology*, Vol. 3, N^o 1, pp. 46-52.

TOLES, C.A.; MARSHALL, W.E.; JOHNS, M.M. (1997) **Granular activated carbons from nutshells for the uptake of metals and organic compounds.** *In: Carbon*, Vol.35, N^o 9, pp.1407-1414.

TURKOGAN, E. T.; OLSSON, R.G.; VINTERS, J.V. (1970) **Pore characteristics of carbons.** *In: Carbon*, Vol.08, N^o 4, pp. 545-564.

VILLAR-RODIL, S., NAVARRETE, R., DENOYEL, R., ALBINIAK, A., PAREDES, J.I., MARTÍNEZ-ALONSO, A., TASCÓN, J.M.D. (2005) **Carbon molecular sieve cloths prepared by chemical vapour deposition of methane for separation of gas mixtures.** *In: Microporous and Mesoporous Materials*, Vol.77, N^o 2-3, 26, pp.109-118.

WALKER, W. (1968) **Chemistry and Physics of Carbon**, New York: Marcel Dekker.