

#### MANOEL ORLANDO ALVAREZ MÉNDEZ

## ESTUDO DA DINÂMICA DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE GÁS NATURAL EM CARVÃO ATIVADO EM TANQUES DE ARMAZENAMENTO

CAMPINAS 2014

ii



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

#### MANOEL ORLANDO ALVAREZ MÉNDEZ

### ESTUDO DA DINÂMICA DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE GÁS NATURAL EM CARVÃO ATIVADO EM TANQUES DE ARMAZENAMENTO

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

**Orientador**: Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisbôa **Co-Orientador**: Dr. Aparecido dos Reis Coutinho

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA POR MANOEL ORLANDO ALVAREZ MÉNDEZ E APROVADA PELA BANCA EXAMINADORA EM 8 DE SETEMBRO DE 2014.

Intono Carlos bay bili

Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisbôa

CAMPINAS 2014

Ficha catalográfica Universidade Estadual de Campinas Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

#### Méndez, Manoel Orlando Alvarez, 1977-M522e Estudo da dinâmica de adsorção/dessorção de gás natural em carvão ativado em tanques de armazenamento / Manoel Orlando Alvarez Méndez. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Antonio Carlos Luz Lisbôa. Coorientador: Aparecido dos Reis Coutinho. Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

 Adsorção. 2. Gás natural - Armazenamento. 3. Carbono Ativo. 4.
 Porosidade. I. Lisbôa, Antonio Carlos Luz, 1954-. II. Coutinho, Aparecido dos Reis.
 III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

#### Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Study of the dynamic of adsorption/desorption in activated carbon in storage tanks Palavras-chave em inglês: Adsorption Natural gas - Storage Active carbon Porosity Área de concentração: Engenharia de Processos Titulação: Doutor em Engenharia Química Banca examinadora: Antonio Carlos Luz Lisbôa [Orientador] Guilherme José de Castilho Igor Tadeu Lazzarotto Bresolin Choyu Otani Luiz Cláudio Pardini Data de defesa: 08-09-2014 Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Manoel Orlando Alvarez Méndez e aprovada em 08 de setembro de 2014 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisbôa Las h Prof. Dr. Guilherme José de Castilho Poof. Dr. Igor Tadeu Lazzarotto Bresolin Prof.Dr. Choyu Otani 10 Prof. Dr. Luiz Cláudio Pardini

### **RESUMO**

Gás natural (GN) é uma fonte de energia de origem fóssil, encontrado em formações rochosas subterrâneas ou associados em reservatórios de petróleo. O consumo anual de gás natural no Brasil em 2013 foi de 36,8 bilhões de metros cúbicos, equivalente a 1,1% do consumo mundial de 3,35 trilhões de metros cúbicos. Segundo o Ministério de Minas e Energia do Brasil, em 2013 o GN apresentou aproximadamente 12% da oferta interna de energia, com aumento em torno de 16% de 2012 para 2013. Porém o aumento nesta oferta enfrenta problemas devido aos elevados custos de transporte e armazenamento do GN, devido sua baixa densidade energética em condições de temperatura e pressão padrão, quando comparado com combustíveis líquidos derivados do petróleo. Os dois métodos convencionais de armazenamento e transporte de GN é a liquefação (GN Liquefeito - GNL) e compressão (GN Comprimido - GNC). O GN Adsorvido (GNA) é uma alternativa promissora aos métodos convencionais, pois em pressões moderadas, em torno de 4,0 MPa, um tanque com adsorvente possui capacidade de armazenamento superior a de um tanque vazio, devido à adsorção do gás natural nos microporos no adsorvente, que permite utilização de reservatórios mais leves e seguros. No presente trabalho foi realizado a produção de carvões ativados (CA) à partir de resíduos ou subprodutos de baixo valor agregado de setores industriais, com objetivo de avaliar a aplicabilidade destes CA em sistemas GNA, e de avaliar a influência de suas características na transferência de calor do leito adorvente. Coque de petróleo e biomassa foram ativadas física e/ou quimicamente, resultando em materiais adsorvente. Estes materiais foram caracterizados por meio de adsorção de nitrogênio gasoso a 77 K para identificar quais materiais e condições de produção são mais adequadas para o uso em sistemas GNA. Medidas de armazenamento de metano foram realizadas para avaliar a capacidade dos CA em função da pressão e temperatura. Os resultados de armazenamento foram analisados por meio de relações viriais, modelo de adsorção de Toth, potencial de adsorção e modelo de Dubinin-Stoeckli, permitindo obter parâmetros de adsorção, tais como, distribuição de poros e energias de adsorção. Modelo de transferência de calor em leito de armazenamento de gás natural foi desenvolvido considerando simultaneamente a transferência de calor e equilíbrio de adsorção. A resolução deste modelo permitiu avaliar parâmetros relativos aos efeitos da evolução térmica do leito e como esta afeta a operação de armazenamento. Perfis de temperatura no interior do leito de armazenamento em função da posição radial e tempo de armazenamento foram obtidos considerando diferentes cenários de troca térmica pela parede do tanque.

Palavras-chave: Adsorção, Gás natural - Armazenamento, Carbono Ativo, Porosidade,

viii

## ABSTRACT

Natural gas (NG) is a energy source found in underground rock formations or associated with petroleum reservoirs. Brazil's annual natural gas consumption in 2013 was 36.8 billion cubic meters, equivalent to 1.1% of world consumption of 3.35 trillion cubic meters. According to the Ministry of Mines and Energy of Brazil, in 2013 the NG was approximately 12% of the domestic energy supply, an increase of around 16% from 2012 to 2013. However, this offer is facing increasing problems due to high cost of transportation and storage, and because of its low energy density in standard conditions of temperature and pressure when compared to petroleum-derived liquid fuels. The two conventional methods of storage and transportation of natural gas is the liquefied natural gas (LNG) and compressed natural gas (CNG). The Adsorbed NG (ANG) is a promising alternative to conventional methods because at moderate pressures around 4.0 MPa, the adsorbent has a higher storage capacity than an empty storage tank, due to the adsorption of natural gas in the micropores of the adsorbent, which allows the use of lighter and safer tanks. In the present work, production of activated carbon (AC) was made from waste or by-products of low cost from industries, in order to evaluate the applicability of these AC in ANG systems, and to evaluate the influence of their characteristics on the heat transfer of the asdorbent bed. Petroleum coke and biomass were activated physically and/or chemically. These materials were characterized by nitrogen gas adsorption at 77 K in order to identify wich materials and wich production conditions are better suited for use in ANG systems. Measurements of methane storage were carried out to evaluate the methane adsorption capacity of the AC as a function of pressure and temperature. The methane storage results were analyzed by adsorption virial relations, Toth adsorption model, potential adsorption model and Dubinin-Stoeckli model, allowing to obtain adsorption parameters such as pore distribution and adsorption energies. A heat transfer model in the adsorbent bed was developed considering heat transfer and adsorption equilibrium. The data obtained ny this model allow evaluate parameters related to the termal effects of the adsorbent bed and how this parameters affects the storage operation. Temperature profiles within the bed storage as function of the radial position and time of storage were obtained considering different scenarios by heat exchange through tank wall.

Key words: Adsorption, Natural gas - Storage, Activated carbono, Porosity,

Х

# SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	<i>ix</i>
Sumário	xi
Lista de Figuras	xvii
Lista de tabelas	xix
Nomenclatura	xxi
Letras Latinas	xxi
Letras Gregas	xxiii
Siglas	xxiii
CAPÍTULO 1 Introdução	1
CAPÍTULO 2 Revisão da Literatura	5
1. Gás Natural	5
1.1. Características	5
1.2. Ocorrência e consumo	6
1.3. Transporte, armazenamento e utilização	8
2. Armazenamento de Gás Natural Adsorvido	10
3. Adsorção	14
3.1. Equilíbrio de adsorção	15
3.2. Classificação das isotermas de adsorção	16
3.4. Modelo de adsorção isotérmica de Toth	18
3.5. Teoria de Potencial de Adsorção	19
4. Carvão ativado	29
4.1. Aplicações do carvão ativado	32
4.2. Produção de carvão ativado	35
5. Efeitos térmicos na Operação de Adsorção	43
5.1. Modelos de Transferência de Calor em Leitos Empacotados	43
6. Modelos de Ciclos Dinâmicos de Carga e Descarga	45
CAPÍTULO 3 Materiais e Métodos	51
1. Produção do material adsorvente	51
1.1. Coque de petróleo ativado para armazenamento de gás natural	51
1.2. Outros carvões ativados para Armazenamento de gás natural	54
2. Métodos de caracterização dos carvões ativados	56
2.1. Massa Específica do Leito de partícula ( $\rho_b$ ), da Partícula ( $\rho_p$ ) e Real ( $\rho_s$ )	56
2.2. Avaliação da Textura Porosa	57
2.3. Determinação da Area Superficial Específica ( $ASE_{BET} e ASE_{mic}$ )	57
2.4. Determinação de Volume de Poros	57
2.3. Distribuição de Tamanio de Folos (dTP) e tamánio polos	38

3. Adsorção de Metano em Pressões Moderadas	58
3.1. Análise via Relações Viriais das Isotermas	58
3.2. Análise via Equações de Potencial de Adsorção	59
4. Modelo de transferência de calor	60
4.1. Condições iniciais e de contorno	62
CAPÍTULO 4 Resultados e Discussões	65
1. Produção do material adsorvente	65
1.1. Coque de petróleo ativado para armazenamento de gás natural	65
1.2. Outros carvões ativados para armazenamento de gás natural	70
2. Carvões ativados para armazenamento de gás natural	73
3. Adsorção de Metano em Pressões Moderadas	76
3.1. Análise via Relações Viriais das Isotermas	78
3.2. Análise via Equação de Toth das Isotermas de Adsorção de Metano	79
3.3. Análise via Equações de Potencial de Adsorção	80
4. Modelo de transferência de calor	84
4.1. Cenário 1: Leito adiabático	84
4.2. Cenário 2: Temperatura superficial externa conhecida e constante	88
4.3. Cenário 3: Superfície externa do leito troca calor por convecção natural	90
CAPÍTULO 5 Conclusões	93
CAPÍTULO 6 Sugestões para próximos trabalhos	95
CAPÍTULO 7 Referências bibliográficas	97

Dedico este trabalho aos meus pais (in memorian), minhas irmãs e meus sobrinhos.

#### AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Alicia Josefina Méndez Beca e Ramón Orlando Alvarez Chavez, pelo amor e carinho, e em especial pelo exemplo de vida e profissional que foram para mim.

Às minhas irmãs Glória Angélica Alvarez Méndez e Ximena de las Mercedez Alvarez Méndez pelo apoio incondicional que me deram durante toda esta jornada, em especial aos meus sobrinhos Juan Victor Alvarez Pinto, Pablo Miguel Alvarez Pinto e Javier Ignácio Alvarez Pinto.

Aos meus orientadores, Prof. Antonio Carlos Luz Lisbôa e Prof. Aparecido dos Reis Coutinho, sou grato pela orientação, e pela amizade e carinho a mim dedicados, sendo eles um dos principais responsáveis pela realização deste trabalho.

Aos colegas da UNIMEP, Carla Rombaldo, André Damiani, Rafael Razuk, Prof. Antônio Garrido Gallego, Prof. Marco A.S. Faria, e demais colegas do Laboratório de Materiais Carbonosos da UNIMEP que por muitas vezes ajudaram a realização deste trabalho.

À FAPESP, pelo apoio financeiro (Processo No 04/14948-7), à UNIMEP pelo apoio na realização dos experimentos, e à PETROBRAS pelo fornecimento da matéria prima.

xvi

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Participação no consumo mundial de gás natural – 2013 (ANP, 2014)	8
Figura 2-Tipos de isoterma de equilíbrio adsorção (GREGG e SING, 1982)	17
Figura 3- Curva característica para adsorção de benzeno em carvão ativado (SUZUKI, 1990)	23
Figura 4 - Distribuição de temperatura na direção radial do leito (SUZUKI, 1990)	44
Figura 5 - Fluxograma de blocos do processo usado para ativação química de coque de petróleo	52
Figura 6 - Fluxograma de blocos da etapa de Lavagem e Neutralização	53
Figura 7 – Modelo físico do tanque de adsorção	60
Figura 8 - Isotermas de adsorção/dessorção de N2 a 77 K para as amostras de carvão ativado de coque de pe e o carvão de referência Norit	tróleo 66
Figura 9 - Distribuição de tamanho de poros em função do diâmetro médio dos poros para as amostras de car ativado de coque de petróleo e o carvão de referência Norit	rvão 67
Figura 10 - Comparação entre as áreas BET e de microporos para as amostras de carvão ativado de coque de petróleo e o carvão de referência Norit	e 68
Figura 11 - Comparação entre volume de meso, super e microporos para as amostras de carvão ativado de co petróleo e o carvão de referência Norit	oque de 69
Figura 12 - Comparação entre fração volumétrica de meso, super e microporos para as amostras de carvão a de coque de petróleo e o carvão de referência Norit.	tivado 70
Figura 13 - Resultados comparativos das determinações das densidades das amostras de carvão ativado de biomassa	71
Figura 14 – Ajuste estatístico da área superficial específica BET em função da razão de impregnação e tempe de ativação.	ratura 73
Figura 15 - Diferenças relativas das propriedades adsortivas dos materiais adsorventes em relação ao carvão ativado da Norit	, 75
Figura 16 - Isotermas de adsorção de metano	77
Figura 17 - Isoterma de adsorção de metano a 20 °C	78
Figura 18 - Curvas características das isotermas de adsorção de metano. (a) Amostra CA01; (b) Amostra CA0 Amostra CA05; (d) Amostra CA07; (e) Amostra Norit	02; (c) 81
Figura 19 - Distribuição de tamanho de microporos dos carvões ativados para armazenamento de gás natural adsorvido	l 83
Figura 20 – Parfil de temperatura na direção radial em função do tempo de adsorção de metano em camão a	tivado

Figura 20 – Perfil de temperatura na direção radial em função do tempo de adsorção de metano em carvão ativado para condição de leito adiabático. Tempo total de 10 minutos. (a) Amostra CA01; (b) Amostra CA02; (c) Amostra CA05; (d) Amostra CA07; (e) Amostra Norit \_\_\_\_\_\_85

Figura 21 – Quantidade adsorvida de metano	na amostra CA05, na direção	radial em função do tempo de adsorção.
Tempo total de 10 minutos		

Figura 22 – Sensibilidade do parâmetro calor específico do sólido no perfil de temperatura em função do raio e	
tempo de adsorção na amostra CA05. Tempo total de 10 minutos	_ 87

Figura 23 – Sensibilidade do parâmetro condutividade térmica efetiva na direção radial no perfil de temperatura em função do raio e tempo de adsorção na amostra CA05. Tempo total de 10 minutos. \_\_\_\_\_\_ 88

Figura 24 – Perfil de temperatura na direção radial em função do tempo de adsorção de metano em carvão ativado para condição de superfície de temperatura constante e igual a 20 °C. Tempo total de 10 minutos. (a) Amostra CA01; (b) Amostra CA02; (c) Amostra CA05; (d) Amostra CA07; (e) Amostra Norit \_\_\_\_\_\_ 89

Figura 25 – Influência da temperatura da superfície no perfil de temperatura em função do raio e tempo de adsorção na amostra CA05. Tempo total de 10 minutos.

Figura 26 - Perfil de temperatura na direção radial em função do tempo de adsorção de metano em carvão ativado para condição de superfície trocando calor por convecção natural com ar ambiente a 25 °C. Tempo total de 10 minutos. (a) Amostra CA01; (b) Amostra CA02; (c) Amostra CA05; (d) Amostra CA07; (e) Amostra Norit \_\_\_\_\_91

90

Figura 27 – Efeito da temperatura do ar no perfil de temperatura em função do raio e tempo de adsorção no leito de carvão ativado de coque de petróleo (CA05). \_\_\_\_\_92

Figura 28 – Efeito do raio do cilindro no perfil de temperatura na direção radial em função do tempo de adsorção de metano em carvão ativado de coque de petróleo (CA05). \_\_\_\_\_\_92

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades típicas do gás natural (MOKHATAB et al, 2006)	6
Tabela 2 - Reservas provadas de gás natural, segundo regiões geográficas, países e blocos econômicos — 2005-2 (ANP, 2014)	2013 7
Tabela 3 - Área superficial, Volume de poros e diâmetro médio de poros para materiais adsorventes (SINGH et a 1996)	al., 34
Tabela 4 – Variáveis e níveis utilizados no planejamento experimental realizado	_ 56
Tabela 5 - Características porosas das amostras de carvão ativado de coque de petróleo e o carvão de referênc Norit	ia 68
Tabela 6 — Parâmetros do processo de ativação química e resposta área superficial específica dos carvões ativa produzidos	dos 72
Tabela 7 - Materiais adsorventes selecionados	74
Tabela 8 - Caracterização dos materiais adsorventes selecionados	74
Tabela 9 - Capacidades totais dos materiais adsorventes considerando um volume de armazenamento de 1 m <sup>3</sup> _	75
Tabela 10 - Parâmetros ajustados para a isoterma de adsorção do tipo virial	78
Tabela 11 – Quantidade adsorvida em excesso e calor de adsorção para pressão de 40 bar	79
Tabela 12 – Parâmetros da isoterma de Toth para dados de adsorção de metano	80
Tabela 13 - Valores de pressões de saturação para as três condições experimentais	80
Tabela 14 - Parâmetros ajustados para a equação de Dubinin-Stoeckli	82

# NOMENCLATURA

# Letras Latinas

$a_i$	-	Parâmetro independente da temperatura das relações de virial
$a_p$	-	Área de transferência de calor entre a partícula sólida e o fluido
As	-	Área da superfície do leito transversal ao fluxo de calor na direção radial
B <sub>1</sub>	-	Constante do modelo de transferência de calor
B <sub>2</sub>	-	Constante do modelo de transferência de calor
b <sub>i</sub>	-	Parâmetro independente da temperatura das relações de virial
$b_t$	-	Parâmetro de afinidade da equação da isoterma de Toth
С	-	Calor específico médio do leito empacotado ponderado pela fração de vazios
$C_{f}$	-	Concentração do fluido no leito empacotado
$Cp_f$	-	Calor específico da fase fluida
$Cp_s$	-	Calor específico da fase sólida
$Cp_w$	-	Calor específico da parede do tanque de armazenamento
$E_0$	-	Energia de adsorção característica
$e_W$	-	Espessura da parede do tanque de armazenamento
f	-	Fluxo molar da fase gasosa no topo do leito empacotado
G	-	Energia livre de Gibbs
Ĝ	-	Fluxo de massa que alimenta o leito adsorvente
h	-	Coeficiente de transferência de calor por convecção natural
$h_p$	-	Coeficiente de transferência de calor entre o fluido e as partículas
Η	-	Entalpia
k	-	Constante de proporcionalidade do modelo de Dubinin-Radushkevich
Κ	-	Constante característica da distribuição de tamanho de poros
$k_{e0}$	-	Condutividade térmica efetiva da fase sólida
k <sub>er</sub>	-	Condutividade térmica efetiva na direção radial no leito empacotado
k <sub>er,f</sub>	-	Condutividade térmica efetiva da fase fluida na direção r
k <sub>ez</sub>	-	Condutividade térmica efetiva na direção axial no leito empacotado
k <sub>ez,f</sub>	-	Condutividade térmica efetiva da fase fluida na direção z
L	-	Altura do leito empacotado
т	-	Coeficiente do modelo de Dubinin-Radushkevich
п	-	Parâmetro de heterogeneidade da equação da isoterma de Toth
Ν	-	Quantidade armazenada
$N_0$	-	Capacidade de adsorção do adsorvente da isoterma de Toth
n <sub>a</sub>	-	Quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio
N <sub>ads</sub>	-	Quantidade adsorvida

$n_e$	-	Quantidade adsorvida em excesso
Р	-	Pressão absoluta
$P_a$	-	Pressão de adsorção para isotéricas de adsorção
$P_C$	-	Pressão crítica
$P_0$	-	Pressão de saturação do vapor
$P_s$	-	Pressão de saturação do vapor do adsorbato líquido
Ż	-	Taxa molar requerida de carga de armazenamento
$Q_{ads}$	-	Calor de adsorção ou dessorção com base no volume do leito
$q_{ads}$	-	Quantidade adsorvida
$Q_{iso}$	-	Calor isostérico de adsorção
${\mathcal R}$	-	Constante universal dos gases.
R	-	Raio externo do leito empacotado
$\mathbb{R}$	-	Raio adimensional
r	-	Posição radial no leito empacotado
$r_o$	-	Raio do leito empacotado no tanque de armazenamento
S	-	Entropia
$S_{me}$	-	Área superficial dos mesoporos
Т	-	Temperatura absoluta
t	-	Tempo
$T_C$	-	Temperatura crítica
$T_f$	-	Temperatura da fase fluida
$t_f$	-	Tempo total do processo de adsorção
$T^{\infty}$	-	Temperatura do ambiente externo
$T_o$	-	Temperatura inicial do leito empacotado
$T_s$	-	Temperatura da fase sólida ou temperatura da superfície do leito empacotado
$V_m$	-	Volume molar do adsorbato
V <sub>meso</sub>	-	Volume de mesoporos (poros com dimensões entre 2 nm e 50 nm)
$V_{mic}$	-	Volume de microporos (poros com dimensões menores que 2 nm)
$V_p$	-	Volume total dos poros
$V_{smic}$	-	Volume de supermicroporos (poros com dimensões entre 0,6 nm e 2 nm)
V <sub>umic</sub>	-	Volume de ultramicroporos (poros com dimensões menores que 0,6 nm)
W	-	Volume de espaço de adsorção da superfície equipotencial <i>i</i>
$W_0$	-	Volume total de todos os microporos
W <sub>max</sub>	-	Volume de todo o espaço de adsorção das superfícies equipotenciais
<i>x</i> <sub>0</sub>	-	Metade da largura do microporo no ponto máximo da curva de distribuição
$X_m$	-	Quantidade de moles do filme adsorvido

# Letras Gregas

β	-	Coeficiente de afinidade
$\Delta H$	-	Calor de adsorção de superfície limpa
$\Delta T$	-	Diferença de temperatura do leito empacotado com relação à temperatura ambiente
ΔΘ	-	Diferença de temperatura entre a parede do tanque e o ambiente
δ	-	Variância característica da faixa de distribuição de tamanho de poros
Е	-	Potencial de adsorção nos modelos de adsorção potencial
$\epsilon_0$	-	Potencial de adsorção do vapor de referência (padrão)
E <sub>s</sub>	-	Fração de vazio do leito empacotado
$ ho_b$	-	Massa específica do leito empacotado
ρs	-	Massa Específica Real do sólido
$\rho_{\rm w}$	-	Massa específica da parede do tanque de armazenamento
τ	-	Tempo adimensional
θ	-	Temperatura adimensional

# Siglas

ANP	-	Agencia Nacional do Petróleo
ASA	-	Área Superficial Ativa
ASE	-	Área Superficial Específica
BDDT	-	Brunauer, Deming, Deming e Teller
BET	-	Brunauer, Emmett e Teller
CA	-	Carvão Ativado
CNTP	-	Condições Normais de Temperatura e Pressão
dTP	-	Distribuição de Tamanho de Poros
EIA	-	Energy Information Administration
GN	-	Gás Natural
GNA	-	Gás Natural Adsorvido
GNA	-	Gás Natural Comprimido
GNL	-	Gás Natural Liquefeito

# **CAPÍTULO 1**

## INTRODUÇÃO

Desde o início da década de 1980 a utilização de Gás Natural (GN) tem crescido consideravelmente, devido ao fato de que o GN apresenta custo de produção e comercialização inferiores aos combustíveis derivados do petróleo (gasolina, diesel e óleo combustível). Soma-se a isso o interesse na redução de emissão de poluentes na atmosfera, pois o GN possui combustão "mais limpa" quando comparado com combustíveis convencionais (gasolina, querosene e outros), apresentando menores índices de emissões de poluentes na atmosfera como, por exemplo: benzeno, com reduções de até 100%, compostos orgânicos voláteis (< 92%), dióxido de enxofre (<83%), monóxido de carbono (<40%), dióxido de carbono (<25%), óxidos nitrosos (<10%) e praticamente livre de particulados (MAKAL et al, 2012, LOZANO-CASTELLÓ, et al., 2002;).

O maior uso do GN é para combustão em aplicações estacionárias, tais como aquecimento de interiores. Para aplicações em processos dinâmicos, como, por exemplo veículos, o uso de GN é limitado, tendo-se em vista que a densidade energética é baixa devido a sua natureza gasosa.

Por ser constituído por uma mistura com grande parte de metano, alguns hidrocarbonetos leves e gases inertes, não é possível realizar a liquefação do GN em temperatura ambiente (CHANG e TALU, 1996). Devido ao seu baixo ponto crítico, necessita de tanques criogênicos para temperatura de 112 K em pressão de 0,1 MPa, além de processos de vaporização para sua utilização final, tornando o Gás Natural Liquefeito (GNL) não apropriado tecnicamente para aplicações em veículos automotores (SAÉZ e TOLEDO, 2009).

O Gás Natural Comprimido (GNC) tem sido uma solução de armazenamento utilizada mundialmente, em que o GN é armazenado em seu estado de fluido supercrítico em temperatura ambiente com pressões entre 20-25 MPa, possibilitando obter densidade energética máxima em torno de 230 vezes superior que a do GN nas CNTP, com densidade energética 75% inferior a da gasolina. Por outro lado, o GNC apresenta alguns inconvenientes, como: tanques de

1

armazenamento muito pesados devido à elevada espessura das paredes (para tanques de aço temse uma relação em torno de 1 kg de aço para cada litro de gás armazenado), a necessidade de processos com múltiplos estágios de compressão, pouco viáveis economicamente, além das questões de segurança relacionadas às elevadas pressões (WEGRZYN, GUREVICH, 1996). Além disso, um reservatório de gás inflamável a alta pressão possui um alto potencial de risco, envolvendo questões de segurança pessoal e de instalações (CAMPOS et al., 2004).

Recentemente pesquisas têm sido realizadas no sentido de empregar o GN em sua forma adsorvida (gás natural adsorvido - GNA) (SREŃSCEK-NAZZAL el al, 2013; POLICICCHIO et al, 2013; ZHANG et al, 2010; DAI et al, 2008; RHIDA et al, 2007a; PUPIER, et al, 2005). Este sistema tem recebido maior atenção, pois se tem observado que para pressões moderadas, em torno de 4,0 MPa, a capacidade de armazenamento de um tanque com adsorvente é muito superior a de um tanque vazio. Este aumento de capacidade está diretamente relacionado com a adsorção do gás natural nos microporos do material adsorvente, onde a fase adsorvida apresenta densidade inferior à da sua fase gasosa em equilíbrio. E por demandar pressões em torno de 1/5 da pressão utilizada para GNC, o GNA permite a utilização de reservatórios de armazenamento mais leves e seguros, com operação em um único estágio de compressão (RIOS et al, 2011; HIRATA et al, 2009; SANTOS et al, 2009; RHIDA et al, 2007c; BASUMATARY et al, 2005; SOUZA et al., 2004).

Para tornar viável esta tecnologia, o Departamento de Energia (DOE) dos Estados Unidos define metas de armazenamento para sistemas GNA. Em 2012, esta meta foi revisada e passou a ser de aproximadamente 700 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> (CNTP)/g de adsorvente (263 V/V). Para atingir esta meta utilizando carvões ativados torna-se necessário avançar no densenvolvimento de materiais carbonosos avançado com menor limitação na distribuição de poros, volume e área de poros acessíveis aos gás e possibilidade de funcionalização da superfície (MAKAL et al, 2012). Os desafios estão em desenvolvimento de materiais de elevada área de superfície e com facilidade de peletização (PRAJWAL e AYAPA, 2014).

Além disso, os efeitos térmicos no leito adsorvente ainda são problemas a serem solucionados devido às propriedades térmicas dos adsorventes (capacidade calorífica e condutividade térmica) apresentarem valores que não potencializam a transferência de calor, causando aumentos ou reduções de temperatura significativas nas etapas de carga e descarga, respectivamente. Alterações nestas propriedades dos materiais com objetivo de aumentar a

transferência de calor podem causar redução na capacidade de adsorção e/ou aumento na resistência à difusão no sistema poroso (RAHMAN et al, 2011).

Tendo em vista estes desafios, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a potencialidade de produzir materiais carbonosos ativados avançados, à partir de subprodutos e/ou resíduos industriais, com características adequadas para sua aplicação em sistemas de armazenamento de gás natural. Para avaliar a capacidade de adsorção de metano dos materiais produzidos, medidas de adsorção de metano em pressões moderadas em diferentes temperaturas foram realizadas, com objetivo de determinar os parâmetros de adsorção, tais como parâmetros de afinidade e calor de adsorção. Estes parâmetros foram utilizados na avaliação dos efeitos térmicos por meio de modelo da transferência de calor em leito adsorvente construído para prever o comportamento térmico do leito em função das características dos materiais e parâmetros de adsorção.

# **CAPÍTULO 2**

### **REVISÃO DA LITERATURA**

### 1. Gás Natural

#### 1.1. Características

O gás natural é uma mistura formada por hidrocarbonetos de baixa massa molar que se encontram no estado gasoso à temperatura ambiente. É extraído de depósitos naturais, muitas vezes encontrado juntamente com o petróleo. É formado principalmente por metano (no mínimo 68% de volume), mas inclui outros gases como etano, propano e butano. É inflamável e por razão de segurança é adicionado t-butil mercaptana para odorização, uma vez que quando puro é inodoro e incolor. O gás natural pode ser empregado como combustível, inclusive para abastecer veículos, e como fonte de hidrocarbonetos para a indústria química (CETESB, 2010).

Pode ser considerado uma subcategoria do petróleo de ocorrência natural, composta de uma mistura complexa de hidrocarbonetos, com quantidades de componentes inorgânicos (COSTA, 2010). A composição típica de gás natural indica o metano como principal componente da mistura. Os componentes inorgânicos, tais como nitrogênio, dióxido de carbono e compostos sulfídricos, não são desejáveis, pois não são combustíveis e causam corrosão e outros problemas nos sistemas de produção e de processamento de gás. Dependendo da composição e especialmente do conteúdo inorgânico, o valor do poder calorífico varia de 38 GJ/kg a 50 GJ/kg (MOKHATAB et al, 2006). A Tabela 1 contém as propriedades típicas de gás natural.

5

Tubeta 1 - 1 Topriedades típicas do gas natural (MORITATAB et al, 200				
Propriedade	Valor			
Massa molar [kg/kmol]	17 - 20			
Teor de carbono [% massa]	73,3			
Teor de hidrogênio [% massa]	23,9			
Teor de oxigênio [% massa]	0,4			
Razão entre átomos de H/C	3,0-4,0			
Densidade relativa a 15 °C	0,72 - 0,81			
Temperatura de ebulição normal [°C]	-162			
Temperatura de autoignição [°C]	540 - 560			
Razão estequiométrica ar/combustível [kg/kg]	17,2			
Limite de flamabilidade [% volume]	0,7-2,1			
Concentração de metano [% volume]	80 - 99			
Concentração de etano [% volume]	2,7-4,6			
Concentração de nitrogênio [% volume]	0,1 – 15			
Concentração de dióxido de carbono [% volume]	1-5			
Concentração de enxofre [ppm]	< 5			
Formação específica de CO <sub>2</sub> [g/MJ]	38 - 50			

Tabela 1 - Propriedades típicas do gás natural (MOKHATAB et al, 2006)

#### 1.2. Ocorrência e consumo

A ocorrência do gás natural pode ser em diversas formações geológicas. O gás natural encontrado em poços de petróleo pode ser denominado como gás associado ou não associado. Esta classificação diz respeito a existência ou não de petróleo cru no reservatório. Quando o gás está dissolvido no óleo crú ou em contato com ele, recebe a denominação de gás associado, ou seja, a produção de gás ocorre associada à produção de petróleo. Porém, em reservatórios onde há gás natural mas a quantidade de óleo crú é mínima, que não permite a produção de petróleo pelo poço, o gás produzido recebe a denominação de gás não associado (MOKHATAB et al, 2006).

Outras formações geológicas nas quais se pode encontrar gás natural são os arenitos de baixa permeabilidade (*tight sands*) onde o gás encontra-se retido na porosidade da areia. O gás presente em folhelhos (*tight shale*) encontra-se retido nos espaços vazios entre as camadas de rocha (folhelho) sendo liberados após a quebra das camadas no processo de extração da rocha. Hidratos de gás, é uma formação geológica que se assemelha a neve sólida onde as moléculas de água formam uma estrutura porosa cristalina que aprisiona as moléculas de gás nas suas cavidades (COSTA, 2010; MOKHATAB et al, 2006).

Segundo a Agencia Nacional do Petróleo - ANP (2014), em 2013, as reservas comprovadas de gás natural na América Central e do Sul representam 4,1% das reservas mundiais, que equivalem a 7,67 trilhões de metros cúbicos de gás. As reservas brasileiras contribuem com aproxidamente 6% do total da região. Pode-se observar pela Tabela 2 que o Brasil, em termos de reservas de gás

natural, fica somente atrás da Venezuela, que tem aproximadamente 73% das reservas comprovadas.

Regiões geográficas, países e	ões geográficas, países e Reservas provadas de gás natural (trilhões m <sup>3</sup> )								
blocos econômicos	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Total	156,93	157,79	161,14	169,35	169,05	176,25	185,61	185,31	185,70
Américas Central e do Sul	6,85	7,24	7,36	7,42	7,04	7,53	7,54	7,69	7,67
Argentina	0,44	0,45	0,44	0,40	0,38	0,36	0,33	0,32	0,32
Bolívia	0,76	0,74	0,71	0,71	0,28	0,28	0,28	0,32	0,32
Brasil	0,30	0,34	0,36	0,36	0,36	0,42	0,45	0,45	0,45
Colômbia	0,11	0,12	0,12	0,12	0,13	0,15	0,15	0,16	0,16
Peru	0,33	0,33	0,33	0,34	0,34	0,35	0,36	0,44	0,44
Trinidad e Tobago	0,53	0,48	0,48	0,44	0,41	0,38	0,38	0,38	0,35
Venezuela	4,31	4,71	4,84	4,98	5,07	5,52	5,53	5,56	5,57
Outros	0,07	0,06	0,07	0,07	0,07	0,06	0,06	0,07	0,06

Tabela 2 - Reservas provadas de gás natural, segundo regiões geográficas, países e blocos econômicos – 2005-2013 (ANP, 2014)

A Figura 1 apresenta dados de 2013 sobre a participação de países selecionados no consumo mundial de gás natural. Observa-se que o Brasil participa com 1,1% do consumo de gás natural mundial, o equivalente a 36,8 bilhões de metros cúbicos por ano. Estados Unidos e Rússia são os dois maiores países consumidores, com 741,4 bilhões de metros cúbicos e 415 milhões de metros cúbicos, respectivamente.

Segundo o Energy Information Administration – EIA (2014), o consumo de gás natural deverá ter um aumento de 1,5% por ano até 2040, com consumo atingindo 5,2 trilhões de metros cúbicos em 2040, sendo que somente o setor industrial e o de geração de energia elétrica serão responsáveis por 77% desse aumento previsto até 2040.

Segundo o Ministério de Minas e Energia do Brasil, em 2013 o GN apresentou aproximadamente 12% da oferta interna de energia, com aumento em torno de 16% de 2012 para 2013 (EPE, 2014). Esse aumento no consumo pelo setor industrial e o de geração de energia elétrica se deve ao fato do gás natural ser um combustível gasoso ambientalmente atrativo, principalmente em países onde governos tem implementado políticas de redução de gases de efeito estufa, pois apresenta baixa emissão de carbono, quando comparado ao óleo ou carvão mineral (EIA, 2014). Para o setor de geração de energia elétrica, o gás natural apresenta forte atrativo devido à sua alta eficiência e aos seus produtos de combustão serem menos poluentes que o de outras fontes energéticas, tais como óleo e outros derivados de petróleo (CIPOLATO, 2008).

7



Figura 1 - Participação no consumo mundial de gás natural – 2013 (ANP, 2014)

#### 1.3. Transporte, armazenamento e utilização

Em função da baixa energia contida no gás nas condições de temperatura e pressão padrão, e devido ao alto custo de operações de aumento da densidade energética, tais como compressão e liquefação, o uso de gasodutos para transporte é a alternativa mais viável, tornando-se uma necessidade em campos de exploração de gás em terra (*onshore*). Assim, redes de transporte de gás representam 60% de todas as linhas de distribuição no mundo (COSTA, 2010).

Em termos de armazenamento os dois métodos mais comuns utilizados são a liquefação à baixa temperatura e a compressão a 200-300 bar em temperatura ambiente. A densidade energética do gás natural liquefeito (GNL) a -161,5 °C é de 22,2 kJ.m<sup>-3</sup>, atingindo 64% da densidade energética da gasolina (34,3 kJ.m<sup>-3</sup>), mas requer armazenamento em vasos criogênicos de alto custo além de sofrer com perda devido à evaporação do GNL. O gás natural comprimido (GNC) requer a utilização de tanques de armazenamento cilíndricos de paredes grossa e pesadas e múltiplos estágios de compressão para atingir densidades energéticas razoáveis em torno de 9,2 kJ.m<sup>-3</sup>, equivalentes a somente 27% da densidade energética da gasolina. Apesar dos esforços em melhorar os cilíndros e compressores, as quantidades armazenamadas de gás natural em um GNC fornecem

uma baixa autonomia para automóveis de passageiro de pequeno porte. O uso de pressões superiores às utilizadas em GNC apresenta restrições associadas à segurança do veículo e passageiros (MAKAL et al, 2012).

A utilização do gás natural pelos diversos setores industriais e domésticos é limitado pela existência de uma rede de distribuição de gás (gasodutos e tanques de armazenamento) e pela distância entre o ponto de uso e fonte de suprimento. Portanto a utilização do gás natural por um determinado setor encontra-se vinculada a um processo de desenvolvimento da infra-estrutura principal, que geralmente está associada a utilização em volumes elevados. À partir desta infra-estrutura principal a diversificação do uso do gás pode ser iniciada e acelerada em direção à utilização gradual de unidades de menor porte, por meio do aumento de ramificações na rede de distribuição (MOKHATAB et al, 2006).

Segundo COSTA (2010) os principais setores do gás, na ordem em que apresentam maior freqüência de desenvolvimento das redes de suprimento são:

- <u>Auto-consumo do setor de energia</u>: corresponde essencialmente às necessidades internas da indústria de óleo e gás;
- <u>Geração de energia</u>: o aumento neste mercado se deve às limitações ambientais, e também ao desenvolvimento de tecnologias de co-geração (eletricidade e calor), e plantas de energia de ciclo combinado que oferece eficiência, investimentos e custos operacionais altamente atrativos.
- 3. <u>Indústria</u>: é um setor chave do uso do gás natural, devido ao volume e estabilidade de consumo através do ano.
- 4. <u>Petroquímica</u>: as frações mais pesadas do gás natural e o metano abrem possibilidade de uso pela indústria petroquímica, além das possibilidades do seu uso como matériaprima para produção de amônia (fertilizantes) e metanol.
- 5. <u>Setores Residencial e Comercial</u>: é o mais avançado estágio de diversificação do uso do gás natural, porém é o que mais requer infra-estrutura pois apresenta menor consumo, variações sazonais e dispersão geográfica. Em países quentes o volume de consumo é baixo, o que limita o prospecto deste setor em países em desenvolvimento. Por outro lado, na maioria dos países industrializados de clima mais frio apresenta uma margem de penetração maior pois trata-se de um produto limpo, que não requer

armazenamento, manutenção reduzida, e oferece flexibilidade do uso e alta eficiência energética das instalações.

### 2. Armazenamento de Gás Natural Adsorvido

Segundo VASILIEV e colaboradores (2000), carros equipados com sistemas de armazenamento de GNA poderão apresentar diversas vantagens quando comparados com carros movidos a combustíveis líquidos, dentre elas: tempo de utilização do automóvel é estendido em 1,5 vez; o tempo de serviço do óleo é aumentado de 1,5 a 2 vezes; o período de serviço do sistema de ignição é ampliado em 40%; redução de ruído do motor a níveis de 7-9 dB; as concentrações de  $(CO)_n$  são reduzidas de 4 a 6 vezes, e a concentração de  $(NO)_x$  de 1,3 a 1,9 vezes.

A capacidade de armazenamento de gás natural de um adsorvente normalmente é expressa em termos de volume entregue (*delivery*) de gás natural por unidade de volume contendo o adsorvente, medido em condições padrões (P = 0,101 MPa, T = 273 K) (PUPIER et al., 2005; RHIDA et al, 2007b), denominado como relação (v/v), que também pode ser considerada uma relação entre o volume ocupado pelo gás na condição normal e o volume geométrico ocupado por este nas condições de armazenamento. Para ser um sistema comercialmente atrativo, o Departamento de Energia dos EUA estabeleceu como meta que o sistema deve apresentar valores de 150 (v/v) sob reais condições de operações, recentemente revisadas para 263 (v/v), para aplicações automotivas nos EUA (PRAJWAL e AYAPPA, 2014; CAMPOS et al., 2004; RIOS et al, 2011).

Numerosos aspectos ocorrem em armazenamento de GN que afetam sua performance, e desta forma, sua viabilidade. A primeira é a natureza do sólido microporoso, sendo que a estrutura microporosa do carvão ativado (CA) define a capacidade de adsorção por unidade de massa de adsorvente. A segunda é o empacotamento do adsorvente que define a capacidade por unidade de volume, onde o adensamento se faz necessário para alcançar os requeridos 263 (V/V) entregues pelo sistema. Para ser realmente efetivo, o procedimento de adensamento deve ter um compromisso entre a elevada capacidade volumétrica e elevadas propriedades de transferência de calor e massa (POLICICCHIO et al, 2013; SREŃSCEK-NAZZAL et al, 2013; ZHANG et al, 2010).

MATRANGA e colaboradores (1992), por meio de simulações moleculares, mencionam que a máxima capacidade de armazenamento teórica prevista é de 209 (v/v) para carvões monolíticos e 146 (v/v) para carvões peletizados, contra 240 (v/v) obtidos por sistema GNC. Vale ressaltar que foi este trabalho de simulação que definiu a meta inicial utilizada pelo Departamento de Energia Norte Americano. As simulações realizadas pelos autores do trabalho empregaram parâmetros de sólidos adsorventes comerciais disponíveis até 1992, ou seja, os limites impostos pelos autores de capacidade teórica não levam em conta os avanços relativos à produção de materiais carbonosos ativados de elevada área de superfície e volume de poros.

Vários estudos têm sido realizados com o objetivo de identificar características desejáveis em um material adsorvente para ser empregado no armazenamento de GN, indicando que o material adsorvente adequado necessita de elevada capacidade de adsorção, de elevadas taxas de adsorção/dessorção, estrutura essencialmente microporosa, boas propriedades de transferência de massa e baixa hidrofobicidade. Além disso, com o objetivo de minimizar as variações térmicas do tanque decorrentes dos processos de adsorção/dessorção, é desejável elevada densidade de empacotamento para estes materiais, assim como baixos calores de adsorção e alto calor específico. Estes devem apresentar custo reduzido, de maneira a viabilizar sua utilização em veículos automotores. Os CA têm-se mostrado como bom elemento adsorvente, com elevadas densidades energéticas de GNA e elevada capacidade de armazenamento (MAHBOUB et al, 2012; GUAN et al, 2011; GARCIA-BLANCO et al, 2010; TABLIABUE et al, 2009; DAI et al, 2008; ALMANSA et al, 2004; COUTINHO et al, 2004; MOLINA-SABIO et al, 2003; INOMATA et al, 2002; BILOÉ et al, 2001; MacDONALD e QUIN, 1998; ALCAÑIZ-MONGE et al, 1997; SIRCAR et al, 1996).

No entanto, como lidar efetivamente com os resultados dos efeitos térmicos do calor de adsorção tanto nos processos de carga quanto de descarga em GNA ainda é um gargalo para o desenvolvimento da tecnologia GNA veicular. De maneira geral, quando o GNA é liberado do sistema de armazenamento, o leito adsorvente será resfriado, pois a dessorção é um processo endotérmico e quantias consideráveis de gás serão retidas no sistema ao longo da queda de pressão em comparação com a operação em condição isotérmica. Para aplicações veiculares, a performance da descarga de GNA deve receber mais atenção já que a quantia liberada é requerida diretamente pela necessidade de potência do motor, portanto o tempo de descarga não pode ser amplamente variado para moderar o impacto do resfriamento durante a descarga (RAHMAN et al, 2011; RHIDA et al, 2007a).

Vários problemas afetam o sucesso da tecnologia GNA. Um deles é a perda de capacidade devido à quantidade residual de GN deixada após a redução da pressão, que pode ser de até 30% da quantia armazenada, nas condições de armazenamento. Esta é uma consequência do tipo de adsorção que ocorre no adsorvente e da impossibilidade de diminuir a pressão de armazenamento para níveis abaixo da atmosférica. Outro problema é o gerenciamento dos efeitos térmicos, relacionados com os calores de adsorção, que podem afetar adversamente o armazenamento do GNA. Se o calor de adsorção liberado durante a carga não for removido do sistema de armazenamento, menor quantidade de metano será adsorvido na medida em que calor do substrato aumenta. Se o calor de adsorção não for fornecido durante a descarga, a temperatura do leito cairá, aumentando a quantia residual de GN que permanecerá armazenada após a redução de pressão, resultando em efeito negativo na capacidade de armazenamento do leito de até 25%. Ainda outro problema é a contaminação gradual do adsorvente com hidrocarbonetos pesados e vapor d'água presentes no gás natural. Se estes forem permitidos a entrar no sistema de armazenamento, podem ser adsorvidos preferencialmente, em níveis elevados de equilíbrio residual, e diminuir a capacidade de armazenamento. No entanto, a presença de impurezas não é sempre prejudicial; capacidades de armazenamento bruto podem até ser aumentadas com a introdução nos reservatórios de aditivos adequadamente escolhidos (SANTOS, 2009; NAJIBI et al, 2008; PERRIN et al, 2004).

Desempenho em níveis requeridos para viabilidade comercial de sistemas de armazenamento têm sido obtidos sob condições isotérmicas; no entanto, armazenamento de GNA não ocorre de maneira isotérmica, devido ao efeito pronunciado do calor de adsorção na capacidade de armazenamento. Alguns estudos mostram que o problema pode ser contornado por meio do resfriamento do gás antes de entrar no reservatório. Porém, os efeitos da resistência difusionais nas cargas dinâmicas devem ser melhor pesquisados com o objetivo de reduzir os espaços vazios. Por exemplo, se o carvão adsorvente for empacotado como um monolito de alta densidade, uma resistência adicional ao fluxo de gás é introduzida e aumentará ainda mais o tempo de carga do sistema (POLICICCHIO et al, 2013; SÁEZ e TOLEDO, 2009; RHIDHA et al, 2007; BARBOSA MOTA et al., 1997).

Os efeitos térmicos estão intimamente ligados com as propriedades de transferência de calor do leito adsorvente assim como as trocas de calor pelas paredes do vaso de armazenamento. Estudos têm mostrado que a capacidade de armazenamento de metano total é reduzida em 35%
quando o tanque de armazenamento é carregado sob condições adiabáticas, com quedas de temperatura correspondente a 70 °C. Somado a isto, a taxa de carga e descarga influencia fortemente os efeitos exotérmicos e endotérmicos, e o adensamento do leito adsorvente cria limitações de transferência de massa. Consequentemente, a performance e, portanto a viabilidade do sistema GNA depende das características microporosas do adsorvente assim como das suas propriedades de transferência de calor e massa (SAHOO et al, 2014; RIOS et al, 2011; SILVA e SPHAIER, 2010; BILOÉ et al., 2002).

Por meio de modelagens computacionais de um leito adsorvente para armazenamento de gás natural foi verificado que a região central é a que sofre as mais severas flutuações de temperaturas durante a descarga de GNA, sendo necessário adicionar calor nesta região para limitar os efeitos térmicos. A introdução de uma fonte energética na região central do leito pode mitigar de maneira significativa a flutuação de temperatura, podendo reduzir a queda de temperatura de 37 °C para 3,2 °C e acelerar o processo de descarga em cerca de 60 vezes (SAHOO et al, 2014; SAHOO et al, 2011; SAÉZ e TOLEDO, 2009; YANG et al, 2005).

Estudos com objetivo de definir os melhores parâmetros de um CA para ser utilizado em sistemas de armazenamento de gás natural, e verificar a sensibilidade de um sistema de armazenamento por GNA às limitações de transferência de calor e massa, concluíram que a capacidade de armazenamento de metano no processo de carga é sensível às limitações de transferência de calor, onde à medida que a variação de temperatura aumenta de 0 °C para 80 °C, as perdas na capacidade alcançam 50%.

Por outro lado, a capacidade de armazenamento de metano é pouco sensível às limitações de transferência de massa. Se a queda de pressão aumenta continuamente de 0 a 1 MPa, a capacidade de armazenamento de metano diminui lentamente. Com isto, na etapa de carga do sistema a transferência de calor é mais limitante do que a transferência de massa, independentemente do tipo de CA utilizado. O processo de descarga, ao contrário do processo de carga, possui a capacidade de armazenamento de metano sensível às limitações de transferência de massa; por exemplo, aumentando a diferença de pressão de 0 para 1 MPa, ocasiona uma diminuição na quantia de metano descarregada, alcançando níveis de 46,5% contra 18% da etapa de carga (LUO et al, 2014; PRAJWAL e AYAPPA, 2014; MAKAL et al, 2012; CONTRERAS et al, 2009; SUN et al, 2009; BILOÉ et al, 2002).

Portanto a performance do vaso de GNA está relacionada às propriedades microporosas dos adsorventes, quanto às propriedades globais de transferência de calor e massa. O CA a ser utilizado em sistemas de armazenamento GNA deve possuir elevado volume de microporos (caracterizada por apresentar isoterma de adsorção tipo I), e com estreita microporosidade com tamanhos médios de poros de 2,0 nm (GARCIA-BLANCO et al, 2010).

Além disso, o CA deve ter elevada condutividade térmica para minimizar os efeitos térmicos na etapa de carga e ser altamente permeável. Pela mesma razão deve ser suficientemente condutor térmico para a etapa de descarga (CONTRERAS et al, 2009; BILOÉ et al., 2002).

# 3. Adsorção

Segundo a definição da IUPAC (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 em uma camada interfacial. No caso de uma interface gás-sólido, as moléculas do gás são atraídas para a zona interfacial como consequência de forças atrativas exercidas pela superfície.

As forças intermoleculares podem ser divididas em dois grupos, conforme a sua natureza:

- 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 atraír 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 ( $\Delta H$ ) terá que ser menor do que zero para satisfazer a primeira e segunda lei termodinâmica, tornando a adsorção um processo exotérmico (KYLE, 1999). Assim, 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).

## 3.1. 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 deve-se relacionar  $n_a$ , quantidade de substância adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente (mol.g<sup>-1</sup>), com  $P \in T$ ,  $n_a = f(P; T)$  para o que temos três alternativas:

1. Para temperatura constante resulta em uma isoterma de adsorção,  $n_a = f(P)$  (ou quando a temperatura é inferior à temperatura crítica, na = f(P/Po) em que Po é a

pressão de saturação do vapor). Esta é a forma usual de representar o equilíbrio de adsorção;

- 2. Para pressão constante obtém-se uma isobárica  $n_a = f(T)$ ;
- 3. Para uma quantidade adsorvida constante, obtém-se uma isotérica de adsorção, onde a pressão de adsorção é função da temperatura,  $P_a = f(T)$ . As quantidades adsorvidas podem também ser expressas em massa, ou em volume de gás nas condições normais de pressão e temperatura.

### 3.2. Classificação das isotermas de adsorção

O exame de numerosos resultados experimentais permitiu classificar as isotermas de equilíbrio de adsorção em seis tipos característicos, representados na Figura 2. A classificação foi originalmente proposta por Brunauer, Deming, Deming e Teller (BDDT) e incluía apenas os tipos I - V. Nesta classificação observa-se 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, de modo que uma simples observação de isotermas experimentais permite obter algumas informações sobre a textura porosa do material.

As isotermas do tipo I são caracterizadas pela existência de um patamar, que se inicia a partir de pressões relativas baixas, e correspondem ao mecanismo de adsorção em microporos e são características de sólidos microporosos 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 adsorvida nos centros ativos.

As isotermas dos tipos II e III são características da adsorção em multicamadas, que podem ocorrer em sólidos não porosos, sendo que a adsorção ocorre na superfície externa das partículas do material. Também pode ocorrer em sólidos macroporosos ou ainda em materiais com mesoporos de geometria tal que a condensação possa ocorrer à pressão de saturação (caso dos mesoporos em forma de fenda entre placas paralelas) (IUPAC, 1985). O ponto B indicado nas isotermas do tipo II e IV é indicação do ponto de inflexão na isotermas de adsorção. Esta mudança no comportamento ocorre devido à saturação dos microporos presentes no material e início da adsorção em múltiplas camadas. Portanto, a presença do ponto de inflexão B nas isotermas de adsorção de materiais

porosos indicam a presença de micro e mesoporos na sua estrutura. A inclinação da isoterma após o ponto B está relacionado com a área superficial e número de camadas adsorvidas antes do início da condensação capilar.

As isotermas dos tipos IV e V, que apresentam um patamar definido para altas pressões relativas, 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,  $n_{sat,a}$ , lida no patamar, em volume de líquido, sendo 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).



Figura 2-Tipos de isoterma de equilíbrio adsorção (GREGG e SING, 1982).

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

As isotermas dos tipos III e V são pouco frequentes e são características de interações gássólido fracas (Ex.: adsorção de H<sub>2</sub>O ou alcanos em polímeros).

O fenômeno de histerese, ilustrado na Figura 2 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.

## 3.3. 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 na aplicação da Fisissorção (adsorção física) para determinação de área superficial e distribuição de tamanho de poros de catalisadores, adsorventes industriais, recheios e outros materiais. A técnica mais empregada usa o nitrogênio a 77 K como 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 (GREGG e SING, 1982).

Vários procedimentos foram desenvolvidos para a determinação de gás adsorvido. Por exemplo, métodos volumétricos são normalmente utilizados em isotermas de nitrogênio ou criptônio em temperaturas próximas a 77 K, es técnicas gravimétricas são especialmente empregadas para estudos de adsorção de vapores em temperaturas ambientes ou próximas (LOWELL e SHIELDS, 1991).

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, que promovem a medida de adsorção em condições de "quase equilíbrio". Antes da determinação de isoterma, é comum a remoção de todo fisisorbido, tais como água e contaminantes em geral (DO, 1998).

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, usa-se degaseificação à uma pressão residual de aproximadamente 0,01 Pa. 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 em temperaturas próximas a 150 °C enquanto que carvões microporosos e zeólitas necessitam de temperaturas maiores (aproximadamente 300 °C) (KELLER e STAUDT, 2005).

## 3.4. Modelo de adsorção isotérmica de Toth

As isotermas de adsorção de equilíbrio de Toth permite ajustar dados experimentais que apresentam desvios em relação à isoterma de Langmuir. A isoterma de Toth pode ser descrita em função da pressão pela Equação 1.

$$N_{ads} = \frac{N_0 b_t P}{\left[1 + (b_t P)^n\right]^{\frac{1}{n}}}$$

Equação 1

em que  $N_{ads}$  é a quantidade adsorvida,  $N_0$  é a capacidade de adsorção,  $b_t$  é um parâmetro de afinidade, P é a pressão e n é um parâmetro de heterogeneidade que indica o desvio em relação ao comportamento de Langmuir.

O coeficiente de afinidade possui uma dependência com a temperatura do tipo Arrhenius, que pode ser representado matematicamente como

$$b_t = b_{t0} e^{-\Delta H/RT}$$

Equação 2

Onde  $\Delta H$  representa o calor de adsorção na situação em que a superfície encontra-se completamente limpa (RUTHERFORD et al, 2003).

A equação de Toth é um modelo considerado relativamente simples e útil para a interpolação de dados de engenharia química (BOTANI e TASCÓN, 2008), que pode ser empregado para descrever sistemas onde adsorção ocorre principalmente devido à afinidade do adsorbato com a superfície e não devido à compressão do adsorbato no volume ao redor dos sítios ativos. DO (1998), recomenda a equação de Toth como a primeira escolha para ajuste de dados de diversos adsorbatos, tais como hidrocarbonetos, óxidos de carbono, sulfeto de hidrogênio, álcoois em carvão ativado e zeólitas, pois apesar de ser um modelo simples apresenta correto comportamento em pressões baixas e elevadas.

## 3.5. Teoria de Potencial de Adsorção

A teoria de potencial de adsorção inicialmente postulada em 1914 por Polanyi e posteriormente modificada por Dubinin para a adsorção em adsorventes microporosos é aceita como correta e de melhor resultado, comparada com as demais teorias. Sua longa vida se deve fundamentalmente ao seu caráter essencialmente termodinâmico (DUBININ, 1965).

Esta teoria está baseada na ideia de que na superfície de um sólido adsorvente, as moléculas adsorvidas do gás ou vapor são comprimidas por forças de atração que agem perpendicularmente à superfície do adsorvente. Estas forças que seguram as moléculas na superfície decaem na medida em que se distanciam da superfície. As forças de atração em qualquer ponto no filme adsorvido podem ser convenientemente medidas pelo potencial de adsorção, definido como o trabalho realizado pelas forças de adsorção ao atrair as moléculas da fase gasosa até o ponto.

Para uma superfície ideal e energeticamente homogênea, todos os pontos equidistantes a partir da superfície terão o mesmo potencial e portanto, formam um plano potencial. Os valores de potencial de adsorção e dos planos paralelos equipotenciais diminuem à medida em que a distância da superfície aumenta e tende a zero na distância máxima. Cada superfície equipotencial do adsorvente tem ao seu redor um volume *W*. O volume máximo encontra-se entre a superfície do adsorvente e o plano equipotencial no qual o potencial diminui tendendo a zero. Portanto, o volume envolvido entre a superfície do adsorvente e as superfícies equipotenciais  $\varepsilon = \varepsilon_1; \varepsilon_2; \varepsilon_3; ...; \varepsilon_0$  são  $W_1; W_2; W_3 ... W_{max}$ . A quantidade  $W_{max}$  representa o volume de toda a adsorção espacial. A medida que *W* aumenta de zero para o valor máximo,  $\varepsilon$  diminui do seu valor máximo na superfície do adsorvente para valor de zero na camada adsorvida mais distante. O processo de formação do filme adsorvido pode, portanto, ser representado por uma relação entre  $\varepsilon \in W$ , em foma de uma função distribuição (STOECKLI et al, 1982), representada por:

$$\varepsilon = f(W)$$

Equação 3

O postulado fundamental da teoria potencial consiste em considerar que o potencial de adsorção é independente da temperatura, ou seja:

$$\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)_W = 0$$

Equação 4

Assim sendo, a curva  $\varepsilon = f(W)$  deve ser uma independente da temperatura para um dado gás. Como esta curva caracteriza um dado sistema adsorbato-adsorvente, é chamado curva característica de adsorção para um dado adsorvente. A curva característica é a mesma para todas as temperaturas e, portanto, uma característica única para um dado sistema adsorvente/adsorbato.

A medida que o adsorbato é comprimido no campo do potencial de adsorção, sua densidade não pode ser a mesma ao longo de todo o espaço de adsorção, mas aumenta desde a superfície equipotencial limitante de potencial zero até a superfície do adsorvente onde o potencial de adsorção tem valor máximo. Desta forma, o potencial de adsorção consiste no trabalho isotérmico requerido para comprimir um mol de vapor desde sua pressão de vapor no equilíbrio  $P_1$  (fase gasosa) até a pressão de vapor  $P_2$  do adsorbato comprimido em uma dada superfície equipotencial. Para uma temperatura constante T, o potencial de adsorção pode ser expresso como:

$$\varepsilon_1 = -\Delta G = RT ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

Equação 5

O estado do adsorbato comprimido no espaço de adsorção depende da temperatura. Devido a essa situação, Polanyi fez a seguinte distinção para os seguintes casos, em relação à temperatura crítica do adsorbato ( $T_c$ ):

- 1. Muito abaixo de T<sub>c</sub>: Filme adsorvido em estado líquido
- 2. Pouco abaixo de T<sub>c</sub>: Filme adsorvido em estado líquido e gás comprimido
- 3. Acima de T<sub>c</sub>: Filme adsorvido em estado de gás comprimido

Quando a temperatura é menor que a temperatura crítica do adsorbato, a densidade de quase todo o vapor adsorvido pode ser considerada como igual a densidade do adsorbato líquido, ou seja, todo o adsorbato no espaço de adsorção está completamente liquefeito.

Quando a temperatura é pouco menor que a temperatura crítica, a densidade de parte do adsorbato que se encontra entre a superfície equipotencial de maior valor e aquela que é a mais comprimida pode ser assumida como tendo densidade igual à do adsorbato líquido na mesma temperatura. Depois da superfície equipotencial onde o potencial de adsorção  $\varepsilon$  é menor que o necessário para comprimir os vapores para a pressão de vapor de equilíbrio naquela temperatura, o adsorbato se encontra como gás comprimido. A densidade do vapor do adsorbato que se encontra como gás comprimido diminui com o aumento da distância da superfície do adsorvente, até que na

interface com o espaço de adsorção, a densidade se reduz à densidade do adsorbato no meio externo ao espaço, ou seja, da fase gasosa.

Quando a temperatura está acima da temperatura crítica, o adsorbato não pode ser convertido em estado liquefeito, portanto o espaço de adsorção contém somente gás comprimido, e a densidade desta fase diminui desde a superfície do adsorvente até a interface do espaço de adsorção com o meio externo.

Dentre estes três casos, a primeira situação é a de maior significado prático e pode ser facilmente avaliado pelo fato que em temperaturas suficientemente abaixo da temperatura crítica, o gás adsorvido e o vapor podem ser considerados como completamente liquefeito. Se além disso, com a consideração de que o líquido é incompressível e que o vapor na fase gasosa se comporta de modo ideal, a Equação 5 pode ser expressa para o potencial de adsorção da seguinte forma:

$$\varepsilon = RTln\left(\frac{P_s}{P}\right)$$

Equação 6

Onde  $P_s$  é a pressão de saturação do vapor do adsorbato líquido abaixo da temperatura crítica, e P é a pressão de equilíbrio do vapor, de forma que o potencial de adsorção abaixo da temperatura crítica representa o trabalho isotérmico necessário para comprimir o vapor desde sua pressão de equilíbrio na fase gasosa até a pressão de saturação do vapor do adsorbato líquido naquela temperatura (DUBININ, 1998).

Como o filme adsorvido líquido foi assumido como incompressível, a densidade do condensado que se mantém constante ao longo do volume pode ser tomado como igual à densidade normal do adsorbato líquido naquela temperatura, que pode ser expresso por:

$$W = \frac{x}{\rho}$$

Equação 7

em que *W* é o volume de adsorbato que preenche o espaço de adsorção, *x* é a massa do filme adsorvido em gramas, e  $\rho$  é massa específica do adsorbato líquido na temperatura *T*. A Equação 7 pode também ser escrita como:

$$W = \frac{X_m M}{\rho} = X_m V_m$$

Equação 8

em que  $X_m$  é massa do filme adsorvido em moles e Vm é o volume molar do adsorbato na temperatura T.

Desta forma, a partir dos valores de W e  $\varepsilon$ , pode ser construído um gráfico que recebe o nome de curva característica, como o apresentado na Figura 3

A partir da Equação 6 e Equação 7 pode-se obter para cada par de valores de x e p, ou seja, para cada ponto de uma isoterma de adsorção, um par correspondente de valores de  $\varepsilon e W$ , ou seja, um ponto na curva característica. Pelo fato do potencial de adsorção  $\varepsilon$  ser independente da temperatura, a curva característica terá, para um dado par adsorvente/adsorbato, correspondência com os pontos na isoterma de adsorção para todas as temperaturas. De modo alternativo pode-se dizer que para uma dada curva característica, a qual pode ser obtida de isotermas medidas para uma única temperatura, permite obter isotermas em qualquer outra temperatura arbitrária para um dado para adsorbato-adsorvente.



Figura 3- Curva característica para adsorção de benzeno em carvão ativado (SUZUKI, 1990).

A verificação experimental da teoria de potencial de Polanyi pode ser realizada por meio do cálculo da curva característica a partir de uma isoterma experimental e determinar a partir desta

curva característica as isotermas de adsorção e qualquer outra temperatura. Para isto, é essencial que a isoterma básica utilizada para a obtenção das curvas de adsorção característica deve cobrir toda a faixa de valores de  $\varepsilon$ .

A teoria de potencial de Polanyi representa com sucesso a dependência da adsorção com a temperatura. É também a única teoria que fornece uma descrição quantitativa da adsorção física em superfícies fortemente heterogêneas, tais como os carvões ativados em géis óxidos (DUBININ, 1987).

#### 3.5.a. Equações de Dubinin para Teoria Potencial

DUBININ (1965) investigou o efeito da estrutura superficial na adsorbabilidade de diferentes gases e adsorção de diferentes solutos a partir de soluções em carvões ativados, e observou que sob uma grande faixa de valores de adsorção, há uma relação entre as diferentes curvas características dos diferentes vapores para um mesmo adsorvente. Se o potencial de adsorção  $\varepsilon$  apresenta correspondência com um certo volume de espaço de adsorção *W* para dois vapores diferentes, os potenciais de adsorção de cada vapor podem ser relacionados por meio de uma relação de proporcionalidade. Sendo  $\varepsilon$  o potencial de adsorção de um vapor em um dado adsorvente, e  $\varepsilon_0$  o potencial de adsorção de outro vapor, para o mesmo adsorvente, segundo a teoria de Dubinin  $\varepsilon$  deve ser proporcional a  $\varepsilon_0$ . A igualdade pode ser obtida multiplicando-se um dos termos por uma constante  $\beta$ , ou seja:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \beta$$

#### Equação 9

onde  $\beta$  é chamado de coeficiente de afinidade para um dado par adsorbato-adsorbato padrão, e seu valor é independente da temperatura e da natureza da porosidade de um dado adsorvente (carvão ativado). O termo  $\beta$  é uma medida da adsorbabilidade de um vapor em um dado carvão em relação a um vapor selecionado como padrão. O potencial padrão usualmente utilizado é o benzeno, o que torna o coeficiente de afinidade do benzeno  $\beta_{benzeno} = 1$ .

Na Equação 9  $\varepsilon_0$  é o valor do potencial para o vapor padrão, que tem sua curva característica definida como:

$$W = f\left(\frac{\varepsilon}{\beta}\right)$$

Equação 10

Dubinin e Radushkevich sugeriram que para carvões microporosos (ou materiais porosos), o volume do espaço de adsorção pode ser expresso como uma função Gaussiana do potencial de adsorção correspondente  $W = W(\varepsilon)$ , permitindo que a curva característica de carvões ativados microporosos possa ser escrita como (LODEWYCKX e VERHOEVEN, 2002)

$$W = W_0 \exp(-K\varepsilon_0^2)$$

Equação 11

em que  $W_0$  representa o volume total de todos os microporos, e K é uma constante que caracteriza a distribuição de tamanho de poros. Substituindo Equação 6 e a Equação 9 na equação Equação 11 obtém-se:

$$W = W_0 \exp\left[-\frac{K}{\beta^2} (RT)^2 \left(\ln\frac{P_s}{P}\right)^2\right]$$

Equação 12

A linearização da Equação 12 resulta em:

$$\ln W = \ln W_0 - D \left( \ln \frac{P_s}{P} \right)^2$$

Equação 13

em que  $D = \frac{\kappa}{\beta^2} (RT)^2$  e  $W_0$  é o volume de microporos. Esta equação é conhecida como a equação de Dubinin e pode ser utilizada para obter a partir da medida de uma isoterma, as isotermas do mesmo vapor em qualquer outra temperatura, em uma faixa abaixo da temperatura crítica. A equação também pode ser utilizada para calcular isotermas de adsorção para outros vapores em qualquer temperatura na faixa acima mencionada, fornecendo o volume molar, a pressão de saturação e o coeficiente de afinidade. Para aproximações, é possível substituir  $\beta$  pela razão entre os volumes molares de um dado vapor e o vapor padrão em uma temperatura específica, ou pela razão das constantes de parachor ou de modo grosseiro pela razão das constante de afinidade da equação de van der Waals (AL-QODAH e SHAWABKAH, 2009). BANSAL e GOYAL (2005) fornecem dados experimentais obtidos de coeficientes de afinidade ( $\beta$ ) para alguns vapores e gases sob carvão ativado.

A Equação 13 mostra que um gráfico de  $\ln W$  contra  $(\ln P_s/P)^2$  deve fornecer uma linha reta com coeficiente angular igual a *D* e ponto de intercecção  $W_0$ , o que permite calcular o volume de microporos a partir da parte de baixa pressão da isoterma de adsorção e fornece a possibilidade de utilizar diferentes adsorbatos como moléculas de medida.

Como uma regra, os adsorventes carbonosos são estruturalmente microporosos e contém uma pequena fração de mesoporos. O potencial de adsorção das forças de dispersão é potencializado nos microporos devido à sobreposição dos campos formados pelos campos das paredes opostas dos poros e pelas interações entre as moléculas adsorvidas. Adsorção física de vapores em microporos homogêneos é descrita pela teoria de preenchimento de volume de microporos, sendo a equação de Dubinin-Radushkevich (DR) a principal equação para esta teoria, expressa por:

$$W = W_0 \exp\left[-\left(\frac{\varepsilon}{\beta E_0}\right)^2\right]$$

Equação 14

em que  $\epsilon$  é o trabalho diferencial molar

$$\varepsilon = RT \ln \left(\frac{P_s}{P}\right)$$

Equação 15

DUBININ (1985), utilizando técnicas de adsorção de benzeno a 293 K e espalhamento de raios-X em baixo ângulo obteve que para carvões microporosos, com poros que seguem o modelo de forma de fenda, a metade do comprimento entre as paredes dos poros,  $x_0$  que é expresso por:

$$x_0 = \frac{k}{E_0}$$

Equação 16

em que *Eo* é a energia de adsorção característica e *k* uma constante de proporcionalidade. McENANEY (1988) compilou os dados obtidos por Stoeckli e Krachenbuehl em 1981 em seu desenvolvimento de métodos calorimétricos dos calores de imersão em líquidos de diferentes pesos moleculares para a determinação da magnitude de  $2x_0$ , obtendo que o valor de *k* é igual a 12,0 ± 1,4 kJ.nm.mol<sup>-1</sup>.

Ao combinar a Equação 14 com a Equação 16, resulta na Equação 17, conhecida como equação de Dubinin e Radushkevich (DR):

$$W = W_0 \exp[-mx_0^2 \varepsilon^2]$$

Equação 17

onde  $m = (1/\beta k)^2$  é um coeficiente para um dado vapor. De acordo com a Equação 16 a constância do valor de  $E_0$  significa que o tamanho de microporo  $x_0$  também deve ser constante. Portanto a equação de DR é aplicável para adsorventes carbonáceos com estruturas microporosas monodispersas. Geralmente adsorventes carbonáceos contém microporos de vários tamanhos que são formados durante o processo de ativação. Assumindo uma formação randômica de microporos teremos uma distribuição normal (ou Gaussiana) do volume de microporos em função do tamanho de microporos *x* para o modelo de poros tipo fenda sendo

$$\frac{dW}{dx} = \frac{W_0}{\delta\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x_0 - x)^2}{2^2}\right]$$

Equação 18

19

O volume adsorvido nos microporos em função do trabalho molar diferencial é obtido por meio da integração da Equação 18, resultando em:

$$W = \frac{W_0}{2\sqrt{1+2m\delta^2\varepsilon^2}} \exp\left[-\frac{mx_0^2\varepsilon^2}{1+2m\delta^2\varepsilon^2}\right] \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{x_0}{\sqrt{2}\sqrt{1+2m\delta^2\varepsilon^2}}\right)\right]$$
  
Equação

Sendo a Equação 19 conhecida como a equação de adsorção de Dubinin-Stoeckli (DS) (DUBININ, 1985).

A Equação 18 e Equação 19 contém três parâmetros:

- *W*<sub>0</sub> volume total de microporos
- $x_0$  metade da largura do microporo no ponto máximo da curva de distribuição
- $\delta$  variância característica da faixa de distribuição

Estes parâmetros são efetivos desde que os carvões adsorventes contenham mesoporos largos e que a adsorção em sua superfície seja mais fraca que nos microporos. Valores de  $W_0$ ,  $x_0$ ,  $\delta$  são determinados a partir de dados experimentais de isotermas de adsorção tendo o vapor de benzeno a 293 K como padrão.

Os parâmetros reais para a isoterma de adsorção corrigidos para a adsorção em mesoporos, isto é, isotermas com parâmetros reais  $W_0$ ,  $E_0$  e  $\delta$ , podem ser utilizados para calcular a área de superfície geométrica e seu volume dentro de uma dada faixa (DUBININ, 1985). Assim sendo, as características efetivas dos microporos  $W_0^0$ ,  $E_0$  and  $\delta$  são, junto com a área superficial dos mesoporos  $S_{me}$ , uma característica quantitativa das propriedades de adsorção e da estrutura microporosa de cada carvão ativado.

Segundo DUBININ (1987), as isotermas de adsorção de vapores por carvões adsorventes com estrutura microporosa não-homogênea podem ser aproximadas pela soma de duas isotermas de adsorção para estruturas microporosas homogêneas.

Para um vapor selecionado a Equação 17 resulta em:

$$W = W_{01} \exp[-mx_{01}^2 A^2] + W_{02} \exp[-mx_{02}^2 A^2]$$
  
Equação 20

Esta equação Equação 20contém quatro parâmetros:  $W_{01}$ ,  $x_{01}$  (ou  $E_{01}$ , se aplicada a Equação 16),  $W_{02}$ ,  $x_{02}$  (ou  $E_{02}$ ). Para uma estrutura microporosa homogênea  $W_{02} = 0$  e a Equação 20 é reduzida para a equação DR. A Equação 20 é coerente com o fenômeno físico, pois o preenchimento de micro e supermicroporos na adsorção são eventos independentes, e por este motivo a expressão matemática para a teoria de preenchimento de volume de poros contém dois termos que são representados pela soma dos valores correspondentes para os dois tipos de poros. Utilizando a Equação 20 pode-se obter os parâmetros para a equação DS

$$W_0 = W_{01} + W_{02}$$

Equação 21

$$x_0 = \left[\frac{1}{W_{01} + W_{02}}\right] \left[x_{01}W_{01} + x_{02}W_{02}\right]$$

Equação 22

$$\delta = \left[\frac{1}{W_{01} + W_{02}}\right] \left[ (x_{01} - x_0)^2 W_{01} + (x_{02} - x_0)^2 W_{02} \right]$$

Equação 23

Utilizando experimentos e cálculos, DUBININ (1987) demonstrou que a equação de dois termos (Equação 20) é praticamente idêntica a equação DS na forma de descrever as isotermas de adsorção tanto para diferentes temperaturas quanto para diferentes vapores. No entanto esta caracterização por meio dos dois parâmetros de estruturas homogêneas tem sentido puramente qualitativo e fornecem pouca informação com relação a distribuição dos microporos.

A equação DA (ou DRA) desenvolvida por Dubinin e Astakhov (partindo da equação proposta por Dubinin e Radushkevich) se diferencia da equação de DR pois a potência n = 2 que há na Equação 14 passa a ser um parâmetro variável n

$$W = W_0 \exp\left[-\left(\frac{A}{E}\right)^n\right]$$

Equação 24

Considera-se que a equação DA com três parâmetros  $W_0$ , E e n pode descrever estruturas não homogêneas de carvões adsorventes com 2 > n > 1. Nos casos em que n = 2 a equação de DA se reduz à equação DR.

A equação de Dubinin-Astakhov é aplicável para a adsorção de uma variedade de vapores em pressões relativas  $p=p_0$  entre 0,05 até 0,1, pois nesta região a influência da área de superfície externa dos não-microporos ( $S_e$ ) pode ser desprezada.

A heterogeneidade dos microporos é devido à heterogeneidade da matéria prima e pela natureza heterogênea do processo de ativação. O expoente n da equação DA expressa esse grau de heterogeneidade no sistema microporoso. Para carvões ativados n varia praticamente desde 1,5 até 3. Segundo DUBININ (1998) o caso de n = 3 é aplicado na adsorção de carvões que possuem uma distribuição de tamanho de poros estreita com 0,4 a 0,5 nm de largura, sendo também aplicados para peneiras moleculares de carbonos com microporos homogêneos mas com uma distribuição relativamente maior próxima a 0,7 nm (STOECKLI et al, 1982). Por outro lado, carvões superativados e heterogêneos, ou seja, carvões ativados com elevado grau de burn-off, podem obter valores de n tão baixos quanto 1,5 (HUBER et al, 1978). Portanto a distribuição de microporos torna-se mais homogênea a medida que n aumenta de 1,5 para 3.

## 4. 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 (BANSAL et al, 1988). 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 (JANKOWSKA et al, 1991; BANSAL et al, 1988).

O consumo mundial de carvão ativado em 2007 foi de 650 mil toneladas, com previsão de crescimento no consumo em 5% por ano até 2015. Este crescimento ocorre devido ao crecimento de aplicações em sistemas de tratamento de água e no controle e desinfecção de água potável, em países industrializados como forma de melhorar a qualidade da água potável e esgoto. Devido ao crescimento das aplicações de carvão ativado no controle e remoção mercúrio e ácido clorídrico em emissões gasosas, a demanda mundial total por carvão ativado tem potêncial para aumentar até 10% por ano, podendo atingir em 2015 a projeção de 1,36 milhões de toneladas, sendo que 30% desta é relativa à aplicação em controle de emissões de mercúrio (GUO et al, 2010).

Segundo o Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comercio Exterior (MDIC) por meio da Secretaria de Comercio Exterior (SECEX), Brasil importou no período de agosto de 2013 a agosto de 2014 aproximadamente 11.800 toneladas de carvão ativado, e exportou 680 toneladas (MDIC, 2014). Do total importado, o estado do Paraná contribui com 31,6% do total, seguido pelos estados de São Paulo e Minas Gerais, com 27,3% e 16,6%, respectivamente.

A produção comercial brasileira de carvões ativados emprega principalmente resíduos de madeira e casca de coco, sendo o estado do Paraná o maior produtor e exportador de carvão ativado brasileiro, contribuindo com 94% do total exportado.

As propriedades adsortivas 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 área de 800 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> a 1500 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, que é composta principalmente de microporos, e possui 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 pouco contribuem para a área superficial e 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 °C e 900 °C. A estrutura do carvão ativado tem sido comparada repetidamente com do grafite, devido a sua microcristalinidade. No entanto esta comparação indica que a estrutura de carvão ativado pode ser visualizada como uma pilha de camadas aromáticas entrelaçadas de forma aleatória (BANSAL et al, 1988). Ativação por gás carbônico ou vapor d'água em patamares de 800 °C - 900 °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, melaços, fenóis, e azul de metileno líquido. A análise denominada área BET<sup>1</sup>, por exemplo, expressa a superfície que pode ser coberta por nitrogênio em uma camada monomolecular. Valores típicos de área BET estão entre 400 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e 1500 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>; sendo que 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.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> iniciais de Brunauer, Emmet e Teller

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 melaços 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 melaço 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.

## 4.1. Aplicações do carvão ativado

O uso de carvão ativado para adsorver vapores orgânicos, e em particular compostos halogenados, é de interesse devido à 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 (RODRIGUES et al, 2012a; RODRIGUES et al, 2012b; RODRIGUES et al, 2011; 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 poliacrilonitrila (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 sua superfície externa, proporcionando menor resistência à transferência de massa.

Carvões produzidos a partir de casca de coco de babaçu têm sido pesquisados 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 et al, 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.

As 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 et al, 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 (KROSCHWITZ, 1992).

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

Dentre outras aplicações de carvão ativado em fase gasosa podemos citar: 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 et al, 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.

O controle de odor utilizando carvão ativado é bastante efetivo (HA et al, 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 consideradas apropriados para projetos são de 0,03 m.s<sup>-1</sup> 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 outra superfície antes de ser atraída à superfície do carvão.

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 microestrutura. Alguns dados típicos de alguns materiais adsorventes estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Área superficial, Volume de poros e diâmetro médio de poros para materiais adsorventes (SINGH et al., 1996).

Material	Área (m²/g)	Volume de Poros (cm <sup>3</sup> /g)	Diâmetro Médio de Poros (nm)
Carvão Ativado	500 - 1500	0,5-0,8	2,0-4,0
Sílica Gel	200 - 600	$\approx 0,4$	3,0-20,0
Alumina Ativada	175	0,39	9,0

DAVINI (1993) 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 SO<sub>2</sub> 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 N<sub>2</sub>. A presença dos componentes metálicos causa modificações significantes no comportamento dos carvões ativados na adsorção e dessorção de SO<sub>2</sub> de misturas gasosas e, de fato, os carvões ativados com teor alto de cinzas mostraram uma diminuição em sua área superficial BET (com 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 SO<sub>2</sub>. 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, contribui para aumentar este efeito. Ou seja, a presença de teor significativo de cinzas causa uma diminuição marcante na capacidade do carvão ativado de adsorver SO<sub>2</sub> de uma exaustão de gases em um processo cíclico de adsorção dessorção, devido ao favorecimento da degradação das propriedades superficiais da matriz carbonosa.

NEATHERY e colaboradores (1997) estudaram a possibilidade de remover seletivamente NO<sub>x</sub> de gases contendo CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> por meio de experimentos em escala de bancada e piloto. Os resultados demonstram que NO pode ser sequestrado seletivamente do gás se a concentração de oxigênio for alta suficiente e a concentração de SO<sub>2</sub> foi baixa o suficiente. Oxigênio aumenta o teor de remoção de NO e promove a conversão do NO para NO<sub>2</sub>, e a adsorção do NO<sub>2</sub> 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 NOx 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<sub>2</sub> da mistura aumenta, e mesmo em temperaturas acima de 120°C a concentração de NO<sub>2</sub> adsorvido se torna excessivamente pequena devido à adsorção de SO<sub>2</sub> a taxas constantes com a diminuição da remoção do NO.

## 4.2. Produção de carvão ativado

Uma superfície carbonosa é composta principalmente de dois tipos de planos: planos basais e planos marginais (BANSAL et al, 1988); este último possui defeitos que podem estar presentes na estrutura carbonosa (falhas de empilhamento, ausência atômica simples e múltiplas, deslocamentos), que 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.

### 4.2.a. 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<sup>2</sup>), 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-off 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 et al, 1988).

O gás carbônico, como agente ativante, produz maiores aumentos 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 CO<sub>2</sub>.

Dados experimentais descritos em literatura sobre as taxas de gaseificação para diferentes formas de carbono em função de temperatura mostram que a reatividade com vapor d'água é maior do que com gás carbônico. No entanto, quando se analisa o efeito do gás ativante no desenvolvimento da porosidade, os resultados não mostram uma tendência definida. 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 de vapor d'água puro resulta em carvões ativados com menor volume de microporos do que os produzidos com CO<sub>2</sub>. 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 et al, 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

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Grau de burn-off é a relação entre a massa consumida durante o processo de ativação e a massa inicial do precursor, também denominado "taxa de queima"

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 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 da ordem de 850 °C, mas a porosidade dos produtos de ativação química é geralmente criada pelas reações de desidratação química ocorrida em temperaturas da ordem de 500-600 °C (KROSCHWITZ, 1992).

#### i. <u>Processo de ativação física</u>

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 da matriz carbonosa 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 et al, 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 submetidos à separação granulométrica. 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 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 et al, 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 et al, 1988).

#### ii. 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 biomassa, 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, que atinge valores da ordem de 50% em massa de madeira precursora (BANSAL et al, 1988).

Processos diferentes de ativação química convencional têm sido utilizados para produção de carvões com avançadas propriedades adsortivas. Carvões ativados de áreas superficiais elevadas (>3000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) 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 (KROSCHWITZ, 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<sub>2</sub>. 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 estas 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<sub>2</sub>.

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 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> 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 N<sub>2</sub>) 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 matéria prima apropriada para produção de carvões ativados em um único estágio, obtendo volumes de microporos elevados da ordem de 1,45 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> com estreita distribuição de microporos e áreas superficiais BET de até 3200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

Com a finalidade de entender melhor os mecanismos de ativação química, LILLO-RÓDENAS e colaboradores (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 disso 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 termodessorção 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 superfícial. Este fato foi explicado pelos autores devido à remoção dos gases gerados na carbonização (CO/CO<sub>2</sub>) que podem reagir com os hidróxidos alcalinos reduzindo a extensão da reação de ativação.

Coutinho e colaboradores do Laboratório de Materiais Carbonosos, da Universidade Metodista de Piracaba, tem desenvolvidos e produzido carvões ativados a partir de resíduos agrícolas e industriais, tais como casca de coco, casca de macadâmia, resíduos de madeira, bagaço de cana de açúcar, borracha de pneu, coque de petróleo, fibras de viscose e naturais. Empregandoos em diversas aplicações de adsorção em fase líquida e aquosa (RODRIGUES et al, 2012a; RODRIGUES et al, 2012b; RODRIGUES et al, 2011; ALBUQUERQUE et, 2008; MENDEZ et al, 2008; ROMBALDO et al, 2008; MENDEZ et al, 2006; SOUZA et al, 2001; COUTINHO et al, 2000; COUTINHO & LUENGO, 1997; COUTINHO & LUENGO, 1994)

### 4.2.b.Ativação química do coque de petróleo

MARSH e colaboradores (1984), da empresa 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 para 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 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> a 2100 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, 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 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

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 significativas. Valores de área superficial pela adsorção de iodo indicaram que a ativação tem a sua reação completada entre 0,5 h e 1,25 h, obtendo-se área de 2100 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> 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 consequentemente 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 e colaboradores (1997), da empresa Kansai Coke and Chemicals Co. Ltd., Japão, produziram carvão ativado a partir de coque de petróleo, denominado MAXSORB, de elevada área superficial, para aplicações em tratamento de água. A produção deste produto foi feita por meio da ativação química do coque de petróleo com tamanho de partícula de 10 mesh a 20 mesh, secos a 110 °C, foram misturados com excesso de KOH, em razões de impregnação (KOH/coque) variando de 1:1 a 10:1, desidratados a 400 °C, e posteriormente ativados a temperaturas de 500 °C a 900 °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 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Análise termogravimétrica acoplada a analisadores de gases indicaram que a reação de ativação tem como principal produto gasoso o hidrogênio. Testes de adsorção em fase líquida foram realizados para a remoção de NaClO, demonstrando a 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 °C por 12 horas. Impregnando o coque com álcali, na proporção desejada (1 a 4 de álcali/coque), com fluxo de N<sub>2</sub> a 1 L.min<sup>-1</sup>, com taxa de aquecimento de 20 °C.min<sup>-1</sup> até temperaturas de 400 °C a 600 °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 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> para carvões ativados de coques de petróleo, mas foram menores que para o carvão mineral ativado com metal alcalino. 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, sendo o reagente KOH mais efetivo que NaOH para o desenvolvimento da área superficial. Análises de FTIR mostraram que grupos C-O-C e -OH são grupos funcionais dominantes nos carvões ativados, e tornam o carvão mais hidrofílico, 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.

MÉNDEZ e colaboradores (2006) desenvolveram metodologia adequada para a ativação química do coque de petróleo com KOH, com possibilidade de produção de carvões ativados a partir do coque de petróleo com área superficial superiores a 2000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

# 5. Efeitos térmicos na Operação de Adsorção

A adsorção é acompanhada pela evolução de calor, e mudanças de temperatura afetam as relações de equilíbrio de adsorção e, em alguns casos, a taxa de adsorção. Desta forma, especialmente em adsorção em fase gasosa, os efeitos da geração de calor e transferência de calor em leitos adsorventes devem ser levados em conta (SUZUKI, 1990).

## **5.1.Modelos de Transferência de Calor em Leitos Empacotados**

Um leito empacotado de partículas sólida normalmente possui uma menor habilidade de transferir calor quando comparado com a transferência de calor em sólido, sendo verdadeiro este fato quando temos um leito empacotado de partículas adsorventes. As transferências de calor nestes leitos podem ser descritas por meio de modelos com diferentes graus de complexidade.

Uma configuração típica de um modelo rigoroso é apresentada na Figura 4, onde a diferença de temperatura entre o fluído ( $T_f$ ) e a partícula ( $T_s$ ) é levada em consideração e a distribuição de temperatura na direção radial no leito ocorre devido a troca de calor através da parede da coluna de temperatura  $T_w$ . Neste caso o conjunto de equações para a transferência de calor são as seguintes (SUZUKI, 1990):

• Fase fluida

$$k_{ez,f}\frac{\partial^2 T_f}{\partial z^2} + \frac{k_{er,f}}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial T_f}{\partial r}\right) - Cp_f\rho_f u_o\frac{\partial T_f}{\partial z} + h_p a_v(T_f - T_s) = Cp_f\rho_f\varepsilon\frac{\partial T_f}{\partial t}$$

Equação 25

• Fase sólida

$$k_{e0}\left[\frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial T_s}{\partial r}\right)\right] + h_p a_p \left(T_f - T_s\right) + Q_{ads} = C p_s \rho_b \frac{\partial T_s}{\partial t}$$

Equação 26



Figura 4 - Distribuição de temperatura na direção radial do leito (SUZUKI, 1990)

Nestas equações  $C_{p;f}$  e  $C_{p;s}$  são os calores específicos da fase fluida e da fase sólida,  $a_p$  é a área de transferência de calor entre a partícula sólida e o fluido,  $\Box_b$  é a massa específica do leito e  $h_p$  é o coeficiente de transferência de calor entre o fluido e as partículas. O transporte de calor através da fase fluida na direção axial e a direção radial do leito por meio de condução são descritas por meio das condutividades efetivas,  $k_{ez;f}$  e  $k_{er;f}$ , enquanto que a condução de calor na fase sólida pode ser assumida como isotrópica e a condutividade térmica efetiva  $k_{e0}$  pode ser utilizada para expressar este efeito. O termo Qads representa a evolução ou absorção do calor de adsorção ou dessorção com base no volume do leito. Este modelo negligencia a distribuição de temperatura na posição radial em cada partícula, o que pode ser contraditório nos casos de transferência de massa, onde a transferência de massa intraparticular possui um papel significativo na taxa de adsorção global. Geralmente nos casos de adsorção, a constante temporal e transferência de calor na partícula é menor que a constante temporal da difusão intraparticular, e a temperatura na partícula pode ser assumida constante.

#### 5.1.a.Modelo de leito homogêneo

Uma simplificação que pode ser realizada na construção do modelo de transferência de calor é quando a diferença de temperatura entre o fluido e partícula é desprezada, sendo a temperatura do leito,  $T(T_f = T_s)$  descrita como o somatório da Equação 25 e Equação 26, resultando em:

$$k_{ez}\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{k_{er}}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial T}{\partial r}\right) - Cp_f\rho_f u_o\frac{\partial T}{\partial z} + Q_{ads} = \left(Cp_f\rho_f\varepsilon + Cp_s\rho_b\right)\frac{\partial T}{\partial t}$$
Equação 27

Onde *kez* e *ker* representam as condutividades térmicas efetivas nas direções axiais e radiais no leito empacotado, que são dadas pelas seguintes expressões:

$$k_{ez} = k_{e0} + k_{ez,f}$$
  
 $Equação 28$   
 $k_{er} = k_{e0} + k_{er,f}$   
 $Equação 29$ 

Quando a troca de calor através da parede da coluna é dominante, condução de calor na direção do comprimento da coluna pode ser desprezado na maioria dos casos. Nestes casos *kez* na Equação 27 pode ser removido.

## 6. Modelos de Ciclos Dinâmicos de Carga e Descarga

A descrição de ciclos dinâmicos de carga e descarga de um reservatório de GNA (Gás Natural Adsorvido) tem sido objeto de vários estudos nos recentes anos (SAHOO et al, 2014; RAHMAN et al, 2011; RIOS et al, 2011; SAHOO et al, 2011; SILVA e SPHAIER, 2010; SAÉZ e TOLEDO, 2009; BARBOSA MOTA, 1999). Estratégias de modelagem são usualmente baseadas na formulação de balanços de massa e de energia para o sistema, com um menor ou maior grau de sofisticação na descrição da hidrodinâmica e transferência de calor e massa envolvida.

CHANG e TALU (1996) desenvolveram um modelo para a resposta dinâmica de cilindros de armazenamento de gás natural durante o processo de descarga, baseado no modelo proposto por Sangani em 1990 (apud CHANG e TALU, 1996). O modelo de Sangani forneceu indicativos que vários fenômenos que ocorrem neste processo têm efeitos incidentais somente, e que portanto podem ser desprezados sob condições típicas de descarga em sistemas de armazenamento. O modelo de Chang e Talu é portanto um modelo mais simples que leva em conta somente os fenômenos essenciais, sendo estes componentes a equação da continuidade e a equação da energia, utilizando relações de equilíbrio de fases para resolver as equações diferenciais, incluindo o efeito da temperatura nas isotermas e a variação do calor de adsorção com o recobrimento.

As considerações para o modelo são:

- Pressão uniforme dentro do cilindro de armazenamento
- Equilíbrio de fase instantâneo entre a fase adsorvida e a fase gasosa
- Fluxo somente na direção axial, não havendo fluxo radial
- Acúmulo de fase gasosa desprezível
- Somente há variações das propriedades na direção axial devido ao gradiente de temperatura

Com base nestas considerações a equação da continuidade em coordenadas cilíndricas de uma espessura infinitesimal de raio resulta em

$$\frac{\varepsilon f}{L} = (1 - \varepsilon)\rho_s \frac{dN}{dt}$$

Equação 30

onde a variável f é o fluxo molar da fase gasosa no topo do leito empacotado, L é a altura do elemento, que é a própria altura do cilindro, N é a quantidade de gás armazenada, t é tempo,  $\varepsilon$  é a fração de vazio do leito empacotado, e  $\rho_s$  é a massa específica do material adsorvente. As condições iniciais são: temperatura ambiente (18-21 °C) e 21 bar e

$$t = 0 \rightarrow N = f(T, P)_{carga}$$
 Equação 31

O fluxo molar f é determinado pela imposição da taxa molar requerida ( $\dot{Q}$ ). Uma condição de contorno integral no topo do cilindro relaciona estas duas quantidades:

$$\dot{Q} = -\varepsilon \int_{0}^{R} f 2\pi r dr$$

Equação 32

onde R é o raio do cilindro.

Para a equação da energia duas simplificações adicionais são realizadas:

- I. Temperatura uniforme na direção axial
- II. Igualdade de temperatura entre a fase fluida e sólida em todos os pontos do leito empacotado, desprezando as resistências de transferência de calor entre o gás e as partículas de carvão

$$-\frac{f}{L}Cp_{f}\Delta T + \frac{k_{er}}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial\Delta T}{\partial r}\right) = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\rho_{s}\left(Cp_{s}\frac{\partial\Delta T}{\partial t} - Q_{ads}\frac{\partial N}{\partial t}\right)$$
Equação 33

onde  $Cp_f$  é o calor específico do metano,  $\Delta T$  é a diferença de temperatura com relação à temperatura ambiente,  $k_{er}$  é a condutividade térmica efetiva do leito, r é a posição radial,  $Cp_s$  é o calor específico do carvão e  $Q_{ads}$  é o calor de adsorção.

O primeiro termo do lado esquerdo da Equação 33 representa o calor sensível removido a partir do cilindro devido ao fluxo de metano que sai. O segundo termo é a condução na direção radial. O primeiro termo dentro dos parênteses no lado direito da equação é o termo de acúmulo de energia do adsorvente e o segundo termo é a energia necessária para a dessorção. Para este modelo são desprezados o calor sensível da fase gasosa devido à consideração de não acúmulo de fase gasosa para a equação da continuidade. Também é desprezado o trabalho de descompressão realizado pelo gás.

As condições iniciais e de contorno são:

I. No início, cilindro em equilíbrio térmico

$$t = 0 \to 0 \le r \le r_o \to \Delta T = 0$$

Equação 34

onde  $r_o$  é o raio do tanque de armazenamento.

II. Simetria no eixo central do cilindro

$$t > 0 \rightarrow r = 0 \rightarrow \frac{\partial \Delta T}{\partial r} = 0$$
  
Equação 35

III. O calor que chega na parede do cilindro por convecção é transmitido para o ambiente por convecção

$$t > 0 \rightarrow r = r_o \rightarrow k_{er} \frac{\partial \Delta T}{\partial r} = W C p_w \rho_w \frac{\partial \Delta \Theta}{\partial t} + h \Delta \Theta$$
  
Equação 36

em que *W* é a espessura da parede,  $Cp_w$  é o calor específico da parede do tanque,  $\rho_w$  é a massa específica da parede do tanque,  $\Delta\Theta$  é a diferença de temperatura entre a parede do tanque e o ambiente e *h* é o coeficiente de transferência de calor por convecção natural. Nesta condição de contorno a transferência de calor por convecção no interior do cilindro é desprezada.

CHANG e TALU (1996) resolveram este modelo e concluíram que não é possível operar um sistema de armazenamento de gás natural adsorvido com condições isotérmicas, pois em descargas finitas haverá como resultado uma queda de pressão, que em situações controladas, pode acarretar em uma diminuição de temperatura de 5 °C, o que resulta em uma perda de capacidade de 8%.

A operação de armazenamento de gás natural não é uma operação adiabática, pois a troca de calor pela parede do cilindro por condução e convecção são significativas, contudo estas energias são de difícil utilização para minimizar os efeitos térmicos da adsorção devido aos baixos valores de condutividade do leito de carvão. Como forma de reduzir estes efeitos, os autores propõem a modificação do fluxo de axial para radial, reduzindo a queda de temperatura nas condições de descarga do leito.

Em 2005, BASTOS NETO e colaboradores, propuseram um modelo baseado no modelo proposto por BARBOSA MOTA e colaboradores (1997) com as seguintes equações:

• Equação da continuidade

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \varepsilon_s C_f + \rho_b q_{ads} \right) + \nabla \vec{G} = 0$$

Equação 37
em que  $\varepsilon_s$  é a porosidade do sólido,  $C_f$  é a concentração do fluido,  $q_{ads}$  é a quantidade adsorvida e  $\vec{G}$  é o fluxo de massa que alimenta o leito adsorvente.

• Equação da energia

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[ \left( \varepsilon_s C_f + \rho_b q_{ads} \right) C p_f T \right] + \rho_b \Delta H \frac{\partial q}{\partial t} - \frac{\partial P}{\partial t} + \rho_b C p_s \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \left( \vec{G} C p_f T - Q_{ads} \nabla T \right) = 0$$
Equação 38

• Condições Iniciais e de contorno

$$\begin{cases} t = 0 \ e \ r_i \le r \le r_o \to P = P_{inicial} \to T = T_{inicial} \to q = q(P_{inicial}; T_{inicial}) \\ t > 0 \ r = r_i \to P = P_o \ (carga) \ ou \ P = P_d \ (descarga) \to Q_{ads} \frac{\partial T}{\partial r} = C_f \frac{k_{er}}{\mu} \frac{\partial P}{\partial r} C p_f (T_w - T) \\ t > 0 \ r = r_o \to \left(\frac{\partial P}{\partial r}\right)_{r=r_o} = 0 \to Q_{ads} \frac{\partial T}{\partial r} + e_w C p_w \frac{\partial T}{\partial t} = h_w (T - T_{amb}) \\ Equação 39 \end{cases}$$

Com as mesmas relações de equilíbrio utilizadas por CHANG e TALU (1996), os autores descrevem um modelo matemático para o processo de carga e descarga de gás natural em um leito de carvão ativado considerando a situação de equilíbrio local de um único componente. Portanto, resistências de transferência de massa e calor intra-partícula e de filme são desprezadas. Com esta hipótese, não há necessidade de aplicar balanços de massa e energia distintos para a fase não-adsorvida que flui e para o adsorvente.

Utilizando a proposta feita por CHANG e TALU (1996), os autores modificaram o fluxo de axial para radial por meio de um pequeno cilindro perfurado instalado no centro do vaso. Os autores resolveram o conjunto de equações diferenciais por meio colocação ortogonal em elementos finitos e comparando os resultados obtidos com dados experimentais, concluíram que há uma concordância razoável entre os resultados simulados e experimentais, mesmo que não tenham sido considerados os efeitos térmicos no modelo, tais como variações no calor de adsorção devido ao processo de adsorção/dessorção.

# CAPÍTULO 3

# **MATERIAIS E MÉTODOS**

# 1. Produção do material adsorvente

A produção dos materiais adsorventes do presente trabalho foi realizada no Laboratório de Materiais Carbonosos – LMC, da Universidade Metodista de Piracicaba – UNIMEP, em Santa Bárbara d'Oeste, SP, Brasil.

## 1.1. Coque de petróleo ativado para armazenamento de gás natural

Para a realização de experimentos de ativação química de coque de petróleo foram utilizados os seguintes materiais:

- Coque de Petróleo (coque): a matéria-prima utilizada no trabalho foi fornecida pela PETROBRÁS, proveniente da unidade de coqueamento retardado da REPLAN -Paulínia.
- Nitrogênio Gasoso (N2): para os experimentos de ativação de coque de petróleo utilizou-se nitrogênio com grau de pureza industrial;
- Hidróxido de Potássio (KOH): para o trabalho realizado utilizou-se KOH grau PA, fornecido em fase sólida.

#### 1.1.a. Procedimento Experimental

A ativação química do coque de petróleo foi realizada por meio de uma metodologia baseada em procedimentos citados na literatura (LILLO-RÓDENAS et al, 2003; MARSH et al., 1984; OTAWA et al, 1997; LOZANO-CASTELLO et al., 2001), adequando-os em função das condições utilizadas e da quantidade de coque utilizado, pois os procedimentos descritos por esses autores são para experimentos de aproximadamente 1,0 g de coque, e no presente trabalho foram utilizadas massas de 50 g até 150g. O fluxograma da Figura 5 apresenta a metodologia usada para a ativação de coque de petróleo.



Figura 5 - Fluxograma de blocos do processo usado para ativação química de coque de petróleo.

O processo consiste de uma etapa inicial de impregnação em que 50 g de coque de petróleo são dispersos em solução aquosa de KOH. A solução aquosa de KOH é preparada por meio da diluição da massa de KOH em 700 g de água destilada. A razão entre massa de coque de petróleo e massa de KOH solubilizada é definida como razão de impregnação. A suspensão gerada é mantida em agitação magnética por 60 minutos. A mistura impregnada resultante é então enviada para a etapa de evaporação e ativação, em que a água adicionada na etapa anterior é removida por meio de aquecimento entre 102 °C e 150 °C. Terminada a evaporação a mistura sólida é aquecida até temperaturas que podem variar desde 600 °C a 800 °C, e mantida a esta temperatura por 60 minutos a 180 minutos. Os sólidos resultantes desta etapa (sólidos ativados) são enviados para a etapa de lavagem e neutralização.

Para a etapa de lavagem e neutralização utilizou-se o método citado por LILLO-RÓDENAS e colaboradores (2003), que consiste de lavagem ácida com HCl seguida de neutralização com água destilada. Foi inserida 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 6 apresenta o fluxograma de blocos da etapa de lavagem e neutralização.



Figura 6 - Fluxograma de blocos da etapa de Lavagem e Neutralização.

O procedimento está divido 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 foi mantida 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 por meio 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.

## 1.2. Outros carvões ativados para Armazenamento de gás natural

Foi realizada uma busca por outros materiais carbonosos adsorventes, além do coque de petróleo ativado produzido, mas que apresentem características porosas que permitam sua utilização em sistemas de armazenamento de gás natural. Contudo, os materiais obtidos comercialmente no mercado nacional apresentaram características relativas à distribuição de tamanho de poros, área superficial específica e volume de poros, inferiores quando comparadas com o coque de petróleo ativado. Frente a este cenário, buscou-se produzir carvões ativados a partir de outras matérias primas, utilizando metodologias já consagradas pela literatura e/ou utilizando metodologias desenvolvidas anteriormente pelos autores.

O preparo destes carvões ativados foi realizado por meio de ativações químicas de biomassa. A escolha desta metodologia se deve ao fato que o carvão ativado produzido, quando realizado com parâmetros adequados, apresenta elevada porosidade, com um maior desenvolvimento na região de microporos

As matérias primas selecionadas para o preparo dos carvões ativados foram as seguintes:

- Madeira de Pinnus proveniente de reflorestamento;
- Casca de Macadâmia obtida como rejeito da indústria agroindustrial de noz de macadâmia.

O uso da biomassa, em especial a casca de macadâmia e madeira de pinnus é função da disponibilidade destas duas matérias-primas, e também pelo fato que estes materiais, quando ativados quimicamente apresentam valores de massa específica e densidade de empacotamento superior ao do coque de petróleo ativado. Como a aplicação deste carvão ativado será para armazenamento de gás natural, a densidade de empacotamento é uma variável importante para este processo.

A metodologia de ativação química de biomassa consiste de:

1. Preparo da matéria-prima: consiste em realizar a redução do tamanho das partículas de biomassa e posterior separação granulométrica da mesma de modo a obter lotes de amostras

com tamanho de partícula adequado para as etapas posteriores. Foram selecionadas partículas entre 5 e 6 mm, reduzindo desta forma a quantidade de partículas menores que são consumidas ao longo do processo e que não resultam efetivamente em uma produção de material adsorvente, e retirando também partículas maiores que devido às suas dimensões proporcionam uma mistura menos eficiente entre a matéria prima e o agente ativante, resultando em reduções nos rendimentos do processo.

- 2. Impregnação com agente ativante: realizada por mistura da matéria prima com uma solução aquosa de agente ativante na proporção requerida para o processo. A mistura ocorreu em tanques agitados por 30 minutos e posterior evaporação do solvente para a impregnação do agente ativante. O agente ativante utilizado para o preparo foi o cloreto de zinco (ZnCL<sub>2</sub>) grau analítico.
- 3. Pirólise/Ativação: processo de remoção de componentes voláteis presentes na biomassa, gerando desta forma uma estrutura porosa rudimentar adequada para que as reações de ativação entre a biomassa e o agente ativante ocorram, criando desta forma a porosidade. A pirólise/ativação foi realizada em reator tubular de aço inoxidável com um fluxo de gás nitrogênio que percola em sentido ascendente o leito de matéria prima impregnada de forma a manter a atmosfera no interior do reator inerte, além de ajudar na remoção de voláteis. O reator tubular é aquecido externamente por um forno elétrico controlado eletronicamente de modo a manter constante a taxa de aquecimento e a temperatura de ativação. Foi utilizada uma taxa de aquecimento entre 5 e 10 °C.min-1 e uma temperatura de ativação entre 600 e 750 °C.
- 4. Lavagem do produto ativado: após a pirólise/ativação da matéria prima impregnada, o sólido resultante apresenta ainda em sua superfície uma quantidade de sais de cloreto de zinco não reagidos no processo, assim como sub-produtos das reações de ativação. A lavagem dos produtos sólidos com solução aquosa de ácido sulfúrico (10% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) foi utilizada como forma de remover os sub-produtos formados. A lavagem foi feita em extrator Soxhlet por um período de 2 horas.
- 5. Neutralização do carvão ativado: o produto sólido lavado foi posteriormente lavado com o objetivo de neutralizar a superfície do carvão ativado. A lavagem foi realizada percolando através do carvão ativado água destilada a 80 °C até que o percolado obtido apresente pH em torno de 7,0.

 Secagem: remoção da umidade do carvão ativado para posterior caracterização e utilização. A secagem é realizada em estufa de circulação forçada a 110 °C.

Para avaliar a influência dos parâmetros de produção nas características dos carvões de biomassa foi utilizado método de planejamento estatístico de experimentos, empregando um planejamento fatorial fracionário do tipo  $2^3$ , com três fatores em dois níveis de variação (-1, +1) (BARROS NETO et al, 2003; MONTGOMERY e RUNGER, 2003), tendo como resposta a área superficial específica BET (*ASE*<sub>BET</sub>). As variáveis utilizadas e seus respectivos níveis são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Variáveis e níveis utilizados no planejamento experimental realizado. Nível inferior Ponto central Nível superior Variável (-1) (+1) $(\mathbf{0})$ Temperatura de ativação [°C] 500 600 700 Tempo de ativação [min] 30 60 90 0,75 1,24 Razão de impregnação RI [g ZnCl<sub>2</sub>/g macadâmia] 1,00

# 2. Métodos de caracterização dos carvões ativados

As caracterizações consistiram em quantificar e avaliar os carvões ativados utilizados para armazenamento de gás natural por meio de técnicas analíticas que permitem caracterizar a estrutura porosa, assim como propriedades adsortivas.

As caracterizações dos materiais adsorventes do presente trabalho foram realizadas no Laboratório de Materiais Carbonosos – LMC, da Universidade Metodista de Piracicaba – UNIMEP, em Santa Bárbara d'Oeste, SP, Brasil.

## **2.1.** Massa Específica do Leito de partícula ( $\rho_b$ ), da Partícula ( $\rho_p$ ) e Real ( $\rho_s$ )

Medidas de porosimetria de intrusão de mercúrio e picnometria por deslocamento de gás hélio foram realizadas com objetivo de determinar as massas específicas dos carvões ativados obtidos. Por meio da porosimetria por intrusão de mercúrio é possível determinar a massa específica do leito de partículas ( $\rho_b$ ) e da massa específica da partícula ( $\rho_p$ ), excluindo os vazios interparticulares. Já a picnometria por deslocamento de gás hélio permite a determinação da massa específica real das partículas ( $\rho_s$ ). As medidas de porosimetria por intrusão de mercúrio foram realizadas no Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW) da UNICAMP.

Obtida por meio de técnica de picnometria por deslocamento de gás Hélio, em picnômetro da empresa Quantachrome Corporation, modelo Ultrapycnometer 1000.

#### 2.2. Avaliação da Textura Porosa

Realizada por meio da análise do formato de isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K, comparando-os com os seis tipos existentes na classificação proposta por BDDT, apresentados na Figura 2 (ROUQUEROL, 1994);

## 2.3. Determinação da Área Superficial Específica (ASE<sub>BET</sub> e ASE<sub>mic</sub>)

A área superficial total, definida como a área calculada pelo modelo BET (ASE<sub>*BET*</sub>) é obtida por meio do ajuste dos dados de adsorção de nitrogênio à 77 K na equação de BET (LOWELL e SHIELDS, 1991). A área superficial de microporos ( $ASE_{mic}$ ) é obtida por meio do método comparativo *t-plot*, que consiste em relacionar a espessura de camada adsorvida, estimada por modelos estatísticos em função da pressão relativa ( $P/P_o$ ), com o volume adsorvido obtido nas medidas de adsorção de nitrogênio à 77 K. Este método permite estimar a área de superfície externa do material. A diferença entre a área total e a área externa é definida como a área de microporos do material (FIGUEIREDO e ÓRFÃO, 2001);

## 2.4. Determinação de Volume de Poros

A determinação dos diversos tipos de volume de poros é realizada utilizando-se os dados de adsorção de nitrogênio a 77 K. Os volumes calculados com estes dados são o volume total dos poros ( $V_p$ ), volume de microporos (poros menores que 2 nm de largura,  $V_{mic}$ ) e volume de ultramicroporos (poros menores que 0,6 nm de largura,  $V_{umic}$ ). O  $V_p$  é definido como o volume que encontra-se adsorvido na condição de saturação total dos poros, que para a temperatura de 77 K ocorrem em pressões relativa próxima à unidade (ROUQUEROL, 1994); o  $V_{mic}$  e  $V_{umic}$  é obtido por meio da extrapolação dos gráficos do método *t-plot* nas regiões de saturação de ultramicroporos (poros col

largura entre 0,6 nm e 2 nm,  $V_{smic}$ ) e o volume de mesoporos (poros maiores que 2 nm de largura,  $V_{meso}$ ) é obtido por diferença, 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.

#### 2.5. Distribuição de Tamanho de Poros (dTP) e tamanho poros

A distribuição de tamanho de poros foi obtida à partir dos dados volume adsorvido em função da pressão (nitrogênio a 77 K em pressões subatmosféricas e metano em pressões moderadas), ajustando os parâmetros do modelos de distribuição de tamanho de poros de Pierce e do modelo baseado na teoria de densidades funcionais (DFT – Density Function Theory) (GREGG e SING, 1982).

# 3. Adsorção de Metano em Pressões Moderadas

Isotermas de adsorção de equilíbrio de metano foram medidas gravimetricamente com uma balança de suspensão magnética para altas pressões (até 15 MPa) da Rubotherm (Bochum, Germany). As medidas foram realizadas no laboratório da Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Química, Grupo de Pesquisas em Separações por Adsorção - GPSA. Nesta técnica, uma amostra de aproximadamente 1,0 g é utilizada, previamente aquecida a 150 °C por cerca de 12 horas. Adsorção de metano foram medidas em faixas de pressão de 1 a 70 bar em temperaturas de 20 °C, 30 °C e 40 °C.

## 3.1. Análise via Relações Viriais das Isotermas

A análise das isotermas de adsorção de equilíbrio de metano foram analisadas utilizando relações viriais para expressar a quantidade adsorvida em função da pressão de equilíbrio e a temperatura. A forma mais comum das relações viriais com relação as quantidades adsorvidas em excesso. A vantagem deste método é que o número de parâmetros ajustáveis pode ser adaptado aos dados (STADIE, 2013). A equação de ajuste empregada tem o seguinte formato

$$\ln\left(\frac{P}{n_e}\right) = \frac{1}{T} \sum_{i=0}^n a_i n_e^i + \sum_{i=0}^m b_i n_e^i$$

Equação 40

Os parâmetros  $a_i$  e  $b_i$  são independentes da temperatura e devem ser otimizados por meio de algoritmos de ajustes de regressão de dados não-lineares. *P* é a pressão de equilíbrio, *T* é a temperatura da isoterma,  $n_e$  é a quantidade adsorvida em excesso na pressão *P* e temperatura *T*.

Utilizando estes parâmetros de 1<sup>a</sup> ordem (n = 1; m = 1) e uma formulação termodinâmica para o cálculo do calor isostérico de adsorção, pode-se através da Equação 41 obter o calor isostérico de adsorção ( $Q_{iso}$ ) para cada temperatura (CHANG e TALU, 1996).

$$Q_{iso} = -RT \left[ \ln \left( \frac{P}{n_e} \right) - (b_0 + b_1 n_e) \right]$$

Equação 41

em que R é a constante universal dos gases.

O calor de adsorção pode ser estimado à partir do calor isostérico de adsorção por meio da seguinte expressão:

$$Q_{ads} = Q_{iso} N_{ads} \rho_s$$
  
Equação 42

em que  $\rho_s$  é a massa específica do carvão ativado, e  $N_{ads}$  é quantidade adsorvida nas condições de pressão *P* e temperatura *T*.

#### 3.2. Análise via Equações de Potencial de Adsorção

Para a análise das isotermas de adsorção de metano via potenciais de adsorção, foi inicialmente calculado o potencial de adsorção, definido como o trabalho diferencial molar:

$$\varepsilon = RT \ln\left(\frac{P_s}{P}\right)$$

Equação 43

em que *Ps* é a pressão de saturação do metano na temperatura da adsorção. Pelo fato das análises serem feitas acima da temperatura crítica do metano, a pressão de saturação não pode ser obtida do

modo convencional. Uma forma de estimar esta pressão de "quase saturação" é por meio da seguinte relação (LI et al, 2004):

$$P_s = P_c \left(\frac{T}{T_c}\right)^2$$

Equação 44

em que Pc e Tc são a pressão e temperatura crítica do metano.

## 4. Modelo de transferência de calor

O modelo físico considerado para o leito de armazenamento de gás natural é um cilindro que contém o material poroso. A entrada de gás é realizada pela região central do cilindro, que tem ao longo de todo o comprimento L do cilindro um região vazia, mas de volume desprezível. A Figura 7 esquematiza o modelo físico utilizado.



Figura 7 – Modelo físico do tanque de adsorção

Foi utilizado o modelo de leito homogêneo de transferência de calor (Equação 27), ou seja, uma simplificação do modelo rigoroso de transferência de calor em leitos porosos que consiste em considerar a diferença de temperatura entre o fluido e partícula desprezível, sendo a temperatura média na seção transversal do leito utilizada como a temperatura representativa do leito.

$$k_{ez}\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{k_{er}}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial T}{\partial r}\right) - Cp_f\rho_f u_o\frac{\partial T}{\partial z} + Q_{ads} = \left(Cp_f\rho_f\varepsilon + Cp_s\rho_b\right)\frac{\partial T}{\partial t}$$
Equação 27

Considerando que somente haverá fluxo de calor na direção radial do leito, pois a geometria do leito utilizada permite utilizar a hipótese de cilindro infinito na direção axial, ou seja:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \frac{\partial T}{\partial z} = 0$$

Equação 45

O modelo resulta na seguinte simplificação:

$$\frac{k_{er}}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial T}{\partial r}\right) + Q_{ads} = \left(Cp_f\rho_f\varepsilon + Cp_s\rho_b\right)\frac{\partial T}{\partial t}$$
Equação 46

Definindo as variáveis adimensionais:

I. Temperatura adimensional -  $\theta$ :

$$\theta = \frac{T}{T_o}$$

Equação 47

em que  $T_o$  é a temperatura inicial do leito.

II. Tempo adimensional -  $\tau$ :

$$\tau = \frac{t}{t_f}$$

Equação 48

em que  $t_f \,\acute{e}$  o tempo total do processo de adsorção

III. Raio adimensional - *R*:

$$R = \frac{r}{r_o}$$

Equação 49

em que  $r_o$  é o raio externo do leito

Após substituir as variáveis dimensionais pela adimensionais no modelo da Equação 46, resulta em:

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial\tau}\right) = B_1 \left[ Q_{ads} + B_2 \left(\frac{\partial^2\theta}{\partial R^2} + \frac{1}{R}\frac{\partial\theta}{\partial R}\right) \right]$$

Equação 50

em que B<sub>1</sub> e B<sub>2</sub> são constantes do modelo, definidas como

$$B_1 = \frac{t_f}{CT_o}$$

Equação 51

em que  $C = C p_f \rho_f \varepsilon + C p_s \rho_b$  e

$$B_2 = \frac{k_{er}T_o}{r_o^2}$$

Equação 52

Para a resolução deste modelo foi adotado como constantes o calor específico do sólido  $(Cp_s)$  de 1375 J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, e a condutividade térmica efetiva na direção radial  $(k_{er})$  de 0,212 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. As demais constantes foram calculadas para cada material adsorvente e condição termodinâmica avaliada.

O modelo foi resolvido por meio de subrotinas Fortran para resolução de equações diferenciais, utilizando o método das linhas, discretizando os diferenciais parciais da seguinte forma:

$$\left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial R^2}\right)_i = \frac{\theta_{i-1} - 2\theta_i + \theta_{i+1}}{\Delta R^2}$$

Equação 53

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial R}\right)_{i} = \frac{\theta_{i+1} - \theta_{i-1}}{2\Delta R}$$

Equação 54

#### 4.1. Condições iniciais e de contorno

Para a resolução das equações diferenciais é necessária a definição de uma condição inicial e duas condições de contorno. Para a condição inicial utilizou-se:

$$\text{Condição Inicial} \rightarrow \begin{cases} t = 0 \to 0 \le r \le r_o \to T = T_o \\ \tau = 0 \to 0 \le R \le 1 \to \theta = \theta_o = \frac{T_o}{T_o} = 1 \end{cases}$$

$$Equação 55$$

Para a primeira condição de contorno foi utilizada a condição no ponto central do tanque, onde há simetria da geometria, permitindo que a condição seja definida como:

A segunda condição de contorno utilizada foi na parede do tanque, sendo considerada em diferentes cenários, em que cada cenário define a condição de contorno.

#### 4.1.a. Condições de contorno na superfície externa do leito

Para a superfície externa foram avaliados três cenários, a de leito adiabático, leito com superfície externa de temperatura constante e conhecida, e superfície externa com troca de calor por convecção natural.

#### i. <u>Cenário 1: Leito adiabático</u>

Para este cenário a superfície externa do leito de carvão ativado encontra-se completamente isolada do meio externo, e portanto a taxa de calor trocado pela superfície é nula, ou seja:

$$(q_{cond})_{r=r_o}=0$$

Equação 57

Equação 58

A taxa de calor trocado por condução na superfície  $(q_{cond})_{r=r_o}$  é definida pela lei de Fourier na direção radial.

$$(q_{cond})_{r=r_o} = -\mathbf{k}_{er}A_s \left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_{r=r_o} = 0$$

em que  $A_s$  é a área da superfície do leito transversal ao fluxo de calor na direção radial. Portanto a condição de condição de contorno na superfície externa do leito para o cenário de leito adiabático será dada por:

$$2^{\underline{a}} \operatorname{Condição} \operatorname{Contorno}_{\text{Leito adiabático}} \rightarrow \begin{cases} t > 0 \to r = r_o \to (q_{cond})_{r=r_o} \to \left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_{r=r_o} = 0\\ \tau > 0 \to R = 1 \to (q_{cond})_{r=r_o} \to \left(\frac{\partial \theta}{\partial R}\right)_{R=1} = 0 \end{cases}$$

Equação 59

#### ii. <u>Cenário 2: Temperatura superficial externa conhecida e constante</u>

Neste cenário há a imposição da temperatura na superfície externa do tanque, com valor conhecido, tornando a condição de contorno para este cenário definida como:

2ª Condição Contorno Temperatura superficial conhecida e constante  $\rightarrow \begin{cases} t > 0 \rightarrow r = r_o \rightarrow T = T_p \\ \tau > 0 \rightarrow R = 1 \rightarrow \theta = \theta_p = \frac{T_p}{T_o} \\ Equação 60 \end{cases}$ 

#### iii. <u>Cenário 3: Superfície externa do leito troca calor por convecção natural</u>

Para este cenário o calor trocado na superfície externa deve ser igual à troca de calor por convecção natural com o meio externo. Ou seja:

$$(q_{cond})_{r=r_o} = (q_{conv})_{sup}$$

Equação 61

Considerando que a troca de calor da superfície externa é realizada com um ambiente que não é alterado por esta troca, ou seja de temperatura ambiente constante, o calor trocado por convecção na superfície do leito  $(q_{conv})_{sup}$  pode ser definido pela lei de resfriamento de Newton.

$$(q_{conv})_{sup} = hA_s(T_s - T^{\infty})$$

Equação 62

em que *h* é o coeficiente de transferência de calor por convecção natural,  $T_s$  a temperatura da superfície do leito e  $T^{\infty}$  é a temperatura do ambiente externo. Igualando as equações Equação 58 e Equação 62, obtém-se que a condição de contorno para este cenário será dada por:

$$2^{\underline{a}} \operatorname{Condição} \operatorname{Contorno} \\ \operatorname{Superfície \ com \ convecção}} \xrightarrow{} \begin{cases} t > 0 \to r = r_o \to \left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_{r=r_o} = -\frac{h}{k_{er}}(T_s - T^{\infty}) \\ \tau > 0 \to R = 1 \to \left(\frac{\partial \theta}{\partial R}\right)_{r=r_o} = -\frac{hr_o}{k_{er}}(\theta_s - \theta^{\infty}) \end{cases}$$

Equação 63

onde

$$\theta_s = \frac{T_s}{T_o} \qquad ; \qquad \theta^{\infty} = \frac{T^{\infty}}{T_o}$$

Equação 64

# **CAPÍTULO 4**

# **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

# 1. Produção do material adsorvente

## 1.1. Coque de petróleo ativado para armazenamento de gás natural

Para avaliar o carvão ativado produzido por meio da ativação química do coque de petróleo foi realizada a caracterização da sua estrutura porosa e comparada com a de um carvão ativado comercial importado, utilizado como referência, produzido pela Norit Activated Carbon. Foram selecionados quatro carvões ativados produzidos por ativação química do coque de petróleo, identificados como AQCP12, AQCP13, AQCP15, AQCP28. Estes carvões apresentaram rendimentos de ativação elevados, em torno de 80%. Além disso, estes foram os carvões que apresentaram melhores resultados em termos de área superficial específica BET e volume de poros. A caracterização foi realizada por meio da isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio gasoso a 77 K. A Figura 8 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção dos carvões ativados selecionados.

A isoterma de adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K da amostra AQCP15 apresenta valores de volume adsorvido superior ao da amostra Norit e demais carvões produzidos, atingindo valores de volume adsorvido 3 vezes maior, 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 de as 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 9 apresenta a distribuição de cada uma das amostras caracterizada.



Figura 8 - Isotermas de adsorção/dessorção de N2 a 77 K para as amostras de carvão ativado de coque de petróleo e o carvão de referência Norit.

Pelo fato de o método de Pierce utilizar o modelo de adsorção em múltiplas camadas seguida por condensação capilar, e por este fenômeno somente ocorrer em poros de 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, tais como métodos baseados em teorias de densidades funcionais (DFT) ou métodos comparativos gráficos, como por exemplo o método *t-plot*. 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. Os demais carvões também apresentaram distribuições semelhantes à da amostra AQCP15, mas ainda superiores em relação à amostra referência.



Figura 9 - 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.

Nota-se também que há um deslocamento para a região de microporos do pico máximo da distribuição na sequência de amostras 15, 28, 13 e 12, ou seja, neste sentido há uma tendência de maior microporosidade na amostra. A diferença de microporosidade apresentada por estas amostras se deve ao fato de que estas amostras foram produzidas em condições de ativação diferentes, sendo que a AQCP15 com maior razão de impregnação, e a AQCP13 com menor razão de impregnação. A Tabela 5 apresenta os resultados para estes quatro carvões da caracterização por meio dos dados obtidos das isotermas de adsorção de nitrogênio gasoso a 77 K.

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 a que possui valor superior em relação à amostra Norit e as demais. A Figura 1 apresenta o gráfico comparativo das áreas superficiais BET.

e o carvão de referência Norit.					
	Norit	AQCP12	AQCP13	AQCP15	AQCP28
ASEBET [m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ]	959	1934	1265	2336	2038
ASE <sub>mic</sub> [m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ]	938	1897	1227	2287	1927
V <sub>p</sub> [cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> ]	0,545	1,104	0,704	1,499	1,338
Vmeso [cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> ]	0,039	0,064	0,065	0,091	0,197
$V_{mic} [cm^3.g^{-1}]$	0,506	1,040	0,640	1,408	1,142
V <sub>smic</sub> [cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> ]	0,286	0,891	0,593	1,389	1,129
V <sub>umic</sub> [cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> ]	0,220	0,150	0,046	0,019	0,013
d <sub>p</sub> [nm]	2,27	2,28	2,22	2,43	2,63
Xumic [%]	40,4	13,6	6,6	1,2	0,9
X <sub>smic</sub> [%]	52,4	80,7	84,3	92,7	84,4
Xmeso [%]	7.2	5.7	9.1	6.1	14.7

Tabela 5 - Características porosas das amostras de carvão ativado de coque de petróleo e o carvão de referência Norit.



Figura 10 - Comparação entre as áreas BET e de microporos para as amostras de carvão ativado de coque de petróleo e o carvão de referência Norit.

Devido a algumas aplicações exigirem carvões ativados com elevada microporosidade, como, por exemplo, as 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 11 apresenta a comparação entre *ASE<sub>mic</sub>* para as amostras, e se pode observar que todas as amostras têm 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 N<sub>2</sub> a 77 K, juntamente com o volume de ultramicroporos determinado pelo modelo de DR para CO<sub>2</sub> a 273 K, para calcular os volumes de ultra, micro e mesoporos. A Figura 11 apresenta o gráfico de comparação entre as amostras para as diferentes faixas de poros caracterizada.



Figura 11 - Comparação entre volume de meso, super e microporos para as amostras de carvão ativado de coque de petróleo e o carvão de referência Norit.

Observa-se que em decorrência da capacidade de adsorção superior demonstrada pelas amostras 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 às demais amostras. 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 volumes proporcionalmente significativos na região de ultramicroporos, como se pode observar na Figura 12.

As amostras produzidas a partir de coque de petróleo apresentaram distribuição em uma faixa muito bem definida, na região de supermicroporos, com frações volumétricas baixas nas demais faixas de poros. Esta característica confere aos carvões ativados produzidos propriedades de peneiras moleculares, visto que sua distribuição de poros se encontra em uma faixa estreita e com elevados valores.



Figura 12 - 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.

#### 1.2.Outros carvões ativados para armazenamento de gás natural

A produção de carvões ativados alternativos ao coque de petróleo ativado e carvões ativados comerciais, para aplicações em armazenamento de gás natural, foi realizada por meio de ativações física e química de biomassa.

Para as ativações físicas foi utilizado a madeira de *Pinnus* proveniente de reflorestamento, ativada com CO<sub>2</sub>; e casca de macadâmia proveniente de unidades produtoras de noz de macadâmia, ativada com vapor d'água, ambas ativadas em temperaturas de até 850°C.

Observou-se que para as duas biomassas obteve-se rendimentos mássicos, com base ao na massa de biomassa utilizada, em torno de  $20\% \pm 3\%$ , dependendo do tempo de ativação empregado.

A Figura 13 apresenta os resultados da determinação de densidades das amostras. Os resultados apresentaram maiores valores na densidade verdadeira medida por penetração de gás hélio, indicando que no processo de carbonização já ocorreram mudanças na estrutura dos CA na faixa dos microporos.

Utilizando os valores de densidade obtidos é possível calcular a porosidade aparente da partícula e do leito, que expressa o valor da fração de vazios. A porosidade do leito está relacionada com os espaços interpartículas, ou seja, diretamente relacionada com o empacotamento das partículas em um leito. A porosidade da partícula está intimamente relacionada com os espaços vazios no interior das partículas, ou seja, dos vazios formados pelos poros.



Figura 13 - Resultados comparativos das determinações das densidades das amostras de carvão ativado de biomassa.

As respostas referentes ao uso de madeira de *Pinnus* para a produção de carvão ativado de elevada porosidade somente por métodos de ativação física à porosidade demonstraram que esta biomassa apresenta dificuldades inerentes à sua estrutura na produção de microporos. Além disso, a casca de macadâmia apresentou densidades superiores, mas com porosidades da mesma ordem de grandeza que a madeira de pinnus. Assim sendo, a casca de macadâmia foi escolhida como

material alternativo para ser utilizado na produção de carvão ativado. Como forma de obter maiores rendimentos com melhores resultados de porosidades na faixa de microporos escolheu-se processos de ativação química, utilizando cloreto de zinco como agente ativante. A escolha foi realizada tomando como bases artigos disponíveis na literatura sobre ativação química de biomassa (BANSAL, et al., 1988; JANKOWSKA, et al., 1991; TOLES, et al., 1997; ALMANSA, et al., 2004; GERGOVA, et al., 1994, MOLINA-SABIO, et al., 2003).

O preparo do carvão ativado de macadâmia foi realizado com a casca de macadâmia moída em uma granulometria entre 0,85 mm e 1,25 mm e utilizando o Cloreto de Zinco como agente ativante. Três variáveis de processo foram identificadas em estudos preliminares como influentes na capacidade de adsorção do carvão ativado, a temperatura de ativação, o tempo de ativação e a razão de impregnação (RI, definida como a razão entre agente ativante e biomassa empregada no preparo).

Foi realizado um estudo experimental de produção de carvão ativado de macadâmia no intuito de otimizar o processo e maximizar a área superficial específica (ASE), com valores acima de 1000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e volume de poros na faixa de 0,4-0,8 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>, comparável aos comercializados no mercado internacional. Os resultados deste estudo são apresentados na Tabela 6.

Carvão Ativado	Temperatura de ativação [°C]	Tempo de ativação [min]	RI [g ZnCl <sub>2</sub> /g macadâmia]	ASE <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]
1	500	30	0,75	690
2	700	30	0,75	1018
3	500	90	0,75	1036
4	700	90	0,75	933
5	500	30	1,25	1386
6	700	30	1,25	1104
7	500	90	1,25	1380
8	700	90	1,25	1280
9	600	60	1	1284
10	600	60	1	1284
11	600	60	1	1266

Tabela 6 – Parâmetros do processo de ativação química e resposta área superficial específica dos carvões ativados produzidos.

Observa-se que a temperatura tem um efeito negativo, mostrando que quanto maior a temperatura menor é a ASE. A razão de impregnação, ao contrário, apresenta um efeito positivo: quanto maior a razão maior é a ASE. O efeito do tempo apresenta-se significativo somente quando interage com os efeitos da temperatura e razão de impregnação. Este efeito é positivo para baixa

 $ASE_{BET}(m^2.g^{-1})$ 1,2 1384 1319 [g ZnCl<sub>2</sub>/g carvão ativado] 6 0 1 1 Razão de impregnação 1254 1188 1123 1058 992,5 927,3 862.0 0,8 540 560 580 600 620 660 520 640 680 700 500 Temperatura de ativação [°C]

temperatura e baixa razão de impregnação, e negativo para alta temperatura e baixas razões de impregnação.

Figura 14 – Ajuste estatístico da área superficial específica BET em função da razão de impregnação e temperatura de ativação.

Os resultados de área superficial específica podem ser ajustados a uma modelo estatístico que expressa a  $ASE_{BET}$  como função da razão de impregnação e temperatura de ativação. A representação gráfica deste modelo é apresentada na Figura 14. Observa-se que a variável que tem maior efeito na resposta área superficial específica é a Razão de Impregnação (RI). Observa-se também que a superfície de respostas aponta que a região de máximo para a ASE encontra-se em razões de impregnação elevadas, mas não necessariamente em temperaturas elevadas.

# 2. Carvões ativados para armazenamento de gás natural

Após os estudos de produção de carvões ativados com características adequadas para utilização em sistemas de armazenamento de gás natural, foram selecionados 5 materiais, sendo 4 produzidos especificamente para este fim, e um carvão ativado comercial importado recomendado pelo fabricante para aplicações em processos de adsorção de metano. A Tabela 7 lista os carvões ativados selecionados para a avaliação da capacidade de adsorção de metano. O carvão ativado de coque de petróleo selecionado foi a amostra AQCP15, pois foi a que apresentou maior área superficial específica e maior volume de microporos em sua estrutura.

Tabela 7 - Materiais adsorventes selecionados					
Identificação	Matéria-prima	Método de produção			
CA01	Casca de macadâmia	Ativação química			
CA02	Madeira de pinnus	Ativação química			
CA05	Coque de Petróleo	Ativação química			
CA07	Casca de macadâmia	Ativação química e física			
Norit	Carvão comercial (import	ado)			

A Tabela 8 apresenta os resultados da caracterização dos materiais obtidos. Todos os materiais apresentam elevada área superficial, variando entre 1200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> até 2300 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, sendo o maior referente ao coque de petróleo ativado e o menor referente ao carvão ativado de madeira de pinnus.

Tabela 8 - Caracterização dos materiais adsorventes selecionados

Propriedade	CA01	CA02	CA05	CA07	Norit
Área superficial BET $[m^2.g^{-1}]$	1522	1261	2336	1822	1512
<i>Volume total de poros [cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>]</i>	0,925	0,712	1,369	1,079	0,704
<i>Volume de microporos</i> <sup>*</sup> [ <i>cm</i> <sup>3</sup> . <i>g</i> <sup>-1</sup> ]	0,674	0,550	0,904	0,759	0,681
Tamanho médio de poros [nm]	1,50	1,70	1,65	1,47	1,20
Massa específica do leito [kg.m <sup>-3</sup> ]	280	320	178	247	323
Porosidade do leito	0,85	0,83	0,93	0,89	0,83

\* Calculado através de relações entre a área superficial total e volume total dos poros

Porém, o carvão ativado de coque de petróleo (CA05) pode ter sua aplicação em sistemas de armazenamento comprometida, pois apesar de ser o material com maior área superficial, porosidade e volume de microporos, é o material que apresenta menor massa específica de leito adsorvente. Desta forma, para um mesmo volume de sistema de armazenamento, para este carvão haverá uma menor massa disponível de material adsorvente, quando comparado com os demais materiais, o que consequentemente reduz a capacidade total do leito. Este fator pode ser visualizado na Tabela 9, onde tomando como base 1 m<sup>3</sup> de volume de armazenamento, são calculadas a área superficial total, volume de poros total e volume de microporos total disponível no tanque.

A amostra Norit é a que apresenta, para uma mesma condição de volume de armazenamento, os maiores valores de área superficial total e volume total de microporos disponível, como se pode observar pela Figura 15. Para as amostras CA01 e CA07 (carvão de

macadâmia) e a amostra CA05 (coque de petróleo ativado) o volume total de poros se apresenta superior ao da amostra Norit.

Tabela 9 - (	anacidades totais	dos materiais ads	sorventes considerand	o um volume de	armazenamento de	$1 m^3$
<i>Tubela</i> 9 - C	apaciaaaes ioiais	aos maieriais aas	sorvenies considerand	o um voiume ae	armazenamenio ae	1 m

Material	Área específica m <sup>2</sup>	<b>Volume total de poros</b> <i>cm</i> <sup>3</sup>	<b>Volume de microporos</b> <i>cm</i> <sup>3</sup>
CA01	426.160	259,0	188,7
CA02	403.520	227,8	176,0
CA05	415.808	243,7	170,5
CA07	450.034	266,5	185,0
Norit	488.376	256,1	227,4



Figura 15 - Diferenças relativas das propriedades adsortivas dos materiais adsorventes em relação ao carvão ativado da Norit

Contudo a capacidade em armazenar gás natural, isto é, armazenar essencialmente metano, não encontra-se relacionada somente com os volumes e áreas disponíveis no sistema de armazenamento. Para armazenar deve ocorrer uma interação entre adsorvente-adsorbato promovendo a adsorção. Esta interação pode em muitos casos ser limitada pelo diâmetro de poros predominante no material adsorvente, e principalmente pela distribuição de microporos.

# 3. Adsorção de Metano em Pressões Moderadas

Isotermas de equilíbrio de metano até pressões em torno de 60 bar estão apresentadas na Figura 16. Para cada amostra de material adsorvente foi obtida a isoterma de adsorção em três temperaturas distintas, 20 °C, 30 °C e 60 °C. Pode-se observar a dependência da quantidade adsorvida com a temperatura, pois para uma mesma situação de equilíbrio, quanto menor a temperatura maior a quantidade adsorvida. A linha tracejada dos gráficos constitui o ajuste dos dados para o modelo de adsorção obtido por meio das relações de virial.

Todas as isotermas obtidas apresentam comportamento pseudo-Langmuir, ou seja, apresenta grande aumento da quantidade adsorvida na região de baixa pressão de equilíbrio. Contudo estas isotermas não apresentam o patamar constante em maiores pressões, indicando a saturação da superfície do material.

O material CA05 foi o que apresentou melhor capacidade de adsorção de metano, seguido pelo CA07, e os demais ficaram em regiões da mesma ordem de grandeza, como se pode observar pela Figura 17.

Comparando a isoterma da Figura 17 com a Tabela 8 é possível notar uma relação entre a quantidade adsorvida de metano e o volume de microporos, pois à medida que os valores de volume de microporos diminui, há também uma redução nas quantidades adsorvidas de metano. Isto indica que o fenômeno de adsorção metano, e por consequência o de seu armazenamento, está relacionado com a quantidade de microporos presentes na amostra, e não somente com a área superficial específica, e muito menos com o volume total de poros.





Figura 16 - Isotermas de adsorção de metano



Figura 17 - Isoterma de adsorção de metano a 20 °C

#### 3.1. Análise via Relações Viriais das Isotermas

Por meio de regressão não-linear dos dados experimentais foi possível obter os parâmetros de relações viriais para as isotermas de adsorção de metano. O melhor ajuste foi obtido para uma relação do tipo virial de primeira ordem, ou seja, n = m = 1 na Equação 40:

$$\ln\left(\frac{P}{n_e}\right) = \frac{1}{T}(a_0 + a_1 n_e^1) + (b_0 + b_1 n_e^1)$$

Equação 65

Os parâmetros obtidos são apresentados na Tabela 10. Por meio dos parâmetros ajustados é possível estimar o calor de adsorção e a quantidade adsorvida em excesso como uma função da temperatura e pressão. A Tabela 11 apresenta os resultados de quantidade de metano adsorvida em excesso (ou armazenada) e calor de adsorção calculados utilizando os parâmetros de virial ajustados, para uma pressão de 40 bar e temperaturas de 20 °C e 30 °C.

**CA01 CA02 CA05 CA07** Norit -378,9000 -420,1766 -3167,6727 -847,7342 -857,5  $a_0$ 2,699  $b_0$ 1,2520 1,3803 10,3392 2,4451 -288,8000 -359,0570 135,7145 -108,3903 -209,4  $a_1$ 1,2290 1,5574 -0,3242 0,5675 0,9915  $b_1$ Coef. de correlação 1,00 0.95 0.95 0.96 0,98

Tabela 10 - Parâmetros ajustados para a isoterma de adsorção do tipo virial

	20 °C		30 °C		
Carvão	Quantidade	Calor de	Quantidade	Calor de	
ativado	adsorvida em excesso	adsorção	adsorvida em excesso	adsorção	
	(mmol/g)	(J/g)	(mmol/g)	(J/g)	
CA01	7,165	145,8	6,513	122,4	
CA02	5,883	123,9	5,366	104,7	
CA05	11,96	153,6	11,14	153,4	
CA07	9,475	147,7	8,815	132,1	
Norit	7,037	136,4	6,453	118,5	

Tabela 11 – Quantidade adsorvida em excesso e calor de adsorção para pressão de 40 bar.

Todos os adsorventes apresentaram uma tendência de quanto maior a temperatura, menor é o calor de adsorção, fato este coerente com o fenômeno físico, pois à medida que a temperatura aumenta, menor é a quantidade adsorvida e portanto menor será a energia liberada neste processo.

O maior valor de calor de adsorção foi obtido pelo coque de petróleo ativado (CA05) e uma relação deste parâmetro com o volume de microporos novamente pode ser observado, pois quanto maior o valor de volume de microporos, maior o calor de adsorção.

### 3.2. Análise via Equação de Toth das Isotermas de Adsorção de Metano

As isotermas de adsorção de equilíbrio foram ajustadas para o modelo de Toth, permitindo avaliar os desvios da isoterma experimental em relação ao modelo de Langmuir, pois para valores da constante *n* da equação de Toth (Equação 1) se aproxima a 1, a equação de Toth segue o mesmo comportamento do modelo de Langmuir, ou seja de adsorção em monocamada. A Tabela 12 apresenta os dados obtidos pela regressão não linear dos dados para a equação de Toth.

A CA01 foi a amostra que apresentou maior valor de n (valor médio) e a amostra CA02 foi a de menor valor. O desvio do comportamento previsto pelo modelo de Langmuir está também relacionado com a heterogeneidade da estrutura microporosa, ou seja, quanto maior o valor de n, maior será a heterogeneidade da estrutura microporosa. Porém, com exceção da amostra CA01, todas as amostras apresentam valor de n com a mesma ordem de grandeza, o que indica que todas devem possuir o mesmo grau de heterogeneidade, e com isso, obtendo distribuições de tamanho de poros semelhantes.

Os valores dos parâmetros obtidos para o modelo de Toth para os carvões ativados são da mesma ordem de magnitude dos obtidos por RIOS e colaboradores (2013), e WANG e colaboradores (2012), para adsorção de metano em carvões ativados granulados e pulverizados.

Carvão ativado	Temperatura [°C]	$\boldsymbol{b}_t$	No	n
	20	0,113	0,248	0,457
CA01	30	0,098	0,227	0,471
	40	0,064	0,222	0,510
	20	0,302	0,211	0,390
CA02	30	0,226	0,198	0,408
	40	0,225	0,186	0,407
	20	0,230	0,424	0,414
CA05	30	0,146	0,416	0,437
	40	0,093	0,401	0,474
	20	0,409	0,335	0,377
CA07	30	0,148	0,339	0,435
	40	0,177	0,328	0,409
	20	0,219	0,255	0,414
Norit	30	0,159	0,241	0,435
	40	0,162	0,226	0,432

Tabela 12 – Parâmetros da isoterma de Toth para dados de adsorção de metano.

### 3.3. Análise via Equações de Potencial de Adsorção

Para a análise dos dados de adsorção de metano por meio do potencial de adsorção, inicialmente foi necessário calcular a pressão de "quase" saturação nas três temperaturas utilizadas. Os resultados encontram-se na Tabela 13.

Temperatura	Pressão de saturação
[°C]	[bar]
20	108,8
30	116,4
40	124,2

Tabela 13 - Valores de pressões de saturação para as três condições experimentais

Calculando o potencial de adsorção por meio da Equação 15, obtém-se as curvas características das isotermas de adsorção (Figura 18). É possível observar que as curvas características das isotermas de adsorção são coerentes com o esperado pela teoria, havendo sobreposição de todos os pontos experimentais, independente da temperatura utilizada. Ou seja, a teoria de potenciais de adsorção é uma forma adequada para avaliar o comportamento das isotermas de adsorção de metano, permitindo dizer que o fenômeno de adsorção de metano ocorre segundo a formação de planos potenciais equidistantes.

Assim sendo a aplicação de equações de potenciais de adsorção, tais como a equação de Dubinin-Radushkevich, Dubinin-Astakhov e Dubinin-Stoeckli são válidas para estas isotermas.



Figura 18 - Curvas características das isotermas de adsorção de metano. (a) Amostra CA01; (b) Amostra CA02; (c) Amostra CA05; (d) Amostra CA07; (e) Amostra Norit

#### 3.3.a.Equação de Dubinin-Stoeckli

Como forma de obter parâmetros acerca da estrutura microporosa dos materiais adsorvente a serem utilizados em sistemas de armazenamento de gás natural, optou-se por realizar a análise dos dados da adsorção de equilíbrio de metano desses materiais utilizando a equação proposta por Dubinin e Stoeckli (DS). Esta equação permite a obtenção de parâmetros acerca do volume de microporos da amostra e informações sobre a heterogeneidade e distribuição de tamanho de poros.

Realizando o ajuste dos parâmetros da Equação 19 para os dados experimentais por meio de regressão não-linear, foram obtidos os resultados listados na Tabela 14.

Tabela 14 - Parâmetros ajustados para a equação de Dubinin-Stoeckli					
Carvão ativado	Temperatura [°C]	β	δ	Ν <sub>0</sub> [g/g]	<i>x<sub>o</sub></i> [nm]
	20	0,902	0,579	0,129	1,675
CA01	30	0,914	0,524	0,119	1,633
	40	0,934	0,512	0,115	1,685
	20	0,869	0,488	0,116	1,405
CA02	30	0,964	0,500	0,108	1,534
	40	0,923	0,443	0,104	1,395
	20	0,963	0,502	0,231	1,577
CA05	30	0,947	0,523	0,221	1,595
	40	0,954	0,503	0,210	1,611
CA07	20	0,993	0,512	0,185	1,546
	30	0,962	0,505	0,179	1,617
	40	0,975	0,538	0,170	1,537
Norit	20	0,997	0,525	0,136	1,666
	30	0,937	0,481	0,130	1,539
	40	0,955	0,441	0,124	1,487

Utilizando estes parâmetros pode-se construir a distribuição de tamanho de poros para os materiais adsorventes avaliados. A Figura 19 apresenta a distribuição de tamanho de poros para cada um dos adsorventes, utilizando valores médios de cada parâmetro.

As distribuições obtidas pela equação DS indica que os materiais adsorventes obtidos apresentam uma distribuição homogênea de microporos, com uma região de predominância ao redor de 1,5 nm.

Estes valores estão em concordância com os valores obtidos na caracterização inicial de diâmetro médio dos poros listados na Tabela 14. Como a caracterização inicial, o diâmetro é calculado somente por uma relação geométrica entre a área superficial total e o volume de poros total, ela leva em consideração no cálculo todos os poros presentes no material. Já a análise pela equação de DS leva em consideração somente a presença de microporos. Portanto a concordância

entre os dois métodos permite concluir que a estrutura porosa deste material é essencialmente de microporos, tendo meso e macroporos em proporções praticamente desprezíveis.

Pelo fato de esta distribuição ser obtida utilizando como molécula de prova o metano, ela fornece informações sobre qual material apresenta uma distribuição mais favorável para a molécula de metano, isto é, qual material não possui uma distribuição contendo poros que excluam ou reduzam a participação das moléculas de metano no fenômeno de adsorção, e consequentemente de armazenamento do mesmo.



Figura 19 - Distribuição de tamanho de microporos dos carvões ativados para armazenamento de gás natural adsorvido

Os dois materiais que apresentaram menor pico de distribuição foram a amostra CA02 e CA01. Comparando esta informação com os valores médios de variância característica ( $\delta$ ) para estas duas amostras, vemos que elas estão nos pontos extremos, ou seja, menor e maior valor de  $\delta$ . O material com maior pico de distribuição foi a CA05 (coque de petróleo ativado), que apresenta um valor intermediário de valor de  $\delta$  em torno de 0,51. Isto indica que para otimizar a distribuição de tamanho de microporos de um material adsorvente para armazenamento de gás natural, a distribuição não deve ser nem muito ampla, de modo que haveria uma contribuição muito grande de poros onde a adsorção de metano é energeticamente menos viável, e nem uma distribuição de metano teriam dificuldade em acessar os sítios energeticamente mais viáveis, e com isso reduzindo a capacidade de armazenamento.

# 4. Modelo de transferência de calor

Para o modelo de transferência de calor desenvolvido foi desprezado os gradientes de calor no sentido axial. Para atender esta condição, o modelo físico deve ter dimensões que garantam que o cilindro tenha características de cilindro infinito. Para tanto, as dimensões escolhidas para a resolução do modelo foram de raio externo ( $r_0$ ) de 20 cm, com comprimento de 2 m (L/D = 5).

A condição de armazenamento definida consistiu de uma pressurização do cilindro partindo de pressão atmosférica (1 atm) até 50 bar de pressão, com aumento linear, em um tempo de 10 minutos.

O valor de condutividade térmica efetiva no sentido radial ( $k_{er}$ ) foi considerada constante ao longo do raio e tempo, com valor de 0,212 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. O calor específico do sólido (carvão ativado) foi considerado constante, e igual para todos as amostras de carvão ativado, com valor de 1375 J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

As propriedades do metano, tais como massa específica ( $\rho_f$ ), calor específico ( $Cp_f$ ) foram avaliadas para cada ponto de temperatura da malha computacional, por meio de correlações empíricas disponíveis na literatura. O calor de adsorção do leito ( $Q_{ads}$ ) foi obtido para cada ponto da malha, sendo avaliado por meio das relações de virial, como função da temperatura e pressão de armazenamento.

Utilizou-se para cada material adsorvente os valores obtidos por meio da caracterização porosa, sendo eles a massa específica do leito adsorvente ( $\rho_b$ ), porosidade ( $\epsilon$ ).

O modelo de transferência de calor foi resolvido por meio de rotinas de cálculos programadas em linguagem Fortran, com as condições de contorno descritas anteriormente no item 4.1 - Condições iniciais e de contorno (página 62).

## 4.1. Cenário 1: Leito adiabático

Para o cenário de leito adiabático, foi resolvido o modelo com temperatura inicial de 20 °C. Observa-se pelos gráficos de perfil de temperatura na direção radial, apresentados na Figura 20, que para todos os materiais empregados, há o mesmo comportamento da temperatura em função do tempo e posição radial.


Figura 20 – Perfil de temperatura na direção radial em função do tempo de adsorção de metano em carvão ativado para condição de leito adiabático. Tempo total de 10 minutos. (a) Amostra CA01; (b) Amostra CA02; (c) Amostra CA05; (d) Amostra CA07; (e) Amostra Norit

À medida que o processo de adsorção evolui no interior do leito, há liberação de energia pelo calor de adsorção, resultando em um acúmulo de energia no interior do leito, que tem como

consequência um aumento de temperatura do leito, com picos máximos próximos à parede do tanque.

O carvão comercial da Norit foi o que apresentou maior pico de aquecimento devido à adsorção, com valores da ordem de 33 °C, ou seja, um aquecimento de 13 °C. Os demais materiais apresentaram aquecimentos máximos na mesma ordem de grandeza, em torno de 10 °C.

A presença do máximo de temperatura mais próxima à superfície externa está relacionada ao fato de a superfície ser isolada, não trocando calor, tornando as regiões mais próximas mais quentes. A existência destes pontos quentes no interior do leito poderá causar uma redução local na capacidade de adsorção. Porém, observa-se pela Figura 21 que a quantidade adsorvida ao longo do raio não é percebida para a amostra CA05. Pode-se notar também que os aumentos nas quantidades adsorvida reduzem ao longo do tempo decorrente do aumento da temperatura do leito.



Figura 21 – Quantidade adsorvida de metano na amostra CA05, na direção radial em função do tempo de adsorção. Tempo total de 10 minutos.

Para o modelo desenvolvido, o calor específico do sólido (carvão ativado) foi mantido constante, independente do carvão ativado empregado. A análise de sensibilidade desta variável no resultado obtido pelo modelo pode indicar se há necessidade de busca de dados mais precisos

quanto ao calor específico de cada uma das amostras. A Figura 22 apresenta os resultados de perfil de temperatura em função do raio e tempo de adsorção considerando uma variação de 25% no valor adotado constante para o calor específico do sólido.  $(0,75Cp_s - 25\% abaixo; 1,25Cp_s - 25\% acima)$ .

Observa-se que dentro de uma variação de 25% acima e abaixo do valor da constante calor específico do sólido não há diferenças significativas nos resultados de perfil de temperatura no raio ao longo do tempo. Isto indica que buscar formas para modificar o calor específico do carvão CA05 (carvão de coque de petróleo) não resultari em mudanças significativas no perfil de temperatura do leito.



Figura 22 – Sensibilidade do parâmetro calor específico do sólido no perfil de temperatura em função do raio e tempo de adsorção na amostra CA05. Tempo total de 10 minutos.

A mesma análise foi realizada para a constante condutividade efetiva na direção radial ( $k_{er}$ ), apresentada Figura 23, onde pode-se notar que ao aumentar a condutividade térmica do leito é possível alterar significativamente os perfil de temperatura dentro do leito, sendo esta portanto uma variável de interesse para otimizar o material para aplicações em leitos adsorventes.



Figura 23 – Sensibilidade do parâmetro condutividade térmica efetiva na direção radial no perfil de temperatura em função do raio e tempo de adsorção na amostra CA05. Tempo total de 10 minutos.

#### 4.2. Cenário 2: Temperatura superficial externa conhecida e constante

Ao estipular que a temperatura da superfície é constante e igual a 20 °C, os perfis de temperatura ao longo do raio e tempo de adsorção (Figura 24) apresentam as mesmas características nas regiões próximas ao centro do leito, e com quedas acentuadas na temperatura nas regiões próximas à superfície.

Decorrente de haver uma condição fixa na superfície do leito, o ponto de máxima temperatura dentro do leito é deslocado para mais próximo do centro, quando comparado com a condição adiabática. Com isto, o máximo também é modificado para valores maiores devido à um maior acúmulo de energia no leito. Para a amostra Norit o máximo atingido foi em torno de 29,5 °C (aquecimento de 9,5 °C), e para as demais amostras em torno de 27 °C (aquecimento de 7 °C).

Mudanças na temperatura da superfície afetam significativamente a evolução da adsorção e perfil de temperatura no leito. Pode-se observar pela Figura 25 que ao aumentar a temperatura da superfície em 10 °C, a temperatura máxima apresentada no leito é também aumentada, passando de 28 °C para 34 °C.



Figura 24 – Perfil de temperatura na direção radial em função do tempo de adsorção de metano em carvão ativado para condição de superfície de temperatura constante e igual a 20 °C. Tempo total de 10 minutos. (a) Amostra CA01; (b) Amostra CA02; (c) Amostra CA05; (d) Amostra CA07; (e) Amostra Norit



Figura 25 – Influência da temperatura da superfície no perfil de temperatura em função do raio e tempo de adsorção na amostra CA05. Tempo total de 10 minutos.

O efeito da temperatura de superfície é significativo e pode causar problemas para o caso de aplicações do carvão ativado em tanques de armazenamento de gás, pois se ao longo do processo de carga do tanque houver aumento da temperatura superficial do tanque, consequentemente haverá aumentos nas temperaturas internas do leito, reduzindo a capacidade do leito em adsorver gás com fins de armazenamento.

#### 4.3. Cenário 3: Superfície externa do leito troca calor por convecção natural

Pelo fato de a temperatura na superfície apresentar um efeito significativo no aumento de temperatura do leito adsorvente, realizar troca de calor com o ambiente por meio de convecção natural pode melhorar a remoção de energia gerada pelo processo de adsorção e dessa forma melhorar o desempenho do sistema de adsorção. Utilizando a condição de contorno em que a superfície do cilindro horizontal do leito troca calor por convecção natural com ar atmosférico de temperatura de 25 °C, é possível determinar os perfis de temperatura do leito em função do tempo. Na Figura 26 são apresentados os perfis de temperatura do leito para essa condição.



Figura 26 - Perfil de temperatura na direção radial em função do tempo de adsorção de metano em carvão ativado para condição de superfície trocando calor por convecção natural com ar ambiente a 25 °C. Tempo total de 10 minutos. (a) Amostra CA01; (b) Amostra CA02; (c) Amostra CA05; (d) Amostra CA07; (e) Amostra Norit

Pode-se observar que ao trocar calor com o ar atmosférico a 25 °C o leito de carvão ativado apresenta uma pequena redução nas temperaturas máximas no leito, quando comparado com o leito

adiabático, mas não de modo significativo. Porém ao reduzir a condição de temperatura do ar para 20 °C, para o carvão ativado de coque de petróleo (CA05), pode ser obtida uma redução em quase 2 °C na temperatura máxima do leito, como se pode observa na Figura 27, indicando que a troca de calor com um meio externo pode ser uma possibilidade para a remoção da energia liberada no leito adsorvente pelo fenômeno de adsorção.



Figura 27 – Efeito da temperatura do ar no perfil de temperatura em função do raio e tempo de adsorção no leito de carvão ativado de coque de petróleo (CA05).

Outra possibilidade é a redução no raio do cilindro, de modo a maximizar o fluxo de calor pela superfície externa. Na Figura 28 pode-se observar que ao reduzir em 25% o raio do cilindro, a temperatura máxima dentro do leito reduz de 28 °C para aproximadamente 25 °C, ou seja, mais que 3 °C de redução, o que significa uma redução de aproximadamente 11% na temperatura.



Figura 28 – Efeito do raio do cilindro no perfil de temperatura na direção radial em função do tempo de adsorção de metano em carvão ativado de coque de petróleo (CA05).

### **CAPÍTULO 5**

### CONCLUSÕES

A possibilidade da aplicação de processos de adsorção para armazenamento de gases em pressões moderadas está intimamente relacionada com as características porosas e estruturais. A primeira define a capacidade que o material terá em armazenar por unidade de volume, assim como a facilidade em que ocorrerá este processo. As características estruturais definem aspectos relativos à facilidade com que o leito de partículas de carvão ativado transfere calor e massa através do seu volume.

No presente trabalho foi possível produzir materiais adequados para a adsorção de gás natural, com propriedades porosas semelhantes às de um carvão ativado comercial importado, utilizado como referência para processos de adsorção de hidrocarbonetos. O carvão ativado de coque de petróleo apresentou características porosas adequadas à adsorção de gás natural com elevada área superficial específica, superior a 2000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, e distribuição de tamanho de poros centrada em poros com dimensões que favorecem a adsorção do gás metano em relação à compressão do gás no interior dos poros, na faixa de 1,7 nm.

A propriedade massa específica do leito de partículas para o carvão ativado de coque de petróleo, em torno de 178 kg.m<sup>-3</sup>, é pequena quando comparada com os demais carvões, em especial com o carvão Norit, que apresenta massa específica de 323 kg.m<sup>-3</sup>. O efeito de baixa massa específica para o carvão ativado de coque de petróleo resulta que para um mesmo volume de armazenamento a massa de material que poderá ser utilizada no sistema será relativamente menor, comparado com demais carvões. E por ser possível utilizar quantidades de massa menor dentro do tanque, poderá haver redução na quantidade armazenada por meio de adsorção. Para reduzir o efeito negativo desta propriedade, deve-se ter em conta que a capacidade de armazenamento está relacionada com a afinidade da superfície sólida do adsorvente com o gás metano. Os resultados obtidos demonstram que o carvão de coque de petróleo (CA05) é o material que apresentou maior afinidade com o metano, como pode ser observado por meio do parâmetro  $N_0$  da Tabela 12, que

expressa a capacidade de adsorção do material. Esta elevada capacidade de armazenamento se deve ao fato de que este material é o que apresenta poros com dimensões próximas às dimensões da molécula de adsorbato (metano), e com elevado volume de poros nessa faixa de dimensões. Esta característica minimiza o efeito negativo da densidade do material, tornado sua aplicação mais viável.

Os aspectos térmicos do leito são fatores cruciais para a aplicação de técnicas de adsorção para armazenamento de gases, pois foi possível observar que modificações relativas da estrutura do tanque, tais como troca de calor e/ou refrigeração na superfície externa, resultam em reduções no aquecimento do leito devido à adsorção. Além disso, para os carvões analisados, a transferência de calor no leito de carvão ativado é influenciada principalmente pelas quantidades adsorvidas de gás, pois estas estão diretamente relacionadas com as quantidades de calor liberadas pelo processo de adsorção, e que por sua vez estão diretamente relacionadas com a estrutura porosa dos materiais. A fração de microporos presente no material afeta de modo significativo a transferência de calor, pois carvões que apresentam elevada fração de ultramicroporos, como é o caso do carvão Norit, resultam em maiores aumentos na temperatura do leito adsorvente, atingindo aumentos de até 13 °C, quando comparado com os carvões que apresentam frações menores dessa porosidade em sua estrutura.

Alterações na propriedade condutividade térmica do leito afetam significativamente a remoção de calor do leito. A mudança nesta propriedade pode possibilitar a redução dos efeitos negativos da transferência de calor na capacidade de armazenamento de gás por adsorção. Esta alteração pode ser realizada por meio da adição de elementos que atuem somente como condutores de calor na direção radial do leito. Porém estes condutores devem ser bem escolhidos para que não afetem o desempenho da capacidade de armazenamento do leito.

## **CAPÍTULO 6**

#### SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

Como sugestão para trabalhos futuros pode-se dividir em duas áreas, em que a primeira é relativa à melhora das propriedades térmicas dos materiais adsorventes, e a segunda referente aos estudos dos aspectos dinâmicos do sistema de armazenamento de metano (gás natural) por meio da resolução do modelo de transferência de calor no leito de adsorção.

Com relação ao material adsorvente pode-se buscar alterar as propriedades de massa específica do leito de armazenamento para maximizar a capacidade de armazenamento do leito devido o aumento da densidade de poros no interior do tanque. Além disso, alterações com respeito à condutividade térmica do material podem ser realizadas para buscar minimizar as resistências à transferência de calor no sentido radial, permitindo que os efeitos térmicos sejam menos significativos no leito adsorvente.

Com relação ao modelo de transferência de calor, este pode ser implementado para levar em considerações relativas a uma carga dinâmica não linear no tanque, pois a operação real de um tanque de armazenamento ocorre em condições onde o aumento de pressão não é constante ao longo da carga, e assim sendo, cenários de carga e descarga não lineares e avaliação da transferência de calor nessas condições permitem avaliações mais precisas dos efeitos térmicos no sistema de armazenamento. Além disso, o fato da adsorção nos poros em um ciclo de carga e descarga real não ser efetivamente de equilíbrio e instantâneo resulta em situações onde os efeitos causados pelo transporte de matéria dentro do leito devem ser contabilizados, e portanto, a quantidade adsorvida, e consequentemente o calor liberado, não é somente função da temperatura e pressão. Acoplar a este modelo de transferência de calor as equações de continuidade permitirá avaliar a dinâmica tanto de carga quando descarga em leitos de armazenamento por adsorção.

# **CAPÍTULO 7**

### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (Brasil) – ANP. Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis 2014. Rio de Janeiro, 2014. Disponível em: <a href="http://anp.gov.br/?id=661">http://anp.gov.br/?id=661</a>. Acesso em: 01 agosto 2014.

AHMADPOUR, A.; DO, D. D.. The Preparation of activated carbons from coal by chemical and physical activation. *In: Carbon*, Vol. 34, No. 4, pp.471-479, 1996.

ALBUQUERQUE JR, E.C., MÉNDEZ, M.O.A., COUTINHO, A.R.; FRANCO, T.T.. **Removal** of cyanobacteria toxins from drinking water by adsorption on activated carbon fibers. *In: Materials Research (São Carlos. Impresso)*, v. 11, pp.371-380, 2008.

ALCAÑIZ-MONGE, J., de la CASA-LILLO, M.A., CAZORLA-AMOROS, D., LINARES-SOLANO, A.. **Methane storage in activated carbon fibres**. *In: Carbon*, Vol. 35, No. 2, pp.291-297, 1997.

ALMANSA, C., MOLINA-SABIO, M., RODRÍGUEZ-REINOSO, F.. Adsorption of methane into ZnCl2-activated carbon derived discs. *In: Microporous and Mesopouros Materials*, Vol. 76, pp. 185-191, 2004.

AL-QODAH, Z.; SHAWABKAH, R.. **Production and characterization of granular activated carbon from activated sludge.** *In: Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 26, No. 01, pp. 127 – 136, 2009.

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

BANSAL, R.C.; GOYAL, M.: Activated carbon adsorption. Boca Raton: CRC Press, 2005.

BARBOSA MOTA, J.P., RODRIGUES, A.E., SAATDJIAN, E., TONDEUR, D.: **Dynamics of natural gas adsorption storage system employing activated carbon**. *In: Carbon*, Vol. 35, No. 9, pp.1259-1270, 1997.

BARBOSA MOTA, J.P.. Impact of Gas Composition on Natural Gas Storage by Adsorption. *In: AIChE Journal*, Vol. 45, No. 5, pp.986-996, 1999. BARROS NETO, B., SCARMINIO, I.S., BRUNS, R.E.. Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 2a Ed., Campinas: Editora Unicamp, 2003.

BASTOS-NETO, M.; TORRES, A.E.B.; AZEVEDO, D.C.S.; CAVALCANTE JR., C.L.. A **Theoretical and Experimental Study of Charge and Discharge Cycles in a Storage Vessel for Adsorbed Natural Gas**. *In: Adsorption*, 11, *pp*.147–157, 2005.

BASUMATARY, R.; DUTTA, P; PRASAD, M.; SRINIVASAN, K.. Thermal modeling of activated carbon based adsorptive natural gas storage system. *Carbon*, Vol. 43, pp.541-549, 2005.

BERNARDO, E. C.; EGASHIRA, R.; KAWASAKI, J.. **Decolorization of molasses wastewater using activated carbon prepared from cane bagasse**. *In: Carbon*, Vol.35, No 9, pp.1217-1221, 1997.

BILOÉ, S., GOETZ, V., GUILLOT, A.. **Optimal design of an activated carbon for an adsorbed natural gas storage system**. *In: Carbon*, Vol. 40, pp.1295-1308, 2002.

BILOÉ, S., GOETZ, V., MAURAN, S.. Characterization of adsorbent composite blocks for methane storage. *In: Carbon*, Vol. 39, pp.1653-1662, 2001.

BOTTANI, E.J., TASCÓN, J.M. Adsorption by Carbons. Amsterdan: Elsevier Ltd., 2008.

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

BRASQUET, C.; CLOIREC, P. le. Adsorption onto activated carbon fibers: application to water and air treatments. *In: Carbon*, Vol.35, No 9, pp.1307-1313, 1997.

CAMPOS, F.B., MILLER, F.M., MOURA, N.R.. **Uso veicular do gás natural adsorvido**. *In: CD de Anais da Rio Oil & Gas Expo and Conference*, CD 1, Arquivo eletrônico IBP53804.pdf, 2004.

CETESB. **Gás Natural – Ficha de Informação Toxicológica.** São Paulo, 2014. Disponível em: < http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/gas\_natural.pdf>. Acesso em: 01 agosto de 2014.

CHANG, K.J., TALU, O.. Behavior and performance of adsorptive natural gas storage cylinders during discharge. *In: Applied Thermal Engineering*, Vol. 16, No. 5, pp.259-374, 1996.

CIPOLATO, L.. Análise exergética de um ciclo em cascata para liquefação de gás natural. Dissertação de mestrado, *Faculdade de Engenharia Química – FEQ, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP*:Campinas, São Paulo, Defendida em 25 de julho de 2008.

CONTRERAS, M.; LAGOS, G.; ESCALONA, N.; SOTO-GARRIDO, G.; RADOVIC, L.R.; GARCIA, R.. On the methane adsorption capacity of activated carbons: in search of a correlation with adsorbent properties. *In: J.Chem Technol Biotechnol,* Vol.85, pp.1736-1741, 2009.

COSTA, I. J. M.. **Desenvolvimento de campos de gás natural sob incertezas.** Dissertação de mestrado, *Faculdade de Engenharia Mecânica – FEM, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP*:Campinas, São Paulo, Defendida em 12 de fevereiro de 2010.

COUTINHO, A. R., LUENGO, C. A., ROCHA, J.D.. **Preparing and Characterizing Biocarbons**. *In: Fuel Processing Technology*, UK, v. 67, n.2, pp. 93-102, 2000.

COUTINHO, A.R., LUENGO, C.A.. **Biomass Conversion** . *In: Bridgwater, A.V.; Boocock, D.G.B. (Org.). Developments in Thermochemical Biomass Conversion*. London: Chapman & Hall, v. 1, pp. 305-311, 1997.

COUTINHO, A.R., LUENGO, C.A.. Biomass conversion. In: A.V.Bridgwater. (Org.). Advances thermochemical biomass conversion. London: Blakie Academic & Professional, v. 2, pp.1230-1241, 1994.

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, Arquivo eletrônico IBP51404.pdf, 2004.

DAI, X.D.; LIU, X.M.; QIAN, L.; QIAO, K.; YAN, Z.F.. Pilot preparation of activated carbon for natural gas storage. *In: Energy & Fuels*, Vol.22,pp.3420-3423, 2008.

DAVINI, P. Adsorption and Desorption of sulfur dioxide from simulated flue gas on activated carbon: the effect of the ash content. *In: Carbon*, Vol.31, No 1, pp.47-51, 1993.

DO, D.D.. Adsorption analysis: equilibria and kinetics. London: Imperial College Press, 1998.

DUBININ, M.M.. Adsorption properties and microporous structures of carbonaceous adsorbents. *In: Carbon*, Vol.25, No 5, pp.593-598, 1987.

DUBININ, M.M.. Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: characteristics of their adsorption properties and microporous structures. *In: Carbon*, Vol.27, No 3, pp.457-467, 1998.

DUBININ, M.M.. Generalization of the theory of volume filling of micropores to nonhomogeneous microporous structures. *In: Carbon*, Vol.23, No 4, pp.373-380, 1985.

DUBININ, M.M.. 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, 1965.

Empresa de Pesquisa Energética (Brasil) – EPE. **Balanço Energético Nacional 2014: Ano base 2013.** Rio de Janeiro: Empresa de Pesquisa Energética, 2014.

Energy Information Administration (U.S.) EIA. **The International Energy Outlook 2014** (**IEO2013**). Washington, 2014. Disponível em: < http://www.eia.gov/forecasts/aeo/>. Acesso em: 01 agosto 2014

EVERETT, D.H.. Definitions, Terminology and Symbols in Colloids and Surface Science - Part I. *In: Pure Appl. Chem.*, No 31, p. 577-638, 1972.

FIGUEIREDO, J. L., ÓRFÃO, J.J.L.. **Fisissorção em sólidos macro e mesoporosos. In: 20 Curso Ibero-americano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes**, São Carlos, p.1-21, 2001.

FREITAS, M. M. A., FIGUEIREDO, J. L.. Preparation of carbon molecular sieves for gas separations by modification of the pore sizes of activated carbons. *In: Fuel*, Vol.80, No 1, pp.1-6, 2001.

FUKUYAMA, H., TERAI, S., UCHIDA, M., CANO, J.L., ANCHEYTA, J.. Active carbon catalyst for heavy oil upgrading. *In: Catalysis Today*, Vol.98, No 1-2, pp. 207-215, 2004.

GARCIA-BLANCO, A.A.; OLIVEIRA, J.C.A.; LÓPEZ, R.; MORENO-PIRAJÁN, J.C.. A study of the pore size distribution for activated carbono monoliths and their relationship with the storage of methane and hydrogen. *In: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol.357, pp.74-83, 2010.

GERGOVA, K.; PETROV, N.; ESER, S.. Adsorption properties and microstructure of activated carbons produced from agricultural by-products by steam pirolysis. *In: Carbon*, v. 32, n. 4, p. 693-702, 1994.

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

GUAN, C.; LOO, L.S.; WANG, K.; YANG, C.. Methane storage in carbon pellets prepared via a binderless method. *In: Energy Conversion and Management*, Vol. 52, pp.1258-1262, 2011.

GUO, M., QIU, G., SONG, W.. Poultry litter-based activated carbon for removing heavy metal ions in water. *In: Waste Management*, Vol. 30, pp.308–315, 2010.

HA, T.W., CHOO, K.H., CHOI, S.J.. Effect Of Chlorine On Adsorption/Ultrafiltration Treatment For Removing Natural Organic Matter In Drinking Water. *In: Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 274, No 2, pp.587-593, 2004.

HIRATA, S.C.; COUTO, P.; LARA, L.G.; COTTA, R.M.. Modeling and hybrid simulation of slow discharge process of adsorbed methane tanks. *In: International Journal of Thermal Sciences*, Vol.48, pp.1176-1183, 2009.

HUBER, U.; STOECKLI, F.; HOURIET, J.P.. A Generalization of the Dubinin-Radushkevich Equation for the Filling of Heterogeneous Micropore Systems in Strongly Activated Carbons. *In: Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 67, No. 2, November, pp.195-203, 1978.

INOMATA, K., KANAZAWA, K., URABE, Y., HOSONO, H., ARAKI, T.. Natural gás storage in activated carbon pellets without a binder. *In: Carbon*, Vol. 40, pp.87-93, 2002.

IUPAC. 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, No 4, pp.603-619, 1985.

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

KELLER, J.U., STAUDT, R.: Gas Adsorption Equilibria. Boston: Springer Science, 2005.

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

KYLE, B.G. Chemical and Process Thermodynamics. 3a.ed., Prentice Hall: New Jersey, 1999.

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

LI, M.,GU,A.,LU,X., WANG, R.. Supercritical Methane Adsorption Equilibrium Data on Activated Carbon with Prediction by the Adsorption Potential Theory, *In: J. Chem. Eng. Data*, Vol.49, pp.73-76, 2004.

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

LODEWYCKX, P.; VERHOEVEN, L.. The applicability of the Dubinin-Radushkevich equation to the very low pressure region of isotherms of various microporous solids. *In: Rodriguez-Reinoso, F.; McEnaney, B.; Rouquerol, J.; Unger, K. (Ed.) Studies in Surface Science and Catalysis,* Vol.144. Amsterda: Elsevier Science B.V., pp.731-735, 2002.

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

LOZANO-CASTELLÓ, D., ALCAÑIZ-MONGE, J., de la CASA-LILLO, M.A., CAZORLA-AMORÓS, D., LINARES-SOLANO, A.. Advances in the study of methane storage in porous carbonaceous materials. *In: Fuel*, Vol. 81, pp.1777-1803, 2002.

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

LUO, J.; LIU, Y.; SUN, W.; JIANG, C.; XIE, H.; CHU, W.. Influence of structural parameters on methane adsorption over activated carbon: Evaluating by using D-A model. *In: Fuel*, Vol.123, pp.241-247, 2014.

MacDONALD, J.A.F., QUIN, D.F.. Carbon adsorbents for natural gas storage. *In: Fuel*, Vol. 77, No. 1/2, pp.61-64, 1998.

MAHBOUB, M.J.D.; AHMADPOUR, A.; RASHIDI, H.. **Improving methane storage on wet activated carbons at various amounts of water.** *In: Journal of fuel chemistry and technology*, Vol.40, No.4, pp.385-389, 2012.

MAKAL, T.A.; LI, J.R.; LU, W.; ZHOU, H.C.. Methane storage in advanced porous materials. *In: Chem.Soc.Rev.*, Vol.41, pp.7761-7779, 2012.

MARSH, H., YANTOM, D.S., O'GRADY, M., WENNERBERG, A.. Formation of active carbons from cokes using potassium hydroxide. *In: Carbon*, Vol. 22, No 6, pp.603-611, 1984.

MATRANGA, K.R., MYERS, A.L., GLANDT, E.D.. Storage of natural gas by adsorption on activated carbon. *In: Chemical Engineering Science*, Vol. 47, No 7, pp.1569-1579, 1992.

McENANEY, B.; MAYS, T. J.. Characterisation of adsorption on microporous carbons using the generalised adsorption isotherm. *In: UNGER et al. (Ed.). Characterization of Porous Solids.* Amsterdan: Elsevier Science Publishers B.V.. p. 151-161, 1988.

MDIC - Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. **Importação/Exportação de Carvão Ativo.** *In: Aliceweb - Sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior*. Brasília, 2014. Disponível em: <a href="http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br/">http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br/</a>. Acesso em: 25 set. 2014.

MEDEIROS, E.B.M., WEHRER, M.P.A., ZOULALIAN, A.. Comparative study of two cocurrent down\_ow three phase catalytic fixed bed reactors: application to the sulphur dioxide catalytic oxidation on active carbon particles. *In: Chemical Engineering and Processing*, Vol.40, No 2, pp. 153-158, 2001.

MÉNDEZ, M.O.A., LISBÔA, A.C.L., COUTINHO, A.R., OTANI, C.. Activated petroleum coke for natural gas storage. *In: Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 17, p.1144, 2006.

MENDEZ, M.O.A., LISBOA, A.C.L., COUTINHO, A.R.. Síntese de materiais carbonosos ativados a partir de coque de petróleo. *In: Boletim Técnico da Petrobrás (Online)*, v. 51, pp.45-54, 2008.

MOKHATAB, S.; POE, W.A.; SPEIGHT, J.G.. Handbook of natural gas transmission and processing. Oxford, UK: Gulf Professional Publishing, 2006.

MOLINA-SABIO, M., ALMANSA, C., RODRIGUEZ-REINOSO, F.. **Phosphoric acid activated carbon discs for methane adsorption**. *In: Carbon*, Vol. 41, 2003, pp.2113-2119, 2003.

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

NAJIBI, H.; CHAPOY, A.; TOHIDI, B.. Methane/natural gas storage and delivered capacity for activated carbons in dry and wet conditions. *In: Fuel*, Vol.87, pp.7-13, 2008.

NEATHERY, J.K.; RUBEL, A.M.; STENCEL, J.M.. Uptake of NOx by activated carbons: bench-scale and pilot-plant testing. *In: Carbon*, Vol.35, No 9, pp.1321-1327, 1997.

OTAWA,T.; NOJIMA, Y.; MIYAZAKI, T.. **Development of KOH activated high surface area carbon and its application to drinking water purification**. *In: Carbon*, Vol. 35, No 9, pp.1315-1319, 1997.

PARK, S.J., KIM, Y.M.. Adsorption behaviour of heavy metal ions onto electrochemically oxidized activated carbon fibers. *In: Materials Science and Engineering A*, Vol. 391, No 1-2, pp.121-123, 2005.

PERRIN, A., CELZARD, A., MARECHE, J.F., FURDIN, G. Improved methane storage capacities by sorption on wet active carbons. *In: Carbon*, Vol. 42, pp.1249-1256, 2004.

PIS, J.J., PARRA, J.B., PUENTE, G., RUBIERA, F., PAJARES, J.A.. **Development of** macroporosity in activated carbons by effect of coal preoxidation and burn-off. *In: Fuel*, Vol. 77, No 6, pp. 625-630, 1998.

POLICICCHIO, A.; MACCALLINI, E.; AGOSTINO, R.G.; CIUCHI, F.; ALOISE, A.; GIORDANO, G.. Higher methane storage at low pressure and room temperature in new easily scalable large-scale production activated carbon for static and vehicular applications. *In: Fuel*, Vol.104, pp.813-821, 2013.

POPESCU, M., JOLY, J. P., CARRÉ, J., DANATOIU, C.. Dynamical adsorption and temperature-programmed desorption of VOCs (toluene, butyl acetate and butanol) on activated carbons. *In: Carbon*, Vol. 41, No 4, pp.739-748, 2003.

PRAJWAL, B.P.; AYAPPA, K.G.. Evaluating methane storage targets: from powder samples to onboard storage systems. *In: Adsorption*, Vol.20, pp.767-776, 2014.

PUPIER, O., GOETZ, V., FISCAL, R.. Effect of cycling operations on an adsorbed natural gas storage. *In: Chemical Engineering and Processing*, Vol. 44, pp.71-79, 2005.

RAHMAN, K.A.; LOH, W.S.; CHAKRABORTY, A.; SAHA, B.B.; CHUN, W.G.; NG, K.C.. **Thermal enhancement of charge and discharge cycles for adsorbed natural gas storage.** *In: Applied thermal engineering*, Vol.31, pp.1630-1639, 2011.

RHIDA, F.N.; YUNUS, R.M.; RASHID, M.; ISMAIL, A.F.. **Dynamic delivery analysis of adsorptive natural gas storages at room temperature.** *In: Fuel Processing Technology*, Vol.88, pp.349-357, 2007c.

RHIDA, F.N.; YUNUS, R.M.; RASHID, M.; ISMAIL, A.F.. **Themal transient behavior of an ANG storage during dynamic discharge phase at room temperature.** *In: Applied thermal engineering*, Vol.27, pp.55-62, 2007a.

RHIDA, F.N.; YUNUS, R.M.; RASHID, M.; ISMAIL, A.F.. **Thermal analysis of adsorptive natural gas storages during dynamic charge at room temperature.** *In: Experimental Thermal and Fluid Science*, Vol.32, pp.14-22, 2007b.

RIOS, R.B., STRAGLIOTTO, F.M., PEIXOTO, H.R., TORRES, A.E.B., BASTOS-NETO, M., AZEVEDO, D.C.S., CAVALCANTE JR, C.L... Studies on the adsorption behavior of CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>

**mixtures using activated carbon**. *In: Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 30 (4), pp.939-951, 2013.

RIOS, R.B.; BASTOS-NETO, M.; AMORA JR, M.R.; TORRES, A.E.B.; AZEVEDO, D.C.S.; CAVALCANTE JR, C.L.. Experimental analysis of the efficiency on charge/discharge cycles in natural gas storage by adsorption. *In: Fuel*, Vol.9, pp.113-119, 2011.

RODRIGUES, L.A.; COUTINHO, A.R.; CAMPOS, T.M.B.; THIM, G.P.; SAKANE, K.K.; ALVAREZ-MENDEZ, M.O.. **Phenol removal from aqueous solution by carbon xerogel**. *In: Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v.63. No. 2, pp.202-210, 2012a.

RODRIGUES, L.A.; SILVA, M.L.C.P.; MÉNDEZ, M.O.A.; COUTINHO, A.R.; THIM, G.P.. **Phenol removal from aqueous solution by activated carbon produced from avocado kernel seeds**. *In: Chemical Engineering Journal*, v.174, No.1, pp.49-57, 2011.

RODRIGUES, L.A.; SOUSA RIBEIRO, L.A.; THIM, G.P.; FERREIRA, R.R.; ALVAREZ-MENDEZ, M.O.; COUTINHO, A.R.. Activated carbon derived from macadamia nut shells: an effective adsorbent for phenol removal. *In: Journal of Porous Materials*, v. 20. No.4, pp.619-627, 2012b.

ROMBALDO, C.F.S., LISBÔA, A.C.L., MENDEZ, M.O.A., COUTINHO, A.R.. Effect of operating conditions on scrap tire pyrolysis. *In: Materials Research (São Carlos. Impresso)*, v.11, pp.359-363, 2008.

ROUQUEROL, J.. Recommendations for the Characterization of Porous Solids. *In: Pure and Appl. Chem.*, Vol.66, No 8, pp. 1739-1758, 1994.

RUTHERFORD, S.W., NGUYEN, C., COONS, J.E., DO,D.D.. Characterization of Carbon Molecular Sieves Using Methane and Carbon Dioxide as Adsorptive Probes, *In: Langmuir*, 19, 8335-8342, 2003.

SAÉZ, A.; TOLEDO, M.. Thermal effect of the adsorption heat on an adsorbed natural gas storage and transportation systems. *Applied Thermal Engineering*, Vol.29, pp.2671-2623, 2009.

SAHOO, P.K.; JOHN, M.; NEWALKAR, B.L.; CHOUNDHARY, N.V.; AYAPPA, K.G.. Filling characteristics for an activated carbon based adsorbed natural gas storage system. *In: Ind.Eng.Chem.Res.*, Vol.50, pp.13000-13011, 2011.

SAHOO, P.K.; PRAJWAL, B.P.; DASETTY, S.K.; JOHN, M.; NEWALKAR, B.L.; CHOUDARY, N.V.. Influence of exhaust gas heating and L/D ratios on the discharge efficiencies for an activated carbon natural gas storage system. *In: Applied Energy*, Vol. 119, pp.190-203, 2014.

SANTOS, J.C.; MARCONDES, F.; GURGEL, J.M.. Performance analysis of a new tank configuration applied to the natural gas storage systems by adsorption. *In: Applied Thermal Engineering*, Vol.20, pp.2365-2372, 2009.

SILVA, M.J.M.; SPHAIER, L.A.. Dimensionless lumped formulation for performance assessment of adsorbed natural gas storage. *In: Applied Energy*, Vol.87, pp.1572-1580, 2010.

SINGH, B., MADHUSUDHANAN, S., DUBEY, V., NATH, R., RAO, N. B. S. N.. Active carbon for removal of toxic chemicals from contaminated water. *In: Carbon*, Vol.34, No 03, pp.327-330, 1996.

SIRCAR, S., GOLDEN, T. C., RAO, M. B.. Activated carbon for gas separation and storage. *In: Carbon*, Vol. 34, No 1, pp. 1-12, 1996.

SOUSA, J. C., COUTINHO, A. R., BARBIERI, F. C.. Estudo da porosidade de carvões de fibras de celulose ativados com CO<sub>2</sub>. *In: Acta Scientiarum (UEM)*, Maringá-PR, v. 23, n.6, pp.1445-1448, 2001.

SOUZA, J.R., ROJAS, L.O.A., SILVA, C.F.S., DANTAS, J.H.A., MORAES, C., FREIRE, L.G.M.. Armazenamento de gás natural em materiais adsorventes. *In: CD de Anais da Rio Oil and Gas Expo and Conference*, CD 1, Arquivo eletrônico IBP56804.pdf, 2004.

SRENSCEK-NAZZAL, J.; KAMINSKA, W.; MICHALKIEWCZ, B.; KOREN, Z. Production, characterization and methane storage potential of KOH-activated carbon from sugarcane molasses. *In: Industrial Crops and Products*, Vol.47, pp.153-159, 2013.

STADIE, N. Synthesis and Thermodynamic Studies of Physisorptive Energy Storage Materials. Tese de doutorado, *California Institute of Technology*: Pasadena, California, 2013.

STOECKLI, H.F.; LAVANCHY, A.; KRAEHENBUEHL, F.. Recent developments in the context of the dubinin-astakhov equation. *In: ROUQUEROL, J.; SING, K.S.W. (Ed.). Adsorption at the gas-solid and liquid-solid interface.* Amsterdan: Elsevier Scientific Publishing Company. p. 201-209, 1982.

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

SUN, Y.; LIU, C.; SU, W.; ZHOU, Y.; ZHOU, L.. **Principles of methane adsorption and natural** gas storage. *In: Adsorption,* Vol.15, pp.133-137, 2009.

SUZUKI, M.. Adsorption Engineering. Elsevier Science: Amesterdan, 1990.

TAGLIABUE, M.; FARRUSSENG, D.; VALENCIA, S.; AGUADO, S.; RAVON, U.; RIZZO, C.; CORMA, A.; MIRADATOS, C.. Natural gas treating by selective adsorption: Material Science and chemical engineering interplay. *In: Chemical Engineering Journal*, Vol.155, pp.553-566, 2009.

TAKEUCHI, Y., SHIGETA, A., IWAMOTO, H.. Adsorption of solvent vapor mixture in air by activated carbon fiber bed. *In: Separations Technology*, Vol. 3, No 1, pp. 46-52, 1993.

TOLES, C.A.; MARSHALL, W.E.; JOHNS, M.M. Granular activated carbons from nutshells for the uptake of metals and organic compounds. *In: Carbon*, Vol.35, No 9, pp.1407-1414, 1997.

VASILIEV, L.L., KANONCHIK, L.E., MISHKINIS, D.A., RABETSKY, M.I.. Adsorbed natural gas storage and transportation vessels. *In: Int. J. Therm. Sci.*, Vol. 39, pp.1047-1055, 2000.

VILLAR-RODIL, S., NAVARRETE, R., DENOYEL, R., ALBINIAK, A., PAREDES, J.I., MARTÍNEZALONSO, A., TASCÓN, J.M.D.. Carbon molecular sieve cloths prepared by chemical vapour deposition of methane for separation of gas mixtures. *In: Microporous and Mesoporous Materials*, Vol.77, No 2-3, 26, pp.109-118, 2005.

WANG,Y., ERCAN, C., KHAWAJAH, A., OTHMAN, R.. Experimental and theoretical study of methane adsorption on granular activated carbons. *In: AIChE J.*, 58: 782–788, 2012.

WEGRZYN, J., GUREVICH, M.. Adsorbent Storage of Natural Gas. *In: Applied Energy*, Vol. 55, No. 2, pp-71-83, 1996.

YANG, X.D., ZHENG, Q.R., GU, A.Z., LU, X.S.. **Experimental studies of the performance of adsorbed natural gas storage system during discharge**. *In: Applied Thermal Engineering*, Vol. 25, pp. 591-601, 2005.

ZHANG, T.; WALAWENDER, W.P.; FAM, L.T.. Grain-based activated carbons for natural gas storage. *In: Bioresource Technology*. Vol.101, pp.1983-1991, 2010.